

文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業
(平成 23 年度 - 平成 27 年度)

**エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用
研究成果報告書**

エネルギー変換エコマテリアルセンター
Energy Conversion Ecomaterials Center

工学院大学 総合研究所
2013 年 8 月 1 日

目次

1. はじめに	1
2. 研究体制	2
3. これまでの研究状況	3
4. 研究成果概要	
テーマ 1	
<1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 (佐藤光史)	7
<1-2>窒化ガリウム系材料を用いた近紫外高効率 発光素子の実現 (本田 徹)	13
<1-3>エレクトロスプレー堆積法の開発と有機 EL ・有機薄膜太陽電池への応用 (坂本哲夫)	19
テーマ 2	
<2-1>ナノレベル制御による高効率熱電変換素子の開発 (桑折 仁)	25
テーマ 3	
<3-1>構造規制材料を利用した高容量次世代コンデンサ 陽極材料の開発 (阿相英孝)	31
<3-2>電池構成材料としての新規固体電解質 (超イオン伝導体) の開発 (大倉利典)	35
<3-3>高特性蓄電デバイス開発のための高誘電率 酸化物薄膜の創製 (小野幸子)	41
<3-4>中温作動固体酸化物燃料電池電極の微構造制御 (長本英俊)	47
テーマ 4	
<4-1>界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製 (鷹野一朗)	53
<4-2>薄膜技術を用いた電気・電子用エコマテリアル デバイスの創製 (矢ヶ崎隆義)	59
<4-3>基板界面におけるナノ構造の解析 (馬場則男)	67
5. プロジェクトの業績	
5.1 研究論文	73
5.2 国際会議	79
5.3 国内会議	95
5.4 特許	117
5.5 各種の受賞	119
5.6 中高生に対する支援	123
5.7 産学連携事業	125
5.8 その他	125
6. 関係資料	
(運営会議開催状況, 定期セミナー開催状況, 真空展ポスター及要旨)	129

1. はじめに

本学は平成9年ハイテクリサーチセンター整備事業によるAMC（アドバンスト・マテリアルス・センター）発足時から材料を主体とした研究を行ってきており、外部に対しては材料分野における研究拠点というイメージも定着してきている。これまでの研究資源を有効に活用してさらに充実させ、本学の独自性を明確にし「エコ先端材料の工学院大学」として社会へ貢献することは本学の使命である。このような背景のもと、本学の特色づくりと社会的な要請という観点に立ち「エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用」を提案し平成23年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業として採用された。本書はその中間報告としてまとめたものである。

本テーマの柱としてエコマテリアルを重点に置いた理由は現在の地球環境下では自明であり、未だに我々の身の回りで使われている製品の中には環境負荷の大きな材料が数多く使われている。エコマテリアルは環境に負担をかけずに処分できる材料、環境に負担をかけず作れる材料、有害物質を含まない材料、環境をきれいにする材料、省資源な材料、エネルギーを有効に使うための材料などとして定義され、あらゆる製品において益々重要視されている。これらの材料を基盤とし、本プロジェクトでは光⇄電気、熱⇄電気、化学⇄電気といったエネルギー形態の相互変換を行うデバイスの創製を目的とする。ここでのエネルギー変換は、エネルギーデバイスの代表格である太陽電池だけでなく、電気製品に使われる蓄電池、コンデンサ、センサーなども含まれる。テーマ1ではエコマテリアルを用いた光⇄電気エネルギー変換デバイスを酸化物半導体や窒化物半導体、さらに有機物半導体を使うことによって実現しようと考えている。テーマ2は熱⇄電気といった重要なエネルギー変換であり、材料の創製とともに新規の熱電気変換システムを提案する。テーマ3は化学エネルギー蓄積を重点においた化学⇄電気エネルギー変換デバイスについての研究を担当し、高性能コンデンサや新規のイオン伝導体の開発を目指す。テーマ4ではデバイスを支える基板部分とデバイスとの界面技術の構築を担当しており、基板は金属、セラミックス、ガラス、プラスチックなど広範囲にわたるため、前プロジェクトのNASICで培ってきた薄膜技術、界面技術を引き継ぐことになる。以上のように、本プロジェクトはこれらの4テーマによって構成され、環境負荷の低減を目的としたエコマテリアルの創製、またこれらを利用したエネルギー相互変換デバイスの開発を主体として展開されている。

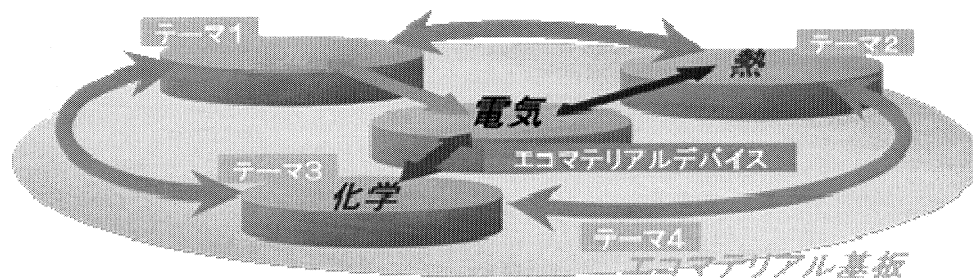


図1 プロジェクトのイメージ

2. 研究体制

各テーマは電気エネルギーを基軸としたエネルギー変換の種類で分けられている。光⇄電気 (3名)、熱⇄電気(1名)、化学⇄電気 (4名)、それらを支える基板界面技術 (3名) の11名(化学、電気系)で構成される。なお、組織化にあたっては前プロジェクト(NASIC)の外部評価を十分に考慮し、プロジェクト内容が発散的になることを防ぐため研究者数を小規模に抑えている。従って、プロジェクトの計画段階から各テーマ間、各研究者間の綿密な連携を計画しており、プロジェクト全体の目的に沿った研究展開がスムーズに行える。プロジェクトの運営は全員参加を基本方針として、各テーマの進捗状況が逐次把握できるような体制を維持することで、各研究者がプロジェクトの流れを知ることができ、新たなシーズが生まれやすくなると考えている。また、プロジェクト発足時の予定通りポストドクター1名、さらに今年度はリサーチアシスタント(博士課程)4名が所属し若い視点から研究を盛り立てている。

表1 プロジェクトメンバー

テーマ番号	所属・職	研究者名	研究プロジェクトにおける研究課題	当該研究課題の成果が研究プロジェクトに果たす役割
1	基礎・教養教育部門・教授	佐藤光史	<1-1>エコプロセスによる酸化薄膜太陽電池の形成	エコプロセス太陽電池による光→電気変換分野への貢献
1	工学部情報通信工学科・教授	本田 徹	<1-2>窒化ガリウム系材料を用いた近紫外高効率発光素子の実現	新規発光素子デバイスによる電気→光変換の確立
1	工学部電気システム工学科・教授	坂本哲夫	<1-3>エレクトロスプレー堆積法の開発と有機EL・有機薄膜太陽電池への応用	新規有機太陽電池の確立による電気⇄光変換分野への貢献
2	工学部環境エネルギー化学科・准教授	桑折 仁	<2-1>ナノレベル制御による高効率熱電変換素子の開発	新規熱電素子の開発による熱→電気変換の確立
3	工学部応用化学科・准教授	阿相英孝	<3-1>構造規制材料を利用した高容量次世代コンデンサ陽極材料の開発	ナノ構造制御による容量改善と化学⇄電気変換分野への貢献
3	工学部環境エネルギー化学科・教授	大倉利典	<3-2>電池構成材料としての新規固体電解質(超イオン伝導体)の開発	新規イオン伝導体の開発による化学→電気変換の確立
3	工学部応用化学科・教授	小野幸子	<3-3>高特性蓄電デバイス開発のための高誘電率酸化薄膜の創製	ナノ構造制御による蓄電効率改善と化学⇄電気変換の確立
3	工学部環境エネルギー化学科・教授	長本英俊	<3-4>中温作動固体酸化燃料電池電極の微構造制御	燃料電池電極構造制御による化学→電気変換分野への貢献
4	工学部電気システム工学科・教授	鷹野一朗	<4-1>界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製	各デバイスとエコマテリアル基板を利用した新規デバイスの構築
4	工学部環境エネルギー化学科・教授	矢ヶ崎隆義	<4-2>薄膜技術を用いた電気・電子用エコマテリアルデバイスの創製	イオンと薄膜技術を用いたエコマテリアルデバイスの構築
4	情報学部コンピュータ科学科・教授	馬場則男	<4-3>基板界面におけるナノ構造の解析	各デバイスの構造解析によるエコマテリアルデバイス全体への貢献

各種研究装置設備については、主要設備となるフィールドエミッションオージェマイクロプローブなどの導入が行われ、微細領域の不純物や半導体のエネルギー変換に関する重要な知見が得られはじめてきた。さらに、今年度ナノサーチ顕微鏡などの導入により、基礎技術から応用技術への展開を加速しながらプロジェクトの充実と方向性の修正を行う。研究を支える装置設備については学部学科間を越えて開放し、教員のみならず学生自身も学際的な体験ができることを期待している。さらに、本学の特色である科学教室などと連携しながら最先端のものづくりを地域の生徒に提供したいと考えている単に研究目的を成し遂げれば良いというものではなく、本学で実施されている科学教室などを通して、そのプロセスを広く公表し社会の意識を高めることも重要な責務である。

3. これまでの研究状況

本研究の成果は、地球環境問題解決の一助となり、4本柱の研究テーマから更なる応用展開が生まれると考えている。そのため、各テーマ間の連携を密にしており、プロジェクトメンバー全員が参加するセミナーを定期的で開催して研究のレベルアップを図っている。

一方、本プロジェクトでは申請時に具体的な研究成果目標を以下のように掲げている。「各研究者（年1報）以上、プロジェクト終了時の論文本数55報以上、教育に関わる学生発表については（年3件）以上、プロジェクト終了時の発表件数165件以上を目標として積極的に公表する。その他、各種展示会、イベントなどでプロジェクトの研究公開を3回以上行う。また、プロジェクト内容をわかりやすくしたHP、パンフレットなどを使い、地域の中高校生に周知するとともに、八王子・多摩地区の企業へも研究内容を公開し、プロジェクト終了時までには3件以上の実効的な産学連携を達成する。」

これに対して、これまでのところの研究成果は、論文57件、国際会議156件、国内発表260件、特許5件（延べ件数）である。また、本学125周年記念事業の一環として開催された国際会議ISATスペシャルでは、本プロジェクトに関わる講演を募集しECECセッションを設けたところ、招待講演を含め13件の発表があり幅広い意見交換が行えた。この他、プロジェクト全体の広報として、2011年、2012年に東京ビックサイトで開催された真空展でポスター展示を行い、企業、他大学、公的研究機関など異分野関係への広報も行った。

教育活動としては、博士課程、修士課程および学部学生が内外学会で多数発表しており、そのうち16名が国際会議、学協会等で受賞していることも特筆すべきことである。さらに、中高生に対する教育活動も科学教育センターと連携しながら行われている。

また、企業との連携も徐々に進み、研究成果の進展とともに具体的な共同研究が生まれ始めている。各項目の詳細については「5. 研究業績」「6. 資料」を参照されたい。

上記のように、各メンバーの努力により順調にプロジェクトは運営されており、今後さらに多くの研究成果が得られるものと確信している。

平成25年7月22日
工学院大学工学部
電気システム工学科教授
ECECセンター長
鷹野一朗

4. 研究成果概要

佐藤 光史 (工学院大学, 基礎・教養教育部門)

Mitsunobu Sato, (Division of Liberal Arts, Kogakuin University)

Abstract

The transparently dry-type solar cells having $20 \times 20 \text{ mm}^2$ area by combination of several *n*-type titania thin films with a *p*-type Cu_2O thin film were fabricated by the molecular precursor method which is one of the wet processes for thin film formation of metal oxides. The structure of the solar cell was FTO electrode/*n*- TiO_2 /*p*- Cu_2O /conductive polymer/Ag on a glass substrate. When the visible-light responsive TiO_2 was used, the solar cell provided the power conversion efficiency (η) of $7 \times 10^{-4} \%$, fill factor (*FF*) of 0.32, short-circuit current density (J_{sc}) of $3.1 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, and open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.070 V, although those values were $8 \times 10^{-5} \%$ (η), 0.26 (*FF*), $3.5 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ (J_{sc}), and 0.025 V (V_{oc}) respectively in the case of usual TiO_2 thin film which can respond to only ultraviolet light. Thus, it was elucidated that the present molecular precursor method has a possibility to be useful for the facile fabrication of the Vis-responsive dry solar-cell on large-area substrates.

キーワード：乾式太陽電池, 金属酸化物, 薄膜, 分子プレカーサー法

(keywords: dry-type solar cells, metal oxides, thin films, molecular precursor method)

1. Introduction

In view of the severe future ecological impacts of energy production by combustion of fossil fuels, solar energy is seriously considered as an alternative. However, the development of new solar energy converters with improved performance and lower cost requires new approaches focused on the use of cheap and non-toxic materials prepared via low energy processes such as a wet process.

Cuprous oxide, a semiconductor with a direct energy gap of 2.0 eV, is a low cost and non-toxic oxide material that has long attracted much interest for application as an active layer in solar cells⁽¹⁾. The theoretical limit of the energy conversion efficiency with using the material for solar cell is as high as 20% under 1 sun solar illumination. Therefore, there are many reports on solar cell with using the Cu_2O . Recently, a high efficiency of 3.83% has been attained in a p-i-n heterojunction solar cell, Cu_2O /non-doped ZnO (ZO)/Al-doped ZnO (AZO) structure that was fabricated by the thermal oxidization for Cu_2O and pulsed laser deposition for ZO, and AZO⁽²⁾. Sugiyama *et al.* reported on metal oxide

semiconductor solar cell with having p-n junction formed by NiO and ZnO. This cell was fabricated using RF reactive sputtering method which is a dry method. An I-V graph was obtained with conversion efficiency of $1 \times 10^{-7} \%$ under AM1.5 irradiation³. Thus, many researchers have tried to fabricate the metal oxide solar cell using mainly physical process⁽²⁾⁻⁽⁴⁾. However, physical processing techniques are not economically suitable for the fabrication of large-area solar cell. Solution-based processes have, therefore, attracted much attention due to their cost-effective production capabilities.

We proposed the molecular precursor method (MPM) which is one of wet processes for thin film formation of metal oxides. The method is based on the formation of excellent precursor films involving anionic metal complexes and alkylammonium cation. The stability, homogeneity, miscibility, and other characteristics of the precursor solutions, which are applicable to various coating methods, are practical advantages, as compared with the conventional sol-gel method^(5, 6).

We recently attained the fabrication of

Vis-responsive anatase film with enhanced UV-sensitivity by the MPM⁽⁶⁾. The layer-structured anatase films were formed by using the coating solutions including the alkylammonium salts of anionic Ti complexes of EDTA and OX ligands in an Ar gas flow, where EDTA and OX represent ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid and oxalic acid, respectively. During heat-treatment of the precursor films in the Ar gas flow, transparent anatase thin films with enhanced UV-sensitivity were fabricated. Moreover, the film can work as a Vis-responsive titania thin film by the presence of colored materials formed at the interfaces between layers.

The purpose of the present work was to prepare metal oxide semiconductor solar cells of the *n*-TiO₂ and *p*-Cu₂O heterostructure fabricated by using a wet process, and to investigate the photovoltaic property of the resultant cells. Furthermore, in order to increase the efficiency of the solar cell, a Vis-responsive anatase/cuprous oxide multilayer thin film on FTO as a glass substrate was fabricated using the MPM.

2. Experimental

2-1 Preparation of precursor solution S_{ED} involving Ti⁴⁺ complex of EDTA and S_{OX} involving Ti⁴⁺ complex of oxalic acid

Each precursor solution (S_{ED} or S_{OX}) containing a Ti⁴⁺ complex of EDTA or oxalic acid were obtained respectively by the methods in the previous report⁽⁷⁾. Dibutylamine was used for dissolving the complex anion into ethanol and preventing from recrystallization of the complex in the coating solution.

2-2 Preparation of precursor solution S_{Cu} involving Cu²⁺ complex of EDTA

An ethanol solution containing dibutylammonium salt of a cupric complex of EDTA ligand was prepared⁽⁸⁾. The stable solution was facily prepared.

2-3 Coating and heat-treating procedures and film thickness

Anatase thin films were formed by heat-treating the precursor films spin-coated on a fluorinated tin oxide (FTO) glass substrate whose roughness

is 0.3–0.4 μm with applying the solutions.

Spin-coating method at ambient temperature was used for forming precursor films with a double step mode: first at 500 rpm–5 sec and next at 2000 rpm–30 sec in all case. The precursor films were pre-heated in drying oven at 70°C for 10 min and then heat-treated.

In every case, the 400 nm-thick anatase thin films fabricated by heat-treating the precursor films formed with the S_{ED} solution in air was used as the under-layer.

On the layer, for forming the anatase thin films without Vis-responsive interface, the 100 nm-thick anatase thin film was fabricated by heat-treating the precursor films formed with the S_{OX} solution in an Ar gas flow.

In order to fabricate the Vis-responsive anatase films, both of the S_{ED} and S_{OX} solutions were alternatively coated as indicated in our recent report. In this present study, the Vis-responsive anatase thin films with 1, 2, 4 and 8 interface/s having totally 100 nm-thick were fabricated. The concentration of the solutions and heating time was controlled for fabrication of Vis-responsive anatase thin films with 1, 2, 4 and 8 interfaces. Thus, the total energy consumption among them was kept constant for forming the Vis-responsive anatase layer.

The 50 nm-thick copper oxide thin films were fabricated on the anatase thin film by heat-treating of the spin-coated precursor films formed with the S_{Cu} solution, in an Ar gas flow. On the Cu₂O layer, conductive polymer and Ag electrode was attached by a chemical process. The cell structure of the ED-OX thin film is illustrated in Fig. 1.

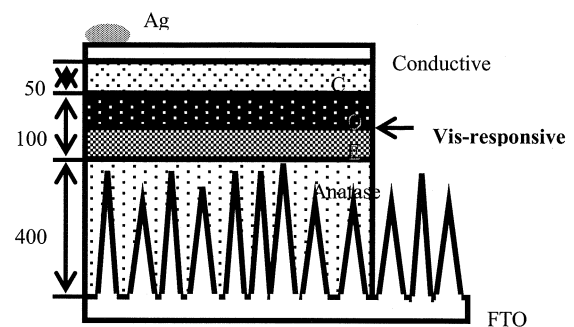


Fig. 1 Schematic structure of the ED-OX thin film.

The four solar cells having Vis-responsive anatase layer with 1, 2, 4, 8 interfaces represent ED-OX, 2(ED-OX), 4(ED-OX), 8(ED-OX), respectively. The solar cell without Vis-responsive interface, OX-OX, was also fabricated as a reference. The notation of the fabricated solar cells is summarized in Table 1.

Table 1 The film thickness of the solar cells having Vis-responsive anatase layer.

Film	Vis-responsive anatase				Total	Cu ₂ O
	ED	OX	Layer	Interface		
	Nm	nm				
ED-OX	50	50	2	1		
2(ED-OX)	25	25	4	2		
4(ED-OX)	12.	12.	8	4	100	50
	5	5				
8(ED-OX)	6.2	6.2	16	8		
	5	5				

Film thickness of the film was measured by a stylus profilometer, DEKTAK-3 (Sloan). The film thickness of ED or OX under 25 nm was calculated by the concentration of the precursor solution.

2-4 Structural characterization of the thin films

The crystal phase of the thin films was examined by using an X-ray diffractometer, MXP-18AHF22 (Bruker AXS), with Cu-K α rays generated by 45 kV and 300 mA. XRD patterns were measured in the range of 2θ from 10 to 80° with each 0.05° step for fixed 2 sec. Parallel beam optics with an incident angle of 0.3° was employed in each measurement.

2-5 Optical characterization of the thin films

Their absorption and transmittance spectra were measured from 200 to 1100 nm (Hitachi, U-2800).

2-6 Electrical property of the thin films

The current density-voltage characteristics (Keithley, Keithley 2400) of the solar cells were measured both in the dark and under illumination at 100 mW/cm² by using an AM 1.5 solar simulator (Asahi spectra, HAL-320) in air atmosphere at room temperature. The solar cells were illuminated through the side of the

FTO substrate, and the illuminated area was 1 cm².

3 Results & Discussion

3-1 Crystal structure of the multi-layer solar cells

Three coating solutions of two kinds of TiO₂ and Cu₂O precursor films were facily prepared. Each precursor solution can be spin-coated on the substrate and the under-layer oxide films with excellent coatability. Highly transparent films were fabricated by heat-treating the precursor films by applying the solutions.

The XRD patterns of the resultant films are shown in Fig. 2. They can be assigned to anatase (JCPDS card No. 21-1272), Cu₂O (JCPDS card No. 05-0667), and silver (JCPDS card No. 03-0921), respectively.

The peak intensity of anatase (101), which is observed at 25.6°, became weak by increasing the number of the Vis-responsive interface. The crystallized Cu₂O thin films obtained by heat treatment of the precursor films on several glass substrates at 450°C for 10 min in Ar gas at a flow rate of 1.0 L min⁻¹ can be clearly confirmed by X-ray diffraction. However, in this present case, the peaks assignable to the Cu₂O phase are too weak due to the extremely low crystallinity of the Cu₂O thin films formed at 450°C for 10 min in the identical atmospheric conditions during heat treatment, as shown in Fig. 2.

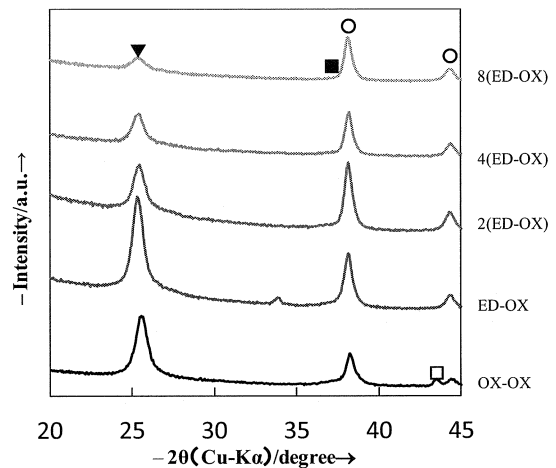


Fig. 2 XRD pattern of the multilayer thin films. The notations indicate as follows; ▼: Anatase, ■: Cu₂O, ○: Ag, □: Cu.

Thus, the crystallized Cu_2O phase on the titania thin films appeared by heat-treating the precursor film at 450°C at least for 15 min in the Ar gas flow.

3-2 Optical properties of the multi-layer solar cells

The transmittance spectra of the thin films are shown in Fig. 3. The absorption intensities in the visible region of the thin films with Vis-responsive interface are higher than that of the Vis-irrespective OX-OX.

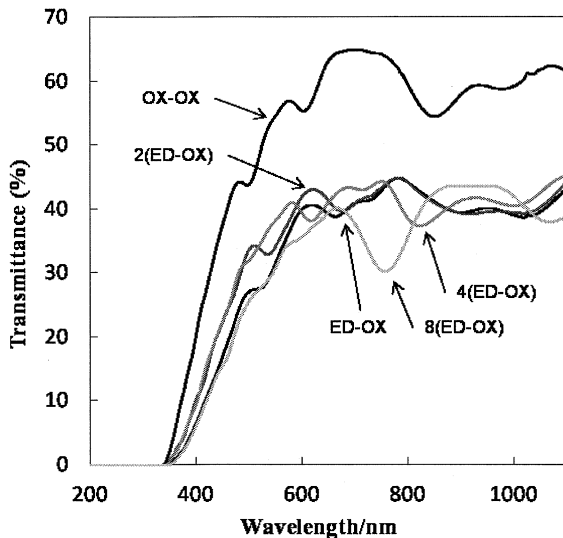


Fig. 3: The transmittance spectra of the thin films.

That is a significant evidence that the visible-responsive interface is related to the absorption of the visible light.

3-3 Electrical property of the multi-layer solar cells

The photovoltaic properties of the thin films were evaluated using a solar simulator. The photocurrent was observed under illumination. The results are shown in Fig. 4. The short-circuit photocurrent, open-circuit voltage, and conversion efficiency were found to be 3.5, 7.0, 35, 37, 31 μA and 25, 49, 11, 37, 70 mV and 0.8, 0.9, 1.1, 3.6, 7.0×10^{-4} % for the five different thin films, OX-OX, OX-ED, 2(OX-ED), 4(OX-ED), 8(OX-ED), respectively. Thus, the conversion efficiency is significantly increased by the number of Vis-responsive interface.

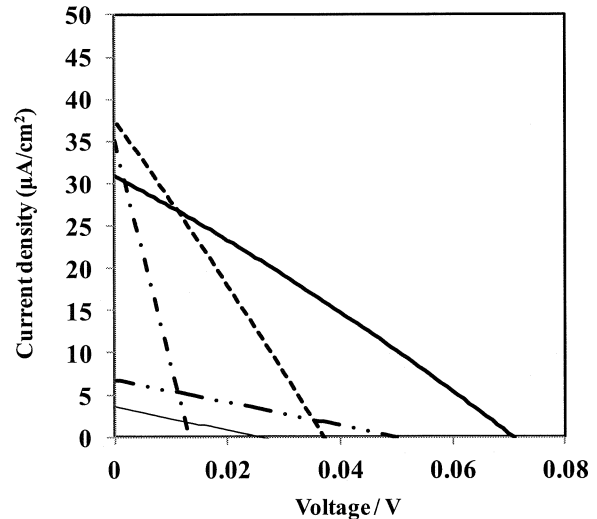


Fig. 4: Photovoltaic output of the cell under 1 SUN condition. The lines indicate as follow; OX-OX; —, OX-ED; — · · —, 2(OX-ED); — · — · —, 4(OX-ED) — — —, 8(OX-ED) — — —.

The energy conversion efficiency of this Vis-response anatase multilayer solar cell was ca. 10 times higher, as compared to that without Vis-responsive anatase layer. Therefore, it was indicated that the Vis-responsive layer improves both current and voltage of this type of solar cell. Very recently, A. R. Zainun and co-workers reported that the solar cell with using the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ composite fabricated by electrochemical deposition⁽⁹⁾. The energy conversion efficiency of this present Vis-response anatase multilayer solar cell was ca. 1.4 times higher, as compared to that of their solar cell.

However, the conversion efficiency is still insufficient for practical use. The defects induced by mismatch between the lattice parameters at the hetero junction may be owing to the low efficiency. Further improvement of the conversion efficiency is therefore expected to be possible by eliminating lattice mismatch defect, which act as recombination centers, and reducing the resistance of these films. Moreover, the leakage current is related to shunt (parallel) resistance⁽¹⁰⁾. In the case of this present cell, the FF is also low, because the leakage current may be caused by the roughness of the FTO and polymer electrode.

4. Conclusion

It was elucidated that the present molecular precursor method, a chemical wet process, is useful to fabricate the Vis-responsive dry solar-cell. This is the first report on the dry-type solar cell fabrication with using the spin-coating method, although the conversion efficiency should be improved. To improve the efficiency in Cu₂O-based solar cells, it may be necessary to form an intrinsic layer by inserting between *n* and *p* type semiconductor layers.

In addition with this present work, for utilizing the metal-oxide-thin-film solar cell, we are also examining the possibility of electricity storage by direct combination with a battery.

The lithium ion battery (LIB) is one of the most popular types of rechargeable battery. We are successfully for fabrication of thin film LIB on the FTO glass substrate⁽¹¹⁾. A cathode of transparent Li₃Fe₂(PO₄)₃ thin film with a thickness of 80 nm was fabricated by heat treating a precursor ethanol solution including a Li(I) complex of nitrilotriacetic acid, an Fe(III) complex of EDTA, and (dibutylammonium)₂H₂P₂O₇·0.5H₂O at 550°C for 10 min in air. An anode of transparent Li₄Ti₅O₁₂ thin film with a thickness of 90 nm was fabricated by heat treating a precursor ethanol solution including a Li(I) complex of nitrilotriacetic acid, a Ti(IV) complex of the identical organic ligand, and hydrogen peroxide at 550°C for 30 min in air. The precursor films for both electrodes were fabricated with a spin-coating method. The rechargeable function of the assembled sandwich-type battery using an electrolytic solution containing LiPF₆ was measured by the repeated charge and discharge test at a constant current of 10 μA; a maximum voltage of 3.6 V was recorded. Thus, if the presence solar cell combines with this LIB, the charge might be occurred by the vis-light.

6. References

- (1) J. F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard: "Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering", Appl. Surf. Sci., 210, 359-367 (2003)
- (2) T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto: "High-Efficiency Oxide Solar Cells with

ZnO/Cu₂O Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu₂O Sheets", Appl. Phys. Exp., 4, 062301-062304 (2011)

- (3) M. Sugiyama: "Material design for third generation solar cells" proceeding SMDF-2, 26-29 (2010)
- (4) R. K. Gupta, K. Ghosh, P. K. Kahol: "Fabrication and characterization of NiO/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition", Physica E, 41, 617-620 (2009)
- (5) H. Nagai, M. Sato: "Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films", Heat Treatment -Conventional and Novel Applications-, InTech, Croatia, 1, ch. 13, 297-322 (2012)
- (6) M. Sato, H. Hara, T. Nishide, Y. Sawada: "A water-resistant precursor in a wet process for TiO₂ thin film formation", J. Mater. Chem., 58, 1767-1770 (1996)
- (7) H. Nagai, C. Mochizuki, H. Hara, I. Takano, M. Sato: "Enhanced UV-sensitivity of vis-responsive anatase thin films fabricated by using precursor solutions involving Ti complexes", Sol. Energy Mater. Sol., 92, 1136-1144 (2008)
- (8) H. Nagai, T. Suzuki, C. Mochizuki, H. Hara, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method", Mater. Chem. Phys., 137, 252-257 (2012)
- (9) J. A. Ellis, P. A. Barnes: "Current-voltage characteristics of a GaAs Schottky diode accounting for leakage paths", Appl. Phys. Lett., 76, 123-125 (2000)
- (10) A. R. Zainun, T. Sakamoto, U. M. Noor, M. Rusop, M. Ichimura: "New approach for generating Cu₂O/TiO₂ composite films for solar cell applications", Mater. Lett., 66, 254-256 (2012)
- (11) H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, M. Sato: "Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films", Funct. Mater. Lett., 6, 1341001-1341008 (2013)

1-2 窒化ガリウム系材料を用いた近紫外高効率発光素子の実現(1) - GaN 系集積化紫外発光素子の製作検討 -

工学院大学工学部情報通信工学科 本田 徹

Fabrication of GaN-based integrated light-emitting diodes operating in a UV spectral region

Tohru Honda

Faculty of Engineering, Department of Information and Communication Engineering, Kogakuin University

ABSTRACT : Schottky-type GaN-based light-emitting diodes (LEDs) were investigated for the application to flat-panel displays based on integrated LED arrays. We focused on (1) Surface modification of GaN layers for their device fabrication, (2) GaN growth on pseudo Al templates by molecular beam epitaxy (MBE) and (3) Ga-In-O films fabricated by the molecular precursor method (MPM) for their application as UV transparent electrodes.

1. はじめに

1-1. 本研究の背景と目的

窒化ガリウム(GaN)およびその混晶系材料は、これまでに青色・白色発光ダイオード(LED)および高密度光記録光源への応用が研究され、商業化が実現されてきた[1]. LED の特徴の一つに電気・光エネルギー変換効率の高さが挙げられる。そこで視認性・応答速度・消費電力の観点から自発光型ディスプレイである LED 画素を用いたフラット・パネル・ディスプレイ(FPD)開発が進められている。LED 画素は、材料により大きく2種類に分けられる。携帯電話用に主に応用されている「有機 EL」と呼ばれる、有機物を用いた LED(O-LED) [2]と GaN 系材料に代表される無機物を用いた LED である。GaN 系 LED を用いた FDP は、東京競馬場の画面屋外 FDP に代表される、太陽光に負けない輝度を有する大型ディスプレイに応用されている[3].

将来、携帯電話もしくは小型情報端末に対しても屋外使用に耐えうる高輝度・低消費 FDP(ここでは、 μ FPD と称する。)の開発が要求される。そこで、GaN 系 LED を用いた μ FDP 実現をめざすことにした。現在個別半導体としての GaN 系 LED を用いた小型ディスプレイ製作が検討されているが[4], FDP 製作コストを考える場合、1 画素あたりの単価を劇

的に抑える必要がある。トランジスタが大規模集積回路(LSI)に発展することによりトランジスタ 1 つあたりの単価が劇的に低下したことを考えると、LED についても集積化が FDP 製作に必要な要素技術になると考える。そこで、GaN 系 LED 集積化に対する要素技術の基礎検討を行うこととした。

1-2. 集積化 LED への要請

GaN 系集積化 LED の μ ディスプレイへの応用を考えると、赤・緑・青(RGB)画素の製作方法が基本的な項目として重要である。RGB それぞれを赤色、緑色、青色 LED を用いて実現するためには設計の異なる3種類の LED を集積化することになり、製造コストの観点から問題となる。そこで、近紫外 LED の集積化とその LED 発光を励起源とした RGB 蛍光体発光、もしくは青色 LED と RG 蛍光体を用いた画素の製作を提案している[5]. 本方法では、LED 集積化が 1 発光に限られるため、製造コストの点から有利である。また紫外・可視光変換蛍光体は、高いエネルギー変換効率が期待される[6]. よって、本研究で扱う近紫外集積化 LED は、ビデオグラフィック・アレイ (VGA) 規格で考えると $600 \times 480 \times 3$, つまり 864,000 個の集積化が要求される。これは、4 インチディスプレイ製作を想定すると約 $50 \mu\text{m}$ 直径の素子集積化に相当する。1000cd/m² の輝度を想定すると緑色換算で約 5000mW/m² の光

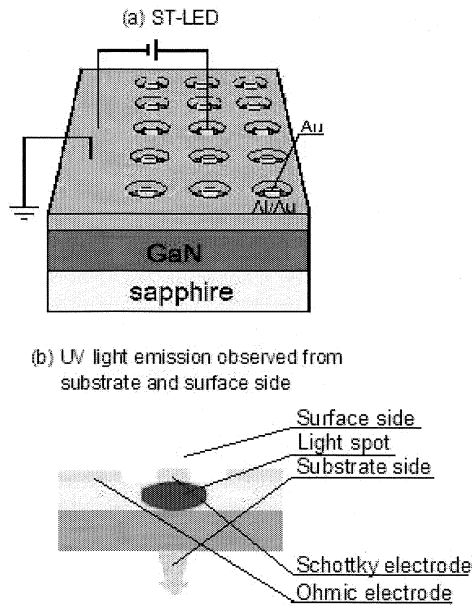


図1 (a) ST-LED 構造図 (b) 発光の模式図.

出力が要求される. 1画素あたりの平均出力は $1.25 \mu\text{W}$ となり, $1/60$ のフレーム時間を考えると最大 $75 \mu\text{W}$ の出力が要求される. これは, GaN 系 LED の光出力としては, 低出力であり, 低出力下における高効率化というこれまでにない設計思想が要求される.

2分子再結合モデルの考え方によると[7], 単位体積あたりの再結合速度 $R(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$ は, 非発光再結合を考えない場合,

$$R = Bnp \quad (1)$$

ここで, B は, 2分子再結合係数であり, GaN の場合には, $2 \times 10^{-10} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$ と報告されている. また, n および p は, 発光層における再結合電子および正孔密度(cm^{-3})である. $50 \mu\text{m}$ Φ の直径, 発光層厚を $0.1 \mu\text{m}$ を有する素子サイズを考える.

$$W = \eta E_{\text{photon}} R V \quad (2)$$

ここで, W は素子からの光出力(W), η を量子効率, E_{photon} を光子のエネルギー(J), V を発光層体積(cm^3)である. この場合, 量子効率 20%とすると, 約 $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の正孔密度が注入(電流換算 $160 \mu\text{A}$)されることにより $100 \mu\text{W}$ の光出力が実現される. ただし, 低注入の場合には, この少数キャリア寿命は一定とならない傾向があり, B が一定とならないため, ここまで低い注入で実現できるかどうかについては検討が必要である. しかしながら, ショットキー構造のようなキャリアのトンネル注入でも実現できる可能性がある.

一般に, キャリア注入が容易な pn 接合型が LED 製作には用いられる. この場合も, 様々な設計仕様

変更が要求される. 一例を挙げれば, 現在 GaN 系 LED に使用されている GaInN 量子井戸内に生じる圧電電界による発光遷移確率低下である. 解決の方法として非常に薄い量子井戸を採用することが考えられる. また量子井戸構造は, 光導波路を形成するため, 素子間の光干渉(クロストーク)も集積化には問題となる. この対策としても非常に薄い発光層を利用した超弱導波路構造が有効である.

発光層構造のみでなく, 電極構造を中心とした素子デザインも重要な要素となる. 現在, サファイア基板を中心とした GaN 系 LED が主流であるが, アノードおよびカソード電極は表面に形成される(横型構造). 集積化を考える場合には, 2電極が表裏面に形成される縦型電流注入構造が有利である. 本構造実現のためには, 導電性基板使用が一つの方策であるが, 現在, GaN 基板および 4H-SiC 基板に代表される GaN 系材料の結晶成長に適した導電性基板はコストを考えるとディスプレイに搭載することはコスト的に困難がある. そこで, 金属のような導電性を有する基板もしくはテンプレート上に GaN 系薄膜の結晶成長実現もしくは, リフトオフプロセスが求められる.

このような観点から(1) n 型 GaN 系ショットキー型発光素子によるホール注入に関する可能性の検討, (2) 超弱導波路構造を有する発光層の形成検討および光取り出しのための近紫外透明電極の検討, (3) 金属基板上への GaN 結晶成長の可能性検討を検討することにした.

2. ショットキー型発光素子製作の基礎検討

ショットキー型発光ダイオード(Schottky-type light-emitting diode, ST-LED)構造は, Pankove ら等のグループによって積極的に研究されてきたが[1, 8, 9], これらは, 高輝度発光を目指した研究であり, 集積化を目標としていなかったため, pn 接合型[1]に研究はシフトしていった. GaN 系発光素子の集積化の観点から ST-LED が再び注目されたのは Stekl らの希土類ドーパ GaN 系集積型発光素子[10]の報告からであると考えられる. 我々の提案では, 逆方向電圧印可によるインパクト・イオン化[11]を利用した発光方式であり, 従来の GaN 系 MOS 型 LED[8]では, 低温(77K)で動作確認されているレベルであったが, 室温においてエレクトロルミネッセンス(EL)を確認できるようになった[11].

ショットキー型接合を利用し, 逆方向動作を利用する場合, 逆方向リーク電流の低減は, 素子の量子効率向上に非常に効果的であると考えられる. 特に金属/GaN 層ショットキー接合における逆方向リーク電流低減[12]は, 電子デバイスへの応用からみても重要な技術要素である.

本報告では、GaN ショットキーおよび金属・酸化物・半導体(MOS)接合における逆方向リーク電流低減方法である「Al フェイスパック法」を提案し、その効果について報告する。また、本技術を GaN 系 ST-LED に導入した結果、発光効率の改善がみられた結果についても報告する。

ショットキー接合および素子製作に使用した $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ および GaN 薄膜は、分子線エピタキシャル成長法(MBE)によってサファイア基板上に製作したものである[13]。Ga および Al 金属および RF ラジカル窒素源を使用した。成長には AlN バッファ層を使用し、膜厚は、約 $1\ \mu\text{m}$ である。Si ドープ n 型の薄膜であり、キャリア濃度は $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ である。

この薄膜を使用してショットキー接合および ST-LED の製作を行った。まず、GaN 表面の面積にオーミック電極として Al/Au を蒸着した。このとき、スクリーン印刷法およびリフトオフ法[14]によって直径 $1\ \text{mm}$ の窓を形成した。次に窓の内側にショットキー電極として Au を直径 $300\ \mu\text{m}$ のドット状に形成した。図 1(a)に ST-LED の構造図を示す。また、ST-LED の金属・半導体界面に酸化 Al (AlO_x) を導入することにより MOS-LED の製作を行った。蒸着した Al を大気中、 450°C において 30 分間アニールすることにより酸化 Al の製作を行った。

今回、提案する「Al フェイスパック法」は、上記酸化物を一度、BHF を利用して酸化層を剥離してショットキー電極を形成する方法である。MOS 構造製作時には、さらにその後、Al を再蒸着、再酸化させ、酸化層の形成を行った。

X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) により大気中でのアニール後に Al_2O_3 [15]のピークを確認した。このときの酸化 Al の膜厚は $20\ \text{nm}$ 、アニール前後で抵抗率は $13\ \text{n}\Omega$ から $1.2\ \text{K}\Omega$ に変化した。このプロセスを利用して MOS-LED の製作を行った。このとき、室温以上の温度領域での測定を行った。図 1(b)に示す配置で EL 測定を行った。逆バイアス、パルス波 ($-26\ \text{V}$, パルス幅 $25\ \text{ms}$) を印加することで素子を駆動させた。

図 2 に AlGaN MOS-LED の室温における電流電圧特性を示す。Al フェイスパックを施すことにより、逆方向リーク電流が $1/10$ 程度に減少していることがわかる。Au/GaN ショットキー接合の場合も同様な傾向が観測された。MBE および MOVPE 成長した GaN 薄膜を利用したショットキー接合でも同様に逆方向リーク電流の低減が観測された。

Al フェイスパック処理による逆方向リーク電流の低減の結果、GaN 薄膜を用いた MOS-LED の EL 発光強度が飛躍的に改善した。Al フェイスパック

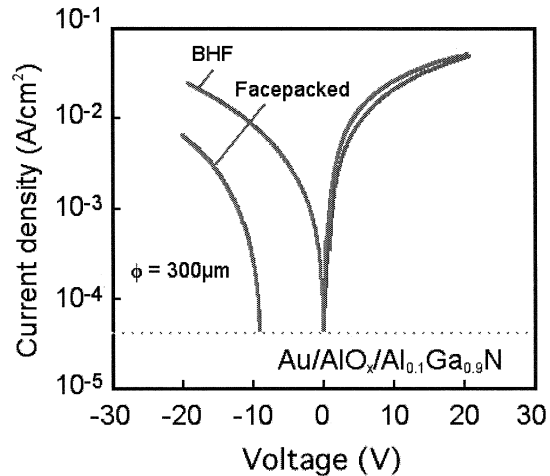


図2 AlGaNを用いたMOS-LEDの室温における電流電圧特性.

処理の有無に対する EL スペクトルの変化を図 3 に示す。GaN 薄膜を用いた MOS-LED においてもフェイスパック処理によるリーク電流の低減と発光効率の向上がみられた。

GaN 薄膜上に形成したショットキー接合の逆方向リーク電流の低減方法は、いくつか提案されているが、大きく分けて、(1)表面酸化物もしくは表面付近に存在する酸素の除去により、表面層に存在するリークパスの低減[12]、および(2)表面改質による貫通転位(TD)に起因するリークパスに蓋をする方法[14]に分けられる。今回用いた Al フェイスパック法は、真空中における Al による表面酸素のゲッタリングを用いた方法[12]にプロセスと同様の効果を期待して実験を開始したが、XPS 測定の結果、表面の残留酸素濃度は、BHF による酸化物除去後と比較して高いことがわかった。一方、表面の Al 組成は、若干増加していた。GaN 薄膜についても、わずかながら Al が表面に存在することが観測された。しかしながら、表面付近の窒素濃度は、大きな変化はみられなかった。これらの結果は、表面付近の金属が過剰な部分において Al の組成が増え、大気もしくは、洗浄中の水中にて酸化したと考えられる。貫通転位による電流リークパスは、金属過剰な貫通転位上部を AFM 探針により通電し、酸化させることにより、リークパスに蓋をすることができるとの報告がある[15]。今回行った Al フェイスパック法では、Al を大気中でアニールする際に、貫通転位上部の Ga と Al が合金化していることが予想される。合金化した部分は、Al と比較して酸化速度が非常に遅いことから、Al 層が酸化されたときには、貫通転位直上の金属合金は酸化されずに表面に残り、その後の大気との接触および水中での洗浄プロセスにより、酸化される。結果、貫通転位によるリークパスに酸化物による蓋がされるため、逆

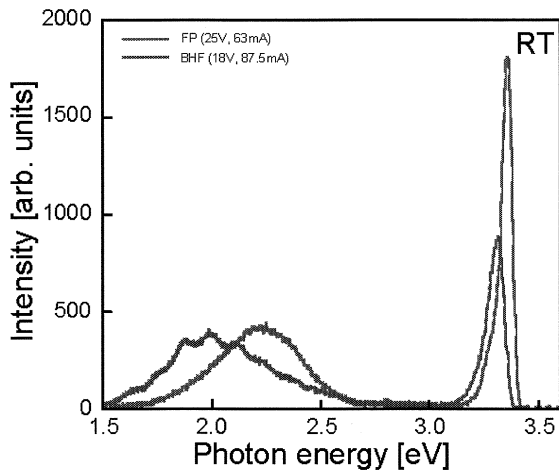


図3 GaN系 MOS LED の EL スペクトル.

方向リーク電流が低減したものと考える。よって、この方法は、(2)の方法に分類されると思われる。

図3にEL発光スペクトルを示したが、光出力は、750mW入力時に約100 μ Wが得られた。この素子を使用することによりRGB蛍光体を励起し、フルカラー化に必要なRGB発光を実現した。この結果は、角画素に必要な光出力が得られる可能性を示している。しかしながら外部量子効率、0.1%程度と要求される品質に至っていない。さらなるショットキー接合のリーク電流低減、キャリア閉じ込め構造の実現などによって外部量子効率改善が見込まれる。

3. 超薄膜 InN を用いた発光層製作の基礎検討

3-1. 超薄膜量子井戸構造の検討

半導体発光ダイオードの内部量子効率向上には、(1)内部光吸収の低減、(2)キャリアの空間閉じ込めが有効であり、ダブルヘテロ(DH)構造、量子井戸(QW)構造が研究され、高輝度LEDの実現に大きく寄与した。半導体レーザーでも同様の議論がなされ、DHもしくはQW構造が用いられているが、これは更に同構造の有する(3)光閉じ込めの効果が大きく特性向上に寄与している。

今回想定する集積化LEDの内部量子効率向上にも(1)、(2)の点から同構造は効果があると考え、QW構造の導入を検討している。しかしながら、(3)の効果に関しては、モノリシックな集積構造を考えると非点灯素子に光が導波されるため、疑似点灯(クロストーク)を生じさせる原因となる。そこで、等価屈折率変化が小さいことが予想される超薄膜発光層を検討することにした。

素子間クロストーク(CT)低減に向け、GaN系LEDにおける発光層に超薄膜(UT-)InN層を用いたUT-InN/GaN量子井戸[4]の製作を分子線エピタキシャル成長法(MBE)により行った。また、この試料

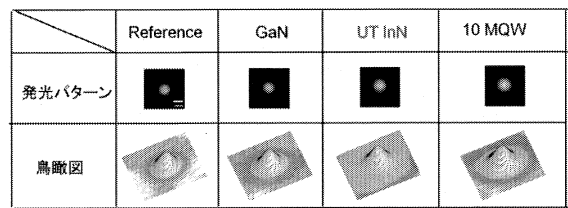


図4 フォトルミネッセンス発光パターンとその鳥瞰図。鳥瞰図より発光パターンの広がり进行评估した。

の室温フォトルミネッセンス(PL)について検討した。分子線エピタキシー法を用いてn-GaN製作後、1ML程度InN成長を行った単一量子井戸をサンプルAと、さらにその行程を10周期繰り返した多重量子井戸をサンプルBとして製作した。成長条件は、基板温度を600 $^{\circ}$ C、イオン偏向電圧を400V、RF電力を300W、N₂流量を1sccm、Inセル温度を910 $^{\circ}$ C、UT InN成長時間を15s、Gaセル温度を1050 $^{\circ}$ C、10nm GaN成長時間1minで行った。PL評価は、He-Cdレーザの325nm発振線およびYAG4倍高調波266nmを励起光源として室温で行った。

サンプルA、Bの室温PLを測定した結果、GaNのバンド端発光と同時にInN量子井戸に起因する発光波長が確認された[16]。両スペクトルを比較すると、発光波長に約20nmの差異が観測された。図4に発光写真と発光の分布の鳥瞰図を示す。ピークのビームウェスト(任意単位)は、左からレーザ光:78, n-GaN:73, UT InN:87, 10QW:110となった。

発光パターンにおける広がり、発光層が形成する導波路との結合強さに依存する。よって、UT-InN/GaN量子井戸の発光は、導波路との結合が小さいと推察される。つまりUT-InN/GaN量子井戸発光層は、弱導波路を形成していると考えられる。これは、将来集積化素子製作に向けて素子間CT低減に有効である。

3-2. 近紫外透明電極の検討

酸化インジウム錫(ITO)や酸化亜鉛(ZnO)をはじめとする導電性透明酸化物は、平面ディスプレイパネルや太陽電池の透明電極への応用が期待されている。しかしながら、ITO電極は可視光域に対して透明ではあるが紫外線領域で透明性を保ちながら電極として使用することは非常に困難である。我々は、紫外線に対する透明電極として酸化マグネシウム亜鉛混晶(MgZnO)を使用することを提案している。MgZnOは、適当なMg組成を選ぶことにより、その禁制帯幅の大きさにより、紫外線(UV-A)に対して透明となる[17]。また上記混晶の基本となる2元化合物・酸化亜鉛(ZnO)[18, 19]は、非常に低抵抗な薄膜製作が可能である[20]。よって、Mgを混合したZnO薄膜がどこまで低抵抗化できるかについて、応用上非常に興味を持たれるところである。

ZnO 薄膜製作には通常、真空中における堆積が用いられる[19]. これらの薄膜を低コストで製作することを考えるとスピコート等の技術が使用できる溶液法が非常に興味深い. 今回は、分子プレカーサー法による MgZnO 薄膜形成を採用することにした. 分子プレカーサー法(MPM)は、溶液法の一つであり、有機金属錯体を用いる方法である[21]. この方法では、安定した Zn および Mg 等の金属錯体が準備可能であり、MgZnO 薄膜形成には優位であると考えられる. この方法の概略を説明すると、金属錯体溶液を製作し、これをスピコート等の方法を用いて基板上に塗布し、熱を加えることにより、金属錯体が熱分解し、酸化物薄膜が形成される方法である. この際、残留有機物は蒸発する.

これまでに MPM 法により $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 薄膜の形成に成功し、370nm 帯 GaN 系発光ダイオード(LED)の発光波長に対して製作した薄膜が透明であることを報告している[17]. また、Ga 金属錯体溶液を添加することにより、抵抗率が制御できることも示した[17]. しかしながら、その抵抗率は数 $\Omega \cdot cm$ 程度と比較的高く、電極に使用するには、更なる低抵抗率化が課題となっている. これまでに、ZnO 薄膜について電極と使用できる抵抗率が報告されているが[19, 20], これらの薄膜では、c 軸配向薄膜で実現されている. つまり、電極として使用する ZnO 薄膜は、多結晶薄膜であるが、c 軸配向性を持たせることが低抵抗化の鍵となる.

そこで、本研究では、c 軸配向 ZnO および $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 薄膜を MPM 法により実現可能であるかを明らかにし、その結果について報告する.

亜鉛原料には Zn-nta 錯体(nitrilotriacetic acid)を使用した. 本錯体をアンモニア水を用いて溶液化した[17]. 添加するマグネシウムおよびガリウム材料には、Mg-edta 錯体(ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetic acid)および Ga-edta 錯体を使用し、アンモニア水を用いて溶液化した. MgZnO 薄膜中の Mg 組成および Ga 不純物量は、溶液混合時のモル%を調整することにより制御した. 製作した溶液は、スピコートにより基板上に塗布した. この際、回転数を途中で変更するダブルステップモードを用いた. 1 段目の条件は、3000 rpm, 3 秒, 2 段目の条件は、4000 rpm, 5 秒である. 基板上に塗布により製作されたプリカーサー薄膜は、70°Cで 10 分間乾燥させ、その後、600°Cで 90 分焼成した. この際、不活性ガスであるアルゴン(Ar)を流量 100ccm 供給する中で焼成を行った. 焼成は、開管炉で行い、その際の酸素流量は 100ccm であった.

製作した薄膜の XRD 測定結果、焼成雰囲気 Ar ガスで行うことにより c 軸配向が実現できることがわかった.

Ga 添加による抵抗率の変化を調べた. Ga 添加の

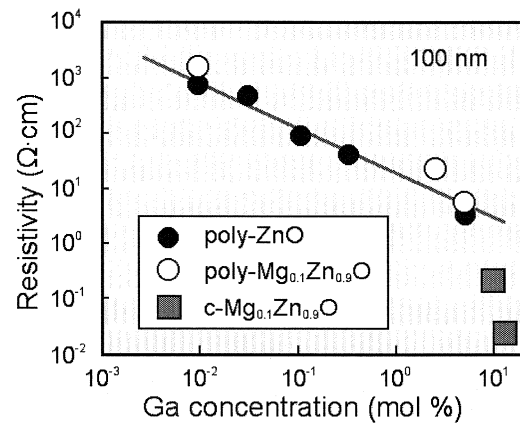


図 5 Ga 添加量と抵抗率の関係. 膜厚は約 0.1 μm である. □は配向性制御した結果.

際には、Ga-edta を原料として使用し、共通の溶媒であるアンモニア水を用いて溶液化した[17]. Ga 添加量に伴う抵抗率変化を図 5 に示す. アンドープの場合には高い抵抗率を示すが、Ga 添加量増加につれ、抵抗率低下がみられた. また、ZnO 薄膜と Mg を ZnO 薄膜製作時に添加した MgZnO 薄膜の抵抗率には大きな違いが見られない. 通常、結晶の場合、Mg 添加により禁制帯幅が大きくなると、Ga ドナー準位が深くなると同時に混晶効果により、抵抗率の増大が懸念されるが、そのような現象は観測されなかった. これは、非常に興味深い現象である. 電流パスが薄膜中全体に広がらないと予想される.

4. 金属テンプレート上への GaN 薄膜成長

4-1. Al 薄膜テンプレート製作検討

縦方向電流注入型近紫外発光素子製作に向け、これまで Al 基板上へ GaN 薄膜成長検討を行ってきた[22]. 金属である Al 基板上への GaN 成長は縦方向電流注入型発光素子への応用だけでなく、リフトオフプロセスを用いた応用も期待できる. Al 単結晶基板では表面清浄化および原子層レベルの平坦性確保が難しかったため、本研究では 4H-SiC 基板上への Al 薄膜(疑似 Al 基板)製作を行い、疑似 Al 基板上に GaN 成長を行った.

成長用基板として 4H-SiC 基板を使用し、成長方法は RF-MBE(MBE: Molecular Beam Epitaxy)法を用いた. 成長前処理として有機洗浄、無機洗浄及び成長室内にて 850°Cにてサーマルクリーニングを行った. その後基板温度 250°Cにて Al を成長した. この際、5 時間 Al 成長を行ったサンプルをサンプル A とし、10 時間行ったものをサンプル B とする. その後、基板温度 350°Cで窒化を行い表面に AlN 層を形成し、Al の融点以下である 650°Cにて GaN 成長を行った. 製作したサンプルは反射高速電子線回折(RHEED)及び X 線回折(XRD)にて評価を行った.

図 6 に Al 成長時の RHEED パターンを示す。成長初期段階では Al は 3 次元成長し、成長時間が増していくに連れて 2 次元成長へと移行していくことがわかる。この初期成長段階では、RHEED パターンから Al 層が六方晶構造を有することがわかる。また、成長後に測定した ϕ scan の結果より、Al 層が六回対称を有していることが観測された。

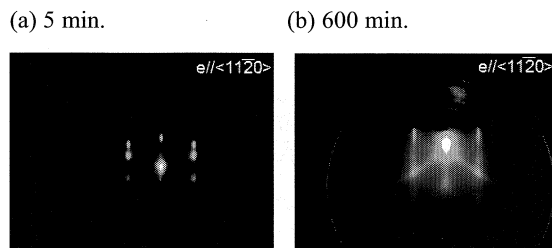


図 6 (0001)4H-SiC 基板上 Al 成長時の RHEED パターン。(a) 5 分 および(b) 600 分後の表面を示す。

4-2. Al 薄膜テンプレート上 GaN 薄膜成長

図 7 には疑似 Al 基板上に GaN 成長を行ったサンプルの XRD 測定結果を示す。図より SiC 及び GaN だけでなく (111)Al のピークも確認できたことから、GaN の成長温度を Al の融点以下に設定すると Al 結晶層を維持した単結晶 GaN 成長が製作できることがわかった。

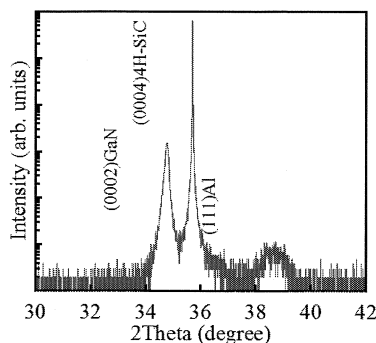


図 7 (0001)4H-SiC 基板上に製作した Al テンプレート上 GaN 薄膜成長結果。 θ - 2θ 測定結果を示す。

RF-MBE 法を用いて 4H-SiC 基板上に疑似 Al 基板製作及び、疑似 Al 基板上への GaN 成長を行った。その結果、成長初期段階では Al は 3 次元成長し、成長時間を増加させることで 2 次元成長へと移行することがわかった。また、GaN の成長温度を Al の融点以下に設定すると Al 結晶層を維持した単結晶 GaN 成長が製作できることがわかった。

5. まとめと今後の課題

GaN 系 LED 集積化に対する要素技術として、(1) n 型 GaN 系ショットキー型発光素子によるホール注入に関する可能性の検討、(2) 超弱導波路構造を

有する発光層の形成検討および光取り出しのための近紫外透明電極の検討、(3) 金属基板上への GaN 結晶成長の可能性検討を検討を行った。

今後、UT-InN を使った ST-LED の製作およびトランジスタ動作も期待される Ga-In-O 薄膜製作を検討する。

参考文献

- [1] 例えば, I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 9001 (2006).
- [2] 時任静士, 映像情報メディア学会誌 **56**, 1233 (2002).
- [3] 前島一也, “フルカラーLEDディスプレイの技術動向と高画質化技術,”第39回応用物理学会スクール「進化するディスプレイ技術」, 立命館大学びわこ・草津キャンパス, pp.39-48, 2006年8月31日.
- [4] B. R. Rae, C. Griffin, J. McKendry, J. M. Girkin, H. X. Zhang, E. Gu, D. Renshaw, E. Charbon, M. D. Dawson and R. K. Henderson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 094011 (2008).
- [5] T. Honda, T. Kobayashi, S. Komiyama and Y. Mashiyama, *J. Vac. Sci. Technol.* **B25**, 1529 (2007).
- [6] S. C. Allen and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143309 (2008).
- [7] E. F. Schubert, “Light-emitting diodes (2nd Ed.),” (Cambridge University Press, London, 2006).
- [8] J. I. Pankove, *J. Lumin.* **5**, 482 (1972).
- [9] O. Lagerstedt, B. Monemar and H. Gislason, *J. Appl. Phys.* **49**, 2953 (1978).
- [10] A.J. Steckl, J.M. Zavada, *MRS Bull.* **24**, 33 (1999).
- [11] T. Honda, T. Kobayashi, S. Egawa, M. Sawada, K. Sugimoto and T. Baba, *J. Cryst. Growth* **298**, 736 (2007).
- [12] J. Kotani, M. Kaneko, H. Hasegawa and T. Hashizume, *J. Vac. Sci. Technol.* **B24**, 2148 (2006).
- [13] A. Kikuchi, T. Yamada, S. Nakamura, K. Kusakabe, D. Sugihara and K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L330 (2000).
- [14] T. Kobayashi, S. Egawa, M. Sawada and T. Honda, *Phys. Stat. Sol.* **C4**, 61 (2007).
- [15] E. J. Miller, D. M. Schaadt, E. T. Yu, C. Poblenz, C. Elsass and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **91**, 9821 (2002).
- [16] A. Yoshikawa, S. B. Che, N. Hashimoto, H. Saito, Y. Ishitani and X. Q. Wang, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 26**, 1551 (2008).
- [17] Y. Mashiyama, K. Yoshioka, S. Komiyama, H. Nomura, S. Adachi, M. Sato and T. Honda, *Phys. Stat. Sol.* **C6**, 596 (2009).
- [18] D. C. Look, *Sci. Eng. B* **80**, 383 (2001).
- [19] T. Minami, *MRS Bull.* **25**, 38 (2000).
- [20] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani and Y. Mochizuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L409 (2006).
- [21] M. Sato, H. Hara, H. Kuritani, T. Nishide and Y. Sawada, *J. Mater. Chem.* **6**, 1767 (1996).
- [22] T. Honda, H. Yamamoto, M. Sawadaishi, S. Taguchi and K. Sasaya, *J. Cryst. Growth* **311**, 2844 (2009).

エレクトロスプレー堆積法の開発と
有機 EL・有機薄膜太陽電池への応用
Development of Electro-Spray Deposition for
The Fabrication of Organic EL and Organic Solar Cell

坂本 哲夫 (工学院大学・工学部・電気システム工学科)

Tetsuo Sakamoto (Department of Electrical Engineering, Kogakuin University)

Abstract

By devising a metal needle as a tip of electro-spray deposition (ESD), named Needle-ESD, the size of droplets were smaller than conventional ESD using a capillary. We are researching for stacked organic solar cell in air by means of electro-spray deposition method. Bulk-heterostructure has been considered to improve the conversion efficiency of organic solar cell. In this time, we succeeded making organic solar cell by means of ESD.

キーワード：ESD 法, 有機 EL, 有機太陽電池
(Electro-Spray Deposition, Organic EL, Organic Solar Cell)

1. はじめに

1-1 エレクトロスプレー堆積法と装置

現在、有機薄膜を作製する手段はスピコート法や、低分子系材料の真空蒸着法などに限られており、前者はウェットプロセスのため多層化が困難であり、後者は真空下で行わなければならないというデメリットがある。エレクトロスプレー堆積 (Electro Spray Deposition) 法とは、先端の尖った導電性のチューブに高電圧を印加し、チューブの先端に溜まった電荷によるクーロン力がチューブ先端の液滴の表面張力を超えた時、対向電極に向かって液滴が噴霧する現象⁽¹⁾⁽²⁾である。ESD 法を成膜に利用する場合、ほかの手法と比較した際の優位性を表 1 にまとめた。

表 1 ESD 法のメリット

	スピコート法	真空蒸着法	エレクトロスプレー法
成膜状況	大気圧	真空	大気圧
パターニング	不可	可能	可能
材料	溶媒に溶ける材料なら使用可	高分子材料は不可	極性溶媒に溶ける材料なら使用可
多層化	不可	可能	可能

ESD 法により形成された液滴は数 μm 以下と極めて小さく、チューブの先端から対向電極に到達する短時間のうちに溶媒が蒸発し、微細なナノパーティ

クルとなる。この帯電した微細なナノパーティクルが基板上に到達し、溶質のみが堆積し層構造ができる。図に本研究で開発したエレクトロスプレー装置の概略図を示す。

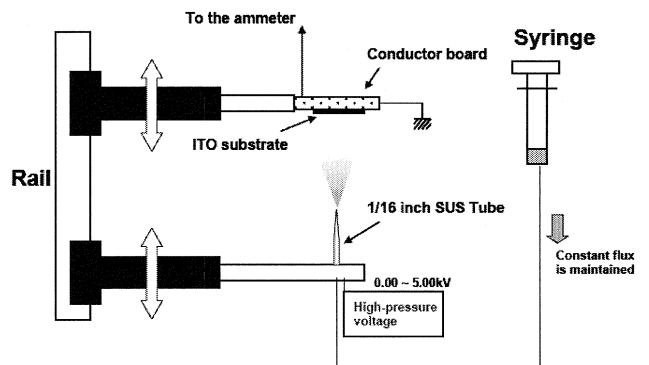


図 1 エレクトロスプレー装置の概略図

導電性のチューブおよび対向電極はレール上に取り付けられており、距離を調節することが可能である。また、導電性のチューブには高圧電源および有機溶液を送り込むシリンジポンプを接続し、流量および電圧を適宜調整した。また、対向電極には ITO 基板を設置した。

この ESD 装置では、有機太陽電池の材料である P3HT と PCBM を混合せず噴霧させた場合、P3HT の固形物がチューブの途中で詰まってしまうという問題が多発した。そこで、図 2 に示すように通常用いている導電性チューブの中に、チューブの内径よりも細い金属製のニードル (針) を通し、ニードルの先端をチューブ先端の液滴の表面にうまく合うよ

うにチューブを改良した。

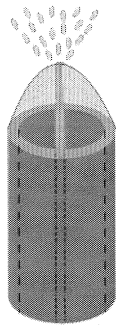


図2 Needle-ESD法の模式図

この方法を用いれば液滴はチューブの先端ではなくニードルの先端より噴霧される。よってチューブの径を溶液が詰まらない程度の大きさに固定しても、極小サイズの液滴が噴霧可能となるはずである。またニードルの径を変えることで液滴のサイズをコントロールするといった応用も期待できる。ニードルを用いた改良型 ESD 法を以後、Needle-ESD (N-ESD) 法と呼ぶことにする。

1-2 ESD法による有機 EL 作成

有機 EL における有機材料には、高分子系と低分子系がある。低分子系材料を用いた有機薄膜の積層作製プロセスとしては真空蒸着法が主流である。しかしながら、真空蒸着法は、複雑かつ大規模な装置が必要であり、素子の製造コストに課題を残している。本研究では、比較的小規模で簡潔な構造の ESD 法を有機薄膜作製に応用し、真空蒸着法と同等な、多層型有機 EL 素子を製作することを目的とし研究を進めている。

本研究を進めるうえで初期に問題となったのが蒸着法と比べた場合の発光効率の極端な低下である。これは、ESD 法を用いて作製した膜が多くの凸凹を有していることや、ESD キャピラリーに導電性を持たせるために用いたドータイトの混入が原因と考えられる。これらの問題を解決させるために、新たな ESD 法である Needle-ESD 法を用いて実験を行った。

1-3 ESD法による有機薄膜太陽電池の作成

太陽電池は再生可能なエネルギーとして注目されている。一般に普及している太陽電池は Si を使ったもので、製造時に高温や高真空を要するため、コストと製造時のエネルギー投入量の面で問題を抱えているのが現状である。新型太陽電池の一つである有機薄膜太陽電池は、Si 半導体ではなく、より安価な有機半導体を用いる太陽電池である。さらに、塗布などの容易な方法で製造できるため大掛か

りな設備を必要とせず、低コスト化が実現することが期待されている。また、軽量で曲げられるという特長があるため、実用化されれば、さまざまな用途が新たに生まれることが見込まれている。

有機薄膜太陽電池の変換効率を向上させるべく検討されているのが、バルクヘテロ構造⁽³⁾であり、多くの p n 接合ならびにキャリアの輸送経路を同時に確保する手段として研究が進められている。そこで本研究では、エレクトロスプレーデポジション (ESD) 法を用い、大気圧のもとで積層型有機薄膜太陽電池⁽⁴⁾⁽⁵⁾を作成することを目標に研究を行っている。今回は、主に ESD 法で使われる導電性のチューブを工夫することにより噴霧される液滴のサイズをコントロールし、P3HT 及び PCBM のバルクヘテロ構造に向けての検討を行った。

2. 研究計画

本研究は年度毎に以下の予定で進めている。中間報告では、ESD の基礎的開発と、成膜の最適化までが含まれる。

平成 23 年度

有機デバイス分野では、次年度にかけてスプレー法における成膜条件に関する技術を蓄積する。当該年度は成膜速度、膜厚の面内均一性、表面粗さの 3 項目について、主として噴霧時間と噴霧距離の関数として評価する。

平成 24 年度

前年度に引き続き、成膜条件の検討を進める。当該年度は成膜速度、膜厚の均一性、表面粗さの 3 パラメータについて材料溶媒を種々変更し、実用レベルの溶媒を模索する。

平成 25 年度

有機 EL について高分子材料における異種材料薄膜の積層化を行う。そのため、次の事項を進める。
①スプレー法において噴霧距離や雰囲気温度を変え、ウェットとドライ中間領域を見出す。
②混合膜と積層膜の判別方法を検討する。
有機太陽電池についてはよりドライよりのスプレー条件にて同様に混合状態を検討する。

平成 26 年度

当該年度は前 3 年の基礎検討結果をベースとして高分子多層有機 EL 素子を作製する。理論的にはキャリアの再結合による発光効率は多層化により向上するはずであるが、発光層の膜厚も重要なパラメータであるため、種々の膜圧にて評価する。

平成 27 年度

最終年度は、有機薄膜太陽電池のデバイス化を行う。有機 EL とは異なり、膜と膜の接合ではなく、ドメイン間の接合を用いた構造を念頭に置く。比較

として、従来型製法の一つであるスピコートによる太陽電池を用い、変換効率等を評価する。

3. ESD 法成膜条件の基礎検討

有機 EL の材料である Alq3 について、o-DCB を溶媒とした溶液を acetone で希釈することによる表面粗さの変化について調査した。図 3 に成膜後の表面のレーザー顕微鏡像を示す。acetone と Alq3 溶液の比率が[1 : 1]の場合、倍率 2500 倍視野でのレーザー顕微鏡測定で Ra=0.065um、[1.5 : 1] の場合、Ra=0.079um、[2 : 1] の場合、Ra=0.118um となった。この結果から、ESD 法の特長として、ドライに近い成膜になる程、溶質のみの粒子が堆積することになるので、基板に到着後、粒子は移動(基板横方向への広がり)せず、そのまま堆積されるので、表面が粗くなっていくと考えられる。もし、ウェットな成膜であれば、基板に到着後、溶媒が残っているため、溶質は基板上で多少横方向へ移動し、隣の粒子と粒子の溝に収まるために、平坦さが増加するのではないかと考えた。

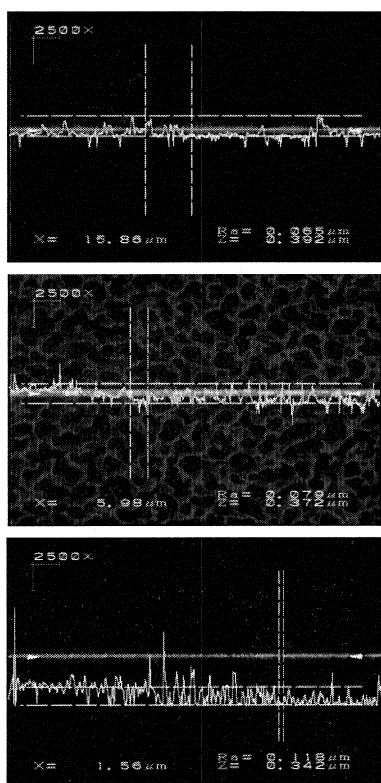


図 3 倍率 2500 Laser 顕微鏡表面写真 Acetone : Alq3 溶液
左から[1 : 1] [1.5 : 1] [2 : 1]

更に、膜厚測定することで、それぞれの場合で、製膜速度[nm/hour]を求めることができた。その結果、[1 : 1]の場合、181 nm/hour、[1.5 : 1] の場合、251 nm/hour、[2 : 1] の場合、224 nm/hour となっ

た。この結果から、本来であれば希釈することで、液滴中の溶質の割合が低くなるために、製膜速度は、希釈するほど下がるものと考えていたが、結果は逆であった。

次に、基板に到達した液滴のサイズについて、言及する。倍率 2500 の写真から、[1 : 1]の場合、15.86 um、[1.5 : 1] の場合、5.98 um、[2 : 1] の場合、1.56um となった (図 4)。

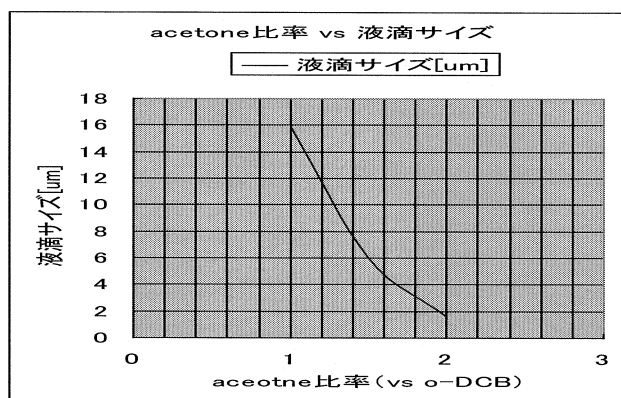


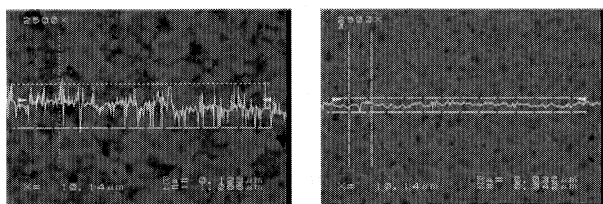
図 4 液滴サイズと acetone 比率の関係

アセトン量を調節することにより、ウェット・ドライ調節が可能となった。しかしながらアセトンでのウェット・ドライの調節には、限界がある。これは溶媒によりアセトンを溶かすことが可能な量に限界があるためである。

4. 異種材料の積層化とデバイス化

有機太陽電池の材料である P3HT について ESD 法による噴霧を行い、異種材料の積層化に向けての検討を行った。o-ジクロロベンゼンに濃度 0.08wt%で P3HT を溶かし、アセトンを一定量加えた。このアセトン量は溶媒である P3HT が析出しないぎりぎりの値である。これにより、ドライ成膜に近づけるためにはじめに紹介した N-ESD 法を用いてスプレーを行った。P3HT 溶液を通常の ESD 法により噴霧した結果を図 5 (a)に示す。ステンレスチューブの内径は 250 μm 以上とし、ニードルの径は 50 μm、印加電圧は 3.75 kV、基板間距離は 5 cm とした。また、同じ条件で N-ESD 法により噴霧した結果を図 5(b)に示す。この結果より、N-ESD 法を用いた方が通常の ESD 法を用いたものに比べて基板上的 P3HT の液滴痕サイズが小さくなっていることがわかる。o-ジクロロベンゼンに溶かした P3HT 溶液にアセトンを加えた際、溶けていた P3HT の一部が析出してしまったため噴霧が安定せず、通常の ESD 法では均一な P3HT 膜が作製できなかつた。それに対し、

N-ESD 法を適用することによって、液滴サイズを小さくし面全体の凹凸を少なくすることで、P3HT を均一な膜に近づけることが、これよりアセトンにより析出が見られる溶媒も、ドライ成膜に近づけることが可能であることを確認できた。



(a) 通常の ESD 法 (b) N-ESD 法
図 5 ITO 基板上に成膜された P3HT

次いで、ESD 法により積層型有機 EL の作成を行った。1 層目は α -NPD を、溶液濃度 1.0w%。溶媒は o-DCB とし、スピコート法により、回転数、800rpm で 20 秒、その後、2000rpm で 30 秒にて製膜した。その後 120°C で 10 分乾燥させた後に、次の 2 層目の作製を行った。

2 層目の Alq3 について、溶液の濃度は 0.3w%、攪拌日数は、o-DCB に溶かし、6 日間経過後、acetone を溶液の倍加え (DCB:Acetone=1:3)、1 日攪拌した。キャピラリーは、内径 30 μm のシリカキャピラリーを使用。基板とキャピラリーの距離は 3cm。送液は、送液ポンプで、設定圧力は 1.0~2.0atm とした。噴霧時間は 60 分である。

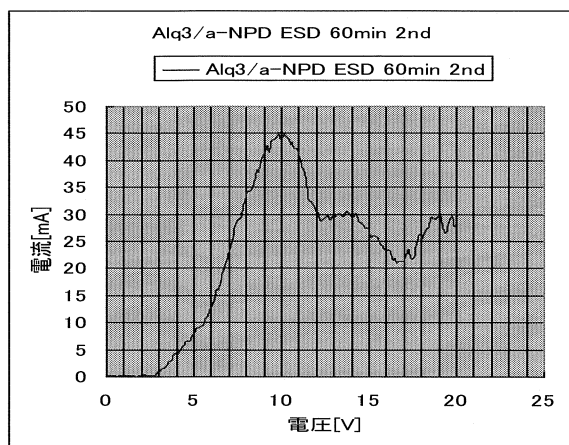


図 6 積層素子の I-V 特性

図 6 に素子に電圧を印加際の I-V 特性を示す。発光は点発光になってしまった。発光を面発光にさせ、強度も強くするには、粗さと膜厚の最適化が共に満たされなくてはならない。今回は、ドライ成膜の条件が厳しすぎた (acetone の割合が多すぎた) ために、表面粗さが悪化した影響があると考えている。

次に実際に 2 つの材料が混合せず、積層されているのかについて、蛍光スペクトルにより検証を行った。

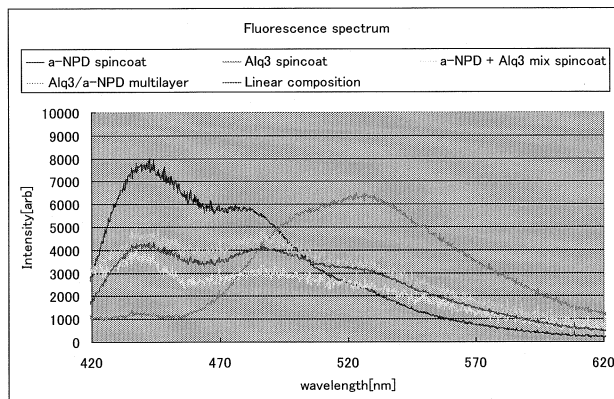


図 7 蛍光スペクトル

積層構造素子は、蛍光強度も十分得られ、各単層の線形和にて求めたスペクトルと一致することがわかった。従って、積層化に成功していることが、証明できた。

有機半導体の p 層に P3HT を、n 層に PCBM を使用しそれぞれの有機溶質を任意の割合で o-ジクロロベンゼンに溶かした。ITO ガラス基板上に PEDOT:PSS 層と P3HT 層をスピコート法により製膜した後、PCBM を ESD 法により噴霧した。この時、噴霧範囲を広げるため PCBM 溶液に任意の割合でアセトンを加えた。ステンレスチューブの内径は 250 μm 以上とし、印加電圧は 4.33kV、基板間距離は 5cm でした。その後基板を加熱し、真空蒸着法にて Al 電極層を蒸着した。以上の試料について白色の LED ライトとエレクトロメータ (入力抵抗 $10^{13} \Omega$) を用いて発電電流を測定した。試料から 1cm の距離からライトを照射した際、126.6 nA の電流が流れた。よって、ESD 法を用いて積層構造の有機薄膜太陽電池を作成し発電させることができた。

5. まとめと今後の予定

ESD を有機デバイスの成膜に利用した研究は他の例は殆どない。装置の製作から始まり、単純な構造の EL 素子、太陽電池については動作が確認できた。また、積層構造や制御された凹凸構造など、本手法ならではの素子構造を実現し、低コスト製造だけでなく、性能向上を目指して以後の研究を進める予定である。

文 献

- (1) J.J Hogan, C.D.Hendricks : AIAA J.,3,296(1965)
- (2) V.D.Drozin : J.Colloid Sci., 10,158(1955)
- (3) T. Martens : Synthetic Metals, Volume 138,Pages 243-247(2003)

- (4) [2] K.Fujita, T.ishikawa and T.tsutsui :
Jpn.J.Appl.phys. 41(2002) L70J
- (5) M. Yamashita, J. B. Fenn : J. Phys. Chem., 88,
4451(1984)

Development of high efficiency thermoelectric generator
with nanostructure control technology

桑折 仁 (工学院大学, 環境エネルギー化学科)

Hitoshi Kohri, (Department of Environmental and Energy Chemistry, Kogakuin University)

Abstract

Thermoelectric generator is expected as an independent source, an energy converter for co-generation with Refuse Derived Fuel (RDF) and so on. Thermoelectric materials were required high Seebeck coefficient, low electrical resistivity and low thermal conductivity. Thermoelectric oxides are suitable at the high temperature range because of chemical stability. The Aurivillius compounds consist of Perovskite layers and Bi-O layers. It is expected that nano-layered structure shows high Seebeck coefficient due to the quantum confinement of electron in Perovskite layers. It was reported that the Seebeck coefficient of Aurivillius phase $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ was high value of -28.3 mVK^{-1} at 1010 K, and the electrical resistivity of the one was also high value of $0.033 \text{ }\Omega\text{m}$ at 1010 K. The element substitution effects at V site on thermoelectric properties were investigated. $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5.5}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) were prepared by solid-state reaction and hot pressing. From the results of the electrical resistivities and the Seebeck coefficients, Cu and Cr behaved as acceptor to $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$.

The α and β phases of In_2Se_3 are attractive thermophotovoltaic (TPV) materials, which are another candidates of energy conversion materials for co-generation. For example, they have a direct transition and an optimal bandgap for TPV systems. The preparation of In-Se films on Si, SiO_2 or sapphire substrate by vapor transport method were investigated. Bulk In_2Se_3 as a starting material and a substrate were encapsulated in a quartz ampoule, and the ampoule was heated for 10 s, 60 s, 1 h or 3 h by the temperature gradient furnace. The selenium was only transported to the substrate for 10 s heating. The In-Se compound was synthesized on the sapphire substrate within 60 s heating. The In-Se films were prepared by heating for 1 and 3 h. Crystal phase of the film heated for 1 h was $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ and In_6Se_7 , and the film heated for 3 h was consisted only In_2Se_3 with γ and β phase. From these results, it was considered that the In_2Se_3 film was synthesized by the reaction of primary selenium and In_6Se_7 .

キーワード：熱電発電, ゼーベック効果, 量子閉じ込め効果, Bi 層状酸化物, 熱光起電力発電
(Thermoelectric generation, Seebeck effect, Quantum confinement effect, Bi layered oxide, Thermophotovoltaic generation)

はじめに

エネルギー問題の観点から廃熱の有効活用が求められている。しかし、一括りに廃熱といっても、その熱源の温度領域は多岐にわたる。種々の熱源に対応させるためには、それぞれ有効な手段を講じなければならない。すなわち、伝導熱を利用する方法と近赤外線等の放射熱を利用する方法である。

熱電変換材料は熱と電気を相互に直接変換できる材料である。熱電変換は原理的にわずかな温度差があれば発電できる。その特性は温度に依存し、有効に機能する温度領域は材料系により異なる。室温

近傍で性能の高い材料は熱から電気への変換(発電)のみならず電気から熱への変換、すなわち、ペルチェ効果を利用したヒートポンプとして使用できるため、フロンフリーの冷却装置へ応用されている。廃熱の温度域は多岐にわたるが、熱電変換材料は材料系の選択、キャリア濃度の制御などによりある程度、使用温度領域を制御できるため、廃熱の活用手段として注目を集めている。しかし、熱電変換材料には、①効率が低い、②構成元素に Te などの重金属が使用されているなどの問題点がある。近年、量子ドット化、ナノワイヤー化、ナノ薄膜化などナノテクノロジーの応用による特性の大幅な向

上が理論的に提唱された。そこで、本研究ではエコマテリアルの観点から毒性元素を含まないナノ構造を有する熱電変換材料の開発を目指す。

一方で近赤外線・赤外線等の放射熱を利用する方法には熱光起電力 (TPV; Thermophotovoltaic) 発電が注目されている。これは、放射熱を特定波長域の光に変換する熱光変換部のエミッタと光電変換部の光電セルで構成される。TPV 発電の性能向上には、エミッタからの発光スペクトルと光電セルの光学吸収端との整合が求められる。

いずれの発電手法においても、そのキーテクノロジーの部分における量子ドット化、ナノワイヤー化、ナノ積層化などナノテクノロジーの応用が特性の向上に期待されている。本研究では環境への負荷を抑えたナノ構造を有する廃熱活用システムの構築を試みる。

本報告ではこれまでに得られた成果について、熱電発電と TPV 発電の 2 部構成で報告する。

1. Aurivillius 相 Bi-V-O の合成および熱電特性

1-1 緒言 熱電変換材料として実用化されている Bi_2Te_3 や近年注目されている $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ に着目すると、いずれも層状構造を有する。これらの材料はキャリア濃度とゼーベック係数との比率が一般的な材料に比べ高い。この高ゼーベック係数出現のメカニズムはその層状結晶構造によるものと考えられている。そこで本研究では、伝導層であるペロブスカイト ($\text{VO}_{3.5}$)²⁺ 層と絶縁層である酸化ビスマス (Bi_2O_2)²⁺ 層とのナノ積層構造を有する Aurivillius 相 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ⁽¹⁾ に着目した。しかし、作製条件が不明であるため、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の作製条件を明らかにし、熱電特性を解明することを第一の目的とした。 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の熱電特性を評価した結果、ゼーベック係数は、従来材料より 2 桁以上高い値が得られたが、同時に高い比抵抗を示した。そこで、V サイトに他元素を置換することで、キャリア濃度を調節し、熱電特性の改善を試みた。置換元素は、価電子数に着目し、V に対して価数の少ない Cu および価数の多い 5 族の Cr, Mo, W を選定し、V サイトの一部を置換した $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{5.5}$ (ME=Cu, Cr, Mo, W, x=0, 0.05, 0.1, 0.2) を作製し、置換効果を明らかにすることを第二の目的とした。

1-2 実験 出発材料には Bi_2O_3 (99.999 %), V_2O_5 (99.99 %) または V_2O_5 (99 %)、置換元素を添加するために Cu (99 %) または CuO (99.99 %), Cr_2O_3 (99 %), MoO_3 (99.99 %), WO_3 (99.99 %) を用いた。各原料は、希望組成に秤量し、30 min めのう乳鉢を用いて混合した。原料混合粉末は真空中で 30 min、加圧圧力 30 MPa でコールドプレスした。その後、圧粉体は大気中、1000 K で熱処理し、固

相反応(以下 SSR)を行った。次に、無置換および Cu 置換 SSR 試料は Ar 中で 1000 K、加圧圧力 30 MPa、1 h でホットプレスした後、大気中、1000 K、48 h 熱処理(以下 HT)した。SSR 試料と HT 試料は XRD で結晶相を同定した。また、各 SSR および HT 試料の比抵抗 ρ は DC 二端子法で、ゼーベック係数 α は小温度差法で、いずれも 300 K~1000 K の温度範囲で測定した。これらの測定結果から出力因子 $\alpha^2 \rho^{-1}$ を算出し、熱電特性を評価した。

1-3 結果および考察 XRD の結果より、高純度の V_2O_5 (99.99%) を用いた無置換試料の回折ピークは、723 K 以上で現れる中温相の β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ に帰属され、未反応相のピークは確認されなかった。目的の $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ を得るには高純度の V_2O_5 が必要であることが分かった。Fig.1 に $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{5.5}$ (ME=Cu, Cr, Mo, W, x=0.1) SSR 試料の XRD 測定結果を示す。いずれの試料の回折ピークも β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ に帰属され、各置換試料では回折ピークは低角側へシフトした。Aurivillius 化合物のペロブスカイト層は 6 配位の V サイトを中心とした酸素の 8 面体構造である。6 配位 V^{5+} のイオン半径 0.54 Å に対して、 Mo^{6+} のイオン半径は 0.59 Å, W^{6+} のイオン半径は 0.60 Å, Cu^+ は 0.77 Å である。置換元素の Cr は Cr_2O_3 で添加しているため 3 価であると仮定すると、 Cr^{3+} は 0.615 Å である。従って、V より Cr, Mo, W および Cu いずれの置換元素のイオン半径も大きいため、置換により面間距離が広がったと考えられる。

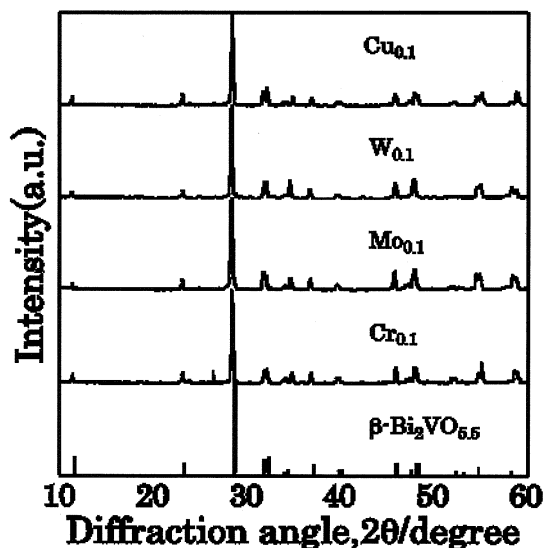


Fig.1 $\text{Cu}_{0.1}$ 置換 HT 試料および $\text{Cr}_{0.1}, \text{Mo}_{0.1}, \text{W}_{0.1}$ 置換 SSR 試料の XRD 回折結果

Fig.2 に無置換、 $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5}$ (以下 $\text{Cu}_{0.1}$ 置換) HT 試料および $\text{Cr}_{0.1}, \text{Mo}_{0.1}, \text{W}_{0.1}$ 置換 SSR 試料の比抵抗の温度依存性を示す。いずれの試料の比抵抗も温度上昇にともない減少した。Cu 源に Cu 単体を用

いた HT 試料以外の HT 試料は、昇温、降温時の値は一致したが、Cu 単体を用いた HT 試料は昇温、降温時の値は一致しなかった。このことから Cu 単体を用いた HT 試料は十分に酸化されていなかったと考えられる。従って、酸化物原料の方がより短時間で目的の酸化物を得られることが分かった。

無置換、Cu_{0.1} 置換 HT 試料および Cr_{0.1}, Mo_{0.1}, W_{0.1} 置換 SSR 試料の比抵抗は、500 K 以上では急激に減少し、Cr_{0.1} 置換 SSR 試料以外の比抵抗は、850 K 以上で緩やかに減少した。500 K 以上で酸素イオン伝導が活性化したため、比抵抗は大きく減少したと考えられる。また、Bi₂VO_{5.5} は 850 K で中温相 β-Bi₂VO_{5.5} から高温相 γ-Bi₂VO_{5.5} に変態する。斜方晶の β-Bi₂VO_{5.5} より、正方晶の γ-Bi₂VO_{5.5} の方が活性化エネルギーは低いことが分かった。元素置換試料については、V に対し、価数が大きい Mo_{0.1}, W_{0.1} を置換した試料は価数の小さい Cu_{0.1}, Cr_{0.1} 置換試料と比べ、700 K 以上で低い比抵抗を示した。

Fig.3 に無置換、Cu_{0.1} 置換 HT 試料および Cr_{0.1}, Mo_{0.1}, W_{0.1} 置換 SSR 試料のゼーベック係数の温度依存性を示す。いずれの試料のゼーベック係数も、500 K~600 K 以下で正の値を示し、600 K 以上で負の値を示し、温度の上昇とともに減少した。無置換 HT 試料のゼーベック係数は 850 K から増加した。無置換試料のゼーベック係数のピークの位置は β から γ 相への変態点と一致している。Cu_{0.1} 置換試料のゼーベック係数は 700 K から増加した。Cu_{0.1} 置換試料のゼーベック係数のピークの位置が無置換試料より低温側へ移行していることから、酸素イオン伝導の非活性領域では Cu がアクセプターとして働いたか、もしくは β から γ 相への変態点が低温域へ移行したと考えられる。Cr_{0.1}, Mo_{0.1} 置換試料のゼーベック係数は 800 K から増加し、W_{0.1} 置換試料のゼーベック係数は 850 K から増加した。降温時において、いずれの Cr_{0.1}, Mo_{0.1}, W_{0.1} 置換試料のゼーベック係数のピーク位置も置換量が 0.05, 0.1, 0.2 と増加するのにもない高温側へ移行し、ゼーベック係数の絶対値は減少した。よって、Mo, W, Cr 置換元素はドナーとして働いたか、もしくは β から γ 相への変態点が高温域へ移行したと考えられる。

Fig.4 に無置換、Cu_{0.1} 置換 HT 試料および Cr_{0.1}, Mo_{0.1}, W_{0.1} 置換 SSR 試料の出力因子の温度依存性を示す。いずれの試料も出力因子は 600 K 以上の酸素イオン伝導が活発な温度域で急激に上昇し、900 K 付近で最大値を示した後、減少した。無置換 HT 試料は全温度域で他の置換試料よりも増加した。これは、とくに高い比抵抗に要因があると考えられ、さらなる低抵抗化が必要である。

1-4 結言 Bi₂VO_{5.5} は Bi₂O₃(99.999 %) と V₂O₅(99.99 %)を用いて 48 h 固相反応し、1 h ホット

プレスを行った後、48 h 大気中で熱処理を行うことで作製できた。元素置換の原料条件に酸化物原料を用いることで、目的の酸化物を短時間で得られた。比抵抗、ゼーベック係数の結果より置換元素の Cu はアクセプターとして働き、Cr, Mo, W はドナーとして働いた。今後さらなる比抵抗の低減が必要である。

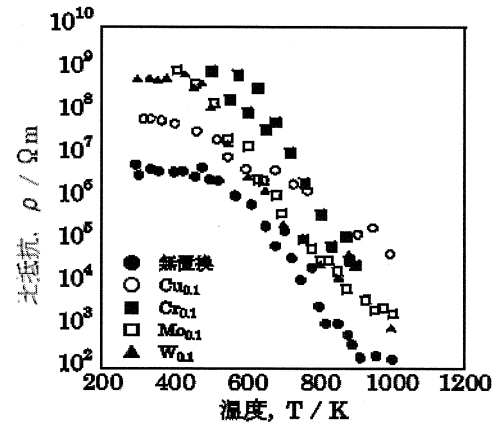


Fig.2 無置換、Cu_{0.1} 置換 HT 試料および Cr_{0.1}, Mo_{0.1}, W_{0.1} 置換 SSR 試料の比抵抗の温度依存性

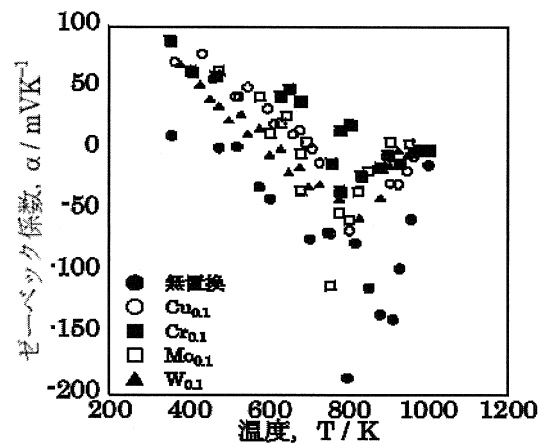


Fig.3 無置換、Cu_{0.1} 置換 HT 試料および Cr_{0.1}, Mo_{0.1}, W_{0.1} 置換 SSR 試料のゼーベック係数の温度依存性

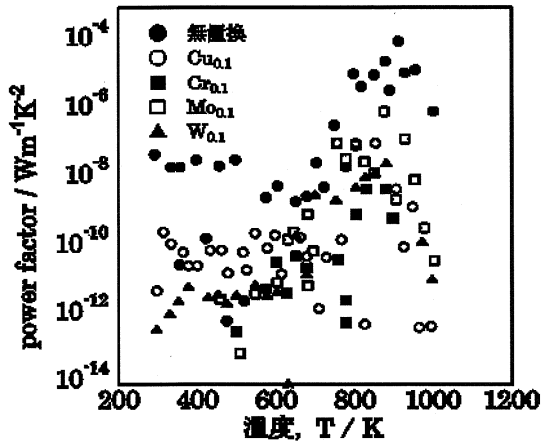


Fig. 4 無置換, $\text{Cu}_{0.1}$ 置換 HT 試料および $\text{Cr}_{0.1}$, $\text{Mo}_{0.1}$, $\text{W}_{0.1}$ 置換 SSR 試料の出力因子の温度依存性

2. 熱光起電力発電材料を想定した気相輸送法による In-Se の製膜

2-1 緒言 熱光起電力(TPV; Thermophotovoltaic)発電システムは, 既存の高温熱機関に付加することで高効率化に寄与すると期待される. 実用化には TPV 発電の効率向上が求められ, 希土類酸化物エミッタを用いた TPV 発電システムが注目されている. Yb_2O_3 エミッタ⁽²⁾と対応した約 1.2 eV の禁制帯幅(Eg)を有し, 直接遷移型である In_2Se_3 の薄膜を熱平衡下で簡便な手法により結晶成長させることは魅力的である. そこで本研究では, 気相輸送法で用いる出発材料の合成条件および気相輸送法による基板上への In-Se の製膜条件を解明し, 光学的, 電気的特性を明らかにすることを目的とした.

2-2 実験 気相輸送法で出発材料として用いる In_2Se_3 は熔融凝固により合成した. 垂直ブリッジマン法による一方向凝固および原料を熔融後に炉冷する一般的な熔融凝固を結晶成長方法とし, 出発材料の合成を行った. 得られた試料の結晶相は, 粉末 XRD により同定した. また, 横型炉で合成した試料について, 分光光度計により反射率を測定して Eg を概算した. 合成した試料を出発材料とし, 気相輸送法による結晶成長を試みた. 出発材料は内径 13 mm, 厚さ 1.5 mm の透明石英管に真空度約 10^{-4} Pa で封入し, アンブルを作製した. アンブルを加熱する温度傾斜炉の高温端の温度は In_2Se_3 の融点より 100 K 低い約 1050 K, 低温端の温度は約 850 K とした. このときアンブルの長さを 240 mm または 600 mm とすることにより, 異なる温度勾配 0.833 Kmm^{-1} および 0.333 Kmm^{-1} を実現し, 温度勾配の影響を検討した. アンブルは温度傾斜炉によりそれぞれ 168 h 加熱した. 得られた試料の微細構造は SEM により観察し, 結晶相は粉末 XRD により同定した.

気相輸送法により基板上への In-Se の製膜を試みた. はじめに, In-Se を成長させる基板の選定を行った. SiO_2 , $\text{Si}(100)$, Si-O およびサファイア(0001)を成長基板とし, それぞれ出発材料とともに石英ガラスアンブルに封入し, 温度勾配 0.833 Kmm^{-1} の温度傾斜炉により 168 h 加熱した. 得られた基板表面の微細構造観察および結晶相の同定は SEM および微小角入射 XRD 測定により行った. 次に, 前述の実験結果をもとに選定したサファイア(0001)基板を用い, 気相輸送法による In-Se の結晶成長初期段階を調査した. サファイア基板および出発材料を封入したアンブルは, 前実験と同様の温度条件である温度勾配炉によりそれぞれ 10 s および 60 s 加熱した. 得られた基板表面の化学結合状態を XPS により分析し, 輸送過程の解明を試みた. 上記実験の結果より, 基板表面に In-Se 膜を得るために, 加熱時間を 1 h または 3 h とし, 気相輸送法を行った. いずれの試料も, 微細構造は SEM により観察し, 結晶相は微小角入射 XRD により同定した. また, 膜厚は基板を劈開させ, その断面の SEM 観察により求めた. 膜の比抵抗は, 二端子法により測定した.

In-Se 膜の比抵抗の低減を狙い, ドープによりキャリア濃度の制御を試みた. 二端子法の結果より算出したノンドープ試料の比抵抗と文献値の移動度からキャリア濃度を概算した. はじめに, ドープメントである SbI_3 を出発材料とともにアンブルに封入し, 気相輸送法により 30 min 加熱し, 製膜を試みた. 微細構造は SEM により観察し, 結晶相は微小角入射 XRD により同定した. 次に, Sb, SbI_3 および Cu をドープメントとして, キャリア濃度 10^{24} m^{-3} を目指し, 出発材料へのドープを試みた. 加えて, SbI_3 についてはキャリア濃度が 10^{25} m^{-3} となるよう調整して合成した. 得られた結晶なかで導通のある試料について四端子法により比抵抗を測定した.

2-3 結果および考察 熔融凝固により得られたいずれの試料の結晶相も In_2Se_3 であることが確認された. 分光光度計で測定した反射率から概算した Eg は約 1.2 eV であり, 想定する TPV 発電システムへの In_2Se_3 の適応の可能性が示唆された. 気相輸送法により作製した結晶は, 大きなアスペクト比を有し, 石英ガラスアンブルの内壁に多数成長していた. SEM 観察の結果, いずれの温度勾配においても結晶形態は, 中空六角柱構造であった. 粉末 XRD により結晶相を同定した結果, 温度勾配 0.833 Kmm^{-1} で成長させた結晶は $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ および $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ により構成され, 温度勾配 0.333 Kmm^{-1} で成長した結晶は $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ および $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ で構成されていた. 気相輸送法により育成し

た結晶は、温度勾配条件によって結晶相にわずかながら差異が見られたが、得られた結晶は In_2Se_3 の組成比により構成されていた。そのため、気相からの結晶成長方法として気相輸送法を選定した。

加熱後の SiO_2 基板表面には微細な結晶がまばらに分散し堆積していることが確認された。微小角入射 XRD により、基板表面の結晶の結晶相は α - In_2Se_3 と同定した。加熱後の $\text{Si}(1\ 0\ 0)$ 基板表面には一辺の長さが約 $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ の微細なピラミッド状結晶の配列(テクスチャ構造)が確認され、その表面には凝集した微細な粒子がまばらに堆積していた。基板表面には In_6Se_7 および In の輸送が確認された。しかし、基板端の一部につぶれた球状の結晶が Si 基板を侵食した痕跡が SEM により確認された。EDX の結果、この結晶は In であった。これらより、基板温度が高かったことから、出発材料に含まれる In と Si 基板が共晶反応し、 $\text{Si}(1\ 0\ 0)$ 基板がエッチングされたと考えられる。このため、 Si 表面に不活性な酸化膜が存在する Si-O 基板を用いた。加熱後の Si-O 基板上には、混相(α 、 γ および δ 相) In_2Se_3 により構成された対角線長が約 $10\ \mu\text{m}$ の中実な六角柱状結晶が基板と垂直な方向に積層しながら成長していることが確認された。加熱後のサファイア ($0\ 0\ 0\ 1$) 基板上には、アスペクト比の大きな結晶が基板上に形成した膜の上に成長していることが確認された。微小角入射 XRD の結果、基板上には α - In_2Se_3 、 β - In_2Se_3 および γ - In_2Se_3 の形成が確認された。このため、 In-Se 膜を得るための基板としてサファイア基板を選定した。結晶成長の初期段階の調査において、XPS の結果より、 Se のピークはいずれの基板上からも検出された。一方、 In は $60\ \text{s}$ 加熱した基板表面からのみ検出され、 $60\ \text{s}$ 加熱した基板上には In-Se 化合物の形成が示唆された。Fig. 5 に $1\ \text{h}$ および $3\ \text{h}$ 加熱により得られた膜の SEM 像を示す。 $1\ \text{h}$ 加熱により得られた膜は、基板に対して平面的に成長しており、膜厚はおおよそ $300\ \text{nm}$ であり、 γ - In_2Se_3 および In_6Se_7 により構成されていた。 $3\ \text{h}$ 加熱により得られた膜は基板に対し垂直に成長しており、膜厚はおおよそ $1000\ \text{nm}$ であり、 In_2Se_3 で構成されていた。XPS および XRD の結果から、 In-Se 化合物の形成は、先に輸送され堆積した初晶 Se へ気相 In_6Se_7 が供給されることにより生じたと考えられる。

気相輸送法によりサファイア ($0\ 0\ 0\ 1$) 基板上に膜状の In_2Se_3 を製膜できた。しかし、得られた膜の電気抵抗は高く、電気特性の評価が困難であった。このため、キャリア濃度を制御するために膜へのドーピングを行い、電気抵抗の低減を試みた。出発材料とともに SbI_3 を封入し、加熱した結果、基板上への製膜は行えたが、抵抗が高く電気的特性の改善は図れな

かった。この結果より、キャリア濃度を正確に制御するため、出発材料へのドーピングを行った。 Cu および Sb をドーピングした試料では電気特性の改善は図れなかったが、 SbI_3 をドーピングした試料では電気抵抗が $6 \times 10^{-3}\ \Omega\text{m}$ 程度に低減された。また、約 $10^{25}\ \text{m}^{-3}$ のキャリア濃度を狙って SbI_3 をドーピングした試料では、四端子法により比抵抗の測定を行った。この結果、この試料の比抵抗は約 $0.4\ \Omega\text{m}$ であった。今後、キャリア濃度の測定を行い、これを出発材料として製膜を行う。

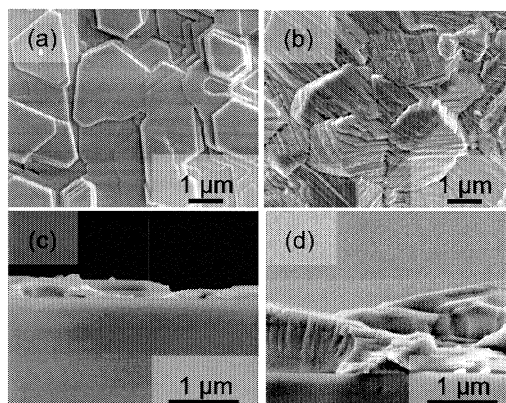


Fig. 5 In-Se 膜の SEM 観察結果 : (a) $1\ \text{h}$ 加熱 表面, (b) $3\ \text{h}$ 加熱 表面, (c) $1\ \text{h}$ 加熱 断面(膜厚 $300\ \text{nm}$), (d) $3\ \text{h}$ 加熱 断面(膜厚 $1000\ \text{nm}$)

2-4 結言 溶融凝固により作製した In_2Se_3 の E_g は $1.2\ \text{eV}$ であり、想定する TPV 発電システムに適応できる可能性が示された。気相輸送法は組成ずれを生じずに In_2Se_3 を結晶成長することができた。 In_2Se_3 はサファイア ($0\ 0\ 0\ 1$) 基板上に比較的成長しやすく、その輸送過程は Se および In_6Se_7 により構成されることが示唆された。ノンドーピングの試料に比べ比抵抗が低減したことから SbI_3 はドーパントとして有効に働いたと考えられる。

今後の展望

熱電発電において、 Bi-V-O については比抵抗の低減が課題であり、この結晶構造を活かすために単結晶の育成を試みる。また、導電層の構成元素および結晶構造の異なる Bi-Ti-O や BiCuSeO など他の Bi 層状酸化物についても合成方法の確立および熱電特性を評価する。

熱光起電力発電において、 In-Se については、約 $10^{25}\ \text{m}^{-3}$ のキャリア濃度を狙って SbI_3 をドーピングした試料のキャリア濃度を測定し、これを出発材料として製膜を行う。そのほか、禁制帯幅の観点から、また熱電材料としても期待される Mg-Si についても新規な方法で製膜を試みる。

文 献

- (1) Kurt R. Kendall, Carlos Navas, Julie K. Thomas, and Hans-Conrad zur Loye : "Recent Developments in Oxide Ion Conductors : Aurivillius Phases", Chem. Mater., Vol. 8 pp.642-649 (1996)
- (2) B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, H. Sigg and H.R. Tschudi : "Characterisation of rare earth selective emitters for thermophotovoltaic applications", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 73, issue 3 pp.221-234 (2002)

3-1 構造規制材料を利用した高容量次世代コンデンサ陽極材料の開発 Design of high performance electrolytic capacitor using structure-controlled electrodes

阿相 英孝 (工学院大学, 応用化学科)

Hidetaka Asoh (Department of Applied Chemistry, Kogakuin University)

Abstract

To form dielectrics for electrolytic capacitor on Pure Ti and Ti-Al alloy, two-step anodization including re-anodizing technique and constant current anodization were applied respectively. The resultant anodic films were characterized using scanning electron microscopy (SEM), glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES), capacitance measurements, and leakage current measurements to clarify their structure, growth behavior and dielectric properties. The influences of structure and composition of the anodic films on their dielectric properties are discussed.

キーワード: 電解コンデンサ, 誘電率, チタン, 酸化チタン
(electrolytic capacitor, permittivity, titanium, titanium oxide)

1. チタンおよびチタン合金のアノード酸化

バルブ金属の一つであるチタンは軽量, 高い耐食性, 生体適合性などの特徴を持つことから, ジェットエンジン部品から, 輸送機器部品, 建材, スポーツ・レジャー用品, 人工骨や骨折接合用品などの医療用, 歯科用器具などに幅広く実用されている。また, その酸化物である酸化チタン (チタニア) は, ルテニウム錯体を用いた色素増感湿式太陽電池が Grätzel ら⁽¹⁾により報告されて以来, 光エネルギー/電気エネルギー変換材料として注目され, 研究が活発化している。また, チタニアは光触媒としても応用が進んでおり, 浄化, 抗菌, 防汚など用途は多岐にわたっている。

チタニアの作製法には, ゴルゲル法, CVD 法などがあるが, ここではアノード酸化により作製したアノード酸化皮膜を研究対象として取り上げる。チタンのアノード酸化皮膜の生成の特徴は, 5 V~20 V 程度の低い電圧領域で結晶性酸化物が生成し, その後, 酸素ガス発生を伴いながら皮膜成長が進行する点である。詳細は Aladjem⁽²⁾の Review を参照して頂きたい。このように低電圧領域で結晶性皮膜が生成する特異的な皮膜成長挙動は, 高い電圧までアモルファスの酸化皮膜が成長するアルミニウムやタンタルなどの典型的なバルブ金属とは大きく異なる。しかしながら, チタニアの誘電率は, アルミニウムの酸化物やタンタルの酸化物に比べて大きいことから, チタニアを電解コンデンサの誘電体として活用しようとする試みが 1960 年代頃に精力的に行われたようだが, アノード酸化で生成したチタニアの誘電特性を報告した研究例はほとんどない。それは, 皮膜生成時に結晶化を抑制できず, 漏れ電流

の低い皮膜を形成できなかったことを意味しており, チタニアを用いた高容量電解コンデンサの開発には現在も至っていない。

1970 年代から 2000 年代にかけては, 各種分析装置の性能向上に伴って, 結晶性酸化皮膜の微細構造が明らかとなってきた^{(3)~(6)}。Shibata ら⁽³⁾は, 結晶化は皮膜生成時の高い電場 ($\sim 10^6 \text{ Vcm}^{-2}$) ならびに皮膜内の高い圧縮応力により進行すると説明し, Habazaki ら⁽⁷⁾は TEM (透過型電子顕微鏡) を用いた皮膜断面の直接観察結果より, 皮膜/素地界面において生成した皮膜領域において, 結晶性酸化物が成長し, その結晶性酸化物上で発生した酸素ガスが皮膜内でガスバブルとなりポイド (空隙) を形成することを報告した。上記のように, チタンのアノード酸化皮膜の結晶化に関しては, 徐々に明らかになってきたが, 結晶化を効果的に抑制し, チタニアを電解コンデンサへ応用する点に関しては世界的に研究が今なお進んでいない。

2003 年 Habazaki ら⁽⁸⁾は, チタンに対してケイ素, モリブデン, ジルコニウム, アルミニウムを添加し, それぞれの合金の皮膜生成挙動と添加元素の結晶化抑制効果について検討を行い, 基材のチタンに対して一定量以上の合金元素を添加することで, 均一でポイドなどの欠陥がないバリアー型アノード酸化皮膜を比較的高い電圧 (例えば, Ti-6 at%Si の場合, 約 140 V) まで生成できることを報告した。このような皮膜は現在実用されているアルミニウムやタンタルの電解キャパシタの代替材料として興味深い。チタニアの高誘電率を維持し, 漏れ電流の低い新たな電解コンデンサ材料を開発するためには, 酸化皮膜の特性制御, 高機能化が今後ますます必要になってくるものと考えられる。

本研究課題では、プロジェクト開始年度の 2011 年度から現在 (2013 年度) までに、以下の 2 つの目的に対して研究を遂行してきた。

- 1) 純チタンを試料として用い、アモルファスのアノード酸化ポーラスチタニアを事前に形成後、バリアー型皮膜が生成する種々の電解条件で再アノード酸化することで結晶化を抑制したポーラス/バリアー複合皮膜を作製すると共に、生成した皮膜の誘電特性を評価する。
- 2) Ti-Al 合金を試料として用い、チタニアを含む複合酸化アルミナ皮膜を作製し、生成した皮膜の誘電特性を評価する。

2. 実験方法

2-1 二段階電解によるポーラス/バリアー複合チタニア酸化膜の作製

アセトン脱脂したチタン板を 0.25 wt % フッ化アンモニウム-エチレングリコール混合液 (20 °C) 中、60 V で定電圧電解しアモルファスのポーラスチタニア皮膜を作製した。その後、 0.1 mol dm^{-3} リン酸 (20 °C) 中、電流密度 $1\text{-}50 \text{ Am}^{-2}$ で設定電圧 (100-300 V) まで再アノード酸化を行った。作製した皮膜の表面形態、破断構造は電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM JSM 6701F) を用いて観察した。

2-2 チタン-アルミニウム合金のアノード酸化を利用したチタニア/アルミナ複合酸化膜の作製

試料には、Ti-Al 合金板 (Ti-50 %Al, 面積 2 cm^2) を用いた。前処理として 5 wt % 水酸化ナトリウム (65 °C 以上) 水溶液に 20 秒浸漬後、30 vol % 硝酸に 60 秒浸漬しアルカリ脱脂処理を行った。前処理後の試料を、沸騰純水中に 10 分浸漬し水和処理をすることで基板上に水和酸化皮膜を形成した。その後、試料を 0.01 mol dm^{-3} ホウ酸アンモニウム中、85 °C、 5 A cm^{-2} で定電流電解し、300 V に到達後 45 分間の定電圧電解を行った (一次化成)。一次化成後、大気中 500 °C で 5 分間熱処理を行い、その後一次化成と同条件で二次化成を行った。

皮膜の誘電特性は静電容量 (LCR メーター、エヌエフ回路設計ブロック ZM2353、 150 g dm^{-3} アジピン酸アンモニウム水溶液中、周波数 120 Hz) と耐圧 (微小電流による再アノード酸化時のジャンプ電圧)、漏れ電流 (生成電圧の 75 % の電圧を印加した際の 15 分後の電流値)、静電容量 (C) と耐圧 (V) の積である CV 積により評価した。静電容量、耐圧、漏れ電流はいずれも 3 回以上の測定から平均値を求めた。皮膜の構造は電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM JSM 6701F) を用いて観察し、膜厚と静電容

量から誘電率を算出した。また、皮膜に含まれる深さ方向の元素分布はグロー放電発光分光分析装置 (GDOES, Jobin-Yvon JY7500RF) を用いて測定した。

3. 結果および考察

3-1 二段階電解によるポーラス/バリアー複合チタニア酸化膜の作製

リン酸浴中、 5 Am^{-2} で純チタンを定電流アノード酸化した場合、電圧は 60 V まで直線的に上昇したが、その後、絶縁破壊し電圧がゆるやかに低下した (図 1)。生成した酸化皮膜の表面には典型的な花びら状の欠陥が観察され、皮膜内部にはボイドが存在した (図 2)。同電解液において高電流密度で電解した場合には、酸化皮膜内のボイドが拡大するだけでなく、数も増え、電流密度の調整だけでは皮膜の結晶化を抑制することは出来なかった。

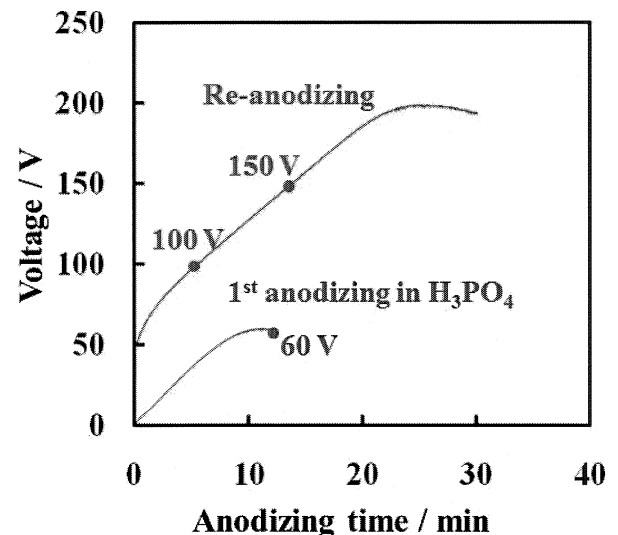


図 1 0.1 mol dm^{-3} リン酸電解液中、定電流電解時の電圧 - 時間曲線

図 3a にフッ化アンモニウム-エチレングリコール混合液中で 60 V、20 秒の定電圧電解を行い作製したポーラスチタニアの破断面 SEM 像を示す。チタンはフッ化物イオンを含む電解液中でアノード酸化を施すと、アモルファスのナノポーラスチタニア皮膜が形成されることが知られている⁽⁹⁾。本条件で作製したポーラス皮膜は孔径約 80 nm、膜厚約 200 nm であり、孔壁にボイドは観察されなかった。このポーラス皮膜で表面を被覆したチタン基板に対して、図 2 と同じ電解条件であるリン酸浴中、 5 Am^{-2} の条件で再アノード酸化 (ポアフィリング) を行ったところ、200 V 付近までは直線的に電圧が上昇した (図 1)。再アノード酸化時の到達電圧を 100 V に設定した場合、新たに生成したバリアー型皮膜によってポーラスチタニアが内包され、緻密な

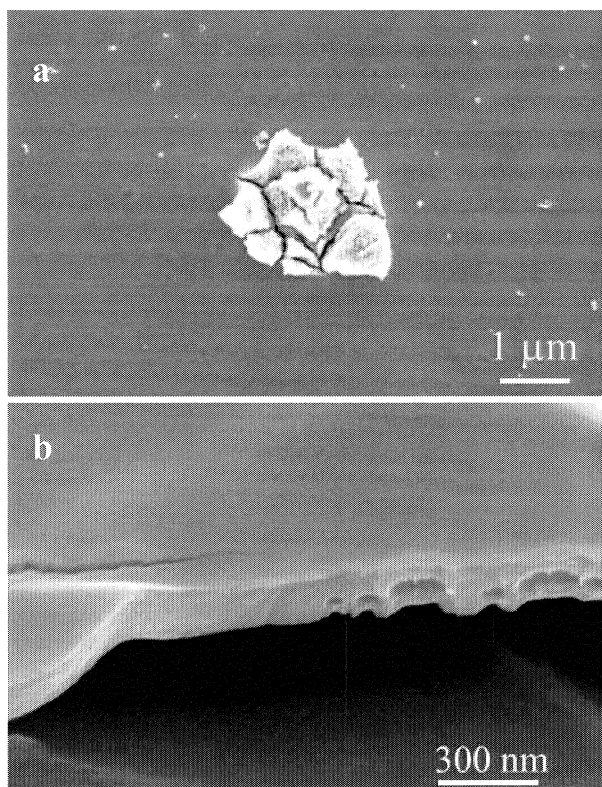


図 2 (a)リン酸中定電流電解で作製した酸化皮膜の表面 SEM 像 (到達電圧 60 V), (b)同試料の破断面像

ポーラス/バリアー複合酸化膜を形成した (図 3b)。なお、複合酸化膜の内部には、図 2b に見られるようなボイドは観察されなかった。再アノード酸化時の設定電圧を 150 V にした場合、複合酸化膜の厚さは増加したが、皮膜上層部にボイド (図 3c 中、矢印部) が生じた。ボイドの数は、再アノード酸化時の設定電圧が高いほど増加した。

一方、膜厚 500 nm のポーラスチタニアを作製後同様に設定電圧 100 V で再アノード酸化を行った場合、皮膜底部にはボイドが観察され、200 V まで再アノード酸化した試料では、ボイドの拡大に加え、ボイドの数自体も増加した。フッ化物イオンを含む電解液中で形成したポーラスチタニアは素地との密着性が低く、ポーラスチタニアを厚く成長させるほど素地から剥離しやすくなるため、再アノード酸化時に素地に対するポーラスチタニア層の密着力が低下し、ボイドが発生しやすくなったと考えられる。よって、結晶化を抑制した複合酸化膜の作製に関しては、内包するポーラスチタニアの膜厚ならびに再アノード酸化時の設定電圧の最適化が重要な制御因子であることがわかった。

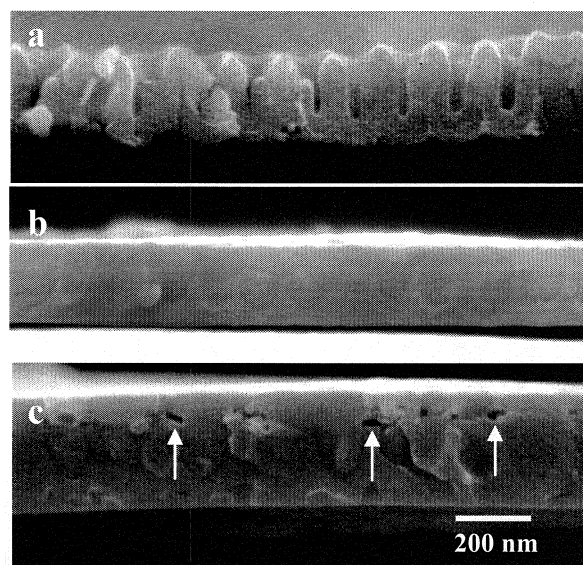


図 3 (a)膜厚 200 nm のポーラスチタニアの破断面 SEM 像, (b)100 V まで, または(c)150 V までリン酸中、 5 A cm^{-2} で再アノード酸化を施し作製した複合酸化膜

3-2 チタン・アルミニウム合金のアノード酸化を利用したチタニア/アルミナ複合酸化膜の作製

Ti-Al 合金を 0.01 mol dm^{-3} ホウ酸アンモニウム電解液 (85 °C) 中で二段階化成 (水和処理, 到達電圧 300 V, 電圧保持時間 45 分) して生成した皮膜の表面構造と破断面構造を図 4 に示す。生成した皮膜の表面には合金中に含まれるアルミニウム由来の水和酸化物と考えられる薄片状の構造が確認された。Ti-Al 合金をアノード酸化した皮膜は同じ電解条件で純 Al 上に作製した結晶性アルミナ皮膜と類似した粒状構造であった。膜厚は約 510 nm であり、同じ電解条件で生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜の膜厚 290 nm に比べ厚かった。Anodizing ratio は約 1.7 (nm V^{-1}) となり結晶性アルミナ皮膜の場合の 0.96 より大きかった。

Al および Ti-Al 合金上に生成した皮膜の構造と誘電特性を表 1 に示す。Ti-Al 合金上に生成した皮膜の耐圧は Al の場合に比べやや低いですが、皮膜が厚いにも関わらず静電容量は 2 倍近く高く、皮膜の誘電率は約 36 であった (純 Al 上に形成した結晶性アルミナ皮膜の誘電率の約 3.6 倍)。Ti-Al 合金上に生成した皮膜の誘電率が増加したのは、生成した複合酸化皮膜内に誘電率の高いチタニアが含有されたためである。しかしながら、生成した複合酸化皮膜の漏れ電流は Al の場合の漏れ電流よりも高い値を示したことから、漏れ電流の抑制が今後の課題である。

表 1 0.01 mol dm⁻³ ホウ酸アンモニウム中 (85 °C) , 生成電圧 300 V で作製した酸化膜の誘電特性

	Film thickness (nm)	Anodizing ratio (nmV ⁻¹)	Withstand voltage (V)	Capacitance (μFm ⁻²)	CV (mFVm ⁻²)	Permittivity
Ti-Al	510	1.7	318	618	197	35.6
Al	290	0.96	325	307	100	10.0

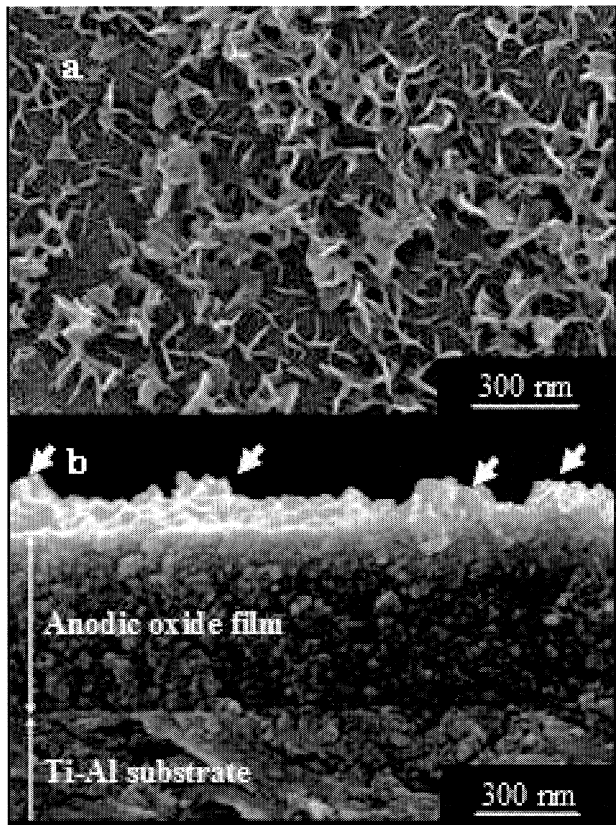


図 4 (a)ホウ酸アンモニウム電解液中で Ti-Al 合金上に作製した酸化膜の表面 SEM 像, (b)破断面像 (矢印は薄片状の水和酸化物)

文 献

- (1) B. O'Regan and M. Grätzel : "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353, 737-740 (1991)
- (2) A. Aladjem : "Anodic oxidation of titanium and its alloys", *J. Mater. Sci.*, 8, 688-704 (1973)
- (3) J. Yaholom and J. Zahavi : "Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti", *Electrochim Acta*, 15, 1429-1435 (1970)
- (4) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato : "Ellipsometric study of anodic oxide films on titanium in hydrochloric acid, sulfuric acid, and phosphate solution", *J. Electrochem. Soc.*, 132, 787-792 (1985)
- (5) T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato : "Raman spectra of the anodic oxide film on titanium in acidic sulfate and neutral phosphate solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2473-2476 (1986)
- (6) T. Shibata and Y.-C. Zhu : "The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium", *Corros Sci.*, 37, 253-270 (1995)
- (7) H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, and G.E. Thompson : "Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys", *Corros. Sci.*, 45, 2063-2073 (2003)
- (8) H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, S. Nagata, K. Asami, K. Matsumoto, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon, and G.E. Thompson : "Influences of structure and composition on growth of anodic oxide films on Ti / Zr alloys", *Electrochim. Acta*, 48, 3257-3266 (2003)
- (9) A. Ghicov and P. Schmuki : "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MOx structures", *Chem. Commun.*, 2791-2808 (2009)

3-2 電池構成材料としての新規固体電解質（超イオン伝導体）の開発

Development of the new solid electrolyte (superionic conductor) as materials constituting a battery

大倉 利典 (工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科)

Toshinori Okura, (Department of Environmental and Energy Chemistry, Kogakuin University)

Abstract

Glass-ceramics of the phosphorus containing $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (N5)-type (R=rare earth) Na^+ -superionic conductors have been developed by crystallization of glasses with the composition $\text{Na}_{3+3x-y}\text{R}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ (NaRPSi). These materials are comparable to the conventional ceramic Na^+ -conductors such as NASICON, β - and β' -aluminas (e.g., $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ and NaAl_5O_8). The R elements have a significant effect on the crystallization of glasses, as well as on the conduction properties. The authors have already obtained polycrystalline N5-type NaRPSi with Sc, Y, Gd or Sm as the R element. It is currently assumed from the analogy with N5 that all the R ions can be octahedrally coordinated with the non-bridging oxide ions of the $(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)$ -tetrahedra of the 12-membered rings. The reported results on the silicate ceramics show that the conductivity of N5-type NaRPSi increases with increasing size of its R ions. Only a limited number of works have been carried out for this type of Na^+ conductors, although the excellent ionic conduction property of the $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ has long been recognized for these two decades. Our phosphorus containing compositions have been confirmed superior to the mother composition of N5-type, especially in the production of the single-phase glass-ceramics. Considering the inference, our main work has recently been focused on the synthesis of various glass-ceramics with N5-type single-phase.

キーワード：ナシコン型, 超イオン伝導体, ガラスセラミックス, 結晶化, 微構造
(Nasicon-type, superionic conductor, glass-ceramics, crystallization, microstructure)

1. 緒言

$\text{Na}_2\text{O-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (R=Rare Earth) 系化合物は、組成や結晶化熱処理温度によって $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ (N3型)、 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (N5型)、 $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ (N9型) の三つの結晶相を持つ。中でも N5 型は SiO_4 四面体の 12 員環構造を希土類元素 R で結合した 3 次元のトンネル構造を持ち、 Na^+ をキャリアーとした安定で高いイオン伝導性を持つことが知られている⁽¹⁾。このような N5 型や NASICON、 β 、 β' -アルミナなどのナトリウム超イオン伝導体は、その融点よりも低い温度で高いイオン伝導性を示す固体電解質の性質を有することが知られている。これらのナトリウム超イオン伝導体は、一次電池、二次電池、ナトリウム-硫黄電池 (NAS 電池)、化学センサ、エレクトロクロミック表示素子、光電池、電気分解装置など幅広い応用が可能である。しかし、実用化にあたっては伝導機構や化学的耐久性、成型方法など、現状ではイオン伝導体ごとに様々な問題が残されている。本研究では、熔融急冷法によってガラスを作製し、加熱処理を施すことで、高い Na^+ イオン伝導性を有する結晶化ガラスを作製した。得られた結晶化ガラスに対し、構成元素であるケイ素や希土類元素

を一部置換し、結晶化熱処理条件が微構造やイオン伝導性に及ぼす影響を検討した。また、希土類元素を鉄で代替した N5 型結晶化ガラスの合成を行った。このような着眼点から実験を行い、本研究は以下の三つの構成からなる。

① N5 型結晶化ガラスの Na^+ 伝導性に及ぼすケイ素置換・希土類置換効果

② N5 型結晶化ガラスの Na^+ 伝導性に及ぼす結晶化温度・微構造の影響

③ $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 型結晶化ガラスの合成の検討

1.1 N5 型結晶化ガラスの Na^+ 伝導性に及ぼすケイ素置換・希土類置換効果

本研究は、構成元素である Si の SiO_4 四面体と希土類元素 R に着目した研究である。Si の置換効果は、 SiO_4 四面体の 12 員環構造に着目した結晶化ガラスにおいて、先行研究⁽¹⁾⁽²⁾ によって SiO_4 四面体の一部をイオン半径や価数の異なる元素で置換することで電導度は変化した。置換元素のイオン半径や価数が様々で、比較が困難であった。また、希土類置換効果は、 SiO_4 四面体の 12 員環を結合する希土類元素 R に着目した結晶化ガラスで、この希土類元素 R のイオン半径が大きくなるにつれ、電導度が向上したが、希土類元素の違いによって、結晶化

条件（温度・時間）や試料の形状が異なり、それぞれ元素による比較が困難であった。そこで、本研究では、Si 置換効果の SiO₄ 四面体に着目した結晶化ガラスにおいては、4 価の Si に対し、3 価元素で一部を置換することで、一般組成式においてキャリアーである Na⁺の量が増加すると考え、Si の一部をイオン半径の異なる 13 族元素 B、Al、Ga で一部置換した N5 型単一相結晶化ガラスを作製し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。また、希土類置換効果の希土類元素 R に着目した結晶化ガラスにおいては、幅広い N5 型生成範囲を持つ Y を一部置換することによって、同条件での結晶化ガラスを作製でき、Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb で置換した N5 型単一相結晶化ガラスを作製し、Y を置換する希土類元素の違いによる影響を検討した。

1.2 N5 型結晶化ガラスの Na⁺伝導性に及ぼす結晶化温度・微構造の影響

本研究は、結晶化温度・時間など結晶化熱処理を制御し、結晶粒や粒界など微構造に着目した研究である。先行研究では、1100°C以上の高温で結晶化を行い、N5 型結晶化ガラスを合成していたが、試料組成によっては、ポーラス化や溶解などのリスクが存在していた。しかし、幅広い N5 型生成範囲を持つ Y-P 系（構成元素である希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた系）では、低温でも N5 型が生成可能であり、ポーラス化や溶解などのリスクが低下した。そこで、幅広い N5 型生成範囲を持つ Y-P 系の N5 型結晶化ガラスの Na⁺伝導性に及ぼす結晶化温度の影響を検討した。また、これまでの結晶化は、ガラス組成によってガラス転移温度が異なるので、結晶化温度は変化させていたものの、結晶化の保持時間に関しては、過去の研究において、核生成時間 6h、核成長時間 5h と定めて行っていた。そこで、本研究では、結晶化時間をコントロールすることによって核生成時間を変化させ、結晶粒（核）の数を、核成長時間を変化させ、結晶粒のサイズを制御し、合成した結晶化ガラスの Na⁺伝導性に及ぼす微構造の影響を検討した。

1.3 Na₅FeSi₄O₁₂ 型結晶化ガラスの合成の検討

21 世紀の環境・エネルギー問題の解決に貢献すべく、効率的なエネルギー変換を目指した、リチウムイオン電池が広く普及してきた。また、近年では安全性向上のため全固体電池が研究されている。しかし、リチウムイオン電池が普及するにしたがって、レアメタルであるリチウムの資源量やコストが問題になる。そこで、リチウムに比べて資源的に豊富なナトリウムを用いた、ポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池が挙げられる。そこで、当研究室で研究されてきた N5 型結晶化ガラス

において、レアメタルである希土類元素を地殻中でも豊富で、かつ希土類元素と同型（八面体）の鉄に置き換えることで、高伝導率かつ安価な材料となる可能性があり、これまで用いた希土類元素を Fe で置換した Na₅FeSi₄O₁₂ 型結晶化ガラスを作製し、Na⁺伝導性を比較・検討した。

2. 実験

ガラスの作製には熔融急冷法を用いた。①では Na₂CO₃、Y₂O₃、NH₄H₂PO₄、SiO₂ および Si 置換元素として H₃BO₃、Al₂O₃、Ga₂O₃、Y 置換元素として R₂O₃ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) を一般組成式に基づいてそれぞれの配合比で秤り取り、粉碎・混合し、電気炉中で 400°C と 900°C で 30 分ずつ仮焼後、1350°C で 1 時間熔融した。融液を円筒状のグラファイト型に流し込み、急冷、アニーリング後、ガラス試料を得た。同様に、出発原料として②では Na₂CO₃、Y₂O₃、NH₄H₂PO₄、SiO₂ を、③では Na₂CO₃、Fe₂O₃、H₃BO₃、SiO₂ を用いた。これらのガラスの結晶化挙動を調べるために、昇温速度 α を変えて DTA 測定を行い、ガラス転移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_c 、結晶化の発熱ピーク温度 T_0 を求めた。DTA の結果をもとに修正 Kissinger の式 (1) を用いて結晶化（結晶成長）の活性化エネルギーを算出した。

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_0^2}\right) = -\frac{E_m}{RT_0} + const. \quad (1)$$

DTA の結果から結晶化温度を決定し、結晶化を行い、得られた結晶化ガラスに対して、XRD による結晶相の同定、SEM 観察を行った。さらに、交流二端子法による複素アドミッタンス測定から電導度を求め、アレニウスプロットの傾きから 150~350°C での電導の活性化エネルギーを算出した。

3. 結果および考察

3.1 N5 型結晶化ガラスの Na⁺伝導性に及ぼすケイ素置換・希土類置換効果

Fig. 1 に Si の一部を B、Al および Ga で一部置換した結晶化ガラスの XRD パターンを示す。NaYBSi (Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O₉)、NaYAlSi (Na_{3.7}Y_{0.8}Al_{0.1}Si_{2.9}O₉)、NaYGaSi (Na_{3.7}Y_{0.8}Ga_{0.1}Si_{2.9}O₉) において N5 型単一相が得られた。

Fig. 2 に NaYBSi、NaYAlSi、NaYGaSi それぞれの試料の修正 Kissinger プロットを示す。これらの結晶化ガラスにおいては三次元体積核生成とし、(1) 式において $n=4$ 、 $m=3$ を用いて計算を行った。各試料の結晶成長の活性化エネルギーを Table 1 に示した。結晶成長の活性化エネルギーは、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ減少

していることがわかった。これにともない、結晶粒の大きさが、Siの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっているものと考えられる。

NaYBSiの複素アドミッタンス軌跡をFig. 3、アレニウスプロットをFig. 4に示す。150°Cで二つの円弧、200°C以上では一つの円弧を描く複素アドミッタンス軌跡が観察された。測定温度が上昇するにつれ、粒界の電導度が大幅に上昇したため、見かけ上一つの円弧になったと考えられる。NaYBSiの300°Cでの電導度は 4.32×10^{-2} S/cm、活性化エネルギーは12.6 kJ/molの値を得た。

NaYBSi, NaYAlSi, NaYGaSiそれぞれの各種測定の結果をTable 1に示した。電導度は、Siの一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど高い電導度を示した。また、格子定数に関しては、Siの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、*a*軸、*c*軸と単位格子体積すべてが大きくなることがわかった。このことから、Siの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、*a*軸および

*c*軸は広がり、SiO₄四面体の12員環同士が近づき、その結果、電導パスが収縮し電導度は低い値を示し、Siの一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど、電導パスが広がるため高い電導度を示したと考えられる。

また、同様にYの一部をイオン半径の異なる希土類元素Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Ybで置換した結晶化ガラスは、すべての系においてN5型単一相の結晶相が得られた。電導度は、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど高い値を示した。これは、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、伝導パスが広がるため、高い電導度を示したと考えられる。格子定数に関しては、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、*a*軸、*c*軸および単位格子体積のすべてが大きくなることがわかった。このことから、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、*a*軸、*c*軸は広がり、SiO₄四面体の12員環同士が離れ、その結果、電導パスが拡大することが考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Yの一

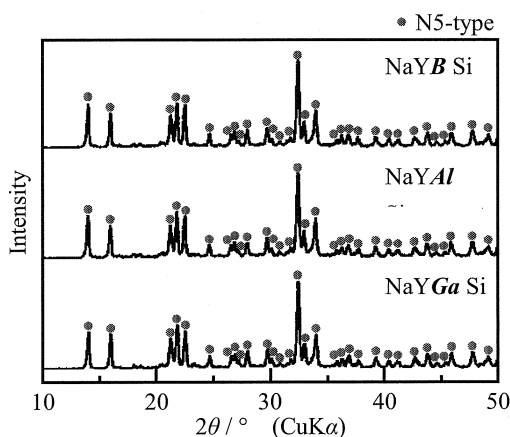


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of NaY(B,Al,Ga)Si glass-ceramics.

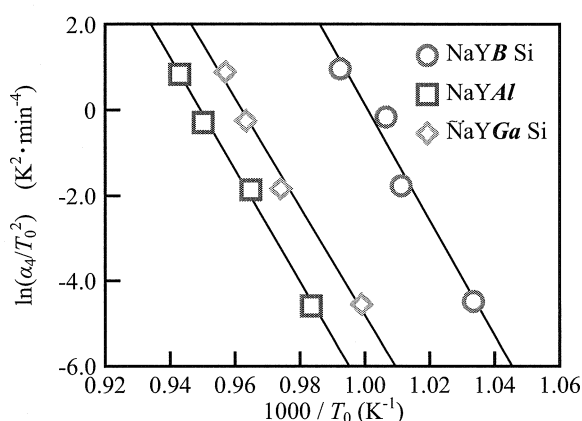


Fig. 2 Modified Kissinger plots for NaY(B,Al,Ga)Si glasses.

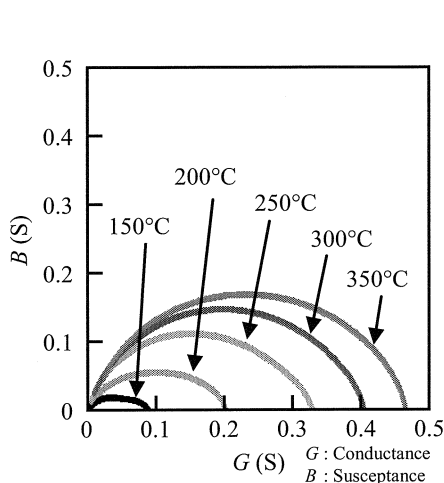


Fig. 3 Complex admittance diagrams of NaYBSi glass-ceramics.

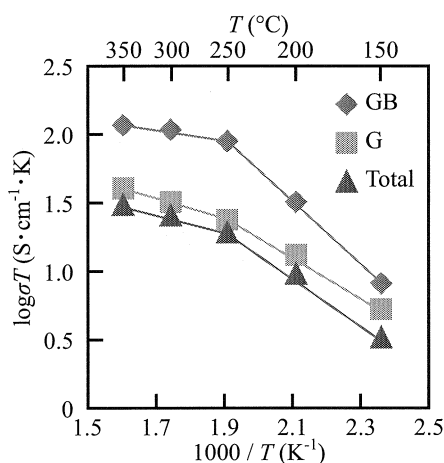


Fig. 4 Arrhenius plots of conductivities of grains (G), grain boundaries (GB) and total (Total) for NaYBSi glass-ceramics.

Table 1 Various properties of NaY(B,Al,Ga)Si glass-ceramics.

	NaYB Si	NaYAl Si	NaYGa Si
Conductivity at 300°C ($\times 10^{-2}$ S/cm)	4.32	4.11	3.08
Activation energy of crystal growth (kJ/mol)	410	392	382
Lattice constant (nm)	<i>a</i> - axis	2.2048	2.2075
	<i>c</i> - axis	1.2620	1.2628
	Volume	5.3131	5.3220
Grain size (μm)	3.8	4.4	4.9
Ionic radius (nm)	0.025	0.053	0.061

部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ大きくなっていることが分かった。よって、結晶粒の大きさが、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっていることが考えられる。Fig. 5 に各種 Si 置換・希土類置換元素のイオン半径における電導度 (300°C) の変化を示した。

3.2 N5 型結晶化ガラスの Na⁺伝導性に及ぼす結晶化温度・微構造の影響

構成元素である希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた系 (Y-P 系) は、結晶化温度 (核成長温度) が 900~1100°C の範囲すべてにおいて N5 型単一相の結晶相が得られた。900~1100°C で結晶化した Y-P 系結晶化ガラスの結晶化温度における電導度 (300°C) の変化を Fig. 6 に示した。この結果より、同じ N5 型の結晶相において、結晶化温度が低いほうが高い伝導性を示していることが分かった。これは、低温で結晶化することによって、試料のポーラス化・溶解などのリスクを下げ、試料形状が最適であったと考えられる。また、この結果より、微構造の影響を検討する際の結晶化温度を N5 型が生成する温度範囲の中で最も低い 900°C とした。

核生成時間を 6、25、50、100、150、200h (600°C) と変化させ、核成長時間を 5h (900°C) で結晶化した結晶化ガラスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核生成時間を変化させて結晶化した Y-P 系結晶化ガラスの核生成時間における電導度 (300°C) の変化を Fig. 7 に示した。この結果より、同じ N5 型の結晶相において、核生成時間が長くなるにつれて電導度が減少していることがわかった。特に、核生成時間が 25h 以上では急激に電導度が減少していることがわかった。また、詳細に解析していくと、核生成時間が長くなるにつれて、粒内 (G)、粒界 (GB) とともに減少しているが、粒界の変化が顕著で、粒内の電導度に比べ粒界の電導に大きく影響していることがわかった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核生成時

間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、それにともない、結晶粒の成長が妨げられるほど、緻密な結晶体になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少しているため、電導度が顕著に減少していると考えられる。

核生成時間を 6h (600°C) に固定して、核成長時間を 5、25、50、100、150、200h (900°C) でそれぞれ結晶化した結晶化ガラスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核成長時間を変化させて結晶化した Y-P 系結晶化ガラスの核成長時間における電導度 (300°C) の変化を Fig. 8 に示した。この結果より、同じ N5 型の結晶相において、核成長時間が長くなるにつれて電導度が増加していることがわかった。また、詳細に解析していくと、核成長時間が長くなるにつれて、粒内の電導度は増加し、粒界の電導度は減少しているが、粒内の電導に大きく影響していることがわかった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核成長時間が長いほど、結晶粒が大きく成長し、それにともない、粒内の電導度が増加していると考えられる。

3.3 Na₅FeSi₄O₁₂ 型結晶化ガラスの合成の検討

ガラスを作製する際に、これまで構成元素として用いた希土類元素の代わりに、希土類元素と同型の八面体構造を取ることができる Fe への置換を検討した。3.1 項の結果より、希土類元素のイオン半径が小さくなるにつれて電導度が減少していることから、希土類元素に比べてイオン半径が小さい Fe を用いることで、電導度の減少が予想される。そこで、構成元素である Si の SiO₄ 四面体の 12 員環構造に着目し、同じく 3.1 項の結果より、Si よりイオン半径の小さいホウ素 (B) で一部置換することによって電導度が向上するのではないかと考え、出発原料として Na₂CO₃、Fe₂O₃、H₃BO₃、SiO₂ を用いて実験を行った。Fig. 9 に B の添加量を変化させ、700°C で結晶化した Na_{5+x}Fe_{B_x}Si_{4-x}O₁₂ (x = 0~0.5) の結晶化ガラスの XRD パターン、Fig. 10 には、B の添加量を変化させ、600°C から 800°C でそれぞれ結晶化

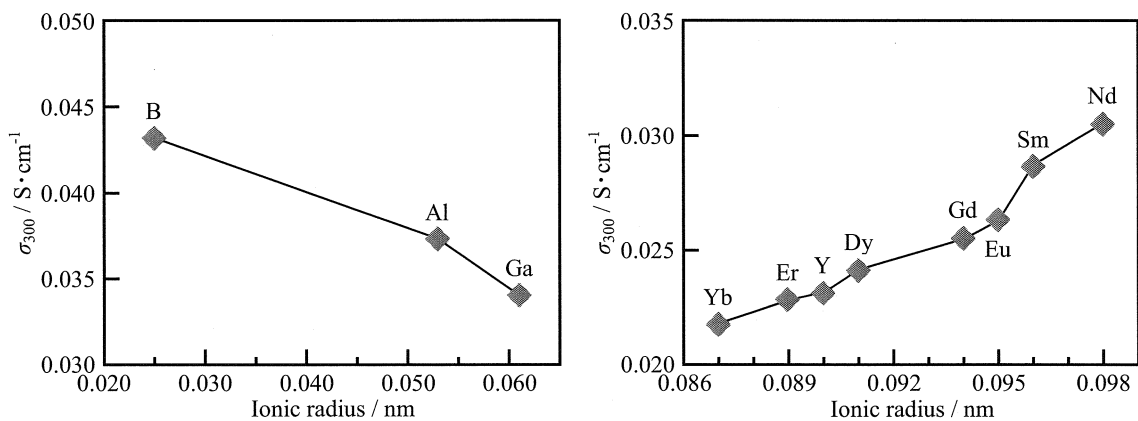


Fig. 5 Conductivity at 300°C of NaY(B,Al,Ga)Si and NaYRPSi glass-ceramics.

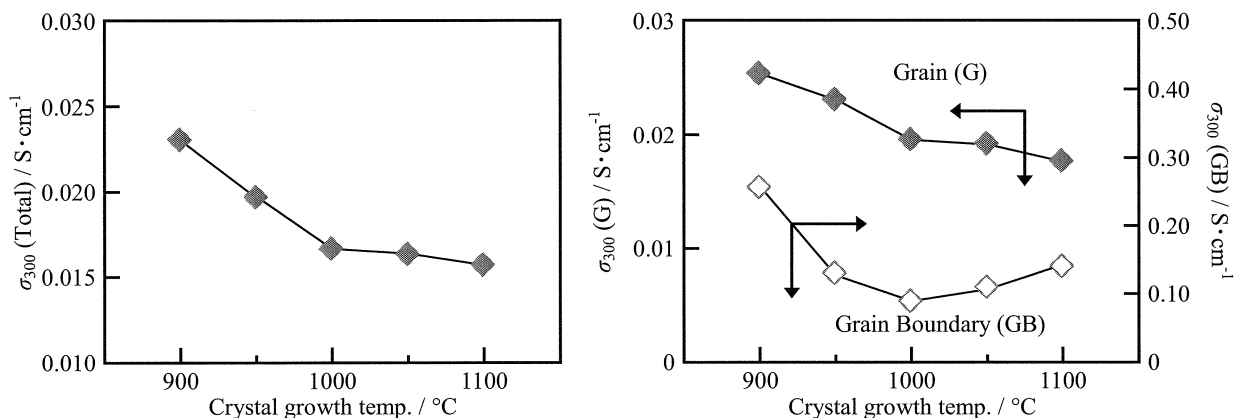


Fig. 6 Conductivity at 300°C of NaYPSi glass-ceramics.

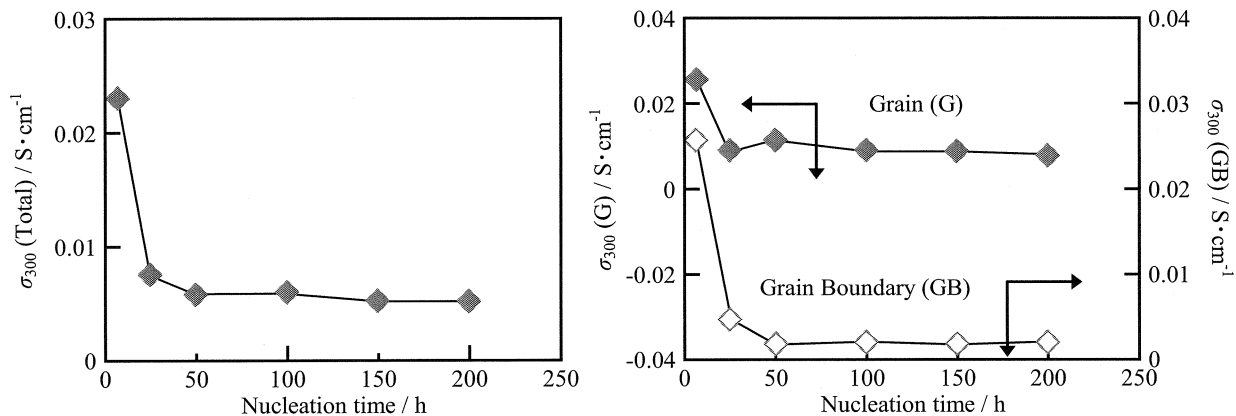


Fig. 7 Conductivity at 300°C of NaYPSi glass-ceramics.

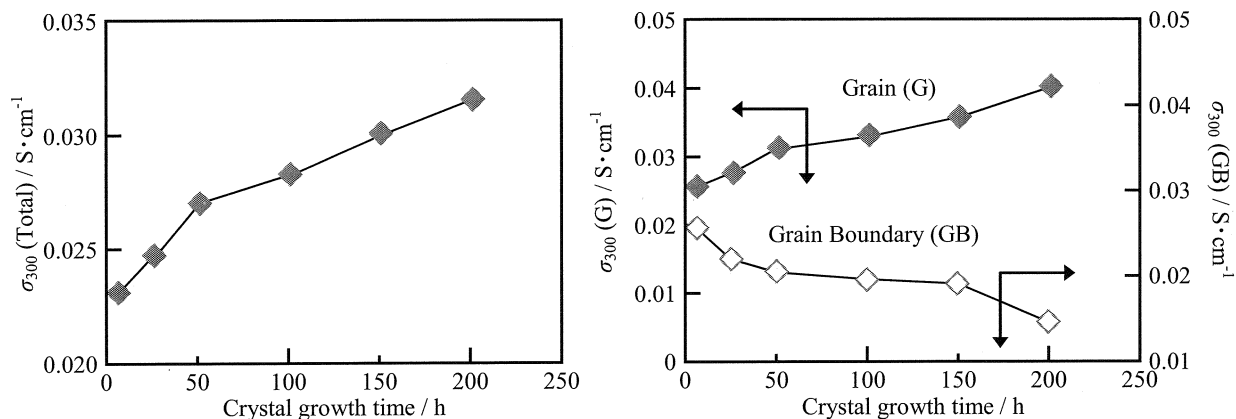


Fig. 8 Conductivity at 300°C of NaYPSi glass-ceramics.

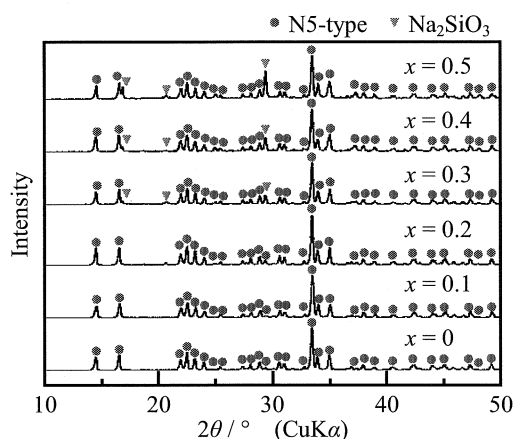


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ glass-ceramics crystallized at 700°C.

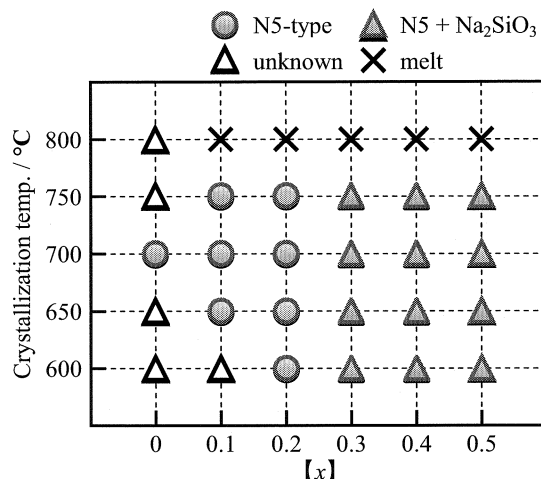


Fig. 10 The diagrams of crystalline phase of $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ glass-ceramics crystallized at 600~800°C.

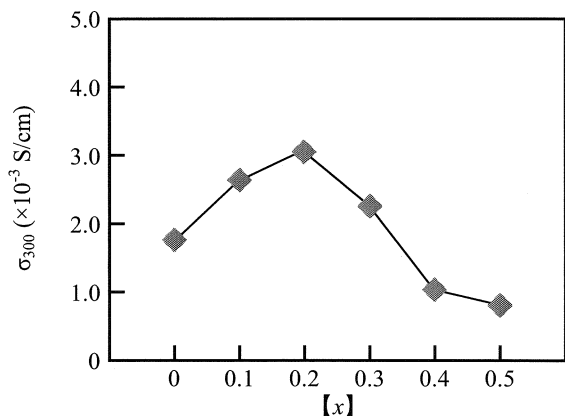


Fig. 11 Conductivity at 300°C of $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ glass-ceramics crystallized at 700°C.

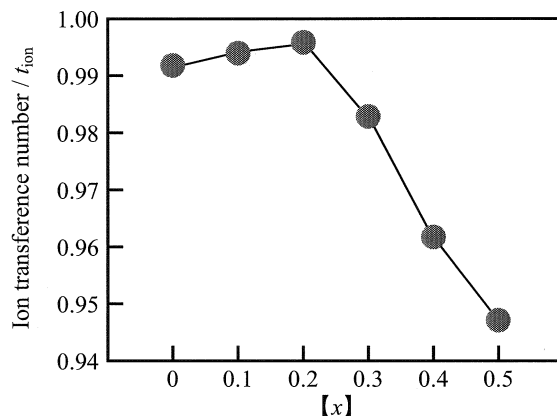


Fig. 12 Ion transference number of conductivity at 300°C of $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ glass-ceramics crystallized at 700°C.

させた結晶化ガラスの結晶相の変化を示した。Bの添加量が多くなるにしたがって、N5型の生成範囲が広がっていることがわかった。また、Bの添加量が $x = 0.3$ 以上では、N5型を主とする未知相との混合相であった。また、結晶化温度に関しても、Bを添加することによって、幅広い温度域での結晶化が可能であることがわかった。

Bの添加量を変化させ、700°Cで結晶化した $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0 \sim 0.5$) の結晶化ガラスの300°Cにおける電導度の変化を Fig. 11 に示した。この結果より、Bの添加量が多くなるにしたがって電導度は上昇し、混合相である Na_2SiO_3 が析出するにつれて電導度が減少していることがわかった。また、Fig. 12 にイオン輸率測定の結果を示した。Bの添加量が $x = 0.2$ まではイオン輸率がほぼ1であるが、 $x = 0.3$ 以上では混合相である Na_2SiO_3 が析出するにつれてイオン輸率が低下していることがわかった。

文 献

- (1) T. Okura, H. Monma and K. Yamashita : “ Na^+ Superionic Conducting Glass-Ceramics of Silicophosphates: Crystallization, Microstructure and Conduction Properties (Review)”, Phosphorus Research Bulletin, Vol. 20 111-118 (2006)
- (2) T. Okura, H. Monma and K. Yamashita : “ Na^+ -Fast Ionic Conducting Glass-Ceramics of Silicophosphates (Review)”, J. Electroceram., 24 [2] 83-90 (2010)

3-3 高特性蓄電デバイス開発のための高誘電率酸化物薄膜の創製

Development of novel dielectric oxide film for high performance capacitor devices

- ニオブアノード酸化皮膜の高誘電率化とその特性 -

小野 幸子, 檜垣千恵, 阿相英孝 (工学院大学, 応用化学科)

Sachiko Ono (Department of Applied Chemistry, Kogakuin University)

Abstract

The capacitance of the films formed in phosphoric acid with the addition of organic solvent such as ethylene glycol and ethanol was higher than that of the film formed in phosphoric acid likewise the addition of ammonium hydroxide. From impedance measurements, however, it became clear that the films formed in phosphoric acid with the addition of organic solvent were composed of electrical two layers. The outer layer resistances of the films formed in phosphoric acid with the addition of ethylene glycol and ethanol lowered to 1.3 and 0.8 Ωm^2 , respectively. It should be caused by organic species incorporation into the outer layer of the films. Moreover, the leakage current under certain applied voltage of these films was notably increased in the condition of light irradiation. This phenomenon is suggested to be derived from n-type semiconducting property. These results indicate that the semiconductivity of the anodic niobium oxide films is also enhanced by incorporation of organic species into the films as well as nitrogen doping.

キーワード：誘電特性, アノード酸化皮膜, ニオブ, 高静電容量
(Dielectric properties, Anodic oxide film, Niobium, High capacitance,)

1. 諸言

電解コンデンサ (キャパシタ) はセラミックコンデンサ等と比較し高容量であり, エレクトロニクスデバイスとして広く用いられている。電解コンデンサの誘電体材料にはバルブ金属であるアルミニウム(Al)やタンタル(Ta)のアノード酸化皮膜が用いられる。特に Ta アノード酸化皮膜は比誘電率が 20~25 と Al アノード酸化皮膜の 8~10 よりも高く, 温度及び周波数の変化に対し静電容量及びインピーダンスが安定であることから, 小型かつ高容量の Ta 電解コンデンサに用いられ, パソコンや携帯電話などの電子機器に多量に使用されている。しかし Ta は資源が希少で偏在するため原料価格が高く, 電子機器の普及に伴う Ta 電解コンデンサの需要の高まりと共に価格が高騰したため, 同属元素で埋蔵量が Ta の約 10 倍のニオブ(Nb)が Ta の代替材料として注目され^{1,2)}, Nb アノード酸化皮膜の誘電特性に関する研究が行われるようになった³⁻¹⁰⁾。同様に高い誘電率を持つ Ti の酸化皮膜に関しては, 皮膜が容易に結晶化し同時に欠陥が多量に生成するために実用化には課題が多い。

Nb アノード酸化皮膜はアモルファスの五酸化ニオブ(Nb_2O_5)であり, Al や Ta など他のバルブ金属と同様に電解液/酸化皮膜及び酸化皮膜/素地界面で成長し, 電解質アニオンが皮膜内に封入される。工業的に用いられるリン酸電解液の場合, リン酸イオン(PO_4^{3-})が皮膜表面から深さ約 50 %の位置まで混入

するが^{9,10)}, これらの電解質アニオンも皮膜の誘電特性に大きな影響を与えられ¹¹⁾。しかし, 皮膜の生成挙動の詳細や特性は Al の場合と比較して十分な検討は行われていない。Nb アノード酸化皮膜はバンドギャップが 3.4 eV のアモルファス半導体であり, Di Quarto らは, Nb アノード酸化皮膜の禁制帯に存在する電子は交流信号に即刻応答できず交流信号に応答できるエネルギーレベルも変化することから, 周波数に対し静電容量が変化すること (周波数依存性) を報告している⁸⁾。

これまでに当研究室では種々の電解液中で生成した Nb アノード酸化皮膜の誘電特性について検討し, リン酸または有機酸にアンモニア水を添加しアルカリ性とした電解液中で生成した皮膜(以降アンモニア水添加皮膜)の静電容量が無添加の電解液で生成した皮膜(以降単浴皮膜)と比較して顕著に増大することを報告した^{9,10,12-14)}。アンモニア水添加皮膜は抵抗の異なる電気的な二層構造を示し, 外層には窒素が表面から深さ約 70 %の位置まで混入する¹¹⁾。また窒素の混入により皮膜の半導体性が強められ (バンドギャップの低下), 室内光を照射することで静電容量や漏れ電流が増加した¹²⁾。一方, 窒素を含まないクエン酸単浴皮膜においても抵抗の異なる二層構造を示し¹²⁻¹⁴⁾, 窒素以外の特性制御因子の存在が示されたが, 二層構造の発現メカニズムや半導体性の違いは十分明らかになっていない。本研究では, 皮膜中に封入される有機溶媒成分に着目し, リン酸に有機溶媒を添加した電解液中で生成し

た皮膜の静電容量と光応答性から、皮膜の誘電性と半導体性に影響を与える因子を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 皮膜の誘電性に及ぼす電解液への有機溶媒添加の影響

試料には Nb 箔(純度 99.93%)を用い、フッ酸-硝酸混合溶液中に浸漬し化学研磨した。アノード酸化は、0.5, 1, 3, 5, 10, 15 vol %のエチレングリコール(EG)またはエタノールを添加した 0.1 mol dm^{-3} リン酸中(20 °C), 電流密度 10 Am^{-2} の定電流電解で行い、電圧が 60 V に到達後、30 分間電圧を保持した。生成した皮膜は、 150 g dm^{-3} アジピン酸ニアンモニウム中(室温), 遮光下, 交流電圧 50 mV, 周波数(f)120 mHz~1.2 MHz の範囲で周波数応答解析器(Compactstat)を用いてボード線図解析法によりインピーダンスを測定した。深さ方向に対する皮膜の組成を調べるため、アノード酸化後の試料を 1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム(50 °C)に任意の時間浸漬して化学溶解し、インピーダンス測定を行った。また生成した皮膜に含まれる深さ方向の元素分布をオージェ電子分光法(AES JAMP-9500F)により測定した。皮膜の破断面を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM JSM 6701F)により観察し、得られた膜厚と静電容量から誘電率を算出した。さらに皮膜の光応答性を評価するため、 0.1 mol dm^{-3} リン酸中(20 °C), 生成電圧の 75 %の電圧(45 V)を印加し、測定開始から 15 分間は遮光下で、その後 5 分間は室内光下(300 lx)で漏れ電流を測定した。

2.2 皮膜の半導体性に及ぼすアノード酸化時における光遮断の効果

前処理後の Nb 箔を、室内光下あるいは遮光下で 0.1 mol dm^{-3} リン酸またはアンモニア水を添加し pH10 に調整した 0.1 mol dm^{-3} リン酸中(20 °C), 電流密度 10 Am^{-2} で定電流電解し、電圧が 60 V に到達後、30 分間電圧保持をした。生成した皮膜はインピーダンス測定を行い、ボード線図解析及び静電容量と周波数の関係性を評価した。

3. 結果および考察

3-1 皮膜の誘電性に及ぼす電解液への有機溶媒添加の影響

窒素以外の皮膜の誘電性制御因子を明らかにするために、リン酸に EG を添加した電解液中で皮膜を生成した。図 1 に 0.1 mol dm^{-3} リン酸に 0.5~15 vol % の EG を添加した電解液で生成した皮膜のイ

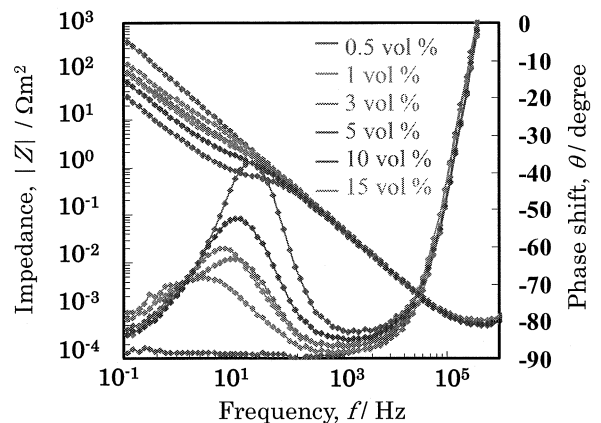


図 1 EG 添加量の異なるリン酸電解液で生成した皮膜のインピーダンスボード線図

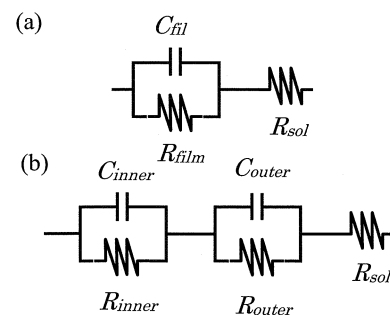


図 2 Nb アノード酸化皮膜の等価回路 (a) 一層構造 (b) 二層構造

ンピーダンスボード線図を示す。リン酸単浴皮膜の場合、周波数 10^{-1} - 10^4 Hz 付近までの領域では $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線の傾きがほぼ -1 となり、膜内の抵抗が一定である電気的一層構造を示す(図 2a)。またリン酸アンモニア水添加皮膜においては $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線が 10^3 - 10^5 Hz で変曲点を持ち、窒素の混入により抵抗が半導体領域 ($3.4 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ m}^2$) まで減少した外層と、高抵抗の内層からなる電気的な二層構造を示す(図 2b)^{12,13}。一方電解液に EG を添加して生成した皮膜の場合、0.5 vol % のときには一層構造を示したが、1 vol % 以上の領域においては抵抗の異なる電気的な二層構造を形成した。これはアンモニア水添加皮膜やクエン酸単浴皮膜と同様に、アノード酸化中に電解液中で解離した EG 成分が皮膜内に混入したためと考えられる。また $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線の変曲点はアンモニア水添加皮膜よりも低周波数領域 (10^{-1} - 10^2 Hz) にシフトした。

図 3 に 120 Hz における皮膜の外層抵抗と静電容量、及び EG 添加量の関係性を示す。5 vol % の EG を添加した皮膜の場合、外層抵抗は $0.4 \text{ } \Omega \text{ m}^2$ となった。また外層抵抗は EG 濃度 5 vol % のときに最も低い値を示し、さらに高濃度になるにつれ上昇した。

図 4 に 5 vol % の EG を添加した皮膜の深さ方向元素分布を示す。皮膜中には表面側からリンが混入

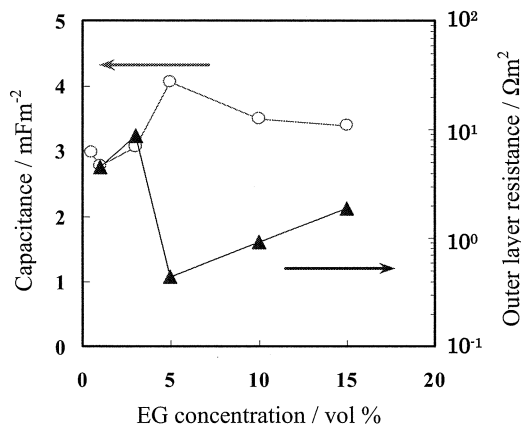


図3 120 Hzにおける皮膜の静電容量と外層抵抗に及ぼすEG添加量の影響

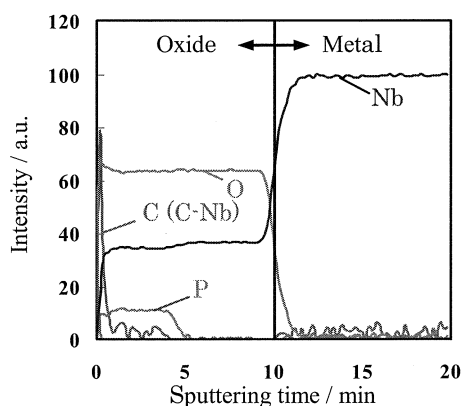


図4 5 vol % のEGを添加して生成した皮膜の深さ方向元素分布

しており、Nb と結合した炭化物も同時に含まれていることがわかった。アンモニア水添加皮膜中に封入された窒素はNb-Nとして存在するため^{13,17}、電解液にEGを添加した場合にはNb-Cとして存在する炭化物が皮膜の半導体性を強めたと考えられる。電解液に5及び10 vol %のEGを添加した皮膜では、5 vol %のEGを添加した皮膜において炭化物が多く含まれたため、最も半導体性が強く示されたと考えられる。また静電容量はEG濃度5 vol %のときに4.1 mFm⁻²と最も高い値を示し、その後はEG濃度の上昇と共に減少した。

5 vol % のEGを添加した皮膜の破断面像及び各濃度における膜厚と比誘電率の関係を図5、6に示す。電気的な二層構造をもつ1 vol %以上の領域においては膜厚が155-160 nmとなり、無添加よりやや厚いが濃度依存性は低いいため比誘電率は静電容量と同様の濃度依存性を示した。

リン酸に5 vol %のEGを添加して生成した皮膜の二層構造の酸化物の性質を調べるために、皮膜を化学溶解したときのインピーダンス及び耐圧を測定した。図7に、電解液に5 vol %のEGを添加して生成した皮膜を任意の時間化学溶解した後のインピーダ

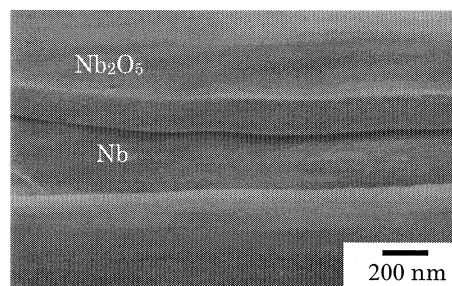


図5 5 vol % EGを添加したリン酸電解液で生成した皮膜の破断面 SEM 像

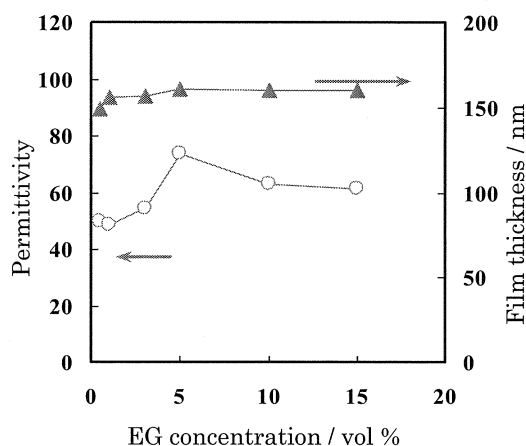


図6 EG濃度を変えて生成した皮膜の誘電率及び膜厚

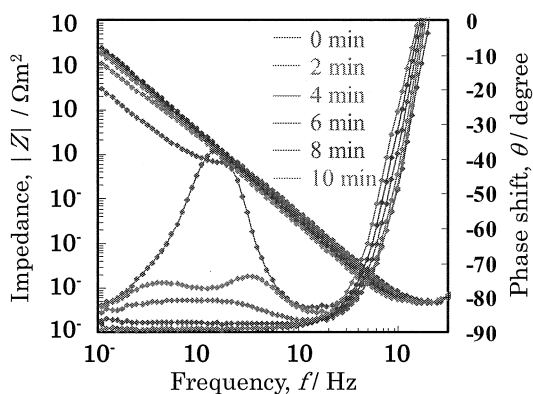


図7 5 vol %のEGを添加した皮膜を化学溶解したときのインピーダンスボード線図

ンスボード線図を示す。溶解6分までは周波数10⁰ Hz-10² Hzの範囲でlog |Z| vs. log f曲線に変曲点が見られ、溶解8分で一層構造となった。よって、溶解8分で外層がほぼ溶解したと考えられる。図8に電解液に5 vol %のEGを添加して生成した皮膜に対し

化学溶解を8分行ったときのリンおよび炭化物由来の炭素混入量を示す。化学溶解前の皮膜と比較して、化学溶解を8分行ったインピーダンスボード線図から一層構造と示された皮膜では、溶解に伴いリン及び炭化物の混入量が減少した。炭化物混入量の違いにより皮膜の特性が変化することが示唆されたため、8分間の化学溶解により一層構造を示したのは炭化物混入量の減少が影響を与えたと考えられる。

次に、リン酸に5 vol %EGまたは3 vol %エタノールを添加した電解液中で生成した皮膜の光応答性

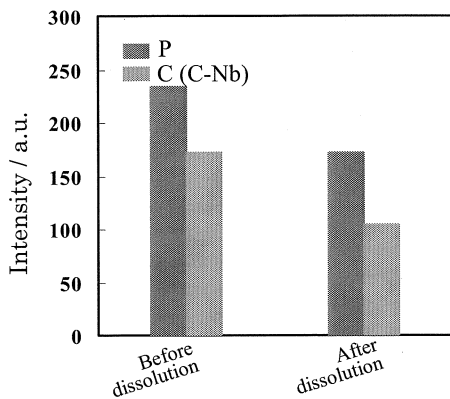


図8 5 vol %のEGを添加した皮膜の化学溶解後の電解質混入量

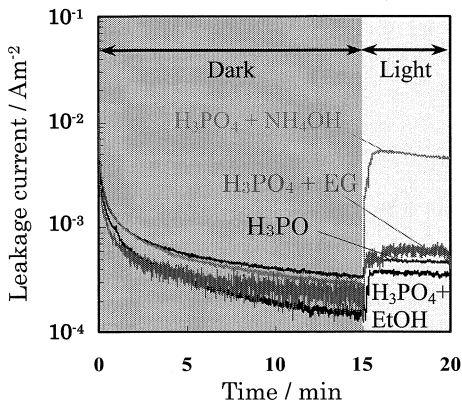


図9 皮膜の漏れ電流と光応答性に及ぼす電解液種の影響

を調べた。図9に漏れ電流ならびに光応答性に及ぼす電解液種の影響を示す。遮光下での最終電流値は、エタノール添加皮膜<EG添加皮膜<アンモニア水添加皮膜<リン酸単浴皮膜の順で高かった。またリン酸に3 vol %のエタノールを添加した場合にも外層抵抗が $0.4 \Omega m^2$ である二層構造を形成し、EG及びエタノール添加皮膜の漏れ電流測定時に光を照射した場合には漏れ電流がそれぞれ3.1倍、2.8倍増加した(表1)。酸化チタンでは、窒素や炭素を酸化物中にドーピングさせることでドーパントが格子酸素の一部と

置換してTi-NまたはTi-Cとして存在し、禁制帯中に不純物準位を形成するためバンドギャップが低下し、可視光領域で高い光応答性を示す^{15,16}。その際、Ti-N結合はXPS測定においてN1sの296 eVに検出されるが¹⁸、Nbのアンモニア添加皮膜においてもNb-N結合と考えられる296 eVにスペクトルが検出された。またNbアノード酸化皮膜の光電流を測定したところ、リン酸単浴皮膜のバンドギャップは3.4 eVであったのに対し窒素の混入したアンモニア水添加皮膜では3.0 eVとなり、単浴皮膜より0.4 eV低下する¹³。さらにNbアノード酸化皮膜はn型半導体特性をもち、可視光を照射すると光電流が流れ、漏れ電流が上昇する。リン酸単浴皮膜に室内光を照射すると漏れ電流の増加度が1.3倍であるのに対し、アンモニア水添加皮膜においては皮膜外層部への窒素の封入によりバンドギャップが低下することで漏れ電流の光応答性が12.4倍と顕著に高くなる¹³。

表1 光照射による漏れ電流の増加度

Electrolyte	Increase rate
H ₃ PO ₄	1.3
H ₃ PO ₄ + NH ₄ OH	12.4
H ₃ PO ₄ + EG	3.1
H ₃ PO ₄ + EtOH	2.8

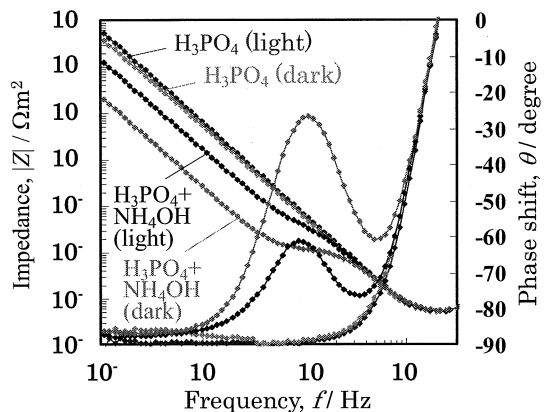


図10 光を遮断して生成した皮膜のインピーダンスボード線図

よって電解液への有機溶媒添加による二層構造の形成及び漏れ電流測定時の光応答性は、有機物が皮膜内に混入することでアンモニア水添加皮膜における窒素混入と同様の働きをし、Nb₂O₅のバンドギャップが低下するためと考えられる。酸化チタンにおいては酸化物に窒素あるいは炭素をドーピングすることで、バンドギャップが3.2 eVから2.2 eV、2.9 eVとなり、窒素をドーピングさせたときに最もバンドギャップが低下する¹⁹。したがって有機溶媒添加皮膜の外層抵抗がアンモニア水添加皮膜と比較して高いの

は、有機溶媒添加皮膜のバンドギャップの低下が小さいためと考えられる。

3-2 皮膜の半導体性に及ぼすアノード酸化時における光遮断の効果

図 10 にアノード酸化時に光を遮断して生成したリン酸単浴皮膜及びアンモニア水添加皮膜のインピーダンスボード線図を示す。リン酸単浴皮膜生成時に光を遮断した場合には、周波数 10^{-1} - 10^1 Hz の領域でボード線図の $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線及び位相差に若

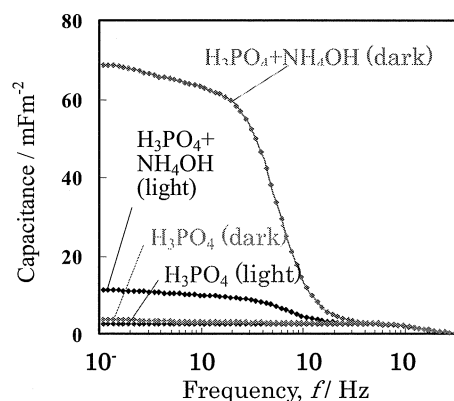


図 11 静電容量の周波数依存性に及ぼす光遮断の影響

干の変曲点が見られた。一方アンモニア水添加皮膜においては、光を遮断することにより $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線が下方向にシフトし、抵抗成分の減少すなわち容量成分の増加が顕著に見られ、同時に位相差も著しく変化した。また 120 Hz におけるアンモニア水添加皮膜の静電容量は、室内光下で生成した場合には 12.7 mFm^{-2} であるのに対し、遮光下においては 49.9 mFm^{-2} となり約 4 倍高くなった。

図 11 に光を遮断して生成した皮膜の静電容量に対する周波数依存性を示す。光を遮断して生成したリン酸単浴皮膜及びアンモニア水添加皮膜において静電容量が周波数の減少と共に増加した。室内光下で生成した皮膜のインピーダンス測定時に光を照射すると、不純物準位に存在する電子が光照射によって励起され、遮光下で測定した場合と比べ静電容量が増加する^{13,17)}。光を遮断して生成した皮膜では、室内光下で生成した皮膜と比べ外層抵抗の減少が見られ、バンドギャップが低下し半導体性が強く発現したと考えられるが、今後は光電流を評価し、光応答性に関して詳細に検討する必要がある。

以上の結果より、皮膜内への有機物の混入や皮膜生成時の光の影響により酸化皮膜のバンドギャップが低下し、静電容量の上昇や光応答性がより顕著になることが明らかになった。

4. 結論

Nb アノード酸化皮膜の静電容量は、電解液へのアンモニア添加による窒素の封入で顕著に増加し Ta アノード酸化皮膜よりはるかに高い値を示した。さらに、窒素以外の因子による Nb アノード酸化皮膜の誘電性と半導体性を検討した結果、リン酸に有機溶媒を添加して生成した皮膜は、皮膜内への有機物の混入により抵抗の異なる電気的な二層構造を形成し、電流や特性の変化に対して高い光応答性を示した。これらの結果から、従来の Ta 電解コンデンサに変わる高い誘電率を持つ Nb 誘電体皮膜の生成と、窒素や炭素種の酸化皮膜中への封入によって、半導体層/誘電体層の接合構造を持ち特異な特性を示す酸化薄膜が得られることが明らかになった。また、アンモニア水添加皮膜生成時に光を遮断することで、外層抵抗値の減少及び静電容量の顕著な増大が起こり、強い半導体性が示された。これらの皮膜の光応答性を利用すれば、新たな光機能材料としての応用展開も期待できる。

文 献

- (1) T. Okabe; *Met. Technol.*, **72**, 202 (2002)
- (2) 南博志: 金属資源レポート, 538, 51 (2007)
- (3) R. E. Pawel, J. J. Campbell: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1230 (1964)
- (4) N. Schwartz, M. Gresh, S. Karlik: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 750 (1961).
- (5) H. Asoh, H. Odate, S. Ono: *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 952 (2004)
- (6) H. Habazaki, K. Shimizu: *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 51 (2006)
- (7) K. Nagahara, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Matsumoto, K. Takayama, Y. Oda: *Electrochim. Acta*, **52**, 2134 (2007).
- (8) F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri: *Electrochim. Acta*, **35**, 99 (1990)
- (9) 倉持健, 阿相英孝, 望月隆, 小野幸子: 表面技術, **55**, 968 (2004)
- (10) S. Ono, K. Kuramochi, H. Asoh: *Corros. Sci.*, **51**, 1513 (2009)
- (11) S. Ono, F. Mizutani, M. Ue, N. Masuko: in *Corrosion and Corrosion Protection/2001*, PV 2001-22, p. 1129, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2001)
- (12) 西村和子, 板谷浩丘, 長原和宏, 阿相英孝, 小野幸子: 表面技術, **60**, 195 (2009)
- (13) 西村和子: 工学院大学修士論文 (2009)
- (14) 板谷浩丘: 工学院大学修士論文 (2007)
- (15) T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku, R. Inaba: *Catalysis Letters*, **98**, 255 (2004)
- (16) S. U. M. Khan, M. A. Shahry, W. B. Ingler Jr.: *Science*, **297**, 2243 (2002)
- (17) 堀真雄; 工学院大学修士論文 (2010)
- (18) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga: *Science* **293**, 269 (2001)
- (19) M.S. Wong, W. C. Chu, D. S. Sun, H. S. Huang, J. H. Chen, P. J. Tsai, N. T. Lin, M. S. Yu, S. F. Hsu, S. L. Wang, H. H. Chang: *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**, 6111 (2006)

長本 英俊 (工学院大学, 環境エネルギー化学科)

Hidetoshi Nagamoto

(Department of Environmental and Energy Chemistry, Kogakuin University)

Abstract:

Perovskite-type oxides, $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (BSCF) was applied to the air electrode of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Electrode process was analyzed by the measurements of oxygen diffusion fluxes through porous BSCF disks and AC impedance. It was suggested that oxygen diffusion in the electrode pores and/or oxygen surface diffusion over the electrode surface.

キーワード: 燃料電池, 固体電解質, 中温作動, 表面拡散, 微構造

(Fuel Cells, Solid Electrolyte, Intermediate-Temperature, Surface Diffusion, Microstructure)

1. 緒言

シェールガスの産出により、化石燃料の枯渇問題は一服した感があるが、次世代にとっては依然大きな問題である。総合熱効率の高い燃料電池は、従来の発電方式に比べて大きな期待をもたらす。中でも固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cells) は高温作動のため高効率であるが、高温で安定な材料を用いるためコストが高くなる。現在作動温度の低温化やナノ SOFC の構築により対応が検討されている。

我々は作動温度の低温化に伴う電極性能の低下を抑制する研究を目的に、燃料極および空気極の検討を行っている。空気極では電極材料として Co や Fe を B サイトに持つペロブスカイト型複合酸化物 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (BSCF)⁽¹⁾ を用いて、電極抵抗と酸素拡散(気相拡散、体積拡散と表面(粒界)拡散)について検討を行った。ここでは、電極の速度過程の解析とこれらの物質移動過程についての検討結果を報告する。

2. 空気極での物質移動過程

空気極での速度過程に課する研究は、古くは Pizzini の研究(1976)⁽²⁾ があるが、その価値は現在に至るまで損なわれてはいない。作動温度の低温化を目指す場合、電荷移動過程の活性化エネルギーが大きいためまず考慮しなければならない。

通常の固体触媒反応の場合、物質移動過程と化学反応過程の二つの速度過程から成り立っている。それらの過程の活性化エネルギーの値は、前者が後者のほぼ 1 割程度であることが知られてい

る。ところが、SOFC の電極過程では、同程度の大きさを有している。これは、電極の触媒特性を向上させるのみでは解決にならないことを意味している。

Fig. 1 は Pizzini による酸素の物質移動の概略図である。

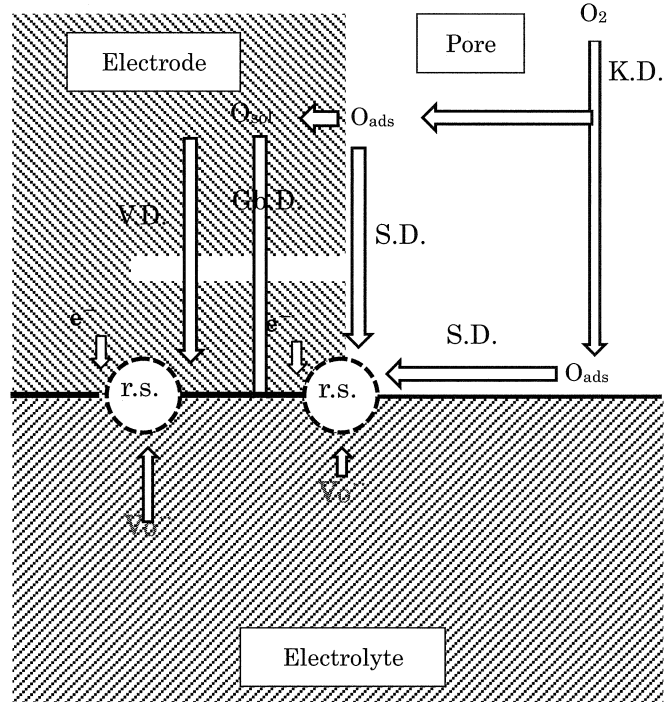
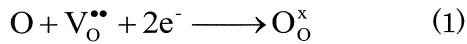


Fig. 1 Mass transfer process of oxygen at cathode. V_o : oxygen vacancy, r.s.: reaction site, K.D.: Knudsen diffusion, S.D.: surface diffusion, Gb.D.: grain-boundary diffusion, V.D.: volumetric diffusion

酸素分子は多孔質電極の細孔を拡散した後、電極ないしは固体電解質上で解離吸着した酸素が反応サイト(Triple phase boundary, 三相界面)まで拡散し、反応するというものである。



細孔の中の拡散は、気相中の分子拡散もしくは、Knudsen 拡散と、電極の表面を移動する表面拡散、電極材料の中を移動する体積拡散に分類される。

電極を構成している酸化物粒子のサイズがサブミクロンのため、気相中の拡散は Knudsen 拡散が支配的になる。その拡散係数は次式で与えられる。

$$D_K = 3.067r_e \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (2)$$

ここで、 r_e は細孔径[m]、 T は絶対温度[K]、 M_A は拡散分子のモル質量[kg/mol]である。

気相中の拡散と細孔表面の表面拡散が、細孔中での酸素分子の物質移動過程となり、解離吸着した酸素原子は表面拡散、粒界拡散、または体積拡散によって反応サイトに移動する。

この研究では、空気極の厚さが大きいため細孔内に着目し、Knudsen 拡散のフラックス J_K と表面拡散のフラックス J_S を分離することを考えた。

細孔率 ϵ 、屈曲率 τ の電極の厚み方向の拡散フラックスを N [mol m⁻² s⁻¹] とすると、2つの拡散フラックスの和となる。

$$\begin{aligned} N &= J_K + J_S \\ J_K &= -\frac{\epsilon}{\tau} D_K \frac{\partial C_G}{\partial x} \\ J_S &= -\frac{\epsilon}{\tau} D_S \frac{\partial C_G}{\partial x} \end{aligned} \quad (3)$$

二つのフラックスの分離には、酸素と同程度の大きさで吸着力の小さい不活性ガスアルゴンを用いて、その Knudsen 拡散係数 D_K から酸素の Knudsen 拡散係数を推算する方法を用いた。但し、式(3)の表面拡散係数 D_S には、吸着 Henry 定数と細孔径が含まれている。

2. 実験

2-1 空気極の作製 ペロブスカイト型複合酸化物 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)の組成として BSCF4682、BSCF5582、BSCF6482、BSCF7382 の4種類を選択した。数字は各金属イオンの比率を示すもので、BSCF4682は $x=0.6$ 、 $y=0.2$ を示す。

酢酸バリウム $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (関東化学株)、酢酸ストロンチウム 0.5 水和物 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (関東化学株)、酢酸コバルト(II)四水和物 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株)、硝酸鉄(III)水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株)の必要量を量りとり、適量の蒸留水に溶解した。次にシュウ酸アンモニウム一水和物 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (関東化学株)を沈殿剤として用いて共沈させた。沈殿物を乾燥後乳鉢で搗ったのち、450°C、750°Cおよび850°Cで熱処理、固相反応を行った。結晶性について XRD 測定を行ったが、その際には最終の熱処理を1050°Cで行った。

2-2 導電率測定 上で得た電極材料粉末約1.15 gを1.5 t/cm²で一軸加圧成形し、950°Cおよび1050°Cで焼成した。これにPtペーストとPt線を用い、周波数を1kHzとして300°Cから800°Cまで50°Cきざみで交流4端子法により導電率を測定した。相対密度が導電率に影響するので、焼結体の嵩密度を測定した。

2-3 空気極過電圧の測定 厚み2mmのYSZ板を固体電解質板として用い、半電池を作成した。空気極を作用極とし、Ptペースト電極を対極、作用極と同じYSZ面に参照極をPtペーストで焼付けた。空気極は、簡易ドクターブレード法で厚みが約150μm、大きさがおよそ4mm×6mmとなるよう、電極材料とバインダーを混合したスラリーを用いて作製した。それぞれの電極は最終的に900°Cで焼付けた。

測定は、定電圧電源とデジタルストレージオシロスコープを用い、Current Interruption法により、空気中で500°Cから800°Cまで50°C刻みで行った。

2-4 空気極の交流インピーダンス測定 周波数応答アナライザーにNF回路ブロック社製のFRA-5020とポテンショスタット(東方技研2000)を用い、周波数10mHzから20kHzの10mVp-pを引火して測定した。空気中、測定温度を500°C、600°C、700°C、800°Cとした。

2-5 酸素透過速度測定 各電極材料の粉末1.15gを用い、13mm径の錠剤成型器でディスク状に一軸加圧成型し、最終的に1050°Cで焼結した。嵩密度と真密度から細孔率を求めた。

電極材料のディスクをステンレス製のWilke型透過装置に取り付け、上流に組成1:1のN₂-O₂混合ガスを流し、下流側に純N₂ガスを流して透過酸素の透過速度をガスクロで測定した。測定温度は、25°C、100°C、150°Cとした。

同様にアルゴンの透過速度を、酸素の代わりにア

ルゴンを用いることによって測定した。

これらの結果から、酸素およびアルゴンの見かけの拡散係数を求めた。前述のように、細孔の気相中の拡散は Knudsen であるので、アルゴンの Knudsen 拡散係数に分子量の補正をして酸素の見かけの Knudsen 拡散係数とした。酸素の表面拡散係数は、酸素の見かけの拡散係数から推算した酸素の Knudsen 拡散係数を差し引いて求めた。

3. 結果および考察

3-1 BSCF の導電率 高密度と理論密度から求めた BSCF の相対密度を表 1. に示す。導電率の温度依存性を図 2. に示す。BSCF4682 と BSCF5582 は 400°C 以下では半導体的挙動を示すが、最大導電率を経た後の高温領域では金属的挙動を示した。これらに対して、BSCF6482 および BSCF7382 は測定温度範囲ですべて半導体的挙動を示した。

表 1. 焼結体の相対密度

試料	4682	5582	6482	7382
相対密度	0.76	0.75	0.73	0.75
細孔率	0.24	0.25	0.27	0.25

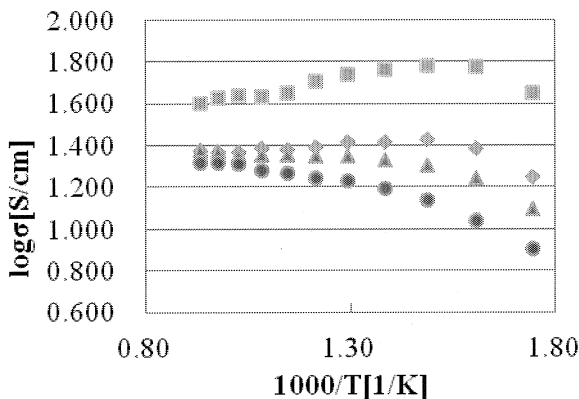


図 2. BSCF の導電率の温度依存性

◆: BSCF4682, ■: BSCF5582
▲: BSCF6482, ●: BSCF7382

3-2 空気極過電圧測定 BSCF4682 の過電圧を測定した後、それを電流密度で割った値、即ち電極抵抗を温度の関数として図 3. に示す。具体的な数値として、表 2. に 4 種類の試料の電極抵抗を示す。

電極抵抗の値は用いる固体電解質によってことなるが、YSZ を固体電解質とした本実験では比較的に高い電極抵抗となったといえよう。1 Ωcm² よりも小さい電極抵抗が実用的であるが、この実験で用いた BSCF の場合、700°C 以上で適用可能

ということになる。この温度での電極抵抗の大きさの順序は、

$$5582 > 7382 > 6482 > 4682$$

となり、BSCF4682 が最も高い性能となった。

BSCF4682 の電極抵抗の活性化エネルギーは 116 kJ/mol となり (表 3.)、BSCF5582 に次いで 2 番目に高い値であり、低温になるほど相対的に性能が落ちることが予想される。

表 2. 各温度における BSCF の電極抵抗値

温度 [°C]	電極抵抗 R_{el} [Ω cm ²]			
	4682	5582	6482	7382
500	37.5	119.7	41.5	—
550	14.1	30.4	8.88	15.2
600	6.07	9.77	8.57	9.36
650	2.44	5.39	3.14	2.70
700	0.90	2.41	1.35	1.92
750	0.47	1.31	0.65	0.71
800	0.27	0.48	0.41	0.69

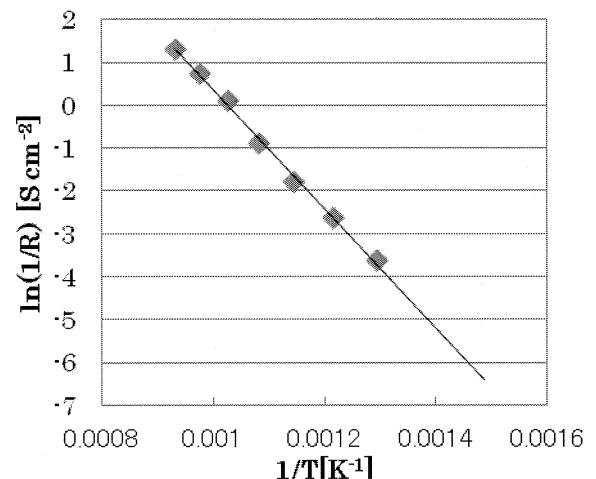


図 3. BSCF6482 の電極コンダクタンスの温度依存性

表 3. 電極コンダクタンスの活性化エネルギー

試料	4682	5582	6482	7382
E_a [kJ/mol]	116	120	104	99

3-3 酸素拡散係数 酸素透過速度測定に用いた BSCF ディスクの厚み、相対密度および格子定数 a を表 4. に示す。

表 4. BSCF ディスクの厚みと相対密度

試料	4682	5582	6482	7382
厚み [mm]	2.64	2.40	2.40	2.41
相対密度	0.76	0.84	0.78	0.87
a [Å]	3.999	3.983	4.025	4.039

酸素透過速度の測定から見かけの酸素拡散係数 $D_{app}(O_2)$ を次のように定義して、求めた。結果を表 5. に示す。同様にして求めた見かけのアルゴン拡散係数 $D_{app}(Ar)$ を表 6. に示し、これらを用いて求めた見かけの酸素表面拡散係数 $D_{s,app}(O_2)$ を表 7. に示す。式中、酸素とアルゴンの分子量を、それぞれ $M(O_2)$ 、 $M(Ar)$ と表した。

$$D_{app}(O_2) = \frac{\varepsilon}{\tau} (D_K(O_2) + D_s(O_2)) \quad (4)$$

$$D_{s,app}(O_2) = D_{app}(O_2) - \sqrt{\frac{M(Ar)}{M(O_2)}} D_{app}(Ar) \quad (5)$$

表 5. 見かけの酸素拡散係数

電極材料	$D_{app}(O_2) [\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}]$		
	25°C	100°C	150°C
BSCF			
4682	1.13	1.33	1.46
5582	2.18	2.34	2.04
6482	0.697	0.758	0.872
7382	0.568	0.578	0.627

表 6. 見かけのアルゴン拡散係数

電極材料	$D_{app}(Ar) [\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}]$		
	25°C	100°C	150°C
BSCF			
4682	0.932	1.08	1.20
5582	1.69	1.80	1.49
6482	0.592	0.672	0.749
7382	0.497	0.498	0.541

表 7. 見かけの酸素表面拡散係数

電極材料	$D_{s,app}(O_2) [\times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}]$		
	25°C	100°C	150°C
BSCF			
4682	0.89	1.23	1.19
5582	2.92	3.29	3.75
6482	0.36	0.07	0.35
7382	0.13	0.22	0.23

表 5. と表 7. を比較することにより、酸素の全拡散フラックスの内の表面拡散の寄与の割合が分かる。BSCF5582 の 18% を除くと、表面拡散の寄与は 8% から 4% であった。見かけの表面拡散係数には、前述のように気相中の濃度と吸着濃度との (線形) 関係を示す Henry 定数と細孔径を含む。従って、吸着酸素の濃度の高さの影響と吸着酸素の動きやすさの影響を分離することは、現段階ではできない。

見かけの酸素拡散係数の大きさの順序は次のよ

うになった。

$$5582 > 4682 > 6482 > 7382$$

また、見かけの酸素表面拡散係数の大きさの順序も同様となった。

3-2 で求めた電極抵抗から電極コンダクタンス σ_{el} の序列は、

$$4682 > 6482 > 7382 > 5582$$

となり、BSCF5582 を除けば、見かけの拡散係数の序列と一致する。

BSCF5582 以外の 4482、6482、7382 に関しては、立方晶の格子定数の大きさがイオン半径の異なる Ba (IR=1.61 Å) と Sr (IR=1.44 Å) の比に依存し、Ba の組成が大きいかほど格子定数が大きくなっている。しかし、5582 は 4682 と比べ Ba 組成が高いにもかかわらず、格子定数が小さくなっていた (表 4.)。従って実験結果の再現性の確認が必要であろう。このことがどのような影響を電極抵抗に及ぼしているかは定かでないが、このことから示唆されるのは、BSCF5582 の電極反応での触媒活性が低いことであろう。

3-4 交流インピーダンス測定 電極過程を構成している速度過程を検討するために、抵抗を測定した空気極を用いて、交流インピーダンスの測定を行った。測定結果の例を図 4. および図 5. に示す。

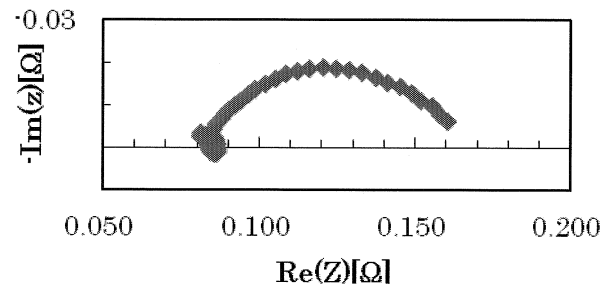


図 4. BSCF7382 空気極の 800°C における交流インピーダンス

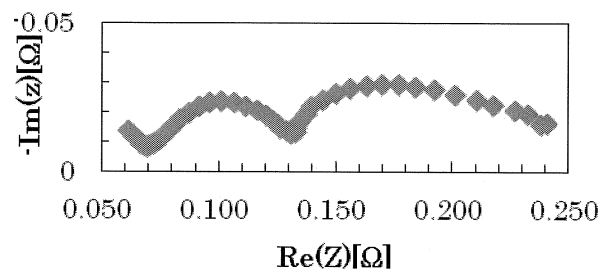


図 5. BSCF5582 空気極の 800°C における交流インピーダンス

BSCF5582 以外の空気極では、図 4.で見られるように半円ではないが測定周波数範囲 (10mHz ~20kHz) で1つの弧を示した。この弧は実軸上に中心を持つ1つの半円ではなく、多数の半円からなる曲線とみられる。この円弧を解析する必要があるが、空気極の電極過程を律速する速度過程は1つであるということができよう。低周波数から始まっているため、この弧が示す速度過程は物質移動過程と推論できる。この速度過程の遅さは弧が切断する実軸の長さ (抵抗値) で表され、その序列は以下のようになった。

$$4682 < 6482 < 7382$$

速度過程の速さの序列はこれと逆となり、前項で求めた拡散係数の大きさの序列と一致する。ただ、この拡散過程が、細孔内拡散なのか三相界面付近の酸素原子の表面拡散については明確でなく、更に検討の必要があろう。

一方 5582 の場合、2つの弧が得られた。通常この2つの弧は、低周波数領域の弧が物質移動過程によるものであり、高周波数領域の弧が電荷移動過程によるものと解釈され⁽³⁾、この場合にも当てはめることが可能かもしれない。前項で述べたように、5582 の場合電荷移動過程が遅いと推測されるので矛盾はない。しかしながら、図 5.は測定周波数 20kHz 以上で別の弧があること示唆しているようでもあり、必ずしも定かではない。

4. 結 言

ペロブスカイト型複合酸化物 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (BSCF)を用いて、600°Cから 800°Cの温度領域で空気極の速度過程について検討を行った。用いた組成の内、5582 を除いた 4682、6482、7382 の場合、酸素の細孔内物質移動が律速段階であることが交流インピーダンス測定から明らかとなった。細孔内物質移動では、気相内の Knudsen 拡散が支配的であるが、表面拡散の寄与も 4~8%あることが分かった。

文 献

- (1) Shao ZP, Haile SM. "A high performance cathode for the next generation solid-oxide fuel cells," *Nature*, **431**, 170-3 (2004).
- (2) Pizzini S., *Fast Ion Transport in Solids*, W. van Gool (ed.), p.461, North Holland (1973).
- (3) Armstrong RP, *Electrode Processes in Solid State Ionics*, M Kleitz, J Dupuy (ed.), p.261, D. Reidel (1976).

鷹野一朗 (工学院大学, 電気システム工学科)

Ichiro Takano (Department of electrical engineering, Kogakuin university)

Abstract

Biodegradable plastics can be used as conventional plastics, while on disposal they decompose to water and carbon dioxide by microorganisms existing in natural environment. Products using biodegradable plastics have recently been developed in many companies pursuing ecology. In this study, surface modification of biodegradable plastics was carried out by inert ion beams for improvement of mechanical properties such as hardness. In this method the hardness of ion-bombarded biodegradable plastics was improved on heat deterioration by electron beam evaporation, because the modified layer by ion irradiation intercepted radiant heat.

キーワード：生分解性樹脂, イオンビーム, 表面改質

Key words: Biodegradable plastics, Ion beam, Surface modification

1. はじめに

近年, エコマテリアル材料の開発にはめざましいものがあり, 様々な製品が開発されている。ここでは, 応用への課題を持つものの, 将来性が期待される生分解性プラスチックを取り上げ, 熱や紫外線に弱いという特徴を解決し, 生分解性基板上にエコマテリアルデバイスを形成することを大きな目標としている。エコマテリアルデバイスには, 酸化チタン系材料を予定しているが, できる限り低温で形成することが条件となるため, イオンビームアシスト法を用いた低温形成法も重要なテーマの一つである。本テーマでは以上のように, 生分解性プラスチック上に環境材料を形成し, 総合的なエコマテリアルデバイスの作製を目標としている。

多種多様なプラスチック製品は, 私たちの生活において欠かせないものとなっており, さらに軽量である程度の強度を持ち加工が容易であることから, 自動車産業のような先端分野では金属の代替品としても用いられている。また, 高機能化技術の発達とともに, 化学的, 電氣的に優れた特徴を持つ多くの製品も開発されている。一方, これらの製品のリサイクルに目を転じると, 埋め立てと焼却が約75%を占めていており, リサイクルされているものは10%ほどしかない¹⁾²⁾。一般のプラスチックは安定性ゆえに処理する際に土壌に埋めても分解されることは極めて難しく, 逆に土の中に残り汚染源となってしまう。また, 焼却する際には高カロリーを発生するため, 焼却炉を傷め有害物質を発生するなど

処理しにくい物質である。近年では, 漁業用の釣り糸や網などに使用されているプラスチックが海洋に投棄され, そのまま海洋に漂って海中に生息する動物に影響を与えていることが問題視されている。このような状況下で, 環境にやさしい植物由来の生分解性プラスチックが注目されている。生分解プラスチックは石油ではなく澱粉で作られることから, 使用後は自然界の土の中や水中に存在する微生物の働きによって, 環境に悪影響を与えない低分子化合物に分解され, 最終的に水や二酸化炭素などの無機物に分解される。また, 製造各社とも使用中の機能を高めるため技術開発を盛んに行っており, その用途は包装分野, 医療分野, 漁業分野など多岐にわたってきているが, いずれも「分解されない」という従来のプラスチックの利点をあえて放棄した素材とすることができる。一般的な生分解性プラスチックの主な利点をまとめると以下ようになる。

- ・バイオマス起源の素材を利用することで地球温暖化対策になる。
 - ・植物が大気中の CO₂ を固定して生成した物質を使っているため, それを燃焼廃棄しても CO₂ 収支はゼロとなる。
 - ・廃棄物の処理が軽易であり, 埋め立て処分が可能である。
 - ・焼却する場合, 燃焼熱が低い上, ダイオキシシンが発生しない。
- 一方, 問題点としては,
- ・高価である。
 - ・耐久性, 機能性で劣る場合がある。

- ・使い捨てを前提にしたものであるため、リサイクルやリユースに向かない。
- ・我々の生活する環境に耐えられず、使用中あるいは保管中に分解が進み、使用不能となる可能性がある。

などが挙げられる¹²⁾。特に本テーマでは、生分解性プラスチックを基板として用いた場合の耐久性の改善を目標としている。

生分解性プラスチックは、大きく分けてポリ乳酸(PLA)とポリグリコール酸(PGA)の2種類になる。図1に構造式を示す。

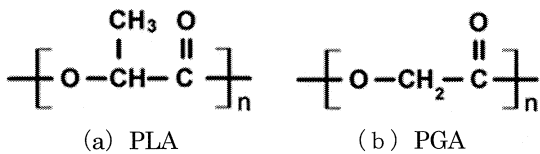


図1 代表的な生分解性プラスチックの構造

PLA(poly-lactic acid)は、トウモロコシ、イモ類、ビート、サトウキビなどの植物から取り出したでんぷんを発酵することによって得られるL-乳酸をモノマーとして重合させて合成するポリマーである。発酵直後の乳酸には、L-体とD-体の二つの光学異性体があるが、L-体といわれる立体分子構造の乳酸から得られるポリマーが優れた特性を示すため、L-乳酸が合成原料になる。特徴としては、主に堆肥中の微生物によって分解され、剛性および引っ張り強度が高い、透明性が高い、耐熱性と耐衝撃性が低いことである。主な用途は、農業用のシートなどに使われており、農業用では、石油系のエンジニアリングプラスチックや植物由来の繊維「ケナフ」などを複合化させて、デメリット面である耐熱性と耐衝撃性を向上させようという取り組みが活発化している。そのため、ノートパソコン、AV機器、携帯電話機の筐体、さらには自動車部品に使う動きが企業間で見られる。

PGA(Polyglycolic acid)は、グリコール酸を出発物質とし、縮合重合または開環重合により生成されるもっとも単純な鎖状脂肪族のポリエステルである。特徴としては強靱である、易加水分解性、ガスバリア性が高いが、工業的生産が難しい面もある。用途としては易加水分解性があるため、主に医療用の縫合糸に使われる。PGA製吸収性縫合糸の研究によると、素材の強度は2週間で半減し、4週間でほぼ100%失われる。糸が完全に生体に取り込まれるには、4ないしは6ヶ月の期間である。工業的生産が難しいとされてきたが、近年工業的な生産技術開発に成功するなど、今後の用途拡大が期待される素材である。

一方、プラスチックやゴム製品の表面処理技術と

しては、大気圧プラズマなどを用いた方法が用いられている。そこで著者らは、生分解性プラスチックに対しても物理的な処理を施し、表面に極薄い炭化層を作製することで耐久性の改善を試みてきた。特に本テーマでは、プラズマを用いずイオンエネルギーの揃ったイオンビームを用いることで炭化層の精密な生成を行った。炭化層はイオンビーム照射によってPGAの分子構造が破壊されることで形成される自体炭化層であり、ダイヤモンドとグラファイトの中間として位置するダイヤモンドライクカーボン(DLC: Diamond-like carbon)に近い構造となる。DLCは、ハードディスクなどの保護膜としても使われており、緻密で平滑性に優れ、耐久性も併せ持つため、生分解性プラスチック基板保護膜としては好適の材料である。

本中間報告では、Ar⁺イオンによってビーム照射された生分解性プラスチックの機械的な変化、および同基板上に真空蒸着法で形成したTi, Cu金属膜の機械的特性について述べる。

2. 評価及び実験方法

2-1 成膜装置

イオンビーム照射装置の概略図を図2に示す。本体はチャンバーとイオン源から構成されており、チャンバー内上部に試料ホルダー、下部に電子ビーム蒸着装置が配置されている。イオン源プラズマ室に導入したArガスはタングステンフィラメントを陰極、プラズマ室外壁を陽極として、低電圧で陰極より引き出された熱電子により電離され、マルチアパーチャー電極によってイオンビームとして放出される。イオン照射は非熱平衡状態での現象であるため、基板に与える熱的影響が少なく、理論的には照射エネルギーは原子の衝突による物理的なエネルギーとして消費される。固体中に打ち込まれたイオンは、固体に様々な損傷を与えエネルギー放出し停

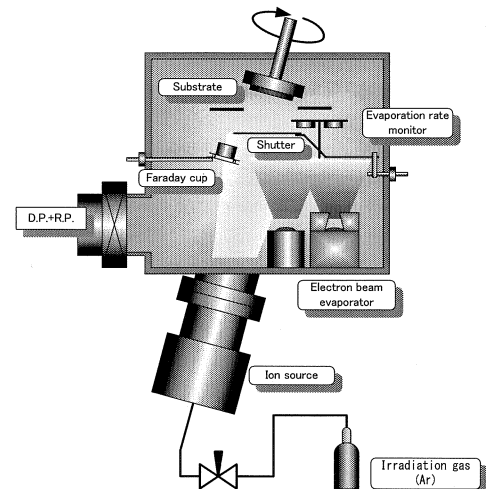


図2 イオン照射装置

止する。ターゲットが単結晶である場合には、変位原子と空格子点からなる多数の格子欠陥が発生するためアニーリングが必要となる。ただし、本テーマのようにプラスチックをターゲットにする場合には、分子鎖を切断し炭化することが目的であるため、比較的低いイオンエネルギーと照射量を選択することで十分である。基板へのダメージだけを求めるのであればプラズマ処理でも可能であるが、ここではイオンの侵入深さを精密に制御するためにイオンビーム照射を用いている。

2-2 評価方法

硬さ試験は超微小硬度計（島津製作所（株））を用い、ヌープ圧子により荷重 30mN とし測定した。摩擦試験は連続加重式表面性測定機（新東科学株）を用いて、荷重 20mN で PGA 基板の往復摺動摩擦係数を測定した。摺動幅は 5mm、摺動回数を 200 回とした。水接触角の測定は接触角計（協和界面科学（株））を用いて蒸留水 1 μ l を試料に滴下し $\theta/2$ 法により水接触角を測定した。

2-3 試料作製方法

16mm \times 16mm にカットした厚さ 200 μ m のシート状 PGA（楸クレハ）を水冷した試料ホルダーに取り付け、未照射の PGA に電子ビーム蒸着装置によって Ti および Cu を蒸着速度 0.1, 0.3nm/s で蒸着した。さらに、PGA の熱的な劣化を防ぐために、照射エネルギー 1keV、照射電流密度 20 μ A/cm² の Ar⁺イオンによって PGA 表面に時間を変えて照射し炭化層を作製した後、Ti または Cu を蒸着し照射効果を検証した。

3. 実験結果および考察

本報告では、PGA の機械的特性を中心に、硬さ試験と摩擦試験の結果を述べることにする。特にイオンビーム照射による炭化層形成による PGA の耐久性の向上を目的としている。

3-1 硬さ試験

図 3 に未照射 PGA 基板に Ti および Cu を 200nm の厚さで電子ビーム蒸着した試料のヌープ硬さを示す。ここでのヌープ硬さは Ti および Cu 薄膜の硬さを通して測定したもので、基板そのものの硬さではない。一般的に、バルクの Ti は Cu に比べて 8 倍程度の硬さを持つ。薄膜化する金属を加熱して成膜する電子ビーム蒸着では、PGA 基板に与える放射熱の影響を調べるため、蒸着速度を 0.1, 0.3nm/s と変化した。未蒸着の PGA の硬さは 0.9GPa を示し、0.1nm/s で Ti 蒸着を行うと硬さは 0.8GPa に低下し、0.3nm/s ではほぼ一定となる。Ti の硬さは PGA 基板よりも硬いにも拘らず、硬さが低下していることから基板の熱劣化が考えられる。さらに、Cu 蒸着においては Ti よりも硬さの低下が著しく

蒸着速度 0.1, 0.3nm/s において 0.5GPa 程度まで低下する。蒸着速度 0.1nm/s よりも 0.3nm/s の方が加熱金属から発生する放射熱は大きいはずであるが、基板の熱劣化は一樣であった。一方、Ti と Cu の放射熱を考えた場合、蒸気圧 13.3Pa での Ti 蒸発温度は 1829K、Cu 蒸発温度は 1546K であることから、放射熱の影響は Cu の方が小さいにも拘らず硬さ低下が著しいのは、前述したように金属膜そのものの硬さの違いと考えられる。

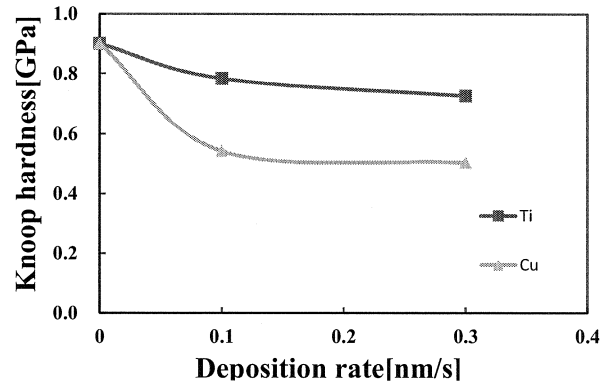


図 3 金属蒸着速度に対するヌープ硬さ

図 4 には PGA 表面を 1keV、20 μ A/cm² の Ar⁺イオンビームで照射し、その後 Ti および Cu 薄膜を形成した試料のヌープ硬さを示す。PGA 自体の硬さは照射時間 30s で急激に低下するものの 50s まで上昇し再び低下する。これは、Ar⁺イオン照射 0~30s では分子鎖が切断され始め、さらに 30~50s

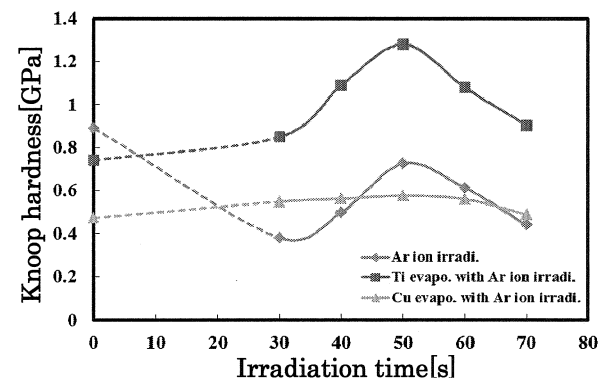


図 4 Ar⁺イオン照射時間に対する金属薄膜の硬さ

照射すると炭化が始まり硬さが上昇、それ以上の過剰な Ar⁺イオン照射を行うと基板表面の温度上昇により PGA 内部が軟化するものと考えている。PGA にイオン照射した後 Ti 蒸着を施すと、炭化層により PGA の軟化が防止され、イオン照射による PGA の硬さの変化に追従して Ti 薄膜の硬さも変化した。一方、Cu 薄膜の場合は Cu 自体の硬さが低いこともあり、Ti 薄膜ほどの硬さの変化は得られ

なかったものの、やはり照射時間 50s 付近で硬さは最大となった。

3-2 摩擦試験

未照射 PGA に対する金属蒸着速度と摩擦係数の変化を図 5 に示す。PGA の摩擦係数は 0.1 を示し、Ti と Cu を蒸着後の摩擦係数は、Ti と Cu 薄膜ともに上昇した。この試験の場合、いずれの膜厚も 200nm であることから、金属膜自体は図 3 の硬さ試験と同じように蒸着速度が変化しても金属ごとに同じ値を示すことになる。ところが Ti は蒸着速度と共に上昇し、Cu についても 0.3 付近でほぼ飽和したものの上昇を示していることから、PGA 基板の熱劣化により摩擦係数が上昇したものと考えられる。特に、硬さ試験では現れなかった膜内部の劣化が顕著に表れている。この結果より、蒸着速度は 0.1nm/s で行う方が PGA 自体の熱劣化は少ないように考えられる。

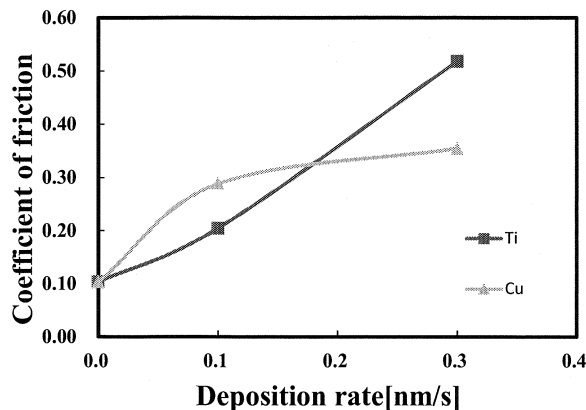


図 5 金属蒸着速度に対する摩擦係数

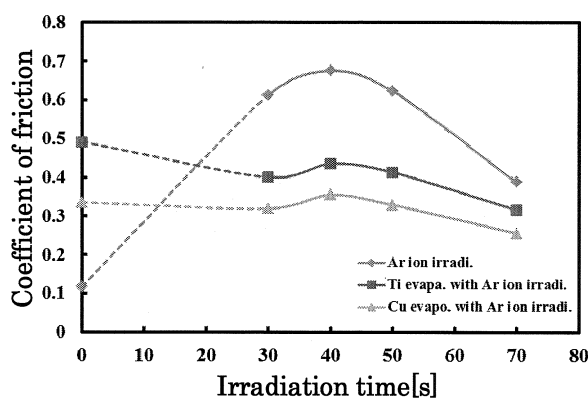


図 6 Ar⁺イオン照射時間に対する金属薄膜の摩擦係数

図 6 には硬さ試験と同様に、PGA 表面を 1keV、20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の Ar⁺イオンビームで照射し、Ti および Cu 薄膜を電子ビーム蒸着した試料の摩擦係数を示す。Ar⁺イオン照射のみの試料は、急激に摩擦係数が上昇しており、図 4 に示す硬さ試験とは多少のず

れはあるものの、硬質な炭化層の影響で摩擦係数が上昇している。同様に金属蒸着した試料の摩擦係数も 40s で最大となっているが、いずれも未照射の場合よりも摩擦係数は低くなっており、PGA と薄膜の密着性が良好であることを示している。図 7 には摩擦試験後(往復摺動 200 回)の摩耗痕写真を示す。PGA 基板に Ar⁺イオン照射をせずそのまま Ti または Cu を蒸着した薄膜に比べ、Ar⁺イオンを 50s 照射して、Ti、Cu 蒸着することにより、薄膜の剥離は抑制され Ti、Cu 薄膜と PGA の密着性が向上していることが分かる。

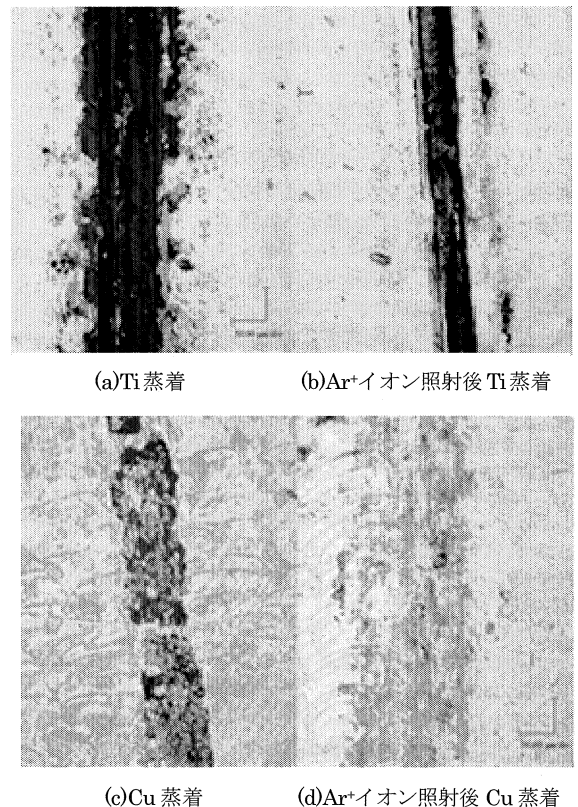


図 7 摩擦試験後の各試料の表面写真

3-3 炭化層の構造

PGA に Ar⁺イオン注入を行った場合のプロジェクトレンジを SRIM2013 によりシミュレーションすると、プロジェクトレンジは 5nm であることから炭化層の厚さは最大でも 10nm であると推測できる。この炭化層は照射時間と共に徐々に形成される。その過程を X 線光電子分光法で測定すると、図 8 のようになる³⁾⁻⁵⁾。イオン照射に伴い、C=O 結合(a)が切断され、次に C-O 結合(b)の順でピークが消失し、酸素が減少し C-C 結合(c)が増加し炭化が進むことがわかる。これによって、PGA 表面に炭化層が形成され、輻射熱を防止し内部の劣化を防ぐことになると考えている。また、ラマン分光法の測定によると、この炭化層は DLC(Diamond-like

carbon)と似た構造を持つことがわかっており、極めて安定した層ということが言える。

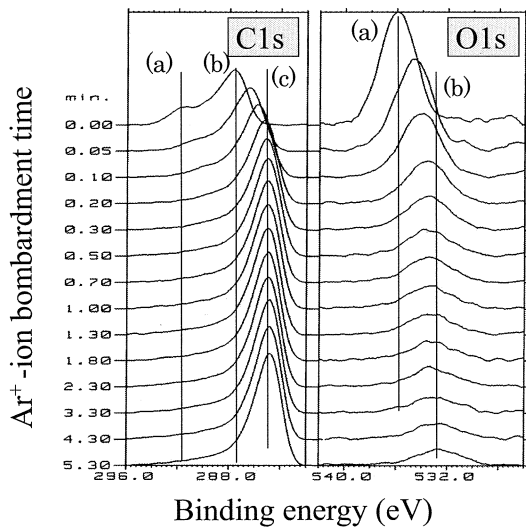


図8 Ar⁺イオン照射したポリ乳酸表面のXPS測定

4. まとめ

Ar⁺イオン照射を行うことによりPGA表面に炭化層が形成され、PGA自体を熱劣化させることなく金属蒸着が行え、Ti及びCu薄膜の密着性を向上させることができた。さらにCu薄膜の電気伝導率の結果からは、PGAをプリント基板材料に使用できる可能性が得られた。また、金属薄膜の電導性については、Ar⁺イオン照射した場合の方がTi、Cu薄膜と共に1桁ほど高くなっており、抵抗率測定から算出した電気伝導率は、Ar⁺イオン照射50s後の薄膜で、それぞれ0.45MS/m、4.5MS/mとなった。今後、酸化チタン等を基板の上に形成しエコマテリアル基板としての確立を目指す。

文 献

- 1)辻秀人：“生分解性高分子材料の科学”，コロナ社(2002)
- 2)生分解性プラスチック研究会：“生分解性プラスチックの本”，日刊工業新聞社(2004)
- 3)井出文雄：“高分子表面改質”，近代編集社(1987)
- 4)田附重夫：“高分子表面技術”，日刊工業新聞社(1988)
- 5)Ichiro Takano, et al.: Vacuum, Vol.80, pp.788-792(2006)

4-2 薄膜技術を用いた電気・電子用エコマテリアルデバイスの創製 Creation of Electrical and Electronic Eco-material Board by Film Formation Technology

矢ヶ崎 隆義 (工学院大学, 環境エネルギー化学科)

Takayoshi YAGASAKI

(Department of Environmental and Energy Chemistry, Kogakuin University)

Abstract

The objective of this study is to construct eco-material devices, in which various biodegradable resins are used as the print circuit board material, by ion beam irradiation technology and thin film formation technology. At present, three different parts are being investigated: (1) the effect of a reforming layer formed on the board surface by ion beam irradiation with various ions on the adhesion between the biodegradable plastics and a metallic thin film, (2) the effect of a microstructural modification of a biodegradable resin board on its mechanical properties, and (3) enzymatic degradation of a biodegradable resin print board coated with a metallic thin film. With regard to part (1), the formation of a reforming layer has been found to lead to improved adhesion between the biodegradable plastics board and a Ti thin film. At present, we are preparing to study the adhesion of a Cu film. For part (2), the effect of a microstructural modification induced by polymer alloy formation and an annealing treatment on the mechanical properties of the biodegradable resin board has been observed. We will also try a new approach involving microstructural modification by the introduction of a stereocomplex. With regard to parts (3), we are currently carrying out experiments to determine the precise hydrolysis and enzymatic degradation behavior of a biodegradable resin board coated with a metallic film. In this report, the results obtained thus are reported.

キーワード：生分解性プラスチック、プリント回路基板、イオンビーム照射、金属薄膜、アニーリング処理、ポリマーアロイ、微細構造 分解と分解環境

(Keywords : Biodegradable Plastics, Print Circuit Board, Ion Beam Irradiation, Metal Thin film, Annealing Treatment, Polymer Alloy, Microstructure)

本研究は、イオンビーム照射技術と薄膜創製技術とを用い、各種生分解性プラスチックをプリント回路基板 (PCB) とするエコマテリアル・デバイスの構築を目的にしている。現在、研究は、①各種イオンのビーム照射による基板表面での改質層 (自体炭化層) の形成が、基板と金属薄膜との付着力に及ぼす影響についての精査、②PCB に適用する生分解性プラスチックの微細組織の改質が、基板の機械的特性に及ぼす影響についての精査、③金属薄膜を付与した生分解性プラスチック PCB の終末処理を想定した分解挙動の精査、の3つの部分に分けて遂行している。①では、既に改質層の形成が Ti 薄膜の接着力の向上に役立っていることが明らかとなっている。現在、Cu 薄膜の形成に関わる準備を進めている。②については、既に生分解性プラスチックのアニーリング処理およびポリマーアロイ化による微細構造の調整が機械的特性に及ぼす影響を確認している。新たに、ステレオコンプレックスの導入による微細構造の調整を試みる予定であ

る。③では、金属薄膜を付与した生分解性プラスチック PCB の加水分解挙動および酵素分解挙動を正確に把握するための実験を遂行している最中である。本報では、これまでの研究により得られた結果を報告する。

1. 各種イオンのビーム照射による生分解性プラスチック基板表面での改質層の形成が、基板と金属薄膜との接着力に及ぼす影響

近年、環境問題に対応する観点から、従来のプラスチックの代替材料として環境低負荷型材料である生分解性プラスチックの適用が注目されている。その中でも特に、廃棄物排出量が増大しており且つ終末処理の難しい複合材料である電気・電子用 PCB への適用が急がれている。生分解性プラスチックを PCB 等に適用することを想定した場合、その表面に金属薄膜を付与することが必要不可欠となるものの、その密着性や安定性などが課題となっている。これまでの研究の結果、イオンビーム照射を表

面に施すことにより、イオンが到達する深さまで分子結合鎖が切断され炭化が進む結果、自体炭化層が形成されることが確認されている。イオンビーム照射を用いて自体炭化層を形成することにより、金属薄膜と基材である生分解性プラスチックとの密着性を向上させ得ることが期待される。

そこで本研究では、密着性の高い金属薄膜の付与を最終目的として、生分解性プラスチック基板に異なるイオン種を用いたイオンビーム照射を施し表面に自体炭化層を形成、その上にイオンビームミキシング (Ion Beam Mixing: IBM) 法を用いて Ti 薄膜を付与することを試み、薄膜の接着力など評価した。

1-1 実験

1-1-1 試験片の作製 電気・電子用 PCB を想定した基板にはポリ乳酸 (Poly Lactic Acid: PLA (TERRAMAC TE-2000 (ユニチカ (株)))) とポリブチレンサクシネート (Poly Butylene Succinate: PBS (Bionolle #1020 (昭和高分子 (株)))) とを選定、これらを射出成型機により短冊型試験片に成型、10 mm×10 mm×2 mm に加工して試験片とした。

1-1-2 自体炭化層の形成と薄膜の付与 試験片の表面に He あるいは Ar イオンビーム照射を施し、自体炭化層の形成を試みた。He⁺ビーム照射については、Ar⁺よりも深い範囲まで自体炭化層を形成することが出来る可能性がある。他方、He⁺ビーム照射が基板表面へ与えるエネルギーは Ar⁺より小さく、表面近傍における自体炭化層の形成密度は低くなる可能性がある。他方、Ar⁺が表面へ与えるエネルギーは大きいと、短時間で基板表面の分解が生じ得る可能性がある。尚、形成した自体炭化層は完全な無機の炭化層にはなっておらず、Fig.1 の三元状態図中に示した部分のアモルファス炭素と基板成分とが混在しているものと想定される。次に、自体炭化層を形成した上に IBM 法を用いて Ti 薄膜の付与を行った。Table1 に自体炭化層の形成に関わ

るビーム照射条件と IBM 法による Ti 薄膜の付与条件とを示す。

Table1 Conditions for forming thin film.⁽²⁾

Ion species	Self-carbonization layer formation		Ti thin film formation
	Ar ⁺	He ⁺	Ar ⁺
Base pressure [Pa]	6.0×10 ⁻⁴ Pa		
Ion pressure [Pa]	2×10 ⁻² Pa		
Accelerative voltage [keV]	1	5	9
Current density [μ A/cm ²]	20		
Deposition rate [nm/s]	-		0.15
Film thickness [nm]	-		About 100
Water-cooling	Used		

1-1-3 基板及び薄膜の微細構造と両者の密着性の評価 異なる条件下で形成した自体炭化層の三次元表面形態を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。また、各種イオンビーム照射による試験片の微細構造の変化をフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) により、自体炭化層の構造をラマン分光分析 (RSA) により把握することを試みた。さらに、スクラッチ試験機を用いて基板上的 Ti 薄膜の付着力を測定した。

1-2 実験結果及び考察

1-2-1 イオンビーム照射が基板の表面形態に及ぼす影響 AFM を用いて、He⁺を照射し PLA 基板

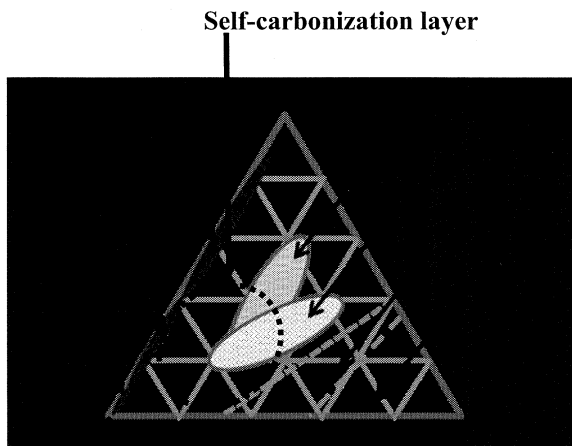


Fig.1 Sp²-sp³-H state diagram of amorphous carbon.

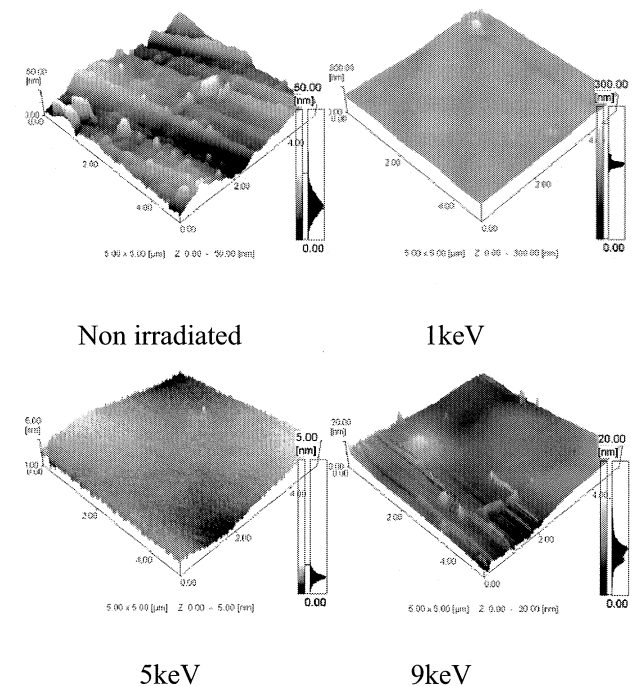


Fig.2 AFM images of PLA surfaces with He ion irradiation.

表面に形成された三次元形態を観察した。その結果を Fig.2 に示す。この結果より、未照射材には前処理による表面研磨痕が認められるのに対し、1 keV 照射材ではそれがほぼ平滑化していることが確認された。また 5 keV 照射材ではさらに平滑化が進み、その表面に多数の微細な凹凸の存在が認められた。9 keV 照射材では過剰なエネルギー付与が原因と考えられるやや大きな凸凹で構成される熱損傷が生じていた。これらの結果より、PLA 表面を平滑化させ且つ微細な凹凸を形成する最適条件は、加速エネルギーが 5 keV 程度であることが明確となった。同様に、Ar⁺ビーム照射時についても、平滑且つ微細な凹凸形態を形成する条件が 1~5 keV の範囲にあることが明らかとなった。

1-2-2 イオンビーム照射が生分解性プラスチック基板表面の微細構造にもたらす影響 FT-IR により、He⁺ビームの照射エネルギーが PLA 及び PBS 基板表面近傍の微細構造にもたらす影響を確認した。その結果、加速エネルギーを増加させるのに伴い、PLA 及び PBS 共にエステル結合が熱分解によって開裂する度合いが高まっていることが認められた。この結果より、生分解性プラスチック基板の表面近傍の樹脂部を熱分解することにより、自体炭化層の形成が進む可能性が確認された。また、Ar⁺ビーム照射時においても同様の結果が認められた。

1-2-3 イオンビーム照射により形成した自体炭化層の微細構造の評価 RSA により、PLA 及び PBS の基板表面に形成した自体炭化層の構造評価を試みた。測定より、He⁺及び Ar⁺の両照射材について、総じて D ピークの確認は困難であるものの、P3 (1773 cm⁻¹, C=O stretching) と P4 (1584 cm⁻¹, G peak) とが判定可能であることから、P4/P3 により G ピークの量を算出した。その結果、加速エネルギーを増加させるのに伴いピークの量が増加することを確認した。また、明確な G ピークはいずれも 5 keV 以上の加速エネルギーにて得られた。これらの

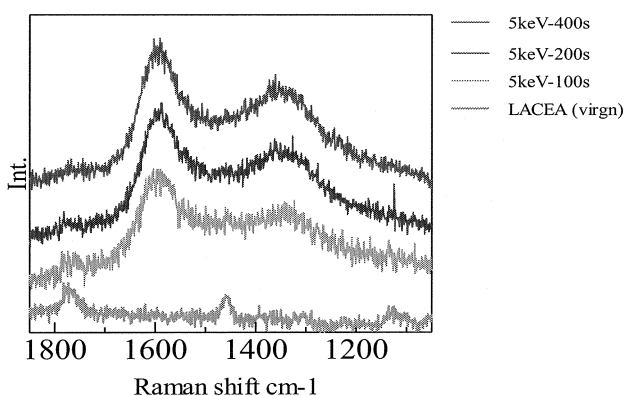


Fig.3 Structure change of self-carbonization layer by

difference irradiation time (5 keV).

結果より、両材についてイオンビーム照射により自体炭化層が形成されている可能性が確認され、且つ G ピークが認められることから表面近傍部位にグラファイトの存在が示唆されるに至った。Fig.3 に、PLA 未照射材および He⁺照射エネルギー 5 keV にて照射時間を変えた照射材の表面近傍での RSA による分析結果を例示する。

1-2-4 自体炭化層が Ti 薄膜の密着性に及ぼす影響 Ar⁺照射により自体炭化層を形成した PLA 基板の表面上に IBM 法にて Ti 薄膜を付与し、この薄膜についてスクラッチ試験を実施した。その結果を Fig.4 に示す。5 keV 照射を施し形成した自体炭化層上に付与した Ti 薄膜の付着力が最も高く、同条件が薄膜形成に最も適していることが明らかとなった。また、これらの結果より、自体炭化層の形成は Ti 薄膜の密着性を高める効果をもたらすことが明らかとなった。

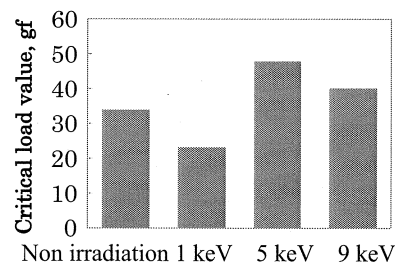


Fig.4 Critical load (Lc) variation determined by scratch test.

1-2-5 イオン種の違いが Ti 薄膜の密着性に及ぼす影響 現在、イオン種の違いが薄膜の密着性にどのような影響をもたらすのかを RSA 測定により確認している。現時点で、PLA、PBS 共に、He⁺照射に比して Ar⁺照射にて自体炭化層を形成した場合の方が薄膜の密着性に優れることが明らかになりつつある。これは、Ar⁺照射による深さ方向への熱分解が及ぶ距離は He⁺照射のそれに比べてかなり小さくなるものの、照射の影響を受けた部分の炭化密度が高くなり薄膜との化学結合の形成が容易になることに起因するものと考えている。

1-3 結言

PLA、PBS 基板上に He⁺、Ar⁺ビームを照射することによりグラファイトを含む自体炭化層を形成出来ることが明らかとなった。また、自体炭化層を形成した基板上に IBM 法により Ti 薄膜を付与した場合、生分解性プラスチック基板への薄膜の付着力が向上することが確認された。

1-4 今後の展開

PLA、PBS 基板上における自体炭化層の形成条件および薄膜の付与条件などの確認を続行すると共に、自体炭化層の微細構造の更なる精査を行う。併せて、PCB を想定した Cu 薄膜の付与に着手する。

2. PCB に適用する生分解性プラスチックの微細組織の改質が基板の機械的特性に及ぼす影響

生分解性プラスチックは汎用プラスチックと比較して機械的強度及び耐熱性などの面で劣ることから、それらの点が PCB 等に適用するに際して課題となっている。現在、プラスチックの諸物性を向上させる手法として、アニーリング処理による結晶化度の調整や異なる特性を有するポリマーを複合化させるポリマーアロイ化などが提案されている⁽⁴⁾。しかしながら、これらの手法が生分解性プラスチックの機能性の向上にも効果があると考えられるものの、未だ系統的な検討は殆どされていない現状にある。

この様な観点から本研究では、PCB への適用を想定して、PLA に対する改質手法が同材料の機械的特性などにもたらす影響等について精査した。

2-1 実験

2-1-1 試験材料の調整 PCB 基板としての適用を想定して、主材料に PLA (TERRAMAC TE-2000 (ユニチカ (株))) を、ポリマーアロイ化用の分散樹脂に PBS (Bionolle #1020 (昭和高分子 (株))) を選択した。アニーリング処理を施す試験材料には PLA 単体を、PLA/PBS ポリマーアロイ化試験材料については PLA と PBS の混合比 (重量比) を 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 としたものを用意した。尚、混練には二軸混練機 (LABOPLASTOMILL (東洋精機 (株))) を用い、混練温度を 210°C としてペレット状に調製した。

2-1-2 試験片の作製 ペレット状の PLA 材料およびポリマーアロイ化 PLA/PBS 試験材料を簡易射出成型機を用いてダンベル型 (JIS K 7162 1BA 小形試験片に準拠) に成型し、PLA 試験片及び PLA/PBS 試験片を作製した。この際、射出温度を 210 °C、脱気時間を 2 分間とし、射出後 25 °C で空冷した。尚、PLA 試験片の結晶化度を变化させるアニーリング処理は、温度 100 °C に設定した恒温槽中に試験片を静置した上で 60 min, 120 min, 180 min 保持することにより実施した。また、試験片の微細構造の確認には、偏光顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。観察には、試験片をウルトラマイクロト-

ムにより作製した薄片サンプルを用いた。

2-2 実験結果及び考察

2-2-1 アニーリング処理による微細構造の変化

アニーリング処理を施した PLA 試験片の観察結果を Fig. 5 示す。(a) の未処理材が透明であるのに対してアニーリング処理を施した (b) については全体が白濁化しており、その中に 20~30 μm の径を有する球晶の存在が認められた。この結果より、アニーリング処理を施すことにより PLA 試験片内部に球晶を形成させ得ることが確認された。

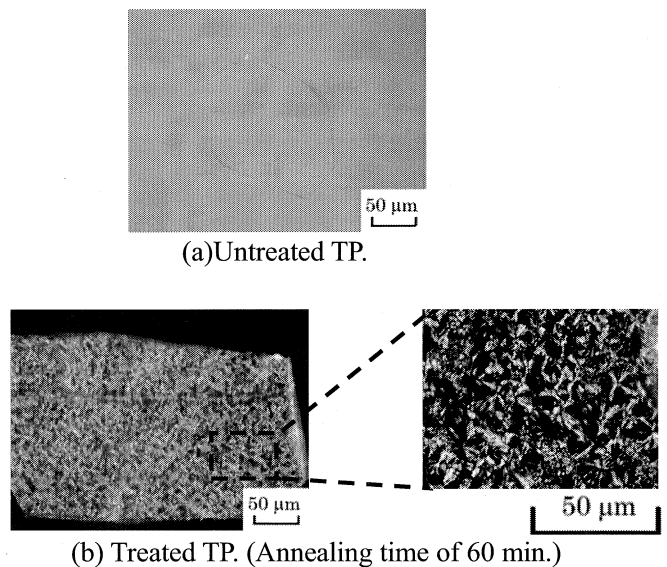


Fig. 5 Observation of spherulites

2-2-1 ポリマーアロイ化による微細構造の変化

ポリマーアロイ化試験片について、偏光顕微鏡および TEM による観察を行った。Fig.6 に、PLA/PBS の混練割合 60:40 にて調整した試験片を TEM にて観察した結果を示す。尚、PLA 中にある PBS の分散形態を識別するために OsCl₄ による染色を試みた。結果より、PBS が球状に分布している事が確認され、その径は数 μm 程度であることが明確となった。また、凝集し粗大化している部位の存在も確認された。

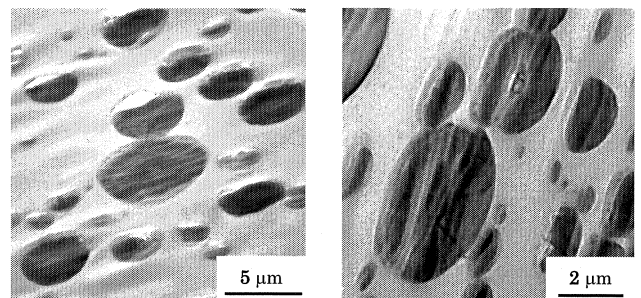


Fig. 6 Dispersion state of PBS

2-2-2 微細構造の調整による機械的特性の変化

アニーリング処理を施した PLA 試験片およびポリマーアロイ化 PLA/PBS 試験片について引張試験を実施、伸びおよび引張強さを測定した。アニーリング処理を施した PLA 試験片の結果を Fig.7 に示す。伸びおよび引張強さについては、処理時間の増加に伴い両者が共に低下することが確認された。これは、処理時間を長くするのに伴って結晶化が進展し、球晶が成長することにより試験片全体として延性に寄与する非晶部分が減少する事などに起因するものと考えた。次にポリマーアロイ化 PLA/PBS 試験

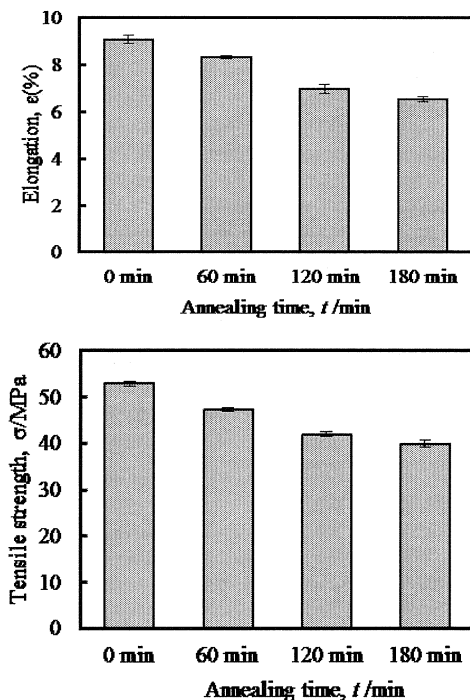


Fig. 7 Changes in mechanical properties for various annealing times.

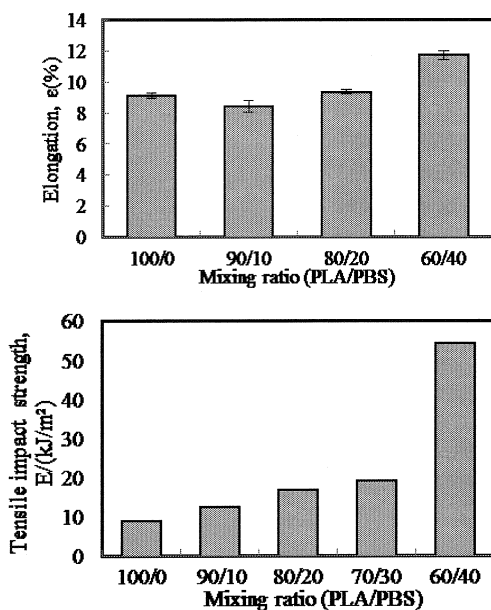


Fig. 8 Changes in mechanical properties for various PLA and PBS mixing

片について引張試験を実施した結果を Fig.8 に示す。PBS の含有率が増加するにつれて伸びおよび引張衝撃強度の改善が認められた。特に、引張衝撃強度については、PLA/PBS の構成比を 60 : 40 とした場合、急激に上昇することが確認された。

2-3 結論

生分解性プラスチックの PCB への適用を想定し、その機械的強度等を向上する手法として PLA のアニーリング処理および PBS 添加によるポリマーアロイ化を試み検証した。その結果、アニーリング処理を施すことによって球晶を成長させ得るものの伸びおよび引張強さは低下すること、ポリマーアロイ化により添加した PBS を球状形態にて均等に分布させ得ること等が確認され伸びおよび引張衝撃強度が共に向上することが明らかとなった。

2-4 今後の展開

PLA の機械的特性の向上等を目指し、アニーリング処理およびポリマーアロイ化による微細構造の調整を続行すると共に、ステレオコンプレックスの導入を試みる。併せ、これらの調整が自体炭化層の形成や薄膜の密着性にどのような影響を及ぼすのかを確認する。さらに、炭化水素ガスの熱分解による炭化層の積層に及ぼす影響等についても検証を開始する。

3. 金属薄膜を付与した生分解性 PCB の終末処理を想定した分解挙動の精査

廃棄物の排出量が増大している電気・電子用 PCB は、終末処理が難しい複合材料である。生分解性プラスチックを基板構成材料として適用した場合、その化学耐性に関わるのは水分の存在下での加水分解挙動とそれに続く生分解挙動とが考え得る。このような観点から、自体炭化層の形成が分解挙動にどのような影響をもたらすのについて検討を加えた。一方、基板の微細構造の調整が分解挙動にどのような影響を及ぼすのかを把握するために、程度の異なるアニーリング処理を施し結晶化度を変化させた試験片の分解挙動を精査した。

3-1 実験

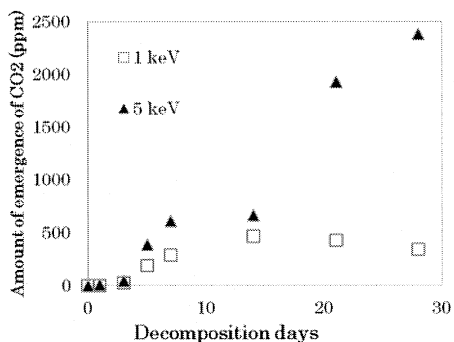
3-1-1 試験材料の調整及び試験片の作成 試験片材料の調整及び試験片の作成については、前項の実験と同様とした。

3-1-2 分解処理試験 試験片の分解試験は、オートクレーブ内に設置した分解評価装置に分解環境

溶液を導入して実施した。尚、分解環境溶液には pH 7.0 の 0.1 M リン酸緩衝溶液を選択、分解を促進するためにその温度を PLA のガラス転移温度に近い 60 °C に設定、攪拌子により攪拌をしつつ、試験片が環境溶液に完全に浸漬する状態を構築した。

3-2 実験結果及び考察

3-2-1 自体炭化層を形成した PLA 試験片の分解挙動 自体炭化層を形成した PLA 試験片の酵素分解環境中での分解挙動を顕微鏡により観察を行った結果、加速エネルギー 5 keV にて形成された自体炭化層の剥離は浸漬 24hr 程度にて生ずることが確認された。次に、酵素分解環境中にて PLA 試験片の分解に伴い発生する二酸化炭素を TOC 測定によって確認、その結果を Fig.9 に示す。浸漬による水分吸収が認められると共に、浸漬 5 日目には二酸化炭素が増加することから酵素分解の開始が確認された。



3-2-2 程度の異なるアニーリング処理が PLA 試験片の分解挙動に及ぼす影響 アニーリング処理を施した PLA 試験片を加水分解環境に浸漬、引張試験を実施した。その結果を Fig.10 に示す。アニーリング処理を施していない試験片については浸

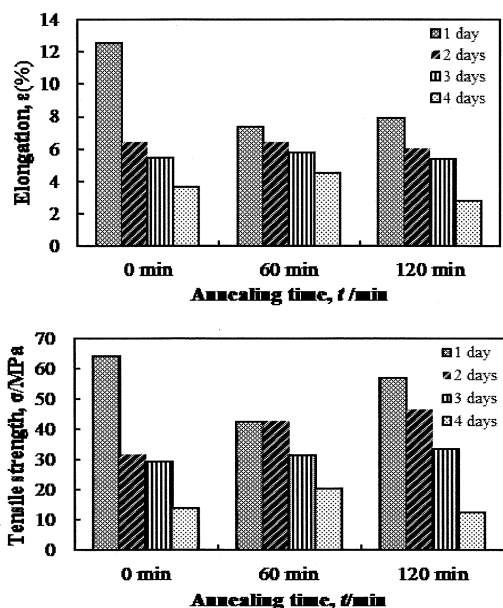


Fig.10 Changes in mechanical properties for various degradation times.

漬時間の経過に伴い引張強さおよび伸びが急激に低下するのに対し、処理を施した場合には試験片内の結晶密度の上昇が水の侵入量を押しさえ機械的特性の低下を抑制する効果から若干の向上が確認されるものの PCB に求められている機能の向上に寄与するものではなかった。

3-3 結論

PLA 試験片に形成した自体炭化層は、分解環境中にて 24hr 程度で剥離出来ることが確認された。

3-4 今後の展開

金属薄膜付与材の分解挙動の精査を開始する。併せ、終末処理を想定した酵素による生分解過程を精査、薄膜部分の回収システムを構築する。

研究全体の結論

本研究は、イオンビーム照射技術と薄膜創製技術を用い、生分解性プラスチックを電気・電子用プリント回路基板 (PCB) に適用した環境負荷低減型のエコマテリアル・デバイスの構築を目指し進めている。現時点で、生分解性プラスチックに金属薄膜を付与するに際し、イオンビーム照射による改質層 (自体炭化層) の形成条件および形成が薄膜の付着力を高めることなどを確認するに至っている。また、汎用プラスチックに比して機械的強度や耐久性に劣る生分解性プラスチックに対し、アニーリング処理およびポリマーアロイ化を施すことによりその微細構造の調整を試みた結果、ポリマーアロイ化により伸び及び引っ張り衝撃強度を向上させ得ることなどが明らかとなった。さらに PLA の表面に形成した自体炭化層は、特定の分解環境中にて容易に剥離出来ることが確認された。

謝 辞

この研究は文部科学省科学研究費助成事業 (学術研究助成基金) 助成金 (基盤研究 (C) 一般 2011-2013 (23560877)) および文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (2011-2015 (S1101005)) により遂行された。記して謝意を示す。

文 献

- (1) 満田諒, 井上遼平, 原良輔, 佐藤貞雄, “ポリ乳酸 (PLA) の動的な結晶化挙動および機械的物性に及ぼす充填剤の影響”, 成型加工, Vol. 19, No. 11, pp. 730-731 (2007).

- (2) 東藤貢, 篠原信之, 新川和夫, 辻秀人, “ポリ (L-乳酸) の破壊挙動に及ぼす加水分解の影響”, 高分子論文集, Vol. 60, No. 11, p. 644 (2003).
- (3) 小林訓史, 内藤克二, “ポリ乳酸/ポリブチレンサクシネートポリマーブレンドフィルムの分解特性”, 日本機械学会論文集(A編), Vol. 76, No. 771, p. 1515 (2010).

馬場 則男 (工学院大学, コンピュータ科学科)

Norio Baba, (Department of Computer Science, Kogakuin University)

Abstract

It is important for development of various ecological devices in this research project to analyze the structures at the nano scale level. For the structural analysis particularly focusing on the substrate interfaces, transmission electron microscopy (TEM) was applied together with FIB micro-sampling and ultra-microtome thin sectioning techniques. As a result, the specimen samplings of stacked thin-film solar devices and biodegradable resins were succeeded and valuable TEM images have been taken.

キーワード: 基板界面, ナノ構造解析, 透過型電子顕微鏡, 収束イオンビーム, ウルトラマイクロトーム

(Keywords: substrate interface, nano-scale structural analysis, transmission electron microscopy, Focused Ion Beam, ultra-microtome)

1. はじめに

本プロジェクト研究全体では様々なエコマテリアルデバイスが開発される。こうしたデバイス開発においては、基板界面、また、デバイスのナノ構造解析が重要となる。本研究課題では、これらのために、構造を可視化できる装置としては最も分解能の高い透過型電子顕微鏡(TEM)を使って解析する。特にテーマ4の積層型半導体デバイスと生分解性プラスチックについて報告する。本中間報告では、研究の前半として重要な位置を占める、TEM観察の成否を左右する試料のサンプリングについて主に報告する。

2. 手法

2-1 サンプリング手法 積層型半導体デバイスについては、積層断面の界面解析が目的であるので、FIB(集束イオンビーム装置)によるマイクロ加工技術を採用する。1999年⁽¹⁾に、それまでのこの種のデバイスのサンプリングを一変する方法として登場し、以来、様々な材料の特に断面観察用サンプリングに威力を発揮してきた⁽²⁾。薄片化技術としては、マイクロトーム法以外はFIB加工により可能といえるほどに発展した。しかし、高加速イオンビームによるダメージが問題となり、後処理として、そのダメージ層を除去する低エネルギー・低角イオンビームシンニングが必要なことが判明し⁽²⁾、それも含めたサンプリング方法として現在広く応用されている。

生分解性プラスチック⁽⁴⁾については、マイクロトームによる準超薄切片法を用いた。非常に柔らかい素材からある程度の弾力のあるものまで、実験条件に応じて変化する材料に対して、詳細な切削条件、染色法について試行錯誤し、幾つかについてTEM観察が可能なサンプリング方法を見出した。

2-2 実験方法

(1) FIB加工 テーマ4-1(鷹野ら)で作製された積層型薄膜太陽電池($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$)の試作試料⁽³⁾をFIB装置により切削・薄片化した。a) 試作試料の高加速イオンビームによる損傷を低減するために、最初にカーボン薄膜を切削表面に蒸着した。比較のために、その蒸着膜を施さない試料も作製したが、予想通り、蒸着膜による保護の効果は大きく、FIBサンプリングには欠かせないことが分かった。b) 切削には30kVのイオンビームで行った。イオンビーム切削における熱等のダメージを懸念して低加速にすることも考えられたが、低加速によるイオンの滞在時間の問題もあるので、高加速による時間短縮が有利と考えた。後処理の低速アルゴンイオンシンニングのことを考え、積層上部から深さ約5 μm まで薄片部周辺の溝を掘り下げ(図1上段)、その幅で、長さ約15 μm の帯状の積層断面の薄片を作製した(図1上段)。c) これを切り出し、タングステンプローブにガスデポジション法で接着・移動し、TEM観察用メッシュに同法で付着した(図1)。その後さらにイオンビームで薄片の両側を削り約100nm厚に仕上げた(図1下段)。

(2) イオンビームシンニング処理 FIB 加工におけるダメージ層の除去と更なる TEM 観察可能な薄さ(数十 nm)に極薄片化するために、本プロジェクトにおいて導入した、アルゴンイオンシンニング装置(リンダ社、Model IV8)によって処理を行った。このシンニングでは、低エネルギーイオンによる丁寧な処理を行った。(加速電圧：1 kV；極低角度入射；スウィング角度 $\pm 30^\circ$ ；照射時間約 3~6 分) (図 2~4)

(3) 高分解能 TEM 観察 加速電圧 200 kV TEM(日立 H-8100)と本プロジェクトにおいて導入した CCD カメラ (Gatan 社、SC200、画素数 $2k \times 2k$) によって、積層界面の高分解能観察を行った(図 2~4)。

(4) ミクロトーム切削と TEM 観察 テーマ 4-2(矢ヶ崎ら)で作製された、生分解性プラスチック[ポリ乳酸、Poly lactic acid (PLA)]について、微細構造の観察のために、ミクロトームによる切片法を用いた。試験片の結晶化度を変化させるために熱処理された PLA の試験片について、カミソリ等で先端を四角錐に荒削りし、その後、ウルトラミクロトーム付属の実体顕微鏡下で、薄切面の形状の上部を三角形に尖らせ、下部は薄切時の刃と並行になるようにトリミングした。およそ、 $0.2 \mu\text{m}$ 厚の準超薄切片をヒスト用ダイヤモンドナイフによって作製した。ホルムバル支持膜を貼った、銅の 150 メッシュに、その切片をのせ、染色のために、四酸化オスミウムの蒸気下に 2 時間置いた。切片上にカーボン蒸着を行い、100kV TEM(日立 HT7700)によって観察した。電顕画像は XR-41B CCD カメラ (AMT, MA, USA) により取得した。

3. 実験結果

3-1 積層型薄膜($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$)の断面観察 図 1 に FIB 加工の様子とその最終薄片化試料の SEM 像、図 2~4 に更にイオンシンニング後の TEM 観察結果を示した。図 1, 2 では、表面保護蒸着膜にカーボン、基板がステンレスの例で、図 3, 4 では、蒸着膜に白金、基板がガラスの例である。構成元素の違いから、FIB 加工された段階の薄片の TEM 像から各積層薄膜の界面が容易に観察されたが、Cu 層については拡散が大きいせいか観察されなかった。図 3 の高分解能像で いわゆる構造像は観察に至らなかったが、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 界面と思われる箇所、格子像の違いは観察された。 TiO_2 層での格子像はルチル結晶構造の格子間隔を示したが、作製時の想定と異なるため今後の詳細な解析が待たれる。

3-2 生分解性プラスチック(PLA)の微細構造観察 偏光顕微鏡観察の結果、結晶成長が認められた

100°C、120 分熱処理した試験片について、TEM 観察した結果、図 5 のような放射状に繊維状構造が伸長した構造が随所に観察された。その一部を強拡大したところ、図 6 のように、数百 nm 太さの繊維状構造が確認された。予想される構造モデルを図 7 に示したが、観察された繊維状微細構造がその針状またはリボン状結晶に対応しているのではないかと考えられる。

4. 考察と課題

4-1 積層型薄膜デバイスの界面解析について FIB サンプリングと TEM により($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$)の断面観察を行い、中間段階としては、断面薄片サンプリング法で重要な FIB と後処理のイオンシンニングについて、技術的要件を会得することが出来た。今後は、TEM 観察・解析法に移り、積層断面界面の構造像が得られるように観察手法を改善していく。界面付近の局所解析には、マイクロ電子線回析法の適応も検討する。同時に、イオンシンニングの程度と TEM 結晶像との関連も検討し、最適な厚さについて精査する。

4-2 生分解性プラスチックの微細構造解析 実験条件に応じてその柔らかさなどが変化する材料に対して、詳細な切削条件、染色法について試行錯誤した結果、TEM による可視化の試料作製法が概ね明らかにできた。今後は、更に解像度を上げるために、染色法の改善を検討する。また、連続試料傾斜像を使って、ステレオ法やトモグラフィーによる 3 次元構造解析についても検討したい。

謝辞 FIB マイクロ加工に関しては、(株)日立ハイテクノロジーズ東京ソリューションラボ、ならびに、神奈川科学技術アカデミー(KAST) 微細構造解析グループの支援を頂いた。ここに謝辞を表します。また、ウルトラミクロトームによる試料作製を担当した馬場美鈴博士、TEM 観察に指導頂いた小笠原光雄氏、試料サンプリングと TEM 撮影を担当した友永祥彦君 (R. A.) に感謝します。

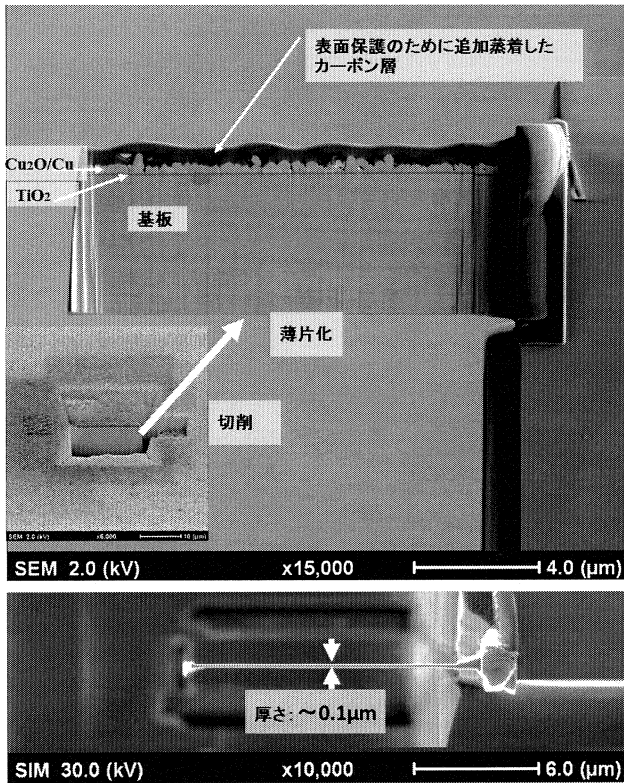


図1 FIB マイクロ加工、上段：試作積層薄膜デバイスの断面マイクロ加工され、TEM 観察用のメッシュに取り付けられた様子；下段：薄片化されたデバイスを真上から見た図。

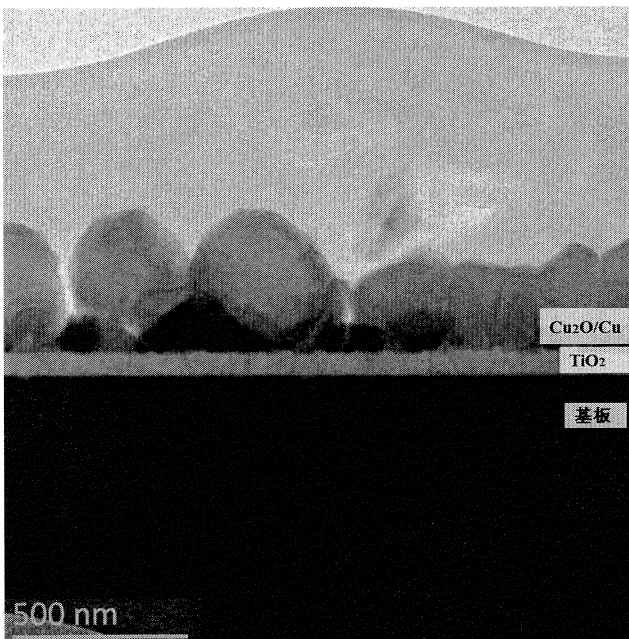


図2 薄片化された試料の TEM 像、Cu 層は確認できないがその他の層は明瞭に観察される。

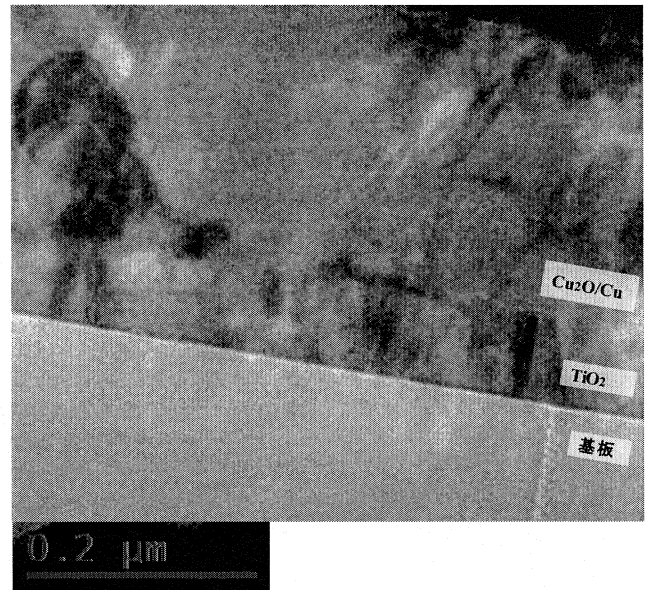


図3 界面の拡大像、同様にサンプリングされた断面試料の界面付近を拡大した像。

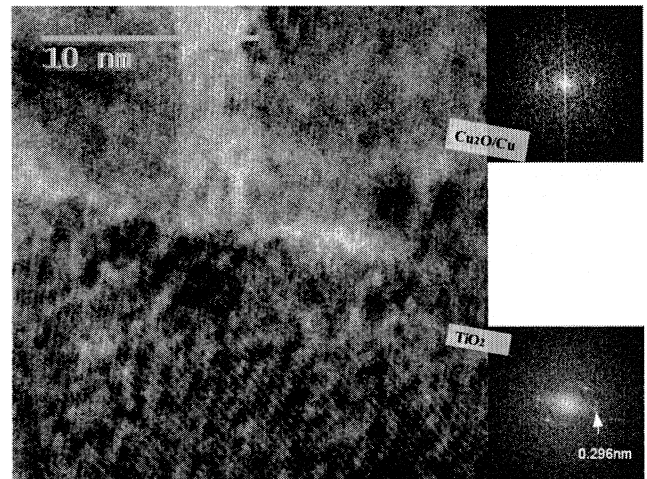


図4 界面の高分解能像、ナノレベルに倍率を上げた TEM 像、画像処理によるフーリエ変換パターンから両層で異なる格子像が観察された。



図5 生分解性プラスチック PLA 熱処理後の切片の TEM 像、破線で示した領域が球晶成長部分と思われる。

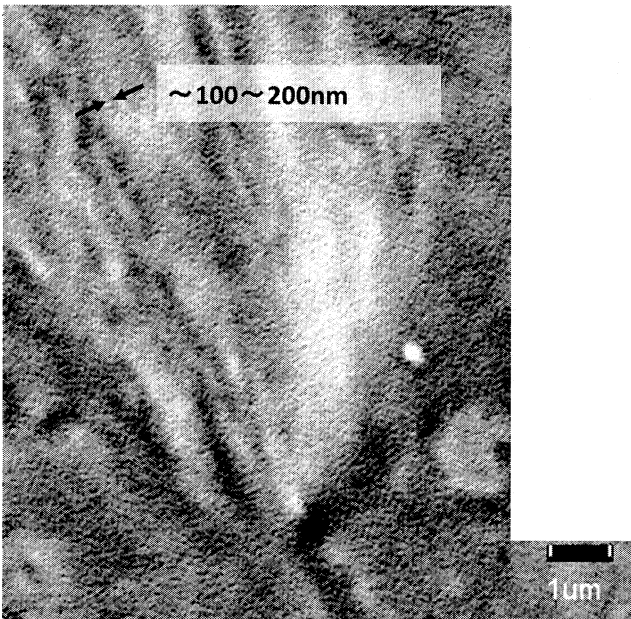
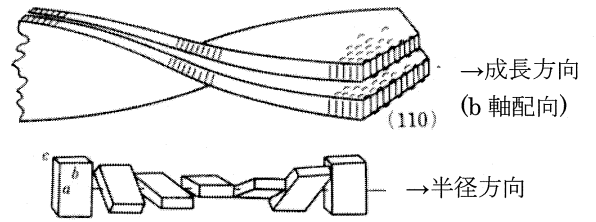
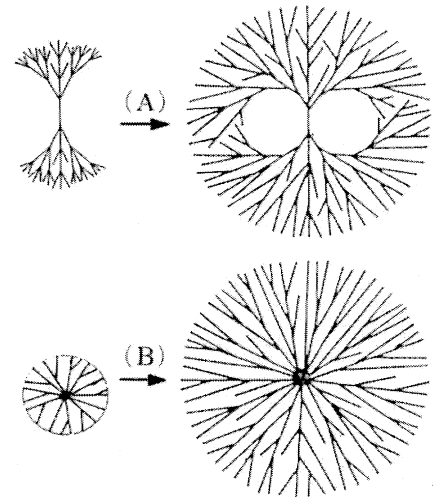


図6 図5の破線円内の部分的拡大像、リボン状または針状結晶に相当する部分が観られると思われる。



板状結晶のねじれ



(A) リボン状結晶による球晶成長,
(B) 針状結晶による球晶成長

図7 結晶構造のモデル図。

文 献

- (1) Ohnishi, T., Koike, H., Ishitani, T., Tomimatsu, S., Umemura, K. and Kamino, T.: "A New Focused -Ion-Beam Microsampling Technique for TEM Observation of Site-specific Areas", Proc. of 25th Int. Symp. For Testing and Failure Analysis, 14-18 November, Santa Cala, California, pp. 449-453 (1999)
- (2) Kamino, T., Yaguchi, T., Konno, M., Ohnishi, T. and Ishitani, T.: "A method for multidirectional TEM observation of a specific site at atomic resolution", J. Electron Microsc., 53, (6) 583-588 (2004)
- (3) 鈴木優規:「反応性スパッタリング法による $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 薄膜の構造制御と Cu の中間層挿入による光起電力特性の改善」、2013 年度修士学位論文、(2013. 3)
- (4) 高田真伍, 大金秀伍, 馬場美鈴, 馬場則男, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義:「生分解性樹脂の微細構造制御が強度及び加水分解に及ぼす影響」(財)航空宇宙技術振興財団第 23 回傾斜機能材料シンポジウム 講演会予稿集 pp. 13

5. プロジェクトの業績

プロジェクトの業績（平成 23 年度～25 年度）

（プロジェクト間の連携が進んでいるため重複する部分を含む）

5.1 【論文】

小課題 1-1

1. L. S. Daniel, H. Nagai, M. Sato: “Absorption spectra and photocurrent densities of Ag nanoparticle/TiO₂ composite thin films with various amounts of Ag”, *J. Mater. Sci.*, 48, 0022-2461 (2013)
2. H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, M. Sato: “Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films”, *Funct. Mater. Lett.*, 6, 1341001-1341008 (2013)
3. H. Nagai, M. Sato: “Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films”, *Heat Treatment -Conventional and Novel Applications-*, InTech, Croatia, 1, ch. 13, 297-322 (2012)
4. H. Nagai, T. Suzuki, C. Mochizuki, H. Hara, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method”, *Mater. Chem. Phys.*, 137, 252-257 (2012)
5. D. S. Likius, H. Nagai, S. Aoyama, C. Mochizuki, H. Hara, N. Baba, M. Sato: “Percolation threshold for electrical resistivity of Ag nanoparticle/titania composite thin films fabricated using molecular precursor method”, *J. Mater. Sci.*, 47, 3890-3899 (2012)

小課題 1-2

1. T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui and T. Honda, “Correlation between blue luminescence intensity and resistivity in β -Ga₂O₃ single crystals,” *Appl. Phys. Lett.* (accept for publication).
2. T. Honda, T. Yamaguchi, N. Sakai, S. Fujioka and Y. Sugiura, “Fabrication of red, green, and blue pixels using integrated GaN-based Schottky-type light-emitting diodes,” to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013).
3. H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, M. Sato: “Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films”, *Funct. Mater. Lett.*, 6, 1341001-1341008 (2013)
4. T. Yamaguchi, N. Uematsu, T. Araki, T. Honda, E. Yoon, Y. Nanishi, “Growth of thick InGaN films with entire alloy composition using droplet elimination by radical-beam irradiation,” *Journal of Crystal Growth* **377**, 123-126 (2013). (DOI 10.1016/j.jcrysgro.2013.05.009).
5. T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda, “Electron-beam incident-angle-resolved cathodoluminescence studies on bulk ZnO crystals,” *Physica Status Solidi (C)* **10**, no. 5, 869-872 (2013). (DOI 10.1002/pssc.201200598).
6. T. Honda, M. Hayashi, Y. Sugiura, I. Takezawa and T. Yamaguchi, “GaN growth on (111)Al substrates by CS-MBE and their chemical lift-off technique,” *Physica Status Solidi (C)* **10**, no.3, 385-387 (2013).

(DOI 10.1002/pssc.201200665).

7. T. Onuma, N. Sakai, T. Yamaguchi, A. A. Yamaguchi and T. Honda, "Comparative Study of Surface recombination in hexagonal GaN and ZnO surfaces," J. Appl. Phys., vol. 112, 063509 (2012). (DOI: 10.1063/1.4752429).
8. T. Honda, N. Sakai, S. Komiyama, M. Hayashi and T. Igaki, "Reduction of reverse-bias leakage current in GaN-based Schottky-type light-emitting diodes by surface modification using the aluminum facepack technique," Phys. Status Solidi (C), vol. 9, no.3-4, 778-781 (2012). (DOI: 10.1002/pssc.201100387).
9. H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda and M. Sato, "Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method," Materials Chemistry and Physics, vol. 137, 252-257 (2012). (DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.09.016).
10. T. Onuma, N. Sakai, T. Okuhata, A. A. Yamaguchi, and T. Honda, "Surface Recombination of hexagonal GaN crystals," Physica Status Solidi (C), 8, no.7-8, 2321-2323 (2011). (DOI: 10.1002/pssc.201001013).

小課題 1-3

1. H. Anzai, Y. Watanabe and T. Sakamoto : "Fabrication of Stacked Organic Electroluminescence Devices with a Combination of Spin Coat and Electro Spray Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, 51/ 6, 06FE05-1~4 , 2012.

小課題 2-1

1. Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI : "Thermoelectric Generating Properties of Aurivillius Compounds", Advances in Science and Technology, Vol.77, pp.285-290 (2012)
2. Naoki Takano, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki : "The Synthesis of In-Se by Vapor Transport Method", Advances in Science and Technology, Vol.77, pp.291-296 (2012) 国際会議のプロシーディングス
3. Naoki Takano, Takayoshi Yagasaki and Hitoshi Kohri: "Initial Crystal Growth Stage of In-Se by Vapor Transport Method", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) Proceedings, pp.123-124 (2012)
4. Takuma Kurishima, Takayoshi Yagasaki and Hitoshi Kohri: "Synthesis and Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) Proceedings, pp.125-126 (2012) 国内会議のプロシーディングス
5. Naoki Takano, Takayoshi Yagasaki and Hitoshi Kohri: "熱光起電力発電を想定した In-Se の合成", 第 31 回宇宙エネルギーシンポジウム・講演集, 4,(5PP) (2012)

小課題 3-1

1. F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Metallographic Effects of Pure Aluminum on Properties of Nanoporous Anodic Alumina (NPAA) Surface and Interface Analysis, (Published online in Wiley Online Library) DOI 10.1002/sia.5285

2. K. Tateishi, H. Ogino, A. Waki, T. Ohishi, M. Murakami, H. Asoh and S. Ono
Anodization Behavior of Aluminum in Ionic Liquids with a Small Amount of Water
Electrochemistry, **81**, (6), 440-447 (2013.6)
3. Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota and S. Ono
Electrochemical Corrosion and Bioactivity of Titanium-Hydroxyapatite Composites Prepared by Spark Plasma Sintering
Corrosion Science, **70**, 212-220 (2013.3)
4. 阿相英孝, 小野幸子
電着法によるチタン基板上へのアパタイトコーティング (解説)
材料の科学と工学, **49**, (6), 246-249 (2012.12)
5. 佐藤芳輝, 阿相英孝, 小野幸子
二段階電解で生成した結晶性アノード酸化アルミナ皮膜の構造と誘電特性に及ぼす電解液種とその組み合わせの影響, 軽金属 (J. Jpn. Inst. Light Metals), **62** (10), 357-362 (2012.10)
6. T. Ruff, R. Hahn, M.S. Killian, H. Asoh, S. Ono and P. Schmuki
Visible light photo response from N-doped anodic niobium oxide after annealing in ammonia atmosphere
Electrochimica Acta, **62** (2), 402-407 (2012.2)
7. (解説) 藤田昌弘, 田中洋臣, 松村 仁, 山本友晴, 阿相英孝, 小野幸子
アルミニウム合金におけるアノード酸化皮膜の構造に対する高周波スイッチング電解の効果
表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), **62** (7), 346-350 (2011.7)

小課題 3-2

1. (著書) Toshinori Okura : "Advances in Crystallization Processes [Chapter 4 : Preparation of Na⁺ superionic conductors by crystallization of glass]", InTech Publishers (Rijeka, Croatia), 83-106 (2012)
2. Naohiro Horiuchi, Yu Tsuchiya, Norio Wada, Kosuke Nozaki, Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura and Kimihiro Yamashita : "Electric Polarization-Modification of Yttria-Stabilized Zirconia Surface against Low Temperature Degradation", *Appl. Surf. Sci.*, in press
3. Norio Wada, Katsuyuki Mukogawa, Naohiro Horiuchi, Tetsuo Hiyama, Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura and Kimihiro Yamashita : "Fundamental Properties of Surface Potentials of Ceramic Electrets", *Mater. Res. Bull.*, in press
4. Naoya Yoshida, Ryosuke Yokonishi, *Takaaki Imai, *Yuji Nakamura, oRyo Kadokura, Yujing Tong, Shen Ye, Toshiya Watanabe and Toshinori Okura : "Preparation of Hydrophobic Metal Oxide Films", *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, in press
5. Hideki Monma, Yuji Hosoi, Toshinori Okura, Yusuke Moriyoshi and Hironori Ogata : "Behavior of the $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ Phase Transition in Tricalcium Phosphate", *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **20**, 111-113 (2013)
6. Toshinori Okura, Koji Kawada, Naoya Yoshida, Hideki Monma and Kimihiro Yamashita : "Synthesis and Na⁺ Conduction Properties of Nasicon-Type Glass-Ceramics in the System Na₂O-Y₂O₃-X₂O₃-SiO₂ (X=B, Al, Ga) and Effect of Si Substitution", *Solid State Ionics*, **225**, 367-370 (2012)
7. Naoya Yoshida, Takayoshi Shirai and Toshinori Okura : "Preparation and Bioactivity of CaSO₄-Phosphate Glass Composites", *Phosphorus Research Bulletin*, **26**, 95-100 (2012)
8. Katsuyuki Mukogawa, Norio Wada, Naohiro Horiuchi, Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura

- and Kimihiro Yamashita : “Surface Properties of Ceramic Hydroxyapatite Electrets”, Phosphorus Research Bulletin, 26, 6-7 (2012)
9. Toshinori Okura and Naoya Yoshida : “Immobilization of Simulated High Level Nuclear Wastes with $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses”, World Academy of Science, Engineering and Technology, 68, 265-270 (2012)
 10. Hideki Monma, Yusuke Moriyoshi, Hironori Ogata and Toshinori Okura : “Characterization and Hydration Reactivity of α -Tricalcium Phosphate Prepared by Heating with Gypsum”, Phosphorus Research Bulletin, 27, 1-5 (2012)
 11. Toshinori Okura, Hideki Monma and Kimihiro Yamashita : “New Superionic Conducting Glass-Ceramics — Improvement of Ionic Conductivity and Control of Structure —”, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 19, 253-260 (2012)
 12. (解説) 大倉利典 : “量子化学計算を用いたケイリン酸塩ガラスの構造解析”, PHOSPHORUS LETTER, No. 75, 6-12 (2012)
 13. (解説) 吉田直哉, 若村正人, 大倉利典, 渡部俊也 : “Ti-ドーパアパタイト透明薄膜の表面機能”, セラミックス, 46, 739-744 (2011)

小課題 3-3

1. F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Metallographic Effects of Pure Aluminum on Properties of Nanoporous Anodic Alumina (NPAA) Surface and Interface Analysis, (Published online in Wiley Online Library) DOI 10.1002/sia.5285
2. K. Tateishi, H. Ogino, A. Waki, T. Ohishi, M. Murakami, H. Asoh and S. Ono
Anodization Behavior of Aluminum in Ionic Liquids with a Small Amount of Water
Electrochemistry, **81**, (6), 440-447 (2013.6)
3. Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota and S. Ono
Electrochemical Corrosion and Bioactivity of Titanium-Hydroxyapatite Composites Prepared by Spark Plasma Sintering
Corrosion Science, **70**, 212-220 (2013.3)
4. (解説) 阿相英孝, 小野幸子
電着法によるチタン基板上へのアパタイトコーティング
材料の科学と工学, **49**, (6), 246-249 (2012.12)
5. 佐藤芳輝, 阿相英孝, 小野幸子
二段階電解で生成した結晶性アノード酸化アルミナ皮膜の構造と誘電特性に及ぼす電解液種とその組み合わせの影響, 軽金属 (J. Jpn. Inst. Light Metals), **62** (10), 357-362 (2012.10)
6. T. Ruff, R. Hahn, M.S. Killian, H. Asoh, S. Ono and P. Schmuki
Visible light photo response from N-doped anodic niobium oxide after annealing in ammonia atmosphere
Electrochimica Acta, **62** (2), 402-407 (2012.2)
7. (解説) 藤田昌弘, 田中洋臣, 松村 仁, 山本友晴, 阿相英孝, 小野幸子
アルミニウム合金におけるアノード酸化皮膜の構造に対する高周波スイッチング電解の効果
表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), **62** (7), 346-350 (2011.7)
8. (総説) 小野幸子

マグネシウムの表面現象と酸化皮膜の成長

表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), **62** (4), 198-203 (2011.4)

9. (著書) 電気化学便覧 第6版

分担執筆 (電気化学会編): 丸善出版 第14章, 第4項2号 p534-538 (2013.1.15) 全852ページほかの金属のアノード酸化, 小野幸子

10. (著書) マグネシウム合金の先端的基盤技術とその応用展開

分担執筆 (鎌土重晴, 小原久監修): シーエムシー出版 第9章, 第1-6項 p141-150 (2012.9.4) 全268ページ

陽極酸化処理, 小野幸子

(その他)

11. 論説, 多様性について: 無機マテリアル学会会誌 (J. Soc. Inorg. Mater. Japan), **20** 139-140 (2013.5), 小野幸子

12. 展望“金属の表面と酸化皮膜”: 材料と環境 (Zairyo-to-Kankyo), **62** (4), 133 (2013.4), 小野幸子

13. 若者の広場 国際会議参加報告“PRiME2012 に参加して”: Electrochemistry, **81** (2), 122 (2013.2), 増田達也

14. 巻頭言 教育と研究: 表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), **62** (12), 538 (2011.12), 小野幸子

15. 関東支部 この20年の歩みと最近の活動: 軽金属 (J. Jpn. Inst. Light Metals), **61** (11), 607-609 (2011.11), 小野幸子

16. CCI サロン この人, 紹介 Science に対する愛に: 化学と工業, **64**, (11), 898 (2011.11), 小野幸子

小課題 3-4

1. H. Maeda, H. Nagamoto, and Y. Soneda, Direct Current Generation from NADH and L-Cysteine Using Carbon Fiber: Possible Uses in Biofuel Cells, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 84 (5), 544-551 (2011).

2. H. Maeda, Y. Soneda, A. Higuchi, M. Iizuka, and H. Nagamoto, Current Generation from Na₂SO₃ and H₂SO₃ by Using Carbon Fiber Anode, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85 (8), 923-929 (2012).

小課題 4-1

1. シュクル ハイデル, 佐藤光史, 鷹野一朗: “TiO₂ 薄膜への W 層付与による光機能特性の改善”, 電気学会論文誌 A, Vol.131, No.11, (2011), pp955-960, (2011)

2. Haider A. Shukur, Mitsunobu Sato, Isao Nakamura and Ichiro Takano: “Characteristics and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Sputter Deposition and Post-N⁺ Ion Implantation”, *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol.2012 (2012), Article ID 923769, 7 pages, (2012)

3. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method *Materials Chemistry and Physics*, pp1-6, (2012)

4. Chihiro Mochizuki, Hiroki Hara, Ichiro Takano, Tohru Hayakawa, Mitsunobu Sato: “Application of carbonated apatite coating on a Ti substrate by aqueous spray method”, *Materials Science and*

- Engineering, C 33 (2013), pp951-958, (2013)
5. H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, M. Sato: "Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films", *Funct. Mater. Lett.*, 6, 1341001-1341008 (2013)
 6. (解説) 鷹野一朗: "イオンビームを利用した薄膜形成技術と酸化物のスパッタリング成膜技術の研究", *Mekki_no_Sekai*45(5)_20_2012,14-19, (鍍金の世界 5月号), (2012)

小課題 4-2

1. Kazuki HAYAKAWA, Takayoshi YAGASAKI and Hitoshi KOHRI: "Effect of ion beam irradiation on the surface properties of biodegradable plastics", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol., No., pp. is undecided. (2013) [Adoption is decided.]

小課題 4-3

1. D. S. Likius, H. Nagai, S. Aoyama, C. Mochizuki, H. Hara, N. Baba, M. Sato: "Percolation threshold for electrical resistivity of Ag nanoparticle/titania composite thin films fabricated using molecular precursor method", *J. Mater. Sci.*, 47, 3890-3899 (2012)

5.2 【国際会議】

小課題 1-1

1. H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, I. Takano, M. Sato: "Fabrication of LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films for transparent Li ion battery", PACRIM10-The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (American Ceramic Society), San Diego, CA, USA (2013.6.6)
2. S. Takano, H. Nagai, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, T. Honda, M. Sato: "Cathodoluminescence spectra of β -gallium oxide thin film fabricated by molecular precursor method", Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24)
3. L. S. Daniel, H. Nagai, N. Yoshida, M. Sato: "Nonlinear plasmonic property of Ag-nanoparticles/ TiO_2 composite thin films having high Ag contents", Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24)
4. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: "Fabrication of Ga-In-O films by molecular precursor method", Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24)
5. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: "Fabrication of Ga_2O_3 Films by Molecular Precursor Method", 2012 MRS Fall Meeting, Boston, MA, USA (2012.11.28)
6. H. Nagai, T. Suzuki, M. Sato: "The kinetic study of metallic Cu species formation via an EDTA complex of Cu(II) in solid state", 2012 International Symposium on Nano Science and Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology (2012.11.8)
7. H. Nagai, T. Suzuki, M. Sato: "Formation mechanism of the p-type Cu_2O thin film via an EDTA complex of Cu(II)", 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30)
8. L. S. Daniel, H. Nagai, M. Sato: "Photoelectrochemical property of Vis-responsive Ag-NP/ TiO_2 composite thin films fabricated using molecular precursor method", 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30)
9. H. Nagai, S. Takano, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onmuma, T. Honda, M. Sato: "Structure and optical properties of transparent $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films fabricated by the molecular precursor method", 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30)
10. H. Nagai, T. Shibukawa, S. Takano, T. Honda, M. Sato: "Fabrication of the transparent conducting ZnO thin film by the molecular precursor method", 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30)
11. H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Chemical fabrication of dry-type solar cell with using the metal oxide semiconductors", World Renewable Energy Forum, Denver, U.S.A. (2012.5.14)
12. H. Nagai, T. Suzuki, S. Takano, C. Mochizuki, Y. Sugai, H. Hashimoto, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "New generation solar cell fabricated by molecular precursor method", 2011 International Symposium on Nano Science and Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2011.11.19)

13. H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Formation mechanism of Cu₂O thin film with using the molecular precursor method", 2011 International Symposium on Nano Science and Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2011.11.18)
14. L. S. Daniel, H. Nagai, S. Aoyama, C. Mochizuki, H. Hara, N. Baba, M. Sato: "Percolation threshold found for the electrical resistivity of Silver nanoparticle/titania composite thin films fabricated using molecular precursor method", 2011 International Symposium on Nano Science and Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2011.11.18)
15. T. Suzuki, H. Nagai, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Thermal reaction of Cu-edta complex salt for cuprous oxide formation by molecular precursor method", 18th International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), Whistler, Canada (2011.8.4)
16. H. Nagai, T. Suzuki, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Transparent solar cell chemically fabricated by using the metal-oxide thin films derived from Ti and Cu complexes of EDTA", 18th International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), Whistler, Canada (2011.8.4)

PD: 6 件 博士: 3 件 修士: 5 件 学部: 1 件

小課題 1-2

1. T. Honda, T. Yamaguchi, D. Tajimi, S. Osawa, M. Hayashi, "Compressively strained GaN growth on (0001)4H-SiC with Al buffer by MBE," European Materials Research Society 2013 Spring Meeting (E-MRS 2013 Spring Meeting), 2013.5.27-31, Congress Center-Strasbourg, Strasbourg, France, 5-4.
2. Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda and M. Higashiwaki, "In-situ RF-MBE growth of AlO_x/AlN/GaN heterostructures," The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), 2013.5.19-23, Kobe Convention Center, Kobe, Japan, MoPC-06-03.
3. T. Yamaguchi, D. Tajimi, M. Hayashi, T. Igaki, Y. Sugiura and T. Honda, "Effect of (GaN/AlN) ASF buffer layer in GaN growth on Al₂O₃ and silicon by RF-MBE," The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), 2013.5.19-23, Kobe Convention Center, Kobe, Japan, MoPC-06-06.
4. S. Osawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi and T. Honda, "Aluminum layers grown on (0001)4H-SiC for the GaN growth by RF-MBE," The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), 2013.5.19-23, Kobe Convention Center, Kobe, Japan, MoPC-06-09.
5. D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda, "Growth of ultra-thin InN layers in GaN matrix for super weak waveguides," The 6th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2013), 2013.5.12-15, Fullon Hotel, Dansui Fisherman's Wharf, Tamsui, New Taipei City, ROC, PT-22.
6. S. Osawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi and T. Honda, "Formation of aluminum template grown on (0001)4H-SiC for the GaN growth by RF-MBE," Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA'13), 2013.4.23-25, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, LEDp3-11.
7. S. Fujioka, R. Amiya, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda, "Surface modification of GaN crystals

- and its effects on optical properties,” Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’13), 2013.4.23-25, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, LEDp3-10.
8. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato and T. Honda, “Fabrication of Ga-In-O films by molecular precursor method,” Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’13), 2013.4.23-25, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, LEDp3-9.
 9. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura and T. Honda, “Growth of GaN on \square -Ga₂O₃/sapphire template by RF-MBE,” Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’13), 2013.4.23-25, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, LEDp3-8.
 10. S. Takano, H. Nagai, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, T. Honda and M. Sato, “Cathodoluminescence spectra of \square -gallium oxide thin films fabricated by molecular precursor method,” Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’13), 2013.4.23-25, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, LEDp3-5.
 11. T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sakai, T. Matsui and T. Honda, “Temperature dependent cathodoluminescent spectra of \square -Ga₂O₃ crystals,” Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’13), 2013.4.23-25, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, LED4-3.
 12. M. Higashiwaki, T. Igaki, T. Yamaguchi, and T. Honda, “In-situ RF-MBE growth of AlOx/n-GaN composite structures,” 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN4), Saint-Petersburg, Russia, Tu-15o, 17 July, 2012.
 13. T. Yamaguchi, D. Tajimi, T. Igaki, Y. Sugiura and T. Honda, “Toward strain control of GaN grown on Si by RF-MBE,” 9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2012), Berlin, Germany, O4B11, 24 July, 2012.
 14. T. Honda, D. Tajimi, N. Shinohara, Y. Sugiura, M. Hayashi and T. Yamaguchi, “GaN growth on (111)Al by molecular beam epitaxy,” 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE 2012), Nara, Japan, FrB1-4, 28 September 2012.
 15. T. Yamaguchi, N. Uematsu, T. Araki, T. Honda, E. Yoon and Y. Nanishi, “Growth of thick InGaN films with entire alloy composition using DERI method,” 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE 2012), Nara, Japan, FrB1-5, 28 September 2012.
 16. T. Honda, “Fabrication of GaN-based Schottky-type Light-emitting Diodes for Integrated RGB Pixels,” 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, ECEC-1-3, 30 Oct. 2012.
 17. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Honda and Y. Nanishi, “Growth and Characterization of InN-based materials,” 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, C-2-5, 30 Oct. 2012.
 18. T. Honda, T. Onuma, Y. Sugiura and T. Yamaguchi, “Band-bending around the Surface of Zn and O-polarity Hexagonal ZnO Crystals,” Materials Research Society 2012 Fall Meeting (MRS 2012F), Boston, MA, U. S. A, Z15.02, 29 Nov. 2012.
 19. T. Honda, M. Hayashi, T. Goto and T. Igaki, “GaN growth on pseudo (111)Al substrates by RF-MBE,” E-MRS ICAM IUMRS 2011 Spring Meeting (E-MRS), Nice, France, 4-4, May 2011.
 20. D. Tajimi, T. Igaki, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, and T. Honda, “The Strain-controlled GaN Growth on Si by RF-MBE,” The 17th OptoElectronics and Communications Conference (OECC2012), BEXCO,

- Busan, Korea, P2-5, 5 July, 2012.
21. T. Yamaguchi, R. Amiya, D. Tajimi, M. Hayashi, Y. Sugiura, T. Honda, N. Uematsu, T. Araki, and Y. Nanishi, "Angle-resolved XPS Measurements of GaN and InN Grown by RF-MBE," The 17th OptoElectronics and Communications Conference (OECC2012), BEXCO, Busan, Korea, P2-40, 5 July, 2012.
 22. T. Honda, M. Hayashi, Y. Sugiura, I. Takezawa, and T. Yamaguchi, "GaN layers growth on pseudo (111)Al substrates by RF-MBE and their chemical lift-off technique," 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN4), Saint-Petersburg, Russia, Tu-33p, 17 July, 2012.
 23. T. Honda, T. Yasuno, T. Oda, N. Sakai, T. Yamaguchi, H. Nagai and M. Sato, "Fabrication of c-axis orientated Ga-doped MgZnO-based transparent electrodes by molecular precursor method for GaN-based UV LED," 9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2012), Berlin, Germany, P2_27, 24 July, 2012.
 24. T. Onuma, N. Sakai, T. Igaki, T. Yamaguchi, A. A. Yamaguchi and T. Honda, "Comparative Study of Surface recombination in hexagonal GaN and ZnO surfaces," The 28th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2011), San Diego, California, USA, Mo1130, August 2011.
 25. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Honda, E. Yoon and Y. Nanishi, "Growths of InN/InGaN Periodic Structure and Thick InGaN film using dropment elimination process by radical-beam irradiation," The 28th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2011), San Diego, California, USA, Tu1045.
 26. Y. Sugiura, D. Tajimi, R. Amiya, T. Yamaguchi and T. Honda, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Measurements around the Valence-Band of Ga- and N-face (0001)GaN," 39th International Symposium on Compound Semiconductors, University of California at Santa Barbara, California, USA, 27 MoP.26, August, 2012.
 27. T. Honda, T. Yamaguchi, N. Sakai, S. Fujioka, and Y. Sugiura, "Fabrication of RGB pixels using integrated GaN- based Schottky-type light-emitting diodes," The 7th International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2012), Sapporo Convention Center Sapporo, Japan, MoP-OD-13, 15 Oct. 2012.
 28. R. Amiya, T. Yamaguchi, D. Tajimi, M. Hayashi, Y. Sugiura, T. Honda, T. Araki and Y. Nanishi, "Angled-resolved XPS measurements of InN films grown by RF-MBE," The 7th International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2012), Sapporo Convention Center Sapporo, Japan, ThP-PR-65, 18 Oct. 2012.
 29. T. Onuma, S. Fujioka, F. Tomori, T. Yamaguchi and T. Honda, "Electron-beam Incident-angle-resolved Cathodoluminescence Studies on Bulk ZnO Crystals," 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, P-C56-II, 30 Oct. 2012.
 30. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato and T. Honda, "Characterization of Fabricated Ga₂O₃ Thin Films on (0001) Sapphire Substrate by Molecular Precursor Method," 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, P-C54-II, 30 Oct. 2012.
 31. Y. Sugiura, R. Amiya, D. Tajimi, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda, "Estimation of Surface States of Ga- and N-face GaN Measurement Near the Valence-band Maximum by X-ray Photoelectron

- Spectroscopy,” 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, P-C55-II, 30 Oct. 2012.
32. D. Tajimi, M. Hayashi, Y. Sugiura, T. Onuma and T. Honda, “Introduction of Ultra-thin InN Layer in GaN-based Light-emitting Diodes for the Reduction of Crosstalk,” 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, P-C53-II, 30 Oct. 2012.
 33. R. Amiya, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, J. Sakaguchi, T. Araki, Y. Nanishi and T. Honda, “Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy Measurements of InN Grown by RF-MBE,” 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, P-C57-II, 30 Oct. 2012.
 34. H. Nagai, S. Takano, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, T. Honda and M. Sato, “Structure and Optical Properties of Transparent Ga₂O_{3-x} Thin Films Fabricated by the Molecular Precursor Method,” 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, P-B3-7-I, 30 Oct. 2012.
 35. H. Nagai, T. Shibukawa, S. Takano, T. Honda and M. Sato, “Fabrication of the Transparent Conducting ZnO Thin Film by the Molecular Precursor Method,” 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan, P-B3-8-I, 30 Oct. 2012.
 36. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato and T. Honda, “Fabrication of Ga₂O₃ films by molecular precursor method,” Materials Research Society 2012 Fall Meeting (MRS 2012F), Boston, MA, U. S. A, Z13.44, 28 Nov. 2012.
 37. N. Sakai, T. Onuma, A. A. Yamaguchi and T. Honda, “Surface recombination in polar and nonpolar GaN surfaces,” 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2011), Toba, Mie, Japan, We-P35, May 2011.
 38. Y. Sugiura, T. Oda, S. Obata, Y. Yoshihara, T. Onuma and T. Honda, “ZnO growth for transparent electrodes by compound-source MBE,” 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2011), Toba, Mie, Japan,, We-P54, May 2011.
 39. M. Hayashi, T. Goto, T. Igaki, J. Sugawara, R. Yonezawa, Y. Sugiura and T. Honda, “Initial growth monitoring in GaN epitaxial growth on (GaN/AlN) buffer layer by RF-molecular beam epitaxy,” 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2011), Toba, Mie, Japan,, Mo-P47, May 2011.
 40. T. Honda, N. Sakai, S. Komiyama, M. Hayashi and T. Igaki, “Reduction of reverse-bias leakage current in GaN-based Schottky-type light-emitting diodes by a surface modification,” 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 2011), SECC, Glasgow, Scotland, UK, PF2.13, July 2011.
 41. T. Honda, T. Igaki, T. Yamaguchi, Y. Kumagai and A. Koukitu, “Built-in potential along the C-axis in MBE-grown GaN layers observed by angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy,” The 28th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2011), San Diego, California, USA, P20, August 2011.
 42. R. Amiya, Y. Sugiura, T. Yamaguchi and T. Honda, “X-ray diffraction pattern of ZnO layer grown by compound source MBE,” The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10), BUCT, Beijing, China, A2, Nov. 2011.

43. T. Oda, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yasuno, T. Yamaguchi, M. Sato, and T. Honda, "Ozone treatment of the substrates for the ZnO deposition by molecular precursor method," The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10), BUCT, Beijing, China, A3, Nov. 2011.
44. T. Honda, "XPS spectra of c-face GaN and ZnO crystals," The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10), BUCT, Beijing, China, O1, Nov. 2011.
45. Y. Sugiura, T. Oda, T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "In-plane epitaxial relationship of (0001) sapphire grown by compound-source MBE," Materials Research Society 2011 Fall Meeting (MRS 2011F), Boston, MA, USA, M13.16, Dec. 2011.
46. M. Hayashi, T. Goto, T. Yamaguchi, T. Igaki, and T. Honda, "Low temperature of GaN on pseudo (111)Al substrates by RF-MBE," Materials Research Society 2011 Fall Meeting (MRS 2011F), Boston, MA, USA, O7.40, Dec. 2011.

小課題 1-3

1. H. Anzai, Y. Watanabe and T. Sakamoto: "Fabrication of Organic Electroluminescence Devices by Means of Electrospray Deposition (27P-11-41)", 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2011).
2. T. Okada, H. Anzai and T. Sakamoto: "FABRICATION OF STACKED OLED USING ELECTRO-SPRAY DEPOSITION", The 11th International Symposium on Advanced Technology, (P-C33-I).
3. S. Baba, S. Kobayashi, Y. Maekubo and T. Sakamoto: "Fabrication of Organic Solar Cell in Air by Means of Electro Spray Deposition", The 11th International Symposium on Advanced Technology, (P-C34-I).
4. T. Okada, Y. Anzai and T. Sakamoto: "Fabrication of Stacked OLED using Electro-Spray Deposition", The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2012), (P-2)

修士: 4 件

小課題 2-1

1. Takuma Kurishima, Hitoshi Kohri, Masahiko Kato and Takayoshi Yagasaki: "Effects of Element Substitution on Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide", The 32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), 2013 年 7 月
2. Takuma Kurishima, Takayoshi Yagasaki and Hitoshi Kohri: "Synthesis and Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), 2012 年 10 月
3. Naoki Takano, Takayoshi Yagasaki and Hitoshi Kohri: "Initial Crystal Growth Stage of In-Se by Vapor Transport Method", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), 2012 年 10 月
4. Takuma Kurishima, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: "Synthesis and Electrical Properties of Tungsten Silicide", IUMRS-ICEM2012, 2012 年 9 月
5. Naoki Takano, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: "The Synthesis of In-Se by Vapor Transport Method", The 4th International Conference "Smart Materials, Structures and Systems" (CIMTEC2012), 2012 年 6 月

6. Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: "Thermoelectric Generating Properties of Aurivillius Compounds", The 4th International Conference "Smart Materials, Structures and Systems" (CIMTEC2012), 2012年6月

修士: 5件

小課題 3-1

1. S. Ono and H. Asoh
Effect of Crystal Orientation and Surface Topography of Aluminum Substrate on Pore Nucleation of Anodic Porous Alumina
The Third International Conference and Exposition "Aluminium-21/Coating"
(Saint Petersburg, Russia, 6/25, 2013) Summaries of conference proceedings P.10
2. T. Fukao, H. Asoh and S. Ono
Dielectric oxide films formed on aluminum by anodization
2012 International Symposium on Nano Science and Technology
(Tainan, Taiwan, 11/08, 2012) Abstract ID PA-18
3. M. Nakatani, H. Asoh and S. Ono
Structure of porous anodic films having black appearance grown on type 304 stainless steel
2012 International Symposium on Nano Science and Technology
(Tainan, Taiwan, 11/8, 2012) Abstract ID PA-17
4. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Self-ordered nanoporous alumina membrane prepared by anodizing and subsequent heating
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30, 2012) USB, Abstracts No.P-B3-15- II
5. D. Kobayashi, H. Asoh and S. Ono
Evaluation of corrosion resistance and biocompatibility of anodized magnesium as bioabsorbable materials
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30, 2012) USB, Abstracts No.P-B3-14- II
6. M. Nakatani, H. Asoh and S. Ono
Formation of black oxide films on type 304 stainless steel by anodization
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30, 2012) USB, Abstracts No.P-B3-11- II
7. T. Fukao, H. Asoh and S. Ono
Effect of sodium silicate electrolyte on dielectric properties of crystalline anodic oxide film formed on aluminum
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30, 2012) USB, Abstracts No.P-B3-20- I
8. S. Ono and H. Asoh
Irregularity and Defects of Porous Anodic Oxide Films Formed on Metals
222nd Meeting of the Electrochemical Society - 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (PRiME 2012)

- (Honolulu, USA, 10/11, 2012) ECS Digital library Abstract No.234
9. D. Kobayashi, H. Asoh and S. Ono
Biocompatibility and Corrosion Resistance of Magnesium Coated with Hydroxyapatite using Alternative Immersion Method
222nd Meeting of the Electrochemical Society - 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (PRiME 2012)
(Honolulu, USA, 10/08, 2012) ECS Digital library Abstract No.221
 10. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Nanoporous α -Alumina Membrane with High Chemical Resistance Prepared by Anodizing
222nd Meeting of the Electrochemical Society - 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (PRiME 2012)
(Honolulu, USA, 10/08, 2012) ECS Digital library Abstract No.220
 11. S. Ono, C. Higaki and H. Asoh
Effect of nitrogen and carbon species inclusion on dielectric properties and photoresponse of anodic film formed on niobium
11th International Symposium on Electrochemical / Chemical Reactivity of Metastable Materials (Krakow, Poland, 9/12, 2012)
 12. S. Ono, M. Ookura, H. Asoh, H. Tanaka and T. Yamamoto
Novel Sealing Process of Anodic Oxide Films Formed on Aluminium Using Lithium Hydroxide Solution
6th International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology (ASST 2012)
(Sorrento, Italy, 5/30, 2012)
 13. F. Rashid, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Metallographic Effects of Pure Aluminum on the Nano Porous Anodic Alumina Properties
6th International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology (ASST 2012)
(Sorrento, Italy, 5/30, 2012)
 14. S. Ono, Y. Sato and H. Asoh
Effect of Electrolyte Species on Film Structure and Dielectric Properties of Crystalline Anodic Oxide Films for Aluminium Electrolytic Capacitor
6th International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology (ASST 2012)
(Sorrento, Italy, 5/30, 2012)
 15. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Fabrication of α -Alumina Membrane with Controlled Pore Diameter by Anodization
The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10th)
(Beijing, China, 11/16-19, 2011) Abstracts
 16. H. Tanigawa, Anawati, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota and S. Ono
Effect of Mechanical Milling on Corrosion Resistance and Biocompatibility of Ti-HAp Composite Materials
The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10th)
(Beijing, China, 11/16-19, 2011) Abstracts

17. S. Ono and H. Asoh
Biocompatibility of Magnesium Controlled by Surface Structuring
220th Meeting of the Electrochemical Society
(Boston, USA, 10/9-14, 2011) CD-ROM, Abstracts No.1801
18. C. Higaki, H. Asoh and S. Ono
Effect of ethylene glycol addition to the electrolytes on dielectric properties of anodic films formed on niobium
220th Meeting of the Electrochemical Society
(Boston, USA, 10/9-14, 2011) CD-ROM, Abstracts No.51
19. Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota and S. Ono
Effect of Mechanical Milling on Corrosion Resistance and Biocompatibility of Titanium-Hydroxyapatite Composites
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Nigata, Japan, 9/11-16, 2011) CD-ROM, Abstracts No.Ise112316
20. S. Ono, Y. Kuroda, H. Asoh and Y. Imamura
Cell Activation Characteristics on Structurally Controlled Surfaces of Aluminum
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Nigata, Japan, 9/11-16, 2011) CD-ROM, Abstracts No.Ise112315
21. C. Higaki, H. Asoh and S. Ono
Dielectric Property of Anodic Oxide Film Formed on Niobium in Acid Electrolyte Containing Organic Solvent
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Nigata, Japan, 9/11-16, 2011) CD-ROM, Abstracts No.Ise111364
22. S. Ono and H. Asoh
Structure and Properties of Porous / Barrier Composite Anodic Oxide Films Formed on Aluminum for the Suppression of Gas Emission in Use of Vacuum Chamber
10th International Symposium on the Passivation of Metals and Semi-Conductors and the Properties of Thin Oxide Layers (Passivity 10)
(Florianopolis, Brazil, 4/10-14, 2011) CD-ROM, Abstracts No.POR_12

博士: 2 件 修士: 10 件

小課題 3-2

1. Toshinori Okura, Koji Kawada, Naoya Yoshida, Hideki Monma and Kimihiro Yamashita : “Na⁺ Superionic Conductor Narpsio Glass-Ceramics: Crystallization Condition and Ionic Conductivity”, 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19) (Kyoto), 2013 年 6 月
2. Toshinori Okura and Naoya Yoshida : “Na₅YSi₄O₁₂-type Glass-Ceramics As Solid Electrolyte”, 第9回国際水素・燃料電池展 (FC EXPO 2013) 研究発表大会 (東京), 2013 年 2, 3 月
3. Toshinori Okura and Naoya Yoshida : “Immobilization of Simulated High Level Nuclear Wastes with Li₂O-CeO₂-Fe₂O₃-P₂O₅ Glasses”, International Conference on Environmental, Biological, and Ecological Sciences, and Engineering (ICEBESE-2012) (Oslo), 2012 年 8 月

4. Katsuyuki Mukogawa, Norio Wada, Naohiro Horiuchi, Tetsuo Hiyama, Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura and Kimihiro Yamashita : “Properties of Surface Electric Fields Due to Hydroxyapatite Bioceramic Electrets”, The 11th Asian BioCeramics Symposium (ABC2011) (Tsukuba), 2011 年 12 月
5. Toshinori Okura : (Invited Speech) “Conduction Properties of Nanostructured NASICON-Type Glass-Ceramics Synthesized by Bias Crystallization of Glass”, BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T-2011 (Dalian), 2011 年 10 月
6. Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura, Yasutaka Sekijima and Kimihiro Yamashita : “Electrical Polarization Increases Osteoblastic Adhesion Through Improved Wettability on Hydroxyapatite”, The 3rd International Symposium on Surface and Interface of Biomaterials (SIB2011) (Sapporo), 2011 年 7 月
7. Toshinori Okura, Koji Kawada, Hideki Monma and Kimihiro Yamashita : “Synthesis and Na⁺ Conduction Properties of NASICON-Type Glass-Ceramics in the System Na₂O-Y₂O₃-X₂O₃-SiO₂ (X=B,Al,Ga) and Effect of Si Substitution”, 18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18) (Warsaw), 2011 年 7 月

修士: 2 件

小課題 3-3

1. S. Ono and H. Asoh
Effect of Crystal Orientation and Surface Topography of Aluminum Substrate on Pore Nucleation of Anodic Porous Alumina
The Third International Conference and Exposition "Aluminium-21/Coating"
(Saint Petersburg, Russia, 6/25, 2013) Summaries of conference proceedings P.10
2. T. Fukao, H. Asoh and S. Ono
Dielectric oxide films formed on aluminum by anodization
2012 International Symposium on Nano Science and Technology
(Tainan, Taiwan, 11/08, 2012) Abstract ID PA-18
3. M. Nakatani, H. Asoh and S. Ono
Structure of porous anodic films having black appearance grown on type 304 stainless steel
2012 International Symposium on Nano Science and Technology
(Tainan, Taiwan, 11/8, 2012) Abstract ID PA-17
4. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Self-ordered nanoporous alumina membrane prepared by anodizing and subsequent heating
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30, 2012) USB, Abstracts No.P-B3-15- II
5. D. Kobayashi, H. Asoh and S. Ono
Evaluation of corrosion resistance and biocompatibility of anodized magnesium as bioabsorbable materials
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30, 2012) USB, Abstracts No.P-B3-14- II

6. M. Nakatani, H. Asoh and S. Ono
Formation of black oxide films on type 304 stainless steel by anodization
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30, 2012) USB, Abstracts No.P-B3-11- II
7. T. Fukao, H. Asoh and S. Ono
Effect of sodium silicate electrolyte on dielectric properties of crystalline anodic oxide film formed on aluminum
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
(Tokyo, Japan, 10/30 , 2012) USB, Abstracts No.P-B3-20- I
8. S. Ono and H. Asoh
Irregularity and Defects of Porous Anodic Oxide Films Formed on Metals
222nd Meeting of the Electrochemical Society - 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (PRiME 2012)
(Honolulu, USA, 10/11, 2012) ECS Digital library Abstract No.234
9. D. Kobayashi, H, Asoh and S, Ono
Biocompatibility and Corrosion Resistance of Magnesium Coated with Hydroxyapatite using Alternative Immersion Method
222nd Meeting of the Electrochemical Society - 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (PRiME 2012)
(Honolulu, USA, 10/08, 2012) ECS Digital library Abstract No.221
10. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Nanoporous γ -Alumina Membrane with High Chemical Resistance Prepared by Anodizing
222nd Meeting of the Electrochemical Society - 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (PRiME 2012)
(Honolulu, USA, 10/08, 2012) ECS Digital library Abstract No.220
11. S. Ono, C. Higaki and H. Asoh
Effect of nitrogen and carbon species inclusion on dielectric properties and photoresponse of anodic film formed on niobium
11th International Symposium on Electrochemical / Chemical Reactivity of Metastable Materials
(Krakow, Poland, 9/12, 2012)
12. S. Ono, M. Ookura, H. Asoh, H. Tanaka and T. Yamamoto
Novel Sealing Process of Anodic Oxide Films Formed on Aluminium Using Lithium Hydroxide Solution
6th International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology (ASST 2012)
(Sorrento, Italy, 5/30, 2012)
13. F. Rashid, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Metallographic Effects of Pure Aluminum on the Nano Porous Anodic Alumina Properties
6th International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology (ASST 2012)
(Sorrento, Italy, 5/30, 2012)
14. S. Ono, Y. Sato and H. Asoh

- Effect of Electrolyte Species on Film Structure and Dielectric Properties of Crystalline Anodic Oxide Films for Aluminium Electrolytic Capacitor
6th International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology (ASST 2012)
(Sorrento, Italy, 5/30, 2012)
15. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono
Fabrication of α -Alumina Membrane with Controlled Pore Diameter by Anodization
The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10th)
(Beijing, China, 11/16-19, 2011) Abstracts
 16. H. Tanigawa, Anawati, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota and S. Ono
Effect of Mechanical Milling on Corrosion Resistance and Biocompatibility of Ti-HAp Composite Materials
The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10th)
(Beijing, China, 11/16-19, 2011) Abstracts
 17. S. Ono and H. Asoh
Biocompatibility of Magnesium Controlled by Surface Structuring
220th Meeting of the Electrochemical Society
(Boston, USA, 10/9-14, 2011) CD-ROM, Abstracts No.1801
 18. C. Higaki, H. Asoh and S. Ono
Effect of ethylene glycol addition to the electrolytes on dielectric properties of anodic films formed on niobium
220th Meeting of the Electrochemical Society
(Boston, USA, 10/9-14, 2011) CD-ROM, Abstracts No.51
 19. Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota and S. Ono
Effect of Mechanical Milling on Corrosion Resistance and Biocompatibility of Titanium-Hydroxyapatite Composites
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Nigata, Japan, 9/11-16, 2011) CD-ROM, Abstracts No.Ise112316
 20. S. Ono, Y. Kuroda, H. Asoh and Y. Imamura
Cell Activation Characteristics on Structurally Controlled Surfaces of Aluminum
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Nigata, Japan, 9/11-16, 2011) CD-ROM, Abstracts No.Ise112315
 21. C. Higaki, H. Asoh and S. Ono
Dielectric Property of Anodic Oxide Film Formed on Niobium in Acid Electrolyte Containing Organic Solvent
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Nigata, Japan, 9/11-16, 2011) CD-ROM, Abstracts No.Ise111364
 22. S. Ono and H. Asoh
Structure and Properties of Porous / Barrier Composite Anodic Oxide Films Formed on Aluminum for the Suppression of Gas Emission in Use of Vacuum Chamber
10th International Symposium on the Passivation of Metals and Semi-Conductors and the Properties

of Thin Oxide Layers (Passivity 10)
(Florianopolis, Brazil, 4/10-14, 2011) CD-ROM, Abstracts No.POR_12

博士: 2件 修士: 10件

小課題 4-1

1. Haider A. Shukur, Mitsunobu Sato, Ichiro Takano: "Structure and Photo-Functional Properties of N⁺ Ion Irradiated TiO₂ Thin Film under Various Substrate Temperatures", AVS 58TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION (NASHVILLE CONVENTION CENTER · NASHVILLE, TENNESSEE), (2011/11/1)
2. Shigeyuki Arahara, Haider A. Shukur, Mitsunobu Sato, Ichiro Takano: "Photo-functional Properties for Cu-Added Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering", AVS 58TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION (NASHVILLE CONVENTION CENTER · NASHVILLE, TENNESSEE), (2011/11/1)
7. Shukur Anumar, Haider A. Shukur, Mitsunobu Sato, Ichiro Takano: "Electrical and Photo-Functional Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering", AVS 58TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION (NASHVILLE CONVENTION CENTER · NASHVILLE, TENNESSEE), (2011/11/1)
8. Akiko Toyoda, Ichiro Takano: "Dependence of film formation temperature of TiO₂ thin film prepared by helicon sputtering", 15TH International Conference on Thin Films (Kyoto TERRSA), (2011/11/8)
9. Yuki Suzuki, Haider A. Shukur, Ichiro Takano: "Photovoltaic property of Cu₂O/TiO₂ thin films prepared by reactive magnetron sputtering", 15TH International Conference on Thin Films (Kyoto TERRSA), (2011/11/8)
10. Haider A. Shukur, Mitsunobu Sato, Isao Nakamura, Ichiro Takano: "Photoconductive property of TiO₂ thin films prepared by reactive magnetron sputtering", 15TH International Conference on Thin Films, (Kyoto TERRSA), (2011/11/9)
11. Miki Matsuura, Ichiro Takano: "The repellency of PTFE surface modified by ion beam irradiation and vacuum evaporation", 15TH International Conference on Thin Films, (Kyoto TERRSA), (2011/11/9)
12. Hayato Nishi, Ichiro Takano: "Influence for DLC thin film on stainless steel irradiated by ion beam", 15TH International Conference on Thin Films, (Kyoto TERRSA), (2011/11/9)
13. H. Nagai, T. Suzuki, S. Takano, C. Mochizuki, Y. Sugai, H. Hashimoto, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "New generation solar cell fabricated by molecular precursor method", 2011 International Symposium on Nano Science and Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2011.11.19)
14. H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Formation mechanism of Cu₂O thin film with using the molecular precursor method", 2011 International Symposium on Nano Science and Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2011.11.18)
15. T. Suzuki, H. Nagai, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Thermal reaction of Cu-edta complex salt for cuprous oxide formation by molecular precursor method", 18th International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), Whistler, Canada (2011.8.4)

16. H. Nagai, T. Suzuki, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: "Transparent solar cell chemically fabricated by using the metal-oxide thin films derived from Ti and Cu complexes of EDTA", 18th International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), Whistler, Canada (2011.8.4)
17. Takumi Nakajima, Ichiro Takano: "Optical-function properties of TiO₂/Cu₂O thin films by reactive magnetron sputtering", AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, (FLORIDA), (2012/10/30)
18. Hayato Nishi, Ichiro Takano: "Tribological Properties in Vacuum of DLC Thin Films Prepared by N₂⁺ Ion Beam Assisted Deposition", AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, (FLORIDA), (2012/10/30)
19. Akiko Toyoda, Ichiro Takano: "The influence of the magnetic field on the photo-functional property of TiO₂/Ni/TiO₂ thin films prepared by sputtering", AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, (FLORIDA), (2012/10/30)
20. Yuuki Suzuki, Ichiro Takano: "Photovoltaic Property of Cu₂O/Cu/TiO₂ Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering", AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, (FLORIDA), (2012/10/30)
21. Masafumi Iida, Kazauki Hayakawa, Ichiro Takano, Hiroshi Kohri, Takayoshi Yagasaki: "Degradation behavior of a biodegradable resin that formed the carbonization layer on the surface", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) Kogakuin University, (Hachioji Campus), (2012/10/30)
22. Hiroki Nagai, Soichiro Takano, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Takeyoshi Onuma, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: "Structure and optical properties of transparent Ga₂O_{3-x} thin films fabricated by the molecular precursor method", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) Kogakuin University, (Hachioji Campus), (2012/10/30)
23. Chihiro Mochizuki, Kei Oya, Shun Aoki, Tohru Hayakawa, Ichiro Takano, Hiromichi Fujie, Mitsunobu Sato: "Behavior of Osteoblast-like Cell Toward the Apatite Coating Films Formed on Ti Substrate by the Aqueous Spray Method", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) Kogakuin University, (Hachioji Campus), (2012/10/30)
24. Kazuki Hayakawa, Masafumi Iida, Ichiro Takano, Hitoshi Kohri, Takayoshi Yagasaki: "Influence of the Surface Property of a Biodegradable Plastic by Ion Beam Irradiation", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) Kogakuin University, (Hachioji Campus), (2012/10/30)
25. H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, I. Takano, M. Sato: "Fabrication of LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂ thin films for transparent Li ion battery", PACRIM10-The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (American Ceramic Society), San Diego, CA, USA (2013.6.6)
26. S. Takano, H. Nagai, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, T. Honda, M. Sato: "Cathodoluminescence spectra of β-gallium oxide thin film fabricated by molecular precursor method", Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24)

27. H. Nagai, S. Takano, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onmuma, T. Honda, M. Sato: “Structure and optical properties of transparent Ga₂O_{3-x} thin films fabricated by the molecular precursor method”, 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30)
28. H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Chemical fabrication of dry-type solar cell with using the metal oxide semiconductors”, World Renewable Energy Forum, Denver, U.S.A. (2012.5.14)

博士:2 件, 修士:14 件, PD: 6 件

小課題 4-2

1. M. Iida, K. Hayakawa, I. Takano, H. Kohri and T. Yagasaki: “Degradation behavior of a biodegradable resin that formed the carbonization layer on the surface”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, pp.127-128 (2012)
2. K. Hayakawa, M. Iida, I. Takano, H. Kohri, T. Yagasaki: “Influence of the Surface Property of a Biodegradable Plastic by Ion Beam Irradiation”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, p.365 (2012)
3. Shugo OHGANE, Shingo TAKADA, Norio BABA, Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: “Improving the Physical Properties of Biodegradable Plastic”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, p.363 (2012)
4. Shingo TAKADA, Shugo OHGANE, Misuzu BABA, Norio BABA, Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: “Hydrolytic Behavior and Microstructural Control of Biodegradable Plastic”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, p.364 (2012)
5. K. HAYAKAWA, M. IIDA, T. YAGASAKI, H. KOHRI: “Effect of Changes in Fine Structure of The Biodegradable Plastics on through Forming Thin Film”, International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials 2012(IUMRS-ICEM 2012), September 26 (2012)

修士:5 件

5.3 【国内会議】

小課題 1-1

1. 永井裕己, 岡田拓也, 佐藤光史: “Chemical fabrication of transparent Cu metal thin film for infrared reflective thin film”, 第 32 回電子材料シンポジウム ラフォーレ琵琶湖 (2013.7.10)
2. 安野泰平, 小田拓人, 永井裕己, 原広樹, 杉浦洋平, 山口智広, 佐藤光史, 本田徹: “Characterization of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method, 第 32 回電子材料シンポジウム ラフォーレ琵琶湖 (2013.7.10)
3. 安野泰平, 小田拓人, 永井裕己, 原広樹, 佐藤光史, 本田徹: “分子プレカーサー法による Ga-In-O 薄膜の製作”, 応用物理学会 第 60 回春季学術講演会, 神奈川工科大学 (2013.3.28)
4. 永井裕己, 高野宗一郎, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一朗, 本田徹, 佐藤光史: “分子プレカーサー法による酸化亜鉛導電膜の形成”, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都大学 (2012.3.19)
5. ダニエル S. リキウス, 永井裕己, 鈴木達也, 望月千尋, 馬場則男, 佐藤光史: “Percolation threshold for electrical resistivity and photocurrent density of Ag nanoparticle/titania composite thin films fabricated using molecular precursor method”, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都大学 (2012.3.19)

博士:1 件, 修士:2 件, PD: 2 件

小課題 1-2

1. 杉浦 洋平, 本田 徹, 東脇正高, “In-situ RF-MBE 法による窒化物構造上 AlO_x 薄膜の結晶成長,” 日本結晶成長学会ナノエピ分科会 2013 春季講演会、第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2013. 6.20-22, 大阪大学銀杏会館, 大阪, FR-24.
2. 多次見 大樹, 大澤 真弥, 山口 智広, 本田 徹, “RF-MBE 法による疑似 Al 基板上への GaN 成長,” 日本結晶成長学会ナノエピ分科会 2013 春季講演会、第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2013. 6.20-22, 大阪大学銀杏会館, 大阪, ST-21.
3. 網谷 良介, 多次見 大樹, 杉浦 洋平, 山口 智広, 本田 徹, “表面酸化物による GaN 表面フェルミ準位に及ぼす影響,” 日本結晶成長学会ナノエピ分科会 2013 春季講演会、第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2013. 6.20-22, 大阪大学銀杏会館, 大阪, ST-23.
4. D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda, “Impact of ultra-thin InN layers in GaN matrix for light-emitting diodes with super weak waveguides,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, We-2-17, 10 July, 2013.
5. Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda and M. Higashiwaki, “RF-MBE growth of AlO_x/AlN/GaN heterostructures,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, We-1-5, 10 July, 2013.
6. H. Nagai, T. Okada, T. Honda and M. Sato, “Chemical fabrication of transparent Cu metal thin film for infrared reflective thin film,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, We-1-9, 10 July, 2013.
7. R. Amiya, Y. Sugiura, D. Tajimi, T. Yamaguchi and T. Honda, “Influence of native surface oxide on GaN surface band bending,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, Th-1-3, 11 July, 2013.
8. S. Fujioka, R. Amiya, T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda, “Effects of surface modification on

- emission property of GaN Schottky diodes,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, Th-1-4, 11 July, 2013.
9. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura and T. Honda, “RF-MBE growth of GaN films on α -Ga₂O₃/sapphire template,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, Th-3-15, 11 July, 2013.
 10. S. Osawa, T. Hatakeyama, D. Tajimi, T. Yamaguchi and T. Honda, “The GaN growth on pseudo aluminum templates by molecular beam epitaxy,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, Th-3-16, 11 July, 2013.
 11. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi and T. Honda, “Characterization of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method,” 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga, Th-6-5, 11 July, 2013.
 12. D. Tajimi, T. Igaki, Y. Sugiura, T. Yamaguchi and T. Honda, “Impact of (GaN/AlN) alternating-source-feeding layer for the GaN growth on (111)Si substrates by RF-MBE,” 31th Electronic Materials Symposium, La Foret Shizenji, Shizuoka, We-1-3, 11 July, 2012.
 13. T. Yamaguchi, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, T. Honda, E. Yoon and Y. Nanishi, “Growth of InGaN film and InGaN/InGaN periodic structure using DERI method,” 31th Electronic Materials Symposium, La Foret Shizenji, Shizuoka, Th-4-9, 12 July, 2012.
 14. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, M. Sato, and T. Honda, “Ozone treatment of oxide surface for the fabrication of MgZnO films by molecular precursor method,” 31th Electronic Materials Symposium, LaForet Shizenji, Shizuoka, We-2-13, 11 July, 2012.
 15. R. Amiya, T. Yamaguchi, D. Tajimi, M. Hayashi, Y. Sugiura, T. Honda, T. Araki, and Y. Nanishi, “Angle-resolved XPS measurements of In-polar and N-polar InN films,” 31th Electronic Materials Symposium, LaForet Shizenji, Shizuoka, Th-3-4, 12 July, 2012.
 16. Y. Sugiura, T. Yamaguchi and T. Honda, “Basic investigation of GaInN solar cell in UV spectral region,” The 35th International Symposium on Optical Communications, Fuji Calm, Fujiyoshida, Yamanashi, Japan, C-4, 7 August 2012.
 17. 尾沼猛儀, 藤岡秀平, 山口智広, 東脇正高, 佐々木公平, 増井建和, 本田 徹, “酸化ガリウムの CL スペクトルの温度依存性,” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 松山、愛媛, 13a-H7-8, 13 September, 2012.
 18. 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹, “ZnO 単結晶の電子線入射角度依存カソードルミネセンス測定,” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 松山、愛媛, 13p-H7-4, 13 September, 2012.
 19. R. Amiya, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Araki, Y. Nanishi and T. Honda, “Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of c-plane InN grown by RF-MBE,” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 松山、愛媛, 11p-H10-7, 11 September, 2012.
 20. 杉浦洋平, 網谷良介, 多次見大樹, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田徹, “GaN の表面処理による表面フェルミ準位変化の推定,” 電子情報通信学会 レーザ・量子エレクトロニクス 11 月研究会 (LQE), 大阪府立大学, 大阪府, no.4, 29 Nov. 2012.
 21. N. Sakai, T. Igaki, T. Onuma, A. A. Yamaguchi, T. Yamaguchi, and T. Honda, “Recombination dynamics in polar and nonpolar GaN surfaces,” 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30),

- Laforet Biwako, Shiga, Japan, We1-16, July 2011.
22. T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, T. Honda, E. Yoon and Y. Nanishi, "In situ monitoring techniques by DERI method," 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30), Laforet Biwako, Shiga, Japan, Fr1-16, July 2011.
 23. T. Oda, T. Kibu, H. Hara, Y. Sugiura, M. Sato, and T. Honda, "Polarity control of MgZnO transparent electrodes by molecular precursor method," 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30), Laforet Biwako, Shiga, Japan, Fr2-7, July 2011.
 24. 山口智広、荒木努、本田徹、名西徳之, "DERI法によるIn系窒化物半導体の結晶成長," 日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第162委員会 第75回研究会, 東京, July 2011.
 25. M. Hayashi and T. Honda, "Low temperature growth of GaN on pseudo (111)Al substrates by RF-molecular beam epitaxy," The 34th International Symposium on Optical communications, Kanazawa, Ishikawa, Japan, B-2, August 2011.
 26. 林才人、井垣辰浩、杉浦洋平、後藤大雅、山口智広、本田徹, "RF-MBE法による(GaN/AlN)交互供給緩衝層上GaN薄膜成長," 2011年秋季 第72回 応用物理学会学術講演会, 山形大学, 30p-ZE-7, August 2011.
 27. 坂井直之、井垣辰浩、尾沼猛儀、山口敦史、山口智広、本田徹, "極性および非極性GaN表面における表面再結合過程," 2011年秋季 第72回 応用物理学会学術講演会, 山形大学, 1a-ZE-12, Sept. 2011.
 28. 尾沼猛儀、坂井直之、井垣辰浩、山口智広、山口敦史、本田徹, "六方晶GaNとZnOにおける表面再結合の比較," 2011年秋季 第72回 応用物理学会学術講演会, 山形大学, 1a-ZE-13, Sept. 2011.
 29. 杉浦洋平、小田拓人、小畑聡、芳原義大、尾沼猛儀、山口智広、本田徹, "化合物原料MBE法を用いたZnO薄膜の結晶成長とその評価," 2011年秋季 第72回 応用物理学会学術講演会, 山形大学, 31a-N-12, August 2011.
 30. 井垣辰浩、林才人、山口智広、本田徹, "(GaN/AlN)多重緩衝層を用いたRF-MBE法によるSi基板上GaN薄膜成長," 応用物理学会 結晶工学分科会主催2011年・年末講演会, Dec. 2011.
 31. 山口智広、荒木努、本田徹、名西徳之, "InNおよびGaN成長における原子脱離過程その場観察," 応用物理学会 結晶工学分科会主催2011年・年末講演会, Dec. 2011.
 32. 東脇正高、井垣辰浩、山口智広、本田徹, "n-GaN上へのAlO_x薄膜のin-situ RF-MBE成長," 2012年春季 第59回 応用物理学関係連合講演会, 16p-F12-17, March 2012.
 33. 尾沼猛儀、大林亨、山口智広、山口敦史、本田徹, "極性・非極性バルクZnO表面におけるCLスペクトルの比較," 2012年春季 第59回 応用物理学関係連合講演会, 15p-GP2-8, March 2012.
 34. 多次見大樹、林才人、杉浦洋平、尾沼猛儀、本田徹, "集積化GaN系発光素子のための超薄膜InNを挿入した弱導波路発光層の検討," 第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 松山、愛媛, 12a-PB4-14, 12 September, 2012.
 35. 坂井直之、尾沼猛儀、山口敦史、山口智広、本田徹, "AlおよびAlO_x膜堆積が極性GaNのPL強度に与える影響," 2012年春季 第59回 応用物理学関係連合講演会, 16a-DP1-10, March 2012.
 36. 長瀬赳史、篠原直也、林才人、杉浦洋平、山口智広、本田徹, "Al緩衝層を用いた化合物原料MBE法による(0001)4H-SiC上GaN薄膜の製作," 2012年春季 第59回 応用物理学関係連合講演

演会, 16a-DP1-21, March 2012.

37. 杉浦洋平、井垣辰浩、林才人、多次見大樹、山口智広、本田徹，“RF-MBE 法による (GaN/AlN) 交互供給緩衝層上 GaN 薄膜の X 線回折測定,” 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 16a-DP1-22, March 2012.
 38. 尾沼猛儀、大林亨、山口智広、山口敦史、本田徹，“極性・非極性バルク ZnO 表面における CL スペクトルの比較,” 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 15p-GP2-8, March 2012.
 39. 安野泰平、小田拓人、佐藤光史、原 広樹、本田 徹，“分子プレカーサー法による ZnO 系透明電極製作におけるオゾン洗浄の効果,” 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 15p-GP2-25, March 2012.
- 他

小課題 1-3

1. 安齊秀晃, 渡邊祐貴, 坂本哲夫: 『エレクトロスプレーデポジション法の基礎的性質の検討とその応用』, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (17p-GP8-2), 2012.
2. 坂本哲夫、岡田崇臣、安齊秀晃: 『エレクトロスプレー堆積法による積層型有機 EL の製作』、有機エレクトロニクス研究会(OME), 2012.
3. 馬場俊輔、小林秀平、前久保裕太、坂本哲夫: 『有機薄膜太陽電池におけるバルクヘテロ構造の研究(OME2012-47)』 2012 年ソサイエティ大会
4. 馬場俊輔、小林秀平、前久保裕太、坂本哲夫: 『エレクトロスプレーによる大気中での有機薄膜太陽電池の作成(C-13-12)』, 有機エレクトロニクス研究会(2012-10-OME)

修士:4 件

小課題 2-1

1. 栗嶋拓馬, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “アーク熔融法により作製した WSi_2 の熱電特性”, 平成 25 年度学術講演大会 (日本材料科学会), 2013 年 6 月
2. 高橋昌大, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “熱光起電力発電への適用を目指した Mg_2Si の製膜方法に関する研究”, 平成 25 年度学術講演大会 (日本材料科学会), 2013 年 6 月
3. 高野直樹, 矢ヶ崎隆義, 桑折 仁: “サファイア基板上への In-Se の合成”, 第 23 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム (FGMs-2012) (傾斜機能材料研究会), 2012 年 12 月
4. 栗嶋拓馬, 矢ヶ崎隆義, 桑折 仁: “ニケイ化タングステンの合成と熱電特性”, 第 23 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム (FGMs-2012) (傾斜機能材料研究会), 2012 年 12 月
5. 栗嶋拓馬, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “タングステンシリサイドの合成”, 第九回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2012), 2012 年 8 月
6. 高野 直樹, 桑折 仁, 矢ヶ崎 隆義: “熱光起電力発電を想定した In-Se の合成”, 第 31 回宇宙エネルギーシンポジウム, 2012 年 2 月
7. 山森詠未, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “Aurivillius 相 Bi-V-O の熱電特性による元素置換効果”, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月
8. 高野 直樹, 桑折 仁, 矢ヶ崎 隆義: “気相輸送法による In-Se の結晶成長”, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月

9. 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “ガラス被覆溶融防止法による Bi ナノワイヤーの作製”, 第八回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2011), 2011 年 8 月
10. 山森詠未, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “Aurivillius 化合物の合成および熱電特性の評価”, 第八回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2011), 2011 年 8 月
11. 高野 直樹, 桑折 仁, 矢ヶ崎 隆義: “気相輸送法による In-Se の合成”, 平成 23 年度学術講演会 (日本材料科学会), 2011 年 6 月

修士: 10 件

小課題 3-1

1. 小林渉, 阿相英孝, 今村保忠, 小野幸子
孔径および表面粗さを制御したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜上での細胞培養
無機マテリアル学会 第 126 回学術講演会 (2013/6/7 船橋市民文化創造館, 千葉)
講演要旨集 p.56-57
2. 諸貫修一, 相澤祐香, 阿相英孝, 森陽一, 閻師昭彦, 廖金孫, 小野幸子
多段階電解により作製したマグネシウムアノード酸化皮膜の構造と耐食性
軽金属学会 第 124 回春期大会 (2013/5/18 富山大学, 富山)
概要集 p.411-412
3. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化により耐食性を付与したマグネシウム合金の細胞適合性
日本金属学会 2013 年春期大会 (2013/3/29 東京理科大学, 東京)
講演概要(DVD) No.202-0471
4. 中谷まどか, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化によりステンレス鋼上へ生成したポーラス皮膜の構造
表面技術協会第 127 回講演大会 (2013/3/18 日本工業大学, 埼玉)
講演要旨集 p.191
5. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの加熱結晶化過程における構造変化
表面技術協会第 127 回講演大会 (2013/3/18 日本工業大学, 埼玉)
講演要旨集 p.183
6. 深尾智紀, 阿相英孝, 小野幸子
Ti-Al 合金上へ生成したアノード酸化皮膜の構造と誘電特性
表面技術協会第 127 回講演大会 (2013/3/18 日本工業大学, 埼玉)
講演要旨集 p.94
7. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化およびアパタイト付与したマグネシウムの細胞接着性
日本材料科学会 第 4 回 医用・生体材料分科会講演会 (2013/03/04 工学院大学, 東京)
講演予稿集 ポスター発表抄録集 p.14
8. 阿相英孝, 小野幸子
電着法によるチタン基板上へのアパタイトコーティング (依頼講演)
日本材料科学会 第 4 回 医用・生体材料分科会講演会 (2013/03/04 工学院大学, 東京)

講演予稿集 p.18

9. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
交互浸漬法を用いたアパタイト付与によるマグネシウムの耐食性および生体親和性の改善
コロージョン・ドリーム 2012 - 若手研究者セミナー (2012/12/07 東京工業大学, 東京)
概要集目次 No.7
10. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化で作製したポーラスアルミナメンブレンの構造と特性
コロージョン・ドリーム 2012 - 若手研究者セミナー (2012/12/07 東京工業大学, 東京)
概要集目次 No.6
11. 諸貫修一, 阿相英孝, 小野幸子
マグネシウムアノード酸化皮膜の耐食性に対する電解液組成の効果
軽金属学会 第 123 回秋期大会 (2012/11/10 千葉工業大学, 千葉) 概要集 p.401
12. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化により耐食性を制御したマグネシウムの *in vitro* 試験
軽金属学会 第 123 回秋期大会 (2012/11/10 千葉工業大学, 千葉) 概要集 p.403
13. 菅原康祐, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナ上への HAp の位置選択的析出
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 29 回伊豆長岡コンファレンス (2012/11/1-2 公共
の宿 おおとり荘, 静岡) 予稿集 p.77
14. 小林渉, 阿相英孝, 今村保忠, 小野幸子
構造制御したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜上における細胞増殖
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 29 回伊豆長岡コンファレンス (2012/11/1-2 公共
の宿 おおとり荘, 静岡) 予稿集 p.76
15. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子
アノード酸化と熱処理により構造制御した α -アルミナメンブレンの特性
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 29 回伊豆長岡コンファレンス (2012/11/1-2 公共
の宿 おおとり荘, 静岡) 予稿集 p.75
16. 阿相英孝, 鷺寛己, 小野幸子
ポアフィリング法によるアノード酸化ポーラスアルミナの封孔度および耐食性の評価
表面技術協会第 126 回講演大会 (2012/9/27 室蘭工業大学, 北海道)
講演要旨集 p.59
17. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の構造に対する電解液種および電解液温度の影響
表面技術協会第 126 回講演大会 (2012/9/27 室蘭工業大学, 北海道)
講演要旨集 p.58
18. 諸貫修一, 福岡一統, 阿相英孝, 井口光治, 水野修, 小野幸子
マグネシウム合金上に生成した透明な外観を持つ皮膜の構造と耐食性
軽金属学会 関東支部 第 3 回若手研究者ポスター発表会 (2012/8/8 工学院大学, 東京)
概要集 p.7
19. 小林渉, 阿相英孝, 今村保忠, 小野幸子

- 細胞増殖性に対するアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の微細構造の影響
 軽金属学会 関東支部 第3回若手研究者ポスター発表会 (2012/8/8 工学院大学, 東京)
 概要集 p.6
20. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
 交互浸漬法を用いたアパタイト付与によるマグネシウムの耐食性及び生体親和性の改善
 軽金属学会 関東支部 第3回若手研究者ポスター発表会 (2012/8/8 工学院大学, 東京)
 概要集 p.5
21. 小林涉, 阿相英孝, 今村保忠, 小野幸子
 細胞増殖性に及ぼすアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の構造の影響
 無機マテリアル学会 第124回学術講演会 (2012/6/8 船橋市民文化創造館, 千葉) p.56-57
22. 菅原康祐, 阿相英孝, 小野幸子
 局所アノード酸化により作製したアノード酸化アルミナパターン上へのカルシウム塩の位置
 選択的析出
 無機マテリアル学会 第124回学術講演会 (2012/6/7 船橋市民文化創造館, 千葉) p.10-11
23. 諸貫修一, 福岡一統, 阿相英孝, 井口光治, 水野修, 小野幸子
 マグネシウムアノード酸化皮膜の構造と耐食性に及ぼす二次処理の効果
 軽金属学会 第122回春季大会 (2012/5/19 九州大学, 福岡) p.359-360
24. 深尾智紀, 阿相英孝, 小野幸子
 ケイ酸ナトリウム電解液を用いた結晶性アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と誘電特性
 軽金属学会 第122回春季大会 (2012/5/19 九州大学, 福岡) p.113-114
25. 中谷まどか, 阿相英孝, 小野幸子
 SUS304 ステンレス鋼上への黒色皮膜の作製
 腐食防食協会 材料と環境 2012 (2012/4/27 早稲田大学, 東京) p.181-182
26. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
 交互浸漬法によりアパタイトを付与したマグネシウムの耐食性及び生体親和性
 腐食防食協会 材料と環境 2012 (2012/4/26 早稲田大学, 東京) p.117-118
27. F. Rashidi, H. Asoh and S. Ono
 Thermal Stability and Regularity of Nano-Porous Anodic Alumina Membrane Formed on
 Recrystallized Aluminum
 電気化学会 第79回大会 (2012/3/31 アクトシティ浜松, 静岡) p.210
28. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子
 ナノポーラス構造を持つアノード酸化 α -アルミナメンブレンの特性評価
 電気化学会 第79回大会 (2012/3/29 アクトシティ浜松, 静岡) p.468
29. 羽野修平, 大友順一郎, 大島義人, 阿相英孝, 小野幸子
 構造制御に着目した無機 p-i-n 型太陽電池の作製と特性評価
 化学工学会 第77年会 (2012/3/15 工学院大学, 東京)
30. 阿相英孝, 本藤直樹, 福岡一統, 小野幸子
 2次電解によるマグネシウムアノード酸化皮膜の封孔挙動
 表面技術協会 第125回講演大会 (2012/3/13-14 東京都市大学, 東京) 講演要旨集 p. 199
31. 檜垣知恵, 阿相英孝, 小野幸子

- ニオブアノード酸化皮膜の光応答性に及ぼす窒素および炭素混入の影響
表面技術協会 第 125 回講演大会 (2012/3/13-14 東京都市大学, 東京) 講演要旨集 p. 195
32. Y. C. Yang, D. Tian, H. Cheng, H. Asoh and S. Ono
Fabrication of TiO₂ nanopillar arrays by ALD using porous alumina template
表面技術協会 第 125 回講演大会 (2012/3/13-14 東京都市大学, 東京) 講演要旨集 p. 95
33. 小野幸子, 小林大記, 阿相英孝
生体吸収材料としてのマグネシウムへのアパタイト付与と擬似体液中における耐食性制御
第 2 回医薬工 3 大学包括連携推進シンポジウム (2012/3/10 東京医科大学病院, 東京)
34. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
交互浸漬法によりアパタイトを付与したマグネシウムの生体親和性
無機マテリアル学会 第 123 回学術講演会 (2011/11/17-18 アバンセホール, 佐賀)
講演要旨集 p.20-21
35. 深尾智紀, 阿相英孝, 小野幸子
結晶性アノード酸化アルミナ皮膜の誘電特性と漏れ電流の制御
軽金属学会 第 121 回秋季大会 (2011/11/12-13 早稲田大学, 東京) 講演概要 p.377-378
36. 阿相英孝, 大倉雅弘, 田中洋臣, 藤田昌弘, 松村仁, 小野幸子
アルミニウムアノード酸化皮膜の耐食性に及ぼす水酸化リチウム封孔の効果
軽金属学会 第 121 回秋季大会 (2011/11/12-13 早稲田大学, 東京) 講演概要 p.151-152
37. 中谷まどか, 阿相英孝, 小野幸子
ステンレス基板上への黒色皮膜作製
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.104
38. 檜垣知恵, 阿相英孝, 小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に及ぼす有機溶媒種の影響
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.103
39. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子
孔径制御した α -アルミナメンブレンの作製
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.99-100
40. 阿相英孝, 大倉雅弘, 田中洋臣, 藤田昌弘, 松村仁, 小野幸子
水酸化リチウムを用いて封孔したアノード酸化ポーラスアルミナの構造と耐食性
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.97-98
41. 小野幸子, 阿相英孝
アノード酸化皮膜ポーラス構造の素地組成依存性と樹脂接着強度への影響 (依頼講演)
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.50-58
42. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
アパタイト付与によるマグネシウムの耐食性の改善

- 腐食防食協会 第 58 回材料と環境討論会 (2011/9/28-30 名古屋大学, 愛知) 講演集 p.361-362
43. 小野田裕子, 中野俊之, 平田大裕, 武井雅文, 石山玉恵, 阿相英孝, 小野幸子
アルミニウム合金リン酸アノード酸化膜の接着強さと微細構造
表面技術協会 第 124 回講演大会 (2011/9/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演要旨集 p.94
44. 檜垣知恵, 阿相英孝, 小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に及ぼす有機溶媒添加の影響
表面技術協会 第 124 回講演大会 (2011/9/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演要旨集 p.92
45. 深尾智紀, 佐藤芳輝, 阿相英孝, 小野幸子
結晶性アルミニウムアノード酸化誘電体皮膜の漏れ電流抑制に対するケイ酸ナトリウム電解液の効果
表面技術協会 第 124 回講演大会 (2011/9/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演要旨集 p.91
46. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 新藤尊彦, 窪谷悟, 小野幸子
孔径制御したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の剥離条件の最適化
電気化学秋季大会 (2011/9/9-11 朱鷺メッセ, 新潟) 講演要旨集 p.227
47. 谷川博昭, 阿相英孝, 大野卓哉, 久保田正広, 小野幸子
放電プラズマ焼結法により作製した Ti-HAp 複合材料の特性に及ぼすミリング時間と HAp 添加量の影響
第 1 回 軽金属学会関東支部若手研究者育成特別研修会 (2011/9/5-6 (株)神戸製鋼所鬼怒川保養所, 栃木) 概要集
48. 福岡一統, 阿相英孝, 井口光治, 水野修, 小野幸子
マグネシウムの腐食耐性に対する再アノード酸化の効果
第 1 回 軽金属学会関東支部若手研究者育成特別研修会 (2011/9/5-6 (株)神戸製鋼所鬼怒川保養所, 栃木) 概要集
49. 阿相英孝, 小野幸子
チタン多孔体の硬組織適合性に及ぼす生体活性化処理の効果
第一回医薬工 3 大包括連携推進シンポジウム (2011/7/9 工学院大学, 東京)
50. 今村保忠, 黒田雄士, 阿相英孝, 小野幸子
表面微細構造による金属材料の生体適合性制御
第 167 回 東京医科大学医学会総会 (2011/6/4 東京医科大学病院, 東京)
51. 阿相英孝, 野村直洋, 小野幸子
ナノ・マイクロ複合周期を持つアノード酸化ポーラスアルミナ上への水酸アパタイトの位置選択的析出
無機マテリアル学会 第 122 回学術講演会 (2011/6/2-3 船橋市民文化創造館, 千葉) 講演要旨集 p.22-23
52. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 新藤尊彦, 窪谷悟, 小野幸子
アノード酸化により孔周期を制御した□-アルミナメンブレンの作製
軽金属学会 第 120 回春期大会 (2011/5/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演概要 p.421-422
53. 阿相英孝, 谷川博昭, 大野卓哉, 久保田正広, 小野幸子
Ti-HAp 複合材料の耐食性および生体親和性におよぼすメカニカルアロイングの影響
軽金属学会 第 120 回春期大会 (2011/5/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演概要 p.21-22

54. 福岡一統, 阿相英孝, 井口光治, 水野修, 小野幸子
再アノード酸化によるマグネシウムアノード酸化皮膜の耐食性改善
軽金属学会 第 120 回春期大会 (2011/5/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演概要 p.13-14

博士:4 件, 修士:37 件

小課題 3-2

1. 吉田直哉, 横川尚矢, 野上尚希, 益田直人, 大倉利典: “ MgO-P₂O₅ 系ガラス表面における濡れ性”, 無機マテリアル学会第 127 回学術講演会 (船橋), 2013 年 6 月
2. 和田徳雄, 向川勝之, 堀内尚紘, 檜山哲夫, 中村美穂, 永井亜希子, 大倉利典, 山下仁大: “ 水酸アパタイトエレクトレット発電器の発電特性 ”, 日本セラミックス協会 2013 年年会 (東京), 2013 年 3 月
3. 門倉遼, 吉田直哉, 大倉利典: “ マグネシウム化合物を用いたヨウ素の吸着及びリン酸塩ガラスを用いた固化処理 ”, 日本セラミックス協会 2013 年年会 (東京), 2013 年 3 月
4. 加藤春樹, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “ NASICON 型結晶化ガラスのキャリアーイオン交換と導電性評価 ”, 日本セラミックス協会 2013 年年会 (東京), 2013 年 3 月
5. 大倉利典, 吉田直哉: “ 電池構成材料としての新規固体電解質 (超イオン伝導体) の開発 ”, 第 9 回国際水素・燃料電池展 (FC EXPO 2013) 研究発表大会 (東京), 2013 年 3 月
6. 中村勇二, 吉田直哉, 宮下昌伸, 渡部俊也, 大倉利典: “ Ti ドープリン酸カルシウム系光触媒薄膜の構造と表面物性 ”, 第 19 回光触媒シンポジウム (東京), 2012 年 12 月
7. 松原圭佑, 吉田直哉, 大倉利典: “ イオン伝導性結晶化ガラスを用いた蛍光センサー材料の開発 ”, 第 4 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (八王子), 2012 年 12 月
8. 小泉弘樹, 野崎浩佑, 永井亜希子, 大倉利典, 山下仁大: “ 分極陶材上における口腔内細菌の挙動 ”, 日本セラミックス協会第 16 回生体関連セラミックス討論会 (津田沼), 2012 年 11 月
9. 松原圭佑, 吉田直哉, 大倉利典: “ 希土類賦活 NASICON 型ガラスセラミックス蛍光体の合成と発光特性 ”, 無機マテリアル学会第 125 回学術講演会 (名古屋), 2012 年 11 月
10. 中村勇二, 吉田直哉, 宮下昌伸, 渡部俊也, 大倉利典: “ Ti 含有アモルファスリン酸カルシウム系光触媒薄膜の合成と構造 ”, 無機マテリアル学会第 125 回学術講演会 (名古屋), 2012 年 11 月
11. 吉田直哉, 白井嵩義, 野口佳孝, 大倉利典: “ セッコウ-リン酸ガラス複合体の作製と表面物性 ”, 第 22 回無機リン化学討論会 (神戸), 2012 年 9 月
12. 向川勝之, 和田徳雄, 堀内尚紘, 檜山哲夫, 中村美穂, 永井亜希子, 大倉利典, 山下仁大: “ 水酸アパタイトエレクトレットによる発電特性 ”, 第 22 回無機リン化学討論会 (神戸), 2012 年 9 月
13. 加藤春樹, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “ Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅-SiO₂ 系 Na⁺ 導電性結晶化ガラスのキャリアーイオン交換と導電性評価 ”, 第 22 回無機リン化学討論会 (神戸), 2012 年 9 月
14. 門倉遼, 吉田直哉, 大倉利典: “ 放射性ヨウ素をターゲットとしたマグネシウム化合物によるヨウ素吸着能評価及びリン酸塩ガラスによる固化処理 ”, 第 22 回無機リン化学討論会 (神戸), 2012 年 9 月

15. 小泉弘樹, 野崎浩佑, 永井亜希子, 山下仁大, 大倉利典 : “ 審美性結晶分散型ガラスの電氣的特性 ”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (名古屋), 2012 年 9 月
16. 吉田直哉, 宮下昌伸, 渡部俊也, 大倉利典 : “ Ti 含有アモルファスリン酸カルシウム系光触媒薄膜の合成 ”, 無機マテリアル学会第 124 回学術講演会 (船橋), 2012 年 6 月
17. 門倉遼, 吉田直哉, 大倉利典 : “ 放射性ヨウ素の固定を目指したマグネシウム化合物によるヨウ素吸着性の評価 ”, 無機マテリアル学会第 124 回学術講演会 (船橋), 2012 年 6 月
18. 大倉利典 : “ 電池構成材料としての新規固体電解質 (超イオン伝導体) の開発 ”, 工学院大学総合研究所エネルギー変換エコマテリアルセンター第 2 回定期セミナー (八王子), 2012 年 3 月
19. 宮下昌伸, 吉田直哉, 若村正人, 渡部俊也, 大倉利典 : “ チタンアパタイト薄膜における光触媒活性と水滴除去性の評価 ”, 第 18 回光触媒シンポジウム (東京), 2011 年 12 月
20. 渡部俊也, 陳長川, 柴山優子, 石鉢ことみ, 吉田直哉, 大倉利典, 中島章, 酒井宗寿 : “ 無機酸化物表面の滑水性発現条件 ”, 第 18 回光触媒シンポジウム (東京), 2011 年 12 月
21. 加藤春樹, 川田耕司, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系 Na^+ 導電性結晶化ガラスのキャリアーイオン交換, 第 37 回固体イオニクス討論会 (鳥取), 2011 年 12 月
22. 岡部覚, 川田耕司, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典 : “ $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ イオン伝導体のゾル-ゲル合成 ”, 第 37 回固体イオニクス討論会 (鳥取), 2011 年 12 月
23. 門倉遼, 大倉利典, 吉田直哉 : “ 放射性物質の除染を目指したマグネシウム化合物によるヨウ素の吸着回収 ”, 第 3 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (八王子), 2011 年 12 月
24. 平川智章, 吉田直哉, 鷹野一朗, 横山修一, 大倉利典 : “ 高温アルカリ熔融塩と金属を用いた水の還元による水素発生 ”, 無機マテリアル学会第 123 回学術講演会 (佐賀), 2011 年 11 月
25. 向川勝之, 和田徳雄, 堀内尚紘, 檜山哲夫, 中村美穂, 永井亜希子, 大倉利典, 山下仁大 : “ 水酸アパタイトエレクトレットの電場特性 ”, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム (札幌), 2011 年 9 月
26. 宮下昌伸, 吉田直哉, 渡部俊也, 大倉利典 : “ チタンアパタイト光触媒薄膜の濡れ制御 ”, 第 21 回無機リン化学討論会 (名古屋), 2011 年 9 月
27. 白井嵩義, 吉田直哉, 門間英毅, 大倉利典 : “ リン酸塩系ガラス-セッコウ複合体の作製 ”, 第 21 回無機リン化学討論会 (名古屋), 2011 年 9 月
28. 岡部覚, 川田耕司, 吉田直哉, 大倉利典, 門間英毅, 山下仁大 : “ ゼル-ゲル法による NASICON 型 Na イオン伝導体の合成と評価 ”, 無機マテリアル学会第 122 回学術講演会 (船橋), 2011 年 6 月
29. 細井佑司, 大倉利典, 門間英毅, 守吉佑介, 緒方啓典 : “ α -リン酸三カルシウムの水和活性におよぼす合成温度と二価金属イオン固溶の影響 ”, 無機マテリアル学会第 122 回学術講演会 (船橋), 2011 年 6 月
30. 加藤春樹, 川田耕司, 吉田直哉, 大倉利典, 門間英毅, 山下仁大 : “ $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの導電性と化学的耐久性 ”, 無機マテリアル学会第 122 回学術講演会 (船橋), 2011 年 6 月
31. 宮下昌伸, 吉田直哉, 大倉利典, 渡部俊也 : “ ゼル-ゲル法で作製したチタンアパタイト薄膜の表面物性 ”, 無機マテリアル学会第 122 回学術講演会 (船橋), 2011 年 6 月

修士:21 件, 学部:7 件

小課題 3-3

1. 小野幸子

チタンアノード酸化皮膜の構造制御と特性—バリアー型皮膜の誘電特性，ポーラス皮膜の構造制御，TiAl 合金まで陽極酸化皮膜の面白さ，素晴らしさを徹底解説—（依頼講演）

第 33 回ライトメタル表面技術部会サマーセミナー（2013/7/3 工学院大学，東京） p.41-49

2. 小林渉，阿相英孝，今村保忠，小野幸子

孔径および表面粗さを制御したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜上での細胞培養

無機マテリアル学会 第 126 回学術講演会（2013/6/7 船橋市民文化創造館，千葉）

講演要旨集 p.56-57

3. 諸貫修一，相澤祐香，阿相英孝，森陽一，闇師昭彦，廖金孫，小野幸子

多段階電解により作製したマグネシウムアノード酸化皮膜の構造と耐食性

軽金属学会 第 124 回春期大会（2013/5/18 富山大学，富山）

概要集 p.411-412

4. 小林大記，阿相英孝，小野幸子

アノード酸化により耐食性を付与したマグネシウム合金の細胞適合性

日本金属学会 2013 年春期大会（2013/3/29 東京理科大学，東京）

講演概要(DVD) No.202-0471

5. 中谷まどか，阿相英孝，小野幸子

アノード酸化によりステンレス鋼上へ生成したポーラス皮膜の構造

表面技術協会第 127 回講演大会（2013/3/18 日本工業大学，埼玉）

講演要旨集 p.191

6. 増田達也，阿相英孝，原口智，小野幸子

アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの加熱結晶化過程における構造変化

表面技術協会第 127 回講演大会（2013/3/18 日本工業大学，埼玉）

講演要旨集 p.183

7. 深尾智紀，阿相英孝，小野幸子

Ti-Al 合金上へ生成したアノード酸化皮膜の構造と誘電特性

表面技術協会第 127 回講演大会（2013/3/18 日本工業大学，埼玉）

講演要旨集 p.94

8. 小林大記，阿相英孝，小野幸子

アノード酸化およびアパタイト付与したマグネシウムの細胞接着性

日本材料科学会 第 4 回 医用・生体材料分科会講演会（2013/03/04 工学院大学，東京）

講演予稿集 ポスター発表抄録集 p.14

9. 阿相英孝，小野幸子

電着法によるチタン基板上へのアパタイトコーティング（依頼講演）

日本材料科学会 第 4 回 医用・生体材料分科会講演会（2013/03/04 工学院大学，東京）

講演予稿集 p.18

10. 小野幸子

アノード酸化の基礎〈上級編〉—アノード酸化皮膜の構造制御と封孔処理（依頼講演）

- 表面技術協会 冬季セミナー“表面処理基礎講座〈上級編〉” (2012/12/13 早稲田大学, 東京)
11. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
交互浸漬法を用いたアパタイト付与によるマグネシウムの耐食性および生体親和性の改善
コロージョン・ドリーム 2012 - 若手研究者セミナー (2012/12/07 東京工業大学, 東京)
概要集目次 No.7
 12. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化で作製したポーラスアルミナメンブレンの構造と特性
コロージョン・ドリーム 2012 - 若手研究者セミナー (2012/12/07 東京工業大学, 東京)
概要集目次 No.6
 13. 諸貫修一, 阿相英孝, 小野幸子
マグネシウムアノード酸化皮膜の耐食性に対する電解液組成の効果
軽金属学会 第 123 回秋期大会 (2012/11/10 千葉工業大学, 千葉) 概要集 p.401
 14. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化により耐食性を制御したマグネシウムの *in vitro* 試験
軽金属学会 第 123 回秋期大会 (2012/11/10 千葉工業大学, 千葉) 概要集 p.403
 15. 菅原康祐, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナ上への HAp の位置選択的析出
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 29 回伊豆長岡コンファレンス (2012/11/1-2 公共
の宿 おおとり荘, 静岡) 予稿集 p.77
 16. 小林渉, 阿相英孝, 今村保忠, 小野幸子
構造制御したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜上における細胞増殖
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 29 回伊豆長岡コンファレンス (2012/11/1-2 公共
の宿 おおとり荘, 静岡) 予稿集 p.76
 17. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子
アノード酸化と熱処理により構造制御した□-アルミナメンブレンの特性
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 29 回伊豆長岡コンファレンス (2012/11/1-2 公共
の宿 おおとり荘, 静岡) 予稿集 p.75
 18. 小野幸子
結晶性 Al アノード酸化皮膜へのアニオン封入と誘電特性 (依頼講演)
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 29 回伊豆長岡コンファレンス (2012/11/1-2 公共
の宿 おおとり荘, 静岡) 予稿集 p.32
 19. 阿相英孝, 鷺寛己, 小野幸子
ポアフィリング法によるアノード酸化ポーラスアルミナの封孔度および耐食性の評価
表面技術協会第 126 回講演大会 (2012/9/27 室蘭工業大学, 北海道)
講演要旨集 p.59
 20. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の構造に対する電解液種および電解液温度の影響
表面技術協会第 126 回講演大会 (2012/9/27 室蘭工業大学, 北海道)
講演要旨集 p.58
 21. 諸貫修一, 福岡一統, 阿相英孝, 井口光治, 水野修, 小野幸子

- マグネシウム合金上に生成した透明な外観を持つ皮膜の構造と耐食性
 軽金属学会 関東支部 第3回若手研究者ポスター発表会 (2012/8/8 工学院大学, 東京)
 概要集 p.7
22. 小林渉, 阿相英孝, 今村保忠, 小野幸子
 細胞増殖性に対するアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の微細構造の影響
 軽金属学会 関東支部 第3回若手研究者ポスター発表会 (2012/8/8 工学院大学, 東京)
 概要集 p.6
23. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
 交互浸漬法を用いたアパタイト付与によるマグネシウムの耐食性及び生体親和性の改善
 軽金属学会 関東支部 第3回若手研究者ポスター発表会 (2012/8/8 工学院大学, 東京)
 概要集 p.5
24. 小野幸子
 アルマイト皮膜の構造と封孔およびポアフィリング (依頼講演)
 第32回ライトメタル表面技術部会サマーセミナー (2012/7/3 工学院大学, 東京) p.23-37
25. 小野幸子
 バリヤー型アノード酸化皮膜形成の基礎 (依頼講演)
 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第80回例会 (2012/6/13 首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス, 東京) p.1-16
26. 小林渉, 阿相英孝, 今村保忠, 小野幸子
 細胞増殖性に及ぼすアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の構造の影響
 無機マテリアル学会 第124回学術講演会 (2012/6/8 船橋市民文化創造館, 千葉) p.56-57
27. 菅原康祐, 阿相英孝, 小野幸子
 局所アノード酸化により作製したアノード酸化アルミナパターン上へのカルシウム塩の位置選択的析出
 無機マテリアル学会 第124回学術講演会 (2012/6/7 船橋市民文化創造館, 千葉) p.10-11
28. 諸貫修一, 福岡一統, 阿相英孝, 井口光治, 水野修, 小野幸子
 マグネシウムアノード酸化皮膜の構造と耐食性に及ぼす二次処理の効果
 軽金属学会 第122回春季大会 (2012/5/19 九州大学, 福岡) p.359-360
29. 深尾智紀, 阿相英孝, 小野幸子
 ケイ酸ナトリウム電解液を用いた結晶性アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と誘電特性
 軽金属学会 第122回春季大会 (2012/5/19 九州大学, 福岡) p.113-114
30. 中谷まどか, 阿相英孝, 小野幸子
 SUS304 ステンレス鋼上への黒色皮膜の作製
 腐食防食協会 材料と環境 2012 (2012/4/27 早稲田大学, 東京) p.181-182
31. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
 交互浸漬法によりアパタイトを付与したマグネシウムの耐食性及び生体親和性
 腐食防食協会 材料と環境 2012 (2012/4/26 早稲田大学, 東京) p.117-118
32. F. Rashidi, H. Asoh and S. Ono
 Thermal Stability and Regularity of Nano-Porous Anodic Alumina Membrane Formed on Recrystallized Aluminum

- 電気化学会 第 79 回大会 (2012/3/31 アクトシティ浜松, 静岡) p.210
33. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子
ナノポーラス構造を持つアノード酸化 α -アルミナメンブレンの特性評価
電気化学会 第 79 回大会 (2012/3/29 アクトシティ浜松, 静岡) p.468
34. 羽野修平, 大友順一郎, 大島義人, 阿相英孝, 小野幸子
構造制御に着目した無機 p-i-n 型太陽電池の作製と特性評価
化学工学会 第 77 年会 (2012/3/15 工学院大学, 東京)
35. 小野幸子
酸化物薄膜と材料表面の特性・構造・組成解析 (依頼講演)
表面技術協会 第 125 回講演大会 (2012/3/13-14 東京都市大学, 東京) 講演要旨集 p. 294-296
36. 阿相英孝, 本藤直樹, 福岡一統, 小野幸子
2 次電解によるマグネシウムアノード酸化皮膜の封孔挙動
表面技術協会 第 125 回講演大会 (2012/3/13-14 東京都市大学, 東京) 講演要旨集 p. 199
37. 檜垣知恵, 阿相英孝, 小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の光応答性に及ぼす窒素および炭素混入の影響
表面技術協会 第 125 回講演大会 (2012/3/13-14 東京都市大学, 東京) 講演要旨集 p. 195
38. Y. C. Yang, D. Tian, H. Cheng, H. Asoh and S. Ono
Fabrication of TiO_2 nanopillar arrays by ALD using porous alumina template
表面技術協会 第 125 回講演大会 (2012/3/13-14 東京都市大学, 東京) 講演要旨集 p. 95
39. 小野幸子, 小林大記, 阿相英孝
生体吸収材料としてのマグネシウムへのアパタイト付与と擬似体液中における耐食性制御
第 2 回医薬工 3 大学包括連携推進シンポジウム (2012/3/10 東京医科大学病院, 東京)
40. 小野幸子
アルミニウムアノード酸化皮膜封孔処理封孔メカニズムと最近の技術の進歩 (依頼講演)
SURTECH 2012 表面技術要素展 (2012/2/15-17 東京ビッグサイト, 東京)
41. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
交互浸漬法によりアパタイトを付与したマグネシウムの生体親和性
無機マテリアル学会 第 123 回学術講演会 (2011/11/17-18 アバンセホール, 佐賀)
講演要旨集 p.20-21
42. 深尾智紀, 阿相英孝, 小野幸子
結晶性アノード酸化アルミナ皮膜の誘電特性と漏れ電流の制御
軽金属学会 第 121 回秋季大会 (2011/11/12-13 早稲田大学, 東京) 講演概要 p.377-378
43. 阿相英孝, 大倉雅弘, 田中洋臣, 藤田昌弘, 松村仁, 小野幸子
アルミニウムアノード酸化皮膜の耐食性に及ぼす水酸化リチウム封孔の効果
軽金属学会 第 121 回秋季大会 (2011/11/12-13 早稲田大学, 東京) 講演概要 p.151-152
44. 中谷まどか, 阿相英孝, 小野幸子
ステンレス基板上への黒色皮膜作製
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.104
45. 檜垣知恵, 阿相英孝, 小野幸子

- ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に及ぼす有機溶媒種の影響
 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
 北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.103
46. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子
 孔径制御した α -アルミナメンブレンの作製
 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
 北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.99-100
47. 阿相英孝, 大倉雅弘, 田中洋臣, 藤田昌弘, 松村仁, 小野幸子
 水酸化リチウムを用いて封孔したアノード酸化ポーラスアルミナの構造と耐食性
 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
 北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.97-98
48. 小野幸子, 阿相英孝
 アノード酸化皮膜ポーラス構造の素地組成依存性と樹脂接着強度への影響 (依頼講演)
 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 28 回神戸コンファレンス (2011/11/10-11 ホテル
 北野プラザ六甲荘, 兵庫) 予稿集 p.50-58
49. 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子
 アパタイト付与によるマグネシウムの耐食性の改善
 腐食防食協会 第 58 回材料と環境討論会 (2011/9/28-30 名古屋大学, 愛知) 講演集 p.361-362
50. 小野田裕子, 中野俊之, 平田大裕, 武井雅文, 石山玉恵, 阿相英孝, 小野幸子
 アルミニウム合金リン酸アノード酸化膜の接着強さと微細構造
 表面技術協会 第 124 回講演大会 (2011/9/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演要旨集 p.94
51. 檜垣知恵, 阿相英孝, 小野幸子
 ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に及ぼす有機溶媒添加の影響
 表面技術協会 第 124 回講演大会 (2011/9/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演要旨集 p.92
52. 深尾智紀, 佐藤芳輝, 阿相英孝, 小野幸子
 結晶性アルミニウムアノード酸化誘電体皮膜の漏れ電流抑制に対するケイ酸ナトリウム電解
 液の効果
 表面技術協会 第 124 回講演大会 (2011/9/21-22 名古屋大学, 愛知) 講演要旨集 p.91
53. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 新藤尊彦, 窪谷悟, 小野幸子
 孔径制御したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の剥離条件の最適化
 電気化学秋季大会 (2011/9/9-11 朱鷺メッセ, 新潟) 講演要旨集 p.227
54. 谷川博昭, 阿相英孝, 大野卓哉, 久保田正広, 小野幸子
 放電プラズマ焼結法により作製した Ti-HAp 複合材料の特性に及ぼすミリング時間と HAp
 添加量の影響
 第 1 回 軽金属学会関東支部若手研究者育成特別研修会 (2011/9/5-6 (株)神戸製鋼所鬼怒川
 保養所, 栃木) 概要集
55. 福岡一統, 阿相英孝, 井口光治, 水野修, 小野幸子
 マグネシウムの腐食耐性に対する再アノード酸化の効果
 第 1 回 軽金属学会関東支部若手研究者育成特別研修会 (2011/9/5-6 (株)神戸製鋼所鬼怒川
 保養所, 栃木) 概要集

56. 小野幸子
アルマイトの基礎理論と応用技術（依頼講演）
第 31 回ライトメタル表面技術部会サマーセミナー（2011/7/12 工学院大学，東京）講演予稿集 p.30-35
57. 阿相英孝，小野幸子
チタン多孔体の硬組織適合性に及ぼす生体活性化処理の効果
第一回医薬工 3 大包括連携推進シンポジウム（2011/7/9 工学院大学，東京）
58. 今村保忠，黒田雄士，阿相英孝，小野幸子
表面微細構造による金属材料の生体適合性制御
第 167 回 東京医科大学医学会総会（2011/6/4 東京医科大学病院，東京）
59. 阿相英孝，野村直洋，小野幸子
ナノ・マイクロ複合周期を持つアノード酸化ポーラスアルミナ上への水酸アパタイトの位置選択的析出
無機マテリアル学会 第 122 回学術講演会（2011/6/2-3 船橋市民文化創造館，千葉）講演要旨集 p.22-23
60. 増田達也，阿相英孝，原口智，新藤尊彦，窪谷悟，小野幸子
アノード酸化により孔周期を制御した□-アルミナメンブレンの作製
軽金属学会 第 120 回春期大会（2011/5/21-22 名古屋大学，愛知）講演概要 p.421-422
61. 阿相英孝，谷川博昭，大野卓哉，久保田正広，小野幸子
Ti-HAp 複合材料の耐食性および生体親和性におよぼすメカニカルアロイングの影響
軽金属学会 第 120 回春期大会（2011/5/21-22 名古屋大学，愛知）講演概要 p.21-22
62. 福岡一統，阿相英孝，井口光治，水野修，小野幸子
再アノード酸化によるマグネシウムアノード酸化皮膜の耐食性改善
軽金属学会 第 120 回春期大会（2011/5/21-22 名古屋大学，愛知）講演概要 p.13-14
- 博士: 4 件、修士: 37 件

小課題 3-4

1. 長本英俊、木下賢治、溝口健作、SOFC ペロブスカイト電極の酸素表面拡散能と電極特性、化学工学会盛岡大会（盛岡）8 月 2013 年

小課題 4-1

1. 荒原茂幸，佐藤光史，鷹野一朗：“反応性スパッタリング法により作製した TiO₂ 薄膜の N 添加効果”，電気学会 基礎・材料・共通部門大会，(東京工業大学大岡山キャンパス)，(2011/9/2)
2. 鈴木優規，Shukur Haider，鷹野一朗：“ヘテロ構造 Cu₂O/TiO₂ 薄膜の光起電力特性”，電気学会 基礎・材料・共通部門大会，(東京工業大学大岡山キャンパス)，(2011/9/21)
3. 佐藤彰俊，鷹野一朗：“反応性スパッタリング法により作製した TiO₂ 薄膜による色素増感太陽電池の光機能特性”，電気学会 基礎・材料・共通部門大会，(東京工業大学大岡山キャンパス)，(2011/9/21)
4. Shukur Haider，佐藤光史，鷹野一朗：“反応性スパッタリング法による TiO₂ 薄膜の光伝導特性”，電気学会 基礎・材料・共通部門大会，(東京工業大学大岡山キャンパス)，(2011/9/21)

5. 松浦美紀, 鷹野一朗: “イオンビーム照射による PTFE 表面形態および撥水性への影響”, 表面技術協会 第 124 回講演大会, (名古屋大学東山キャンパス), (2011/9/22)
6. シュクル アヌマル, シュクル ハイデル, 佐藤光史, 鷹野一朗: “酸化銅薄膜の結晶構造と電気的特性における作製温度依存性”, 表面技術協会 第 124 回講演大会, (名古屋大学東山キャンパス), (2011/9/22)
7. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “ヘリコンスパッタ法を用いた酸化チタン薄膜の結晶構造に対する形成温度依存性”, 表面技術協会 第 124 回講演大会, (名古屋大学 東山キャンパス), (2011/9/22)
8. 西勇人, 鷹野一朗: “イオンビーム照射による DLC 薄膜の界面制御”, 表面技術協会 第 124 回講演大会, (名古屋大学 東山キャンパス), (2011/9/22)
9. 黒須雅浩, 原知之, 成田真一, 鷹野一朗: “種々の炭素源を用いたイオンビームアシスト DLC 膜の作製と摩擦・摩耗特性”, 第 131 回継電器・コンタクトテクノロジー研究会, (機械振興会館 6 階 6 1 号会議室), (2011/9/30)
10. 松浦美紀, 鷹野一朗: “PTFE 表面形態のイオンビーム照射角度依存性”, 第 52 回真空に関する連合講演会, (学習院創立百周年記念会館), (2011/11/16)
11. シュクル ハイデル, 佐藤光史, 鷹野一朗: “ N^+ イオン照射した TiO_2 薄膜の光機能特性”, 第 52 回真空に関する連合講演会, (学習院創立百周年記念会館), (2011/11/17)
12. 荒原茂幸, 鷹野一朗: “積層型 $N-TiO_2/TiO_2$ 薄膜の光機能特性”, 第 52 回真空に関する連合講演会, (学習院創立百周年記念会館), (2011/11/17)
13. シュクル アヌマル, シュクル ハイデル, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法による酸化銅薄膜の電気的特性に対する Ar ガス流量の影響”, 第 52 回真空に関する連合講演会, (学習院創立百周年記念会館), (2011/11/17)
14. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “酸化チタン薄膜の光機能特性に対する磁場印加の影響”, 第 52 回真空に関する連合講演会, (学習院創立百周年記念会館), (2011/11/17)
15. 西勇人, 鷹野一朗: “イオンビーム照射により界面制御された DLC 薄膜の作製”, 第 52 回真空に関する連合講演会, (学習院創立百周年記念会館), (2011/11/17)
16. 中嶋拓未, 西村圭祐, 鷹野一朗: “積層型 TiO_2/Cu_2O 薄膜の光機能特性における TiO_2 膜厚依存性”, 第 3 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, (八王子市学園都市センター), (2011/12/3)
17. 高村祐哉, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト法により DLC コーティングしたジュラルミン基板の機械的特性”, 第 3 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, (八王子市学園都市センター), (2011/12/3)
18. 鷹野一朗: “種々の材料に対するイオンビーム照射効果”, 荷電粒子ビームの工業への応用第 132 委員会第 198 回研究会(独)日本学術振興会, (弘済会館(東京)), (2011/12/9)
19. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “積層型 TiO_2/Cu_2O 薄膜の光機能特性”, 表面技術協会 第 125 回講演大会, (東京都市大学), (2012/3/13)
20. 西勇人, 原田紘平, 鷹野一朗: “ N_2^+ イオンビーム照射により作製された DLC 薄膜の機能性評価”, 表面技術協会 第 125 回講演大会 (東京都市大学), (2012/3/13)
21. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “ヘリコンスパッタ法による TiO_2 薄膜の磁場印加における光機能性”, 表面技術協会 第 125 回講演大会 (東京都市大学), (2012/3/13)
22. 高村祐哉, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト法により DLC コーティングしたアルミニウム合

- 金基板の特性”, 表面技術協会 第 125 回講演大会, (東 京都市大学), (2012/3/13)
23. 永井裕己, 高野宗一郎, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一朗, 本田徹, 佐藤光史: “分子プレカーサー法による酸化亜鉛導電膜の形成”, 日本セラミックス協会 2012 年年会, (京都大学), (2012/3)
 24. 西勇人, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト法により作製された N 添加 DLC 薄膜の機能性評価”, 平成 24 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, (秋田大学手形キャンパス), (2012/9/20)
 25. 高村祐哉, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト法により DLC コーティングしたジュラルミン基板の特性”, 平成 24 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, (秋田大学, 手形キャンパス), (2012/9/20)
 26. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “積層型 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の光機能特性及び Cu 拡散防止効果”, 平成 24 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, (秋田大学手形キャンパス), (2012/9/20)
 27. 佐藤彰俊, 鷹野一朗: “金属酸化物半導体から構成される固体型色素増感太陽電池の光機能特性”, 平成 24 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, (秋田大学手形キャンパス), (2012/9/20)
 28. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “ヘリコンスパッタ法による TiO_2 薄膜の磁場印加における光機能特性”, 平成 24 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, (秋田大学手形キャンパス), (2012/9/20)
 29. 西勇人, 鷹野一朗: “窒素イオンビームアシスト法による DLC 薄膜の作製と評価”, 表面技術協会第 126 回講演大会室, (蘭工業大学), (2012/9/28)
 30. 鈴木優規, 鷹野一朗: “積層型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 薄膜の光起電力特性”, 表面技術協会第 126 回講演大会室, (蘭工業大学), (2012/9/28)
 31. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “積層型 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の光機能特性及びバリア層による Cu 拡散防止効果”, 表面技術協会第 126 回講演大会室, (蘭工業大学), (2012/9/28)
 32. 佐藤彰俊, 鷹野一朗: “金属酸化物半導体で構成された固体型色素増感太陽電池の光機能特性”, 表面技術協会第 126 回講演大会室, (蘭工業大学), (2012/9/28)
 33. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “ TiO_2/Ni 薄膜の光機能特性に対する磁場印加の影響”, 表面技術協会第 126 回講演大会室, (蘭工業大学), (2012/9/28)
 34. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “積層型 $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の光機能特性”, 第 53 回真空に関する連合講演会, (甲南大学ポートアイランドキャンパス), (2012/11/15)
 35. 高村祐哉, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト法によりジュラルミン基板上に製膜した DLC 薄膜の特性”, 第 53 回真空に関する連合講演会, (甲南大学 ポートアイランドキャンパス), (2012/11/15)
 36. 鈴木優規, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製した $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 薄膜太陽電池”, 第 53 回真空に関する連合講演会, (甲南大学 ポートアイランドキャンパス), (2012/11/15)
 37. 西勇人, 鷹野一朗: “低エネルギーイオンビームアシスト法により作製された DLC 薄膜の機械的特性”, 第 53 回真空に関する連合講演会, (甲南大学 ポートアイランドキャンパス), (2012/11/15)
 38. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法を用いた $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 多層薄膜の光機能特性”, 第 53 回真空に関する連合講演会, (甲南大学 ポートアイランドキャンパス), (2012/11/15)
 39. 丹涼輔, 鷹野一朗: “生分解性樹脂に対する金属コーティングのイオンビーム照射による改善”, 第 4 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, (八王子市学園都市センター), (2012/12/8)
 40. 早川和希, 飯田淳史, 鷹野一朗, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義: “生分解性樹脂へのイオンビーム照射による炭化層形成が金属薄膜の接着強度に及ぼす影響”, 第 23 回新構造・機能性制御と傾斜機能材

料シンポジウム, (工学院大学新宿キャンパス), (2012/12/13)

41. 飯田淳史,早川和希,鷹野一郎,桑折仁,矢ヶ崎隆義:“炭化層を形成した生分解性樹脂への金属薄膜付与と同薄膜付与材料の分解挙動について”, 第 23 回新構造・機能性制御と傾斜機能材料シンポジウム, (工学院大学新宿キャンパス), (2012/12/13)
42. 鷹野一郎:“種々の材料に対するイオンビーム照射効果”, 継電器・コンタクトテクノロジー研究会, (機械振興会館), (2012/12/21)
43. 中嶋拓未,鷹野一郎:“積層型 TiO₂/TiN/Cu₂O 薄膜の光機能特性における TiN 膜厚依存性”, 表面技術協会第 127 回講演大会, (日本工業大学), (2013/3/18)
44. 丹涼輔,鷹野一郎:“生分解性樹脂に対する金属コーティングのイオンビーム照射量依存性”, 表面技術協会第 127 回講演大会, (日本工業大学), (2013/3/18)

博士:2 件, 修士:38 件, PD:1 件, 学部:2 件

小課題 4-2

1. 飯田純史, 早川和希, 鷹野一郎, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義:「炭化層を形成した生分解性樹脂への金属薄膜付与と同薄膜付与材料の分解挙動について」, 新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム 講演要旨集 <FGM2012>, 12 月 13 日, Vol.23, p.14 (2012)
2. 高田真伍, 大金秀伍, 馬場美鈴, 馬場則男, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義:「生分解性プラスチックの微細構造制御が強度及び加水分解に及ぼす影響」, 第 23 回 新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム 講演要旨集 <FGM2012>, 12 月 13, Vol.23, p.13 (2012)
3. 早川和希, 飯田純史, 鷹野一郎, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義:「生分解性樹脂へのイオンビーム照射による炭化層の形成が金属薄膜の接着強度に及ぼす影響」, 第 23 回 新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム 講演要旨集 <FGM2012>, 12 月 13 日, Vol.23, p.12 (2012)
4. 高田真伍, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁:「微細構造を制御した生分解性プラスチックの機械的特性及び加水分解特性の変化」, 日本材料学会 第 62 期学術講演会 講演論文集, 5 月 18 日、pp.171～172 (2013)
5. 早川和希、矢ヶ崎隆義、桑折仁、鷹野一郎:「生分解性プラスチックのイオンビームを用いた薄膜付与および分解挙動に関する研究」, 日本材料学会 第 62 期学術講演会 講演論文集, 5 月 18 日, pp.163～164 (2013)
6. 早川和希、矢ヶ崎隆義、桑折仁、鷹野一郎:「生分解性樹脂のイオンビームを用いた薄膜付与および薄膜付与材の分解挙動に関する研究」, 日本材料科学会 平成 25 年度 学術講演会大会 講演論文集, 6 月 8 日, Vol.25, PP.5～6 (2013)
7. 高田真伍, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 馬場則男, 馬場美鈴, 西谷要介:「生分解性樹脂の微細構造の改質が強度及び分解に与える影響」, 日本材料科学会 平成 25 年度 学術講演会大会 講演論文集, 6 月 8 日, Vol.25, PP.11～12 (2013)

修士:7 件

小課題 4-3

1. 高田真伍, 大金秀伍, 馬場美鈴, 馬場則男, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義:「生分解性樹脂の微細構造制御が強度及び加水分解に及ぼす影響」(財)航空宇宙技術振興財団第 23 回 傾斜機能材料シンポジウム 講演会予稿集 pp.13

2. 高田真伍, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 馬場則男, 馬場美鈴, 西谷要介 : 「生分解性樹脂の微細組織の改質が強度及び分解に与える影響」日本材料科学会平成 25 年度学術講演大会 講演会予稿集 pp.11

修士:2 件

5.4 【特許】

小課題 3-1

1. 小野幸子, 阿相英孝, 坂口雅司, 山ノ井智明, 福井清
電解コンデンサ電極用アルミニウム材及びその製造方法, アルミニウム電解コンデンサ用電極材ならびにアルミニウム電解コンデンサ
出願日 2012/2/3, 特願 2012-022274, 公開日 2012/5/17, 特開 2012-094914
出願者: 小野幸子, 昭和電工
2. 小野幸子, 阿相英孝, 井口光治, 水野修
マグネシウム材に対する陽極酸化皮膜の形成方法, 及びマグネシウム材
出願日 2011/4/28, 特願 2011-100555 特開 2012-233213 (公開日 2012.11.29)
出願者: 学校法人 工学院大学, 住友電気工業株式会社

小課題 3-2

1. 横山修一, 鷹野一朗, 大倉利典: 発明の名称 “ 水素発生装置および水素発生方法 ”, 公開番号 2011-201730, 公開日 2011 年 10 月 13 日

小課題 3-3

1. 小野幸子, 阿相英孝, 坂口雅司, 山ノ井智明, 福井清
電解コンデンサ電極用アルミニウム材及びその製造方法, アルミニウム電解コンデンサ用電極材ならびにアルミニウム電解コンデンサ
出願日 2012/2/3, 特願 2012-022274, 公開日 2012/5/17, 特開 2012-094914
出願者: 小野幸子, 昭和電工
2. 小野幸子, 阿相英孝, 井口光治, 水野修
マグネシウム材に対する陽極酸化皮膜の形成方法, 及びマグネシウム材
出願日 2011/4/28, 特願 2011-100555 特開 2012-233213 (公開日 2012.11.29)
出願者: 学校法人 工学院大学, 住友電気工業株式会社

5.5 【各種の受賞】

小課題 1-1

1. Dr. Hiroki Nagai received "The 2012 ISNST Excellent Award of Oral Competition" in an international symposium on Nano Science and Technology (Nov. 8th, 2012).
2. L. S. Daniel received "The 2011 ISNST Best conference paper award" in an international symposium on Nano Science and Technology (Nov. 19th, 2011).

小課題 1-3

1. 第 3 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 準優秀賞 ○安斉秀晃 『エレクトロスプレー法による有機 EL の作製』

小課題 2-1

1. 高橋昌大 : 平成 25 年度学術講演大会 若手奨励賞, 日本材料科学会, 2013 年 6 月
2. 高野 直樹 : 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞, 日本 MRS, 2011 年 12 月

小課題 3-1

1. 小林大記, 平成 24 年度軽金属希望の星賞 (一般社団法人軽金属学会, 2013 年 1 月 31 日)
2. 中谷まどか, Honorable mention award of poster competition (2012 International Symposium on Nano Science and Technology, 2012 年 11 月 09 日)
3. 中谷まどか, Best Poster Award (The 11th International Symposium on Advanced Technology, 2012 年 10 月 30 日)
4. 小林 渉, 最優秀ポスター賞 (軽金属学会関東支部第 3 回若手研究者ポスター発表会, 2012 年 8 月 8 日)
5. 増田達也, 平成 23 年度軽金属希望の星賞 (一般社団法人軽金属学会, 2012 年 1 月 30 日)
6. 増田達也, Poster presentation prize (The 10th International Symposium on Advanced Technology, 2011 年 11 月 18 日)
7. 谷川博昭, Poster presentation prize (The 10th International Symposium on Advanced Technology, 2011 年 11 月 18 日)
8. 小林大記, 講演奨励賞 (無機マテリアル学会第 123 回学術講演会, 2011 年 11 月 17 日)
9. 深尾智紀, 優秀ポスター賞 (軽金属学会第 121 回秋期大会, 2011 年 11 月 12 日)
10. 増田達也, 優秀ポスター賞 (軽金属学会第 120 回春期大会, 2011 年 5 月 21 日)

小課題 3-2

1. 松原圭佑 : “ イオン伝導性結晶化ガラスを用いた蛍光センサー材料の開発 ”, 第 4 回大学コンソーシアム八王子学生発表会「準優秀賞」, 2012 年 12 月 (八王子)
2. 加藤春樹 : “ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系 Na^+ 導電性結晶化ガラスのキャリアーイオン交換と導電性評価 ”, 日本無機リン化学会第 22 回無機リン化学討論会「若手優秀発表賞」, 2012 年 9 月 (神戸)

小課題 3-3

1. 小野幸子, 無機マテリアル学会平成 24 年度学術賞: 「自発的秩序構造を利用した湿式プロセスに基づく金属および半導体の表面特性制御に関する研究」(無機マテリアル学会, 2012 年 6 月 7 日)
2. 小野幸子, 第 10 回軽金属功績賞(軽金属学会, 2012 年 5 月 19 日)
3. 小林大記, 平成 24 年度軽金属希望の星賞(一般社団法人軽金属学会, 2013 年 1 月 31 日)
4. 中谷まどか, Honorable mention award of poster competition (2012 International Symposium on Nano Science and Technology, 2012 年 11 月 09 日)
5. 中谷まどか, Best Poster Award (The 11th International Symposium on Advanced Technology, 2012 年 10 月 30 日)
6. 小林 渉, 最優秀ポスター賞(軽金属学会関東支部第 3 回若手研究者ポスター発表会, 2012 年 8 月 8 日)
7. 増田達也, 平成 23 年度軽金属希望の星賞(一般社団法人軽金属学会, 2012 年 1 月 30 日)
8. 増田達也, Poster presentation prize (The 10th International Symposium on Advanced Technology, 2011 年 11 月 18 日)
9. 谷川博昭, Poster presentation prize (The 10th International Symposium on Advanced Technology, 2011 年 11 月 18 日)
10. 小林大記, 講演奨励賞(無機マテリアル学会第 123 回学術講演会, 2011 年 11 月 17 日)
11. 深尾智紀, 優秀ポスター賞(軽金属学会第 121 回秋期大会, 2011 年 11 月 12 日)
12. 増田達也, 優秀ポスター賞(軽金属学会第 120 回春期大会, 2011 年 5 月 21 日)

小課題 4-1

1. 氏名: Haider A. Shukur
 研究題目: Photoconductive Property of TiO₂ Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering (O-S10-03)
 賞の名称: Award for Encouragement of Research in Thin Films
 主催機関: 15th International Conference on Thin Films(ICTF-15)
 発表日: 2011/11/10
 発表場所: Kyoto TERRSA
2. 氏名: Miki Matsuura
 研究題目: The Repellency of PTFE Surface Modified by Ion Beam Irradiation and Vacuum Evaporation (P-S7-34)
 賞の名称: Award for Encouragement of Research in Thin Films
 主催機関: 15th International Conference on Thin Films(ICTF-15)
 発表日: 2011/11/10
 発表場所: Kyoto TERRSA
3. 氏名: 中嶋拓未
 研究題目: 積層型 TiO₂/Cu₂O 薄膜の光機能特性における TiO₂ 膜厚依存性
 賞の名称: 優秀賞
 主催機関: 第 3 回大学コンソーシアム八王子学生発表会

発表日：2011/12/3

発表場所：八王子市学園都市センター

4. 氏名：豊田亜貴子

研究題目：ヘリコンスパッタ法による TiO_2 薄膜の磁場印加における光機能特性

賞の名称：優秀論文発表賞

主催機関：平成 24 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会

発表日：2012/9/20

発表場所：秋田大学 手形キャンパス

5. 氏名：中嶋拓未

研究題目：積層型 $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の光機能特性における TiN 膜厚依存性

賞の名称：第 19 回学術奨励講演賞

主催機関：一般社団法人表面技術協会

発表日：2013/3/18

発表場所：日本工業大学 宮代キャンパス

5.6【中高校生に対する支援】

小課題 1-1

1. 栃木県理科教育推進協議会 SPP 夏期集中講義:“透明な太陽電池を作る”, 2011.8.10-13

小課題 3-1

1. 2012年7月, 工学院大学附属高校生への短期研究室配属研修を行った。研修タイトルは「ナノテクで最先端の研究を知ろう」で, 金属の電解による酸化皮膜の作製とその構造の走査型電子顕微鏡による観察を指導し, 大変貴重な学びの機会になったと感謝された。

小課題 3-2

1. 大倉利典: “湘南学院高等学校 大学模擬授業”, 「環境にやさしいガラス」講師 (湘南学院高等学校) 2011年10月

小課題 3-3

1. 2012年7月, 工学院大学附属高校生への短期研究室配属研修を行った。研修タイトルは「ナノテクで最先端の研究を知ろう」で, 金属の電解による酸化皮膜の作製とその構造の走査型電子顕微鏡による観察を指導し, 大変貴重な学びの機会になったと感謝された。

小課題 4-2

1. ECECにて担当する研究テーマに、工学院大学の中・高大院連携協定校である学校法人大妻学園・大妻嵐山中・高等学校の教諭研修見学を受け入れたと共に、今後、生徒の自主研究 (SPP) の一環として来学受け入れを協議中。

5.7【産学連携事業】

小課題 3-1

1. 株式会社カネカ (イオン性液体中で生成される高特性誘電体皮膜) 2011 年
2. 日本ケミコン株式会社 (電解コンデンサの特性向上) 2011 年～2013 年
3. スズキ株式会社 (アノード酸化皮膜の耐食性向上処理のメカニズム解明) 2011 年
4. 株式会社東芝 (高耐熱性アルミニウム陽極酸化膜の開発) 2011 年, 2012 年
5. 株式会社 栗本鐵工所 (マグネシウムアノード酸化皮膜の高特性化) 2012 年～2013 年
6. 株式会社 LIXIL (アルミニウムアノード酸化皮膜の高特性化) 2012 年～2013 年

小課題 3-2

1. 宇部マテリアルズ株式会社「放射性物質の回収とリン酸塩ガラス異常現象を利用した長期安定的固定化」, 2012 年度
2. 株式会社アテック「放射線測定器の試作」, 2012 年度
3. 宇部マテリアルズ株式会社「放射性物質の回収とリン酸塩ガラス異常現象を利用した長期安定的固定化」, 2011 年度

小課題 3-3

1. 株式会社カネカ (イオン性液体中で生成される高特性誘電体皮膜) 2011 年
2. 日本ケミコン株式会社 (電解コンデンサの特性向上) 2011 年～2013 年
3. スズキ株式会社 (アノード酸化皮膜の耐食性向上処理のメカニズム解明) 2011 年
4. 株式会社東芝 (高耐熱性アルミニウム陽極酸化膜の開発) 2011 年, 2012 年
5. 株式会社 栗本鐵工所 (マグネシウムアノード酸化皮膜の高特性化) 2012 年～2013 年
6. 株式会社 LIXIL (アルミニウムアノード酸化皮膜の高特性化) 2012 年～2013 年

小課題 4-1

1. 東海産業株式会社 : 「NTAガラス基礎特性の取得」 2012 年～2013 年

小課題 4-2

1. 耐圧硝子工業(株) : 「廃棄 PCB の終末処理システム構築に関わる研究」

5.8【その他】プロジェクト全体に関わる外部への広報

1. Vacuum 2012 第 34 回真空展, 東京ビックサイト(2012.10.17-19)
2. Vacuum 2011 第 33 回真空展, 東京ビックサイト(2012.8.31-9.02)

6. 關係資料

ECEC 運営会議開催状況 (議事録は別途保存)

第1回 ECEC 運営会議		
2011.6.20	時間:17:00~18:00	場所:新宿 21 階第 5 会議室
出席者	佐藤, 本田, 坂本, 桑折, 阿相, 大倉, 小野, 長本, 鷹野, 矢ヶ崎, 馬場	

第2回 ECEC 運営会議		
2011.11.1	時間:18:30~19:15	場所:13-354
出席者	佐藤, 本田, 坂本, 桑折, 大倉, 長本, 鷹野, 矢ヶ崎, 永井, 鷹野	

第3回 ECEC 運営会議(案)		
2011.12.6	時間:19:30~20:00	場所:13-354
出席者	佐藤, 本田, 坂本, 桑折, 阿相, 大倉, 小野, 長本, 鷹野, 矢ヶ崎, 馬場, 永井	

第4回 ECEC 運営会議		
2012.1.12	時間:18:00~18:30	場所:13-354
出席者	佐藤, 坂本, 桑折, 阿相, 大倉, 小野, 長本, 鷹野, 馬場, 永井	

第5回 ECEC 運営会議		
2012.3.5	時間:18:00~18:30	場所:新宿第 5 会議室
出席者	佐藤, 本田, 坂本, 桑折, 阿相, 大倉, 小野, 長本, 鷹野, 永井	

第6回 ECEC 運営会議		
2012.7.3	時間:18:30~20:30	場所:13-354
出席者	佐藤, 本田, 坂本, 桑折, 阿相, 大倉, 鷹野, 矢ヶ崎, 馬場, 永井	

第7回 ECEC 運営会議		
2012.11.20	時間:18:00~19:30	場所:13-354
出席者	本田, 坂本, 桑折, 阿相, 大倉, 長本, 鷹野, 馬場, 永井	

第8回 ECEC 運営会議		
2013.1.16	時間:17:00~18:00	場所:13-354
出席者	佐藤, 桑折, 大倉, 鷹野, 永井	

第 9 回 ECEC 運営会議		
2013.4.30	時間:18:30~19:30	場所:13-354
出席者	佐藤, 坂本, 本田, 桑折, 阿相, 大倉, 長本, 矢ヶ崎, 馬場, 鷹野, 永井	

ECEC 定期セミナーの開催状況

第1回

日時: 平成23年12月 6日(火) 18時~20時
場所: 八王子校舎 13号館(AMC棟) セミナー室(3階)
参加人数: 50名

- I. プロジェクトの全体説明
ECEC センター長 鷹野一朗 (電気システム工学科教授)
- II. <テーマ1> 光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス
佐藤光史 (基礎・教養教育部門教授)
本田 徹 (情報通信工学科教授)
坂本哲夫 (電気システム工学科准教授)
- III. <テーマ2> 熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス
桑折 仁 (環境エネルギー化学科准教授)

第2回

日時: 平成24年 3月 1日(木) 16時~18時
場所: 八王子校舎 13号館(AMC棟) セミナー室(3階)
参加人数: 40名

- I. <テーマ3> 化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス
阿相英孝(応用化学科准教授)
大倉利典 (環境エネルギー化学科教授)
小野幸子 (応用化学科教授)
長本英俊 (環境エネルギー化学科教授)
- II. <テーマ4> エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築
鷹野一朗 (電気システム工学科教授)
矢ヶ崎隆義(環境エネルギー化学科教授)
馬場則男 (コンピュータ科学科教授)

第3回

日時: 平成24年10月16日(火) 17時~18時30分
場所: 八王子校舎 13号館(AMC棟) セミナー室(3階)
参加人数: 60名
講演演題: オージェ電子分光の基礎と応用
講師: 堤 健一 (日本電子(株)SA 事ユニット 副主任研究員)

第4回

日 時: 平成24年10月30日(火) 13時15分~17時55分

場 所: 八王子校舎 1号館(Kogakuin 125th Memorial Education Centre)01W-213(2階)

参加人数: 70名

ECEC1: Energy Conversion Ecomaterials 1 13:15-14:35 Room 7 (01W-213)

Chair: Norio Baba

ECEC1-1

Correlation between Deep-Level Defects and Carrier Trapping in AlGaIn/GaN Hetero-Structures (invited)

Yoshitaka Nakano (Chubu University and JST-ALCA)

ECEC1-2

Potential of III-V Nitride Films for the Application to Photovoltaic Device (invited)

Masatomo Sumiya (National Institute for Materials Science)

ECEC1-3

Fabrication of GaN-based Schottky-type Light-emitting Diodes for Integrated RGB Pixels

Tohru Honda (Kogakuin University)

ECEC1-4

Defect Characterization of InGaIn Alloys Probed Using a Monoenergetic Positron Beam (invited)

A. Uedono (University of Tsukuba)

ECEC2: Energy Conversion Ecomaterials 2 14:45-16:05 Room 7 (01W-213)

Chair: Hitoshi Kohri

ECEC2-1

Properties of Surface Electric Field Due to Hydroxyapatite Electret and Its Application

Katsuyuki Mukougawa (Tokyo Medical and Dental University)

ECEC2-2

Application of Electrical Polarization on Dental Glass-ceramics

H. Koizumi (Kogakuin University)

ECEC2-3

Formation Mechanism of the P-type Cu₂O Thin Film via an EDTA Complex of Cu(II)

H. Nagai (Kogakuin University)

ECEC2-4

Photoelectrochemical Property of Vis-responsive Ag-NP/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated Using Molecular Precursor Method

Daniel S. Likius (Kogakuin University)

ECEC3: Energy Conversion Ecomaterials 3 16:15-17:55 Room 7 (01W-213)

Chair: Toshinori Okura

ECEC3-1

Initial Crystal Growth Stage of In-Se by Vapor Transport Method

Naoki Takano (Kogakuin University)

ECEC3-2

Synthesis and Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide

Takuma Kurishima (Kogakuin University)

ECEC3-3

Degradation Behavior of a Biodegradable Resin That Formed the Carbonization Layer on the Surface

Masafumi Iida (Kogakuin University)

ECEC3-4

Development of a Novel Fabrication Method for Organic Thin Films by Using Electro-Spray Deposition

Tetsuo Sakamoto (Kogakuin University)

ECEC3-5

Sub-100 nm Silicon Nanoholes Formed by Metal-Assisted Chemical Etching

Hidetaka Asoh (Kogakuin University)

第5回

日 時: 平成24年6月18日(火) 18時30分～20時

場 所: 八王子校舎 13号館(AMC棟) セミナー室(3階)

参加人数: 40名

I. 〈テーマ1〉 光⇔電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス

佐藤光史 (基礎・教養教育部門教授)

本田 徹 (情報通信工学科教授)

坂本哲夫 (電気システム工学科准教授)

II. 〈テーマ2〉 熱⇔電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス

桑折 仁 (環境エネルギー化学科准教授)

エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用

－平成 23 年度私立大学戦略的研究基盤形成事業－

工学院大学 総合研究所

エネルギー変換エコマテリアルセンター長 鷹野一朗

1. プロジェクトの目的

現在のような地球環境において、有害物質を含まない材料や環境に負荷をかけずに作られ処分できる材料など、エコマテリアルはその重要性を増している。これらの材料を基盤とし本プロジェクトでは、エコマテリアルを用いた光と電気、熱と電気、化学と電気のエネルギー形態相互変換デバイスの創製を目的とする。研究対象となるエネルギー変換デバイスには、代表格である太陽電池だけでなく、電気製品に使われる蓄電池、コンデンサ、センサーなども含まれる。具体的には 4 つのテーマによって構成され、環境負荷の低減を目的としたエコマテリアルの創製、またこれらを利用したエネルギー相互変換デバイスの開発を主体として展開される。図1に示すように、テーマ1ではエコマテリアルを用いた光⇄電気エネルギー変換デバイスを酸化物半導体や窒化物半導体、さらに有機物半導体を使うことによって実現しようと考えている。テーマ2は熱⇄電気といった重要なエネルギー変換であり、材料の創製とともに新規の熱電気変換システムを提案する。テーマ3は化学エネルギー蓄積を重点においた化学⇄電気エネルギー変換デバイスについての研究を担当し、高性能コンデンサや新規のイオン伝導体の開発を目指す。テーマ4ではデバイスを支える基板部分とデバイスとの界面技術の構築を担当しており、基板は金属、セラミックス、ガラス、プラスチックなど広範囲にわたる。また同時に、このような環境関連の技術拠点は、単に研究目的を成し遂げることは勿論であるが、その取り組みを様々な場面で広く公表し社会の意識を高めることも重要な責務であると考えている。

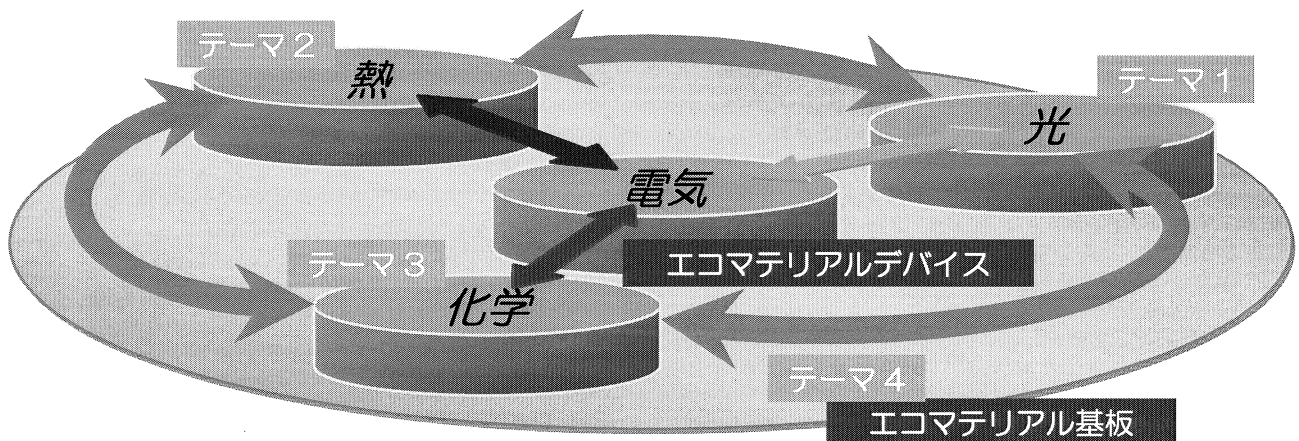


図1 エネルギー形態相互変換エコマテリアルデバイスの創製

2. テーマ内容

各テーマは電気エネルギーを基軸としたエネルギー変換の種類で分けられており、光⇄電気、熱⇄電気、化学⇄電気、それらを支える基板界面技術で構成される。以下各テーマについて述べる。

2.1 テーマ1

「光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス」 佐藤光史, 本田 徹, 坂本哲夫

テーマ1では太陽電池、発光素子、センサーなどの光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイスの研究を担当する。光⇄電気変換は、わが国の重点推進分野である「環境」、「ナノテクノロジー・材料」および「エネルギー」に直結し従来から多くの研究がなされているが、この分野にエコマテリアルの概念が導入されてきたのは近年のことである。本研究分野では、省資源化や元素戦略に適う原料を用いたエコプロセスによるセラミックス系薄膜太陽電池の開発、半導体薄膜結晶の成長技術を発展させた GaN 系紫外発光素子の実現、新たなエレクトロスプレー堆積(ESD)法の開発による多層膜有機 EL とバルクヘテロ構造の有機太陽電池の製作など、光⇄電気エネルギー相互変換を基軸とした3課題から成り、セラミックス・金属・有機材料を基にした多角的視野から材料を創製する。

2.2 テーマ2

「熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス」 桑折 仁

テーマ2では、私たちに大変身近な熱⇄電気エネルギー相互変換を担当する。一般に電気から熱への変換は容易である。一方、熱から電気への変換については過去に多くの研究がなされており、エコマテリアルを用いて電気を直接変換する熱電変換素子や近赤外線・赤外線を電気に直接変換する熱光起電力発電材料を開発する。これらはナノスケールで構造を制御し、未利用エネルギーを活用した発電システムへの応用を試みる。

2.3 テーマ3

「化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス」 阿相英孝, 大倉利典, 小野幸子, 長本英俊

テーマ3は化学⇄電気エネルギー相互変換マテリアルの創製を担当する。このエネルギー変換の代表格は畜電池であり、昨今の電子機器から自動車に至るまで様々な蓄積方法が開発されている。しかしながら、使用される材料には高価な元素が多く用いられ、この分野でもエコマテリアルでの置き換えが重要視されている。本テーマは、電池構成材料としての新規固体電解質(超イオン伝導体)をはじめ、高性能蓄電デバイス、新規電極材料の開発を目的とする。対象となるのは、ガラス・セラミックス材料を中心とする無機材料化学、電気化学である。また、エネルギー生成方法の一つとして重要視されている固体酸化物燃料電池電極の構造制御についてもテーマ3で取り扱う。

2.4 テーマ4

「エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築」 鷹野一朗, 矢ヶ崎隆義, 馬場則男

テーマ4では、各テーマの研究成果を総合的に把握しながらエコマテリアルデバイスとそれを支持する基板をエコマテリアルに置き換えるための界面技術の構築を担当する。生分解性樹脂をはじめとする有機系の基板についてはまだまだ開発段階にあるため、エコマテリアルの範疇にある金属やガラスなども有効に活用し、これらの基板を使ってデバイスが効率よく動作する条件を導き出す。具体的には各デバイスとエコマテリアル基板を組み合わせた界面技術の構築、生分解性樹脂表面の高機能化による基板としての応用と終末処理における負荷軽減、透過型電子顕微鏡を駆使した界面解析と各デバイスの機能向上から成る。

3. おわりに

本プロジェクトは平成 23 年度私立大学戦略的研究基盤形成事業に採択され、本学としては材料研究の拠点として運営されてきた事業のアドバンスト・マテリアルス・センター(AMC)、ナノ表面・界面の創製と応用(NASIC)に続くプロジェクトとして大きな役割を担っている。本プロジェクトの研究は地球環境問題解決の一助となり、4つの研究テーマから更なる応用展開が生まれると考えている。個々のテーマの完成により、それらを連携させることで将来的にはエコマテリアルを用いたデバイスによるエネルギー循環システムの構築を目指している。

エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用 —平成23年度私立大学戦略的研究基盤形成事業—

工学院大学 総合研究所
エネルギー変換エコマテリアルセンター長 鷹野 一郎
Energy Conversion Ecomaterials Center (ECEC)
2665-1, Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan
e-mail : ct97912@ns.kogakuin.ac.jp



現在のような地球環境において、有害物質を含まない材料や環境に負荷をかけずに作られ処分できる材料など、エコマテリアルはその重要性を増している。これらの材料を基盤とし、本プロジェクトでは、エコマテリアルを用いた光と電気、熱と電気、化学と電気のエネルギー形態相互変換デバイスの創製を目的とする。研究対象となるエネルギー変換デバイスには、代表格である太陽電池だけでなく、電気製品に使われる蓄電池、コンデンサ、センサーなども含まれる。具体的には4つのテーマによって構成され、環境負荷の低減を目的としたエコマテリアルの創製、またこれらを利用したエネルギー相互変換デバイスの開発を主体として展開される。

下図に示すように、テーマ1ではエコマテリアルを用いた光⇄電気エネルギー変換デバイスを酸化半導体や窒化物半導体、さらに有機物半導体を使うことにより実現しようと考えている。テーマ2は熱⇄電気といった重要なエネルギー変換であり、材料の創製とともに新規の熱電気変換システムを提案する。テーマ3は化学エネルギー蓄積を重点においた化学⇄電気エネルギー変換デバイスについての研究を担当し、高性能コンデンサや新規のイオン伝導体の開発を目指す。テーマ4ではデバイスを支える基板部分とデバイスとの界面技術の構築を担当しており、基板は金属、セラミックス、ガラス、プラスチックなど広範囲にわたる。最終的には、個々のテーマの完成により、それらを連携させることで将来的にはエコマテリアルを用いたデバイスによるエネルギー循環システムの構築を目指している。

テーマ1: 光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス



佐藤光史: エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成

太陽電池分野では、金属酸化物を光電変換材料として用いた色素増感型太陽電池の研究が進んでいるが、省資源に最適な化学的方法による薄膜デバイス研究はこの分野で着手されたばかりである。本課題では、世界に先駆けて達成した有機酸化銅(Cu₂O)やチオア(TiO₂)などのエコマテリアルを主として、光⇄電気エネルギー変換デバイスである薄膜太陽電池を開発する。また、成膜にはエコプロセスを駆使し、新たなエネルギー発生材料として発電機能をもつ高機能ガラス材料を形成する。



本田 徹: 窒化ガリウム系材料を用いた近紫外高効率発光素子の実現

発光素子分野では、省エネルギー化のため従来型素子から窒化ガリウム(GaN)系発光ダイオード(LED)への移行が急激に進んでいる。今後、可視光のみならず紫外光に対してもGaN系発光素子への移行を要するにも関わらず、その電気⇄光エネルギー変換効率は白色LEDより進捗が停滞している。本課題では、集積してきた窒化物半導体結晶成長技術に関する知見を踏まえて電気エネルギーの光への変換材料としてGaN系半導体薄膜結晶の成長技術を見直し、高効率半導体紫外発光光源の開発研究を行う。



坂本哲夫: エレクトロスプレー堆積法の開発と有機EL・有機薄膜太陽電池への応用

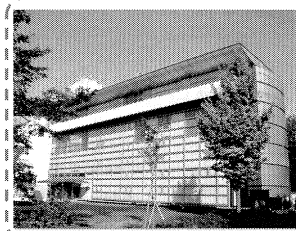
有機デバイス分野は、デバイス構造や作製方法としても発展途上である。本研究では、高分子材料溶液から電子デバイスに使用可能な薄膜を形成するエレクトロスプレー堆積(ESD)法を開発する。このESD法では条件によってはドライプロセスとして成膜できることをすでに示しており、本提案ではこの特長を多層有機ELおよびバルクヘテロ構造の有機太陽電池の製作に応用するための研究を行う。

テーマ2: 熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス

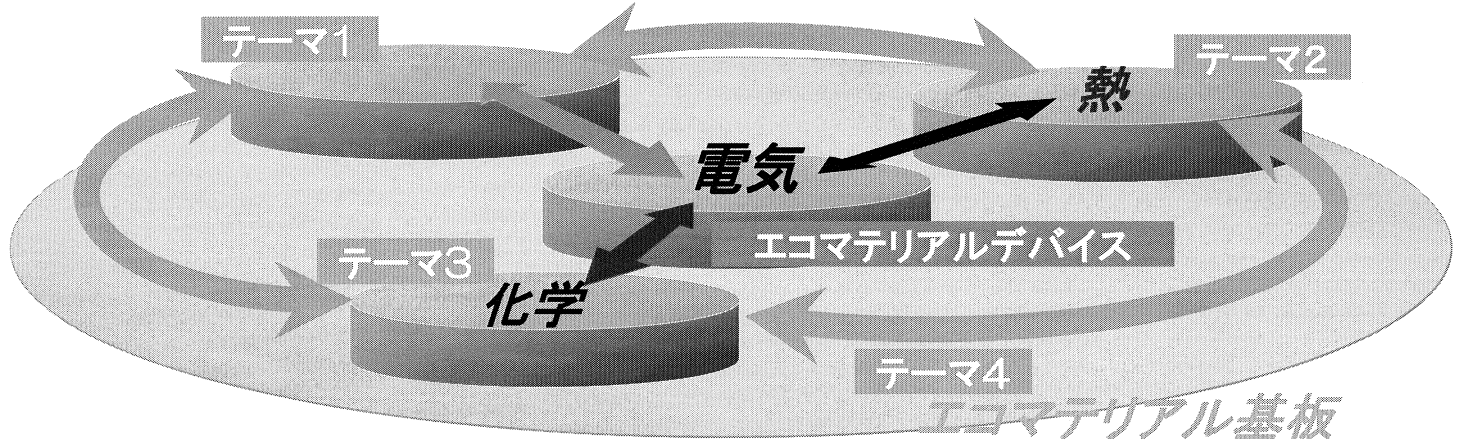


桑折 仁: ナノレベル制御による高効率熱電変換素子の開発

エネルギー問題の観点から廃熱の有効活用が求められているが、一括りに廃熱といっても、その熱源の温度領域は多岐にわたる。種々の熱源に対応させるためには、それぞれ有効な手段を講じなければならない。熱電変換材料には、①効率が低い、②構成元素にToなどの重金属が使用されているなどの問題点があるが、近年、量子ドット化、ナノワイヤー化、カーン薄層化などナノテクノロジーの応用による特性の大幅な向上が理論的に提唱された。そこで、本研究ではエコマテリアルの観点から毒性元素を含まないナノ構造を有する熱電変換材料の開発を目指し、環境への負荷を抑えたナノ構造を有する廃熱活用システムの構築を試みる。



研究拠点	13号館AMC棟(工学院大学八王子キャンパス内)
構造	鉄筋コンクリート造4階建
延床面積	2,073.16㎡
建築面積	580.45㎡
装置名	・AES(23年度) ・FT-NMR ・微細構造評価システム
設備名	・RHEED(23年度) ・バイオHPLCシステム ・顕微鏡PL装置(23年度) ・DNAシーケンサー ・FE-SEM ・Bioreactor ・エリブソメータ ・TOF-MS ・AFM その他



テーマ3: 化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス



阿相英孝: 構造規制材料を利用した高容量二次世代コンデンサ陽極材料の開発

自己組織化現象とウエットプロセスを組み合わせた、規則的なナノ構造を創製する技術を開発・発展させると共に、微細構造を制御した半導体や酸化物材料の特性を活かし新規蓄電池デバイスの開発を検討する。材料としては、次世代コンデンサ材料として期待されているチタンに着目し、高特性蓄電池材料の開発を通じて、高効率光電変換材料の開発も並行して着手する。



大倉典典: 電池構成材料としての新規固体電解質(超イオン伝導体)の開発

高効率エネルギー変換・貯蔵・リサイクル技術実現のための新しい固体電解質として、NASICON型やオリビン型などの構造を有するNa⁺、Li⁺およびH⁺イオン伝導性ガラス・セラミックス材料の開発を行う。また、NASICON型結晶化ガラスは、固体電解質としてだけでなく、発光素子(蛍光体)としての応用も期待されるため、その開発にも着手する。



小野幸子: 高特性蓄電池デバイス開発のための高誘電率酸化物薄膜の創製

電子機器の小型・軽量化に伴い、既存技術の改善のみならず低負荷で高性能のエネルギー変換デバイスの開発が急務である。高特性蓄電池デバイス開発を主目的として、従来の特性をはるかにしのぐ高誘電率を持つ金属酸化物材料を簡便な湿式法である電気化学プロセスを用いて創製し、新規な蓄電池デバイス材料として基礎と応用の両面から研究を展開する。



長本英徳: 中温作動固体酸化燃料電池電極の微構造制御

高効率な燃料電池の固体酸化燃料電池の実用性を高めるために、500℃前後の中温で高効率に作動させることを目的とする。温度を下げる高い活性エネルギーのために急激な電極抵抗の増加が予想されるので、①電極材料の選択、②形状および組成の最適化、③電極構造の最適化の順番に開発を進める。また固体電解質として、セラミックスの電解質を用い低温化に備える。

テーマ4: エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築



鷹野 一郎: 界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製

エコマテリアルデバイスの創製にあたっては、テーマ1~3において様々な試みが行われる。各テーマで作製されたデバイスを、例えば生分解性樹脂のようなエコマテリアル基板上に形成する際には、デバイス創製の技術とは別にエコマテリアル基板の特性を知り尽くした上での技術が必要となる。すなわちデバイスと基板との界面技術であり、これらを充分に調べることで基板と一体化したエコマテリアルデバイスを完成させる。



矢ヶ崎隆義: 薄膜技術を用いた電気・電子用エコマテリアルデバイスの創製

電気・電子用エコマテリアルデバイスを創製するために、基板と機能発現部となる薄膜部分とがエコマテリアルで構成される新たな材料システムを開発する。基板の材料には、生分解性樹脂及び導電性ガラスなどを適用する。基板には多機能性を有する各種薄膜をイオンビームアシスト法等によって堆積薄膜形成する。この薄膜の材料には、各種単体金属、金属化合物および各種炭化水素系ガスを原料とする環境に負荷をかけたアモルファス炭素などを選択し、機能発現部となる薄膜の創製条件、薄膜機能と接着力などの評価を試みる。併せて、創製した新たな材料システムでの最適な終末処理法を確立する。



馬場則男: 基板界面におけるナノ構造の解析

素子をデバイス化するためには、基板技術が重要な役割を担うことは言うまでもない。しかしながら、エコマテリアルと呼ばれるような材料は、現在の半導体素子において主要材料として使われることは少なく、その界面特性については不明なところが多く残されている。本研究では、これらのエコマテリアルの基本特性について、ナノ領域からアプローチし本プロジェクト全体の基礎データとすることを目指す。具体的には、電子顕微鏡観察により表面・界面のナノ構造解析を行う。これまでの研究成果であるナノ領域の画像解析・観察技術と構造モデルによる画像シミュレーションを用いて、新たな知見が得られる。



永井裕己: 総合研究所 ECECポストドクター

本プロジェクトは、地球環境の観点から、様々なデバイスにエコマテリアルを応用し発展させていくことが重要なテーマとなっている。私自身はテーマ1の「エコマテリアルによる酸化物薄膜太陽電池の形成」に軸足を置いて研究を進めていくが、各テーマのエネルギー相互変換プロセスを把握しながら、プロジェクト全体の流れを吸収しつつ自身の研究に役立てていきたい。

C-22

エネルギー変換エコマテリアルセンター(ECEC)活動報告(Ⅱ)

－平成23年度私立大学戦略的研究基盤形成事業－

工学院大学 総合研究所
 エネルギー変換エコマテリアルセンター長 鷹野 一朗
 Energy Conversion Ecomaterials Center (ECEC)
 2665-1, Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan
 e-mail : ct97912@ns.kogakuin.ac.jp

本プロジェクトの目的は、“有害物質を含まない材料”，“環境に負荷をかけずに作られ処分できる材料”，を使って様々なエネルギーを効率よく変換できる新しいデバイスを開発することです。具体的には、エコマテリアルを用いて光と電気，熱と電気，化学と電気における各エネルギー間の相互変換デバイスの創製を行い，さらにテーマ間を有機的に結合することで将来的には地球にやさしいエネルギー循環システムの構築を目指しています。図1のようにプロジェクトは3本柱となるテーマ1, 2, 3とベースとなるテーマ4から構成され，各テーマは，1) 光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス(分担者3名)，2) 熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス(分担者1名)，3) 化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス(分担者4名)，4) エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築(分担者3名)から成り，合計11名で新しい材料の創製に取り組んでいます。

2011年度には本研究を遂行するうえで核となるフィールドエミッションオージェマイクロプローブ(FE-AES)の他，顕微フォトルミネッセンス(PL)装置，試料室付反射高速電子線回折法(RHEED)測定ユニットが導入され，これらの装置設備を使い，各種エコマテリアルにおける微細領域の不純物や半導体のエネルギー変換に関する基本特性の測定や分析が行われ本格的な研究が開始されました。AESを使用し新たな知見も得られてきました。本テーマの一つとして，エコマテリアル太陽電池として研究を進めているTiO₂/Cu₂O薄膜の高効率化が課題にあります。これまでのXPS測定では下層からの拡散と考えられるCuが表面で確認されていましたが，その経路は明らかではありませんでした。AESを用いて高倍率で撮影したところ，図2のようにTiO₂表面に無数の細孔が確認され，さらに細孔の近辺をスポットで測定するとCuが付着していました。また，AESマッピング像からも細孔周辺にCuが付着していることが明らかになり，この細孔を通して表面に拡散し，発電効率を低下させていることが分かりました。現在，この拡散を防ぐための対策を進めています。

これらの新規に導入された高度な研究装置設備は，学部生や大学院生の教育に活用されることも期待しています。現在，ポストドクター1名，大学院博士課程3名，修士課程数名がプロジェクトに直接関わっており，若い発想を生かし研究に取り組んでいます。さらに，高校生への最先端研究の紹介や地域企業との連携など，今後プロジェクトの研究過程や成果を積極的に社会へ還元することも目的の一つとして掲げています。

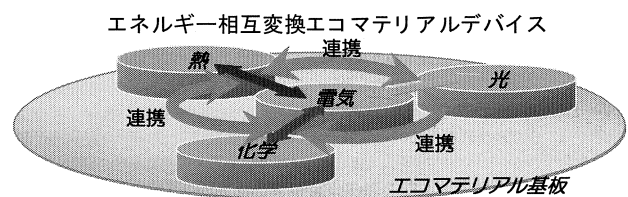


図1 プロジェクト概念図

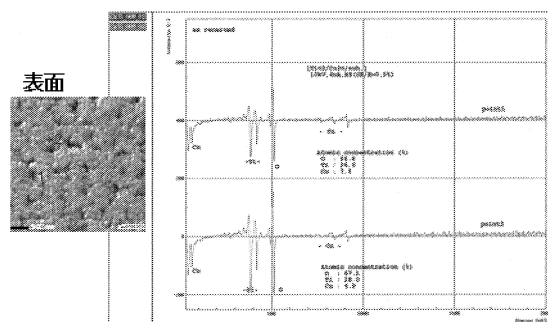


図2 AESによる表面分析

エネルギー変換エコマテリアルセンター(ECEC)活動報告(Ⅱ)

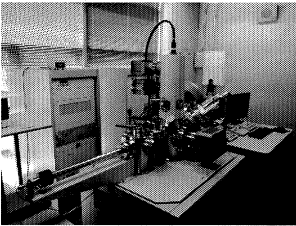
—平成23年度私立大学戦略的研究基盤形成事業—

工学院大学 総合研究所
 エネルギー変換エコマテリアルセンター長 鷹野 一朗
 Energy Conversion Ecomaterials Center (ECEC)
 2665-1, Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan
 e-mail : ct97912@ns.kogakuin.ac.jp



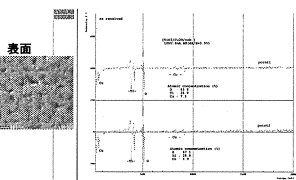
今日の地球環境下において、有害物質を含まない材料や環境に負荷をかけずに作られ処分できる材料など、エコマテリアルはその重要性を増しています。本プロジェクトでは、エコマテリアルを用いた光と電気、熱と電気、化学と電気エネルギー変換デバイスの創製を目的としています。
 本プロジェクトは「エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用」を研究課題とし、3本柱となるテーマ1, 2, 3とベースとなるテーマ4から構成されます。各テーマは、1) 光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス、2) 熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス、3) 化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス、4) エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築 から成り、合計11名で新しい材料の創製に取り組んでいます。2011年度には本研究を遂行するうえで核となるフィールドエミッションオージェマイクロプローブ(FE-AES)の他、顕微フォトルミネッセンス(PL)装置、試料室付反射高速電子線回折法(RHEED)測定ユニットが導入され、各種エコマテリアルにおける微細領域の不純物や半導体のエネルギー変換に関する基本特性の測定や分析が可能となり本格的な研究が開始されました。また、新規に導入された高度な研究装置設備は、学部生や大学院生(修士・博士)の教育に活用されることも期待し、ポストドクター1名、大学院博士課程3名、修士課程数名が本プロジェクトに直接関わっており、若い発想を生かし研究に取り組んでいます。さらに、高校生への最先端研究の紹介や地域企業との連携など、今後プロジェクトの研究過程や成果を積極的に社会へ還元することも目的の一つとして掲げています。

Auger Electron Spectroscopy (AES)



JAMP-9500F (JEOL)

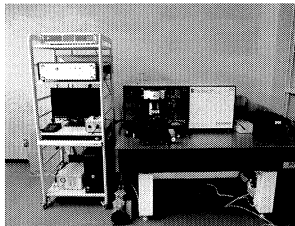
本装置は本プロジェクトを代表する装置であり、テーマ1~4までの全課題で活用する。エコマテリアルデバイスの創製にあたっては、微細部での化学状態や不純物濃度を知る必要がある。本装置はフィールドエミッション型の電子銃を採用しており、分析範囲を数十nmまでに絞ることができる。また、エネルギー分散型の測定装置とは異なり、オージェ電子を測定するため表面のみの化学状態を分析することができるため、基板と薄膜の断面や界面の測定に有効であり研究は飛躍的に発展するものと考えられる。



Surface analysis on TiO₂/Cu₂O thin film

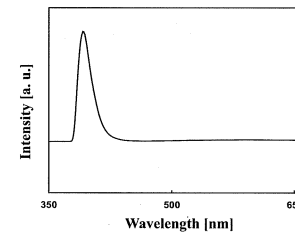
左図は、エコマテリアル太陽電池として研究を進めているTiO₂/Cu₂O薄膜の表面を高倍率で撮影したものである。XPS測定では、下層からの拡散と考えられるCuが表面で確認されていたが、その経路は不明であった。AESによる分析によって、CuはTiO₂の細孔から表面に拡散し、発電効率を低下させていることが分かった。現在、この拡散を防ぐための対策を進めている。

Photoluminescence Spectroscopy (PL)



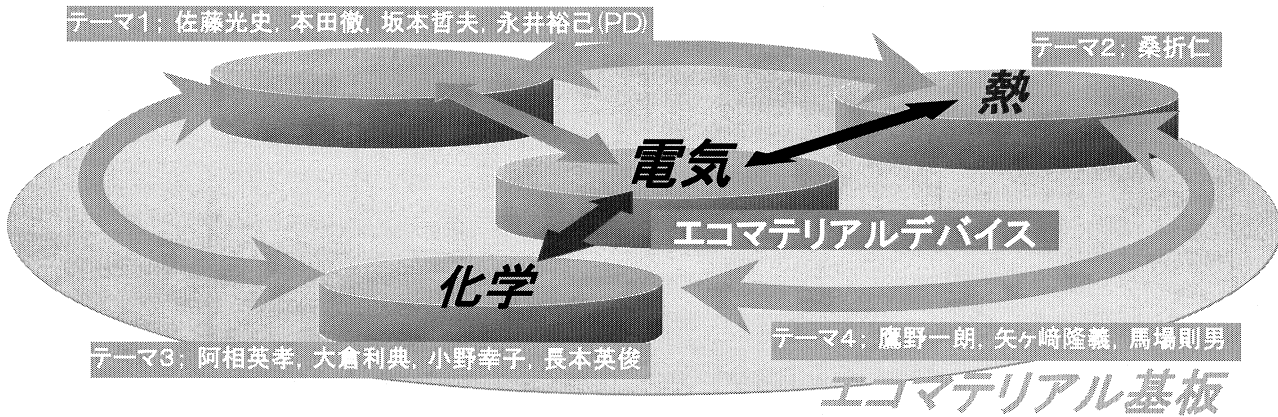
LabRamHR (Horiba scientific)

本プロジェクトの研究テーマは、多くの部分が材料の半導体特性に關与している。これまで間接的に測定されていた物性値を、顕微PL装置によってより確実なものとしてとらえることが可能となり、化合物半導体の組成評価、欠陥評価、量子井戸の評価、不純物評価、結晶性評価などが飛躍的に進展する。各研究テーマにおいて、材料特性の高効率化を目指すにあたって本装置は重要な位置づけとなる。

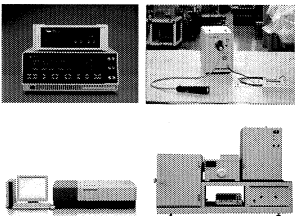


PL spectrum of ZnO thin film

左図は、化学的湿式法である分子プレカーサー法で形成したZnO薄膜のPL測定結果である。本方法で形成した膜は、390 nm付近に自由励起子発光に起因すると考えられる強い紫外線発光が確認された。また、酸素欠損などの結晶欠陥に起因すると考えられる可視光域の発光は観察されなかった。

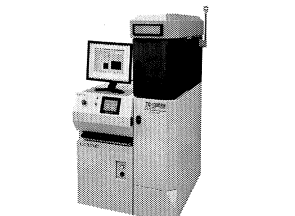


エコマテリアルソーラーセル測定装置



テーマ1の研究において太陽電池および各薄膜の本格的な評価のために、エコマテリアルソーラーセル測定装置を導入する。本システムの主要機器はI-V特性測定装置とソーラーシミュレーターからなり、その他インピーダンスアナライザやLCRメータを付属してため、電気的特性などを多角的に評価できる。また、吸収波長を特定するために、アクションスペクトル測定用の分光光度測定装置や、各物質の吸収や反射を特定するためUV-Visを導入する予定である。具体的には金属酸化化物透明薄膜太陽電池の波長範囲の拡大による高効率化、および太陽電池、発光素子、有機デバイスの構造によるエコマテリアルデバイスへの影響を調査する。

レーザーフラッシュ法熱伝導率測定装置



テーマ2の研究で対象とする1200K程度の高温まで熱伝導率を測定できる方法はレーザーフラッシュ法のみである。熱伝導率を高精度で測定することは電気抵抗率などと比較して、きわめて困難である。これは、熱伝導率が電気伝導率と近い絶対値の幅が狭いことに起因するためで、電気伝導率の差は10桁以上にわたるのに対し、熱伝導率はせいぜい4桁程度である。したがって精度良く測定することが難しい物性値であるが、インターフェイス、解析プログラムの改良が進んだ精度の向上が見込めるレーザーフラッシュ法熱伝導率測定装置を導入し、新たなエコマテリアルの物性を調査する。

~参加を歓迎します!~

The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
 Toward 2050 and Beyond -Innovative Technology for Sustainable Societies-
 Tuesday, October 30, 2012, Hachioji Campus, Kogakuin University, Tokyo, Japan

ECEC1; 13:15-14:35 Room 7 (01W-213)
 Presenters: 1. Y. Nakano (Invited), 2. M. Sumiya (Invited), 3. T. Honda, 4. A. Uedono (Invited)
 ECEC2; 14:45-16:05 Room 7 (01W-213)
 Presenters: 5. K. Mukougawa, 6. H. Koizumi, 7. H. Nagai, 8. D. S. Likius
 ECEC3; 16:15-17:55 Room 7 (01W-213)
 Presenters: 9. N. Takano, 10. T. Kurishima, 11. M. Iida, 12. T. Sakamoto, 13. H. Asoh

<http://www.kogakuin125isats.jp/index.html>

研究拠点 13号館AMC棟(工学院大学八王子キャンパス内)

構造 鉄筋コンクリート造4階建

延床面積 2,073.16㎡

建築面積 580.45㎡

装置名

- ・AES
- ・微細構造評価システム
- ・FT-NMR

設備名

- ・RHEED
- ・顕微PL装置
- ・FE-SEM
- ・エリブメータ
- ・AFM
- ・バイオHPLCシステム
- ・DNAシーケンサー
- ・Bioreactor
- ・TOF-MS
- その他