
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～平成27年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月

学校法人名 工学院大学

大 学 名 工学院大学

研究組織名 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

研究代表者 鷹野 一郎

(工学院大学工学部電気システム工学科)

平成 23 年度～平成 27 年度 「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」

研究プロジェクト名「エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用」
最終報告書をまとめるにあたって

平成 23 年度に私立大学戦略的研究基盤形成支援事業として採択された「エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用」は 5 年の研究期間を経て、平成 27 年度最終年を迎えました。本事業が採択された前年度 3 月には東北地方を中心に東日本大震災が日本を襲い、我が国のエネルギー政策が議論される契機となりました。その中で、本プロジェクトは、これからの日本のエネルギー需要や環境を支えるための一助となればとの願いを込めスタートした記憶があります。日本のエネルギー政策は、未だ混沌とした状況下にありますが、本プロジェクトメンバーは日本の発展を支えるため、新たなエネルギー変換や環境技術の基礎を構築する研究を推し進めてきました。本報告では、平成 25 年の中間報告とその外部評価を踏まえ 5 年間の成果を報告する次第です。

さて、本プロジェクトはエコマテリアルを中心に置いて研究領域を広げております。この理由は、未だに我々の身の回りで使われている製品の中には、大きな環境負荷をもつ材料が非常に多く使われており、○環境に負担をかけずに処分でき、○環境に負担をかけず作れる、○有害物質を含まない、○環境をきれいにする、○省資源、○エネルギーを有効に使うための材料として定義されるエコマテリアルは、あらゆる製品において益々重要視されているためです。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しました。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、センサーなども含んでいます。本プロジェクトは 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デバイスの創製から、さらにはエコマテリアルの考えを基板にまで展開させているのが大きな特徴です。

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アドバンス・マテリアルス・センター (AMC) 発足時から材料を主体とした研究を行ってきています。前プロジェクト NASIC で培ってきた薄膜技術、界面技術の一部を引き継ぎ AMC という研究施設と設備を十分に活かしながら、材料分野の研究活動拠点として地域にも浸透してきております。この研究プロジェクトの資源を、これまで以上に産学官連携のために有効に活用し、本学の独自性を明確にして社会に貢献したいと考えております。

本プロジェクトを遂行するにあたり、研究者のプロジェクトに対する情熱、PD,RA の研究への熱心な取り組み、そして研究の推進力となった学部生・大学院生の皆さんに感謝いたします。最後に、事務的なバックアップをいただいた工学院大学研究推進課に御礼申し上げます。

平成 28 年 5 月 20 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

平成 23 年度～平成 27 年度 「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」
研究プロジェクト名「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

目次

はしがき	鷹野一朗(センター所長)	i
1.	平成 23 年度～平成 27 年度 「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」 研究成果報告書概要		
	概要 1～10	3
	概要 1 1 研究の概要		
	(1) 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要	5
	(2) 研究組織	7
	(3) 研究施設・設備等	10
	(4) 研究成果の概要	11
	概要 1 2 キーワード	15
	概要 1 3 研究発表の状況(研究論文等公表状況。印刷中も含む。)		
	<雑誌論文>	15
	<図書>	24
	<学会発表>		
	I. 国際会議	24
	II. 国内会議	61
	<研究成果の公開状況>	97
	概要 1 4 その他の研究成果等		
	I. 特許	98
	II. 各種の受賞	99
	III. 中高校生に対する支援	103
	IV. 産学連携事業	104
	概要 1 5 「選定時」及び「中間評価時」に付された留意事項及び対応	106
	概要 1 6 施設・装置・設備・研究費の支出状況(実績概要)	107
	概要 1 7 施設・装置・設備の整備状況	107
	概要 1 8 研究費の支出状況	108
2.	別紙 1 研究成果報告	119

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	
< 1-1 >	エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 (I) (佐藤光史)	122
< 1-1-1 >	エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 (II) (永井裕己)	128
< 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)	132
< 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)	138
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	
< 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)	144
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	
< 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の開発 (阿相英孝)	150
< 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)	156
< 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)	162
< 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)	168
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	
< 4-1 >	界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製 (鷹野一郎)	174
< 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)	180
< 4-3 >	基板界面におけるナノ構造の解析 (馬場則男)	187
3.	別紙 2 運営委員会開催記録	191
4.	別紙 3 セミナー開催記録	195

5. 別紙4	中間報告会開催ポスター	203
	中間報告会ポスター	205
6. 別紙5	Vacuum-真空展ポスター	207
	VACUUM 2011 第33回真空展、東京ビックサイト (2011. 8. 31-9. 2)		209
	VACUUM 2012 第34回真空展、東京ビックサイト (2012. 10. 17-19)		210
	VACUUM 2013 第35回真空展、東京ビックサイト (2013. 11. 6-8)		211
	VACUUM 2014 第36回真空展、東京ビックサイト (2014. 10. 15-17)		212
	VACUUM 2015 第37回真空展、東京ビックサイト (2015. 9. 8-10)		213
7. 別紙6	中間報告外部評価結果	215
8. 別紙7	最終報告外部評価結果	221
9. 別紙8	ECEC シンポジウム開催記録	231
10. 別紙9	最終報告会ポスターと小課題のパワーポイント	235
	最終報告会ポスター	237
	プロジェクト説明	239
	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		
	< 1-1 > エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 (I) (佐藤光史)	242
	< 1-1-1 > エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 (II) (永井裕己)	254
	< 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)		265
	< 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)		275
	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		
	< 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)	283
	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		
	< 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)		294

平成 23～27 年度「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」研究成果報告書概要

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

**平成23年度～平成27年度「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」
研究成果報告書概要**

1 学校法人名 工学院大学 2 大学名 工学院大学

3 研究組織名 エネルギー変換エコマテリアルセンター

4 プロジェクト所在地 〒163-8677 東京都新宿区西新宿1-24-2

5 研究プロジェクト名 エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用

6 研究観点 研究拠点を形成する研究

7 研究代表者

研究代表者名	所属部局名	職名
鷹野一朗	工学部電気システム工学科	教授

8 プロジェクト参加研究者数 12 名

9 該当審査区分 理工・情報 生物・医歯 人文・社会

10 研究プロジェクトに参加する主な研究者

研究者名	所属・職名	プロジェクトでの研究課題	プロジェクトでの役割
佐藤光史	先進工学部応用物理学科・教授	<1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 I	エコプロセス太陽電池による光→電気変換分野への貢献
永井裕己	先進工学部応用物理学科・助教	<1-1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 II	エコプロセス太陽電池による光→電気変換分野への貢献
本田 徹	先進工学部応用物理学科・教授	<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	新規発光デバイスによる電気→光変換の確立
坂本哲夫	先進工学部応用物理学科・教授	<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
桑折 仁	先進工学部環境化学学科・准教授	<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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

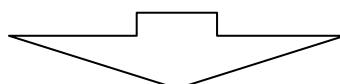
阿相英孝	先進工学部 応用化学学科・准教授	<3-1>構造規制材料を利用した高容量次世代コンデンサ陽極材料の開発	ナノ構造制御による容量改善と化学⇄電気変換分野への貢献
大倉利典	先進工学部 応用化学学科・教授	<3-2>電池構成材料としての新規固体電解質(超イオン伝導体)の開発	新規イオン伝導体の開発による化学→電気変換の確立
小野幸子	工学院大学・客員研究員	<3-3>高特性蓄電デバイス開発のための高誘電率酸化物薄膜の創製	ナノ構造制御による蓄電効率改善と化学⇄電気変換の確立
長本英俊	工学院大学・客員研究員	<3-4>中温作動固体酸化物燃料電池電極の微構造制御	燃料電池電極構造制御による化学→電気変換分野への貢献
鷹野一郎	工学部 電気システム工学科・教授	<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
矢ヶ崎隆義	先進工学部 環境化学学科・教授	<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
馬場則男	情報学部 コンピュータ科学科・教授	<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
(共同研究機関等)			

<研究者の変更状況(研究代表者を含む)>

旧

プロジェクト外での研究課題	所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割

(変更の時期:平成 27 年 4 月 1 日)



新

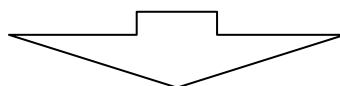
変更前の所属・職名	変更(就任)後の所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割
「エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用」プロジェクト・PD	先進工学部・応用物理学科・助教	永井裕己	エコプロセス太陽電池による光→電気変換分野への貢献

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

旧

プロジェクトでの研究課題	所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割
<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	工学部応用化学科・教授	小野幸子	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

(変更の時期:平成 27 年 3 月 31 日)

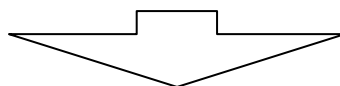


新

変更前の所属・職名	変更(就任)後の所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割
工学部応用化学科・教授	工学院大学・客員研究員	小野幸子	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

プロジェクトでの研究課題	所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割
<3-4>中温作動固体酸化燃料電池電極の微構造制御	工学部環境エネルギー化学科・教授	長本英俊	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

(変更の時期:平成 27 年 3 月 31 日)



新

変更前の所属・職名	変更(就任)後の所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割
工学部環境エネルギー化学科・教授	工学院大学・客員研究員	長本英俊	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

11 研究の概要(※ 項目全体を10枚以内で作成)

(1)研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

<研究プロジェクトの目的・意義>

今日のような地球環境下において、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、環境を浄化する材料、エネルギーを効率よく変換できる材料など、エコマテリアルはその重要性を増している。本プロジェクトでは、エコマテリアルを用いて、光と電気、熱と電気、化学と電気といったエネルギー形態を相互変換するデバイスの創製を目的とする。

私たちの身の回りでは環境負荷の高い電気製品が未だに数多く使われているのが実状である。そこで、既存の電気製品に使われているデバイスやそれを支える基板部分をエコマテリアルに置き換えることが将来的に重要であると考えた。これらに使用される部品にはエネルギー変換デバイスが多く使われており、対象となる材料は、金属、セラミックス、ガラス、有機材料といった広範囲にわたり、様々な材料技術、薄膜・界面技術を駆使することが必要となる。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アドバンス・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、これらの技術展開に対する十分

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

な基盤を築いている。この分野を本学の研究基盤として充実させ、独自性を打ち出す意義は非常に大きく、本学の特色づくりと社会的な要請を満たすものである。また、環境関連の技術拠点は、単に研究目的を成し遂げれば良いというものではなく、展示会や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と考えている。

<計画の概要>

本プロジェクトは電気エネルギーを基軸とした 4 テーマからなり、一般的なエネルギー変換デバイスの代表格である太陽電池に限らず、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⇄電気エネルギー相互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⇄電気に関わる重要なエネルギー相互変換であり、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⇄電気エネルギー相互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、前プロジェクトのナノ表面・界面研究センターで培ってきた薄膜技術、界面技術を引き継ぐことになる。

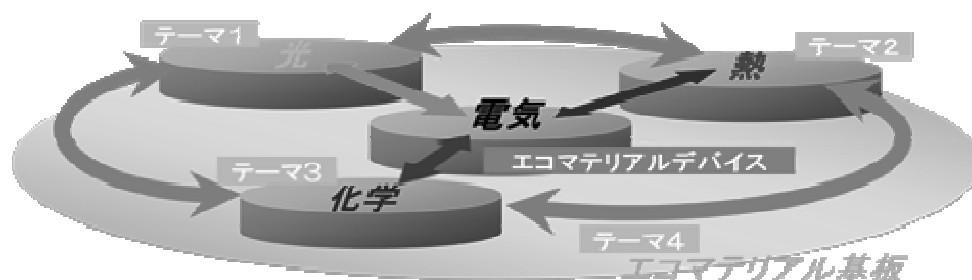


図1 研究組織のイメージ

以下に申請時の年度ごとの予定を示す。初年度(23年度)は本プロジェクトでの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装置と試料室付高速電子線回折測定ユニット、顕微PL装置を導入し、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重要な知見を得ることに重点を置くこととした。24年度は、高感度TEM用CCDカメラやエコマテリアルソーラーセル測定装置によって、界面の微細構造の把握やエネルギー変換応用技術への基盤作りを行う。本プロジェクトにおいては、2年目までの成果が研究の方向性を決定する重要な時期と位置付けられ、25年度に中間報告を行う予定とした。さらにナノサーチ顕微鏡や酸素・窒素・水素分析装置の導入により基礎技術から応用技術への展開を加速することで、各テーマの内容やテーマ間の連携体制について検証しプロジェクトの再構築を図る。26年度は、最終年度に向けて各テーマの研究成果を整理し、エコマテリアルデバイスの実用化についての検証を行い27年度末に最終報告会を開催する予定とした。

<構成調書からの変更点>

①プロジェクト選定年度より、ポストドクターとして採用されプロジェクト全体をサポートしてきた永井裕己氏は、平成27年4月1日より工学院大学先進工学部応用物理学専任助教として採用されたため、本プロジェクトの研究者となった。担当する小課題は<1-1-1>「エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成Ⅱ」として、ポストドクター採用時から関連していた小課題<1-1>佐藤光史教授から派生した研究内容とした。

②最終年度は、小課題<3-3>小野幸子教授、小課題<3-4>長本英俊教授の定年退職に伴い、身分を工学院大学客員研究員に変更した。

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

③大学の組織変更により研究者の所属が以下のように変更となった。〈1-1〉佐藤光史教授(基礎・教養教育部門→先進工学部応用物理学科)、〈1-2〉本田徹教授(工学部情報通信工学科→先進工学部応用物理学科)、〈1-3〉坂本哲夫教授(工学部電気システム工学科→先進工学部応用物理学科)、〈2-1〉桑折仁准教授(工学部環境エネルギー化学科→先進工学部環境化学科)、〈3-1〉阿相英孝准教授(工学部応用化学科→先進工学部応用化学科)、〈3-2〉大倉利典教授(工学部環境エネルギー化学科→先進工学部応用化学科)、〈4-2〉矢ヶ崎隆義教授(工学部環境エネルギー化学科→先進工学部環境化学科)

④25年度導入設備の「酸素・窒素・水素分析装置」は、申請当初の性能から後半プロジェクトの研究に適した性能のものに変更した。なお設備名称と事業計画額(購入金額)に変更は無い。

(2) 研究組織

<研究代表者の役割>

研究代表者はプロジェクトの目的と意義を明確にして研究の方向性を調整し、定期的な広報により内外に研究内容を開示した。また、導入装置・設備の利用を効率的に行えるようにすることで研究を円滑に行えるようにした。さらに、各小課題間の連携を推進したことで、新たなシーズの創出にもつなげることができた。

<研究プロジェクトに参加する研究者の人数>

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。プロジェクト発足年度は光⇄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、電気系研究者)で構成された。最終年度ではテーマ1に1名が加わり4名となった。なお、組織化にあたっては前プロジェクト(ナノ表面・界面研究センター)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ることで、組織が有機的に機能し小課題間の連携が進んだと言える。セミナー発表はもちろんであるが、学内国際会議での発表や真空展へのポスター展示などを通して、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も生まれた。表1に、担当小課題番号、最終年度の所属、研究者名、各小課題内容を示す。

表1 各テーマの研究者

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
先進工学部応用物理学科・教授	佐藤光史	〈1-1〉エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成(I)	エコプロセス太陽電池による光→電気変換分野への貢献
先進工学部応用物理学科・助教	永井裕己	〈1-1-1〉エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成(II)	新規発光素子デバイスによる電気→光変換の確立
先進工学部応用物理学科・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
先進工学部応用物理学科・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
先進工学部環境化学科・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
先進工学部応用化学科・准教授	阿相英孝	〈3-1〉構造規制材料を利用した大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
先進工学部応用化学科・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
工学院大学・客員研究員	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物薄膜の創製	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
工学院大学・客員研究員	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
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
先進工学部環境化学科・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
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

<研究者の役割分担・責任体制>

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

テーマ1は「光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス」の開発を3小課題に分け4名の研究者が取り組んだ。

<1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 I (佐藤光史)

世界に先駆けて達成した p 型酸化銅(Cu₂O)やチタニア(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とともに、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の形成を担当した。

<1-1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 II (永井裕己)

小課題<1-1>で検討された酸化物薄膜太陽電池を応用し、光充電が可能な薄膜リチウムイオン電池を分子プレカーサー法で形成することを目的とした。これまでの成果から派生した応用研究を担当した。

<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)

これまでに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を担当した。

<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)

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)法を開発を担当し、この特長を多層膜有機 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担当した。

テーマ2は「熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス」の開発として1名の研究者が取り組んだ。

<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)

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た。また、可視光発電の分野では量子ドットを利用した高効率化に関する研究が進められており、これらの概念を熱光起電力発電へ応用し、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担当した。

テーマ3は「化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス」として4名の研究者が取り組んだ。

<3-1>構造規制材料を利用した大容量次世代コンデンサ陽極材料の開発(阿相英孝)

自己組織化現象とウエットプロセスを組み合わせ、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デバイスの開発を検討した。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、高特性蓄電材料の開発を通じて、高効率光電変換材料の開発を担当した。

<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)

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担当した。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、その開発にも着手した。

<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)

高特性蓄電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、新規な蓄電デバイス材料として基礎と応用の研究を担当した。

<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)

高効率な燃料電池の固体酸化物型燃料電池の実用性を高めるために、500°C前後の中温で高効率に作動させることを目的とした。温度を下げる则高い活性化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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

化、③電極構造の最適化の順番に開発を進め、固体電解質としてセリア系の電解質を用いた低温化を担当した。

テーマ4は「エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築」に3名の研究者が取り組んだ。

<4-1>界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製(鷹野一郎)

分解性樹脂のようなエコマテリアル基板上に薄膜を形成するには、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ため、デバイスと基板との界面技術を調べることで、基板上への金属膜の形成を担当した。

<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)

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の開発を担当した。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し、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。併せ、創製した新たな材料システムの最適な終末処理法を確立する。

<4-3>基板界面におけるナノ構造の解析(馬場則男)

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的とする。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、新たな解析を担当した。

<大学院生・PD・RAの人数>

本プロジェクトには主として研究担当者に所属する大学院生延べ103名が関わった。また、表2に示すようにプロジェクト発足時からのPD1名は4年間在籍し、27年度には本プロジェクトの正式なメンバーとなり小課題<1-1-1>を担当することになった。ポストドクターは自身の研究活動を進めることはもちろんであるが、本プロジェクトの円滑な運営を進めるにあたって重要な役割を果たした。リサーチアシスタントは初年度採用が難しかったものの、23年度実質的な研究活動を経て24年度に3名が正式採用され、25年度は外国人も含め4名となった。本プロジェクトに関わった4名全員が博士の学位を取得し、若い感性をもって研究を支えた。また、26、27年度には最終年度に向け研究補助者を採用し、成果をまとめる体制づくりとした。

表2 プロジェクトに関わったPD・RAの人数

年度	23	24	25	26	27
ポストドクター(PD)	1	1	1	1	0
博士課程(RA)	0	3	4	1	1
研究補助者	0	0	0	1	1

<研究テーマ間の連携状況>

研究連携は順調に進み、小課題間だけでなくテーマ間でも具体的な成果が得られた。論文発表については、光⇄電気エネルギー変換デバイスに関するものとして小課題<1-1><1-1-1><1-2><4-1>で4件、小課題<1-1><4-3>で1件、エコマテリアルをベースとした基板界面技術の開発として小課題<4-1><4-2>で1件など、さらに小課題<2-1><4-2>、小課題<3-1><3-3>では密接な連携研究が行われている。その他、国内外の口頭発表については多数に及んでいる。

<研究支援体制>

本プロジェクトに関する支援は、総合研究所研究推進課によって行われた。定期的開催

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

される総合研究所運営委員会でプロジェクトの進捗状況が報告された。予算処理については、研究推進課を通して公的資金の取り扱い要項に従い厳正に行われた。

＜共同研究機関等との連携状況＞

個別の小課題において、研究者レベルでの情報交換や連携が行われ成果が得られている。しかしながら、プロジェクト全体としては、この分野における本学研究者と研究設備の充実度から、他機関との連携は行わなかった。

(3) 研究施設・設備等

＜研究設備の面積及び使用者数＞

研究施設は総合研究所アドバンスマテリアルセンター(13号館)を拠点とし、装置と設備も同センターに設置されている。本センターは、平成9年度ハイテクリサーチセンター整備事業の支援で建設され、その後の支援事業でも積極的に活用され本学での先端技術材料の研究拠点としての役割を果たしてきた。本プロジェクトで使用する研究設備の面積は約819m²、使用者数は研究者12名の他、関連研究を行う教員、大学院生、学部学生を含め1日平均50名以上である。

＜主な研究装置、設備の名称及び利用時間＞

＜23年度導入研究装置、設備＞

本プロジェクトでは、初年度に主要装置のフィールドエミッションオージェマイクロプローブ装置を導入した。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され、微小部での化学状態や不純物濃度測定が行われ有益なデータが得られた。顕微PL装置はこれまで学内に導入された実績がなく、非破壊、非接触による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、結晶性評価が行われ、デバイス特性評価が飛躍的に進展した。また、本設備は最終年度にラマン分光が行えるようにグレードアップした。試料室付RHEED(高速電子線回折)測定ユニットは、既設の装置に設置し成膜段階での結晶成長について詳細な知見を得ることができた。特に紫外線発光素子においては表面の結晶構造が重要なカギとなるため、本装置の導入によって飛躍的に研究が進展した。

＜24年度導入研究装置、設備＞

既設の透過型電子顕微鏡(TEM)に高感度TEM用CCDカメラを導入し、試料観察、構造解析をナノレベルで行うことができた。本カメラをTEMと高精度にリンクして、プログラム制御することで高機能で画像解析を行うことができるようになった。併せてイオンシンニング装置も導入し、ナノレベルの高分解能TEM観察やその他の解析のために材料に構造変化を起こすようなダメージを与えずに薄片化することができるようになり、基板と界面の解析が行われた。

エコマテリアルソーラーセル測定装置は太陽電池および各薄膜の評価のために導入した。本装置の主要機器はI-V特性測定装置とソーラーシュミレーター、インピーダンスアナライザからなり、電気的特性を多角的に評価し、金属酸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に貢献した。

レーザーフラッシュ法熱定数測定装置では、熱電変換材料の性能を評価する上で重要な物性値である熱伝導率を評価した。熱伝導率の測定方法には静的比較法、ハーマン法などが存在するが、本テーマで対象とする1200K程度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。

＜25年度導入研究装置、設備＞

酸素・窒素・水素分析装置は申請当初からの仕様に関して軽微な仕様の変更を行った。これによってイオン伝導性結晶化ガラス等の微量元素のデータ収集がより詳細に行えるようになった。

ナノサーチ顕微鏡の導入により、表面形状を実質的に把握することで基礎技術から応用技術への展開を加速することができた。

以上のような、研究を支える装置設備については全学的に開放し、教員のみならず学生自

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

身も学際的な体験ができる体制をとっている。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。

各装置設備の利用時間を月平均で示すとおおよそ表 3 のようになるが、秋季学会前や卒業論文、修士論文をまとめる時期には利用が集中する。

表 3 装置設備の利用時間

装置・設備名称	月平均利用時間
フィールドエミッションオージェマイクロプローブ装置	150 h
試料室付RHEED(高速電子線回折)測定ユニット	120 h
顕微PL装置	80 h
TEM用CCDカメラ	100 h
イオンシンニング装置	80 h
エコマテリアルソーラーセル測定装置	100 h
レーザーフラッシュ法熱定数測定装置	80 h
ナノサーチ顕微鏡	120 h
酸素・窒素・水素分析装置	100 h

(4) 研究成果の概要 ※下記、13及び14に対応する成果には下線及び*を付すこと。

<現在までの進捗状況及び達成度>

本プロジェクトでは、申請時に最終的な研究成果の目標を次のように掲げている。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も含め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。

これに対して最終的な研究成果は、論文 139 件、国際会議 478 件、国内発表 625 件、特許 8 件(共同研究も含まれるため何れも延べ件数)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 ECEC セッションを設け講演を募集したところ、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。教育に関わる活動としては、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 99 名が国際会議、学協会等で受賞していることは特筆すべきことである。広報としては、毎年幕張メッセで開催される真空展に 5 年連続でポスター展示を行った。その他、HP での研究公開、8 月末に本学八王子キャンパスで開催される科学教室で研究内容の展示、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 10 件行われた。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 22 件が生まれている。以上からプロジェクトの研究目標と共に研究成果は十分なものと考えている。

以下に小課題ごとの研究成果を簡潔にまとめたものを示す。(詳細な報告は別紙 1 参照、最終報告会ポスターと小課題の発表パワーポイントは別紙 9 参照)

<1-1> エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 I (佐藤光史)

エコプロセスな分子プレカーサー法によって、高い光反応活性をもつ可視光応答型チタニアの n 型半導体薄膜、および化学的湿式法で形成例の無かった酸化銅(I)の p 型半導体薄膜を形成した。Alドープ ZnO プレコート基板上にチタニア薄膜を形成後、その上に酸化銅(I)薄膜を積層した p-n 接合デバイスの光変換効率は、 $1 \times 10^{-3} \%$ を示した。このように、エコプロセスによる安価で無毒・安定な透明酸化物薄膜太陽電池形成をはじめ達成した。光電変

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

換効率の向上は今後の課題であるが、エコプロセスで新タイプの薄膜太陽電池の形成が期待できる。(目標達成度 90%) 関連業績 * 1-1

<1-1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成Ⅱ(永井裕己)

エコプロセスな分子プレカーサー法によって形成した酸化物の透明薄膜を組み合わせることで、太陽光で発電し、同時にリチウムイオン電池として充放電可能なデバイスを開発した。構成は、正極、負極と電解液のみからなり、1-sun の光を電池に1分間照射すると、1.36 V の充電電圧を示し、照射後に放電すると 1.35 V の放電電圧を1分以上示した。1 mA の定電流充電は、2.24 V の充電電圧と 2.02 V の放電電圧を示し、一般的なリチウムイオン電池としても動作した。以上のように、エコプロセスで新規な光⇄エネルギー変換・充放電デバイスを作製した。(目標達成度 90%) 関連業績 * 1-1-1

<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)

マイクロ・フラットパネルディスプレイをめざし、高密度 GaN 系近紫外発光ダイオード(LED)集積化と蛍光体を利用した RGB 発光に関する検討が必要である。製作コストを考えると LED あたりの単価を劇的に低減する必要がある。また、1画素あたりの発光強度として要求されるサブ mW の低出力時に光電変換効率の高い LED 構造を実現する要素技術を検討した。古くから知られる MIS 構造は、集積化の点から有効であると考え、これまで量子効率に問題があったが、Al フェースパック法などのリーク電流低減プロセス、近紫外透明電極の利用により効率改善が可能であることが示唆された。結果、100 μ W 程度の画素に必要な出力は得られた。(目標達成度 80%) 関連業績 * 1-2

<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)

エレクトロスプレー法を有機電子デバイスの作製に用いることは研究開始当時、他には例がなかった。そこで、噴霧時間と膜厚、表面凹凸など、基礎特性から検討し、有機 EL は積層型を、有機太陽電池は意図的にナノスケールの凹凸による発電効率の向上を目的として授受の噴霧条件を適用した。積層構造は脱溶媒の度合いを最適化することで、積層化に成功したが、発光効率は思ったように上がらなかった。太陽電池については凹凸構造の作製には成功したが、発電効率の向上には 10 ナノメートルスケールの構造が必要であり、原理的な検証に留まった。(目標達成度 70%) 関連業績 * 1-3

<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)

本研究では熱電材料の性能向上の手法としてナノ構造化の適用、その材料の素子化、熱光起電力発電材料の製膜方法を検討した。Bi の熱電特性は μ m オーダーの細線化でも向上した。ナノ層状酸化物の Bi-V-O、BiCuSeO は高い熱電特性の可能性を示し、素子の高温電極材料として検討した WSi₂ はそれ自体が比較的高い熱電特性を示した。素子の放熱基板として陽極酸化 Al 基板の可能性を検討し、基板表面に Cu 電極をめつき法で形成できた。熱光起電力発電材料の In-Se、Mg₂Si はそれぞれ気相輸送、摩擦製膜で製膜できた。(目標達成度 80%) 関連業績*2-1

<3-1>構造規制材料を利用した大容量次世代コンデンサ陽極材料の開発(阿相英孝)

アノード酸化により微細構造を制御した酸化物の特性を活かし、新規蓄電デバイスの開発を目指して研究を遂行した。Al を比較対象として、Ti-Al 合金あるいは Ti-Ni-Si 合金表面に生成する酸化アルミニウム、酸化チタンの構造を制御する電解条件を確立したと共に、二段階電解による皮膜の緻密化、漏れ電流抑制効果を明らかにした。Ti-Ni-Si 合金を用いた系では、ナノメートルオーダーの凹凸面を持つ高抵抗皮膜ほど、皮膜表面の蓄電量が多く、良好な放電特性を示す固体電子蓄電デバイスとして動作することがわかった。(目標達成度 85%) 関連業績*3-1

<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)

Na₂O-R₂O₃-SiO₂ (R=希土類元素)系において、高 Na イオン伝導性結晶化ガラスの開発を行った。固体電解質の応用素子は複雑形状物が多く、ガラスプロセスの利用は有用である。

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

本研究ではこれが固溶体形成により容易に行えることを見出した。また、超イオン伝導相の生成は組成に強く依存し、Si および希土類元素の種類と置換量が大きく影響を与えることを明らかにした。さらに、希土類フリー化(希土類元素を鉄で代替)やLi⁺、K⁺へのキャリアーイオン交換による新規固体電解質の開発を行った。(目標達成度 80%) 関連業績*3-2

<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)

本小課題では、①ニオブアノード酸化皮膜の高誘電率化、②アルミニウムアノード酸化皮膜の誘電特性を向上させる為の構造制御と電解質アニオン封入の役割の解明、③イオン液体中で生成するアノード酸化皮膜の誘電特性の解析、④アノード酸化誘電体皮膜の漏れ電流制御、に関して研究を展開した。その結果、ニオブ誘電体皮膜中への有機物の封入による顕著な高誘電率化、アルミナ誘電体膜の結晶化による誘電特性制御、イオン液体を用いたアルミナ誘電体膜の作製と特性解析、皮膜中へのアニオン混入の制御による漏れ電流低減、に成果を得た。(目標達成度 90%) 関連業績*3-3

<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)

エネルギー変換効率の高い固体酸化物燃料電池の高効率を保持しながら、作動温度の低下が求められているが、その方策として①細孔内物質移動の促進、②三相界面の増加を目的とした研究を行った。①では移動フラックスの高い表面拡散を目指したが、作製した細孔のサイズ均一性に問題があり、所期の結果が得られなかった。②では互いに反応性の低い二成分のペロブスカイト型酸化物からなる電極材料を用いて、電極粒子内の結晶子の粒界を増やすことによって電極反応面積を増大させる試みを行った。低温域で電極性能が向上することが明らかとなった。(目標達成度 70%) 関連業績*3-4

<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)

Ar⁺イオンビームで炭化層を形成した生分解性プラスチック表面(PGA)にTi、Cu 蒸着を行うと、炭化層を形成していないPGAの場合より硬さや付着性などが向上した。Cu 蒸着薄膜の電気導電率については、炭化層形成の有無にかかわらず21 MS/mを示した。そこで、Cu 蒸着の前に30 nmのTi層を挿入したところ電気導電率は25 MS/mまで向上し、フェノール樹脂基板と同等の値になった。イオンビーム照射により表面炭化処理を行うことで、フェノール樹脂基板上のCu 蒸着薄膜と同等の電気導電率が得られ、さらに硬さや付着性を改善できたことから、短期使用を目的とした電子部品材料への実用に近づいたものと考えられる。(目標達成度 90%) 関連業績*4-1

<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)

環境保全及び省資源の観点から、生分解性プラスチックに注目し、イオンビームミキシング技術と薄膜創製技術に加え、微細構造調整技術の適用によりその物性を改良した基板を用いたプリント回路基板や1次・2次構造部材料等のエコマテリアルデバイスの創製を試みた。また、創製したエコマテリアルデバイスの最終処理技術の確立を目指した。その結果、微細構造調整を施した生分解性プラスチック基材によるエコマテリアルデバイスの創製及びその最終処理技術の獲得について、SC 結晶導入技術確立が不十分であった。(目標達成度 80%) 関連業績*4-2

<4-3> 基板界面におけるナノ構造の解析(馬場則男)

本小課題は、電子顕微鏡法を中心に、表面・界面のナノ構造解析法の開発と応用、また、本プロジェクト内の解析支援である。成果の一つは、その構造解析法として注目されている電子線トモグラフィ(CT)法のオンライン化を可能にしたことである。この技術によって、3次元断層像を得るまでの高スループット化を促進した。これを応用して、グループ内で作製されたエコ薄膜デバイスなどの界面のナノ構造解析に威力を発揮した。また、SEM/BSEによる表面3次元形状計測法にも新たな手法を考案した。従来法にはない高精度と汎用化が実現できる。(目標達成度 80%) 関連業績*4-3

<優れた成果が上がった点>

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

各テーマとも順調に進行し、概ね目標達成度は 80%以上である。特に小課題<1-1>、<1-1-1>、<3-3>、<4-1>で目標の 90%を達成し優れた成果が上がっている。詳細については、各小課題の報告書(別紙1参照)に譲るが、<1-1>、<1-1-1>の小課題については、本プロジェクト内での連携が進み、本小課題から波及した研究成果として、新たな蓄電材料の開発にもつながっている。<3-3>については、目標とした誘電体材料の特性が得られ、漏れ電流の少ない省エネルギーな電子部品への展開が見えてきた。また、<4-1>については、生分解性プラスチック上への Cu 金属膜の形成が行えるようになり、電子部品分野でエコマテリアルを展開する起爆剤になると考えられる。

<課題となった点>

プロジェクトは全体的に順調に進行したが、最終段階になり本プロジェクトの研究者が大学役職者に選ばれたこともあり、後半での連携が難しくなったことが課題である。今後、同様なプロジェクトで研究期間内にメンバーが他業務に専念する必要がでた場合のバックアップ体制が課題となった。

<自己評価の実施結果と対応状況>

運営会議(別紙2参照)やメール審議、セミナー(別紙3参照)などで、各テーマの方向性や問題点、研究費の配分などを議論した。中間報告会(別紙4参照)を受けて、各小課題の方向性を再構築した。また、年一回外部発信した真空展でのポスター展示(別紙5参照)は、各テーマの方向性を見極める上で大きな役割を果たしプロジェクト全体の中での小課題の評価に役立った。何れの小課題も順調に進捗していたため、研究費は均等配分としたが、小課題における RA の有無において研究費の割合を変えた。最終的な自己評価は小課題ごとの目標達成度に反映されている。

<外部(第三者)評価の実施結果と対応状況>

中間報告会(2013年8月1日)と最終報告会(2016年3月25日)で外部評価を受けた。中間報告会は外部委員2名(長谷川文夫 筑波大学名誉教授・中部大学客員教授、臼井博明 東京農工大学教授)、学内委員1名(加藤潔 工学院大学教授)、最終報告会は外部委員2名(長谷川文夫 筑波大学名誉教授・中部大学客員教授、臼井博明 東京農工大学教授)、学内委員2名(加藤潔 工学院大学教授、鈴木健司 工学院大学教授)により厳正な評価が行われた。中間報告会では研究の有用性や実施方法について細かなアドバイスを得ており、これを参考に研究の方向性について議論した。中間報告では、研究が途中であることから成果項目での評価が劣り全体での平均点は8.06/9で達成度81%であった(別紙6参照)。この結果を踏まえ各小課題で研究を再調整したところ、最終報告会での各テーマの平均点はテーマ1が9.6/12、テーマ2が10.7/12、テーマ3が9.4/12、テーマ4が10.9/12となり、全体の平均は10.2/12で85%の達成度に上昇した(別紙7参照)。最終報告会での評価結果については、各小課題で今後の研究展開に役立てていく。

<研究期間終了後の展望>

本プロジェクトは材料開発という本学のブランド力につながるものであると認識している。このプロジェクトを通して得た知見や技術は、社会へ還元するとともに新たな展開に向けて設備等も含め継続的に活用していくことが本学の責務であると考えている。今後、次期のプロジェクトに向けて研究内容を精査して準備する予定である。

<研究成果の副次的効果>

本プロジェクトに関わる特許は7件、共同研究は22件が生れた。大学見本市イノベーションジャパンには小課題<1-1>、<1-4>、<4-3>の関連する研究3件が採用され出展し、産業界からも反響を得て共同研究に向けた動きがある。

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

12 キーワード(当該研究内容をよく表していると思われるものを8項目以内で記載してください。)

- (1) エネルギー相互変換 (2) エコマテリアル (3) エコマテリアルデバイス
 (4) ナノ構造 (5) ナノ界面 (6) リサイクル
 (7) _____ (8) _____

13 研究発表の状況(研究論文等公表状況。印刷中も含む。)

上記、11(4)に記載した研究成果に対応するものには*を付すこと。

<雑誌論文>

I. 研究論文 (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。*は研究成果に関連する番号を示し、>の右側に付記されている場合は全てに対応する)

<1-1> ***1-1**

- Hiroki Nagai, Shohei Mita, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions”, Materials Letters, 141, 235-237 (2015).
- Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Formation mechanism of p-type Cu₂O thin films via intermediate Cu⁰ species derived from Cu(II) complex of ethylenediamine-N,N,N’N’-tetraacetic acid”, Science of Advanced Materials, 6, 603-611 (2014).
- Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, et.al.: “Cathodoluminescence spectra of Ga-In-O polycrystalline films fabricated by molecular precursor method”, Japanese Journal of Applied Physics, 53, 05FF02 (2014).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).

<1-1-1> ***1-1-1**

- Hiroki Nagai, Shohei Mita, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions”, Materials Letters, 141, 235-237 (2015).
- Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato:

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

“Formation mechanism of p-type Cu₂O thin films via intermediate Cu⁰ species derived from Cu(II) complex of ethylenediamine-N,N,N’N’-tetraacetic acid”, Science of Advanced Materials, 6, 603–611 (2014).

3. Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, et.al.: “Cathodoluminescence spectra of Ga–In–O polycrystalline films fabricated by molecular precursor method”, Japanese Journal of Applied Physics, 53, 05FF02 (2014).
4. 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).
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. 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).
7. 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).
8. 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).

<1-2> *1-2

1. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata, M. Higashiwaki: “Temperature-dependent exciton resonance energies and their correlation with IR-active optical phonon modes in β -Ga₂O₃ single crystals”, Applied Physics Letters, 108, 101904 (2016).
2. R. Cuscó, N. Domènech-Amador, T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda, L. Artús: “Lattice dynamics of a mist-chemical vapor deposition-grown corundum-like Ga₂O₃ single crystal”, Journal of Applied Physics, 117, 185706 (2015).
3. T. Onuma, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “Impacts of AlOx formation on emission properties of AlN/ GaN heterostructures”, Applied Physics Express 8, 052401 (2014).
4. Y. Sugiura, T. Honda, M. Higashiwaki: “Growth of crystallized AlOx on AlN/GaN heterostructure by in-situ RF-MBE”, Journal of Crystal Growth, 405, 64–67 (2014).
5. T. Onuma, T. Yasuno, S. Takano, R. Goto, S. Fujioka, T. Hatakeyama, T. Oda, H. Hara, C. Mochizuki, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Cathodoluminescence spectra of Ga–In–O polycrystalline films fabricated by molecular precursor method”, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 05FF02 (2014).
6. H. Nagai, S. Mita, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions”, Materials Letters, 141, 235–237 (2015).
7. T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda: “Correlation between blue luminescence intensity and resistivity in β -Ga₂O₃ single crystals”, Appl. Phys. Lett., 103, 041910 (2013).
8. T. Honda, T. Yamaguchi, N. Sakai, S. Fujioka, Y. Sugiura: “Fabrication of red, green, and blue pixels using integrated GaN-based Schottky-type light-emitting diodes”, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 08JH12

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

(2013).

9. 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)
10. 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).
11. T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Electron-beam incident-angle-resolved cathodoluminescence studies on bulk ZnO crystals”, *Physica Status Solidi (C)* 10, 5, 869–872 (2013).
12. T. Honda, M. Hayashi, Y. Sugiura, I. Takezawa, T. Yamaguchi: “GaN growth on (111) Al substrates by CS-MBE and their chemical lift-off technique”, *Physica Status Solidi (C)* 10, 3, 385–387 (2013).
13. T. Onuma, N. Sakai, T. Yamaguchi, A. A. Yamaguchi, T. Honda, “Comparative Study of Surface recombination in hexagonal GaN and ZnO surfaces”, *J. Appl. Phys.*, 112, 063509 (2012).
14. T. Honda, N. Sakai, S. Komiyama, M. Hayashi, 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)*, 9, 3–4, 778–781 (2012).
15. H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method”, *Materials Chemistry and Physics*, 137, 252–257 (2012).
16. T. Onuma, N. Sakai, T. Okuhata, A. A. Yamaguchi, T. Honda: “Surface Recombination of hexagonal GaN crystals”, *Physica Status Solidi (C)*, 8, 7–8, 2321–2323 (2011).

<1-3> *1-3

1. 坂本哲夫: “ナノスケールの物質計測と物質制御: PM2.5 分析顕微鏡と有機 EL デバイスの開発”, *クリーンテクノロジー*, 日本工業出版, 24 (7), 69–72 (2014).
2. 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).

<2-1> *2-1

1. Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: “Effect of Element Substitution at V site on Thermoelectric Properties of Aurivillius Phase Bi₂VO_{5.5}”, *Journal of Electronic Materials*, (Submitted).
2. Hitoshi KOHRI, Mizuki SEGAWA and Takayoshi YAGASAKI: “Influence of Cooling Conditions of Crystal Growth on Thermoelectric Properties of Aurivillius Phase Bi–V–O”, *Journal of Electronic Materials*, (Submitted).
3. Toshiharu SATO, Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: “Thermoelectric properties and thermal stability of BiCuSeO”, *Journal of Electronic Materials*, (Submitted).
4. Naoki TAKANO, Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: “The Crystal Growth of In–Se by Vapor Transport Method”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 30, (3), 293–296 (2014).
5. 高野直樹, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “サファイア基板上への In–Se の合成”, *傾斜機能材料論文集*, 26, 18–22 (2014).
6. 栗嶋拓馬, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “ニケイ化タングステンの合成と熱電特性”, *傾斜機能材料論文集*, 26, 13–17 (2014).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

7. 栗嶋拓馬, 桑折 仁, 加藤雅彦, 矢ヶ崎隆義: “アーク溶融法による無置換および元素置換 WSi_2 の熱電特性”, 傾斜機能材料論文集, 27, 71-76 (2014).
8. 高橋昌大, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “摩擦製膜法による Mg_2Si の製膜”, 傾斜機能材料論文集, 27, 64-70 (2014).
9. Naoki Takano, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “The Synthesis of In-Se by Vapor Transport Method”, Advances in Science and Technology, 77, 291-296 (2012).
10. Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: “Thermoelectric Generating Properties of Aurivillius Compounds”, Advances in Science and Technology, 77, 285-290 (2012).
11. 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, 123-124 (2012).
12. Takuma Kurishima, Takayoshi Yagasaki and Hitoshi Kohri: “Synthesis and Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) Proceedings, 125-126 (2012).
13. 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).

<3-1>

1. H. Asoh and S. Ono: “Ordered nanoporous alumina membrane with high chemical resistance prepared by anodizing and heat treatment”, Proceedings of Twenty Fourth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM24), 780-787 (2015).
2. H. Asoh, T. Masuda and S. Ono: “Nanoporous α -Alumina Membranes with Pore Diameters Tunable over Wide Range of 30-350 nm”, ECS Transactions, 69, (2), 225-233 (2015).
3. 世利修美, 小野幸子, 春名匠, 阿相英孝, 西本明生: “先端アルミニウム材料創製のための電気化学からのアプローチ”, 軽金属, 65, (9), 416-424 (2015). *** 3-1**
4. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Enhanced Uniformity of Apatite Coating on a PEO Film Formed on AZ31 Mg Alloy by an Alkali Pretreatment”, Surface and Coatings Technology, 272, (25), 182-189 (2015).
5. T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi and S. Ono: “Fabrication and Characterization of Single Phase α -Alumina Membranes with Tunable Pore Diameters”, Materials, 8, (3), 1350-1368 (2015). DOI: 10.3390/ma8031350
6. 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化ポラス皮膜のバイオ・医療分野への応用”, 静電気学会, 38, (6), 248-253 (2014).
7. Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh and S. Ono: “Characteristics and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on AZ31B Mg Alloy Formed in Phosphate - Silicate Mixture Electrolytes”, Corrosion Science, 88, (11), 254-262 (2014). DOI: 10.1016/j.corsci.2014.07.038
8. 阿相英孝, 小野幸子: “アルマイトの機能化を支える基盤技術”, 表面技術, 65, (9), 406-413 (2014). *** 3-1**
9. 阿相英孝: “研究機関・研究室紹介工学院大学 無機表面化学(小野・阿相)研究室”, 軽金属, 64, (7), 322 (2014).
10. 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作製したナノポラス α -アルミナメンブレン”, Electrochemistry, 82, (6), 448-455 (2014). DOI:10.5796/electrochemistry.82.448
11. S. Ono, M. Nakamura, T. Masuda and H. Asoh: “Fabrication of Nanoporous Crystalline Alumina

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

Membrane by Anodization of Aluminum”, Materials Science Forum Vols., 783–786, 1470–1475 (2014). DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.1470

12. 小野幸子, 阿相英孝: “アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜を用いたシリコンのナノ構造制御”, 表面技術, 65, (1), 18–25 (2014). DOI: 10.4139/sj.65.18
13. 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
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. 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). ***3-1**
18. 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).
19. 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(解説)”, 表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), 62 (7), 346–350 (2011).

<3-2> ***3-2**

1. 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
2. Norio Wada, Naohiro Horiuchi, Katsuyuki Mukogawa, Kosuke Nozaki, Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura and Kimihiro Yamashita: “Electrostatic Induction Power Generator using Hydroxyapatite Ceramic Electrets”, Mater. Res. Bull., 74, 50–56 (2016).
3. Toshinori Okura, Naoya Yoshida and Kimihiro Yamashita: “Na⁺ Superionic Conducting Silicophosphate Glass–Ceramics – Review (Invited Review)”, Solid State Ionics, 285, 143–154 (2016).
4. Kosuke Nozaki, Hiroki Koizumi, Naohiro Horiuchi, Miho Nakamura, Toshinori Okura, Akiko Nagai and Kimihiro Yamashita: “Suppression Effects of Dental Glass–Ceramics with Polarization–Induced Highly Dense Surface Charges against Bacterial Adhesion”, Dent. Mater., 34/5, 671–678 (2015).
5. Toshinori Okura and Naoya Yoshida: “New Iron Phosphate Glasses for High Level Nuclear Waste Immobilization (Review)”, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 22, 238–243 (2015).
6. Naohiro Horiuchi, Yu Tsuchiya, Norio Wada, Kosuke Nozaki, Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura and Kimihiro Yamashita: “Polarization–Assisted Surface Engineering for Low Temperature Degradation–Proof in Yttria–Stabilized Zirconia Ceramics”, J. Asian Ceram. Soc., 3/2, 156–159 (2015).
7. Naoya Yoshida, Yuji Nakamura and Toshinori Okura: “Preparation of Photocatalytic Thin Films of

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Tricalcium Phosphate by Doping Titanium (IV) Ion”, Phosphorus Research Bulletin, 29, 31–35 (2015).
8. Naoya Yoshida, Ryosuke Yokonishi, *Takaaki Imai, *Yuji Nakamura, Ryo Kadokura, Yujing Tong, Shen Ye, Toshiya Watanabe and Toshinori Okura: “Hydrophobic Surface Modification of Stainless Steels”, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 22, 19–23 (2015).
 9. 大倉利典, 吉田直哉: “リン酸塩ガラスの構造とその特異性(解説)”, PHOSPHORUS LETTER, 84, 66–71 (2015).
 10. Naoya Yoshida, Ryo Kadokura, Kunio Watanabe, Keiji Awata, Akio Ishida and Toshinori Okura: “Evaluation of Iodine-Adsorption on Magnesium Compounds Toward Fixing of Radioactive Iodine”, Key Engineering Materials, 617, 201–204 (2014).
 11. 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–R₂O₃–P₂O₅–SiO₂ (R=rare earth) and effect of Y substitution”, Solid State Ionics, 262, 604–608 (2014).
 12. Norio Wada, Katsuyuki Mukogawa, Naohiro Horiuchi, Tetsuo Hiyama, Miho Nakamura, Akiko Nagai, Toshinori Okura and Kimihiro Yamashita: “Fundamental Electrical Properties of Ceramic Electrets”, Mater. Res. Bull., 48/ 10, 3854–3859 (2013).
 13. Naoya Yoshida, Ryosuke Yokonishi, Takaaki Imai, Yuji Nakamura, Ryo Kadokura, Yujing Tong, Shen Ye, Toshiya Watanabe and Toshinori Okura: “Preparation of Hydrophobic Metal Oxide Films”, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 20, 275–281 (2013).
 14. 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).
 15. Toshinori Okura: “Advances in Crystallization Processes, Chapter 4 : Preparation of Na⁺ superionic conductors by crystallization of glass”, InTech Publishers, Rijeka, Croatia, 83–106 (2012).
 16. 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).
 17. Naoya Yoshida, Takayoshi Shirai and Toshinori Okura: “Preparation and Bioactivity of CaSO₄–Phosphate Glass Composites”, Phosphorus Research Bulletin, 26, 95–100 (2012).
 18. 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).
 19. Toshinori Okura and Naoya Yoshida: “Immobilization of Simulated High Level Nuclear Wastes with Li₂O–CeO₂–Fe₂O₃–P₂O₅ Glasses”, World Academy of Science, Engineering and Technology, 68, 265–270 (2012).
 20. 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).
 21. 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).
 22. 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(解説)”, PHOSPHORUS LETTER, 75, 6–12 (2012).
 23. 吉田直哉, 若村正人, 大倉利典, 渡部俊也: “Ti-ドーパタイト透明薄膜の表面機能(解説)”, セラ

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

ミックス, 46, 739-744 (2011).

<3-3>

1. H. Asoh and S. Ono: "Ordered nanoporous alumina membrane with high chemical resistance prepared by anodizing and heat treatment", Proceedings of Twenty Fourth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM24), 780-787 (2015).
2. H. Asoh, T. Masuda and S. Ono: "Nanoporous α -Alumina Membranes with Pore Diameters Tunable over Wide Range of 30-350 nm", ECS Transactions, 69, (2), 225-233 (2015).
3. 世利修美, 小野幸子, 春名匠, 阿相英孝, 西本明生: "先端アルミニウム材料創製のための電気化学からのアプローチ", 軽金属, 65, (9), 416-424 (2015).
4. 小野幸子: "広場-教育士の思い-, 研究と教育: 一女性研究者として", 工学教育, 63, (5), 128 (2015)
5. 小野幸子: "シリーズ/表面技術の歩み 45: アルマイトの歩み (22) アルマイト微細構造研究の歩み (2)", 表面技術, 66, (8), 364-371 (2015).
6. 小野幸子: "シリーズ/表面技術の歩み 44: アルマイトの歩み (21) アルマイト微細構造研究の歩み (1)", 表面技術, 66, (7), 313-319 (2015).
7. Anawati, H. Asoh and S. Ono: "Enhanced Uniformity of Apatite Coating on a PEO Film Formed on AZ31 Mg Alloy by an Alkali Pretreatment", Surface and Coatings Technology, 272, (25), 182-189 (2015).
8. T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi and S. Ono: "Fabrication and Characterization of Single Phase α -Alumina Membranes with Tunable Pore Diameters", Materials, 8, (3), 1350-1368 (2015). DOI: 10.3390/ma8031350 *3-3
9. H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono: "High-Aspect-Ratio Vertically Aligned GaAs Nanowires Fabricated by Anodic Etching", Materials Research Express, 1, (4), 045002 (2014). DOI: 10.1088/2053-1591/1/4/045002
10. 阿相英孝, 小野幸子: "アノード酸化ポーラス皮膜のバイオ・医療分野への応用", 静電気学会, 38, (6), 248-253 (2014).
11. Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh and S. Ono: "Characteristics and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on AZ31B Mg Alloy Formed in Phosphate - Silicate Mixture Electrolytes", Corrosion Science, 88, (11), 254-262 (2014). DOI: 10.1016/j.corsci.2014.07.038
12. 阿相英孝, 小野幸子: "アルマイトの機能化を支える基盤技術", 表面技術, 65, (9), 406-413 (2014).
13. 小野幸子: "電子顕微鏡で見るアルミニウムアノード酸化皮膜のかたちの魅力", 軽金属, 64, (7), 348-352 (2014).
14. 小野幸子: "関東支部特集の発行に寄せて -読んで楽しく役に立つ関東支部の特集に-", 軽金属, 64, (7), 308 (2014.7).
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作製したナノポーラス α -アルミナメンブレン", Electrochemistry, 82, (6), 448-455 (2014). DOI:10.5796/electrochemistry.82.448
16. S. Ono, M. Nakamura, T. Masuda and H. Asoh: "Fabrication of Nanoporous Crystalline Alumina Membrane by Anodization of Aluminum", Materials Science Forum Vols., 783-786, 1470-1475 (2014). DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.1470
17. 小野幸子, 阿相英孝: "アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜を用いたシリコンのナノ構造制御", 表面技術, 65, (1), 18-25 (2014). DOI: 10.4139/sfj.65.18
18. S. Ono, S. Kotaka and H. Asoh: "Fabrication and Structure Modulation of High-Aspect-Ratio Porous

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- GaAs through Anisotropic Chemical Etching, Anodic Etching, and Anodic Oxidation”, *Electrochimica Acta*, 110, 393–401 (2013). DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.025
19. H. Asoh, K. Fujihara and S. Ono: “Sub-100-nm Ordered Silicon Hole Arrays by Metal-Assisted Chemical Etching”, *Nanoscale Research Letters*, 8, 410/1–410/8 (2013). DOI: 10.1186/1556-276X-8-410
 20. Y. Sato, H. Asoh and S. Ono: “Effects of Electrolyte Species and Their Combination on Film Structures and Dielectric Properties of Crystalline Anodic Alumina Films Formed by Two-Step Anodization”, *Materials Transactions*, 54, (10), 1993–1999 (2013). *3-3
 21. 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
 22. 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”*, *Proceedings of the third international conference and exposition “Aluminium-21/Coating”*, P.10 (2013). *3-3
 23. 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). *3-3
 24. 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).
 25. 小野幸子: “電気化学便覧 第6版, ほかの金属のアノード酸化”, 分担執筆(電気化学会編), 丸善出版, 第14章, 第4項2号, 534–538 (2013). 全852ページ
 26. 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).
 27. 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).
 28. H. Asoh, K. Fujihara and S. Ono: “Triangle Pore Arrays Fabricated on Si (111) Substrate by Sphere Lithography Combined with Metal-Assisted Chemical Etching and Anisotropic Chemical Etching”, *Nanoscale Research Letters*, 7, 406/1–406/8 (2012).
 29. H. Asoh, J. Iwata and S. Ono: “Hexagonal Geometric Patterns Formed by Radial Pore Growth of InP Based on Voronoi Tessellation”, *Nanotechnology*, 23, (21), 215304/1–215304/8 (2012).
 30. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono: “Morphological Control of Periodic GaAs Hole Arrays by Simple Au-Mediated Wet Etching”, *Journal of the Electrochemical Society*, 159, (5), D328–D332 (2012).
 31. S. Ono, S. Kotaka, J. Iwata, K. Fujihara and H. Asoh: “High-Aspect-Ratio Structures of Pore and Pillar Arrays of Semiconductors Fabricated by Wet Etching Using Sphere Photolithography”, *Proceedings of Porous Semiconductors-Science and Technology 138–139 (PSST-2012)*.
 32. 小野幸子: “マグネシウム合金の先端的基盤技術とその応用展開, 陽極酸化処理”, 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, 141–150 (2012). 全268ページ
 33. 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). *3-3

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

34. H. Asoh, K. Uchibori and S. Ono: “Anisotropic Chemical Etching of Silicon through Anodic Oxide Films Formed on Silicon Coated with Microspheres”, *Semiconductor Science and Technology*, 26, 102001/1–102001/4 (2011).
35. 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(解説)”, *表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.)*, 62, (7), 346–350 (2011).
36. H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono: “High-Aspect-Ratio GaAs Pores and Pillars with Triangular Cross Section”, *Electrochemistry Communications*, 13, (5), 458–461 (2011).
37. 小野幸子: “マグネシウムの表面現象と酸化皮膜の成長(総説)”, *表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.)*, 62, (4), 198–203 (2011).

<3-4> *3-4

1. H. Maeda, Y. Soneda, A. Higuchi, M. Iizuka, and H. Nagamoto: “Current Generation from Na_2SO_3 and H_2SO_3 by Using Carbon Fiber Anode”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85 (8), 923–929 (2012).
2. 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).

<4-1> *4-1

1. 丹涼輔, 矢ヶ崎隆義, 鷹野一朗: “分解性樹脂上への Cu 蒸着を目的とした界面イオンビーム処理技術”, *表面技術*, 66, 11, 527–533 (2015).
2. Hiroki Nagai, Shohei Mita, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions”, *Materials Letters*, 235–237 (2015).
3. H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, and M. Sato: “Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films”, (FEATURE ARTICLE with COVER PICTURE), *Funct. Mater. Lett.*, 6, pp1341001–1341008, (2013)
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*, C33, 951–958 (2013).
5. 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, 14–19 (2012).
6. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Chemical fabrication of p-type Cu_2O transparent thin film using molecular precursor method *Materials Chemistry and Physics*, 1–6 (2012).
7. Haider A. Shukur, Mitsunobu Sato, Isao Nakamura and Ichiro Takano: “Characteristics and Photocatalytic Properties of TiO_2 Thin Film Prepared by Sputter Deposition and Post-N⁺ Ion Implantation”, *Advances in Materials Science and Engineering*, 7 pages (2012). Article ID 923769
8. シュクル ハイデル, 佐藤光史, 鷹野一朗: “ TiO_2 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*, 131, 11, 955–960 (2011).

<4-2>

1. 丹涼輔, 矢ヶ崎隆義, 鷹野一朗: “分解性樹脂上への Cu 蒸着を目的とした界面イオンビーム処理技術”, *表面技術*, 66, 11, 527–533 (2015). *4-2

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

2. 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, 383, 359–362 (2013).

<4-3> *4-3

1. S. Tomonaga, M. Baba, S. Yamazaki and N. Baba: “A new field-of-view auto tracking method for online tomography reconstruction based on back-projected ray image cross-correlation”, Microscopy, 63 (5), 357–369 (2014)

<図書>

(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。*は研究成果に関連する番号を示し小課題番号< >の右側に付記されている場合は全てに対応する)

<1-1> *1-1

1. 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).

<1-1-1> *1-1-1

2. 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).

<3-3> *3-3

1. 小野幸子: 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「ほかの金属のアノード酸化」 pp534–538 (2013)
2. 小野幸子: マグネシウム合金の先端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、「陽極酸化処理」 pp141–150 (2012)

<4-1> *4-1

1. 鷹野一朗: ドライブプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎、分担執筆(表面技術協会編): コロナ社、3.5章、「イオン注入法」 pp95–107 (2013)

<学会発表>

I. 国際会議 (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。*は研究成果に関連する番号を示し小課題番号< >の右側に付記されている場合は全てに対応する)

<1-1> *1-1

1. Hiroki Nagai, Yoshihisa Takahashi, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu Sato: “Effects of active materials for the cathode of photovoltaic lithium-ion battery”, Energy Materials and Natotechnology photocatalysis, Las vegas, USA (2015.11.23).
2. Mitsunobu Sato: “A novel devices – Photovoltaic lithium ion battery –“ Energy Materials and Natotechnology photocatalysis, Las vegas, USA (2015.11.22).
3. Mitsunobu Sato: “Molecular Precursor Method for Functional Thin Films – 20 Year’s Challenges –”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2015.11.2).
4. Daichi Taka, Takeyoshi Onuma, Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Sato, Tohru Honda: “Fundamental Study on Local Surface Plasmons in Ag-nanocrystallites ZnO films toward Future Applications in Nitride-based LEDs”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2015.11.2).
5. Ryosuke Goto, K. Tanuma, T. Hatakeyama, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Discussion of ZnO Based Film by Mist CVD Method Using Molecular Precursor Solution”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2015.11.2).
 6. Yoshihisa Takahashi, Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Mitsunobu Sato: “Fabrication of photovoltaic lithium-ion battery with various cathodes”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2015.11.2).
 7. M. Sato: “20th Anniversary of Molecular Precursor Method”, ISNST2015 (2015 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANO SCIENCE AND TECHNOLOGY), Southern Taiwan University of Science and Technology (2015.10.30).
 8. H. Nagai, T. Suzuki, T. Nakano, M. Sato: “Embedding of Copper into Trench of Si substrate using Molecular Precursor Method”, ISNST2015 (2015 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANO SCIENCE AND TECHNOLOGY), Southern Taiwan University of Science and Technology (2015.10.30).
 9. Mitsunobu Sato: “Next-generation Devices Fabricated by the Molecular Precursor Method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 10. T. Honda, H. Nagai, S. Fujioka, R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi and M. Sato: “Fabrication of (Ga, In)₂O_{3-x} films on GaN-based LED structures by molecular precursor method for near-UV transparent electrodes”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 11. T. Onuma, T. Shibukawa, D. Taka, K. Serizawa, E. Adachi, H. Nagai, T. Yamaguchi, J.-S. Jang, M. Sato, and T. Honda: “Study on spontaneous emission in nitride-based LEDs with Ag-nanocrystallites ZnO films fabricated by molecular precursor method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 12. H. Nagai, T. Yamaguchi, T. Onuma, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Fabrication of Copper Thin Films Using the Molecular Precursor Method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 13. T. Yamaguchi, K. Tanuma, H. Nagai, T. Onuma, T. Honda, M. Sato: “Growth of Group-III Oxides by Mist Chemical Vapor Deposition and Discussion on Their Growth Mechanisms”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 14. Ryo Sano, Hiroki Nagai, Mitsunobu Sato: “Thin film fabrication of tandem-structured Cu and Titania by using molecular precursors”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 15. Tatsuya Suzuki, Reiji Kobayashi, Hiroki Nagai, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Fabrication of a p-type cuprous oxide thin film in air by the molecular precursor method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 16. Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Embedding of Copper into Trench of Si Substrate by Molecular Precursor Method”, ICMAT 2015 (8th International Conference on Materials for Advanced Technologies), Suntec, Singapore (2015.7.2).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

17. Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Binggong Yan, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, Mitsunobu Sato: “Fabrication of Copper-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Thin Films Using the Molecular Precursor Method”, ICMAT 2015 (8th International Conference on Materials for Advanced Technologies), Suntec, Singapore (2015.7.1).
18. Mitsunobu Sato and Hiroki Nagai: “Thin-film devices fabricated by the molecular precursor method”, 13th International Symposium on Advanced Technology, Danang University of Science and Technology, Vietnam (2014.11.14).
19. Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Fabrication of thin films for oxide electronics by molecular precursor method”, 13th International Symposium on Advanced Technology, Danang University of Science and Technology, Vietnam (2014.11.14).
20. Yoshiyuki Inaoka, Hiroki Nagai, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Fabrication and characterization of photovoltaic devices consisted of metal-oxide thin films fabricated by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
21. Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Template layer for c-axis oriented ZnO thin films by using a molecular precursor solution”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
22. Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Lu Li, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Fabrication and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ thin-film cathode for lithium ion batteries”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
23. Ryosuke Goto, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda: “Fabrication of ZnO thin film by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
24. Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tohru Hayakawa, and Mitsunobu Sato: “Apatite powder syntheses via Ca complexes of amino acids which constitute non-collagen proteins”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
25. Takumi Kondo, Hidetake Seino, Chihiro Mochizuki, Motowo Yamaguchi, and Mitsunobu Sato: “Structural determination of Ethyl (E) 2-cyano-3-alkoxy-pent-2-enoate obtained by a coupling reaction between α , β -unsaturated acetal and cyanoacetate, catalyzed with Ru complexes”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
26. Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Fabrication of p-type Cu_2O thin films for electronic devices by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).
27. Tomohiro Yamaguchi, Takumi Hatakeyama, Keisuke Tanuma, Mayuka Sugimoto, Hiroki Nagai, Takeyoshi Onuma, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda: “Mist chemical vapor deposition growth of group-iii oxides and its growth mechanism”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).
28. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Hiroki Hara and Mitsunobu Sato: “Electrical resistivity and electrochemical properties of Ag-nanoparticles/zirconia (Ag-NP/ZrO_2) composite thin films fabricated by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

29. Takeyoshi Onuma, Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda: “Optical characterization of gallium–indium–oxide wide bandgap semiconductors for future device applications”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry–CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).
30. Mitsunobu Sato and Hiroki Nagai: “Thin Film Fabrication of the Functional Materials by the Molecular Precursor Method utilizing the Metal Complexes”, International Symposium on Nanoscience and Technology (2014 ISNST), Tainan, Taiwan (2014.10.17).
31. Hiroki Nagai, Shohei Mita, Tohru Honda, Ichiro Takano and Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper metal thin films by the molecular precursor solution”, The 15th IUMRS–International Conference in Asia (IUMRS–ICA 2014), Fukuoka, Japan (2014.8.25).
32. Hiroki Nagai, Binggong Yan, Xuan Zhao, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, and Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper–doped $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films using the molecular precursor method”, 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), Singapore (2014.8.7).
33. Mitsunobu Sato: “Fabrication of the Functional Materials from the Metal Complexes”, 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), Singapore (2014.8.6).
34. Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Shohei Mita, Tomohiro Yamaguchi, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper thin films using the solution based method”, Third International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE2014), Honolulu, USA (2014.7.2).
35. Tomohiro Yamaguchi, Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, Tsutomu Araki and Yasushi Nanishi: “RF–MBE growth of group–III nitrides and mist CVD growth of group–III oxides”, Third International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE2014), Honolulu, USA (2014.7.2).
36. Shuhei Fujioka, Taihei Yasuno, Aoi Sato, Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of Vertical–Type GaN–based Metal Oxide Semiconductor Light–Emitting Diodes”, Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama, Japan (2014.4.23).
37. Takeyoshi Onuma, Taihei Yasuno, Soichiro Takano, Ryosuke Goto, Shuhei Fujioka, Takumi Hatakeyama, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Optical Properties of Ga–In–O Polycrystalline Films Fabricated by Molecular Precursor Method”, Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama, Japan (2014.4.24).
38. Ryosuke Goto, Taihei Yasuno, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of In–Doped ZnO Thin Film by Molecular Precursor Method”, Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama, Japan (2014.4.24).
39. Hiroki Nagai, Yoshiyuki Inaoka, Takashi Shibukawa, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “CONDUCTIVITY OF TRANSPARENT ZnO THIN FILM FABRICATED USING MOLECULAR PRECURSOR METHOD”, The 2013 International Symposium on Nano Science and Technology (2013ISNST), Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2013.11.15).
40. Likius S. Danie1, Hiroki Nagai, Hiroki Hara and Mitsunobu Sato: “PERCOLATION THRESHOLD FOR ELECTRICAL RESISTIVITY OF AG–NANOPARTICLES INCORPORATED IN ZIRCONIA MATRIX (AG–NP/ZRO₂) COMPOSITE THIN FILMS AND THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES”, The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT–12), Southern Taiwan University of

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Science and Technology, Taiwan (2013.11.14).
41. Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Norio Baba, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “Highly conductive and transparent Cu thin film fabricated using a mixed molecular precursor”, The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT-12), Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2013.11.14).
 42. Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “Transparent lithium ion battery with thin film electrodes by molecular precursor method”, The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT-12), Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2013.11.14).
 43. Takeyoshi Onuma, Taihei Yasuno, Shuhei Fujioka, Soichiro Takano, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Temperature dependent cathodoluminescence spectra of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposium (Jpn Soc. Appl. Phy. and Materials Research Society, USA), Doshisha Univ., Japan (2013.9.20).
 44. Yoshiyuki Inaoka, Hiroki Nagai, Hiroki Hara and Mitsunobu Sato: “Fabrication of Cu₂O thin films by using mixed molecular precursors”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposium (Jpn Soc. Appl. Phy. and Materials Research Society, USA), Doshisha Univ., Japan (2013.9.20).
 45. Taihei Yasuno, Ryosuke Goto, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Characterization of fabricated Ga-In-O films by molecular precursor method and their future application of UV transparent electrodes”, 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, China (2013.9.12).
 46. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Electrical Conductivity and Plasmonic Photo-responsive Properties of Ag-NP/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM)”, 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, China (2013.9.12).
 47. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Photocatalytic Activity of Vis-responsive Ag-nanoparticles/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM)”, 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, China (2013.9.12).
 48. Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Mitsuhiro Enomoto, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano and Mitsunobu Sato: “Fabrication of LiFe(PO₄)₃ 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, USA (2013.6.6).
 49. Soichiro Takano, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Takeyoshi Onuma, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
 50. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Naoya Yoshida and Mitsunobu Sato: “Nonlinear plasmonic property of Ag-nanoparticles/TiO₂ composite thin films having high Ag contents”, Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24).
 51. Taihei Yasuno, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of Ga-In-O films by molecular precursor method”, Conference

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24).
52. Taihei Yasuno, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of Ga₂O₃ Films by Molecular Precursor Method”, 2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA (2012.11.28).
 53. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu 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).
 54. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu Sato: “Formation mechanism of the p-type Cu₂O thin film via an EDTA complex of Cu(II)”, 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30).
 55. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Photoelectrochemical property of Vis-responsive Ag-NP/TiO₂ composite thin films fabricated using molecular precursor method”, 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30).
 56. Hiroki Nagai, Soichiro Takano, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Takeyoshi Onmuma, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
 57. Hiroki Nagai, Takashi Shibukawa, Soichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
 58. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “Chemical fabrication of dry-type solar cell with using the metal oxide semiconductors”, World Renewable Energy Forum, Denver, USA (2012.5.14).
 59. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Soichiro Takano, Chihiro Mochizuki, Yuko Sugai, Hideki Hashimoto, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
 60. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
 61. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Sohei Aoyama, Chihiro Mochizuki, Hiroki Hara, Norio Baba and Mitsunobu 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).
 62. Tatsuya Suzuki, Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
 63. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

Coordination Chemistry), Whistler, Canada (2011.8.4).

<1-1-1> *1-1-1

1. Hiroki Nagai, Yoshihisa Takahashi, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu Sato: “Effects of active materials for the cathode of photovoltaic lithium-ion battery”, Energy Materials and Nanotechnology photocatalysis, Las Vegas, USA (2015.11.23).
2. Daichi Taka, Takeyoshi Onuma, Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda: “Fundamental Study on Local Surface Plasmons in Ag-nanocrystallites ZnO films toward Future Applications in Nitride-based LEDs”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2015.11.2).
3. Ryosuke Goto, K. Tanuma, T. Hatakeyama, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Discussion of ZnO Based Film by Mist CVD Method Using Molecular Precursor Solution”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2015.11.2).
4. Yoshihisa Takahashi, Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Mitsunobu Sato: “Fabrication of photovoltaic lithium-ion battery with various cathodes”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2015.11.2).
5. H. Nagai, T. Suzuki, T. Nakano, M. Sato: “Embedding of Copper into Trench of Si substrate using Molecular Precursor Method”, ISNST2015 (2015 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANO SCIENCE AND TECHNOLOGY), Southern Taiwan University of Science and Technology (2015.10.30).
6. T. Honda, H. Nagai, S. Fujioka, R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi and M. Sato: “Fabrication of (Ga, In)₂O_{3-x} films on GaN-based LED structures by molecular precursor method for near-UV transparent electrodes”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
7. T. Onuma, T. Shibukawa, D. Taka, K. Serizawa, E. Adachi, H. Nagai, T. Yamaguchi, J.-S. Jang, M. Sato, and T. Honda: “Study on spontaneous emission in nitride-based LEDs with Ag-nanocrystallites ZnO films fabricated by molecular precursor method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
8. H. Nagai, T. Yamaguchi, T. Onuma, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Fabrication of Copper Thin Films Using the Molecular Precursor Method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
9. T. Yamaguchi, K. Tanuma, H. Nagai, T. Onuma, T. Honda, M. Sato: “Growth of Group-III Oxides by Mist Chemical Vapor Deposition and Discussion on Their Growth Mechanisms”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
10. Ryo Sano, Hiroki Nagai, Mitsunobu Sato: “Thin film fabrication of tandem-structured Cu and Titania by using molecular precursors”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
11. Tatsuya Suzuki, Reiji Kobayashi, Hiroki Nagai, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Fabrication of a p-type cuprous oxide thin film in air by the molecular precursor method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
12. Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Embedding of Copper into Trench of Si Substrate by Molecular Precursor Method”, ICMAT 2015 (8th International

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Conference on Materials for Advanced Technologies), Suntec, Singapore (2015.7.2).
13. Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Binggong Yan, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, Mitsunobu Sato: “Fabrication of Copper-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Thin Films Using the Molecular Precursor Method”, ICMAT 2015 (8th International Conference on Materials for Advanced Technologies), Suntec, Singapore (2015.7.1).
 14. Mitsunobu Sato and Hiroki Nagai: “Thin-film devices fabricated by the molecular precursor method”, 13th International Symposium on Advanced Technology, Danang University of Science and Technology, Vietnam (2014.11.14).
 15. Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Fabrication of thin films for oxide electronics by molecular precursor method”, 13th International Symposium on Advanced Technology, Danang University of Science and Technology, Vietnam (2014.11.14).
 16. Yoshiyuki Inaoka, Hiroki Nagai, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Fabrication and characterization of photovoltaic devices consisted of metal-oxide thin films fabricated by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
 17. Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Template layer for c-axis oriented ZnO thin films by using a molecular precursor solution”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
 18. Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Lu Li, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Fabrication and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ thin-film cathode for lithium ion batteries”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
 19. Ryosuke Goto, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda: “Fabrication of ZnO thin film by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
 20. Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tohru Hayakawa, and Mitsunobu Sato: “Apatite powder syntheses via Ca complexes of amino acids which constitute non-collagen proteins”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.2).
 21. Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Fabrication of p-type Cu_2O thin films for electronic devices by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).
 22. Tomohiro Yamaguchi, Takumi Hatakeyama, Keisuke Tanuma, Mayuka Sugimoto, Hiroki Nagai, Takeyoshi Onuma, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda: “Mist chemical vapor deposition growth of group-iii oxides and its growth mechanism”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).
 23. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Hiroki Hara and Mitsunobu Sato: “Electrical resistivity and electrochemical properties of Ag-nanoparticles/zirconia (Ag-NP/ZrO_2) composite thin films fabricated by molecular precursor method”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).
 24. Takeyoshi Onuma, Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda: “Optical characterization of gallium-indium-oxide wide bandgap semiconductors for future device applications”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Japan (2014.11.1).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

25. Mitsunobu Sato and Hiroki Nagai: “Thin Film Fabrication of the Functional Materials by the Molecular Precursor Method utilizing the Metal Complexes”, International Symposium on Nanoscience and Technology (2014 ISNST), Tainan, Taiwan (2014.10.17).
26. Hiroki Nagai, Shohei Mita, Tohru Honda, Ichiro Takano and Mitsunobu: “Fabrication of copper metal thin films by the molecular precursor solution”, The 15th IUMRS–International Conference in Asia (IUMRS–ICA 2014), Fukuoka, Japan (2014.8.25).
27. Hiroki Nagai, Binggong Yan, Xuan Zhao, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, and Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper-doped $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films using the molecular precursor method”, 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), Singapore (2014.8.7).
28. Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Shohei Mita, Tomohiro Yamaguchi, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper thin films using the solution based method”, Third International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE2014), Honolulu, USA (2014.7.2).
29. Tomohiro Yamaguchi, Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, Tsutomu Araki and Yasushi Nanishi: “RF–MBE growth of group–III nitrides and mist CVD growth of group–III oxides”, Third International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE2014), Honolulu, USA (2014.7.2).
30. Shuhei Fujioka, Taihei Yasuno, Aoi Sato, Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of Vertical–Type GaN–based Metal Oxide Semiconductor Light–Emitting Diodes”, Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama (2014.4.23).
31. Takeyoshi Onuma, Taihei Yasuno, Soichiro Takano, Ryosuke Goto, Shuhei Fujioka, Takumi Hatakeyama, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Optical Properties of Ga–In–O Polycrystalline Films Fabricated by Molecular Precursor Method”, Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama (2014.4.24).
32. Ryosuke Goto, Taihei Yasuno, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of In–Doped ZnO Thin Film by Molecular Precursor Method”, Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama (2014.4.24).
33. Hiroki Nagai, Yoshiyuki Inaoka, Takashi Shibukawa, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “CONDUCTIVITY OF TRANSPARENT ZnO THIN FILM FABRICATED USING MOLECULAR PRECURSOR METHOD”, The 2013 International Symposium on Nano Science and Technology (2013ISNST), Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2013.11.15).
34. Likius S. Danie1, Hiroki Nagai, Hiroki Hara and Mitsunobu Sato: “PERCOLATION THRESHOLD FOR ELECTRICAL RESISTIVITY OF AG–NANOPARTICLES INCORPORATED IN ZIRCONIA MATRIX (AG–NP/ZRO₂) COMPOSITE THIN FILMS AND THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES”, The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT–12), Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2013.11.14).
35. Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Norio Baba, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “Highly conductive and transparent Cu thin film fabricated using a mixed molecular precursor”, The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT–12), Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2013.11.14).
36. Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “Transparent lithium

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- ion battery with thin film electrodes by molecular precursor method”, The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT-12), Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (2013.11.14).
37. Takeyoshi Onuma, Taihei Yasuno, Shuhei Fujioka, Soichiro Takano, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Temperature dependent cathodoluminescence spectra of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposium (Jpn Soc. Appl. Phy. and Materials Research Society, USA), Doshisha Univ., Japan (2013.9.20).
 38. Yoshiyuki Inaoka, Hiroki Nagai, Hiroki Hara and Mitsunobu Sato: “Fabrication of Cu₂O thin films by using mixed molecular precursors”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposium (Jpn Soc. Appl. Phy. and Materials Research Society, USA), Doshisha Univ., Japan (2013.9.20).
 39. Taihei Yasuno, Ryosuke Goto, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Characterization of fabricated Ga-In-O films by molecular precursor method and their future application of UV transparent electrodes”, 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, China (2013.9.12).
 40. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Electrical Conductivity and Plasmonic Photo-responsive Properties of Ag-NP/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM)”, 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, China (2013.9.12).
 41. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Photocatalytic Activity of Vis-responsive Ag-nanoparticles/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM)”, 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, China (2013.9.12).
 42. Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Mitsuhiro Enomoto, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano and Mitsunobu Sato: “Fabrication of LiFe(PO₄)₃ 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, USA (2013.6.6).
 43. Soichiro Takano, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Takeyoshi Onuma, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
 44. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Naoya Yoshida and Mitsunobu Sato: “Nonlinear plasmonic property of Ag-nanoparticles/TiO₂ composite thin films having high Ag contents”, Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24).
 45. Taihei Yasuno, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of Ga-In-O films by molecular precursor method”, Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24).
 46. Taihei Yasuno, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato and Tohru Honda: “Fabrication of Ga₂O₃ Films by Molecular Precursor Method”, 2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA (2012.11.28).
 47. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology (2012.11.8).

48. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu Sato: “Formation mechanism of the p-type Cu₂O thin film via an EDTA complex of Cu(II)”, 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30).
49. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato: “Photoelectrochemical property of Vis-responsive Ag-NP/TiO₂ composite thin films fabricated using molecular precursor method”, 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2012.10.30).
50. Hiroki Nagai, Soichiro Takano, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Takeyoshi Onmuma, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
51. Hiroki Nagai, Takashi Shibukawa, Soichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
52. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “Chemical fabrication of dry-type solar cell with using the metal oxide semiconductors”, World Renewable Energy Forum, Denver, USA (2012.5.14).
53. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Soichiro Takano, Chihiro Mochizuki, Yuko Sugai, Hideki Hashimoto, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
54. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
55. Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Sohei Aoyama, Chihiro Mochizuki, Hiroki Hara, Norio Baba and Mitsunobu 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).
56. Tatsuya Suzuki, Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).
57. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu 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).

<1-2> *1-2

1. T. Honda, T. Yamaguchi, and T. Onuma: “Technical issues of GaInN growth with high indium composition for LEDs”, The Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (3CG 2015), Hong Kong (2015.12.14-17).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

2. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “Valence band structure of monoclinic gallium oxide studied by polarized optical measurements”, The Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (3CG 2015), Hong Kong (2015.12.14–17).
3. Y. Hoshikawa, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Study of nitridation conditions of Al layer for GaN growth by RF-MBE”, Materials Research Society, 2015 Fall Meeting & Exhibit, Symposium RR: Wide-Bandgap Materials for Energy Efficiency Power Electronics and Solid State Lighting, Boston, MA, USA (2015.12.3).
4. K. Tanuma, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda: “Growth temperature dependence of Ga₂O₃ and In₂O₃ growth rates in Mist CVD”, Materials Research Society, 2015 Fall Meeting & Exhibit, Symposium FF: Integration of Functional Oxides with Semiconductors, Boston, MA, USA (2015.12.3).
5. N. Toyomitsu, Y. Harada, J. Wang, L. Sang, T. Yamaguchi, T. Honda, Y. Nakano, M. Sumiya: “Defect characterization in GaInN on compressive and strain-free GaN underlying layer”, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), Hamamatsu, Japan (2015.11.11).
6. Y. Hoshikawa, S. Osawa, Y. Matsumoto, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Impact of nitridation on GaN growth on (0001)sapphire with an Al layer as a release layer by RF-MBE”, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), Hamamatsu, Japan (2015.11.10).
7. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “Optical Anisotropy in (010) Plane of b-Ga₂O₃ Single Crystals”, 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, Kyoto, Japan (2015.11.6).
8. M. Takahashi, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Growth of α -(AlGa)₂O₃ by mist CVD and evaluation of its thermal stability”, 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, Kyoto, Japan (2015.11.4).
9. K. Tanuma, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Growth temperature dependence of Ga₂O₃ growth rate by mist CVD”, 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, E44, Kyoto, Japan, Nov. 4 (2015).
10. R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi, H. Nagai, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of p-type NiO thin films by molecular precursor method”, 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, Kyoto, Japan (2015.11.6).
11. M. Sawada, T. Yamaguchi, T. Sasaki, K. Narutani, R. Deki, T. Onuma, T. Honda, M. Takahashi, Y. Nanishi: “Investigation of in-situ X-ray reciprocal space mapping measurements in GaInN growth on GaN by RF-MBE”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
12. Y. Hoshikawa, S. Osawa, Y. Matsumoto, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Impact of nitridation on GaN growth on sapphire with an Al layer as a sacrifice layer by RF-MBE”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
13. D. Isono, S. Takahashi, Y. Sugiura, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “AR-XPS measurement of AlO_x/AlN/GaN heterostructures”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
14. R. Goto, K. Tanuma, T. Hatakeyama, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Discussion of ZnO based film by mist CVD method using molecular precursor solution”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
15. N. Toyomitsu, Y. Harada, J. Wang, L. Sang, T. Yamaguchi, T. Honda, Y. Nakano, M. Sumiya: “Correlation between green fluorescent emission and pits formed on surface of GaInN films”, The

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
16. K. Narutani, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, T. Onuma, T. Honda: “Comprehensive study on GaN and InN etching by inductively coupled plasma reactive ion etching”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
 17. D. Taka, T. Onuma, T. Shibukawa, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Fundamental Study on Local Surface Plasmons in Ag-nanocrystallites ZnO films toward Future Applications in Nitride-based LEDs”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
 18. T. Kobayashi, K. Tanuma, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda: “Mist-CVD Growth of In₂O₃”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
 19. M. Takahashi, T. Hayakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Study on the Phase Transition Temperature of α -(AlGa)₂O₃ Grown by Mist CVD”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo, Japan (2015.11.2).
 20. T. Yamaguchi, T. Sasaki, K. Narutani, M. Sawada, R. Deki, T. Onuma, T. Honda, M. Takahashi, Y. Nanishi: “In-situ X-ray Reciprocal Space Mapping Measurements in GaInN Growth on GaN by RF-MBE”, The 31st North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2015), Mayan Riviera, Mexico (2015.10.7).
 21. K. Narutani, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, T. Onuma, T. Honda: “Comprehensive study on inductively coupled plasma reactive ion etching of GaN and InN”, The 31st North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2015), Mayan Riviera, Mexico (2015.10.7).
 22. M. Takahashi, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Thermal stability of α -(AlGa)₂O₃ grown by mist CVD”, The 31st North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2015), Mayan Riviera, Mexico (2015.10.7).
 23. R. Goto, H. Nagai, T. Yamaguchi, T. Onuma, M. Sato, T. Honda: “MgZnO growth on (0001)sapphire by mist chemical vapor deposition”, 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, Paris, France (2015.9.14).
 24. T. Yamaguchi, T. Hatakeyama, K. Tanuma, T. Hirasaki, H. Murakami, T. Onuma, T. Honda: “ α -Ga₂O₃ and α -(AlGa)₂O₃ Buffer Layers in Growth of GaN”, 11th International Conference On Nitride Semiconductors (ICNS-11), Beijing, China (2015.9.1).
 25. N. Toyomitsu, Y. Harada, J. Wang, L. Sang, T. Sekiguchi, T. Yamaguchi, T. Honda, Y. Nakano, M. Sumiya: “Correlation between Deep-level Optical Spectroscopy and Cathodoluminescence on Pits Formed on Surface of GaInN Films”, The 11th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-11), Beijing, China (2015.9.1).
 26. T. Honda, H. Nagai, S. Fujioka, R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi, M. Sato: “Fabrication of (Ga, In)₂O_{3-x} films on GaN-based LED structures by molecular precursor method for near-UV transparent electrodes”, 22nd International Society of Pure & Applied Coordination Chemistry Symposium (SPACC 22), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 27. H. Nagai, T. Yamaguchi, T. Onuma, I. Takano, T. Honda: “Fabrication of copper thin films using the molecular precursor method”, 22nd International Society of Pure & Applied Coordination Chemistry Symposium (SPACC 22), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 28. T. Onuma, T. Shibukawa, D. Taka, K. Serizawa, E. Adachi, H. Nagai, T. Yamaguchi, J.-S. Jang, M. Sato, T. Honda: “Study on spontaneous emission in nitride-based LEDs with Ag-nanocrystallites ZnO films fabricated by molecular precursor method”, 22nd International Society of Pure & Applied

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Coordination Chemistry Symposium (SPACC 22), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
29. T. Yamaguchi, K. Tanuma, H. Nagai, T. Onuma, T. Honda, M. Sato: “Growth of Group-III Oxides by Mist Chemical Vapor Deposition and Discussion on Thier Growth Mechanisms”, 22nd International Society of Pure & Applied Coordination Chemistry Symposium (SPACC 22), University of Namibia, Namibia (2015.8.14).
 30. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “Determination of Direct and Indirect Bandgap-Energies of β -Ga₂O₃ by Polarized Transmittance and Reflectance Spectroscopy”, 57th Electronic Materials Conference (EMC-57), Ohio, USA (2015.6.24).
 31. D. Isono, S. Takahashi, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda: “Photoelectron spectra of AlN/GaN heterostructure observed by AR-XPS”, The 7th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2015), Seoul, Korea (2015.5.18).
 32. N. Toyomitsu, Y. Harada, J. Wang, L. Sang, T. Sekiguchi, T. Yamaguchi, T. Honda, Y. Nakano, M. Sumiya: “Correlation between green fluorescence and impurities on pits formed on surface of InGaN”, The 5th Asia-Arab Sustainable Energy Forum & 7th Int. Workshop on SSB (5AASEF), Tsukuba, Japan (2015.5.12).
 33. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi: “Growth mechanisms of InN and its alloys using droplet elimination by radical beam irradiation”, EMN droplet, Phuket, Thailand (2015.5.9).
 34. R. Goto, T. Yasuno, H. Nagai, H. Hara, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of ZnO thin film by mist CVD using molecular precursor solution”, Conference on LED and its industrial application’ 15 (LEDIA’ 15), Yokohama, Japan (2015.4.23).
 35. M. Takahashi, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Fundamental study on growth of α -(AlGa)₂O₃ alloys by mist CVD -A study on growth rate of α -Al₂O₃ compared with α -Ga₂O₃-”, Conference on LED and its industrial application’ 15 (LEDIA’ 15), Yokohama, Japan (2015.4.23).
 36. Y. Hoshikawa, S. Osawa, Y. Matsumoto, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda: “Aluminum growth on sapphire substrate with surface nitridation by RF-MBE”, Conference on LED and its industrial application’ 15 (LEDIA’ 15), Yokohama, Japan (2015.4.23).
 37. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “Optical Anisotropy in β -Ga₂O₃ Crystals Grown by Melt-Growth Methods”, Conference on LED and its industrial application’ 15 (LEDIA’ 15), Yokohama, Japan (2015.4.23).
 38. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi: “Growth and doping of In-based nitride semiconductors using DERI method”, The 2015 Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy Conference (MCARE 2015), LOTTE Hotel, Jeju, Korea (2015.2.24-27).
 39. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi: “Progress in InGaN growth by RF-MBE and development to optical device fabrication”, SPIE Photonic West 2015, The Moscone Center, San Francisco, CA, USA (2015.2.13-18).
 40. T. Hatakeyama, K. Tanuma, S. Osawa, Y. Sugiura, T. Onuma, T. Hirasaki, H. Murakami, T. Yamaguchi, T. Honda: “Fabrication of α -(AlGa)₂O₃ on sapphire substrate by mist CVD”, 10th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2014), Kaohsiung, Taiwan (2014.12.14-19).
 41. S. Fujioka, T. Yasuno, T. Onuma, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Properties of near-UV transparent Ga-In-O electrode in GaN-ased MOS-LED” 10th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2014), Kaohsiung, Taiwan (2014.12.14-19).
 42. N. Toyomitsu, L. Sang, J. Wang, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Sumiya: “Cathode luminescence at 520 nm

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- related on fluorescence green emission from pits formed on surface of GaInN films” 10th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2014), Kaohsiung, Taiwan (2014.12.14–19).
43. L. Artus, N. Domenech–Amador, R. Cusco, T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda: “Raman scattering study of α -Ga₂O₃ single-crystal films grown by mist CVD” Materials Research Society 2014 Fall Meeting, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA (2014.11.30–12.5).
 44. D. Isono, S. Fujioka, Y. Sugiura, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “AR-XPS spectra and band-bending properties of +c, -c and m-GaN surfaces”, Materials Research Society 2014 Fall Meeting, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA (2014.12.1–5).
 45. T. Hatakeyama, K. Tanuma, S. Osawa, Y. Sugiura, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Growth of oxide thin films by mist chemical vapor deposition – Application of corundum-structured oxides for growth of GaN”, The 13th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-13), Danang, Vietnam (2014.11.12–16).
 46. K. Tanuma, T. Hatakeyama, R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Growth and characterization of Ga–In–O by mist CVD”, The 13th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-13), Danang, Vietnam (2014.11.12–16).
 47. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, “RF-MBE growth of InGaN alloys and fabrication of optical device structures” The Corroborative Conference on Crystal Growth (3CG), Phuket, Thailand (2014.11.5).
 48. K. Honma, H. Nagai, L. Lu, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Fabrication and electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ thin-film cathode for lithium ion batteries”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1–2).
 49. T. Shibukawa, H. Nagai, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Template layer for c-axis oriented ZnO thin films by using a molecular precursor solution” The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1–2).
 50. Y. Inaoka, H. Nagai, T. Honda, M. Sato: “Fabrication and characterization of photovoltaic devices consisted of metal-oxide thin films fabricated by molecular precursor method”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1–2).
 51. D. Isono, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda: “X-ray photoelectron spectroscopy of C+, C- and M-GaN surfaces”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1–2).
 52. K. Tanuma, T. Hatakeyama, R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Mist chemical vapor deposition of Ga–In–O films”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1–2).
 53. R. Goto, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of ZnO thin film by molecular precursor method”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1–2).
 54. S. Osawa, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Interface reaction between Al and N atoms in GaN growth on Al by RF-MBE”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1–2).
 55. Y. Watanabe, S. Osawa, D. Tajimi, T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda: “Characterization of GaN

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- thin film grown on pseudo Al templates by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1-2).
56. N. Toyomitsu, L. Sang, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Sumiya: “Characterization of fluorescence emission of GaInN films”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1-2).
 57. T. Hatakeyama, K. Tanuma, S. Osawa, Y. Sugiura, T. Onuma, T. Hirasaki, H. Murakami, T. Yamaguchi, T. Honda: “Mist chemical vapor deposition growth of α -(AlGa)₂O₃”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1-2).
 58. Y. Sugiura, D. Isono, T. Yamaguchi, T. Honda: “Influence of surface oxides for band bending of n-type GaN”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1-2).
 59. T. Onuma, C. Mochizuki, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Optical Characterization of gallium-indium-oxide wide bandgap semiconductors for future device applications” The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE) and the 21st International SPACC Symposium (SPACC 21), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1-2).
 60. T. Yamaguchi, T. Hatakeyama, K. Tanuma, M. Sugimoto, H. Nagai, T. Onuma, M. Sato, T. Honda: “Mist chemical vapor deposition growth of group-III oxides and its growth mechanism: “The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE) and the 21st International SPACC (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) Symposium (SPACC 21), Kogakuin University, Tokyo, Japan (2014.11.1-2).
 61. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi: “Growth of InGaN alloys using DERI method and fabrication of LED structures”, Energy Materials Nanotechnology open access week (EMN open access week), Chengdu, China (2014.9.24).
 62. K. Narutani, T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, L. Sang, M. Sumiya, S. Fujioka, T. Onuma, T. Honda: “Growth of pn-GaInN structures by RF-MBE and fabrication of homojunction-type light emitting diodes”, 18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2014), High Country conference center Flagstaff, Arizona, USA (2014.9.7-12).
 63. T. Yamaguchi, T. Hatakeyama, Y. Sugiura, T. Onuma, T. Honda: “Growth of α -Ga₂O₃ on α -Al₂O₃ substrate by mist CVD and growth of GaN on α -Ga₂O₃ buffer layer by RF-MBE”, 18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2014), High Country conference center Flagstaff, Arizona, USA (2014.9.7-12).
 64. T. Honda, T. Yamaguchi, Y. Sugiura, D. Isono, Y. Watanabe, S. Osawa, D. Tajimi, T. Iwabuchi, S. Kuboya, T. Tanikawa, R. Katayama, T. Matsuoka: “Kelvin force microscopic study on GaN layers grown on (111) Al templates by RF-MBE”, 18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2014), High Country conference center Flagstaff, Arizona, USA (2014.9.7-12).
 65. N. Watanabe, D. Tajimi, N. Hashimoto, K. Kusakabe, K.Wang, T. Yamaguchi, A. Yoshikawa, T. Honda: “Study on structure perfection of one-monolayer thick InN in hexagonal GaN using XRD techniques”, The International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), Wroclaw, Poland (2014.8.24-29).
 66. S. Osawa, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Thickness dependence of pseudo aluminum templates in growth of GaN by RF-MBE”, The International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), Wroclaw, Poland (2014.8.24-29).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

67. T. Yamaguchi, K. Narutani, T. Onuma, T. Araki, T. Honda, Y. Nanishi: “RF-MBE growth of GaInN films using DERI method and fabrication of p-n homojunction blue-green light-emitting diodes” The 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), Singapore (2014.8.7).
68. H. Nagai, T. Nakano, S. Mita, T. Yamaguchi, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Fabrication of copper thin films using the solution based method” Third International Conference on Materials Energy and Environments (ICMEE 2014), Honolulu, Hawaii, USA (2014.7.2-5).
69. T. Yamaguchi, T. Onuma, H. Nagai, C. Mochizuki, M. Sato, T. Honda, T. Araki, Y. Nanishi: “RF-MBE growth of group-III nitrides and mist CVD growth of group-III oxides” Third International Conference on Materials Energy and Environments (ICMEE 2014), Honolulu, Hawaii, USA (2014.7.2-5).
70. T. Yamaguchi, K. Narutani, T. Onuma, T. Honda, T. Araki, Y. Nanishi: “RF-MBE growth of GaInN ternary alloys using DERI method and fabrication of pn-GaInN LEDs” 2014 International Workshop on Future Energy Materials and Devices (IWFEMD 2014), Jeju, Korea.
71. T. Onuma, K. Narutani, S. Fujioka, T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, L. Sang, M. Sumiya, T. Honda: “Optical properties of GaInN p-n homojunction blue-green light-emitting-diodes” International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan.
72. T. Yamaguchi, K. Tanuma, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Honda: “Mist Chemical Vapor Deposition Growth of Ga₂O₃, In₂O₃ and Their Alloys” The 41st International Symposium on Compound Semiconductor (ISCS 2014) Column, Montpellier, France.
73. R. Goto, T. Yasuno, T. Hatakeyama, H. Hara, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Spin-coating fabrication of In-doped ZnO films by molecular precursor method”, International Union of materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2014 (IUMRS-ICEM 2014), Taipei, Taiwan.
74. K. Tanuma, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Mist CVD growth of Ga-In-O films grown on α -Al₂O₃ substrates”, International Union of materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2014 (IUMRS-ICEM 2014), Taipei, Taiwan.
75. Y. Sugiura, R. Amiya, D. Isono, T. Yamaguchi, T. Honda: “Influence of Surface Oxides for Band Bending of n-Type GaN”, 5th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-5), The Westin, Peachtree Plaza, Atlanta, Georgia, USA (2014.5.18-22).
76. Y. Watanabe, S. Osawa, D. Tajimi, T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda: “Fabrication of Pseudo Aluminum Templates on 4H-SiC and Growth of GaN on Pseudo Aluminum Templates by RF-MBE”, 5th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-5), The Westin, Peachtree Plaza, Atlanta, Georgia, USA (2014.5.18-22).
77. R. Goto, T. Yasuno, H. Nagai, H. Hara, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of In-Doped ZnO Thin Film by Molecular Precursor Method”, Conference on LED and Its Industrial Application’ 14 (LEDIA’ 14), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan (2014.4.22-24).
78. Y. Watanabe, S. Osawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi, T. Honda: “Effect of Pseudo Aluminum Templates in RF-MBE Growth of GaN on 4H-SiC”, Conference on LED and Its Industrial Application’ 14 (LEDIA’ 14), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan (2014.4.22-24).
79. S. Fujioka, T. Yasuno, A. Sato, T. Onuma, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of Vertical-Type GaN-Based Metal Oxide Semiconductor Light-Emitting Diodes”, Conference on LED and Its Industrial Application’ 14 (LEDIA’ 14), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan (2014.4.22-24).
80. K. Narutani, T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, L. Sang, M. Sumiya, S. Fujioka, T. Onuma, T.

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Honda: “RF-MBE Growth of pn-GaInN Structure and Fabrication of Blue-Green Homo Junction-Type Light Emitting Diode”, Conference on LED and Its Industrial Application’ 14 (LEDIA’ 14), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan (2014.4.22-24).
81. N. Toyomitsu, L. Sang, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Sumiya: “Characterization of Dark Spots on GaInN Films by Using Fluorescence Microscope and Secondary Ion Mass Spectroscopy”, Conference on LED and Its Industrial Application’ 14 (LEDIA’ 14), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan (2014.4.22-24).
 82. T. Onuma, T. Yasuno, S. Takano, R. Goto, S. Fujioka, T. Hatakeyama, H. Hara, C. Mochizuki, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Optical Properties of Ga-In-O Polycrystalline Films Fabricated by Molecular Precursor Method”, Conference on LED and Its Industrial Application’ 14 (LEDIA’ 14), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan (2014.4.22-24).
 83. T. Honda, T. Yamaguchi, T. Onuma, D. Tajimi, N. Watanabe, N. Hashimoto, K. Kusakabe, A. Yoshikawa: “Light emission properties of ultra thin InN in the GaN matrix” International Conference on Metamaterials and Nanophysics (Metanano2014), Hotel Melia Varadero, Varadero, Cuba (2014.4.22-5.1).
 84. T. Honda, T. Yamaguchi, T. Hatakeyama, D. Tajimi, Y. Sugiura: “RF-MBE growth of GaN on α -Ga₂O₃ and mist-CVD growth of Ga₂O₃ on GaN” SPIE Photonic West 2014 OPTO conference (2014.2.4).
 85. K. Tanuma, T. Yamaguchi, T. Hatakeyama, T. Onuma and T. Honda: “Ga₂O₃ and In₂O₃ growth by mist CVD” The 12th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-12), Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan (2013.11.14).
 86. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, R. Amiya, T. Onuma, T. Honda: “Mist CVD growth of α -Ga₂O₃ on sapphire substrates and RF-MBE growth of GaN on α -Ga₂O₃/sapphire templates”, the 12th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-12), Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan (2013.11.14).
 87. S. Osawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi, T. Honda: “RF-MBE Growth of GaN/Al Heterostructures on 4H-SiC”, the 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2013), ICC Jeju, Jeju, Korea (2013.11.13).
 88. R. Amiya, Y. Sugiura, D. Tajimi, T. Yamaguchi, T. Honda: “Impact of Native Surface Oxide on GaN Layers for their Surface Band Bending”, The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2013), ICC Jeju, Jeju, Korea (2013.11.13).
 89. S. Fujioka, R. Amiya, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Effects of (Al,Ga)O_x/GaN Interface States on GaN-based Schottky-type Light-emitting Diodes”, The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2013), ICC Jeju, Jeju, Korea (2013.11.13).
 90. T. Yamaguchi, K. Wang, T. Honda, E. Yoon, T. Araki, Y. Nanishi: “Growth of InN and related alloys using DERI method toward fabrication of optoelectronics devices”, The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2013), ICC Jeju, Jeju, Korea (2013.11.13).
 91. T. Yasuno, R. Goto, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Characterization of fabricated Ga-In-O films by molecular precursor method and their future application of UV transparent electrodes”, The 20th International SPACC (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) Symposium, Changchun University of Science and Technology (CUST), China (2013.9.12).
 92. T. Yasuno, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of Ga-In-O

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- films by molecular precursor method and their future application of transparent electrodes”, The 16th International Conference on II–VI Compounds and Related Materials (II–VI 2013), Nagahama Royal Hotel, Nagahama, Shiga, Japan (2013.9.10).
93. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Honda: “Use of α -Ga₂O₃/ α -Al₂O₃ template in GaN film growth”, 2013 JSPS–MRS Joint Symposia, Kyotanabe, Kyoto, Japan.
 94. Y. Sugiura, T. Honda, M. Higashiwaki: “Crystallized AlO_x/AlN/GaN heterostructures grown by Plasma-assisted molecular beam epitaxy”, The 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Gaylord Convention Center, Maryland, USA (2013.8.28).
 95. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Honda: “RF–MBE growth and characterization of GaN films on α -Ga₂O₃/sapphire template”, The 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Gaylord Convention Center, Maryland, USA (2013.8.27).
 96. T. Honda, T. Yamaguchi, N. Sakai, S. Fujioka, R. Amiya, Y. Sugiura: “Impact of the surface modification of the Ga– and N–face n–GaN Schottky diodes with low reverse–bias leakage current”, The 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Gaylord Convention Center, Maryland, USA (2013.8.28).
 97. T. Yamaguchi, T. Hatakeyama, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Onuma, T. Honda: “RF–MBE growth of GaN films on nitridated α -Ga₂O₃ buffer layer”, The 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE–17), University of Warsaw, Warsaw, Poland (2013.8.14).
 98. T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda: “Polarized Raman spectra in β -Ga₂O₃ crystals”, The 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE–17), University of Warsaw, Warsaw, Poland (2013.8.13).
 99. 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), Congress Center–Strasbourg, Strasbourg, France (2013.5.27–31).
 100. Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “In–situ RF–MBE growth of AlO_x/AlN/GaN heterostructures”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), Kobe Convention Center, Kobe, Japan (2013.5.19–23).
 101. T. Yamaguchi, D. Tajimi, M. Hayashi, T. Igaki, Y. Sugiura, 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), Kobe Convention Center, Kobe, Japan (2013.5.19–23).
 102. S. Osawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi, 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), Kobe Convention Center, Kobe, Japan (2013.5.19–23).
 103. D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, 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), Fullon Hotel, Dansui Fisherman’s Wharf, Tamsui, New Taipei City (2013.5.12–15).
 104. S. Osawa, D. Tajimi, T. Yamaguchi, 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), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan (2013.4.23–25).
 105. S. Fujioka, R. Amiya, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Surface modification of GaN crystals and its effects on optical properties”, Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’ 13), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan (2013.4.23–25).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

106. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of Ga-In-O films by molecular precursor method”, Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’ 13), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan (2013.4.23-25).
107. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Honda: “Growth of GaN on α -Ga₂O₃/sapphire template by RF-MBE”, Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’ 13), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan (2013.4.23-25).
108. S. Takano, H. Nagai, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, T. Honda, M. Sato: “Cathodoluminescence spectra of β -gallium oxide thin films fabricated by molecular precursor method”, Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’ 13), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan (2013.4.23-25).
109. T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sakai, T. Matsui, T. Honda: “Temperature dependent cathodoluminescent spectra of β -Ga₂O₃ crystals”, Conference on LED and Its Industrial Application 2013 (LEDIA’ 13), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan (2013.4.23-25).
110. M. Higashiwaki, T. Igaki, T. Yamaguchi, T. Honda: “In-situ RF-MBE growth of AlO_x/n-GaN composite structures”, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN4), Saint-Petersburg, Russia (2012.7.17).
111. T. Yamaguchi, D. Tajimi, T. Igaki, Y. Sugiura, T. Honda: “Toward strain control of GaN grown on Si by RF-MBE”, 9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2012), Berlin, Germany (2012.7.24).
112. T. Honda, D. Tajimi, N. Shinohara, Y. Sugiura, M. Hayashi, T. Yamaguchi: “GaN growth on (111)Al by molecular beam epitaxy”, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE 2012), Nara, Japan (2012.9.28).
113. T. Yamaguchi, N. Uematsu, T. Araki, T. Honda, E. Yoon, 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 (2012.9.28).
114. 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 (2012.10.30).
115. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Honda, Y. Nanishi: “Growth and Characterization of InN-based materials”, 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan (2012.10.30).
116. T. Honda, T. Onuma, Y. Sugiura, 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, USA (2012.11.29).
117. T. Honda, M. Hayashi, T. Goto, T. Igaki: “GaN growth on pseudo (111)Al substrates by RF-MBE”, E-MRS ICAM IUMRS 2011 Spring Meeting (E-MRS), Nice, France (2012.5).
118. D. Tajimi, T. Igaki, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda: “The Strain-controlled GaN Growth on Si by RF-MBE”, The 17th OptoElectronics and Communications Conference (OECC2012), BEXCO, Busan, Korea (2012.7.5).
119. T. Yamaguchi, R. Amiya, D. Tajimi, M. Hayashi, Y. Sugiura, T. Honda, N. Uematsu, T. Araki, Y. Nanishi: “Angle-resolved XPS Measurements of GaN and InN Grown by RF-MBE”, The 17th OptoElectronics and Communications Conference (OECC2012), BEXCO, Busan, Korea (2012.7.5).
120. T. Honda, M. Hayashi, Y. Sugiura, I. Takezawa, T. Yamaguchi: “GaN layers growth on pseudo (111)Al substrates by RF-MBE and their chemical lift-off technique”, 4th International Symposium on Growth

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- of III-Nitrides (ISGN4), Saint-Petersburg, Russia (2012.7.17).
121. T. Honda, T. Yasuno, T. Oda, N. Sakai, T. Yamaguchi, H. Nagai, 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 (2012.7.24).
 122. T. Onuma, N. Sakai, T. Igaki, T. Yamaguchi, A. A. Yamaguchi, 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 (2011.8).
 123. T. Yamaguchi, T. Araki, T. Honda, E. Yoon, Y. Nanishi: “Growths of InN/InGaN Periodic Structure and Thick InGaN film using droplet elimination process by radical-beam irradiation”, The 28th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2011), San Diego, California, USA.
 124. Y. Sugiura, D. Tajimi, R. Amiya, T. Yamaguchi, 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 (2012.8.26).
 125. T. Honda, T. Yamaguchi, N. Sakai, S. Fujioka, 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 (2012.10.15).
 126. R. Amiya, T. Yamaguchi, D. Tajimi, M. Hayashi, Y. Sugiura, T. Honda, T. Araki, 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 (2012.10.18).
 127. T. Onuma, S. Fujioka, F. Tomori, T. Yamaguchi, T. Honda: “Electron-beam Incident-angle-resolved Cathodoluminescence Studies on Bulk ZnO Crystals”, 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan (2012.10.30).
 128. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato, 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 (2012.10.30).
 129. Y. Sugiura, R. Amiya, D. Tajimi, T. Onuma, T. Yamaguchi, 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 (2012.10.30).
 130. D. Tajimi, M. Hayashi, Y. Sugiura, T. Onuma, 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 (2012.10.30).
 131. R. Amiya, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, J. Sakaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, 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 (2012.10.30).
 132. H. Nagai, S. Takano, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Onuma, 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 (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan (2012.10.30).
 133. 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

Technology (ISAT), Hachioji, Tokyo, Japan (2012.10.30).

134. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Fabrication of Ga₂O₃ films by molecular precursor method”, Materials Research Society 2012 Fall Meeting (MRS 2012F), Boston, MA, USA (2012.11.28).
135. N. Sakai, T. Onuma, A. A. Yamaguchi, T. Honda: “Surface recombination in polar and nonpolar GaN surfaces”, 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2011), Toba, Mie, Japan (2011.5).
136. Y. Sugiura, T. Oda, S. Obata, Y. Yoshihara, T. Onuma, T. Honda: “ZnO growth for transparent electrodes by compound-source MBE”, 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2011), Toba, Mie, Japan (2011.5).
137. M. Hayashi, T. Goto, T. Igaki, J. Sugawara, R. Yonezawa, Y. Sugiura, 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 (2011.5).
138. T. Honda, N. Sakai, S. Komiyama, M. Hayashi, 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 (2011.7.13).
139. T. Honda, T. Igaki, T. Yamaguchi, Y. Kumagai, 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 (2011.8).
140. R. Amiya, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, 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 (2011.11).
141. T. Oda, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yasuno, T. Yamaguchi, M. Sato, 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 (2011.11).
142. T. Honda: “XPS spectra of c-face GaN and ZnO crystals”, The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10), BUCT, Beijing, China (2011.11).
143. Y. Sugiura, T. Oda, T. Onuma, T. Yamaguchi, 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 (2011.12).
144. M. Hayashi, T. Goto, T. Yamaguchi, T. Igaki, T. Honda: “Low temperature of GaN on psudo (111)Al substrates by RF-MBE”, Materials Research Society 2011 Fall Meeting (MRS 2011F), Boston, MA, USA (2011.12).

<1-3> *1-3

1. T. Okada, H. Anzai and T. Sakamoto: “FABRICATION OF STACKED OLED USING ELECTRO-SPRAY DEPOSITION”, The 11th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University, Japan (2012.10). P-C33-I
2. 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, Kogakuin University, Japan (2012.10). P-C34-I
3. T. Okada, Y. Anzai and T. Sakamoto: “Fabrication of Stacked OLED using Electro-Spray Deposition”,

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2012), Tokyo, Japan (2012.6). P-2

- H. Anzai, Y. Watanabe and T. Sakamoto: “Fabrication of Organic Electroluminescence Devices by Means of Electropray Deposition”, 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2011), 44yoto, Japan (2011.8). 27P-11-41

<2-1> *2-1

- Toshiharu Sato, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Influence of heating in the air on thermoelectric properties of BiCuSeO”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, (2015.11).
- Mizuki Segawa, Toshiharu Sato, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “An Attempt to Improve Thermoelectric Properties of Aurivillius Phase Bi-V-O”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, (2015.11).
- Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Effect of Element Substitution at V site on Thermoelectric Properties of Aurivillius Phase Bi₂VO_{5.5}”, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT2015), (2015.6).
- Toshiharu Sato, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Thermoelectric properties and thermal stability of BiCuSeO”, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT2015) (2015.6).
- Mizuki Segawa, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Influence of Cooling Conditions of Crystal Growth on Thermoelectric Properties of Aurivillius Phase Bi-V-O”, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT2015) (2015.6).
- Toshiharu SATO, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Fabrication and Thermoelectric Properties of BiCuSeO”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education – New Frontiers in Advanced Engineering – (2014.11).
- Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Fine Bi Wires Prepared by the Glass Coated Melt Spinning Method”, 6th Forum on New Materials (CIMTEC 2014) (2014.6).
- Masahiro Takahashi, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Preparation of Mg₂Si Film by Friction Film Forming Method”, 6th Forum on New Materials (CIMTEC 2014) (2014.6).
- Toshiharu Sato, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Fabrication and Thermoelectric Properties of Te Substituted BiCuSeO”, 6th Forum on New Materials (CIMTEC 2014) (2014.6).
- 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) (2013.7).
- Takuma Kurishima, Takayoshi Yagasaki and Hitoshi Kohri: “Synthesis and Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special) (2012.10).
- 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) (2012.10).
- Takuma Kurishima, Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Synthesis and Electrical Properties of Tungsten Silicide”, IUMRS-ICEM2012 (2012.9).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

14. 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) (2012.6).
15. Hitoshi Kohri and Takayoshi Yagasaki: “Thermoelectric Generating Properties of Aurivillius Compounds”, The 4th International Conference, Smart Materials, Structures and Systems (CIMTEC2012) (2012.6).

<3-1>

1. S. Ono, K. Machida, H. Asoh, H. Hashimoto and M. Fukuhara: “Anodic oxide films formed on Ti–Ni–Si amorphous alloy”, Porus Semiconductors – Science and Technology (PSST2016), Tarragona (2016.3.8). *** 3-1**
2. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: “Single Phase α -Alumina Nanoporous Membranes with Tunable Pore Diameters”, Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Ceramics Meeting 2016, Hong Kong (2016.1.25).
3. H. Asoh and S. Ono: “Ordered nanoporous alumina membrane with high chemical resistance prepared by anodizing and heat treatment”, Twenty Fourth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM24), Osaka (2015.12.20). Abstract No.OIX-1-3, p.66
4. S. Ono and H. Asoh: “Inhomogeneity of Barrier Layer Inducing Irregularity of Porous Anodic Oxide Film on Aluminum”, 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.14). Abstract No.746
5. H. Asoh, T. Masuda and S. Ono: “Nanoporous α -Alumina Membranes with Pore Diameters Tunable over Wide Range of 30–350 nm”, 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.14). Abstract No.757
6. A. Kurihara, H. Asoh and S. Ono: “Opaque White Anodic Oxide Film Formed on Aluminum”, 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.13). Abstract No.1921, Poster
7. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Effect of alloying elements Al and Ca on corrosion resistance of plasma anodized Mg alloys”, The 2015 International Conference on Advanced Materials Science and Technology (ICAMST), Semarang (2015.10.7). Paper No.MSE104
8. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: “Nanoporous α -Alumina Membrane Prepared by Anodizing and Heat Treatment”, The VII Aluminium Surface Science & Technology Symposium (ASST 2015), Madeira Island (2015.5.19).
9. S. Ono and H. Asoh: “Control of Metal Deposition in Porous Anodic Alumina Film”, The VII Aluminium Surface Science & Technology Symposium (ASST 2015), Madeira Island (2015.5.18). Abstract ID 127
10. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: “Crystallization Process of Anodic Alumina Membrane by Heating”, International Seminar on Surface Science, Passivity and Corrosion of Metals, (Trondheim–Tromsø, Norway (2015.1.18).
11. H. Asoh, T. Masuda and S. Ono: “ α -Alumina Membrane Derived from Anodic Porous Alumina through Heat Treatment”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014), Okinawa, Japan (2014.11.8). Abstracts ID.3B2-05
12. M. Shima, K. Tsutsumi, K. Yazawa, M. Hashimoto, T. Kanazawa, N. Endo, H. Hashiguchi, M. Kadoi, T. Suzuki, H. Onodera, H. Asoh and S. Ono: “Chemical State Analyses of Aluminum, Anions and Residual H₂O in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in a Sulfuric or Oxalic Acid Solution”, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Shimane, Japan (2014.11.6). Abstracts ID.

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

69N-29

13. Anawati, H. Asoh and S. Ono: "Improvement of Corrosion Resistance and Bioactivity of AM60 Magnesium Alloys by Alloying with Ca and Subsequent Anodizing", 19th International Corrosion Congress (19th ICC), Jeju, Korea (2014.11.5). Abstracts p.81
14. A. Kurihara, H. Asoh and S. Ono: "Structure and Corrosion Resistance of Multilayered Anodic Oxide Film Formed on Magnesium", The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering Education (1st IFAEE), Tokyo, Japan (2014.11.2). Abstracts p.64
15. H. Asoh and S. Ono: "Formation of Nanoporous Oxide Film on Stainless Steel by Anodizing in Sulfuric Acid Containing Hydrogen Peroxide", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2014), Lausanne, Switzerland (2014.9.3). Abstracts p.1902
16. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: "Cell Morphology of Anodic Porous Alumina Films", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2014), Lausanne, Switzerland (2014.9.2). Abstracts p.426
17. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono: "Crystallization Process of Anodic Nanoporous Alumina Membrane by Heat Treatment", 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.96
18. M. Shima, K. Tsutsumi, K. Yazawa, M. Hashimoto, T. Kanazawa, N. Endo, H. Hashiguchi, T. Suzuki, H. Onodera, H. Asoh and S. Ono: "Chemical State Analyses of Anodic Oxide Films on Aluminum in a Sulfuric Acid and Oxalic Acid Solution before and after Sealing", 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.91
19. K. Tsutsumi, M. Shima, K. Yazawa, M. Hashimoto, T. Kanazawa, N. Endo, H. Hashiguchi, H. Onodera, T. Suzuki, H. Asoh and S. Ono: "Nano-structural Analysis of Anodic Oxide Film on Aluminum before and after a Sealing Treatment in Boiling Water", 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.90
20. Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh and S. Ono: "Compositions and Corrosion Behavior of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on AZ31B Mg Alloy Produced with Phosphate - Silicate Mixture Electrolyte", 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.83
21. Anawati, H. Asoh and S. Ono: "Effect of Ca on Corrosion Resistance and Bioactivity of Anodic Oxide Film Formed on Mg-6Al and Mg-6Al-1Zn Alloys", 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.4). Abstracts p.49
22. S. Ono and H. Asoh: "Effect of Nanotopography of Aluminum Surface and Crystal Orientation on Pore Initiation of Anodic Porous Alumina", 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niagara Falls, Canada (2014.4.28). Program & Book of Abstracts p.132
23. 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 (2013.6.25). Summaries of conference proceedings P.10
24. 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 (2012.11.8). Abstract ID PA-18 ***3-1**
25. 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,

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Taiwan (2012.11.8). Abstract ID PA-17
26. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-15-II
 27. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-14-II
 28. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-11-II
 29. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-20-I *** 3-1**
 30. 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 (2012.10.11). ECS Digital library Abstract No.234
 31. 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 (2012.10.8). ECS Digital library Abstract No.221
 32. 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 (2012.10.8). ECS Digital library Abstract No.220
 33. 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 (2012.9.12).
 34. 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 (2012.5.30).
 35. 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 (2012.5.30).
 36. 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 (2012.5.30). *** 3-1**
 37. 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 (2011.11.16-19).
 38. 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 (2011.11.16-19).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

39. S. Ono and H. Asoh: “Biocompatibility of Magnesium Controlled by Surface Structuring”, 220th Meeting of the Electrochemical Society, Boston, USA (2011.10.9–14). Abstracts No.1801
40. 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 (2011.10.9–14). Abstracts No.51
41. 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 (2011.9.11–16). Abstracts No.Ise112316
42. 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 (2011.9.11–16). Abstracts No.Ise112315
43. 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, 2011.9.11–16). Abstracts No.Ise111364
44. 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 (2011.4.10–14). Abstracts No.POR_12

<3-2> *3-2

1. Yuki Ota, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita and Toshinori Okura: “Synthesis and Evaluation of Ionic Conductivity of Alkaline-Doped Narpsio Glass-Ceramics”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), Honolulu (2015.12).
2. Yoshiko Takahashi, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Synthesis of H⁺-Conductive Narpsio Glass-Ceramics”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), Honolulu (2015.12).
3. Naoya Yoshida, Yuji Nakamura and Toshinori Okura: “Preparation of Photocatalytic Thin Films of Tricalcium Phosphate by Doping Ti(IV) and Zn(II) Ions”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), Honolulu (2015.12).
4. Yuki Ota, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita and Toshinori Okura: “Evaluation of Ionic Conductivity of Narpsio Glass-Ceramics with Mixed Alkaline Carriers”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo (2015.11).
5. Yuki Okutomi, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Effects of Viscosity and Polar Interaction of Liquid on Dynamic Hydrophobicity of Self-Assembled Monolayer Surface”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo (2015.11).
6. Yoshiko Takahashi, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita and Toshinori Okura: “Carrier Ion Exchange Behavior of Narpsio Solid Electrolytes: Effects of Frame Substitution”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), Tokyo (2015.11).
7. Yuki Ota, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita and Toshinori Okura: “Synthesis of Li⁻ or K⁻-doped Narpsio glass-ceramics”, 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids (Crystallization 2015), Nagaoka (2015.10).
8. Kenta Machida, Hidetaka Asoh, Naoya Yoshida, Toshinori Okura and Sachiko Ono: “Evaluation of

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Dynamic Hydrophobicity of Nanoporous Silicon Surfaces Prepared by Metal-Assisted Chemical Etching”, The 228th Electrochemical Society Meeting, Phoenix (2015.10).
9. Naohiro Horiuchi, *Kaede Ryu, Naoya Yoshida, Toshinori Okura and Kimihiro Yamashita: “Sodium Ion Conducting Ceramics with Na₅YSi₄O₁₂-Type Structure Synthesized by a Polymerized Complex Method”, 20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20), Keystone (2015.6).
 10. Toshinori Okura, Naoya Yoshida and Kimihiro Yamashita: “Synthesis and Na⁺ Conduction Properties of Rare Earth-Free NASICON-Type Solid Electrolyte”, 20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20), Keystone (2015.6).
 11. Toshinori Okura: “Effects of Microstructure on Conductivity of Narpsio Glass-Ceramics”, The Energy, Materials, and Nanotechnology Ceramics Meeting 2015, Orlando (2015.1).
 12. Yuji Nakamura, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Preparation and Characterization of Photocatalytic Thin Films of Zn-Doped Calcium Phosphate”, AVS 61st International Symposium & Exhibition, Baltimore (2014.11).
 13. Naoya Yoshida, Naoto Masuda, Masato Yamada and Toshinori Okura: “Wettability of MgO-P₂O₅ Glasses: Relation between Bulk and Surface Properties”, AVS 61st International Symposium & Exhibition, Baltimore (2014.11).
 14. Yuki Okutomi, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Control of Dynamic Hydrophobicity on Self-Assembled Monolayer Surface”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 15. Naoya Yoshida, *Naoto Masuda, *Masato Yamada and Toshinori Okura: “Wettability of MgO-P₂O₅ Glass Surfaces”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 16. Yuki Ota, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Synthesis of Alkali Ion-Exchange Narpsio Glass-Electrolyte”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 17. Keisuke Matsubara, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Preparation and Luminescence Properties of Eu³⁺-Dy³⁺ Codoped Narpsio Glass-Ceramics”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 18. Kazuto Fukasawa, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Evaluation of Dynamic Wettability on 2D Inverse Opal Structure”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 19. Yoshiko Takahashi, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Preparation of Novel Narpsio Solid Electrolyte by Changing Carrier-Ion with Proton”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 20. Chiaki Yokoyama, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Synthesis of Rare Earth-Free NASICON-Type Solid Electrolyte”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 21. Yuji Nakamura, Naoya Yoshida and Toshinori Okura: “Preparation and Photocatalytic Activity of Thin Film of Zn-Doped Calcium Phosphate”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).
 22. Toshinori Okura and Naoya Yoshida: “New Superionic Conductor Narpsio Glass-Ceramics: Crystallization Kinetics and Conduction Properties”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo (2014.11).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

23. Toshinori Okura: “New Superionic Conducting Glass–Ceramics of Silicophosphates”, 2014 Energy Materials Nanotechnology (EMN) Summer Meeting, Cancun (2014.6).
24. Toshinori Okura, Ryo Kadokura, Kunio Watanabe, Keiji Awata, Akio Ishida and Naoya Yoshida: “Immobilization of Simulated High Level Radioactive Waste using Phosphate Glass Anomaly”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), Rennes (2013.10).
25. Naoya Yoshida, Masato Yamada, Naoto Masuda, Naoya Yokokawa and Toshinori Okura: “Relation between Bulk and Surface Properties of MgO–P₂O₅ Glass”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), Rennes (2013.10).
26. Hiroki Koizumi, Kousuke Nozaki, Akiko Nagai, Kimihiro Yamashita and Toshinori Okura: “The Effect of Electrical Polarization on the Bacterial Adhesion to the Dental Glass–Ceramics”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), Rennes (2013.10).
27. Ryo Kadokura, Naoya Yoshida, Kunio Watanabe, Keiji Awata, Akio Ishida and Toshinori Okura: “Adsorption and Vitrification of Iodine, Cesium, and Strontium with Magnesium Compounds”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), Rennes (2013.10).
28. 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 (2013.6).
29. 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, Tokyo (2013.2–3).
30. 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 (2012.8).
31. 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 (2011.12).
32. Toshinori Okura: “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 (2011.10).
33. 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 (2011.7).
34. 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 (2011.7).

<3-3>

1. S. Ono, K. Machida, H. Asoh, H. Hashimoto and M. Fukuhara: “Anodic oxide films formed on Ti–Ni–Si amorphous alloy”, Porus Semiconductors – Science and Technology (PSST2016), Tarragona (2016.3.8)
2. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: “Single Phase α -Alumina Nanoporous Membranes with Tunable

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Pore Diameters”, Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Ceramics Meeting 2016, Hong Kong (2016.1.25).
3. H. Asoh and S. Ono: “Ordered nanoporous alumina membrane with high chemical resistance prepared by anodizing and heat treatment”, Twenty Fourth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM24), Osaka (2015.12.20). Abstract No.OIX-1-3, p.66
 4. S. Ono and H. Asoh: “Inhomogeneity of Barrier Layer Inducing Irregularity of Porous Anodic Oxide Film on Aluminum”, 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.14). Abstract No.746 *3-3
 5. H. Asoh, T. Masuda and S. Ono: “Nanoporous α -Alumina Membranes with Pore Diameters Tunable over Wide Range of 30-350 nm”, 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.14). Abstract No.757
 6. A. Kurihara, H. Asoh and S. Ono: “Opaque White Anodic Oxide Film Formed on Aluminum”, 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.13). Abstract No.1921, Poster
 7. K. Machida N. Yoshida, T. Okura and S. Ono: “Evaluation of dynamic hydrophobicity of nanoporous silicon surfaces prepared by metal-assisted chemical etching”, 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.13).
 8. D. Ito, H. Asoh and S. Ono: “Effect of Etchant Composition on Surface Morphology of GaAs during Anisotropic”, Chemical Etching 228th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix (2015.10.13).
 9. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Effect of alloying elements Al and Ca on corrosion resistance of plasma anodized Mg alloys”, The 2015 International Conference on Advanced Materials Science and Technology (ICAMST), Semarang (2015.10.7). Paper No.MSE104
 10. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: “Nanoporous α -Alumina Membrane Prepared by Anodizing and Heat Treatment”, The VII Aluminium Surface Science & Technology Symposium (ASST 2015), Madeira Island (2015.5.19).
 11. S. Ono and H. Asoh: “Control of Metal Deposition in Porous Anodic Alumina Film”, The VII Aluminium Surface Science & Technology Symposium (ASST 2015), Madeira Island (2015.5.18). Abstract ID 127
 12. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: “Crystallization Process of Anodic Alumina Membrane by Heating”, International Seminar on Surface Science, Passivity and Corrosion of Metals, (Trondheim-Tromsø, Norway (2015.1.18).
 13. S. Ono and H. Asoh: “Fabrication of High-Aspect-Ratio Nanostructure of Semiconductor by Wet Etching Using Sphere Photolithography”, The 13th International Symposium on Advanced Technology (ISAT 13), Danang, Vietnam (2014.11.14). Proceedings p.1-2
 14. H. Asoh, T. Masuda and S. Ono: “ α -Alumina Membrane Derived from Anodic Porous Alumina through Heat Treatment”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014), Okinawa, Japan (2014.11.8). Abstracts ID.3B2-05
 15. Y. Suzuki, H. Asoh and S. Ono: “Fabrication of Ordered Microstructure on III-V Semiconductor by Metal-Assisted Chemical Etching”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014), Okinawa, Japan (2014.11.6). Abstracts ID.P-012
 16. S. Ono and H. Asoh: “Nano/Micro-Structuring of III-V Semiconductors by Wet Etching and their Application”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014), Okinawa, Japan (2014.11.6). Abstracts ID.P-011
 17. D. Ito, H. Asoh and S. Ono: “Fabrication of High-Aspect-Ratio GaAs Nanowires by Anodic Etching and Their Electron Emission Property”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro &

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Nanosystem Technologies (EMNT 2014) , Okinawa, Japan (2014.11.6). Abstracts ID.1B2-11
18. M. Shima, K. Tsutsumi, K. Yazawa, M. Hashimoto, T. Kanazawa, N. Endo, H. Hashiguchi, M. Kadoi, T. Suzuki, H. Onodera, H. Asoh and S. Ono: “Chemical State Analyses of Aluminum, Anions and Residual H₂O in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in a Sulfuric or Oxalic Acid Solution”, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Shimane, Japan (2014.11.6). Abstracts ID. 69N-29
 19. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Improvement of Corrosion Resistance and Bioactivity of AM60 Magnesium Alloys by Alloying with Ca and Subsequent Anodizing”, 19th International Corrosion Congress (19th ICC), Jeju, Korea (2014.11.5). Abstracts p.81
 20. D. Ito, H. Asoh and S. Ono, “Fabrication of High-Aspect-Ratio GaAs Nanowires by Anodic Etching and Their Electron Emission Property”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering Education (1st IFAEE), Tokyo, Japan (2014.11.2). Abstracts p.70
 21. A. Kurihara, H. Asoh and S. Ono: “Structure and Corrosion Resistance of Multilayered Anodic Oxide Film Formed on Magnesium”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering Education (1st IFAEE), Tokyo, Japan (2014.11.2). Abstracts p.64
 22. S. Ono: “Seeing is Believing: Nanostructure of Anodic Alumina Film”, 15th Technical Symposium of the International Hard Anodizing Association (IHAA 2014), New York, USA (2014.9.25). Abstracts p.3 *3-3
 23. H. Asoh and S. Ono: “Formation of Nanoporous Oxide Film on Stainless Steel by Anodizing in Sulfuric Acid Containing Hydrogen Peroxide”, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2014), Lausanne, Switzerland (2014.9.3). Abstracts p.1902
 24. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh: “Cell Morphology of Anodic Porous Alumina Films”, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2014), Lausanne, Switzerland (2014.9.2). Abstracts p.426
 25. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono: “Crystallization Process of Anodic Nanoporous Alumina Membrane by Heat Treatment”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.96
 26. M. Shima, K. Tsutsumi, K. Yazawa, M. Hashimoto, T. Kanazawa, N. Endo, H. Hashiguchi, T. Suzuki, H. Onodera, H. Asoh and S. Ono: “Chemical State Analyses of Anodic Oxide Films on Aluminum in a Sulfuric Acid and Oxalic Acid Solution before and after Sealing”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.91
 27. K. Tsutsumi, M. Shima, K. Yazawa, M. Hashimoto, T. Kanazawa, N. Endo, H. Hashiguchi, H. Onodera, T. Suzuki, H. Asoh and S. Ono: “Nano-structural Analysis of Anodic Oxide Film on Aluminum before and after a Sealing Treatment in Boiling Water”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.90
 28. Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh and S. Ono: “Compositions and Corrosion Behavior of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on AZ31B Mg Alloy Produced with Phosphate - Silicate Mixture Electrolyte”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.5). Abstracts p.83
 29. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Effect of Ca on Corrosion Resistance and Bioactivity of Anodic Oxide Film Formed on Mg-6Al and Mg-6Al-1Zn Alloys”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.4). Abstracts p.49
 30. S. Ono, K. Sugawara, S. Kotaka and H. Asoh: “Growth Mechanism of Self-Ordered Porous Anodic

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Films on III–V Semiconductors”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Sapporo, Japan (2014.6.4). Abstracts p.29
31. S. Ono: “Recent Advances in Sealing of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum”, 9th International Materials Technology Conference and Exhibition (IMTCE2014), Kuala Lumpur, Malaysia (2014.5.14).
 32. S. Ono and H. Asoh: “Effect of Nanotopography of Aluminum Surface and Crystal Orientation on Pore Initiation of Anodic Porous Alumina”, 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niagara Falls, Canada (2014.4.28). Program & Book of Abstracts p.132
 33. S. Ono and H. Asoh: “Nano/Micropatterning of Semiconductor Substrates by Anisotropic Chemical Etching and Anodic Etching Combined with Sphere Photolithography”, The International Conference on Small Science (ICSS 2013), Las Vegas, USA (2013.12.17). Program & Abstracts p.146–147
 34. H. Asoh and S. Ono: “Micro- and Nanofabrication of III–V Semiconductors by Anodic Etching and Anisotropic Chemical Etching”, The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), Busan, Korea (2013.11.19). Abstracts p.85
 35. K. Sugawara, H. Asoh and S. Ono: “Self-Ordered Porous Anodic Oxide Film Formed on III–V Semiconductor”, 12th International Symposium on Advanced Technology (ISAT–12th), Tainan, Taiwan (2013.11.14). Abstracts p.27–28
 36. S. Ono, K. Sugawara and H. Asoh: “Porous Anodic Oxide Films Grown on Compound Semiconductor”, 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, USA (2013.10.30). ECS Digital library Abstract No.1829
 37. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono: “Structure and Property Changes of Anodic Alumina Membrane During Crystallization by Heat Treatment”, 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, USA (2013.10.30). ECS Digital library Abstract No.133
 38. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Effect of Alloying Element Ca and Anodization on Corrosion Resistance and Bioactivity of AZ61 Alloy”, 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, USA (2013.10.30). ECS Digital library Abstract No.1843
 39. M. Fujita, H. Tanaka, H. Muramatsu, S. Ono and H. Asoh: “Corrosion Resistance Improvement Technology of Anodic Oxide Films on Aluminum Alloy that Uses a Lithium Hydroxide Solution”, 19th Small Engine Technology Conference (SETC 2013), Taipei, Taiwan (2013.10.8). Paper No.(JSAE/SAE) 20139049 / 2013–32–9049
 40. S. Ono, S. Kotaka, K. Sugawara and H. Asoh: “Self-Ordered Porous Anodic Oxide Film on GaAs”, 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2013), Santiago de Quere´taro, Mexico (2013.9.9).
 41. 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 (2013.6.25). Summaries of conference proceedings P.10
 42. S. Ono and H. Asoh: “High-Aspect-Ratio Nanostructures of Semiconductors Fabricated by Chemical and Electrochemical Etchings”, 5th Meeting of Electrochemistry in Nanoscience (ElecNano5), Bordeaux, France (2013.5.17). Program No. OC13
 43. S. Ono, S. Kotaka and H. Asoh: “Fabrication and Structure Modulation of High-Aspect-Ratio Porous GaAs through Anisotropic Chemical Etching, Anodic Etching, and Anodic Oxidation”, The Joint Symposium of 4th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, Miyagi, Japan (2013.3.8).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

44. 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 (2012.11.8). Abstract ID PA-18 *3-3
45. 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 (2012.11.8). Abstract ID PA-17
46. H. Asoh and S. Ono: “Natural Lithography of Semiconductor Surface Using Anodic Etching, Anisotropic Chemical Etching and Metal-Assisted Chemical Etching”, 2012 International Symposium on Nano Science and Technology, Tainan, Taiwan (2012.11.8). Abstract ID PA-8
47. H. Asoh and S. Ono: “Sub-100 nm Silicon Nanoholes Formed by Metal-Assisted Chemical Etching”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Tokyo, Japan (2012.10.30). Abstracts No.ECEC3-5
48. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-15-II
49. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-14-II
50. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-11-II
51. 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 (2012.10.30). Abstracts No.P-B3-20-I *3-3
52. 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 (2012.10.11). ECS Digital library Abstract No.234
53. 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 (2012.10.8). ECS Digital library Abstract No.221
54. 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 (2012.10.8). ECS Digital library Abstract No.220
55. 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 (2012.9.12). *3-3
56. S. Ono, S. Kotaka and H. Asoh: “Nano-Fabrication of Semiconductor Surface Using Anodic Etching, Anisotropic Chemical Etching and Anodic Oxidation”, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2012), Prague, Czech Republic (2012.8.22).
57. 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

Aluminium Surface Science & Technology (ASST 2012), Sorrento, Italy (2012.5.30).

58. 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 (2012.5.30).
59. 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 (2012.5.30).
***3-3**
60. S. Ono, S. Kotaka, J. Iwata, K. Fujihara and H. Asoh: “High-Aspect-Ratio Nanostructures of Pore and Pillar Arrays of Semiconductors Fabricated by Wet Etching Using Sphere Photolithography”, Porous Semiconductors-Science and Technology (PSST-2012), Malaga, Spain (2012.3.29).
61. 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 (2011.11.16-19).
62. 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 (2011.11.16-19).
63. S. Ono and H. Asoh: “Biocompatibility of Magnesium Controlled by Surface Structuring”, 220th Meeting of the Electrochemical Society, Boston, USA (2011.10.9-14). Abstracts No.1801
64. 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 (2011.10.9-14). Abstracts No.51 ***3-3**
65. 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 (2011.9.11-16). Abstracts No.Ise112316
66. 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 (2011.9.11-16). Abstracts No.Ise112315
67. 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, 2011.9.11-16). Abstracts No.Ise111364 ***3-3**
68. 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 (2011.4.10-14). Abstracts No.POR_12 ***3-3**

<3-4> *3-4

1. Hidetoshi Nagamoto: “Enhanced Performance of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ Air Electrodes by Phase Decomposition”, Proceedings of 65th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Lausanne, Switzerland (2014). s04-165

<4-1> *4-1

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

1. T. Tsuchiya, I. Takano: “Efficiency Improvement of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ Solar Cells Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, AVS 62ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION, USA (2015.10.20).
2. T. Souma, I. Takano: “Optical-function properties of $\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}$ thin films by reactive magnetron sputtering”, AVS 62ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION, USA (2015.10.20).
3. T. Inoue, I. Takano: “Resistance control of metal doped DLC films prepared by N_2^+ ion beam assistance”, AVS 62ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION, USA (2015.10.20).
4. T. Souma, I. Takano: “Characteristics of tantalum oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering”, THE THIRTEENTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SPUTTERING & PLASMA PROCESS, Kyoto (2015.7.9).
5. T. Inoue, I. Takano: “Mechanical and electrical characteristics of metal doped DLC films prepared by N_2^+ ion beam assisted deposition”, THE THIRTEENTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SPUTTERING & PLASMA PROCESS, Kyoto (2015.7.9).
6. T. Tsuchiya, I. Takano: “The NiO Layer Effect of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ Solar Cells Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, THE THIRTEENTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SPUTTERING & PLASMA PROCESS, Kyoto (2015.7.8).
7. T. Tsuchiya, I. Takano: “Dependence on an O_2 Gas Flow Rate of NiO Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, AVS 61st international symposium & exhibition, Baltimore, Maryland, Baltimore convention center, USA (2014.11.11). SS-TuP14
8. R. Tan, I. Takano: “Properties of Cu/Ti Thin Films on the Biodegradable Resin Irradiated by an Ar+ Ion Beam”, AVS 61st international symposium & exhibition, Baltimore, Maryland, Baltimore convention center, USA (2014.11.11). SS-TuP15
9. Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: “Template layer for c-axis oriented ZnO thin films by using a molecular precursor solution”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.2).
10. Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Lu Li, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Fabrication and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ thin-film cathode for lithium ion batteries”, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.2).
11. Hiroki Nagai, Shohei Mita, Tohru Honda, Ichiro Takano and Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper metal thin films by the molecular precursor solution”, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka (2014.8.25).
12. Hiroki Nagai, Binggong Yan, Xuan Zhao, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, and Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper-doped $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films using the molecular precursor method”, 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), Singapore (2014.8.7).
13. Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Shohei Mita, Tomohiro Yamaguchi, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Fabrication of copper thin films using the solution based method”, Third International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE2014), Honolulu, USA (2014.7.2).
14. Hiroki Nagai, Yoshiyuki Inaoka, Takashi Shibukawa, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato: “Conductivity of transparent ZnO thin film fabricated using molecular precursor method”, The 2013 International Symposium on Nano Science and Technology (2013ISNST), Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan, (2013.11.15).
15. Takumi Nakajima, Ichiro Takano: “Photo-functional Property of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{Cu}_2\text{O}$ Thin

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Films by Reactive Magnetron Sputtering”, AVS 60th International Symposium & Exhibition, Long Beach Convention Center, Long Beach, California (2013.10.29).
16. Ryosuke Tan, Ichiro Takano: “Properties of metal coating films on the biodegradable resin irradiated by ion beam”, AVS 60th International Symposium & Exhibition, Long Beach Convention Center, Long Beach, California (2013.10.29).
 17. 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).
 18. 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).
 19. Takumi Nakajima, Ichiro Takano: “Optical-function properties of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ thin films by reactive magnetron sputtering”, AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, FLORIDA (2012.10.30).
 20. Hayato Nishi, Ichiro Takano: “Tribological Properties in Vacuum of DLC Thin Films Prepared by N_2^+ Ion Beam Assisted Deposition”, AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, FLORIDA (2012.10.30).
 21. Akiko Toyoda, Ichiro Takano: “The influence of the magnetic field on the photo-functional property of $\text{TiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$ thin films prepared by sputtering”, AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, FLORIDA (2012.10.30).
 22. Yuki Suzuki, Ichiro Takano: “Photovoltaic Property of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, AVS 59TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION TAMPA CONVENTION CENTER, TAMPA, FLORIDA (2012.10.30).
 23. 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).
 24. Hiroki Nagai, Soichiro Takano, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Takeyoshi Onuma, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Structure and optical properties of transparent $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ thin films fabricated by the molecular precursor method”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT–Special), Kogakuin University Hachioji Campus (2012.10.30).
 25. Hiromu Suzuki, Ibrahim Sarmad, Haider Shukur, Ichiro Takano: “Influence of Crystal Structure for Electrochromism of WO_3 Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT–Special), Kogakuin University Hachioji Campus (2012.10.30).
 26. 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).
 27. 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).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

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, USA (2012.5.14).
29. 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).
30. 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).
31. 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).
32. 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).
33. 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).
34. 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).
35. 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).
36. 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).
37. Hiromu Suzuki, Haider A. Shukur, Sarmad H.Ibrahim, Mitsunobu Sato, Ichiro Takano: “Influence of Crystal Structure for Electrochromism of WO₃ Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, AVS 58TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION, NASHVILLE CONVENTION CENTER・NASHVILLE, TENNESSEE (2011.11.1).
38. 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).
39. 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).
40. 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).
41. H. Nagai, T. Suzuki, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Transparent solar cell chemically

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

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).

<4-2> *4-2

1. Arashi Oomukai, Takayoshi Yagasaki, Hitoshi KOHRI and Ichiro Takano:”, Decomposition and recovery technology of multi function type PCB with substrate a biodegradable resin”, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), 14th, p.129-130 (2015.11.2).
2. 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), 11th, p.127-128 (2012.10.30).
3. 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), 11th, p.365 (2012.10.30).
4. 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), 11th, p.363 (2012.10.30).
5. 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), 11th, p.364 (2012.10.30).
6. 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), (2012.9.26)

<4-3> *4-3

1. S. Tomonaga, D. Kato, M. Baba, and N. Baba: “An Alternative Image Alignment Method Based on Reconstructed Cross-section Image Correlations”, Microscopy and Microanalysis 2013 Meeting, Indiana Convention Center (2013.8.4-8).

II. 国内会議（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。*は研究成果に関連する番号を示し小課題番号< >の右側に付記されている場合は全てに対応する）

<1-1> *1-1

1. 後藤 良介, 澁木 勇人, 田沼 圭亮, 畠山 匠, 永井 裕己, 山口 智広, 佐藤 光史, 本田 徹: “分子プレカーサー水溶液を用いたミスト CVD 法による ZnO 薄膜製作”, 応用物理学会 第 62 回春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス (2015.3.14).
2. Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Fabrication of the transparent and c-axis oriented ZnO thin film by molecular precursor method”, 第 33 回電子材料シンポジウム(EMS33), ラフォーレ修善寺 (2014.7.10).
3. 尾沼猛儀, 安野泰平, 高野宗一郎, 後藤良介, 藤岡秀平, 畠山 匠, 原 広樹, 望月千尋, 永井裕己, 山口智広, 佐藤光史, 本田 徹: ”分子プレカーサー法を用いたIn添加 ZnO 薄膜製作検討”, 応用物理学会 第 61 回春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス(2014.3.17).
4. 瀬川大司, 永井裕己, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一朗, 佐藤光史: “ITO 基板を利用する薄膜リチウム

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

イオン電池形成と薄膜の形状制御効果”, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 長野 (2013.9.4).

5. 高野宗一郎, 永井裕己, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一郎, 佐藤光史: “NASICON 型 AI 含有リン酸塩の透明薄膜形成”, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 長野 (2013.9.4).
6. Hiroki Nagai, Takuya Okada, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “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(EMS32), ラフォーレ琵琶湖 (2013.7.10).
7. Taihei Yasuno, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda: “Characterization of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method”, 第 32 回電子材料シンポジウム(EMS32), ラフォーレ琵琶湖 (2013.7.10).
8. 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).
9. 永井裕己, 高野宗一郎, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一郎, 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).
10. 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).

<1-1-1> *1-1-1

1. 後藤 良介, 澁木 勇人, 田沼 圭亮, 畠山 匠, 永井 裕己, 山口 智広, 佐藤 光史, 本田 徹: “分子プレカーサー水溶液を用いたミスト CVD 法による ZnO 薄膜製作”, 応用物理学会 第 62 回春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス (2015.3.14).
2. Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “Fabrication of the transparent and c-axis oriented ZnO thin film by molecular precursor method”, 第 33 回電子材料シンポジウム(EMS33), ラフォーレ修善寺 (2014.7.10).
3. 尾沼猛儀, 安野泰平, 高野宗一郎, 後藤良介, 藤岡秀平, 畠山 匠, 原 広樹, 望月千尋, 永井裕己, 山口智広, 佐藤光史, 本田 徹: “分子プレカーサー法を用いた In 添加 ZnO 薄膜製作検討”, 応用物理学会 第 61 回春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス(2014.3.17).
4. 瀬川大司, 永井裕己, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一郎, 佐藤光史: “ITO 基板を利用する薄膜リチウムイオン電池形成と薄膜の形状制御効果”, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 長野 (2013.9.4).
5. 高野宗一郎, 永井裕己, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一郎, 佐藤光史: “NASICON 型 AI 含有リン酸塩の透明薄膜形成”, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 長野 (2013.9.4).
6. Hiroki Nagai, Takuya Okada, Tohru Honda, Mitsunobu Sato: “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(EMS32), ラフォーレ琵琶湖 (2013.7.10).
7. Taihei Yasuno, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda: “Characterization of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method”, 第 32 回電子材料シンポジウム(EMS32), ラフォーレ琵琶湖 (2013.7.10).
8. 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).
9. 永井裕己, 高野宗一郎, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一郎, 本田徹, 佐藤光史: “分子プレカーサー法に

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

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).

10. 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).

<1-2> *1-2

1. 小林 拓也, 田沼 圭亮, 山口 智広, 尾沼 猛儀, 本田 徹: “(0001) α - Al_2O_3 基板上および(0001)GaN テンプレート上への In_2O_3 膜のミスト CVD 成長”, 2016 年春季応用物理学会 (2016.3.19).
2. 高橋 勇貴, 後藤 良介, 安野 泰平, 尾沼 猛儀, 永井 裕己, 山口 智広, 佐藤 光史, 本田 徹: “分子プレカーサー法を用いた In-Ga-Mg-O 薄膜製作検討”, 2016 年春季応用物理学会(2016.3.19).
3. 高 大地, 尾沼 猛儀, 澁川 貴史, 永井 裕己, 山口 智広, Ja-Soon Jang, 佐藤 光史, 本田 徹: “分子プレカーサー法で製作した銀分散 ZnO 薄膜の光学的特性”, 2016 年春季応用物理学会 (2016.3.19).
4. 尾沼 猛儀, 齋藤 伸吾, 佐々木 公平, 後藤 健, 増井 建和, 山口 智広, 本田 徹, 倉又 朗人, 東脇 正高: “ β - Ga_2O_3 結晶における励起子-LO フォノン相互作用”, 2016 年春季応用物理学会 (2016.3.19).
5. T. Yamaguchi, T. Honda, T. Onuma, T. Sasaki, M. Takahashi, T. Araki, Y. Nanishi: “Epitaxial growth of GaInN by Radio-Frequency Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy”, 第 25 回日本 MRS 年次大会 (2015.12.9).
6. 高大地, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “プラズモンによる青色 LED の高輝度化に向けた研究”, 2nd Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo, Japan (2015.11.2).
7. 鳴谷建人, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “GaInN 系 LED 製作へ向けた結晶成長とデバイスプロセス”, 2nd Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo, Japan (2015.11.2).
8. 磯野大樹, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “情報化社会の快適化に向けた GaN 系デバイス製作に関する研究”, 2nd Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), Tokyo, Japan (2015.11.2).
9. 鳴谷建人, 山口智広, 荒木努, 名西愷之, 尾沼猛儀, 本田 徹: “ICP-RIE による GaN, GaInN, InN エッチングと GaInN 系 LED 製作への応用”, 第 4 回結晶工学未来塾 (2015.10.29).
10. 尾沼 猛儀, 齋藤 伸吾, 佐々木 公平, 増井 建和, 山口 智広, 本田 徹, 東脇正高: “ β - Ga_2O_3 結晶の(010)面における光学的異方性”, 2015 年秋季応用物理学会 (2015.9.15).
11. 澤田 匡崇, 山口 智広, 佐々木 拓生, 鳴谷 建人, 出来 亮太, 尾沼 猛儀, 本田 徹, 高橋 正光, 名西 愷之: “RF-MBE 法による GaN 上 GaInN 成長におけるその場 X 線逆格子マッピング測定”, 2015 年秋季応用物理学会 (2015.9.14).
12. 高橋 幹夫, 畠山 匠, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹: “ミスト CVD 法により製作した α - $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ の熱的安定性”, 2015 年秋季応用物理学会 (2015.9.13).
13. 齋藤 伸吾, 市田 正夫, 尾沼 猛儀, 佐々木 公平, 倉又 朗人, 関根 徳彦, 笠松 章史, 東脇正高: “ β - Ga_2O_3 単結晶の光学非線形屈折率測定”, 2015 年秋季応用物理学会 (2015.9.13).
14. 後藤 良介, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “分子プレカーサー水溶液を用いたミスト化学気相成長による酸化亜鉛薄膜製作”, 第 38 回光通信研究会, 山梨 (2015.8.9).
15. 高橋 幹夫, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “ミスト CVD 法により製作した α - $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ の熱的安定性”, 第 38 回光通信研究会, 山梨 (2015.8.9).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

16. 鳴谷 建人, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “ICP-RIEによるInNおよびGaN温度依存性エッチング”, 第38回光通信研究会, 山梨 (2015.8.9).
17. 星川 侑也, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “RF-MBE法によるSapphire基板上Al犠牲層の窒化処理によるGaN成長の影響”, 第38回光通信研究会, 山梨 (2015.8.9).
18. 田沼 圭亮, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “ミストCVD法を用いたGa₂O₃成長における成長速度の温度依存性”, 第38回光通信研究会, 山梨 (2015.8.9).
19. 渡邊 悠斗, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “RF-MBE法を用いたSapphire基板上GaN成長”, 第38回光通信研究会, 山梨 (2015.8.9).
20. 澤田 匡崇, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “RF-MBE法によるGaN上GaInN成長におけるその場X線逆格子マッピング測定”, 第38回光通信研究会, 山梨 (2015.8.8).
21. 磯野 大樹, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “AR-XPS法を用いたAlO_x/AlN/GaN構造のバンド構造解析”, 第38回光通信研究会, 山梨 (2015.8.8).
22. 豊満 直樹, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “MOCVD法を用いて成長したGaInN薄膜の欠陥評価”, 第38回光通信研究会, 山梨 (2015.8.8).
23. K. Narutani, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, T. Onuma, and T. Honda: “Inductively coupled plasma reactive ion etching of GaN and InN”, 34th Electronic Materials Symposium, MoriYama, Shiga, Japan (2015.7.16).
24. K. Tanuma, R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda: “Growth condition dependence of Ga-In-O films by mist-CVD”, 34th Electronic Materials Symposium, MoriYama, Shiga, Japan (2015.7.16).
25. 鳴谷建人, 山口智広, 荒木努, 名西愷之, 尾沼猛儀, 本田 徹: “誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチングによるInNエッチング”, 第7回窒化物半導体結晶成長講演会, 宮城 (2015.5.7).
26. 本田 徹, 山口智広, 尾沼 猛儀: “光デバイス用 GaInN 結晶 の XPS 測定評価”, InGaN 光電子デバイス研究会, 熱海 (2015.4.30).
27. 山口智広, 桑立雯, 王科, 角谷正友, 荒木努, 尾沼 猛儀, 本田 徹, 名西愷之: “MBE 成長 InGaN 受光・発光素子の現状と展望”, InGaN 光電子デバイス研究会, 熱海 (2015.4.30).
28. 尾沼猛儀, 山口智広, 本田 徹: “酸化物/窒化物構造の成長プロセスと光物性”, InGaN 光電子デバイス研究会, 熱海 (2015.4.30).
29. 本田 徹, 山口 智広: “窒化ガリウム系発光ダイオードにおける「グリーンギャップ」問題“, JAEA 放射光科学シンポジウム 2015 「環境・エネルギー研究開発における放射光科学」, 大型放射光施設 SPring-8 放射光普及棟, 佐用町, 兵庫県 (2015.3.16-17).
30. 尾沼 猛儀, 齋藤 伸吾, 佐々木 公平, 増井 建和, 山口 智広, 本田 徹, 東脇 正高: “β-Ga₂O₃ 結晶の透過と反射スペクトルの偏光依存性”, 第 62 回応用物理学会春季講演会, 東海大学湘南キャンパス, 秦野, 神奈川 (2015.3.11-14).
31. 後藤 良介, 澁木 勇人, 田沼 圭亮, 畠山 匠, 永井 裕己, 山口 智広, 佐藤 光史, 本田 徹: “分子プレカーサー水溶液を用いたミスト CVD 法による ZnO 薄膜製作”, 第 62 回応用物理学会春季講演会, 東海大学湘南キャンパス, 秦野, 神奈川 (2015.3.11-14).
32. 高橋 幹夫, 畠山 匠, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹: “ミスト CVD による α-(AlGa)₂O₃ 混晶成長の基礎検討 - α-Ga₂O₃ と比較した α-Al₂O₃ の成長速度の検討 -”, 第 62 回応用物理学会春季講演会, 東海大学湘南キャンパス, 秦野, 神奈川 (2015.3.11-14).
33. 吉田 邦晃, 藤岡 秀平, 後藤 良介, 永井 裕己, 山口 智広, 佐藤 光史, 本田 徹: “Ga-In-O 薄膜のウェットエッチングプロセス検討”, 第 62 回応用物理学会春季講演会, 東海大学湘南キャンパス,

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 秦野, 神奈川 (2015.3.11-14).
34. 星川 侑也, 大澤 真弥, 松本 雄大, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹: “RF-MBE による窒化サファイア基板上アルミニウム薄膜成長”, 第 62 回応用物理学会春季講演会, 東海大学湘南キャンパス, 秦野, 神奈川 (2015.3.11-14).
 35. 角谷 正友, 豊満 直樹, 王 剣宇, Sang Liwen, 関口 隆史, 山口 智広, 本田 徹: “InGaN 薄膜表面に形成されたピットの CL と不純物の相関”, 第 62 回応用物理学会春季講演会, 東海大学湘南キャンパス, 秦野, 神奈川 (2015.3.11-14).
 36. 渡邊 菜月, 多次見 大樹, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹, 橋本 直樹, 草部 一秀, 王 科, 吉川 明彦: “六方晶 GaN 中に挿入した一分子層 InN の構造完全性による影響”, 第 3 回応用物理学会結晶工学分科会結晶工学未来塾, 学習院大学, 豊島区, 東京 (2014.11.13).
 37. 豊満 直樹, Liwen Sang, Wang Jianyu, 山口 智広, 本田 徹, 角谷 正友: “下地 GaN 層の歪みの異なる GaInN 薄膜表面ピット形成と蛍光特性”, 第 3 回応用物理学会結晶工学分科会結晶工学未来塾, 学習院大学, 豊島区, 東京 (2014.11.13).
 38. 尾沼 猛儀, 山口 智広, 伊藤 雄三, 本田 徹, 佐々木 公平, 増井 建和, 東脇 正高: “Ga₂O₃ 基板の光学特性評価“, ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会第 91 回研究会「酸化物材料の最近の進展」, 京都大学東京オフィス, 品川, 東京 (2014.9.26).
 39. 尾沼 猛儀, 杉浦 洋平, 山口 智広, 本田 徹, 東脇 正高: “AlO_x/AlN ヘテロ構造の発光特性”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 札幌, 北海道 (2014.9.17-20).
 40. 磯野 大樹, 網谷 良介, 杉浦 洋平, 山口 智広, 本田 徹: “n-GaN 結晶の XPS スペクトルにおける内殻準位ピーク非対称性の検討”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 札幌, 北海道 (2014.9.17-20).
 41. 渡邊 悠斗, 大澤 真弥, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹: “疑似 Al 基板上 GaN 薄膜のフォトルミネッセンス評価”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 札幌, 北海道 (2014.9.17-20).
 42. 大澤 真弥, 渡邊 悠斗, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹: “RF-MBE 法を用いた GaN 成長が疑似 Al 基板に与える影響”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 札幌, 北海道 (2014.9.17-20).
 43. 田沼 圭亮, 畠山 匠, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 窪谷 茂幸, 片山 竜二, 松岡 隆志, 本田 徹: “Mist CVD 法を用いて製作した α -Al₂O₃ 基板上 Ga-In-O 薄膜の評価”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 札幌, 北海道 (2014.9.17-20).
 44. 杉浦 洋平, 山口 智広, 本田 徹: “In-situ MBE 法を用いた AlO_x/AlN/GaN ヘテロ構造の製作”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
 45. 後藤 良介, 山口 智広, 本田 徹: “分子プレカーサー法による ZnO 薄膜製作のための熱処理温度の検討”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
 46. 磯野 大樹, 山口 智広, 本田 徹: “n-GaN 結晶の XPS における内部電界強度とピーク非対称性の検討”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
 47. 田沼 圭亮, 山口 智広, 本田 徹: “Mist CVD 法を用いて成長した α -Al₂O₃ 基板上 Ga-In-O 薄膜製作”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
 48. 鳴谷 健人, 山口 智広, 本田 徹: “厚膜 GaInN 成長とホモ接合型青緑 LEDs の製作”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

(2014.8.9-11).

49. 豊満 直樹, 山口 智広, 本田 徹: “GaInN からの蛍光発光と結晶性の相関”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
50. 大澤 真弥, 山口 智広, 本田 徹: “GaN 層のケミカルリフトオフに向けた Al の膜厚検討”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
51. 渡邊 悠斗, 山口 智広, 本田 徹: “疑似 Al 基板上に成長した GaN 薄膜の特性評価”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
52. 藤岡 秀平, 山口 智広, 本田 徹: “GaN 系 MOS-LED を用いた Ga-In-O 近紫外透明電極の評価”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
53. 畠山 匠, 山口 智広, 本田 徹: “Mist CVD を用いた酸化物薄膜成長”, 37th International Symposium on Optical communications, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2014.8.9-11).
54. 大澤 真弥, 渡邊 悠斗, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹: “RF-MBE 法を用いた膜厚の異なる Al テンプレート上 GaN 成長”, 第 6 回窒化物半導体結晶成長講演会, 名城大学, 愛知 (2014.7.26).
55. 鳴谷 建人, 山口 智広, Ke Wang, 荒木 努, 名西 懐之, Liwen Sang, 角谷 正友, 藤岡 秀平, 尾沼 猛儀, 本田 徹: “RF-MBE 法による GaInN 厚膜成長と pn ホモ接合型 LED の製作”, 第 6 回窒化物半導体結晶成長講演会, 名城大学, 愛知 (2014.7.26).
56. T. Shibukawa, H. Nagai, I. Takano, T. Honda, M. Sato: “Fabrication of the transparent and c-axis oriented ZnO thin film by molecular precursor method”, The 33rd Electronic Materials Symposium, Laforet Shuzenji, Shizuoka, Japan (2014.7.9-11).
57. S. Fujioka, T. Yasuno, A. Sato, T. Onuma, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Impact of UV transparent Ga-In-O electrode in vertical-type GaN-based metal oxide semiconductor light-emitting diodes”, The 33rd Electronic Materials Symposium, Laforet Shuzenji, Shizuoka, Japan (2014.7.9-11).
58. K. Narutani, T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, L. Sang, M. Sumiya, S. Fujioka, T. Onuma, T. Honda: “Blue-green light emitting diodes using pn-GaInN homojunction type-structure”, The 33rd Electronic Materials Symposium, Laforet Shuzenji, Shizuoka, Japan (2014.7.9-11).
59. K. Tanuma, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Investigation of Ga-In=O films grown on α -Al₂O₃ substrates by mist CVD”, The 33rd Electronic Materials Symposium, Laforet Shuzenji, Shizuoka, Japan (2014.7.9-11).
60. D. Isono, R. Amiya, T. Yamaguchi, T. Honda: “AR-XPS spectra of c⁻, c⁺ and m-plane n-GaN crystals”, The 33rd Electronic Materials Symposium, Laforet Shuzenji, Shizuoka, Japan (2014.7.9-11).
61. N. Watanabe, D. Tajimi, T. Onuma, N. Hashimoto, K. Kusakabe, K. Wang, A. Yoshikawa, T. Yamaguchi, T. Honda: “Impact of perfection on one-monolayer thick InN in hexagonal GaN”, The 33rd Electronic Materials Symposium, Laforet Shuzenji, Shizuoka, Japan (2014.7.9-11).
62. S. Fujioka, T. Yamaguchi, T. Honda: “Fundamental study on surface modification for fabricating the Schottky diode on GaN substrates”, The 36th International Symposium on Optical Communication, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2013.8.10).
63. T. Yasuno, T. Yamaguchi, T. Honda: “Fabrication of Ga-In-O films on (0001)sapphire substrates by molecular precursor method”, The 36th International Symposium on Optical Communication, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2013.8.10).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

64. S. Osawa, T. Yamaguchi, T. Honda: “Growth of GaN using *pseudo* Al templates by RF-MBE”, The 36th International Symposium on Optical Communication, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2013.8.10).
65. R.Amiya, T. Yamaguchi, T. Honda: “Surface Fermi level and band bending differences in GaN crystals with surface modification”, the 36th International Symposium on Optical Communication, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2013.8.10).
66. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda: “GaN grown on α -Ga₂O₃ by RF-MBE”, The 36th International Symposium on Optical Communication, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2013.8.9).
67. Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda: “Growth of crystallized AlO_x thin films on AlN/GaN structures by RF-MBE”, The 36th International Symposium on Optical Communication, Fuji Calm, Fuji-Yoshida, Yamanashi, Japan (2013.8.9).
68. R. Amiya, Y. Sugiura, D. Tajimi, T. Yamaguchi, T. Honda: “Influence of native surface oxide on GaN surface band bending”, 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga (2013.7.11).
69. S. Fujioka, R. Amiya, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Effects of surface modification on emission property of GaN Schottky diodes”, 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga (2013.7.11).
70. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Honda: “RF-MBE growth of GaN films on α -Ga₂O₃/sapphire template”, 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga (2013.7.11).
71. S. Osawa, T. Hatakeyama, D. Tajimi, T. Yamaguchi, T. Honda: “The GaN growth on pseudo aluminum templates by molecular beam epitaxy”, 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga (2013.7.11).
72. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda: “Characterization of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method”, 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga (2013.7.11).
73. S. Osawa, T. Hatakeyama, D. Tajimi, T. Yamaguchi, T. Honda: “The GaN growth on *pseudo* aluminum templates by molecular beam epitaxy”, The 32th Electromaterials Symposium (EMS-32), Laforet Biwako, Shiga (2013.7.11).
74. T. Yasuno, T. Oda, H. Nagai, H. Hara, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda: “Characterization of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method”, The 32th Electromaterials Symposium (EMS-32), Laforet Biwako, Shiga (2013.7.11).
75. Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “RF-MBE growth of AlO_x/AlN/GaN heterostructures”, The 32th Electromaterials Symposium (EMS-32), Laforet Biwako, Shiga (2013.7.10).
76. H. Nagai, T. Okada, T. Honda, M. Sato: “Chemical fabrication of transparent Cu metal thin film for infrared reflective thin film”, The 32th Electromaterials Symposium (EMS-32), Laforet Biwako, Shiga (2013.7.10).
77. R. Amiya, Y. Sugiura, D. Tajimi, T. Yamaguchi, T. Honda: “Influence of native surface oxides on GaN surface band bending”, The 32th Electromaterials Symposium (EMS-32), Laforet Biwako, Shiga (2013.7.10).
78. S. Fujioka, R. Amiya, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda: “Effects of surface modification on emission property of GaN Schottky diodes”, The 32th Electromaterials Symposium (EMS-32), Laforet

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

Biwako, Shiga (2013.7.10).

79. T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Honda: “RF-MBE growth of GaN films on α -Ga₂O₃/sapphire template”, The 32th Electromaterials Symposium (EMS-32), Laforet Biwako, Shiga (2013.7.10).

80. D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, 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 (2013.7.10).

81. Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki: “RF-MBE growth of AlO_x/AlN/GaN heterostructures”, 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga (2013.7.10).

82. H. Nagai, T. Okada, T. Honda, M. Sato: “Chemical fabrication of transparent Cu metal thin film for infrared reflective thin film”, 32th Electronic Materials Symposium, La Foret Biwako, Shiga (2013.7.10).

83. 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, 大阪大学銀杏会館, 大阪 (2013.6.20-22).

84. 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, 大阪大学銀杏会館, 大阪 (2013.6.20-22).

85. 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, 大阪大学銀杏会館, 大阪 (2013.6.20-22).

86. 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 レーザー・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 (2012.11.29).

87. 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 (2012.9.13).

88. 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 (2012.9.13).

89. 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(2012.9.12).

90. R. Amiya, T. Yamaguchi, D. Tajimi, Y. Sugiura, T. Araki, Y. Nanishi, 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 (2012.9.11).

91. Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda: “Basic investigation of GaInN solar cell in UV spectral region”, The 35th International Symposium on Optical Communications, Fuji Calm, Fujiyoshida, Yamanashi, Japan (2012.8.7).

92. D. Tajimi, T. Igaki, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, 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 (2012.7.12).

93. T. Yamaguchi, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, T. Honda, E. Yoon, Y. Nanishi: “Growth of InGaIn film and InGaIn/InGaIn periodic structure using DERI method”, 31th Electronic Materials Symposium, La

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- Foret Shizenji, Shizuoka (2012.7.12).
94. 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 (2012.7.12).
 95. 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 (2012.7.11).
 96. 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 (2012.5).
 97. 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 (2012.5).
 98. 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 (2012.5).
 99. 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会 (2012.5).
 100. 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 (2012.5).
 101. 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 (2012.5).
 102. 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 (2012.5).
 103. 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 (2011.12).
 104. 山口智広, 荒木努, 本田 徹, 名西愷之: “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 (2011.12).
 105. 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 (2011.9).
 106. 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 (2011.9).
 107. 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 (2011.8).
 108. 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 (2011.8).
 109. M. Hayashi, 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 (2011.8).
 110. 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 (2011.7).
 111. T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, T. Honda, E. Yoon, Y. Nanishi: “In situ monitoring techniques by

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

DERI method”, 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30), Laforet Biwako, Shiga, Japan (2011.7).

112. T. Oda, T. Kibu, H. Hara, Y. Sugiura, M. Sato, T. Honda: “Polarity control of MgZnO transparent electrodes by molecular precursor method”, 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30), Laforet Biwako, Shiga, Japan (2011.7).

113. 山口智広, 荒木努, 本田 徹, 名西愷之: “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 (2011.7).
他

<1-3> *1-3

1. 小山眞二, 池崎 健太, 坂本 哲夫: “エレクトロスプレーデポジション法による有機薄膜の製作”, 第 34 回イオンビーム工学研究所シンポジウム (2015.12.9).
2. 前久保裕太, 姉川亮太, 菊川俊太郎, 末村俊也, 杉本嘉也, 西山陽平, 坂本哲夫: “静電スプレー法を用いた有機 EL、太陽電池の製作”, 第 33 回法政大学イオンビーム工学研究所シンポジウム (2014.12.10).
3. 岡田崇臣, 伊澤将太, 蔦森翔悟, 坂本哲夫: “Needle-ESD による有機 EL の成膜”, 電子情報通信学会ソサイエティ大会 (2013.9.20). C-13-8
4. 馬場俊輔, 木村友哉, 山口尚也, 坂本哲夫: “有機薄膜太陽電池におけるバルクヘテロ構造作成のためのエレクトロスプレー法の検討”, 電子情報通信学会ソサイエティ大会 (2013.9.20). C-13-7
5. 馬場俊輔, 小林秀平, 前久保裕太, 坂本哲夫: “有機薄膜電池作製のための Needle-ESD 法の検討”, 2013 年電子情報通信学会総合大会 (2013.3.20). C-13-13
6. 岡田崇臣, 牧野裕, 小林将孝, 山田拓也, 坂本哲夫: “Needle-ESD 法による有機 EL の成膜”, 2013 年電子情報通信学会総合大会 (2013.3.20). C-13-2
7. 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”, 有機エレクトロニクス研究会 (2012.10.17). OME2012-47
8. 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”, 2012 年ソサイエティ大会 (2012.9.11). C-13-12
9. 安斉秀晃, 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 (2012.3.17). 17p-GP8-2
10. 坂本哲夫, 岡田崇臣, 安斉秀晃: “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) (2012.5.24).

<2-1> *2-1

1. 佐藤利春, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “大気雰囲気下における加熱が BiCuSeO の熱電特性におよぼす影響”, The 2nd Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE) (2015.11).
2. 佐藤利春, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “高温下における BiCuSeO の熱電特性の時間依存性” 2015 年度日本機械学会年次大会 (2015.9).
3. 佐藤利春, 瀬川瑞貴, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “BiCuSeO 系材料の熱電特性”, 第 12 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2015) (2015.9).
4. 瀬川瑞貴, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “Aurivillius 相 Bi-V-O の電気抵抗率低減の試み”, 第 12 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2015) (2015.9).
5. 佐藤利春, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “BiCuSeO の熱電特性に及ぼす熱劣化の影響”, 第 31 回新材料工学研究会 (2015.9).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

6. 瀬川瑞貴, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “Aurivillius 相 Bi-V-O の結晶成長時における冷却条件の影響”, 第 31 回新材料工学研究会 (2015.8).
7. 瀬川瑞貴, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “Aurivillius 相 Bi-V-O の熱電特性に対する溶製条件の影響”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (2014.12).
8. 佐藤利春, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “BiCuSeO の熱的安定性”, 第 11 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2014) (2014.9).
9. 佐藤利春, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “Te 置換 BiCuSeO の合成および熱電特性”, 日本材料学会 第 63 回通常総会・学術講演会並びに各種併設行事 (2014.5).
10. 佐藤利春, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “BiCuSeO の熱電特性におよぼす Te 置換の影響”, 第 5 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (2013.12).
11. 栗嶋拓馬, 桑折 仁, 加藤雅彦, 矢ヶ崎隆義: “アーク溶融法による無置換および元素置換 WSi₂ の熱電特性”, 第 24 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム (FGMs2013) (2013.10).
12. 高橋昌大, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “摩擦製膜法による Mg₂Si の製膜”, 第 24 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム (FGMs2013) (2013.10).
13. 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 Mg₂Si の製膜”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (2013.9).
14. 桑折 仁, 栗嶋拓馬, 矢ヶ崎隆義: “Bi 層状酸化物の合成および熱電特性”, 第 10 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2013) (2013.9).
15. 栗嶋拓馬, 桑折 仁, 加藤雅彦, 矢ヶ崎隆義: “タングステンシリサイドの熱電特性におよぼす元素置換の影響”, 第 10 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2013) (2013.9).
16. 栗嶋拓馬, 桑折 仁, 矢ヶ崎隆義: “アーク溶融法により作製した WSi₂ の熱電特性”, 平成 25 年度学術講演大会 (日本材料科学会) (2013.6).
17. 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 Mg₂Si 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) (2013.6).
18. 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 (傾斜機能材料研究会) (FGMs-2012) (2012.12).
19. 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 (傾斜機能材料研究会) (FGMs-2012) (2012.12).
20. 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 9 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2012) (2012.8).
21. 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 (2012.2).
22. 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 (2011.12).
23. 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 (2011.12).
24. 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 8 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2011) (2011.8).
25. 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 8 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2011) (2011.8).
26. 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) (2011.6).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

<3-1>

1. 橋本英樹, 阿相英孝, 矢澤宏次, 島 政英, 小野幸子: “核磁気共鳴分光法によるアノード酸化ポーラスアルミナの局所構造解析”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 (2016.3.29).
2. 兵藤礼司, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “低電圧領域におけるマグネシウム合金のアノード酸化に及ぼす電解液種の影響”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 (2016.3.29).
3. 高尾彩花, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化ポーラスアルミナのバリアー層の均一性に及ぼすセル形態の影響”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 (2016.3.29).
4. 小野幸子, 阿相英孝: “アノード酸化ポーラスアルミナ細孔中への金属電析とその制御”, 日本金属学会第 158 回講演大会, 東京理科大学, 東京 (2016.3.24).
5. 町田健太, 橋本英樹, 阿相英孝, 福原幹夫, 小野幸子: “チタン基アモルファス合金上に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 133 回講演大会, 早稲田大学, 東京 (2016.3.22-23). *3-1
6. 栗原綾香, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化ポーラスアルミナの多層構造が孔の枝分かれに及ぼす影響”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 早稲田大学, 東京 (2016.3.22-23).
7. 小野幸子, 阿相英孝: “アノード酸化アルミナメンブレンの加熱による結晶化過程の解析と特性評価”, 軽金属奨学会 第 4 回統合的先端研究成果発表会, グランドプリンスホテル新高輪, 東京 (2015.11.26). 概要 p.22-25
8. 小野幸子, 阿相英孝: “アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御因子の解明と孔径制御したナノポーラスアルミナメンブレンの作製”, 軽金属奨学会 第 4 回統合的先端研究成果発表会, グランドプリンスホテル新高輪, 東京 (2015.11.26). 概要 p.7-10
9. 阿相英孝, 増田達也, 橋本英樹, 小野幸子: “硫酸中でのアノード酸化を用いた 30 nm の孔径を持つ α -アルミナメンブレンの作製”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.291-292
10. 重原嘉人, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸中での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結晶化過程における構造変化”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.289-290
11. 栗原綾香, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸電解液中で作製したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜への封孔処理”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.281-282
12. 小野幸子, 阿相英孝: “アルミニウムのアノード酸化により作製したポーラス皮膜の構造制御”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.279-280
13. 兵藤礼司, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “水酸化カリウム電解液を用いた AZ31 マグネシウム合金のアノード酸化”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 32 回 ARS 姫路コンファレンス, ニューサンピア姫路ゆめさき, 兵庫 (2015.11.5). 予稿集 p.86
14. 栗原綾香, 橋本英樹, 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不透明白色化に対する皮膜構造の効果”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 32 回 ARS 姫路コンファレンス, ニューサンピア姫路ゆめさき, 兵庫 (2015.11.5). 予稿集 p.85
15. 小野幸子, 阿相英孝: “高電圧電解によるアルミニウム不透明白色アノード酸化皮膜の作製”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 32 回 ARS 姫路コンファレンス, ニューサンピア姫路ゆめさき, 兵庫 (2015.11.5). 予稿集 p.15
16. 重原嘉人, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸中でのアノード酸化と熱処理により作製した α -アルミナメンブレン”, 日本化学会秋季事業 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船橋, 千葉 (2015.10.15). P7-023

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

17. 橋本英樹, 増田達也, 重原嘉人, 阿相英孝, 小野幸子: “熱重量分析によるアノード酸化ポーラスアルミナの組成解析”, 電気化学会第 82 回大会, 埼玉工業大学, 埼玉 (2015.9.12). 講演要旨集(PDF) 2L22
18. 町田健太, 阿相英孝, 橋本英樹, 福原幹夫, 小野幸子: “チタン基アモルファス合金のアノード酸化”, 電気化学会第 82 回大会, 埼玉工業大学, 埼玉 (2015.9.11). 講演要旨集(PDF) 1I26 ***3-1**
19. 兵藤礼司, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “水酸化カリウム電解液中で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”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学, 長野 (2015.9.9). 講演要旨集 p.112
20. 阿相英孝, 橋本英樹, 森陽一, 閻師昭彦, 廖金孫, 小野幸子: “マグネシウム合金上へのアノード酸化皮膜形成に対するプラズマ電解酸化条件の影響”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学, 長野 (2015.9.9). 講演要旨集 p.111
21. 小野幸子, 更田可奈子, 栗原綾香, 阿相英孝: “アルミニウムアノード酸化皮膜の微細構造と不透明白色化について”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学, 長野 (2015.9.9). 講演要旨集 p.102
22. 阿相英孝: “ウエットプロセスによる機能性ナノポーラス表面の創製”, イノベーション・ジャパン 2015 ~大学見本市&ビジネスマッチング~, 東京国際展示場, 東京 (2015.8.27-28). ***3-1**
23. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “アルミニウムのアノード酸化による不透明白色皮膜の作製”, 軽金属学会関東支部 2015 年度若手研究者育成研修会, (株)神戸製鋼所 鬼怒川保養所 (2015.8.30). 概要集 p.31
24. 重原嘉人, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸中でのアノード酸化と熱処理により作製した α -アルミナメンブレン”, 軽金属学会関東支部 2015 年度若手研究者育成研修会, (株)神戸製鋼所 鬼怒川保養所 (2015.8.30). 概要集 p.7
25. 阿相英孝: “軽金属の表面処理研究の動向”, 第 35 回 ライトメタル表面技術部会サマーセミナー, 工学院大学, 東京 (2015.07.03). ***3-1**
26. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子: “硫酸中でのアノード酸化と熱処理で作製したメソポーラス構造を持つ α -アルミナメンブレン”, 軽金属学会第 128 回春期大会, 東北大学, 仙台 (2015.5.17). 講演概要 p.115-116
27. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化を用いたアルミニウム不透明白色皮膜の作製”, 軽金属学会第 128 回春期大会, 東北大学, 仙台 (2015.5.16). 講演概要 p.409-410
28. 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化と熱処理により作製したナノポアを持つ α -アルミナメンブレン”, 日本セラミックス協会 2015 年 年会 サテライトプログラム第 2 回電子・エネルギー材料プロセス研究会, 岡山大学, 岡山 (2015.3.18).
29. 阿相英孝, 林 祐太, 小野幸子: “水酸化カリウム電解液を用いたマグネシウム合金のアノード酸化”, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 神奈川 (2015.3.17). 講演要旨集(PDF)3P08
30. 小野幸子, 中川由梨佳, 阿相英孝: “アノード酸化ポーラスアルミナの生成条件が金属電析の均一性に及ぼす影響”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学, 神奈川 (2015.3.4). 講演要旨集 p.261
31. 阿相英孝, 新倉梓穂里, 小野幸子: “電圧降下比で有効孔数を制御したアノード酸化ポーラスアルミナ内への金属電析”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学, 神奈川 (2015.3.4). 講演要旨集 p.260
32. 重原嘉人, 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の結晶化過程における組成と構造の変化”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学, 神奈川 (2015.3.4). 講演要旨集 p.253
33. 栗原綾香, 阿相英孝, 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- と耐食性”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス, いこいの村あしがら, 神奈川 (2014.11.20). 予稿集 p.91
34. 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メンブレンの結晶化と昇温脱離法によるガス放出特性”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス, いこいの村あしがら, 神奈川 (2014.11.20). 予稿集 p.88
35. 森 陽一, 閻師昭彦, 廖金孫, 阿相英孝, 小野幸子: “難燃耐熱マグネシウム合金のプラズマ電解酸化処理”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.131-132
36. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “マグネシウムのアノード酸化で作製した複合多層皮膜の特性評価”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.129-130
37. 阿相英孝, 増田達也, 池田貴勇, 春名 匠, 小野幸子: “熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナの脱水と結晶化過程”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.111-112
38. 小野幸子, 増田達也, 阿相英孝: “アルミニウムのアノード酸化により作製した α -アルミナメンブレン”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.109-110
39. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “マグネシウム合金上に作製した複合多層被膜の構造と耐食性”, 日本化学会秋季事業 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 東京 (2014.10.15). 講演予稿集 p.371
40. Anawati, H. Asoh, S. Ono: “Effect of Pretreatment on Bioactivity of Anodic Oxide Film Formed on Mg Alloys”, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学, 札幌 (2014.9.28). 講演要旨集 p.14
41. 阿相英孝, 小野幸子: “AZX マグネシウム合金のアノード酸化皮膜の組成と耐食性に及ぼす Ca の影響”, 表面技術大会第 130 回講演大会, 京都大学, 京都 (2014.9.22). 講演要旨集 p.206
42. 阿相英孝: “高い化学耐性を持つナノポーラス α アルミナメンブレン”, イノベーション・ジャパン 2014 ~大学見本市&ビジネスマッチング~, 東京ビッグサイト, 東京 (2014.9.11-12).
43. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “マグネシウム合金上にアノード酸化で作製した複合多層皮膜の構造と耐食性”, 軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会, 早稲田大学, 東京 (2014.8.21). 概要集 p.6
44. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化により作製したポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程”, 軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会, 早稲田大学, 東京 (2014.8.21). 概要集 p.5
45. 阿相英孝, 小野幸子: “Ca を添加したマグネシウム合金のアノード酸化皮膜の組成と構造”, 日本マグネシウム協会第 22 回マグネシウム技術研究発表会, 日本教育会館, 東京 (2014.6.16). 予稿集 p.6-7
46. 森 陽一, 閻師昭彦, 廖 金孫, 阿相英孝, 小野幸子: “珪酸塩リン酸塩混合溶液を用いたプラズマ電解酸化皮膜の組成と腐食挙動”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-, 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.229-230
47. 小野幸子, 東山果林, 阿相英孝: “アルミニウムアノード酸化皮膜の水酸化リチウム封孔処理と自己修復性”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-, 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.227-228
48. 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化でナノポーラス化したステンレス鋼の生体適合性”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-, 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.225-226
49. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Effect of Ca on Corrosion Resistance and Bioactivity of Anodic Oxide Film Formed on AM60 Magnesium Alloys”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-,

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.79-80
50. 阿相英孝, 齊藤 潤, 小野幸子: “AZX マグネシウム合金のアノード酸化皮膜の組成と構造”, 軽金属学会第 126 回春期大会, 広島大学, 広島 (2014.5.17). 概要集 p.9-10
 51. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子: “定電圧または定電流アノード酸化により混合電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の構造と特性”, 電気化学会第 81 回大会, 関西大学, 大阪 (2014.3.31). 講演要旨集 p.137
 52. 諸貫修一, 阿相英孝, 森 陽一, 閻師昭彦, 廖金孫, 小野幸子: “マグネシウムアノード酸化皮膜の構造および耐食性に対する電解液濃度の影響”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学, 千葉 (2014.3.14). 講演要旨集 p.249
 53. 藤田昌弘, 田中洋臣, 村松 仁, 阿相英孝, 小野幸子: “アルミニウム合金上のアノード酸化皮膜への水酸化リチウムを用いた封孔処理”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学, 千葉 (2014.3.14). 講演要旨集 p.246
 54. 小林涉, 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2013.6.7). 講演要旨集 p.56-57
 55. 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, 富山大学, 富山 (2013.5.18). 概要集 p.411-412
 56. 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, 東京理科大学, 東京 (2013.3.29). 講演概要 No.202-0471
 57. 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, 日本工業大学, 埼玉 (2013.3.18). 講演要旨集 p.191
 58. 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, 日本工業大学, 埼玉 (2013.3.18). 講演要旨集 p.183
 59. 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, 日本工業大学, 埼玉 (2013.3.18). 講演要旨集 p.94 *3-1
 60. 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, 工学院大学, 東京 (2013.03.04). 講演予稿集 ポスター発表抄録集 p.14
 61. 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”, 日本材料科学会 第 4 回 医用・生体材料分科会講演会, 工学院大学, 東京 (2013.03.04). 講演予稿集 p.18
 62. 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, 東京工業大学, 東京 (2012.12.07). 概要集目次 No.7
 63. 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, 東京工業大学, 東京 (2012.12.07). 概要集目次 No.6
 64. 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, 千葉工業大学, 千葉 (2012.11.10). 概要集 p.401
 65. 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, 千葉工業大学, 千葉 (2012.11.10). 概要集 p.403
 66. 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

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, 公共の宿 おおとり荘, 静岡 (2012.11.1-2). 予稿集 p.77

67. 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, 公共の宿 おおとり荘, 静岡 (2012.11.1-2). 予稿集 p.76

68. 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, 公共の宿 おおとり荘, 静岡 (2012.11.1-2). 予稿集 p.75

69. 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, 室蘭工業大学, 北海道 (2012.9.27). 講演要旨集 p.59

70. 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, 室蘭工業大学, 北海道 (2012.9.27). 講演要旨集 p.58

71. 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, 工学院大学, 東京 (2012.8.8). 概要集 p.7

72. 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, 工学院大学, 東京 (2012.8.8). 概要集 p.6

73. 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, 工学院大学, 東京 (2012.8.8). 概要集 p.5

74. 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2012.6.8). p.56-57

75. 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2012.6.7). p.10-11

76. 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, 九州大学, 福岡 (2012.5.19). p.359-360

77. 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, 九州大学, 福岡 (2012.5.19). p.113-114

78. 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, 早稲田大学, 東京 (2012.4.27). p.181-182

79. 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, 早稲田大学, 東京 (2012.4.26). p.117-118

80. 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, アクトシティ浜松, 静岡 (2012.3.31). p.210

81. 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, アクトシティ浜松, 静岡 (2012.3.29). p.468

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

82. 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, 工学院大学, 東京 (2012.3.15). *** 3-1**
83. 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, 東京都市大学, 東京 (2012.3.13-14). 講演要旨集 p. 199
84. 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, 東京都市大学, 東京 (2012.3.13-14). 講演要旨集 p. 195
85. 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, 東京都市大学, 東京 (2012.3.13-14). 講演要旨集 p. 95 *** 3-1**
86. 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, 東京医科大学病院, 東京 (2012.3.10).
87. 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, アバンセホール, 佐賀 (2011.11.17-18). 講演要旨集 p.20-21
88. 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, 早稲田大学, 東京 (2011.11.12-13). 講演概要 p.377-378 *** 3-1**
89. 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, 早稲田大学, 東京 (2011.11.12-13). 講演概要 p.151-152
90. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.104
91. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.103
92. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.99-100
93. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.97-98
94. 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”, 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.50-58
95. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.28-30). 講演集 p.361-362
96. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.21-22). 講演要旨集 p.94
97. 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 響”, 表面技術協会 第 124 回講演大会, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.21-22). 講演要旨集 p.92
98. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.21-22). 講演要旨集 p.91 ***3-1**
99. 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, 朱鷺メッセ, 新潟 (2011.9.9-11). 講演要旨集 p.227
100. 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, (株)神戸製鋼所鬼怒川保養所, 栃木 (2011.9.5-6).
101. 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, (株)神戸製鋼所鬼怒川保養所, 栃木 (2011.9.5-6).
102. 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, 工学院大学, 東京 (2011.7.9).
103. 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, 東京医科大学病院, 東京 (2011.6.4).
104. 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2011.6.2-3). 講演要旨集 p.22-23
105. 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 α -アルミナメンブレンの作製”, 軽金属学会 第 120 回春期大会, 名古屋大学, 愛知 (2011.5.21-22). 講演概要 p.421-422
106. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.5.21-22). 講演概要 p.21-22
107. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.5.21-22). 講演概要 p.13-14

<3-2> ***3-2**

- 高橋佳子, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “希土類一部置換 H^+ 伝導性 Narpsio 結晶化ガラスの合成とイオン伝導性”, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 東京 (2016.3).
- 太田勇希, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “Narpsio 結晶化ガラスの構造とイオン伝導特性に Li^+ あるいは K^+ 添加が及ぼす影響”, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 東京 (2016.3).
- 奥富裕樹, 吉田直哉, 彭奇齡, 叶深, 大倉利典: “撥水性自己組織化単分子膜表面の動的濡れ性: 極性成分と液滴の粘性の影響”, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 東京 (2016.3).
- 米倉佳祐, 吉田直哉, 大倉利典: “バナジウムドープリン酸三カルシウムの合成と光触媒活性”, 第 22 回光触媒シンポジウム, 野田 (2015.12).
- 渡辺好亮, 吉田直哉, 大倉利典: “ Ag^+ , Fe^{3+} 添加セッコウの合成”, 無機マテリアル学会第 131 回学術講演会, 名古屋 (2015.11).
- 米倉佳祐, 吉田直哉, 大倉利典: “バナジウムドープリン酸三カルシウムの光触媒活性”, 第 25 回無機リン化学討論会, 米沢 (2015.9).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

7. 奥富裕樹, 吉田直哉, 大倉利典: “撥水性自己組織化単分子膜表面の動的濡れ性に液滴の粘性が及ぼす影響”, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山 (2015.9).
8. 奥富裕樹, 吉田直哉, 大倉利典: “UV-オゾン処理による撥水性自己組織化単分子膜表面の動的濡れ性のコントロール”, 無機マテリアル学会第 130 回学術講演会, 習志野 (2015.6).
9. 高橋佳子, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “希土類置換 Narpzio 超イオン伝導結晶化ガラスにおけるキャリアイオン交換の検討”, 無機マテリアル学会第 130 回学術講演会, 習志野 (2015.6).
10. 堀内尚紘, * 龍楓, 吉田直哉, 大倉利典, 山下仁大: “ケイ酸ナトリウムのゲルを經由して合成したナトリウムイオン伝導体”, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会(第 115 回講演大会), 東京 (2015.5).
11. 中村勇二, 吉田直哉, 大倉利典: “リン酸カルシウム系光触媒薄膜の構造と物性に Ti^{4+} 及び Zn^{2+} 添加が及ぼす影響”, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 岡山 (2015.3).
12. 太田勇希, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “ K^+ 添加 Narpzio 結晶化ガラスの合成と導電性評価”, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 岡山 (2015.3).
13. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子: “ナノ構造を付与したシリコン表面の静的および動的濡れ性の評価”, 電気化学会第 82 回大会, 横浜 (2015.3).
14. 中村勇二, 吉田直哉, 渡部俊也, 大倉利典: “ Ti^{4+} 及び Zn^{2+} 添加リン酸カルシウム系光触媒薄膜の合成と評価”, 第 21 回光触媒シンポジウム, 東京 (2014.12).
15. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子: “シリコン表面に作製したナノサイズ構造の静的および動的撥水性の評価”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 八王子 (2014.12).
16. 折戸由貴, 吉田直哉, 大倉利典: “フッ化物イオンの液相中からの回収およびガラス固化処理の検討”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 八王子 (2014.12).
17. 渡辺好亮, 吉田直哉, 大倉利典: “ Ag^+ 置換セッコウの合成”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 八王子 (2014.12).
18. 太田勇希, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “アルカリ金属一部置換による新規 NASICON 型固体電解質の合成”, 無機マテリアル学会第 129 回学術講演会, 佐賀 (2014.11).
19. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子: “Si のナノサイズ構造表面における濡れ性評価”, 第 31 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)足柄コンファレンス, 足柄 (2014.11).
20. 折戸由貴, 吉田直哉, 大倉利典: “リン酸塩ガラスによる排水中のフッ化物イオンの回収とガラス固化処理”, 第 24 回無機リン化学討論会, 高知 (2014.9).
21. 中村勇二, 吉田直哉, 大倉利典: “ Ti^{4+} 添加リン酸カルシウム系光触媒薄膜の合成と評価”, 第 24 回無機リン化学討論会, 高知 (2014.9).
22. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子: “表面濡れ性に対する Si 微細構造の影響”, 表面技術大会第 130 回講演大会, 京都 (2014.9).
23. 深沢紀人, 吉田直哉, 大倉利典: “二次元逆オパール構造を用いた動的濡れ性評価”, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島 (2014.9).
24. 横山千晃, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “ $Na_5FeSi_4O_{12}$ 型イオン伝導性結晶化ガラスの合成”, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島 (2014.9).
25. 深沢紀人, 吉田直哉, 大倉利典: “逆オパール型の表面構造による水滴付着性制御”, 無機マテリアル学会第 128 回学術講演会, 東京 (2014.6).
26. 奥富裕樹, 吉田直哉, 大倉利典: “水滴除去性を制御した撥水性コーティング”, 無機マテリアル学会第 128 回学術講演会, 東京 (2014.6).
27. 横山千晃, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “Dy, Eu 添加 NARPSIO 固体電解質の合成と導電性評価”, 無機マテリアル学会第 128 回学術講演会, 東京 (2014.6).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

28. 松原圭佑, 吉田直哉, 大倉利典: “Eu³⁺-Dy³⁺共添加 NASICON 型結晶化ガラスの合成と添加量による発光特性への影響”, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 横浜 (2014.3).
29. 門倉遼, 吉田直哉, 大倉利典: “マグネシアを用いた模擬放射性物質の回収及びリン酸塩ガラスを用いたガラス固化処理”, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 横浜 (2014.3).
30. 中村勇二, 吉田直哉, 大倉利典: “光触媒活性を有する Ti 添加リン酸三カルシウムの合成”, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 横浜 (2014.3).
31. 中村勇二, 吉田直哉, 渡部俊也, 大倉利典: “Ti 添加リン酸三カルシウムの合成と光触媒活性評価”, 第 20 回光触媒シンポジウム, 東京 (2013.12).
32. 横山千晃, 吉田直哉, 大倉利典: “希土類一部置換 Na₅YSi₄O₁₂ 型 Na⁺超イオン伝導性ガラスセミックスの導電性評価”, 第 5 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 八王子 (2013.12).
33. 深沢紀人, 吉田直哉, 大倉利典: “自己集積化を利用した逆オパール構造を有する無機酸化物薄膜の作製”, 第 5 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 八王子 (2013.12).
34. 野崎浩佑, 小泉弘樹, 大倉利典, 山下仁大, 永井亜希子: “歯科用セラミックブロックの表面電荷が細菌付着に与える影響”, 第 35 回日本バイオマテリアル学会大会, 東京 (2013.11).
35. 吉田直哉, 本井直輝, 大倉利典: “ステンレス表面の滑水性制御”, 無機マテリアル学会第 127 回学術講演会, 米沢 (2013.11).
36. 中村勇二, 吉田直哉, 大倉利典: “Ti 置換 TCP の合成と光触媒活性”, 無機マテリアル学会第 127 回学術講演会, 米沢 (2013.11).
37. 高橋佳子, 吉田直哉, 山下仁大, 大倉利典: “H⁺イオン交換 NARPSIO 結晶化ガラスの伝導性におよぼす微構造の影響”, 第 23 回無機リン化学討論会, 松江 (2013.9).
38. 松原圭佑, 吉田直哉, 大倉利典: “希土類添加 NARPSIO 結晶化ガラスの合成と添加量による発光特性への影響”, 第 23 回無機リン化学討論会, 松江 (2013.9).
39. 小泉弘樹, 野崎浩佑, 永井亜希子, 吉田直哉, 大倉利典, 山下仁大: “分極結晶分散型ガラスの表面特性と細菌付着の抑制”, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 長野 (2013.9).
40. 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 (2013.6).
41. 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機の発電特性”, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 東京 (2013.3).
42. 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 (2013.3).
43. 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 (2013.3).
44. 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 (2013.3).
45. 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 (2012.12).
46. 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 (2012.12).
47. 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 (2012.11).
48. 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 (2012.11).
49. 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 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 (2012.11).
50. 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 (2012.9).
 51. 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 (2012.9).
 52. 加藤春樹, 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と導電性評価”, 第 22 回無機リン化学討論会, 神戸 (2012.9).
 53. 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 (2012.9).
 54. 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気的特性”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋 (2012.9).
 55. 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 (2012.6).
 56. 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 (2012.6).
 57. 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 (2012.3).
 58. 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 (2011.12).
 59. 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 (2011.12).
 60. 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 (2011.12).
 61. 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 (2011.12).
 62. 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 (2011.12).
 63. 平川智章, 吉田直哉, 鷹野一朗, 横山修一, 大倉利典: “高温アルカリ溶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 (2011.11).
 64. 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 (2011.9).
 65. 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 (2011.9).
 66. 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 (2011.9).
 67. 岡部覚, 川田耕司, 吉田直哉, 大倉利典, 門間英毅, 山下仁大: “ゾル-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 (2011.6).
 68. 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 (2011.6).
 69. 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 (2011.6).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

70. 宮下昌伸, 吉田直哉, 大倉利典, 渡部俊也: “ゾル-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 (2011.6).

<3-3>

1. 橋本英樹, 阿相英孝, 矢澤宏次, 島 政英, 小野幸子: “核磁気共鳴分光法によるアノード酸化ポーラスアルミナの局所構造解析”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 (2016.3.29).
2. 兵藤礼司, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “低電圧領域におけるマグネシウム合金のアノード酸化に及ぼす電解液種の影響”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 (2016.3.29).
3. 高尾彩花, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化ポーラスアルミナのバリアー層の均一性に及ぼすセル形態の影響”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 (2016.3.29).
4. 小野幸子, 阿相英孝: “アノード酸化ポーラスアルミナ細孔中への金属電析とその制御”, 日本金属学会第 158 回講演大会, 東京理科大学, 東京 (2016.3.24).
5. 町田健太, 橋本英樹, 阿相英孝, 福原幹夫, 小野幸子: “チタン基アモルファス合金上に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 133 回講演大会, 早稲田大学, 東京 (2016.3.22-23).
6. 栗原綾香, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化ポーラスアルミナの多層構造が孔の枝分かれに及ぼす影響”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 早稲田大学, 東京 (2016.3.22-23).
7. 伊藤大喜, 橋本秀樹, 阿相英孝, 小野幸子: “GaAs の金属触媒エッチングに対する電圧印加の効果”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 早稲田大学, 東京 (2016.3.22-23).
8. 山田航平, 相川慎也, 阿相英孝, 小野幸子: “アノードエッチングにより作製した GaAs ナノワイヤの電気特性に対する対する湿式水素曝露効果”, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 東京 (2016.3).
9. 小野幸子: “陽極酸化皮膜とは? —今わかっていること・いないこと—”, 学院大学先進工学部第 2 回公開講座, 工学院大学 新宿キャンパス (2016.2.26). *3-3
10. 小野幸子: “陽極酸化皮膜の基礎と応用”, 平成 27 年度第 2 回材料技術交流会, 栃木県産業技術センター(2016.2.24). *3-3
11. 小野幸子: “女性の活躍の場を広げる学会での取り組み”, 日本塑性加工学会 東京・南関東支部第 6 回技術フォーラム「女性の視点から見たこれからのものづくり現場」, 芝浦工業大学 芝浦キャンパス (2016.2.5).
12. 小野幸子: “アルマイトの微細構造研究の歩み”, ライトメタル表面技術部会, SURTECH 2016, 東京ビックサイト (2016.1.29).
13. 小野幸子: “金属表面酸化膜のマイクロ・ナノスケール形態の制御と機能性 —アルミニウム, マグネシウムを中心として—”, 計測分析に関する講演会「金属表面処理の微細構造評価」, あいち産業科学技術総合センター, 愛知 (2016.1.18). *3-3
14. 小野幸子, 阿相英孝: “アノード酸化アルミナメンブレンの加熱による結晶化過程の解析と特性評価”, 軽金属奨学会 第 4 回統合的先端研究成果発表会, グランドプリンスホテル新高輪, 東京 (2015.11.26). 概要 p.22-25
15. 小野幸子, 阿相英孝: “アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御因子の解明と孔径制御したナノポーラスアルミナメンブレンの作製”, 軽金属奨学会 第 4 回統合的先端研究成果発表会, グランドプリンスホテル新高輪, 東京 (2015.11.26). 概要 p.7-10
16. 小野幸子: “アノード酸化の基礎(II) —アノード酸化皮膜の構造制御と封孔処理”, 表面処理基礎講座(II), 早稲田大学, 東京 (2015.11.25).
17. 阿相英孝, 増田達也, 橋本英樹, 小野幸子: “硫酸中でのアノード酸化を用いた 30 nm の孔径を持つ

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- α -アルミナメンブレンの作製”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.291-292
18. 重原嘉人, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸中での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結晶化過程における構造変化”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.289-290
 19. 栗原綾香, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸電解液中で作製したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜への封孔処理”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.281-282
 20. 小野幸子, 阿相英孝: “アルミニウムのアノード酸化により作製したポーラス皮膜の構造制御”, 軽金属学会 第 129 回秋期大会, 日本大学, 千葉 (2015.11.21-22). 講演概要 p.279-280
 21. 小野幸子: “陽極酸化皮膜のナノ構造を電子顕微鏡で探る”, 電気化学会 第 75 回楽市フォーラム霜月講演会, 電気化学会会議室, 東京 (2015.11.20).
 22. 兵藤礼司, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “水酸化カリウム電解液を用いた AZ31 マグネシウム合金のアノード酸化”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 32 回 ARS 姫路コンファレンス, ニューサンピア姫路ゆめさき, 兵庫 (2015.11.5). 予稿集 p.86
 23. 栗原綾香, 橋本英樹, 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不透明白色化に対する皮膜構造の効果”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 32 回 ARS 姫路コンファレンス, ニューサンピア姫路ゆめさき, 兵庫 (2015.11.5). 予稿集 p.85
 24. 小野幸子, 阿相英孝: “高電圧電解によるアルミニウム不透明白色アノード酸化皮膜の作製”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 32 回 ARS 姫路コンファレンス, ニューサンピア姫路ゆめさき, 兵庫 (2015.11.5). 予稿集 p.15
 25. 小野幸子: “私の金属・半導体表面のアノード酸化研究”, 北海道大学フロンティア化学教育研究センター講演会, 北海道大学, 北海道 (2015.10.23).
 26. 小野幸子: “陽極酸化皮膜とは? –そのナノ構造を電子顕微鏡で観る–”, 2015 年度電気化学会北陸支部/表面技術協会関東支部合同講演会, 長岡グランドホテル, 新潟 (2015.10.20) *3-3
 27. 山田航平, 相川慎也, 阿相英孝, 小野幸子: “アノードエッチングで作製した GaAs ナノワイヤの電気伝導特性”, 日本化学会秋季事業 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船橋, 千葉 (2015.10.15).
 28. 重原嘉人, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸中でのアノード酸化と熱処理により作製した α -アルミナメンブレン”, 日本化学会秋季事業 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船橋, 千葉 (2015.10.15). P7-023
 29. 小野幸子: “陽極酸化皮膜の基礎と最近の展開”, 化学工学会表面改質分科会 2015 年度第 2 回例会, 東京工業大学蔵前会館, 東京 (2015.10.6). *3-3
 30. 橋本英樹, 増田達也, 重原嘉人, 阿相英孝, 小野幸子: “熱重量分析によるアノード酸化ポーラスアルミナの組成解析”, 電気化学会第 82 回大会, 埼玉工業大学, 埼玉 (2015.9.12). 講演要旨集(PDF) 2L22
 31. 山田航平, 相川慎也, 阿相英孝, 橋本秀樹, 小野幸子: “アノードエッチングで作製した GaAs ナノワイヤの表面構造と物性評価”, 電気化学会第 82 回大会, 埼玉工業大学, 埼玉 (2015.9.11).
 32. 町田健太, 阿相英孝, 橋本英樹, 福原幹夫, 小野幸子: “チタン基アモルファス合金のアノード酸化”, 電気化学会第 82 回大会, 埼玉工業大学, 埼玉 (2015.9.11). 講演要旨集(PDF) 1I26
 33. 小野幸子: ““Seeing is believing”: 電子顕微鏡で観る陽極酸化皮膜とは”, 日本顕微鏡学会走査電子顕微鏡分科会 SCAN TECH 2015, 東京都市大学, 東京 (2015.9.11).
 34. 兵藤礼司, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “水酸化カリウム電解液中で作製したマグネシウムアノ

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- ード酸化皮膜の構造と耐食性”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学, 長野 (2015.9.9). 講演要旨集 p.112
35. 阿相英孝, 橋本英樹, 森陽一, 閻師昭彦, 廖金孫, 小野幸子: “マグネシウム合金上へのアノード酸化皮膜形成に対するプラズマ電解酸化条件の影響”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学, 長野 (2015.9.9). 講演要旨集 p.111
36. 小野幸子, 更田可奈子, 栗原綾香, 阿相英孝: “アルミニウムアノード酸化皮膜の微細構造と不透明白色化について”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学, 長野 (2015.9.9). 講演要旨集 p.102
37. 伊藤大喜, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “GaAs の金属触媒エッチングに対するドーパントおよびエッチャント組成の影響”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学, 長野 (2015.9.10). 講演要旨集 p.122
38. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “アルミニウムのアノード酸化による不透明白色皮膜の作製”, 軽金属学会関東支部 2015 年度若手研究者育成研修会, (株)神戸製鋼所 鬼怒川保養所 (2015.8.30). 概要集 p.31
39. 重原嘉人, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子: “リン酸中でのアノード酸化と熱処理により作製した α -アルミナメンブレン”, 軽金属学会関東支部 2015 年度若手研究者育成研修会, (株)神戸製鋼所 鬼怒川保養所 (2015.8.30). 概要集 p.7
40. 小野幸子: “アノード酸化の基礎”, 表面技術協会 夏季セミナー表面処理基礎講座(I), 早稲田大学, 東京(2015.06.18).
41. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子: “硫酸中でのアノード酸化と熱処理で作製したメソポーラス構造を持つ α -アルミナメンブレン”, 軽金属学会第 128 回春期大会, 東北大学, 仙台 (2015.5.17). 講演概要 p.115-116
42. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化を用いたアルミニウム不透明白色皮膜の作製”, 軽金属学会第 128 回春期大会, 東北大学, 仙台 (2015.5.16). 講演概要 p.409-410
43. 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化と熱処理により作製したナノポアを持つ α -アルミナメンブレン”, 日本セラミックス協会 2015 年 年会 サテライトプログラム第 2 回電子・エネルギー材料プロセス研究会, 岡山大学, 岡山 (2015.3.18).
44. 阿相英孝, 林 祐太, 小野幸子: “水酸化カリウム電解液を用いたマグネシウム合金のアノード酸化”, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 神奈川 (2015.3.17). 講演要旨集(PDF)3P08
45. 伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子: “GaAs の湿式エッチングに対するエッチャント組成の影響”, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 神奈川 (2015.3.15). 講演要旨集(PDF)1Q19
46. 小野幸子, 中川由梨佳, 阿相英孝: “アノード酸化ポーラスアルミナの生成条件が金属電析の均一性に及ぼす影響”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学, 神奈川 (2015.3.4). 講演要旨集 p.261
47. 阿相英孝, 新倉梓穂里, 小野幸子: “電圧降下比で有効孔数を制御したアノード酸化ポーラスアルミナ内への金属電析”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学, 神奈川 (2015.3.4). 講演要旨集 p.260
48. 重原嘉人, 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の結晶化過程における組成と構造の変化”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学, 神奈川 (2015.3.4). 講演要旨集 p.253
49. 小野幸子: “アノード酸化の魅力と力”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学, 神奈川 (2015.3.4).講演要旨集 p.347-350 *3-3
50. 小野幸子: “アノード酸化皮膜のナノ構造と機能の多様性の魅力”, 陽極酸化皮膜解析セミナー ~ナノ構造を持つ機能性薄膜の実態に迫る最新の解析技術と現状~, 東京大学, 東京 (2015.2.20). 予

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

稿集 p.5-11 *3-3

51. 小野幸子: “アノード酸化皮膜の構造とその制御”, 軽金属学会 第 93 回シンポジウム「アルミニウム陽極酸化の最前線」, 千葉工業大学, 千葉 (2015.2.10). 講演要旨集 p.32-42 *3-3
52. 小野幸子: “アノード酸化の基礎と製品の高機能化への応用”, 日本テクノセンター セミナー, 日本テクノセンター研修室, 東京 (2015.2.3). *3-3
53. 栗原綾香, 阿相英孝, 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”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第31回 ARS 足柄コンファレンス, いこいの村あしがら, 神奈川 (2014.11.20). 予稿集 p.91
54. 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メンブレンの結晶化と昇温脱離法によるガス放出特性”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス, いこいの村あしがら, 神奈川 (2014.11.20). 予稿集 p.88
55. 伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子: “アノードエッチングにより作製した GaAs ナノワイヤの電子放出特性”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス, いこいの村あしがら, 神奈川 (2014.11.20).
56. 小野幸子: “アノード酸化の基礎 –アノード酸化皮膜の構造制御と封孔処理–”, 表面技術協会 冬季セミナー表面処理基礎講座(II), 工学院大学, 東京 (2014.11.18). 講演要旨集 p.11-24
57. 森 陽一, 閻師昭彦, 廖金孫, 阿相英孝, 小野幸子: “難燃耐熱マグネシウム合金のプラズマ電解酸化処理”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.131-132
58. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “マグネシウムのアノード酸化で作製した複合多層皮膜の特性評価”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.129-130
59. 阿相英孝, 増田達也, 池田貴勇, 春名 匠, 小野幸子: “熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナの脱水と結晶化過程”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.111-112
60. 小野幸子, 増田達也, 阿相英孝: “アルミニウムのアノード酸化により作製した α -アルミナメンブレン”, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 東京工業大学, 東京 (2014.11.16). 概要集 p.109-110
61. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “マグネシウム合金上に作製した複合多層被膜の構造と耐食性”, 日本化学会秋季事業 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 東京 (2014.10.15). 講演予稿集 p.371
62. 伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子: “湿式エッチングによる GaAs ナノワイヤの作製とその電子放出特性”, 日本化学会秋季事業 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 東京 (2014.10.15).
63. Anawati, H. Asoh, S. Ono: “Effect of Pretreatment on Bioactivity of Anodic Oxide Film Formed on Mg Alloys”, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学, 札幌 (2014.9.28). 講演要旨集 p.14
64. 阿相英孝, 小野幸子: “AZX マグネシウム合金のアノード酸化皮膜の組成と耐食性に及ぼす Ca の影響”, 表面技術大会第 130 回講演大会, 京都大学, 京都 (2014.9.22). 講演要旨集 p.206
65. 伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子: “種々のエッチャントを用いた GaAs の湿式エッチング”, 表面技術大会第 130 回講演大会, 京都大学, 京都 (2014.9.22).
66. 栗原綾香, 阿相英孝, 小野幸子: “マグネシウム合金上にアノード酸化で作製した複合多層皮膜の構造と耐食性”, 軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会, 早稲田大学, 東京 (2014.8.21). 概要集 p.6
67. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化により作製したポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程”, 軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会, 早稲田大学, 東京 (2014.8.21). 概要集 p.5
68. 小野幸子: “アルマイト電顕写真の活用テクニック:アルマイトの構造と機能”, 表面技術協会 第 34 回

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- ライトメタル表面技術部会サマーセミナー, 工学院大学, 東京 (2014.7.2). 講演要旨集 p.32-45
69. 小野幸子: “Al 以外の金属のアノード酸化基礎”, 第 87 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS)例会 —アノード酸化の基礎—, 首都大学東京, 東京 (2014.6.26). 予稿集 p.27-41
70. 小野幸子: “アノード酸化の基礎”, 表面技術協会 夏季セミナー表面処理基礎講座 (I), 工学院大学, 東京(2014.6.25). 講演要旨集 p.9-22
71. 阿相英孝, 小野幸子: “Ca を添加したマグネシウム合金のアノード酸化皮膜の組成と構造”, 日本マグネシウム協会第 22 回マグネシウム技術研究発表会, 日本教育会館, 東京 (2014.6.16). 予稿集 p.6-7
72. 森 陽一, 閻師昭彦, 廖 金孫, 阿相英孝, 小野幸子: “珪酸塩燐酸塩混合溶液を用いたプラズマ電解酸化皮膜の組成と腐食挙動”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-, 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.229-230
73. 小野幸子, 東山果林, 阿相英孝: “アルミニウムアノード酸化皮膜の水酸化リチウム封孔処理と自己修復性”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-, 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.227-228
74. 阿相英孝, 小野幸子: “アノード酸化でナノポーラス化したステンレス鋼の生体適合性”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-, 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.225-226
75. Anawati, H. Asoh and S. Ono: “Effect of Ca on Corrosion Resistance and Bioactivity of Anodic Oxide Film Formed on AM60 Magnesium Alloys”, 材料と環境 2014-腐食防食学会創立 40 周年記念大会-, 一橋記念講堂, 東京 (2014.5.20). 講演要旨集 p.79-80
76. 阿相英孝, 齊藤 潤, 小野幸子: “AZX マグネシウム合金のアノード酸化皮膜の組成と構造”, 軽金属学会第 126 回春期大会, 広島大学, 広島 (2014.5.17). 概要集 p.9-10
77. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子: “定電圧または定電流アノード酸化により混合電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の構造と特性”, 電気化学会第 81 回大会, 関西大学, 大阪 (2014.3.31). 講演要旨集 p.137
78. 諸貴修一, 阿相英孝, 森 陽一, 閻師昭彦, 廖金孫, 小野幸子: “マグネシウムアノード酸化皮膜の構造および耐食性に対する電解液濃度の影響”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学, 千葉 (2014.3.14). 講演要旨集 p.249
79. 藤田昌弘, 田中洋臣, 村松 仁, 阿相英孝, 小野幸子: “アルミニウム合金上のアノード酸化皮膜への水酸化リチウムを用いた封孔処理”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学, 千葉 (2014.3.14). 講演要旨集 p.246
80. 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—”, 第 33 回ライトメタル表面技術部会サマーセミナー, 工学院大学, 東京 (2013.7.3). p.41-49
81. 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2013.6.7). 講演要旨集 p.56-57
82. 諸貴修一, 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, 富山大学, 富山 (2013.5.18). 概要集 p.411-412
83. 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, 東京理科大学, 東京 (2013.3.29). 講演概要 No.202-0471
84. 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 造”, 表面技術協会第 127 回講演大会, 日本工業大学, 埼玉 (2013.3.18). 講演要旨集 p.191
85. 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, 日本工業大学, 埼玉 (2013.3.18). 講演要旨集 p.183
86. 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, 日本工業大学, 埼玉 (2013.3.18). 講演要旨集 p.94
87. 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, 工学院大学, 東京 (2013.03.04). 講演予稿集 ポスター発表抄録集 p.14
88. 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”, 日本材料科学会 第 4 回 医用・生体材料分科会講演会, 工学院大学, 東京 (2013.03.04). 講演予稿集 p.18
89. 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”, 表面技術協会 冬季セミナー, 表面処理基礎講座〈上級編〉, 早稲田大学, 東京 (2012.12.13).
90. 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, 東京工業大学, 東京 (2012.12.07). 概要集目次 No.7
91. 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, 東京工業大学, 東京 (2012.12.07). 概要集目次 No.6
92. 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, 千葉工業大学, 千葉 (2012.11.10). 概要集 p.401
93. 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, 千葉工業大学, 千葉 (2012.11.10). 概要集 p.403
94. 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, 公共の宿 おおとり荘, 静岡 (2012.11.1-2). 予稿集 p.77
95. 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, 公共の宿 おおとり荘, 静岡 (2012.11.1-2). 予稿集 p.76
96. 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, 公共の宿 おおとり荘, 静岡 (2012.11.1-2). 予稿集 p.75
97. 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”, 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, 公共の宿 おおとり荘, 静岡 (2012.11.1-2). 予稿集 p.32 *3-3
98. 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, 室蘭工業大学, 北海道 (2012.9.27). 講演要旨集 p.59
99. 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, 室蘭工業大学, 北海道 (2012.9.27). 講演要旨集 p.58
100. 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,

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 工学院大学, 東京 (2012.8.8). 概要集 p.7
101. 小林涉, 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, 工学院大学, 東京 (2012.8.8). 概要集 p.6
102. 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, 工学院大学, 東京 (2012.8.8). 概要集 p.5
103. 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”, 第32回ライトメタル表面技術部会サマーセミナー, 工学院大学, 東京 (2012.7.3). p.23-37
104. 小野幸子: “バリアー型アノード酸化皮膜形成の基礎”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第80回例会, 首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス, 東京 (2012.6.13). p.1-16 *3-3
105. 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2012.6.8). p.56-57
106. 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2012.6.7). p.10-11
107. 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, 九州大学, 福岡 (2012.5.19). p.359-360
108. 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, 九州大学, 福岡 (2012.5.19). p.113-114 *3-3
109. 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, 早稲田大学, 東京 (2012.4.27). p.181-182
110. 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, 早稲田大学, 東京 (2012.4.26). p.117-118
111. 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, アクトシティ浜松, 静岡 (2012.3.31). p.210
112. 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, アクトシティ浜松, 静岡 (2012.3.29). p.468
113. 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, 工学院大学, 東京 (2012.3.15).
114. 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, 東京都市大学, 東京 (2012.3.13-14). 講演要旨集 p.199
115. 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, 東京都市大学, 東京 (2012.3.13-14). 講演要旨集 p.195 *3-3
116. 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, 東京都市大学, 東京 (2012.3.13-14). 講演要旨集 p.95
117. 小野幸子: “酸化物薄膜と材料表面の特性・構造・組成解析”, 表面技術協会 第125回講演大会, 東

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 京都市大学, 東京 (2012.3.13-14). 講演要旨集 p. 294-296 *3-3
118. 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, 東京医科大学病院, 東京 (2012.3.10).
119. 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 “, SURTECH 2012 表面技術要素展, 東京ビッグサイト, 東京 (2012.2.15-17).
120. 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, アバンセホール, 佐賀 (2011.11.17-18). 講演要旨集 p.20-21
121. 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, 早稲田大学, 東京 (2011.11.12-13). 講演概要 p.377-378 *3-3
122. 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, 早稲田大学, 東京 (2011.11.12-13). 講演概要 p.151-152
123. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.104
124. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.103 *3-3
125. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.99-100
126. 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.97-98
127. 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”, 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, ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫 (2011.11.10-11). 予稿集 p.50-58
128. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.28-30). 講演集 p.361-362
129. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.21-22). 講演要旨集 p.94
130. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.21-22). 講演要旨集 p.92 *3-3
131. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.9.21-22). 講演要旨集 p.91 *3-3
132. 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, 朱鷺メッセ, 新潟 (2011.9.9-11). 講演要旨集 p.227

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

133. 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, (株)神戸製鋼所鬼怒川保養所, 栃木 (2011.9.5-6).
134. 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, (株)神戸製鋼所鬼怒川保養所, 栃木 (2011.9.5-6).
135. 小野幸子: “アルマイトの基礎理論と応用技術”, 第 31 回ライトメタル表面技術部会サマーセミナー, 工学院大学, 東京 (2011.7.12). 講演予稿集 p.30-35
136. 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, 工学院大学, 東京 (2011.7.9).
137. 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, 東京医科大学病院, 東京 (2011.6.4).
138. 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, 船橋市民文化創造館, 千葉 (2011.6.2-3). 講演要旨集 p.22-23
139. 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 α -アルミナメンブレンの作製”, 軽金属学会 第 120 回春期大会, 名古屋大学, 愛知 (2011.5.21-22). 講演概要 p.421-422
140. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.5.21-22). 講演概要 p.21-22
141. 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, 名古屋大学, 愛知 (2011.5.21-22). 講演概要 p.13-14

<3-4> *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 (2013.8).

<4-1> *4-1

1. 土屋友一, 鷹野一朗: “積層型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ 固体色素増感太陽電池の効率改善”, 表面技術協会 第 133 回講演大会, 早稲田大学理工学部 (2016.3.22).
2. 相馬俊也, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の NiO, TaON 挿入効果”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 早稲田大学理工学部 (2016.3.22).
3. 井上剛志, 鷹野一朗: “ He^+ イオンアシストにより低温形成した炭素薄膜の基板冷却温度・導入ガス比依存性”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 早稲田大学理工学部 (2016.3.22).
4. 山下裕貴, 林知樹, 鷹野一朗: “低温冷却した PTFE への Ar^+ イオンビーム照射”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 早稲田大学理工学部 (2016.3.22).
5. 川口天文, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法による TiO_2 をベースとした温湿度センサの検討”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 早稲田大学理工学部 (2016.3.22).
6. 土屋友一, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ 太陽電池における TiO_2 層の影響”, 第 56 回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場 (2015.12.1).
7. 相馬俊也, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された $\text{TiO}_2/\text{TaON}/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の光触媒に

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- に対する TaON 層の効果”, 第 56 回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場 (2015.12.1).
8. 井上剛志, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト法により低温形成した炭素薄膜の導入ガス比依存性”, 第 56 回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場 (2015.12.1).
 9. 土屋友一, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 太陽電池の効率改善”, 電気学会基礎材料・共通・部門大会, 金沢大学 (2015.9.18).
 10. 相馬俊也, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された $\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の光触媒効果”, 電気学会基礎材料・共通・部門大会, 金沢大学 (2015.9.18).
 11. 井上剛志, 鷹野一朗: “イオンビームアシストにより作製した DLC 薄膜の抵抗率制御”, 電気学会基礎材料・共通・部門大会, 金沢大学 (2015.9.18).
 12. 土屋友一, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ 太陽電池における膜厚の影響”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学 (2015.9.10).
 13. 相馬俊也, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された TaON 薄膜の光触媒特性”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学 (2015.9.10).
 14. 井上剛志, 鷹野一朗: “イオンビームアシストにより作製した炭素薄膜の N_2^+ イオンアシストにより作製した金属添加 DLC 薄膜の機械的・電気的特性”, 表面技術協会第 132 回講演大会, 信州大学 (2015.9.9).
 15. 鈴木陸, 鷹野一朗: “NTA ガラスの電気的特性評価”, 電気学会東京支部カンファレンス主催第 5 回学生研究発表会, 早稲田大学理工学部 (2015.8.31).
 16. 碓井大二郎, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された Cu 酸化物薄膜の色特性”, 電気学会東京支部カンファレンス主催第 5 回学生研究発表会, 早稲田大学理工学部 (2015.8.31).
 17. 大平将, 鷹野一朗: “ TiO_2 薄膜の光触媒特性における電解・磁界印加効果”, 電気学会東京支部カンファレンス主催第 5 回学生研究発表会, 早稲田大学理工学部 (2015.8.31).
 18. 川口天文, 鷹野一朗: “ TiO_2 をベースとした薄膜温湿度センサの開発”, 電気学会東京支部カンファレンス主催第 5 回学生研究発表会, 早稲田大学理工学部 (2015.8.31).
 19. 原口慎也, 鷹野一朗: “イオンビームアシスタ反応性蒸着による生分解性樹脂上への TiO_2 薄膜の低温形成”, 電気学会東京支部カンファレンス主催第 5 回学生研究発表会, 早稲田大学理工学部 (2015.8.31).
 20. 高橋昌宏, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト法による DLC 薄膜の低温形成”, 電気学会東京支部カンファレンス主催第 5 回学生研究発表会, 早稲田大学理工学部 (2015.8.31).
 21. 土屋友一, 鷹野一朗: “積層型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ 固体色素増感太陽電池の作製と評価”, 平成 27 年度日本材料科学会講演会, 工学院大学 (2015.6.5).
 22. 井上剛志, 鷹野一朗: “ N_2^+ イオンアシストにより作製した金属添加 DLC 薄膜の抵抗制御”, 平成 27 年度日本材料科学会講演会, 工学院大学 (2015.6.5).
 23. 相馬俊也, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法による酸化タンタル薄膜の作製と特性評価”, 平成 27 年度日本材料科学会, 工学院大学 (2015.6.5).
 24. 鷹野一朗: “イオンビームを用いた薄膜形成と表面改質”, 日本真空学会産学連携委員会平成 27 年 3 月例会第 280 回, 機械振興会館 (2015.3.17).
 25. 相馬俊也, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された酸化タンタルの光機能特性”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学 (2015.3.4).
 26. 井上剛志, 鷹野一朗: “ N_2^+ イオンアシストにより作製した金属添加”, DLC 薄膜の機械的・電気的特性表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学 (2015.3.4).
 27. 土屋友一, 鷹野一朗: “ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ 太陽電池の NiO 薄膜の最適化”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学 (2015.3.4).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

28. 鷹野一朗, 丹涼輔, 伊藤太生: “イオンビームアシストによる生分解樹脂上への酸化チタン膜の形成”, 第 170 回継電器・コンタクトテクノロジー研究会, 機械振興会館, 東京 (2014.12.19).
29. 井上剛志, 鷹野一朗: “イオンビームアシストにより作製した金属添加 DLC 薄膜のトライボロジー特性”, 第 170 回継電器・コンタクトテクノロジー研究会, 機械振興会館, 東京 (2014.12.19).
30. 杉本勇介, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された積層型 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の光触媒特性”, 第 6 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, 東京 (2014.12.6).
31. 山田未希子, 鷹野一朗: “NTA 導電ガラスの発熱特性”, 第 6 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, 東京 (2014.12.6).
32. 伊藤太生, 鷹野一朗: “イオンビームアシスト反応性蒸着法により生分解性樹脂上に作製した TiO_2 薄膜の特性評価”, 第 6 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, 東京 (2014.12.6).
33. 井上剛志, 鷹野一朗: “ N_2^+ イオンアシストにより作製した DLC 薄膜のトライボロジー特性”, 第 6 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, 東京 (2014.12.6).
34. 相馬俊也, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された酸化タンタル薄膜の諸特性”, 第 6 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, 東京 (2014.12.6).
35. 土屋友一, 鷹野一朗: “積層型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 固体色素増感太陽電池の中間層挿入効果”, 第 55 回真空に関する連合講演会, 大阪府立大学「I-site なんば」, 大阪 (2014.11.18).
36. 丹涼輔, 鷹野一朗: “イオンビーム照射した生分解性樹脂上への Cu 配線の機械的・電気的特性”, 第 55 回真空に関する連合講演会, 大阪府立大学「I-site なんば」, 大阪 (2014.11.18).
37. 井上剛志, 鷹野一朗: “イオンビームアシストにより作製した金属添加 DLC 薄膜のトライボロジー特性”, 第 55 回真空に関する連合講演会, 大阪府立大学「I-site なんば」, 大阪 (2014.11.18).
38. 鷹野一朗: “酸化物半導体を用いた光起電力特性の検討”, 日本電子(株)EPMA ユーザーズミーティング(2014.10.10).
39. 丹涼輔, 鷹野一朗: “イオン照射した生分解性樹脂上への Cu 配線の電気特性”, 表面技術協会第 130 回講演大会, 京都大学吉田キャンパス (2014.9.23).
40. 土屋友一, 鷹野一朗: “積層型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ 固体色素増感太陽電池の作製と評価”, 表面技術協会第 130 回講演大会, 京都大学吉田キャンパス (2014.9.23).
41. 相馬俊也, 鷹野一朗: “積層型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 薄膜太陽電池の中間層挿入効果”, 平成 26 年度電気学会東京支部カンファレンス学生発表会, 工学院大学 (2014.9.1).
42. 石川元気, 鷹野一朗: “ Ar^+ イオンビーム照射による PTFE 表面の撥水性の改善”, 平成 26 年度電気学会東京支部カンファレンス学生発表会, 工学院大学 (2014.9.1).
43. 相馬慶, 鷹野一朗: “酸化チタンの光触媒特性における電界印加効果”, 平成 26 年度電気学会東京支部カンファレンス学生発表会, 工学院大学 (2014.9.1).
44. 大村康平, 鷹野一朗: “ TiO_2/Ni 薄膜の光触媒特性における磁界印加効果”, 平成 26 年度電気学会東京支部カンファレンス学生発表会, 工学院大学 (2014.9.1).
45. 山崎彰太, 鷹野一朗: “NTA ガラスの電気特性”, 平成 26 年度電気学会東京支部カンファレンス学生発表会, 工学院大学 (2014.9.1).
46. 土屋友一, 鷹野一朗: “ TiO_2 薄膜を用いた固体色素増感太陽電池の起電力特性の改善”, 平成 26 年度電気学会東京支部カンファレンス学生発表会, 工学院大学 (2014.9.1).
47. 井上剛志, 鷹野一朗: “イオンビームアシストにより作製した Ti 添加 DLC 薄膜のトライボロジー特性”, 平成 26 年度 電気学会東京支部カンファレンス学生発表会, 工学院大学 (2014.9.1).
48. 留目真行, 鷹野一朗, 小田島範幸, 滝澤 総, 尾瀬淳: “電気設備の LCCO₂, LCC 削減のケーススタディ(第 2 報)オフィス専有部への LED 照明の導入効果”, 2014 年(第 32 回)電気設備学会全国大会,

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

- 東北文化学園大学, 仙台 (2014.8.29).
49. 丹 涼輔, 鷹野一朗: “生分解性樹脂上への Cu 配線を目的とした界面イオンビーム処理技術”, 平成 26 年基礎・材料・共通部門大会, 信州大学 (2014.8.21).
 50. 土屋友一, 鷹野一朗: “反応性スパッタリングにより作製された NiO 薄膜の構造制御”, 平成 26 年基礎・材料・共通部門大会, 信州大学 (2014.8.21).
 51. 丹涼輔, 鷹野一朗: “イオンビーム照射した生分解性樹脂上の Cu/Ti コーティング膜の電気導電率”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学 野田キャンパス (2014.3.13).
 52. 土屋友一, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法を用いた NiO 薄膜の O₂ ガス流量特性”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学 野田キャンパス (2014.3.13).
 53. 高村祐哉, 鷹野一朗: “イオンアシストによるジュラルミン基板への DLC 薄膜の作製と中間層挿入による摩擦・摩耗特性の改善”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学 野田キャンパス (2014.3.13).
 54. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “TiO₂ をベースとした pn 接合型酸化物半導体薄膜の光機能特性”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学 野田キャンパス (2014.3.13).
 55. 小野和樹, 山田智之, 鷹野一朗, 小林賢一, 松井正吾, 小宮秀利, 菅原ミエ子: “NTA 導電性ガラスの焼成温度に対する電気的特性と表面観察”, 表面技術協会第 129 回講演大会, 東京理科大学 野田キャンパス (2014.3.13).
 56. 土屋友一, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法により作製された NiO 薄膜の O₂ ガス流量依存性”, 第 5 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 (2013.12.7).
 57. 小野一樹, 鷹野一朗: “NTA 導電性ガラスの焼成温度に対する発熱温度特性”, 第 5 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 (2013.12.7).
 58. 山田智之, 鷹野一朗: “走査型電子顕微鏡を用いた NTA ガラス表面の観察”, 第 5 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 (2013.12.7).
 59. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “p 型酸化物半導体に積層した TiO₂ 薄膜の光機能特性”, 2013 年・表面科学合同講演会, つくば国際会議場 (2013.11.26).
 60. 高村祐哉, 鷹野一朗: “種々のイオンアシストにより A2017 基板に作製した DLC 薄膜の機械的特性”, 2013 年・表面科学合同講演会, つくば国際会議場 (2013.11.26).
 61. 丹涼輔, 鷹野一朗: “Ar⁺ イオン照射した生分解性樹脂上の Ti, Cu, Cu/Ti 薄膜の特性”, 2013 年・表面科学合同講演会, つくば国際会議場 (2013.11.26).
 62. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “積層型 TiO₂/Cu₂O 薄膜及び TiO₂/Ag₂O 薄膜の光機能特性”, 表面技術協会第 128 回講演大会, 福岡工業大学 (2013.9.25).
 63. 高村祐哉, 鷹野一朗: “種々のイオンアシストによりジュラルミン基板に作製した DLC 薄膜の特性”, 表面技術協会第 128 回講演大会, 福岡工業大学 (2013.9.25).
 64. 丹涼輔, 鷹野一朗: “イオンビーム照射した生分解性樹脂上の Cu/Ti コーティング膜の特性”, 表面技術協会第 128 回講演大会, 福岡工業大学 (2013.9.25).
 65. 鷹野一朗, 丹涼輔: “イオンビームを用いた生分解性樹脂の表面処理技術”, 継電器・コンタクトテクノロジー研究会, 機械振興会館 (2013.9.20).
 66. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法による TiO₂/Ag₂O 薄膜の光機能特性”, 平成 25 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 横浜国立大学 (2013.9.12).
 67. 丹涼輔, 鷹野一朗: “Ar⁺ イオンビーム照射した生分解性樹脂上の金属コーティング膜の特性”, 平成 25 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 横浜国立大学 (2013.9.12).
 68. 早川和希, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 鷹野一朗: “各種イオンを用いたイオンビーム照射による炭化層の形成が金属薄膜の密着性に及ぼす影響”, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 岡山大学

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

(2013.9.9).

69. 瀬川大司, 永井裕己, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一朗, 佐藤光史: "ITO 基板を利用する薄膜リチウムイオン電池形成と薄膜の形状制御効果", 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 長野 (2013.9.4).
70. 高野宗一郎, 永井裕己, 原広樹, 望月千尋, 鷹野一朗, 佐藤光史: "NASICON 型 Al 含有リン酸塩の透明薄膜形成", 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 長野 (2013.9.4).
71. 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作製した DLC 薄膜の機械的特性", 平成 26 年度日本材料科学会学術講演大会, 工学院大学 (2013.6.8).
72. 丹涼輔, 鷹野一朗: "イオンビーム照射された生分解性樹脂に対する金属コーティング膜の特性", 平成 26 年度日本材料科学会学術講演大会, 工学院大学 (2013.6.8).
73. 早川和希, 矢ヶ崎隆義, 桑折 仁, 鷹野一朗: "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", 平成 26 年度日本材料科学会学術講演大会, 工学院大学 (2013.6.8).
74. 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).
75. 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).
76. 鷹野一朗: "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).
77. 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).
78. 飯田淳史, 早川和希, 鷹野一朗, 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).
79. 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).
80. 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).
81. 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).
82. 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).
83. 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).
84. 豊田垂貴子, 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).
85. 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).
86. 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).
87. 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).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

88. 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).
89. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “TiO₂/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).
90. 鈴木大夢, 鷹野一朗: “異なる構造を持つ WO₃ 薄膜に対するイオンビーム照射効果”, 表面技術協会第 126 回講演大会室, 蘭工業大学 (2012.9.27).
91. 鈴木大夢, 鷹野一朗: “アモルファス WO₃ 薄膜の EC 特性に対するイオンビーム照射効果”, 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).
92. 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).
93. 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).
94. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “積層型 TiO₂/Cu₂O 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).
95. 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).
96. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “ヘリコンスパッタ法による TiO₂ 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).
97. 中嶋拓未, 鷹野一朗: “積層型 TiO₂/Cu₂O 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).
98. 西勇人, 原田紘平, 鷹野一朗: “N₂⁺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).
99. 鈴木大夢, 鷹野一朗: “イオンビーム照射が WO₃ 薄膜の EC 特性に与える影響”, 表面技術協会 第 125 回講演大会, 東京都市大学 (2012.3.13).
100. 豊田亜貴子, 鷹野一朗: “ヘリコンスパッタ法による TiO₂ 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).
101. 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).
102. 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).
103. 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).
104. 中嶋拓未, 西村圭祐, 鷹野一朗: “積層型 TiO₂/Cu₂O 薄膜の光機能特性における TiO₂ 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).
105. 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).
106. シュクル ハイデル, 佐藤光史, 鷹野一朗: “N⁺イオン照射した TiO₂ 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).
107. 荒原茂幸, 鷹野一朗: “積層型 N-TiO₂/TiO₂ 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).
108. 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).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

109. 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).
110. 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).
111. 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).
112. 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 61 号会議室 (2011.9.30).
113. 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).
114. 鈴木大夢, イブラヒム サルマド, シュクル ハイデル, 佐藤光史, 鷹野一朗: “ O_2 流量変化による WO_3 薄膜の構造制御”, 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).
115. 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).
116. 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).
117. 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).
118. 鈴木優規, Shukur Haider, 鷹野一朗: “ヘテロ構造 Cu_2O/TiO_2 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).
119. 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 TiO_2 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).
120. Shukur Haider, 佐藤光史, 鷹野一朗: “反応性スパッタリング法による TiO_2 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).
121. 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 TiO_2 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).

<4-2> *4-2

1. 大向嵐, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁: “生分解性樹脂を基板とした多機能型 PCB の分解・回収技術に関する研究”, 日本機械学会 2015 年度年次大会, pp.G0900203 (2015.9.15).
2. 大向嵐, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁: “生分解性樹脂を基板とした多機能型 PCB の分解・回収技術に関する研究”, 第 31 回新材料工学研究会, 31, pp.42-43 (2015.9.1).
3. 大向嵐, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁: “生分解性樹脂を基板とする多機能型 PCB の終末処理技術に関する研究”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 6, pp.56-57 (2014.12.6).
4. 大向嵐, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁: “生分解性樹脂を基板とした多機能型 PCB の分解・回収技術に関する研究”, 日本材料学会関東支部 2014 年度学生交流会 (2014.8.30).
5. 早川和希, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 鷹野一朗: “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, 25, pp.5-6 (2013.6.8).
6. 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, 25, pp.11-12

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

(2013.6.8).

7. 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, pp.163-164 (2013.5.18).
8. 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, pp.171-172 (2013.5.18).
9. 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", 第 23 回 新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム, FGM2012, 23, p.14 (2012.12.13).
10. 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, FGM2012, 23, p.13 (2012.12.13).
11. 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, FGM2012, 23, p.12 (2012.12.13).

<4-3> *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, pp.13 (2015.9.29).
2. 馬場則男: "SEM 画像処理 3 次元マイクロ・ナノ構造復元ソフト", イノベーション・ジャパン 2015 (http://www.nedo.go.jp/events/CA_100045.html) (2015.8.27-28).
3. 友永祥彦, 馬場 美鈴, 馬場 則男: "従来法に代わる 3 次元断層データ相関法に基づく投影像の位置合わせ法", 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 12amB_11-02 (2014.5.12).
4. 高田 真伍, 矢ヶ崎 隆義, 馬場 美鈴, 馬場 則男, 西谷 要介, 桑折 仁: "生分解性樹脂複合材の機能化処理による微細組織制御が機械的特性及び分解挙動に及ぼす影響", 第 24 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム, p. 11 (2013.10.31-11.1).
5. 高田 真伍, 矢ヶ崎 隆義, 桑折 仁, 西谷 要介, 馬場 則男, 馬場 美鈴: "生分解性プラスチックの微細構造の変化が強度及び分解に与える影響", 日本機械学会 2013 年度年次大会, G 041033 (2013.9.8).

<研究成果の公開状況> (上記以外)

シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

<既に実施しているもの>

- 1) The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Kogakuin University Hachioji Campus において、ECEC シンポジウムの開催(2012 年 10 月 30 日)
(別紙 7 参照)
- 2) ホームページによる ECEC プロジェクトの公開(<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwgt013/>)
- 3) 下記の展示会でプロジェクト紹介を行った(別紙 4 参照)
 - VACUUM 2011 第 33 回真空展、東京ビックサイト (2011. 8. 31-9. 2)
 - VACUUM 2012 第 34 回真空展、東京ビックサイト (2012. 10. 17-19)
 - VACUUM 2013 第 35 回真空展、東京ビックサイト (2013. 11. 6-8)
 - VACUUM 2014 第 36 回真空展、東京ビックサイト (2014. 10. 15-17)
 - VACUUM 2015 第 37 回真空展、東京ビックサイト (2015. 9. 8-10)

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

<これから実施する予定のもの>

- 1) VACUUM 2016-真空展 (2016 年 9 月 7 日～9 日)、パシフィコ横浜)にて総括を報告する予定
- 2) 最終報告を HP にアップする予定

14 その他の研究成果等

I. 特許 (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。〈 〉は小課題番号)

<3-1>

1. 小野幸子, 阿相英孝, 森陽一, 閻師昭彦, 廖金孫: “プラズマ電解酸化による皮膜形成方法及び金属材料”, 出願日: 2013.10.11, 特願: 2013-213921, 公開日: 2015.4.20, 特開: 2015-75825, 出願者: 株式会社栗本鐵工所, 学校法人工学院大学
2. 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
3. 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

<3-2>

1. 横山修一, 鷹野一郎, 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: 2011.10.13

<3-3>

1. 小野幸子, 阿相英孝, 森陽一, 閻師昭彦, 廖金孫: “プラズマ電解酸化による皮膜形成方法及び金属材料”, 出願日: 2013.10.11, 特願: 2013-213921, 公開日: 2015.4.20, 特開: 2015-75825, 出願者: 株式会社栗本鐵工所, 学校法人工学院大学
2. 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
3. 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

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

会社

<4-1>

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: 2011.10.13

Ⅱ. 各種の受賞 (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。< >は小課題番号)

<1-1>

1. Tatsuya Suzuki: “Excellent poster Award”, The 22nd International SPACC Symposium (2015.8).
2. Hiroki Nagai: “The 2013 ISNST Excellent Award of Poster Competition”, International Symposium on Nano Science and Technology (2013.11).
3. Hiroki Nagai: “The 2012 ISNST Excellent Award of Oral Competition”, International Symposium on Nano Science and Technology (2012.11).
4. Likius S. Daniel: “The 2011 ISNST Best conference paper award”, International Symposium on Nano Science and Technology (2011.11).
5. Tatsuya Suzuki: “Excellent poster Award”, 18th International SPACC Symposium (2011.8).

<1-1-1>

1. Tatsuya Suzuki: “Excellent poster Award”, The 22nd International SPACC Symposium (2015.8).
2. 永井裕己: “先端錯体工学研究会奨励賞” (2014.11).
3. Hiroki Nagai: “The 2013 ISNST Excellent Award of Poster Competition”, International Symposium on Nano Science and Technology (2013.11).
4. Hiroki Nagai: “The 2012 ISNST Excellent Award of Oral Competition”, International Symposium on Nano Science and Technology (2012.11).
5. Likius S. Daniel: “The 2011 ISNST Best conference paper award”, International Symposium on Nano Science and Technology (2011.11).
6. Tatsuya Suzuki: “Excellent poster Award”, 18th International SPACC Symposium (2011.8).

<1-2>

1. K. Tanuma: “Poster Award: Mist chemical vapor deposition of Ga-In-O films”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAE).
2. Y. Sugiura: “Poster Award: Influence of surface oxides for band bending of n-type GaN”, The joint symposiums of the 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAE).
3. T. Hatakeyama: “Distinguished Poster Award: Mist CVD growth of alpha-Ga₂O₃ on sapphire substrates and RF-MBE growth of GaN on alpha-Ga₂O₃/sapphire templates”, The 12th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-12).
4. S. Fujioka: “Best Poster Award: Effects of (Al,Ga)O_x/GaN Interface States on GaN-based Schottky-type Light-emitting Diodes”, The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2013).
5. R. Amiya: “Best Poster Award: Impact of Native Surface Oxide on GaN Layers for their Surface Band

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

Bending”, The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2013).

<1-3>

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

<2-1>

1. Toshiharu Sato: “The 14th International Symposium on Advanced Technology Best Poster Award”, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (2015.11).
2. 佐藤利春: “第 31 回新材料工学研究会 國尾賞”, 新材料工学研究会 (2015.9).
3. 瀬川瑞貴: “第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会準優秀賞”, 大学コンソーシアム八王子 (2014.12).
4. Toshiharu Sato: “2014 Joint Symposia The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering Education The 21st International SPACC Symposium Poster Award”, Kogakuin University (2013.12).
5. 佐藤利春: “第 5 回大学コンソーシアム八王子学生発表会優秀賞”, 大学コンソーシアム八王子 (2013.12).
6. 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 (2013.6).
7. 高野 直樹: “第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞”, 日本 MRS (2011.12).

<3-1>

1. 山田航平: “優秀ポスター発表賞”, 公益社団法人日本化学会主催第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015 (2015.11.12).
2. 伊藤大喜: “学生優秀講演賞”, 一般社団法人表面技術協会第 132 回講演大会 (2015.11.10).
3. 伊藤大喜: “Student Poster Session Award (1st place-Solid State)”, 第 228 回アメリカ電気化学会 (2015.10.14).
4. 町田健太: “Student Poster Session Award (2nd place-Solid State)”, 第 228 回アメリカ電気化学会 (2015.10.14).
5. 栗原綾香: “関東支部長賞”, “最優秀女性講演者賞”, “最優秀聴講者賞”, 一般社団法人軽金属学会関東支部主催 2015 年度若手研究者育成研修会 (2015.8.30).
6. 増田達也: “大学院生優秀論文賞”, 工学院大学大学院学位授与式 (2015.3.20).
7. 町田健太: “産業提案部門 口頭発表準優秀賞”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (2014.12.6).
8. 伊藤大喜: “ポスター賞”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス (2014.11.20).
9. 伊藤大喜: “優秀ポスター発表賞”, CSJ 化学フェスタ 2014 (2014.11.11).
10. 阿相英孝: “軽金属学会第 13 回軽金属躍進賞”, 一般社団法人軽金属学会 (2014.11.15). ***3-1**
11. 栗原綾香: “Poster Award” The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering Education (2014.11.2).
12. 栗原綾香: “関東支部特別賞”, “優秀女性ポスター賞”, 一般社団法人軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会 (2014.8.21).
13. 増田達也: “関東支部賞”, 一般社団法人軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会 (2014.8.21).
14. 鈴木裕太: “BEST POSTER AWARD”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (2014.6.6).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

15. 小林 渉: “平成 25 年度軽金属希望の星賞”, 一般社団法人軽金属学会 (2014.1.31).
16. 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 (2013.1.31).
17. 中谷まどか: “Honorable mention award of poster competition”, 2012 International Symposium on Nano Science and Technology (2012.11.09).
18. 中谷まどか: “Best Poster Award”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (2012.10.30).
19. 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 (2012.8.8).
20. 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 (2012.1.30).
21. 増田達也: “Poster presentation prize”, The 10th International Symposium on Advanced Technology (2011.11.18).
22. 谷川博昭: “Poster presentation prize”, The 10th International Symposium on Advanced Technology (2011.11.18).
23. 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 (2011.11.17).
24. 深尾智紀: “優秀ポスター賞”, 軽金属学会第 121 回秋期大会 (2011.11.12). ***3-1**
25. 増田達也: “優秀ポスター賞”, 軽金属学会第 120 回春期大会 (2011.5.21).

<3-2>

1. Kenta Machida: “Student Poster Session Awards: Evaluation of Dynamic Hydrophobicity of Nanoporous Silicon Surfaces Prepared by Metal-Assisted Chemical Etching”, The 228th Electrochemical Society Meeting, Phoenix (2015.10).
2. 町田健太: “準優秀賞: シリコン表面に作製したナノサイズ構造の静的および動的撥水性の評価”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 八王子 (2014.12).
3. 松原圭佑: “準優秀賞: 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 (2012.12).
4. 加藤春樹: “若手優秀発表賞: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 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, 神戸 (2012.9).

<3-3>

1. 山田航平: “優秀ポスター発表賞”, 公益社団法人日本化学会主催第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015 (2015.11.12).
2. 伊藤大喜: “学生優秀講演賞”, 一般社団法人表面技術協会第 132 回講演大会 (2015.11.10).
3. 伊藤大喜: “Student Poster Session Award (1st place-Solid State)”, 第 228 回アメリカ電気化学会 (2015.10.14).
4. 町田健太: “Student Poster Session Award (2nd place-Solid State)”, 第 228 回アメリカ電気化学会 (2015.10.14).
5. 栗原綾香: “関東支部長賞”, “最優秀女性講演者賞”, “最優秀聴講者賞”, 一般社団法人軽金属学会関東支部主催 2015 年度若手研究者育成研修会 (2015.8.30).
6. 増田達也: “大学院生優秀論文賞”, 工学院大学大学院学位授与式 (2015.3.20). ***3-3**
7. 小野幸子: “電気化学会功績賞”, 公益社団法人電気化学会 (2015.3.16). ***3-3**
8. 町田健太: “産業提案部門 口頭発表準優秀賞”, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (2014.12.6).
9. 伊藤大喜: “ポスター賞”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス (2014.11.20).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

10. 伊藤大喜: “優秀ポスター発表賞”, CSJ 化学フェスタ 2014 (2014.11.11).
11. 栗原綾香: “Poster Award” The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering Education (2014.11.2).
12. 栗原綾香: “関東支部特別賞”, “優秀女性ポスター賞”, 一般社団法人軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会 (2014.8.21).
13. 増田達也: “関東支部賞”, 一般社団法人軽金属学会関東支部 第 4 回若手研究者ポスター発表会 (2014.8.21).
14. 鈴木裕太: “BEST POSTER AWARD”, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (2014.6.6).
15. 小林 渉: “平成 25 年度軽金属希望の星賞”, 一般社団法人軽金属学会 (2014.1.31). *3-3
16. 菅原康祐: “Excellent Poster”, The 12th International Symposium on Advanced Technology (2013.11.14).
17. 小林 渉: “優秀ポスター発表賞”, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 (2013.11.11).
18. 小林 渉: “ポスター賞”, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 30 回弘前コンファレンス (2013.11.7).
19. 小林 渉: “優秀研究講演賞, 最優秀聴講者賞”, 軽金属学会関東支部平成 25 年度若手研究者育成研修会 (2013.9.23).
20. 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 (2013.1.31).
21. 中谷まどか: “Honorable mention award of poster competition”, 2012 International Symposium on Nano Science and Technology (2012.11.09).
22. 中谷まどか: “Best Poster Award”, The 11th International Symposium on Advanced Technology (2012.10.30).
23. 小鷹俊介: “Second Place”, 2012 International Metallographic Contest Class 4:Electron Microscopy Scanning (2012.10.15).
24. 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 (2012.8.8).
25. 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 (2012.6.7).
26. 小野幸子: “第 10 回軽金属功績賞”, 軽金属学会 (2012.5.19).
27. 岩田 惇: “第 62 回金属組織写真奨励賞走査型電子顕微鏡部門”, 日本金属学会 2012 春季大会 (2012.3.28).
28. 小鷹俊介: “第 62 回金属組織写真最優秀賞走査型電子顕微鏡部門”, 日本金属学会 2012 春季大会 (2012.3.28).
29. 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 (2012.1.30).
30. 増田達也: “Poster presentation prize”, The 10th International Symposium on Advanced Technology (2011.11.18).
31. 谷川博昭: “Poster presentation prize”, The 10th International Symposium on Advanced Technology (2011.11.18).
32. 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 (2011.11.17).
33. 深尾智紀: “優秀ポスター賞”, 軽金属学会第 121 回秋期大会 (2011.11.12).
34. 増田達也: “優秀ポスター賞”, 軽金属学会第 120 回春期大会 (2011.5.21).

<4-1>

1. 原口慎也: “優秀発表: イオンビームアシスト反応性蒸着法による生分解性樹脂上への TiO₂ 薄膜の低温形成”, 電気学会東京支部第 6 回学生研究発表会, 早稲田大学 西早稲田キャンパス

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

(2015.8.31).

2. 鈴木 陸: “優秀発表: NTA ガラスの電気的特性評価”, 電気学会東京支部第 6 回学生研究発表会, 早稲田大学 西早稲田キャンパス (2015.8.31).
3. 井上剛志: “第 21 回学術奨励講演賞: N_2^+ イオンアシストにより作製した金属添加 DLC 薄膜の機械的・電気的特性”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 関東学院大学 (2015.3.5).
4. 山田未希子: “優秀賞: NTA 導電性ガラスの発熱特性”, 第 6 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 (2014.12.6).
5. 井上剛志: “優秀賞: N_2^+ イオンアシストにより作製した DLC 薄膜のトライボロジー特性”, 第 6 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 (2014.12.6).
6. 土屋友一: “優秀発表賞: TiO_2 薄膜を用いた固体色素増感太陽電池の起電力特性の改善”, 電気学会東京支部カンファレンス学生研究発表会, 早稲田大学理工学部 (2014.9.1).
7. 中嶋拓未: “第 20 回学術奨励講演賞: TiO_2 をベースとした pn 接合型酸化物半導体薄膜の光機能特性”, 一般社団法人表面技術協会, 東京理科大学 野田キャンパス (2014.3.14).
8. 中嶋拓未: “第 19 回学術奨励講演賞: 積層型 $TiO_2/TiN/Cu_2O$ 薄膜の光機能特性における TiN 膜厚依存性”, 一般社団法人表面技術協会, 日本工業大学 宮代キャンパス (2013.3.18).
9. 豊田垂貴子: “優秀論文発表賞: 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).
10. 中嶋拓未: “優秀賞: 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).
11. Haider A. Shukur: “Award for Encouragement of Research in Thin Films: Photoconductive Property of TiO_2 Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), Kyoto TERRSA (2011.11.10). O-S10-03
12. Miki Matsuura: “Award for Encouragement of Research in Thin Films: The Repellency of PTFE Surface Modified by Ion Beam Irradiation and Vacuum Evaporation”, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), Kyoto TERRSA (2011.11.10). P-S7-34

Ⅲ. 中高校生に対する支援

<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)

<1-1-1>

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)

<3-1>

1. 2012 年 7 月, 工学院大学付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。

<3-2>

1. 大倉利典: “東京都立永山高等学校 大学模擬授業: 未来を拓く新素材セラミックス”, 講師, 東京都立永山高等学校 (2014.11).
2. 大倉利典: “私立湘南学院高等学校 大学模擬授業: 環境にやさしいガラス”, 講師, 私立湘南学院

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

高等学校 (2011.10).

<3-3>

1. 2012年7月, 工学院大学付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。

<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。また, 同校生徒の自主研究(SPP)の一環として来学, 実験実習を行った。
2. ECEC にて担当する研究テーマに, ロータリークラブ受け入れ留学生(トルコ・高等学校生徒)を研究インターンシップ(体験研修)の一環として受け入れた。
3. 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文京学院大学女子中・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。
4. 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栃木県理科教育推進協議会に所属する高等学校の教諭研修見学を受け入れたと共に, 生徒の自主研究(SPP)の一環として来学を受け入れた。

IV. 産学連携事業 (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。< >は小課題番号)

< 3-1 >

1. 日本ケミコン株式会社: “電解コンデンサの特性向上” (2011 -2015).
 2. 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).
 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).
 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” (2011-2012).
 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 -2015).
 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” (2012-2013).
 7. 株式会社 UACJ: “電解コンデンサの特性向上” (2014).
- その他, 共同研究 2 件

<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” (2011-2015).
2. 株式会社アテック: “放射線測定器の試作” (2012).

<3-3>

1. 日本ケミコン株式会社: “電解コンデンサの特性向上” (2011 -2015).
2. 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).
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).

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

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” (2011-2012).
 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 -2015).
 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” (2012-2013).
 7. 株式会社 UACJ: “電解コンデンサの特性向上” (2014).
- その他, 企業との共同研究契約 2 件
大学間連携 5 件 (東京大学, 東北大学, 岐阜大学, エアランゲン大学, オタゴ大学)

<4-1>

1. 東海産業株式会社: “NTA ガラス基礎特性の取得” (2013).

<4-2>

1. 耐圧硝子工業(株)技術研究所: “廃棄 PCB の終末処理システム構築に関わる研究”.
2. 埼京工業(株): “PLA/PBS 生分解性プラスチックの成形に関わる研究”.
3. 埼京工業(株): “ステレオコンプレックス導入生分解性プラスチックの成形に関わる研究”.
4. 耐圧ガラス工業(株)技術研究所: “生分解性プラスチックの分解システムの設計”.
5. (株)共立: “有機系廃棄物のリサイクルシステム開発に関わる研究”.

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

15 「選定時」及び「中間評価時」に付された留意事項及び対応

<選定時に付された留意事項>

「研究グループとしての全体的統一性に留意されたい。」

<選定時に付された留意事項への対応>

全体としての統一性を構築するため、研究者間のかかわりを密にしている。対応策として、研究責任者は必ずセミナー及び運営委員会に出席することを基本にした。これまでにセミナーを開催し平均出席者数は 50 名、運営委員会は毎回ほぼ全員が出席している。また、小課題間の共同研究もかなり進んでいることが研究成果の著者名からうかがえる。

<中間評価時」に付された留意事項>

留意事項は無く、「順調に推移している」とのコメントのみであった。

<中間評価時」に付された留意事項への対応>

研究の進捗状況は順調であるため、さらに高い研究成果を目指すこととした。

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

16 施設・装置・設備・研究費の支出状況(実績概要)

(千円)

年度・区分	支出額	内 訳						備 考
		法 人 負 担	私 学 助 成	共同研 究機関 負担	受託 研究等	寄付金	その他()	
平成 23 年度	施設	0						
	装置	87,150	43,575	43,575				
	設備	41,756	13,919	27,837				
	研究費	15,250	6,890	8,360				
平成 24 年度	施設	0						
	装置	0						
	設備	64,226	21,409	42,817				
	研究費	15,250	6,056	9,194				
平成 25 年度	施設	0						
	装置	0						
	設備	54,180	18,060	36,120				
	研究費	15,610	10,081	5,529				
平成 26 年度	施設	0						
	装置	0						
	設備	0	0	0				
	研究費	15,924	10,375	5,549				
平成 27 年度	施設	0						
	装置	0						
	設備	0	0	0				
	研究費	15,059	8,110	6,949				
総 額	施設	0	0	0	0	0	0	0
	装置	87,150	43,575	43,575	0	0	0	0
	設備	160,162	53,388	106,774	0	0	0	0
	研究費	77,093	41,512	35,581	0	0	0	0
総 計	324,405	138,475	185,930	0	0	0	0	

※ 最終年度まで実績額。

17 施設・装置・設備の整備状況 (私学助成を受けたものはすべて記載してください。)

《施設》(私学助成を受けていないものも含め、使用している施設をすべて記載してください。)

(千円)

施設 の 名 称	整備年度	研究施設面積	研究室等数	使用者数	事業経費	補助金額	補助主体
総合研究所 アドバ ンスマテリアルセン ター	1997年	2,073㎡	34	150	369,527	184,763	私学助成

※ 私学助成による補助事業として行った新增築により、整備前と比較して増加した面積

㎡

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

《装置・設備》(私学助成を受けていないものは、主なもののみを記載してください。)

(千円)

装置・設備の名称	整備年度	型番	台数	稼働時間数	事業経費	補助金額	補助主体
(研究装置) フィールドエミッションオージェマイクプロローブ	23年度	JAMP-9500F	1	150 h	87,150	43,575	私学助成
(研究設備) 試料室付RHEED(高速電子線回折)測定ユニット	23年度	特注	1	120 h	9,521	6,347	私学助成
顕微PL装置	23年度	LabRamHR-PL	1	80 h	32,235	21,490	私学助成
TEM用CCDカメラ	24年度	GatanSC200	1	100 h	9,975	6,650	私学助成
イオンシンニング装置	24年度	Gentle Mill IV8	1	80 h	12,000	8,000	私学助成
エコマテリアルソーラーセル測定装置	24年度	一式	1	100 h	30,035	20,023	私学助成
レーザーフラッシュ法熱定数測定装置	24年度	TC-1200RH	1	80 h	12,216	8,144	私学助成
ナノサーチ顕微鏡	25年度	SFT-4500	1	120 h	39,900	26,600	私学助成
酸素・窒素・水素分析装置	25年度	TG209F1-KG25Libra	1	100 h	14,280	9,520	私学助成
(情報処理関係設備)							

18 研究費の支出状況

(千円)

年度	平成	23年度	テーマ1
小科目	支出額	積算内訳	
		主な使途	金額
教育研究経費支出			
消耗品費	1,565	研究・実験用	1,565
光熱水費			
通信運搬費			
印刷製本費			
旅費交通費	47	講習会・学会参加	47
報酬・委託料			
その他	23	講習会参加費・学会参加費	23
計	1,635		
アルバイト関係支出			
人件費支出 (兼務職員)			
教育研究経費支出			
計	0		
設備関係支出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	1,029	研究・実験用	1,029
図書			
計	1,029		
研究スタッフ関係支出			
リサーチ・アシスタント			
ポスト・ドクター	4,030	研究・実験	4,030
研究支援推進経費			
計	4,030		

年度	平成	23年度	テーマ2
小科目	支出額	積算内訳	
		主な使途	金額
教育研究経費支出			
消耗品費	454	研究・実験	454
光熱水費			
通信運搬費			
印刷製本費			
旅費交通費			
報酬・委託料	786	修理	786
その他			
計	1,240		
アルバイト関係支出			
人件費支出 (兼務職員)			
教育研究経費支出			
計	0		

		法人番号		131017
		プロジェクト番号		S1101005
設備関係支出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教育研究用機器備品				
図書				
計	0			
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	0			
年度	平成 23 年度 テーマ3			
小科目	支出額	積算内訳		
		主な使途	金額	主な内容
教育研究経費支出				
消耗品費	1,911	研究・実験用	1,911	窒素ガス、試薬
光熱水費				
通信運搬費				
印刷製本費				
旅費交通費	190	学会出張	190	神戸出張、仙台出張
報酬・委託料	1,407	研究調査委託	1,407	アルミ酸化被膜のTEM観察
その他	223		223	国際電気化学会参加費、表面技術協会講演大会参加費
計	3,731			
アルバイト関係支出				
人件費支出 (兼務職員)				
教育研究経費支出				
計	0			
設備関係支出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教育研究用機器備品	147	研究・実験用	147	パソコン
図書				
計	147			
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	0			
年度	平成 23 年度 テーマ4			
小科目	支出額	積算内訳		
		主な使途	金額	主な内容
教育研究経費支出				
消耗品費	2,178	研究・実験用	2,178	アルゴンガス、ピオノーレ
光熱水費				
通信運搬費				
印刷製本費				
旅費交通費				
報酬・委託料	1,072	研究・実験用	1,072	TOC5000修理、電子顕微鏡修理
()	63		63	電気学会
計	3,313			
アルバイト関係支出				
人件費支出 (兼務職員)				
教育研究経費支出				
計	0			
設備関係支出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教育研究用機器備品	124	研究・実験用		液体窒素凍結保存容器
図書				
計	124			
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	0			

法人番号	131017
プロジェクト番号	S1101005

年 度	平成 24 年度 テーマ1			
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳		
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容
教 育 研 究 経 費 支 出				
消 耗 品 費	768	研究・実験用	768	アルドリッチ、銀ナノ粒子
光 熱 水 費				
通 信 運 搬 費				
印 刷 製 本 費				
旅 費 交 通 費	296	学会参加	296	コロラド WREFへの参加旅費
報 酬 ・ 委 託 料	1,483	修理	1,483	JEM-2100透過電子顕微鏡動作確認、MBE装置修理
そ の 他	22		22	WREFへの参加費
計	2,569			
ア ル バ イ ト 関 係 支 出				
人件費支出 (兼務職員)				
教育研究経費支出				
計	0			
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教育研究用機器備品				
図 書				
計	0			
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出				
リサーチ・アシスタント	900	研究・実験	900	学内2名
ポスト・ドクター	4,850	研究・実験	4,850	学内1名
研究支援推進経費				
計	5,750			学内3名

年 度	平成 24 年度 テーマ2			
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳		
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容
教 育 研 究 経 費 支 出				
消 耗 品 費	104	研究・実験用	104	角形ケース、ピンセット
光 熱 水 費				
通 信 運 搬 費				
印 刷 製 本 費				
旅 費 交 通 費				
報 酬 ・ 委 託 料	357	修理	357	Gauge Controlの修理
そ の 他				
計	461			
ア ル バ イ ト 関 係 支 出				
人件費支出 (兼務職員)				
教育研究経費支出				
計	0			
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教育研究用機器備品	596	研究・実験用	596	冷却水循環装置
図 書				
計	596			
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	0			

		法人番号		131017
		プロジェクト番号		S1101005
年 度	平成 24 年度 テーマ3			
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳		
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容
教 育 研 究 経 費 支 出				
消 耗 品 費	1,154	研究・実験用	1,154	ろつぼ、エタノール
光 熱 水 費				
通 信 運 搬 費				
印 刷 製 本 費				
旅 費 交 通 費				
報 酬 ・ 委 託 料	301	修繕	301	スパッタ装置修理、
其 他	94		94	軽金属学会研究発表講演会参加費
計	1,549			
ア ル バ イ ト 関 係 支 出				
人 件 費 支 出 (兼務職員)				
教 育 研 究 経 費 支 出				
計	0			
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教 育 研 究 用 機 器 備 品	1,310	研究・実験用	1,310	カラーレーザープリンター、パソコン
図 書				
計	1,310			
研 究 ス タ ッ プ 関 係 支 出				
リサーチ・アシスタント	450	研究・実験	450	学内1名
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	450			学内1名

		平成 24 年度 テーマ4		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳		
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容
教 育 研 究 経 費 支 出				
消 耗 品 費	822	研究・実験用	822	試薬、耐水研磨紙
光 熱 水 費				
通 信 運 搬 費				
印 刷 製 本 費				
旅 費 交 通 費	312	学会参加	312	学会参加旅費
報 酬 ・ 委 託 料				
其 他	29	学会参加	29	学会参加費
計	1,163			
ア ル バ イ ト 関 係 支 出				
人 件 費 支 出 (兼務職員)				
教 育 研 究 経 費 支 出				
計	0			
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教 育 研 究 用 機 器 備 品	1,402	研究・実験用	1,402	Q-pod水晶振動子モニター、バイオメディカルクーラー
図 書				
計	1,402			
研 究 ス タ ッ プ 関 係 支 出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	0			

		法人番号		131017	
		プロジェクト番号		S1101005	
年 度	平成 25 年度 テーマ1				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	1,141	研究・実験用	1,141	片面バフ研磨他実験器具、窒素	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費	631	学会出張	631	シンガポール・滋賀・長野学会出張	
報 酬 ・ 委 託 料	123	修理	123	ロータリーポンプ修理	
其 他	157	学会参加	157	PD滋賀・長野学会参加費	
計	2,052				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人件費支出 (兼務職員)					
教育研究経費支出					
計	0				
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教育研究用機器備品					
図 書					
計	0				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント	1,798	研究・実験	1,798	学内4名	
ポスト・ドクター	5,212	研究・実験	5,212	学内1名	
研究支援推進経費					
計	7,010			学内5名	

年 度	平成 25 年度 テーマ2				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	642	研究・実験用	642	ひずみゲージ、高純度ガスAr	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費	55	学会出張	55	米子学会出張	
報 酬 ・ 委 託 料	57	保守	57	メッシュ交換アイオナイザーオーバーホール	
其 他	8	学会参加	8	FGMs2013参加費	
計	762				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人件費支出 (兼務職員)					
教育研究経費支出					
計	0				
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教育研究用機器備品					
図 書					
計	0				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント					
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	0				

		法人番号		131017	
		プロジェクト番号		S1101005	
年 度	平成 25 年度 テーマ3				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	1,320	研究・実験用	1,320	石英反応管、コーニングガラス	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費	222	学会出張	222	サンフランシスコ学会出張	
報 酬 ・ 委 託 料	1,078	保守点検	1,078	顕微PL装置(JY-5000RF)パソコン更新・点検	
其 他	25	学会参加	25	軽金属学会参加費	
計	2,645				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人 件 費 支 出 (兼務職員)					
教 育 研 究 経 費 支 出					
計	0				
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教 育 研 究 用 機 器 備 品	234	研究・実験	234	関数発生器付ポテンシユタツト	
図 書					
計	234				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント					
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	0				

年 度	平成 25 年度 テーマ4				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	1,273	研究・実験用	1,273	ポリL-乳酸・PVDFバッグ、シリコン接着剤・ガス検知器	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費	1	運搬	1	実験器具送料	
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費					
報 酬 ・ 委 託 料	487	研究補助、修理	487	顕微鏡用試料作製、X線回折装置修理	
其 他					
計	1,761				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人 件 費 支 出 (兼務職員)					
教 育 研 究 経 費 支 出					
計	0				
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教 育 研 究 用 機 器 備 品	1,146	研究・実験	1,146	超音波ハンダ付け装置、TEMフィラメント	
図 書					
計	1,146				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント					
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	0				

		法人番号		131017	
		プロジェクト番号		S1101005	
年 度	平成 26 年度 テーマ1				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	875	研究・実験用	875	シグマアルドリッチ試薬、ベタガラス	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費	587	学会出張	587	シンガポール学会参加出張	
報 酬 ・ 委 託 料	663	修理	663	JPS-90型光電子分光装置修理	
其 他					
計	2,125				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人 件 費 支 出 (兼務職員)					
教 育 研 究 経 費 支 出					
計	0				
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教 育 研 究 用 機 器 備 品	431	研究・実験	431	6インチトレンチパターンウエハ、光触媒用電気化学セル、プレート電極	
図 書					
計	431				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント	631	研究・実験	631	学内1名	
ポスト・ドクター	5,493	研究・実験	5,493	学内1名	
研究支援推進経費					
計	6,124			学内2名	

年 度	平成 26 年度 テーマ2				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	3	研究・実験用	3	インクカートリッジ・マーカー	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費	403	学会出張	403	イタリア学会出張	
報 酬 ・ 委 託 料	395	修理	395	インピーダンスアナライザ修理、XPS Quantum修理	
其 他					
計	801				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人 件 費 支 出 (兼務職員)					
教 育 研 究 経 費 支 出					
計	0				
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教 育 研 究 用 機 器 備 品	344	研究・実験	344	アップルノートパソコン	
図 書					
計	344				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント					
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	0				

		法人番号		131017
		プロジェクト番号		S1101005
年 度	平成 26 年度 テーマ3			
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳		
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容
教 育 研 究 経 費 支 出				
消 耗 品 費	1,141	研究・実験用	1,141	高純度窒素ガス・水素ガス、イオンクロム用カム実験材料
光 熱 水 費				
通 信 運 搬 費				
印 刷 製 本 費				
旅 費 交 通 費	642	学会出張	642	トロンハイム学会出張
報 酬 ・ 委 託 料	66	修理	66	分光光度計修理
そ の 他	104	学会参加	104	表面技術協会大会参加費
計	1,953			
ア ル バ イ ト 関 係 支 出				
人件費支出 (兼務職員)				
教育研究経費支出				
計	0			
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教育研究用機器備品	1,066	研究・実験	1,066	過電流膜厚計、シリジポンプ、成型ダイス
図 書				
計	1,066			
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	0			

		平成 26 年度 テーマ4		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳		
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容
教 育 研 究 経 費 支 出				
消 耗 品 費	698	研究・実験用	698	ポリD乳酸、プロテイナーゼ
光 熱 水 費				
通 信 運 搬 費				
印 刷 製 本 費				
旅 費 交 通 費	193	学会出張	193	長野・大阪学会出張
報 酬 ・ 委 託 料	1,406	調整・修理	1,406	カメラ調整、オージェマイクロプローブイオン銃修理
そ の 他	35	学会参加	35	電気学会参加費、日本真空学会参加費
計	2,332			
ア ル バ イ ト 関 係 支 出				
人件費支出 (兼務職員)				
教育研究経費支出	507	研究補助	507	1名 時給950円
計	507			
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)				
教育研究用機器備品	241	研究・実験	241	サンプル冷却機構H309
図 書				
計	241			
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター				
研究支援推進経費				
計	0			

		法人番号		131017	
		プロジェクト番号		S1101005	
年 度	平成 27 年度 テーマ1				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	918	研究・実験用	918	実験材料、工具	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費	1,246	学会出張	1,246	シンガポール学会参加出張	
報 酬 ・ 委 託 料	1,011	修理	1,011	備品修理	
其 他	249		249	学会参加費	
計	3,424				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人 件 費 支 出 (兼務職員)					
教 育 研 究 経 費 支 出					
計	0				
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教 育 研 究 用 機 器 備 品	395	研究・実験	395	真空ポンプ	
図 書					
計	395				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント	409	研究・実験	409	学内1名	
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	409			学内1名	

年 度	平成 27 年度 テーマ2				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	607	研究・実験用	607	実験部品	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費					
報 酬 ・ 委 託 料					
其 他	93		93	学会参加費	
計	700				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人 件 費 支 出 (兼務職員)					
教 育 研 究 経 費 支 出					
計	0				
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教 育 研 究 用 機 器 備 品					
図 書					
計	0				
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント					
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	0				

		法人番号		131017	
		プロジェクト番号		S1101005	
年 度	平成 27 年度 テーマ3				
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	539	研究・実験用	539	窒素ガス・試薬、実験材料	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費	19	印刷費	19	ポスター印刷	
旅 費 交 通 費	391	学会出張	391	学会出張	
報 酬 ・ 委 託 料					
其 他	241	学会参加	241	学会参加費	
計	1,190				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人件費支出 (兼務職員)					
教育研究経費支出					
計	0				
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教育研究用機器備品	734	研究・実験	734	ガス置換電気炉昇降式ステージ型	
図 書					
計	734				
研 究 ス タ ッ プ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント					
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	0				

		平成 27 年度 テーマ4			
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳			
		主 な 使 途	金 額	主 な 内 容	
教 育 研 究 経 費 支 出					
消 耗 品 費	1,391	研究・実験用	1,391	実験材料、乳酸	
光 熱 水 費					
通 信 運 搬 費					
印 刷 製 本 費					
旅 費 交 通 費	348	学会出張	348	長野・京都学会出張	
報 酬 ・ 委 託 料	346	修理	346	機器修理	
其 他	177	学会参加	177	電気学会参加費、表面技術大会参加費	
計	2,262				
ア ル バ イ ト 関 係 支 出					
人件費支出 (兼務職員)					
教育研究経費支出	501	研究補助	501	1名 時給1500円	
計	501				
設 備 関 係 支 出 (1個又は1組の価格が500万円未満のもの)					
教育研究用機器備品	5,444	研究・実験	5,444	LabRAMHR用レーザー設備、超低温フリーザー	
図 書					
計	5,444				
研 究 ス タ ッ プ 関 係 支 出					
リサーチ・アシスタント					
ポスト・ドクター					
研究支援推進経費					
計	0				

別紙1
研究成果報告

佐藤 光史 (工学院大学, 応用物理学科)

Mitsunobu Sato, (Department of Applied Physics, Kogakuin University)

Abstract

We examined the possibility to fabricate the translucent and dry-type solar cells by the molecular precursor method which is one of the wet processes for thin film formation of metal oxides. First, we attempted fabrication of thicker Cu_2O thin films deposited on a Na-free glass substrate by using novel precursor solutions for spin-coating, along with their conductivity and purity. The Cu_2O thin films with 200 nm thickness resulting from heat treatment of the precursor film at 450 °C for 33 min in Ar gas at a flow rate of 1.0 L min⁻¹ were characterized by X-ray diffraction. Hall Effect measurements of the thin film indicated that the single-phase Cu_2O thin film is a typical p-type semiconductor, with a hole concentration of $4.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and hole mobility of $0.15 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 300 K. The translucent and dry-type solar cells by combination with a p-type Cu_2O thin film were fabricated on AZO pre-coated substrate by the molecular precursor method. The structure of the solar cell was AZO/ p- Cu_2O . When the visible-light responsive titania was fabricated between the AZO and Cu_2O , the solar cell provided the power conversion efficiency (η) of $1 \times 10^{-3} \%$, fill factor (FF) of 0.33, short-circuit current density (J_{SC}) of $1.4 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, and open-circuit voltage (V_{OC}) of 2.8 V, although those values were $6 \times 10^{-5} \%$ (η), 0.26 (FF), $2.0 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ (J_{SC}), and 0.012 V (V_{OC}) respectively in the case of without titania thin film. The titania layer considerably improves the diffusion of Zn atom. 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. 背景

現在, 世界のエネルギー事情は, 石炭・石油に加え, 天然ガス, 原子力等が支えている。産業革命以後, 人類の発展は, エネルギー消費の拡大と共にあり, 石炭・石油・天然ガス等の化石燃料の大量消費により成された。しかし, 大量のエネルギー消費には, 環境破壊や化石燃料の枯渇などの問題がある。その中でも, 石油や天然ガスは, 21 世紀中に枯渇に向かう可能性があり, 石炭も 22 世紀には供給量がピークとなり, 化石燃料の枯渇という現象が表面化してくる。そこで, 化石燃料に替わる太陽光発電や風力発電などの新しいエネルギーの開発が必須である。太陽光のエネルギーは, 無尽蔵でコストがかからないとして期待され, 電力換算で $177 \times 10^{14} \text{ kW}$ と試算されている。

太陽電池は, 無機化合物から構成される無機太陽電池と, 有機色素や有機半導体を含む有機太陽電池に大別される。無機化合物太陽電池は, Si 系, CuInSe_2 系など, すでに工業的に幅広く利用されている。Si 系太陽電池の変換効率は, 単結晶系で

18~20%, 多結晶系で 14~16%。化合物太陽電池では, CuInSe_2 系で 12~14%と報告されている。これらの無機太陽電池は, p 型半導体, n 型半導体を接合して構築され, 半導体のバンドギャップと光吸収係数が重要なパラメーターである。結晶 Si の吸収係数は 10^3 cm^{-1} で, 太陽電池として機能させるには $300 \mu\text{m}$ 以上の厚さが必要である。このため, 高効率化と薄膜化を同時に満たす Si 系太陽電池の形成は困難である。一方, CuInSe_2 系は 10^5 cm^{-1} 台で, 数 μm 以上の厚さで太陽電池として機能する。しかし, CuInSe_2 は, 含んでいる In や Se の枯渇や毒性などに問題がある。

太陽電池の最大の課題は, 電力系統に競合できるだけの発電の低コスト化である。そのためには太陽電池自身の低コスト化が望まれる。しかし, これらの太陽電池は, 材料および太陽電池製造プロセスに関連して, 低コスト化, 材料供給能力, 量産化にも限界がある。そこで, 材料から太陽電池まで連続製造が可能で, 省資源, 大面積, 軽量性, さらに量産化が可能な太陽電池の研究がされてきた⁽¹⁾。

1920 年代から直接遷移型の p 型半導体として研

究されている酸化銅 (I) (以下 Cu_2O) は、人体に対する毒性がなく、原料である Cu は天然に豊富に存在している。また、 Cu_2O 単結晶は、立方晶系の結晶構造で、そのバンドギャップは 2.0 eV である。 Cu_2O は約 600 nm より短波長の光を吸収し、光吸収係数は CuInSe_2 に匹敵する 10^5 cm^{-1} と高く、理論的には太陽光エネルギーの 20% を電気に変換できる。このような性質に基づき、 Cu_2O は、可視光励起による太陽電池への応用が期待されている^{(2)~(4)}。

分子プレカーサー法 (MPM) は、金属酸化物や金属リン酸塩化合物の薄膜を容易に形成できる化学的湿式法の一つである。この方法は、プレカーサー (前駆体) 溶液中の金属錯体の設計を基盤としており、安定性、混和性、塗布性の高さなどにおいて実用的な利点をもつ。安定性が高い金属錯体は、適当なアルキルアミンを組み合わせると、多種類の溶媒に溶解する。これらの溶液は各種基板への塗布性や耐水性に優れていることに加え、プレカーサー膜に欠陥がある場合には水洗で基板を再生できる。このような性質は、プレカーサー溶液中に金属錯体が均一に溶解していることに起因しており、溶媒に含金属ポリマーを分散させたゾル-ゲル溶液と本質的に異なり、工業的な利用に適している⁽⁵⁾。

当研究室では、分子プレカーサー法で化学的湿式法として世界で初めて 50 nm の膜厚をもつ *p* 型 Cu_2O 薄膜の形成を達成した。また薄膜の光学特性や電気的特性は、物理的方法で形成した *p* 型 Cu_2O 薄膜と同等であることを確認した⁽⁶⁾。

本研究では、高い導電性をもち、より厚い緻密な Cu_2O 薄膜の形成を目的に、先に報告した Cu_2O プレカーサー溶液に、配位子の異なる Cu_2O プレカーサー溶液を混合し、新たな混合 Cu_2O プレカーサー溶液を調製した。また、その薄膜を、無アルカリガラス基板上、*n* 型半導体の AZO 基板上、および AZO 基板上に形成した *n* 型半導体のチタニア薄膜上に形成し、得られたデバイスの発電挙動について検討した。

2. 実験

2-1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cu-edta) の合成

500 mL ビーカーに純水 300 g を入れて 75°C まで加熱した。そこに 11.7 g (40.0 mmol) の EDTA を攪拌しながら加え、白色懸濁溶液を得た。この溶液を 75°C まで加熱攪拌し、8.00 g (40.0 mmol) の酢酸銅 (II) 一水和物を加え、75°C を保ちながら 1 時間加熱攪拌し、青色透明溶液を得た。この溶液を室温まで放冷後、エバポレーターで約 40 g まで減圧濃縮し、結晶を析出させた。この結晶を吸引ろ過で単離し、結晶を純水で 3 回洗浄した。これをドラ

フト内で風乾して、12.1 g の青色粉末を得た。

2-2 EDTA を配位子とする酸化銅プレカーサー溶液 (S_A) の調製

100 mL 三角フラスコに先の Cu-edta を 5.02 g (13.5 mmol) 測りとり、エタノールを 5.00 g 加えた。この溶液を攪拌しながら、Cu-edta 物質質量 1 に対して物質質量が 2 となるようにジブチルアミン 3.50 g (27.0 mmol) 加え、1 時間還流して青色透明な S_A ($\text{Cu}^{2+} = 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$) を調製した。

2-3 プロピルアミンを配位子とする酸化銅プレカーサー溶液 (S_B) の調製

100 mL 三角フラスコにギ酸銅四水和物を 2.10 g (9.30 mmol) 測りとり、エタノール 5.00 g 加えた。この溶液を攪拌しながら、ギ酸銅四水和物の物質質量 1 に対し物質質量が 4 になるようにプロピルアミンを 2.20 g (37.2 mmol) 加え、1 時間攪拌して青色透明な S_B ($\text{Cu}^{2+} = 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$) を調製した。

2-4 S_A と S_B の混合溶液 (S_{ABn}) の調製

EDTA を配位子とするプレカーサー溶液 S_A の物質質量 1 に対し、プロピルアミンを配位子とするプレカーサー溶液 S_B の物質質量が 5, 6, 7, 8, 9, 10 ($S_B/S_A = 5\text{--}10$) となるように加え、10 分間攪拌して濃青色の S_{ABn} ($\text{Cu}^{2+} = 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$) を調製した。

2-5 チタニアプレカーサー溶液の調製

EDTA を配位子とする TiO_2 プレカーサー溶液 ($S_{\text{Ti-ED}}$) は、論文⁽⁷⁾を参考に Ti^{4+} 濃度が 0.4 mmol g^{-1} の橙色透明溶液を調製した。シュウ酸を配位子とするプレカーサー溶液 ($S_{\text{Ti-ox}}$) も、論文⁽⁷⁾を参考に、 Ti^{4+} 濃度が 0.12 mmol g^{-1} の黄色透明溶液を調製した。

2-6 Cu_2O 薄膜形成

各 S_{ABn} を無アルカリガラス基板上に 50 μL 滴下し、スピコート法で塗布、乾燥して、プレカーサー膜を形成した。プレカーサー膜を 1.0 L min^{-1} の Ar 気流とした 450°C の管状炉中で 30~40 分間熱処理した。形成した膜を ABn ($n = 5\text{--}10$) と表記する。

また、 S_{AB8} プレカーサー溶液を AZO 基板上、または 2-8 で示すチタニア、可視光応答チタニア薄膜上に塗布、乾燥し 1.0 L min^{-1} の Ar 気流とした 450°C の管状炉中で 33 分間熱処理した。

2-7 チタニア薄膜形成

EDTA を配位子とするチタン錯体を含むチタニアプレカーサー溶液を AZO 基板上に 50 μL 滴下し、スピコート法で塗布、乾燥して、プレカーサー膜

を形成した。この膜を空気中で、500°C で 45 分間保持して膜厚 100 nm の透明薄膜を形成した。

また、可視光応答型チタニア薄膜は、EDTA を配位子とするチタン錯体を含むチタニアプレカーサー溶液 (Ti^{4+} 濃度 ; 0.1 mmol g^{-1}) を AZO 上に $50 \mu\text{L}$ 滴下し、スピコート法で塗布、乾燥し、プレカーサー膜を形成した。この膜を 0.1 L min^{-1} の Ar 気流中で、500°C で 15 分間保持して透明薄膜 (ED) を形成した。さらに、形成した膜上にシュウ酸を配位子とするチタン錯体を含むチタニアプレカーサー溶液を塗布、乾燥し、同一流量の Ar 気流中で、475°C で 15 分間保持して透明薄膜を形成した。上述操作を 2 回繰り返して、総膜厚が 100 nm の可視光応答チタニア薄膜を形成した。

2-8 XRD 測定

薄膜の結晶構造は、X 線回折装置 MXP-18AHF22 (Bruker AXS) を用いて回折パターンを測定して決定した。出力 $45 \text{ kV} \times 100\text{-}300 \text{ mA}$ の Cu-K α 線をグラファイトで単色化して用いた。入射角 0.3° の平行ビーム光学系で、 2θ が $20\text{-}70^\circ$ 、ステップ 0.05° で固定時間 6 秒間ずつ強度を測定した。

2-9 FE-SEM による表面観察

膜の表面形状は、加速電圧 5.0 kV、照射電流 $10 \mu\text{A}$ で、FE-SEM JSM-6701F (JEOL) により観察した。サンプルは、SEM 観察用台座にカーボンテープで固定した。

2-10 AES 測定

薄膜の組成は、FE-AES JAMP-6500 (JEOL) によりデプスプロファイル測定によって決定した。加速電圧 10 kV、照射電流 10 nA、照射角度 30° Ar エッチング 30 秒間 (Si 換算: 6 nm) でガラス基板に到達するまで測定した。測定後は、相対感度因子 (RSF) 法により定量化し、各元素の相対濃度を求めた。

2-11 ホール効果測定

ホール効果は、東朋テクノロジー (株) 製のホール効果測定システム HL5500PC を使って、四端子法で薄膜の抵抗率、キャリア濃度、キャリア移動度を測定した。

2-12 J-V 測定

太陽電池評価試験は、ソーラーシミュレーター HAL-320 (朝日分光株式会社) を用いて I-V 測定で実施した。1 SUN (10000 Lux) の $300\text{-}1100 \text{ nm}$ の疑似太陽光を照射し測定した。

3. 結果と考察

3-1 Cu_2O 単一相膜の XRD パターン

調製した各プレカーサー溶液は、冷蔵庫中で 3 か月以上保存しても沈殿は析出せずに、安定だった。

450°C で熱処理した AB_n の XRD パターンは、プレカーサー溶液中の各錯体の混合比によって、熱処理時間が 30~40 分間の範囲で Cu_2O 単一相になることを示した。Fig. 1 に Cu_2O 単一相になる熱処理時間と混合比の相関を示す。 S_B の混合比が増えると、より短時間で Cu_2O 単一相に結晶化することが分かった。

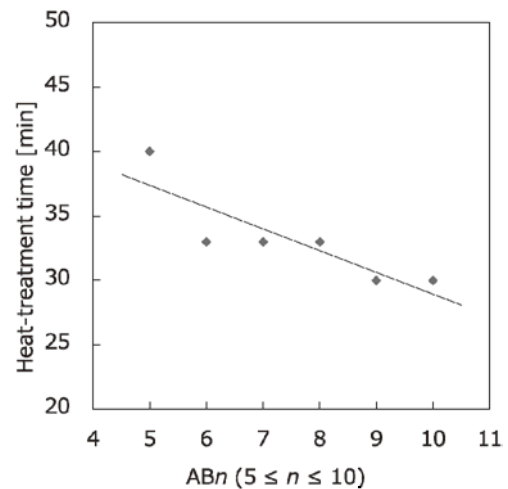


Fig. 1 Cu_2O 単一相が生成する熱処理時間と混合比の相関

3-2 無アルカリガラス基板上に形成した Cu_2O 薄膜の表面形状

Fig. 2 に無アルカリガラス基板上に形成した AB_8 の表面形状を示す。薄膜表面には、約 500 nm の結晶粒が確認できた。

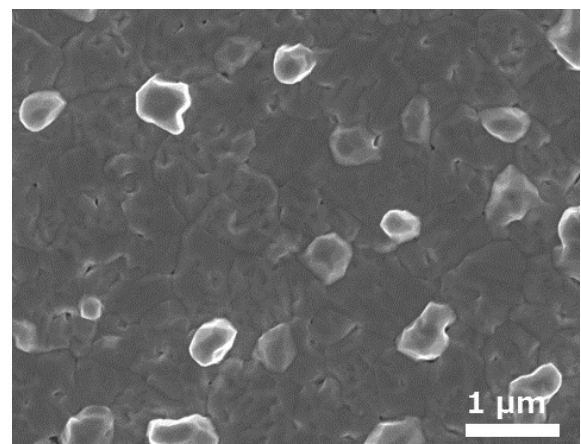


Fig. 2 無アルカリガラス基板上に形成した AB_8 の表面形状

3-3 ホール効果測定

無アルカリガラス基板上に形成した各 Cu_2O 薄膜の膜厚とホール効果測定の結果を Table 1 に示す。形成した各 Cu_2O 薄膜は、キャリア濃度が正で p 型半導体だった。また AB8 は、導電性が最も高く、その抵抗率は $8 \Omega \text{ cm}$ を示した。

Table 1 ホール効果測定結果

	膜厚 [nm]	抵抗率 [$\Omega \text{ cm}$]	キャリア 濃度 [cm^{-3}]	キャリア 移動度 [$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
AB5	210	120	1.1×10^{16}	4.5
AB6	210	61	4.4×10^{15}	22
AB7	200	70	5.1×10^{16}	1.8
AB8	190	8	4.6×10^{18}	0.15
AB9	210	34	1.5×10^{16}	13
AB10	220	28	1.8×10^{16}	12

3-4 積層膜の XRD パターン

Fig. 3 に、 S_{AB8} を AZO 基板上、チタニア、可視光応答チタニア薄膜上に塗布、乾燥し、 1.0 L min^{-1} の Ar 気流中で 450°C の管状炉中で 33 分間熱処理した膜の XRD パターンを示す。チタニアと可視光応答チタニア上に形成した膜の XRD パターンは、 Cu_2O 単一相であることを示した。

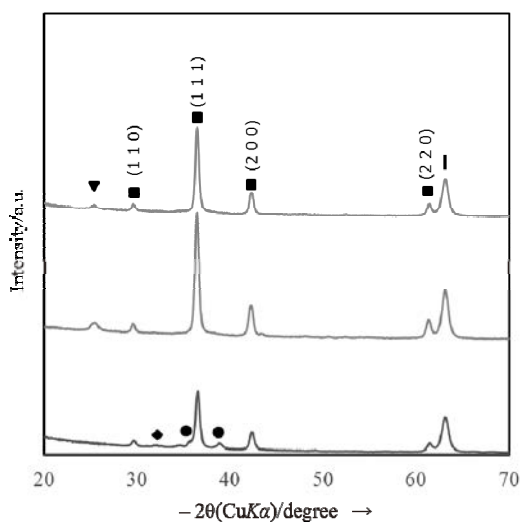


Fig. 3 AZO (青), チタニア (緑), 可視光チタニア (赤) 上に形成した膜の XRD パターン
■: Cu_2O , ▼: TiO_2 , ●: CuO ▮: AZO

3-5 積層膜の表面形状

形成した各積層膜の表面観察結果を Fig. 4 に示す。チタニアまたは可視光応答チタニア上に形成した Cu_2O 膜は、無アルカリガラス上に形成した Cu_2O 薄膜より小さい約 400 nm の結晶粒が生成した。

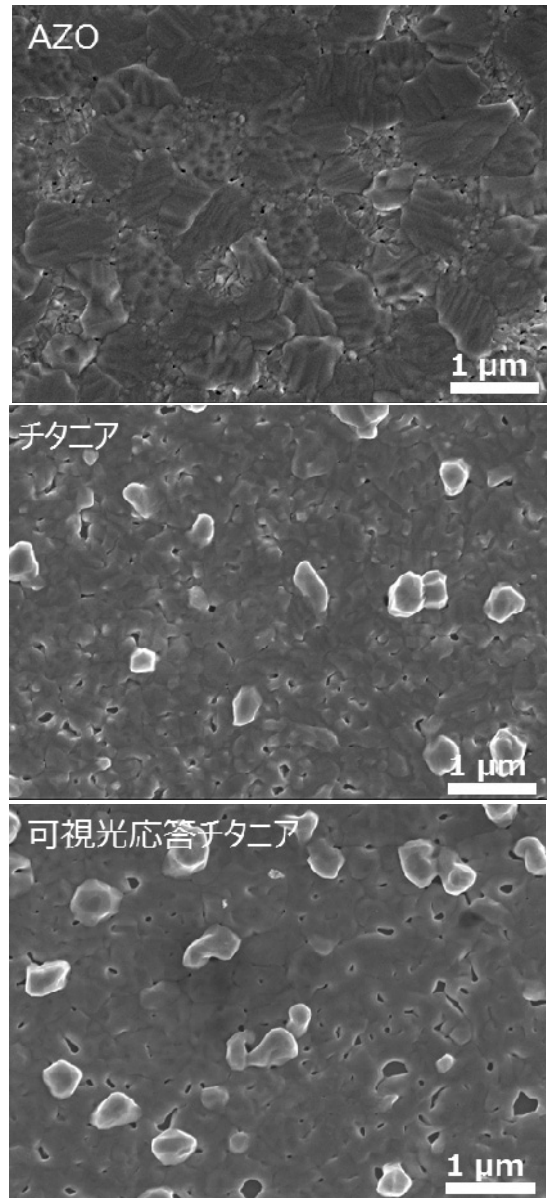


Fig. 4 AZO, チタニア, 可視光チタニア上に形成した Cu_2O 膜の表面形状

3-6 AES デプスプロファイル

AES デプスプロファイル測定結果を Fig. 5 に示す。AZO/ Cu_2O 積層膜は、 Cu_2O 相の Cu が 40 nm 、AZO 相の Zn が約 30 nm 相互に相間拡散した。AZO/チタニア/ Cu_2O と AZO/可視光応答チタニア/ Cu_2O 各積層膜は、 Cu_2O 相の Cu がチタニア相にそれぞれ約 40 nm と約 $50 \sim 70 \text{ nm}$ 相間拡散した。また、各積層膜の AZO 相の Zn は、チタニア相に $30 \sim 40 \text{ nm}$,

チタニア相の Ti は, Cu_2O 相, AZO 相へそれぞれ 10 nm 相間拡散した。

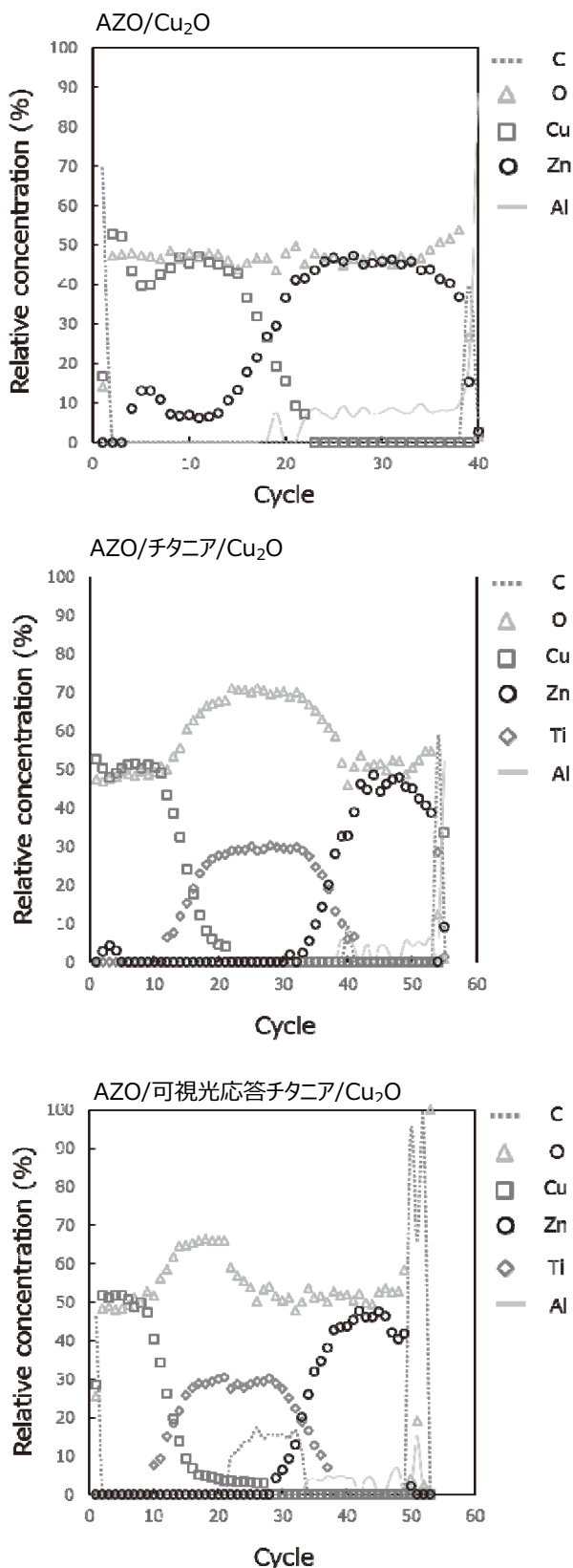


Fig. 5 AZO, チタニア, 可視光チタニア上に形成した Cu_2O 膜の AES デプスプロファイル

3-7 J-V 測定

形成した各積層膜の光照射下での電流-電圧特性を Table 2 にまとめた。各積層膜は, 太陽電池として動作し, AZO と Cu_2O 膜の間に可視光応答チタニア膜を形成したデバイスは, 最も高い変換効率の $1.2 \times 10^{-3} \%$ を示した。すなわち, AZO 基板上に直接形成した膜に比べて約 100 倍効率の高い $10^{-3} \%$ 台になった。

Table 2 各膜の J-V 測定と変換効率

	J_{sc} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF	conversion efficiency [%]
AZO/ Cu_2O	2.0	0.12	0.26	6.0×10^{-5}
AZO/ チタニア/ Cu_2O	1.3	0.37	0.28	1.3×10^{-4}
AZO/ 可視光応答 チタニア/ Cu_2O	1.4	2.8	0.33	1.2×10^{-3}

拡散距離との関係から, 変換効率は, Zn の拡散距離を 4 分の 1 程度に抑えることで 10~100 倍向上した。また, Cu と Zn の総拡散距離からチタニアの最適膜厚は, 70 nm~110 nm と推測される。現段階で最高効率を示した AZO/可視光応答チタニア/ Cu_2O デバイスのチタニア薄膜は 100 nm でこの範囲にあることから, リーク電流が抑えられ, 変換効率が向上したと考えられる。

4. まとめ

以上のように, 化学的湿式法の分子プレカーサー法は, 200 nm の膜厚をもつ緻密な p 型 Cu_2O 薄膜の形成に有効だった。また, この薄膜と n 型 AZO または n 型チタニアとの $p-n$ 接合により形成したデバイスは, 太陽電池として動作した。チタニア相は, 緻密で平滑な Cu_2O 薄膜の形成や, 金属イオンの相間拡散を防止するため, 高変換効率化に重要だった。今後, 更なる厚膜化の検討や, 光吸収域の拡張を検討し, 高効率化を目指す。

文 献

- (1) 濱川圭弘:「フォトニクスシリーズ 3 太陽電池」, コロナ社 (2004)
- (2) J. J. Loferski: "Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion", *J. Appl. Phys.*, **27**, pp.777

(1956)

- (3) H. J. Hovel : “Solar Cells” in Semiconductors and Semimetals, Vol. 11, *Academic*, New York, (1975).
- (4) M. Izaki, T. Shinagawa : “CIGS and Oxide Compound Solar Cells and the Importance of Electrodeposition”, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, **59**, pp.161 (2008)
- (5) H. Nagai, M. Sato : “Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films“ in Heat Treatment - Conventional and Novel Applications, Ed. F. Czerwinski, Chapter 13, *Intech*, Croatia, (2012)
- (6) H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato : Chemical fabrication of *p*-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method”, *Mater. Chem. Phys*, **137**, pp.252 (2012)
- (7) Nagai, H., Mochizuki, C., Hara, H., Takano, I., Sato, M. “Enhanced UV-sensitivity of vis-responsive anatase thin films fabricated by using precursor solutions involving Ti complexes.” *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. **92**, pp.1136 (2008)

永井 裕己 (工学院大学, 応用物理学科)

Hiroki Nagai, (Department of Applied Physics, Kogakuin University)

Abstract

Electrochemical rechargeable batteries are the most efficient systems for energy conversion and storage. We attempted to fabricate the rechargeable solar cells by using the molecular precursor method. The structure of this solar cell was FTO electrode/n-TiO₂/LiPF₆/LiCoO₂/FTO electrode. The solar cell provided the power conversion efficiency (η) of $1.9 \times 10^{-2}\%$, fill factor (FF) of 0.29, short-circuit current density (J_{SC}) of $7 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, and open circuit voltage (V_{OC}) of 0.97 V. The repeated charge and self-discharge test of this solar cell was performed under light irradiation 30 times at 60-s intervals. The charging voltage of the assembled battery was 1.38 V with irradiation of 1 sun; the self-discharge voltage was 1.37 V. Thus, it can be charged by solar light irradiation was fabricated on a conductive glass substrate by a wet process.

キーワード：薄膜太陽電池, リチウムイオン電池, 分子プレカーサー法
(Solar Cell, Lithium ion battery, Molecular precursor method)

1. 背景

近年のエネルギーや環境問題を解決するために、太陽光を中心とした光エネルギーの有効利用が提唱されている。自然界に豊富に存在し、安価なチタニアの結晶形態の一つであるアナターゼは、光触媒作用、光電気化学反応、太陽電池電極、光誘起超親水性など光を有効利用できることが広く知られている材料である。また、アナターゼは、光反応材料としてだけでなく、その化学的安定性から他の用途でも注目されている。Zhangらは、負極電極上に固定したアナターゼ粒子は、高い安全性、優れた容量維持率、低自然放電の優れたリチウムイオン電池(LIB)の負極活物質として働くことを報告した⁽¹⁾。その電気化学的ポテンシャルは、Li/Li⁺に対して1.50-1.75 Vで安定したサイクル特性を示す^{(2)~(4)}。

これまでエネルギー供給は、原発などをはじめとする集中型エネルギーシステムだったのに対し、これらの脆弱性が顕在化している。こうした状況に対して資源エネルギー庁は、地域の特徴も踏まえた多様な供給力(再生可能エネルギー、コージェネレーション等)を組み合わせることで、エネルギー供給のリスク分散や温室効果ガスの排出削減を図ろうと提案している。これらの計画を実現するのに対し、発電を担う太陽電池はもちろんのこと、発電した電気を貯蔵する充電も核となる重要技術である。

薄膜は、マイクロメートル以下の厚さからなり、

電気的、磁氣的、光学的機能などの多様な機能を材料表面に付与できる。機能性薄膜の実用的な形成法は、真空を要する物理的气相法と、溶液を用いる化学的湿式法に大別でき、前世紀に発展した半導体産業での成膜は主に前者が担ってきた。1987年に国連から発表されたブルントラント報告は、現代的なニーズを満たしつつ、未来世代のニーズをも満足させられる開発、すなわち「持続可能な開発」の重要性を提唱し、科学技術分野における世界的な取り組みの基礎である。一般に、成膜に高真空を要しない湿式法は、エネルギー効率がより高い。このような観点から、気相法に匹敵する高機能化を実現できる湿式成膜法の開発とその応用が望まれている。

分子プレカーサー法(MPM)は、チタニアなどの金属酸化物やリン酸塩カルシウム化合物などの多種類の薄膜を形成する湿式法である⁽⁵⁾。また、MPMは、プレカーサー(前駆体)溶液中の金属錯体の設計を基盤としており、安定性、均一性、混和性、塗布性の高さなどにおいて実用的な利点をもつ。安定性が高い金属錯体と、適当なアルキルアミンを混合することによって、多種類の溶媒に溶解させることができる。さらに質の高いプレカーサー膜が、多様な塗布方法でプレカーサー溶液から形成できる。

本研究では、エコプロセスである分子プレカーサー法でTiO₂薄膜を形成し、太陽電池の作製を試みた。また、電池を構成する電解液と対極を検討し、充電する太陽電池の作製を試みた。

2. 実験

2-1 プレカーサー溶液の調製

TiO₂ プレカーサー溶液 (S_{TiO₂}) は市販品を用いた。

Pt プレカーサー溶液 (S_{Pt}) は、塩化白金(IV)酸六水和物 (H₂[PtCl₆]・6H₂O) と 2-プロパノール(IPA) を混合して、5.1 mM の S_{Pt} 液を調製した。

LiCoO₂ プレカーサー溶液 (S_{LiCo}) は、次のように調製した。酢酸リチウム二水和物および酢酸コバルト四水和物を、金属イオン濃度が 0.5 mmol g⁻¹ になるようにそれぞれエタノール、ブチルアミンを加えて 1 時間攪拌し、モレキュラーシーブス (MS) を加えて Li₂O プレカーサー溶液 (S_{Li}) と CoO プレカーサー溶液 (S_{Co}) を調製した。さらに、物質質量比が Co²⁺/Li⁺ = 1 となるように S_{Li} と S_{Co} を混合して 20 分間攪拌し、MS を加えて S_{LiCo} を調製した。

2-2 薄膜形成

20 × 33 mm² の FTO ガラス基板に成膜面積が 20 × 20 mm² になるようにマスキングし、各プレカーサー溶液を 50 μL 滴下し、2 段階スピコート法 (1st 500 rpm-5 s, 2nd 2000 rpm-30 s) で塗布した。S_{TiO₂} を塗布した基板は、70°C で 10 分間、空气中で乾燥し、プレカーサー膜を形成した。そのプレカーサー膜を 500°C で 30 分間、空气中で熱処理し、薄膜 (F_{TiO₂}) を形成した。また、S_{Pt} を塗布した基板は、500°C で 10 分間、S_{LiCo} を塗布した基板は、550°C で 30 分間、それぞれ空气中で熱処理し、薄膜 (F_{Pt} および F_{LiCo}) を形成した。形成した各透明薄膜について、XRD、触針法で膜厚、UV-Vis で透過スペクトル、ホール効果を測定した。また、触針法での膜厚測定およびホール効果測定は、20 × 20 mm² の石英ガラス基板に成膜面積が 15 × 20 mm² になるようにマスキングして、同様にスピコート法で塗布、熱処理した膜で測定した。

2-3 デバイス作製

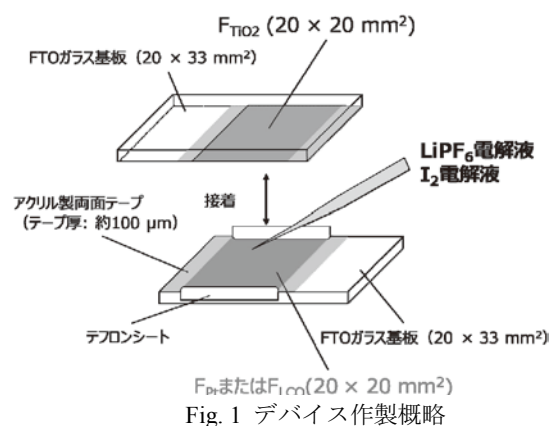
FTO ガラス基板上に形成した各薄膜をアクリル製両面テープで接着後、LiPF₆/炭酸エチレン-炭酸ジメチル (Li⁺: 1 M)、または LiI を含む I₂ 電解液を極間に注入して Fig. 1 に示すデバイスを作製した。

2-4 デバイス評価

電気的特性は、本プロジェクトで購入した HAL-320 Solar Simulator とソースメータで電流-電圧特性を調べた。

また、ソーラーシミュレーターで 1 SUN の擬似太陽光を 1 分間照射し、1 分間暗所下で自然放電するサイクルを 30 回繰り返す、デジタルマルチメータ

で充電および放電電圧を測定した。



3. 結果と考察

3-1 XRD パターン

膜厚 110 nm の F_{TiO₂} と、膜厚 70 nm の F_{LiCo} の XRD パターンを Fig. 2 に示す。F_{TiO₂} の 2θ = 25.40 と 48.30° のピークは、それぞれアナターゼ型 TiO₂ (JCPDS Card 21-1272) の(101)と(200)面に帰属した。他のピークは、FTO (JCPDS Card 41-1445) と、unknown を示した。F_{LiCo} の 2θ = 19.05 と 37.30, 45.50° のピークは、それぞれ LiCoO₂ (JCPDS Card 44-145) の(003)と(101), (104)相に帰属した。加えて、FTO と上記 TiO₂ 薄膜で述べたものと同じ位置に unknown を示した。

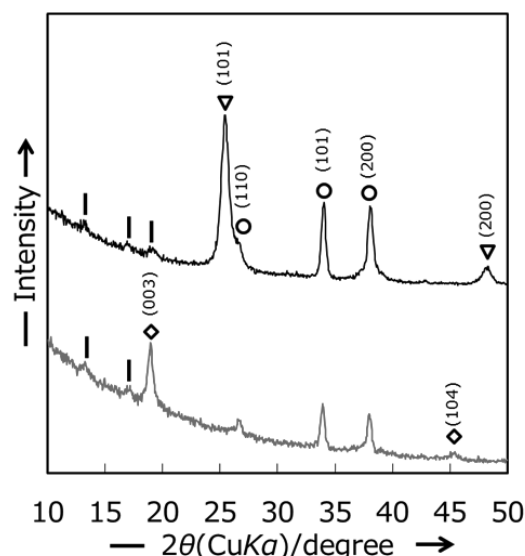


Fig. 2 FTO ガラス基板上に形成した F_{TiO₂} (黒) と F_{LiCo} (赤) の XRD パターン

▽: TiO₂, ◇: LiCoO₂, ○: FTO, ■: unknown

3-2 ホール効果測定

石英ガラス基板上に形成した F_{TiO_2} と F_{LiCo} の抵抗率、キャリア濃度、キャリア移動度の測定結果を Table 1 に示す。 F_{LiCo} は、キャリア濃度が正で p 型半導体性を示した。 F_{TiO_2} は、導電性を示さなかったことから、ホール効果測定は困難だった。

	抵抗率 / Ω cm	キャリア濃度 / cm^{-3}	キャリア移動度 / $cm^2 V^{-1} s^{-1}$
F_{TiO_2}	n. d.	—	—
F_{LiCo}	8.7	1.2×10^{17}	6.4

3-3 UV-Vis

FTO ガラス基板と F_{TiO_2} , F_{LiCo} の透過スペクトルを Fig. 3 に示す。 F_{TiO_2} , F_{LiCo} は、可視光域 (700 nm) でそれぞれ 80%以上と 50%以上の透過率を示した。

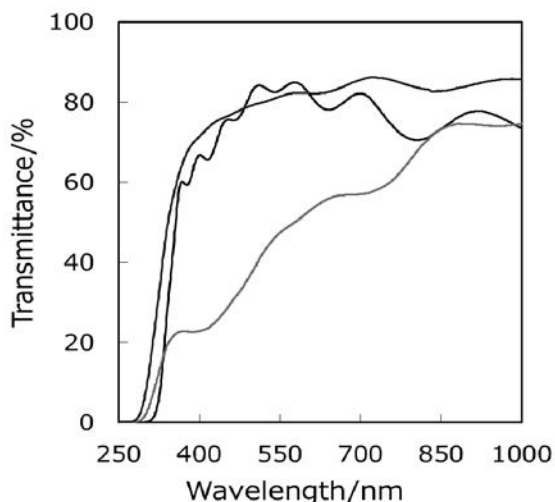
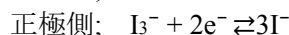
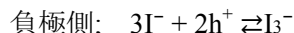


Fig. 3 FTO ガラス基板 (青) 上に形成した F_{TiO_2} (黒) と F_{LiCo} (赤) の透過スペクトル

3-4 I-V 測定結果

形成した各デバイスについて、光照射下の電流-電圧特性を Table 2 にまとめた。

F_{TiO_2} と F_{Pt} 極間に、 I_2 電解液を注入したデバイスは、太陽電池として動作し、 $5.6 \times 10^{-2}\%$ の変換効率を示した。この電解液は、電極極側で下記の反応で進行したと考えられる。



ヨウ素イオンを含まない $LiPF_6$ 電解液は、白金対極の場合、電池の反応が進行しなかった。

一方で、 F_{TiO_2} と F_{LiCo} 極間にこれらの電解液を注入したデバイスは、太陽電池として動作し、 $LiPF_6$ 電解液を注入したデバイスの変換効率は、 $1.9 \times 10^{-2}\%$ を示した。しかし、 I_2 電解液を注入した場合は、 $4.5 \times 10^{-4}\%$ で、変換効率は 100 倍低い。したがって、 $LiCoO_2$ は、p 型半導体であり、白金に比べて電子伝導性が低いことから、変換効率が低下したと考えられる。しかし、 $F_{TiO_2}/LiPF_6/F_{LiCo}$ で構成される太陽電池は、 TiO_2 とヨウ素の酸化還元反応を利用する太陽電池と同等の変換効率を示した。

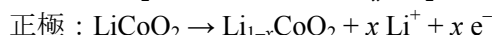
Table 2 各デバイスの電流-電圧測定結果と変換効率

	電解液	J_{sc} / $mA cm^{-2}$	V_{oc} /V	FF	変換効率 /%
F_{TiO_2}/F_{Pt}	$LiPF_6$	n. d.	n. d.	—	—
	I_2	0.37	0.60	0.50	5.6×10^{-2}
F_{TiO_2}/F_{LiCo}	$LiPF_6$	0.07	0.97	0.29	1.9×10^{-2}
	I_2	0.02	0.12	0.24	4.5×10^{-4}

3-5 充放電試験結果

電解質の種類による $TiO_2-LiCoO_2$ デバイスの充電放電平均電圧を Fig. 4 に示す。1 SUN の光照射, 200 μA 定電流印加は、1 分間隔で電流印加と自然放電を 30 回繰り返した。

電解液に $LiPF_6$ を使用した電池の充放電特性は、定電流印加でリチウムイオン電池として動作した。 TiO_2 と $LiCoO_2$ の標準電極電位 (vs. Li/Li^+) は、それぞれ 1.50–1.75 V^{(2)~(4)} と 3.8 V⁽⁶⁾ であり、その電位差は理論的に 2.0–2.3 V と推定できる。デバイスの充電放電電圧は、この理論値とよく一致しており、電流印加による各活物質中の Li^+ の挿入脱離反応は次式と考えられる。



この電池に光を照射すると充電電圧は徐々に上昇した。11~30 サイクル目の平均充電電圧は、1.38 V で、放電電圧は、1.37 V を示した。

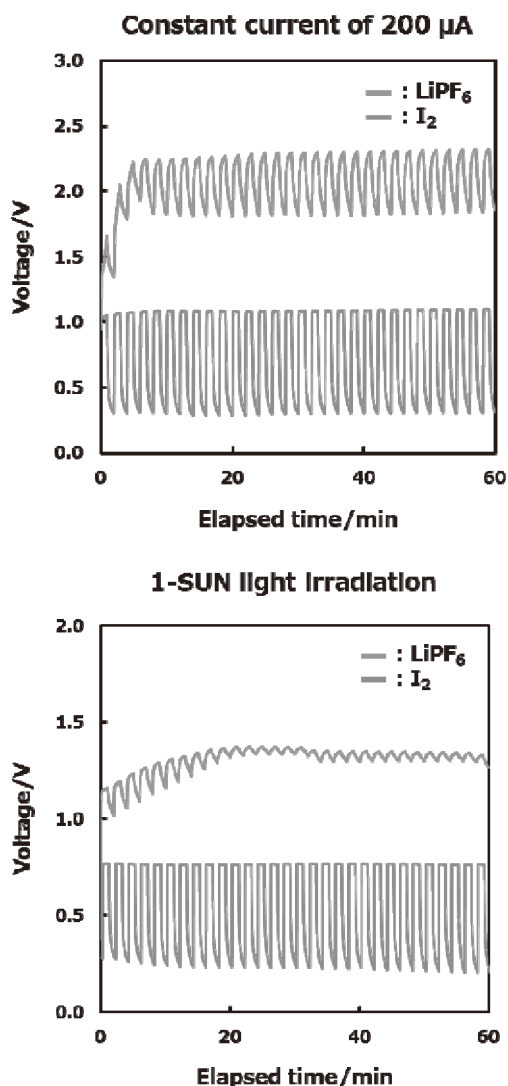


Fig. 4 電解質の種類による $\text{TiO}_2\text{-LiCoO}_2$ デバイスの充放電試験結果
 (上) $200\ \mu\text{A}$ 定電流印加
 (下) 1 SUN 強度の光照射

4. まとめ

以上のことから、分子プレカーサー法で TiO_2 薄膜と、対極に Pt または LCO、各電解質を用いた太陽電池を作製した。 $\text{TiO}_2/\text{LiPF}_6/\text{LCO}$ で構成される太陽電池は、 TiO_2 とヨウ素の酸化還元反応を利用する太陽電池と同等の変換効率を示した。また、1 SUN の光照射による充放電特性から、この太陽電池は充電可能だった。この充電可能な太陽電池は、エネルギーデバイスの新分野として更なる発展が期待さ

れる。今後、固体電解質を用いたドライな太陽電池の作製検討や、対極検討による高変換効率化を目指す。

文 献

- (1) H. Zhang, G. R. Li, L. P. An, T. Y. Yan, X. P. Gao, H. Y. Zhu : “Electrochemical Lithium Storage of Titanate and Titania Nanotubes and Nanorods”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.6143 (2007)
- (2) G. S. Zakharova, C. Jähne, A. Popa, Ch. Täschner, Th. Gemming, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler : “Anatase Nanotubes as an Electrode Material for Lithium-Ion Batteries”, *J. Phys. Chem. C*, **116**, pp.8714 (2012)
- (3) Y. Li, X. Lv, J. Li : “High performance binderless TiO_2 nanowire arrays electrode for lithium-ion battery”, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, pp.113102-1 (2009)
- (4) P. F. Xiao, M. O. Lai, L. Lu : “Electrochemical properties of nanocrystalline TiO_2 synthesized via mechanochemical reaction”, *Electrochimica Acta*, **76**, 185–191 (2012)
- (5) H. Nagai, M. Sato : “Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films“ in Heat Treatment - Conventional and Novel Applications, Ed. F. Czerwinski, Chapter 13, *Intech*, Croatia, (2012)
- (6) A. M. Stux, K. E. Swider-Lyons: “Li-Ion Capacity Enhancement in Composite Blends of LiCoO_2 and Li_2RuO_3 ”, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2009–A2016 (2005)

1-2 窒化ガリウム系材料を用いた近紫外高効率集積化発光素子の実現

High-Efficient Near-UV Light-Emitting Integrated Devices based on GaN and Its Related Materials

本田 徹 (工学院大学, 先進工学部応用物理学科)

Tohru Honda

(Department of Applied Physics, School of Advanced Engineering, Kogakuin University)

Abstract

Schottly-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

屋外で使用可能なマイクロ・フラットパネルディスプレイ(μ -FPD)をめざし、高密度 GaN 系近紫外発光ダイオード(LED)集積化と蛍光体を利用した RGB 発光に関する検討を行う。個別半導体として製作された LED を Si 系 C-MOS ドライバー上に配列するなど、海外研究機関でも検討が進められているが、製作コストを考えると LED あたりの単価を劇的に低減する必要がある。また、集積時には、1画素あたりの発光強度は(出力)は、サブ mW の出力になる。この低出力時に光電変換効率の高い LED 構造を中心とした要素技術の検討を行う。

窒化ガリウム(GaN)を代表とする III-V 窒化物半導体は、青色・緑色・白色発光ダイオード(LEDs)、400nm 帯半導体レーザ(LDs)に応用されるとともに、電子デバイスへの応用研究も活発に行われている。これら III-V 族窒化物半導体は、近未来の主力半導体となる可能性を秘めている。このような観点から、III-V 族窒化物材料の応用の裾野を広げるため、研究代表者らは、III-V 族窒化物半導体を利用した面発光レーザ[1]の製作研究を行ってきた。面発光レーザは、集積化が容易な半導体レーザの一形式であり、その製作プロセスは発光ダイオード等の集積化技術と重なるところが大きい。一方、フラットパネル・ディスプレイ(FPDs)の研究・実用化は、近年著しい進展があり、液晶ディスプレイのみならず、プラズマ・ディスプレイ、有機 EL など非常に多様にわたる方式が市場に出ている。屋外大型ディスプレイの分野では、窒化物半導体を利用した発光ダイオードによる方法が、大きな市場を獲得している。これは、III-V 族窒化物半導体がディスプレ

イ応用に適していることを意味する。本研究は、他の方法では難しいと考える屋外利用を想定した 2 インチ程度の家庭・ビジネス用 III-V 族窒化物半導体発光素子を集積利用した FDPs(本論ではマイクロディスプレイ、 μ -FPD と称する)の高効率画素構造を実現することが最終目的である。

大型 LED ディスプレイの特徴は、高輝度であり、屋外利用に非常に適している。このディスプレイでは GaN 系発光ダイオードを三原色発光(RGB)ピクセルに使用している。この GaN 系発光ダイオードをマイクロディスプレイに使用できれば、屋外使用が想定されるモバイル・ディスプレイ実現が期待される。この際に解決されるべき問題点は「集積化・高密度化」である。現在、20 インチ程度のサイズにおいて 10 ドル程度(約 1,000 円)の価格が一般的なディスプレイに求められている。一方、1024x768 ピクセルの解像度で考えると、LED ディスプレイでは、青色発光ダイオードの値段だけでも 800 万円となる。RGB-LED を用いた FDP を家庭・ビジネス用ディスプレイとして使用するためには 100 分の 1 程度まで 1 ピクセルの価格を低減する必要があり、最大の課題点と考える。

個別素子としてのトランジスタに対して集積化回路(IC)中のトランジスタ 1 つあたりのコストは、大幅に低減されている例もあるように集積化は、発光素子に関しても有効な方法であると考えられる。これまでに、表示装置として紫外発光ダイオード集積化を試みた研究(図 1)があるが[2]、個別半導体として単体で使用される LED を集積化させたものである。現在、Si 系 C-MOS ドライバー上に配列するなどの μ -FPD への応用をめざす研究も進んでいるが[3]、プロセスコストについては問題が

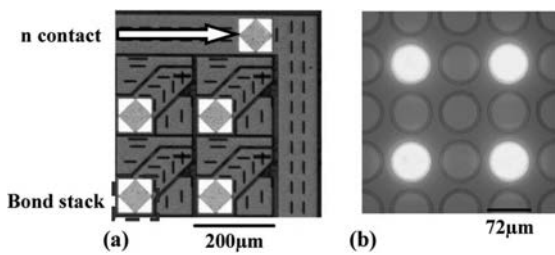


図1 C-MOSドライバー上個別LEDの集積化例.参考文献3による.

多いと考える。また、参考文献3の Martin D. Dawson 博士とも議論したが、「疑似点灯(クロストーク)」の問題には工夫が必要であるとの見解に至った。

マイクロディスプレイは、モバイル端末で使用されることが目標である。これは、バッテリー駆動が前提であるので、高い光電変換効率が要求される。発光ダイオードのモノリシック集積化は、1画素あたりの低コスト製作が期待できるが、通常のLEDとは異なる大きな問題点がある。それは、主に

- (1) クロストーク等、光取り出しに関する問題
- (2) リーク電流低減に関する問題
- (3) 低電流注入時の内部量子効率に関する問題

である。本問題の説明とともに研究結果を以降報告する。

2. 素子構造に関する検討

2-1 画素構造に用いる発光ダイオード

画素は、光の3源色(RGB)発光素子により構成される。赤色、緑色、青色発光素子により構成する方法と近紫外発光素子とRGB各蛍光体との組み合わせで構成する方法が考えられる。本研究では、単一近紫外発光光源とRGB各蛍光体との組み合わせを採用した。理由は、3色のLEDを集積化するよりも単色のLED集積の方が、低コストが期待されるためである。ストークス損失の点からも、システムへの電源供給電圧は単一であることを考えると、問題ないとする。

効率の良い蛍光体励起には、近紫外または、より短波長の光源が必要となる。本研究では、3GaNの帰省帯幅に相当する370nm帯を選択した。図2に分子線エピタキシャル法(MBE)により製作したGaInN系LEDのウエハー上発光の様子を示す。GaInN-LEDは、高効率発光実現のため、pn接合および量子井戸構造を使用する。しかしながら、この発光層の屈折率は周辺より大きく、光導波路として機能する。デバイス中の電極形成あるいは光り取り出しのための立体的な構造は、面内方向の等価屈折

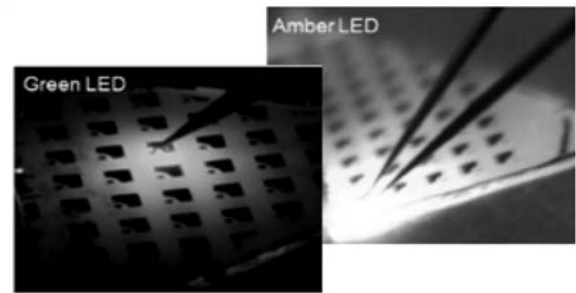


図2 MBEにより製作されたGaInN LEDの写真.(工学院大・山口らによる.)

率に変化を与えるため、発光画素以外の場所より出射する。つまり、周辺画素点灯が起こる(クロストーク)。これは、モノリシック構造で起こる特有な現象である。この方向への発光は、素子内で反射もしくは吸収する構造が必要となる。また、導波構造の影響が少ない素子設計も要求される。2-2にも示すが、電極吸収を利用した金属・絶縁体・半導体構造(MIS構造)を検討の対象にした。また、光取り出し向上のために金属電極の代わりに近紫外透明電極の利用を検討した。

2-2 GaN系MIS構造LEDの検討

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600x480x3、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50µm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の光出力が要求される。1画素あたりの平均出力は1.25µWとなり、1/60のフレーム時間を考えると最大75µW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[4]、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。50µmΦの直径、発光層厚を0.1µmを有する素子サイズを考える。

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

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 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

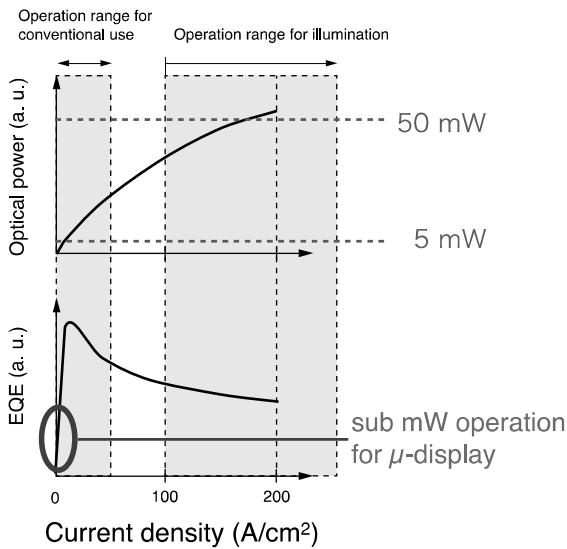


図3 高出力 LED の光出力例.外部量子効率(EQE)が重要なパラメータである。参考文献5に基づき作成。

の正孔密度が注入(電流換算 160 μ A)されることにより 100 μ 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、MIS 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。

MIS 構造による素子製作要素技術を検討する理由について少し詳しく述べる。現在、高輝度 LED では、pn 接合および量子井戸構造の使用が主流である。図3に報告されている光出力と量子効率の注入電流密度依存性を示す。高電流注入密度時に効率低下が起こる(ドループ現象)対策が研究対象である。しかしながら、低注入時の光電変換効率向上には改善されていない。低注入時の光電変換効率は、量子井戸発光層を使用しており、窒化物半導体の結晶対称性による自発・圧電分極によるシュタルク効果(QCSE)および p 型層におけるキャリア再結合が影響している。窒化物系材料では議論があるところであるが、ここでは、ABC モデルに従って考える[6]。まず、内部量子効率(IQE)を考える。非発光再結合を主とするパラメータ A、発光再結合パラメータ B および Auger 再結合などの多体効果再結合パラメータ C を用いたレート方程式は、

$$dn/dt = -An - Bn^2 - Cn^3 + G \quad (1)$$

と表現される。ここで、G は注入キャリア量、n はキャリア量である。低注入時は、多体効果の項は無視でき、定常状態を考えると、

$$IQE = Bn^2 / (An + Bn^2) \quad (2)$$

となり、低注入時の内部量子効率は非発光再結合中心の制御に依存することがわかる。GaN 系材料で

は、p 型層にはマグネシウム(Mg)ドーパが使用されている。この p 型層の結晶成長には現在も課題が多くあり、非発光再結合中心が多く存在する。このため、市販の GaN 系 LED でも n 型層の膜厚は数百 nm から数 μ m あるにもかかわらず、p 型層は数十 nm であるケースがある。これは、電流注入による正孔輸送時に p 型層内における非発光再結合を抑制するのに効果的である。しかしながら、膜厚をゼロ(MIS 型)にした場合には、キャリアの大きな非発光再結合損失は抑えられるが、正孔注入がトンネル効果によるところとなり、高出力は見込めないが、現状の出力上限は不明である。そこで、GaN 系 MIS 型 LED を試作し、その特性を確認した。その際に逆方向リーク電流低減の方策について検討した。

3. GaN 系 MIS 型発光ダイオードの製作

3-1 MIS 構造における逆方向リーク電流の低減

本報告では、GaN ショットキーおよび金属・酸化絶縁体・半導体(MIS)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、その効果について示す。また、本技術を GaN 系 MIS-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。

MIS 構造素子製作に使用した 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[6]。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 μ 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 MIS-LED の製作を行った。まず、GaN 表面の大面积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

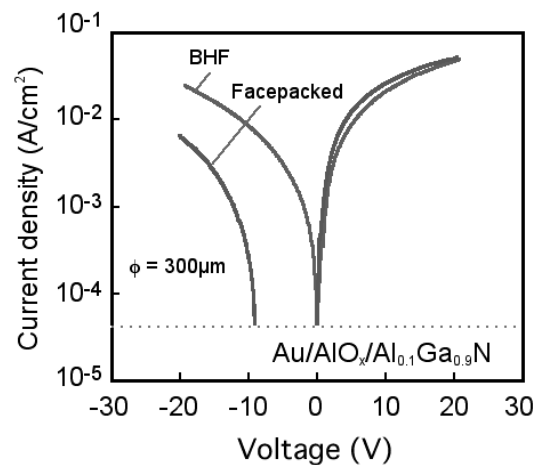


図4 AlGaIn を用いた MOS-LED の室温における電流電圧特性。

トオフ法[14]によって直径 1mm 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 μm 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 (Al_2O_3) を導入することにより MIS-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。MIS 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 [6]のピークを確認した。このときの酸化 Al の膜厚は 20nm, アニール前後で抵抗率は 13n Ω から 1.2K Ω 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 (-26V, パルス幅 25ms) を印加することで素子を駆動させた。

図 4 に GaN 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。

3-2 GaN 系 MIS 構造の発光特性

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 フェイスパック処理の有無に対する EL スペクトルの変化を図 5 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[7]、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[8]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ーリングを用いた方法[7]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

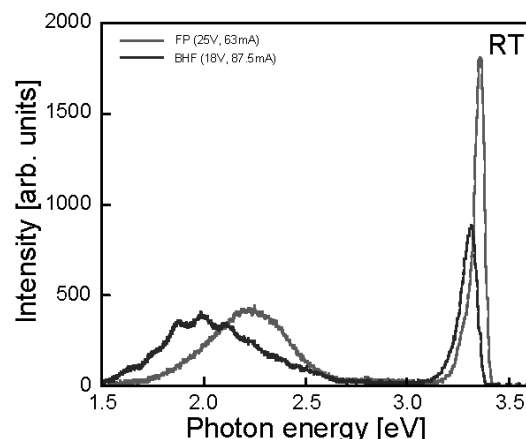


図 5 GaN 系 MOS LED の EL スペクトル。

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[8]。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、逆方向リーク電流が低減したものとする。よって、この方法は、(2)の方法に分類されると思われる。

図 4 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 μW 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、角要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%程度と正孔注入に工夫必要であることがわかった。

3-3 亜鉛酸化物透明電極の検討

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)もしくは酸化ガリウム(Ga_2O_3)を使用することをプロジェクト 1-1 チーム(佐藤光

史教授)と検討している。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[9]。また上記混晶の基本となる2元化合物・酸化亜鉛(ZnO)は、非常に低抵抗な薄膜製作が可能である[10]。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[10]。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[9]。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[9]。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[9]。しかしながら、その抵抗率は数Ω・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[10]、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、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、実際に製作した結果について述べる。

亜鉛原料にはZn-nta錯体(nitilotriacetic 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[9]。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

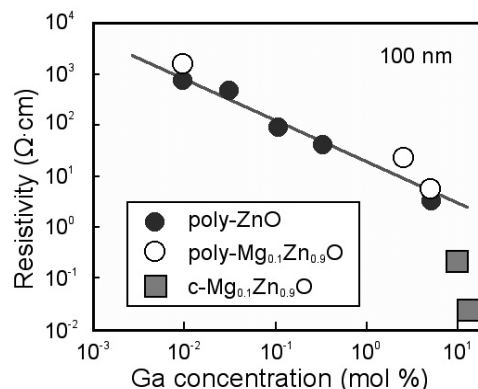


図6 Ga添加量と抵抗率の関係。膜厚は約0.1 μmである。
□は配向性制御した結果。

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、焼成雰囲気を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添加の際には、Ga-edtaを原料に使用し、共通の溶媒であるアンモニア水を用いて溶液化した[9]。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。

3-4 ガリウム酸化物透明電極の検討

近年、酸化ガリウム半導体の研究が盛んであり、透明電極への応用も期待されるが、酸化ガリウムの電氣的・光学的物性は研究の道半ばである。そこで、諸物性を明らかにしながら[11]、電極応用を目的としてInを添加した(Ga_xIn_{1-x})₂O₃ (以下GIO)を検討した。

本研究ではGaNのバンドギャップである3.4 eV(波長365 nm)の近紫外光に対して80%の透過率と10⁻³ Ω・cm台の抵抗率を持つGIO薄膜を独自の湿式金属酸化物膜製作法である分子プレカーサー法により製作し、MOS-LEDの近紫外透明電極に用い、EL特性の変化について評価した。

硝酸ガリウムとエチレンジアミン四酢酸(EDTA)

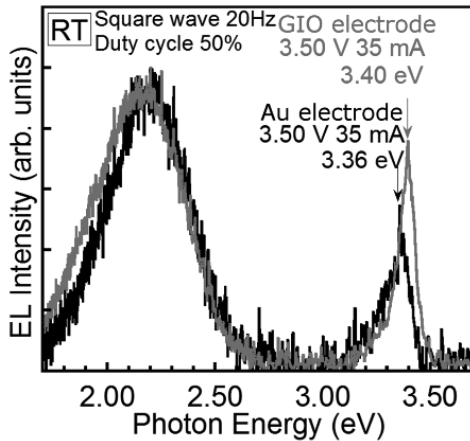


図7 GIO 透明電極を用いた GaN MIS-LED の発光スペクトル。

を反応後、単離して得られた Ga-edta 錯体と、同様に塩化インジウムと EDTA により得られた In-edta 錯体に対し、エタノールとジブチルアミンを加え In_2O_3 プレカーサー溶液をそれぞれ合成した。

自立 GaN 基板 10 mm 角を用いて +c 面に Al を蒸着後、電熱器を用いて大気中 450°C の条件で 30 分間熱処理を行い膜厚 約 15 nm の AlO_x 薄膜を形成した。 Ga_2O_3 プレカーサー溶液と、 In_2O_3 プレカーサー溶液を混合した In 50 mol% (In/Ga+In=50 mol%) の溶液を、基板の AlO_x 薄膜上に滴下し 2000 rpm で 30 秒スピコートした後、大気中 70 °C の条件で 10 分間乾燥した。 Ar 雰囲気中の管状炉で 600 °C、30 分間の条件で熱処理を行い、膜厚約 50 nm の GIO 薄膜を製作した。

GIO 薄膜上に EB 蒸着法とリフトオフ法により $\phi 100\text{-}300 \mu\text{m}$ 大の穴が開いた $\phi 500 \mu\text{m}$ のリング状 Au 電極パッドのパターンを形成し、 -c 面の全面に Al/Au オーミック電極を形成した。 比較として GIO 薄膜を用いない Au 電極の MOS-LED も同様の電極形状で製作した。 素子分離のためにダイヤモンドカッターを用いて基板を 1 mm 角に劈開した。 素子分離により、GIO 電極の面積は $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 、Au 電極の面積は $1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ である。 両サンプルで I-V 測定および EL 測定を行った。 EL 測定時の注入電流は 35 mA であった。 発光スペクトルを図 7 に示す。

EL 測定の結果、両サンプルともにイエローミネセンスが支配的だった。 これは、自己吸収により GaN バンド短付近の発光がイエローミネセンスに変換されるためであると考えられる。 GIO 電極サンプルの バンド端発光ピークエネルギーは 3.40 eV で、対する Au 電極サンプルは 3.36 eV と小さく、エネルギー積分強度も GIO 電極側が 1.2 倍だった。 GIO 電極による光取り出し効率の向上を確認した。

4. AlN/GaN MIS 構造への展開

4-1 結論

集積化 LED マイクロディスプレイ応用の観点から、将来的に省エネルギーにつながる集積化 LED 構造を検討した。 古くから知られる MIS 構造は、集積化の点から有効であると考えられる。 これまで高い量子効率を実現されていなかったが、Al フェースパック法などのリーク電流低減プロセス、近紫外透明電極の利用により効率の改善が可能であることが示唆された。 結果、100 μW 程度の画素に必要な出力は得られた。 実用的な量子効率には課題が残った。

4-2 今後の展開

MIS 構造における均一キャリア注入をめざし、酸化物に代わり、エピタキシャル成長による AlN 層を絶縁層に導入する検討が有効であると考えられる。 また、正孔注入の改善には、AlN 層に Mg をドーピングすることにより価電子帯側のバンドオフセット低減、正孔注入バンドの形成が見込まれるので検討したい。 また、Mg 準位における波動関数の GaN 側への染み出しによる GaN 界面 p 型化が期待できる。 GaN 層へは Mg ドーピングを行わないことから、非発光再結合を抑え、高効率化に寄与するものと考えている。

文 献

- (1) T. Honda, A. Katsube, T. Sakaguchi, F. Koyama and K. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7A, (1995) pp. 3527–3532.
- (2) Y. K. Song, A. V. Nurmikko, M. Gherasimova, S. R. Jeon and J. Han, *phys. stat. sol. (a)* vol. 201, no. 12, (2004) pp. 2721–2725.
- (3) J. J. D. McKendry, B. R. Rae, Z. Gong, K. R. Muir, B. Guihabert, D. Massoubre, E. Gu, D. Renshaw, M. D. Dawson and R. K. Hendersn, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 21, no.12, (2009), pp. 811-813.
- (4) E. F. Schubert, “Light-emitting diodes (2nd Ed.),” (Chandbridge*University Press, London, 2006).
- (5) 善積 祐介・吉田 喬久・京野 孝史 上野 昌紀・中村 孝夫, *SEI テクニカルレビュー*, vol. 181, (2012), pp. 48-52.
- (6) Y. C. Chen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* vol. 91 (2007) 141101.
- (7) J. Kotani, M. Kaneko, H. Hasegawa and T. Hashizume, *J. Vac. Sci. Technol.* **B24**, 2148 (2006).
- (8) E. J. Miller, D. M. Schaadt, E. T. Yu, C. Poblenz, C. Elsass and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **91**, 9821 (2002).
- (9) Y. Mashiyama, K. Yoshioka, S. Komiyama, H. Nomura, S. Adachi, M. Sato and T. Honda, *Phys. Stat. Sol. C6*, 596 (2009).
- (10) T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani and Y. Mochizuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L409 (2006).
- (11) T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata, and M. Higashiwaki, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 101904 (2016).

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・先進工学部・応用物理学科)

Tetsuo Sakamoto (Department of Applied Physics, 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、後者は真空中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。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。

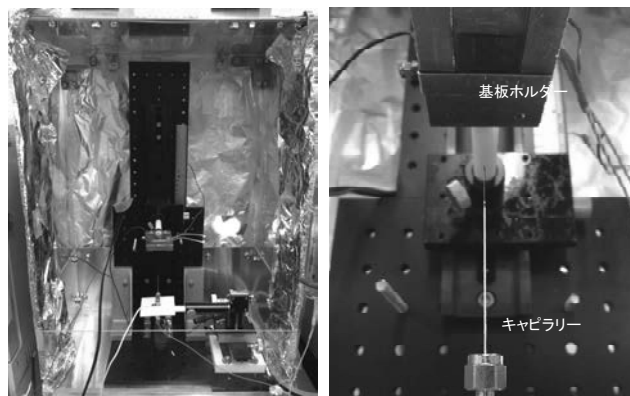
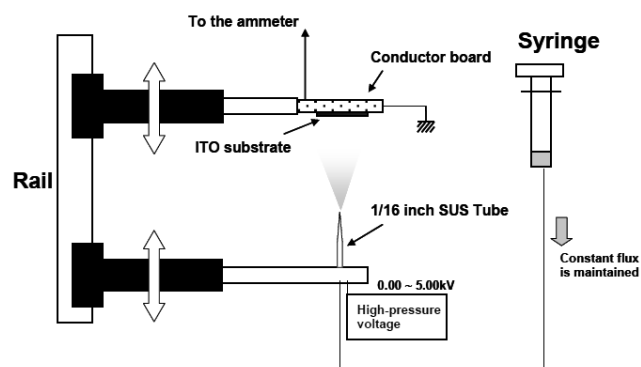


図 1 ESD 装置の概略図 (上) と装置の写真 (下)

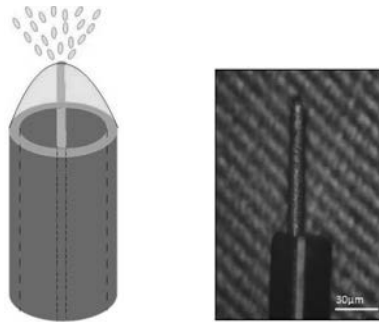


図 2 Needle-ESD 法の模式図

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。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 素子を製作する。理論的にはキ

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、 σ -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 $R_a=0.065\mu\text{m}$ 、[1.5 : 1] の場合、 $R_a=0.079\mu\text{m}$ 、[2 : 1] の場合、 $R_a=0.118\mu\text{m}$ となった。この結果から、ESD 法の特徴として、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。

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 μm 、[1.5 : 1] の場合、5.98 μm 、[2 : 1] の場合、1.56 μm となった(図 4)。

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。

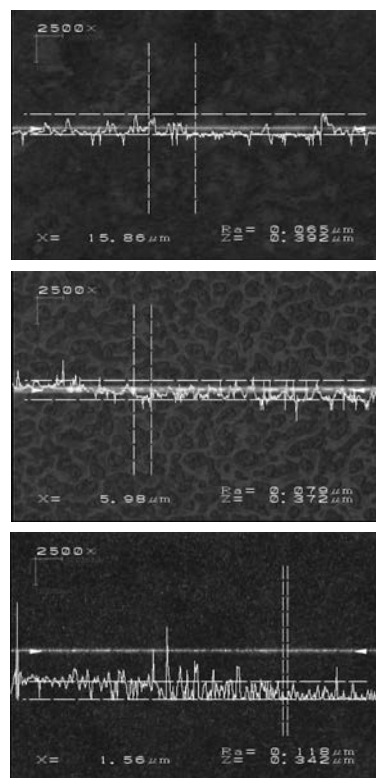


図 3 倍率 2500 Laser 顕微鏡表面写真
Acetone : Alq3 溶液
左から [1 : 1] [1.5 : 1] [2 : 1]

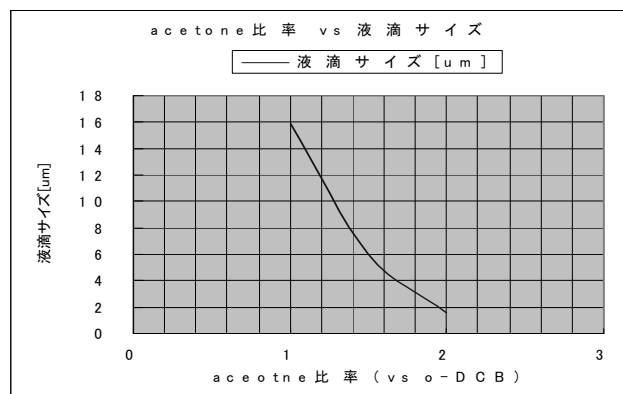
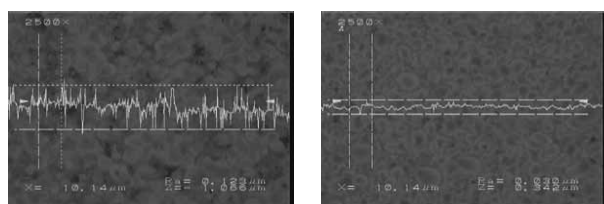


図 4 液滴サイズと acetone 比率の関係

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。 σ -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 膜が作製できなかった。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 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。

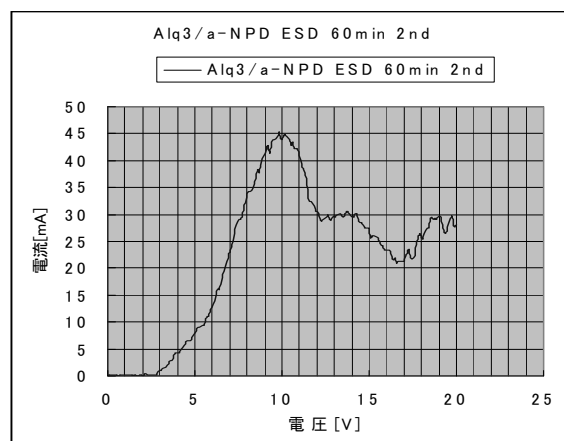


図 6 積層素子の I-V 特性

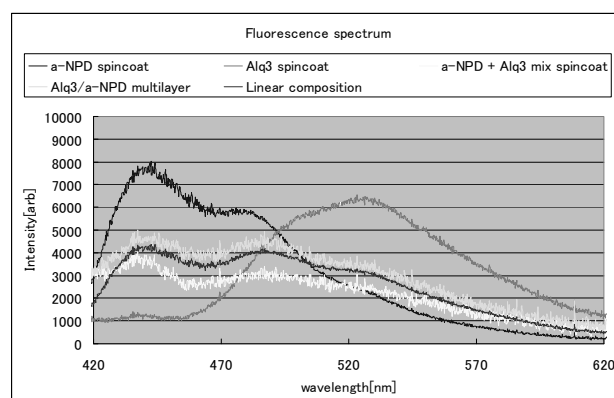


図 7 蛍光スペクトル

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。

5. 有機薄膜太陽電池の ESD による作製

有機薄膜太陽電池は基本的な発電の原理は無機太陽電池と同じであるが、有機半導体材料の場合、励起子の寿命が短く、電荷分離の起こる PN 接合界面に達することが出来る励起子は高々、接合界面から数 10 nm 程度であると言われている。そこで、微小な PN 接合を各所に配置するために、「バルクヘテロ構造」が考案され、現在では共蒸着法で作られている。しかしながら、共蒸着では陽極や陰極何れにも繋がっていないドメインが存在するため、キャリアの輸送効率に難がある。そこで最近では相互貫入型が考案された。この構造は P 型 N 型材料それぞれを櫛状として相互に配置したものであるが、製造方法が確立していない。そこで、ESD のドライ噴霧を応用することとした。図 8 にその模式図を示す。

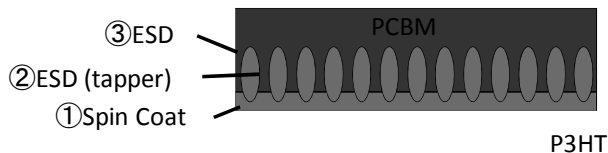


図8 ESD法による粒子配置を応用した相互貫入型太陽電池の模式図

ESDではウェット～ドライの成膜条件を実現できる。ドライの条件では濃厚な材料溶液または材料の微粒子のみが基板上に入射する。このことを利用し、P3HTを立体的な微粒子として既に平滑面として成膜したP3HT層(P型)に配置する。その後、この粒子を溶解しない条件でPCBM(N型)を成膜すれば、P型N型の相互貫入構造となる。この方法の難しい点は、粒子を数10nm程度まで微小化することである。ESDでは噴霧液滴1滴が最終的には1粒子に相当すると考えれば、材料溶液を希薄化することで、粒子サイズを小さくすることができると考え、種々の濃度で生成した粒子サイズをFE-SEM観察により把握した。その結果を図9に示す。

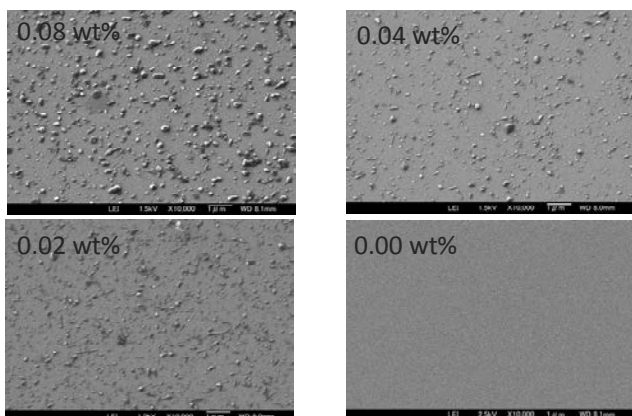


図9 種々の材料溶液濃度において微粒子化したP3HTのSEM画像

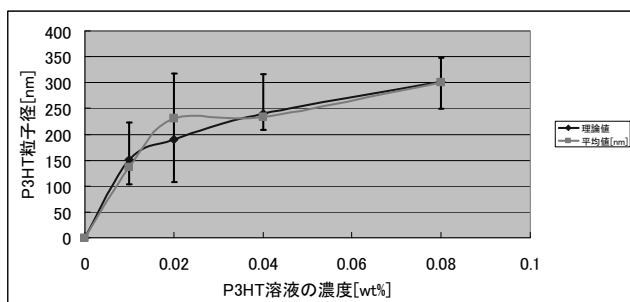


図10 生成したP3HT粒子サイズと材料溶液濃度の関係

図10に示すように、バラツキはあるものの、確かに溶液濃度で粒子サイズをコントロールできることがわかった。所望の数10nmサイズにするためには、更に濃度を低くする必要がある。

次いで、有機薄膜太陽電池を作成した。図11に破断面のFE-SEM写真を示す。粒子サイズが小さいため、詳細までは確認できなかったが、各層が相互に溶解することなく、ESDでウェットプロセスでありながら、積層化に成功したことがわかる。

表2に、この凹凸構造の有無による短絡電流・解放電圧の測定結果を示す。凹凸構造ありの方が若干良い性能を示しているようにも見受けられるが、再現性や測定誤差を考慮しなければ明確なことはいえない。

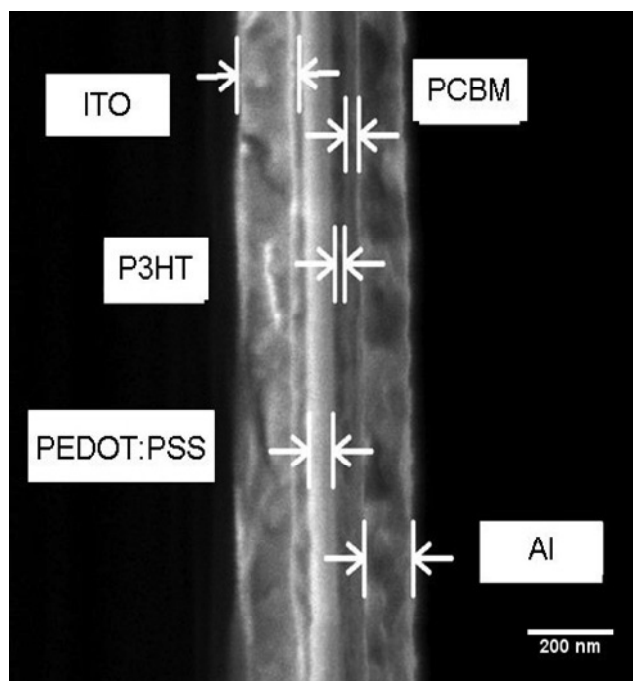


図11 ESD法を用いた有機薄膜太陽電池断面のFE-SEM画像

表2 凹凸構造の有無と短絡電流・解放電圧

	I_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]
凹凸構造あり	0.35	40.6
凹凸構造なし	0.32	34.7

相互貫入型においては、楕円構造のアスペクト比を如何にして大きくできるのかが重要である。その意味で、粒子による構造作成においては、粒子が真円の場合、アスペクト比は最大でも1であるが、ESDによる粒子はSEM観察によると、若干扁平しており、アスペクト比は1よりも小さい。そこで、

べつの方法として、ポリスチレン粒子をマスクとした凹凸構造の作製を試行した。コンセプトを図12に示す。P3HTをESDで成膜する際に、予め直径 $0.8\mu\text{m}$ の絶縁物粒子（ポリスチレン）を散布しておき、その上からESDで材料を噴霧する。ESDの液滴は正に帯電しているため、絶縁物である粒子を避けるように入射する。このため、粒子が薄膜に埋没することなく、粒子が存在する箇所が凹構造になるような成膜が可能である。

図12右側に成膜後の光学顕微鏡画像を示すが、確かに粒子を避けるようにして成膜がされており、この後、超音波洗浄によって粒子が除去できることが確認できた。

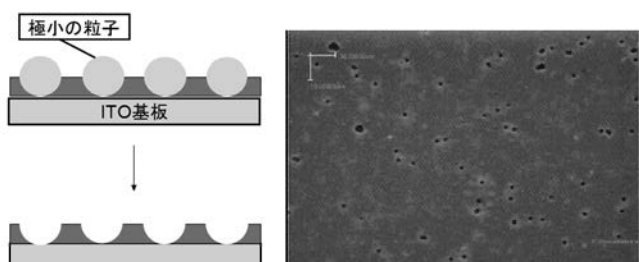


図12 絶縁物粒子をマスクとした凹凸構造の作製方法と作製結果（光学顕微鏡写真）

6. まとめと今後の展望

ESDを有機デバイスの成膜に利用した研究は、本プロジェクト開始当初は他の例は殆どなかった。その後、理化学研究所、埼玉大学、東京大学でもESDのデバイス作製応用の報告が始まった。有機EL素子の多層化による効率向上や、太陽電池における微小構造制御という特徴は現在も本研究のオリジナリティは保っている。しかしながら、アイデアの創出とその原理検証の域には達しているものの、生産技術に応用するまでにはいくつかの課題が残されている。この点は、プロジェクト終了後にも研究を継続し、実用的見地からの成果を得るべく、改良を重ねている予定である。

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) 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, 環境化学科)

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

Abstract

Thermoelectric generator and thermophotovoltaic generator are expected as an independent source, waste heat recovery system and so on. However, the efficiency of these generators is not enough. The high performance energy conversion materials for these generator is usually used toxic element. In this study, the eco energy conversion materials for thermoelectric and/or thermophotovoltaic generator without toxic elements were investigated.

The improvement of performance for thermoelectric materials have been studied using nanostructure control technology. In this study, the fabrication of Bi nanowire was tried by glass coated melt spinning method. The thermoelectric properties of Bi improved with decreasing diameter of Bi wire at below 100 μ m. The thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ with nanolayered structure were investigated. The substitution of Mo or W at V site was effective due to decrease of resistivity and thermal conductivity of $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. Moreover, slow cooling in crystal growth of melting method was able to reduce of resistivity for $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. Electrodes are necessary to take out the electrical power from the thermoelectric couples. It was found that Sn-Ti-Zn alloy was suitable as solder for Bi. Ni coated $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ was able to blaze to Ni electrode by phosphor copper solder or silver solder.

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)

1. 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。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、熱電発電を中心に報告する。

2. 熱電材料のナノワイヤー化 (擬1次元化)

2-1 緒言 1993年にHicks, Dresselhausによって、材料のナノオーダー化により量子効果が発現し、熱電性能が大幅に向上する、とくに巨大な熱電能(1Kの温度差を与えた際に発生する熱起電力)が出現する理論予測がなされた⁽¹⁾。しかし、未だ実用のために必要なバルク材料での実証はなされていない。ナノワイヤーの作製方法としては石英やアルミナなどでテンプレートを作製し、形成されている孔にBiなどの熱電材料を溶融・圧入する手法がとられているが、この方法では実用上十分な長さのナノワイヤーは得られていない。一方で、熱電特性を測定する際の、また、実用上でも、材料の性能を十分に引き出すためには電極の形成は重要である。しかし、電極を形成するためのはんだ材料についてはあまり検討されていない。そこで本研究では、ガラス被覆溶融紡糸法を用いてBiを細線化し、線径と熱電特性の関係を解明することを目的とした。また、電極形成のためのはんだ材料を検討した。

2-2 実験方法 Biの細線化は以下の手順で行った。あらかじめソーダガラス管の片方の先端を細く加工した。ソーダガラスの中にBiを入れ、1/3気圧でAr封入した。ガラスアンプルはBNダイスに設置し、加熱後、軟化したガラスを溶融したBiごと引き抜いた。ダイスの出口温度を665℃に保持し、N₂ガスを吹き付けながらモーターを用いて下方方向へ引き抜いた。2回目以降の引き抜き加工では、引き抜いた試料を出発材として使い、1回目引き抜きと同条件で引き抜き加工を行った。これを繰り返すことにより、ナノオーダーの細線化を試みた。6回まで引き抜き加工は行い、試料の断面は光学顕微鏡またはSEMで観察し、Biの線径を確認した。

熱電特性を測定するにあたり、ろう材は以下の手順で検討した。ろう材にはガラスの封止材料として使用されるSn-Ti-Zn、低融点金属のインジウム、ガラスをろう接できる超音波はんだ用のセラソルザの3つを用いた。熱電素子の電極にはCu、熱電材料にはBiをそれぞれ用いた。CuとBiは各種ろう材により超音波はんだごてを用いてろう接した。接合界面付近における抵抗分布は一探針法で測定した。印加電流は10mAとし、探針の移動間隔は0.4mmとした。接合界面近傍はSEMで観察し、EDXで元素分布を分析した。

室温近傍の比抵抗はDC二端子法により測定した。ゼーベック係数は小温度差法により温度差熱起電力特性を測定し、その微分勾配より求めた。

2-3 結果および考察 一探針法によるCuとBiの接合界面付近における抵抗分布の測定結果をFig. 1に示す。Fig. 1の最初の5点はCuで、最後の

3点はBiで残りの点はろう材である。Cuとろう材の界面において、セラソルザでは抵抗の上昇が最も大きくSn-Ti-Znとインジウムでは抵抗の急激な増加は見られなかった。また、ろう材とBiの界面では、セラソルザとインジウムの抵抗が急激に大きくなった。これは、界面において高抵抗層が形成されたためと考えられる。

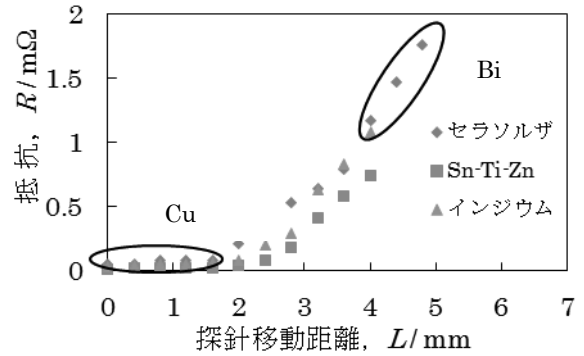
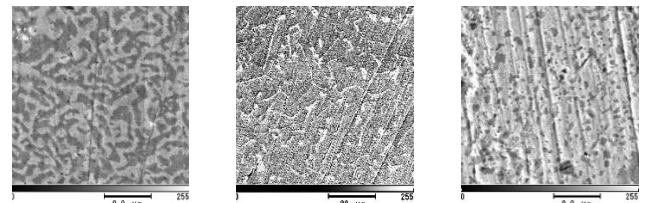


Fig. 1 各ろう材における抵抗分布

Fig. 2に各試料のBiとろう材との接合界面近傍のSEM観察結果を示す。いずれのろう材においても接合の際にBiの融点以下でろう材とともにBiが溶融した。EDXの分析結果からFig. 2のSEM写真における明るい領域とBiの分布が一致したことから、いずれも共晶反応を起こしたことがわかった。



(a) Sn-Ti-Zn (b) インジウム (c) セラソルザ
Fig. 2 各試料のBiとろう材との界面近傍のSEM像

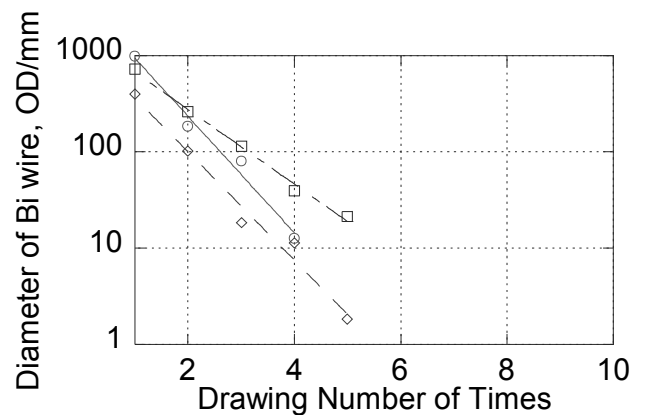


Fig. 3 引き抜き回数とBi細線の外径の関係

Fig. 3 にガラス被覆溶融紡糸法における引き抜き加工回数と Bi 細線の外径との関係を示す。引き抜き回数増加にともない、外径は指数関数的に減少した。引き抜き回数 6 回目の試料については外径を確認することができなかった。

Fig. 4 に Bi 細線の外径とゼーベック係数との関係を示す。線径の減少にともない、とくに 200 μm 以下で急激に増加した。図中に Bi 単結晶のへき開面に対し垂直および平行方向の実測値を破線で示す。外径が 100 μm を下回ると単結晶の値を上回った。

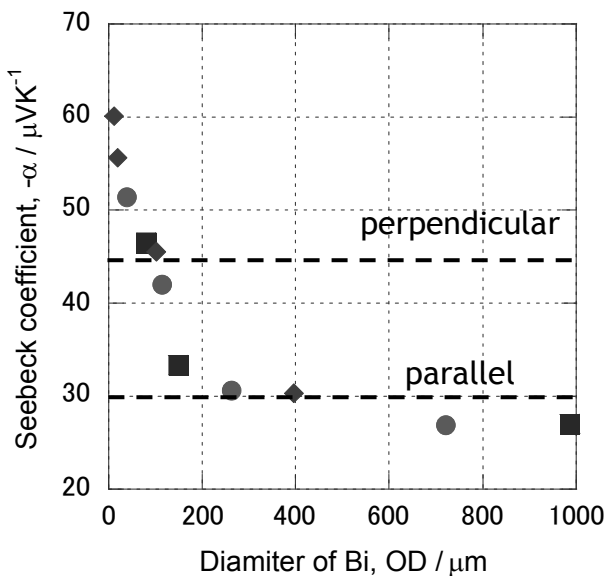


Fig. 4 線径とゼーベック係数の関係

Fig. 5 に Bi 細線の外径と比抵抗との関係を示す。比抵抗は線径の減少にともない減少した。比抵抗が減少したことから、Na などのガラスの成分が Bi にドーピングされたことが考えられる。しかし、比抵抗の減少、すなわちキャリア濃度が増加するとゼーベック係数は一般的に減少する。ゼーベック係数は線径の減少にともない増加し、かつゼーベック係数および比抵抗において単結晶の性能を上回る傾向が確認されたことから、単純な元素ドーピングによる特性の最適化を超える量子効果の発現が示唆された。しかし、理論的にはナノのオーダーから量子効果は発現すると考えられ、その詳細は不明である。

2-4 小括 ガラス被覆溶融紡糸法により Bi の細線化を試みた結果、数 μm まで確認することができた。線径と熱電特性の関係を精査した結果、線径の減少にともない熱電特性は向上した。とくに 100 μm を下回るとその傾向は顕著になり、単結晶の値を上回った。Sn-Ti-Zn は Bi に対し共晶反応したが、低い界面抵抗を示し、ろう材として適していることが明らかとなった。

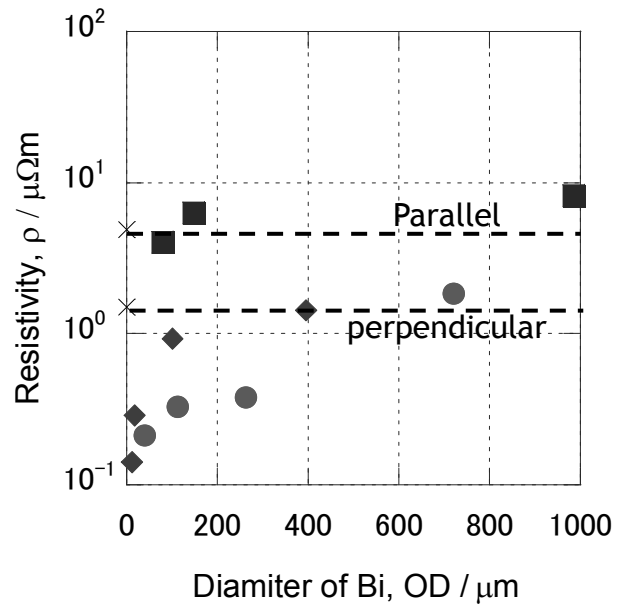


Fig. 5 線径と比抵抗の関係

3. 層状酸化物熱電材料 (擬 2 次元化)

3-1 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 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ⁽²⁾ に着目した。しかし、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 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= 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目的とした。粉末冶金法では結晶粒界が導入され、必然的に比抵抗は高くなる。そこで、さらなる比抵抗の低減を狙い、溶融法による結晶育成を試み、冷却条件が熱電特性へ与える影響を精査した。また、同材料のモジュールへの適用を想定し、高温側電極形成のためのろう材についても検討した。

3-2 実験 焼結法による試料作製は次の手順で行った。出発材料には Bi_2O_3 (99.999 %), V_2O_5 (99.99 %), 置換元素を添加するために

Cr₂O₃(99%), MoO₃(99.99%), WO₃(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。

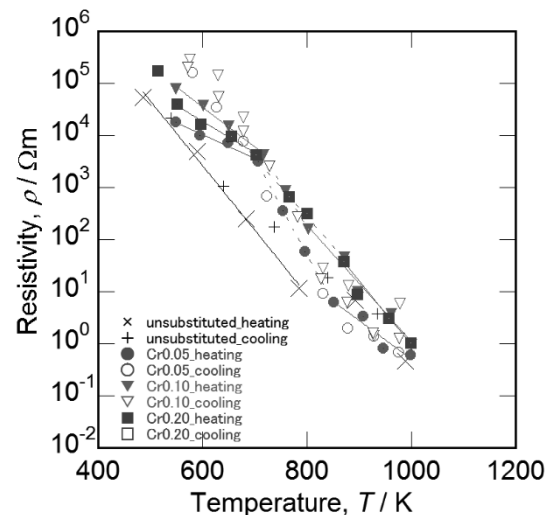
熔融法による試料作製は次の手順で行った。原料粉末の混合までは焼結法と同手順で行った。原料粉末は Pt りつばを用い、大気中 1273 K で加熱・熔融した。冷却条件は徐冷、炉冷、急冷の 3 条件とした。徐冷は融点以下の 1123 K まで 9 K h⁻¹ の速度で冷却した。急冷は融液を黒鉛ブロックの上に流しだし行った。

各試料の結晶相は XRD で同定した。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、熱伝導率 κ はレーザーフラッシュ法で、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無次元性能指数 $ZT = \alpha^2 \rho^{-1} \kappa^{-1}$ を算出し、熱電特性を評価した。熔融法により作製した試料についてのみ、交流インピーダンス測定を行った。

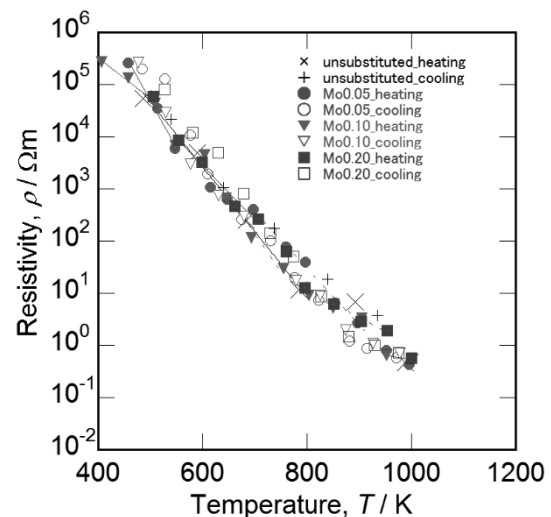
ろう材は融点および接合温度を考慮し、リン銅ろう BCuP-2、銀ろう BAg-8 を選定した。ろう材と Bi₂VO_{5.5} との反応性は溶製した Bi₂VO_{5.5} 上にろう材を載せて加熱し、確認した。Bi₂VO_{5.5} と Ni とのろう接合は、Ni の上にろう材、Bi₂VO_{5.5} の順に載せ、加熱して行った。加熱条件は、いずれも Ar 雰囲気、771 °C とした。加熱後の試料は OM で観察した。反応試験を行った試料は EDX ならびに XPS で分析した。

3-3 結果および考察 XRD の結果より、いずれの試料の回折ピークも Bi₂VO_{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。Aurivillus 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 V⁵⁺ のイオン半径 0.54 Å に対して、Mo⁶⁺ のイオン半径は 0.59 Å、W⁶⁺ 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 Cr₂O₃ で添加しているため 3 価であると仮定すると、Cr³⁺ は 0.615 Å である。従って、V より Cr、Mo、W いずれの置換元素のイオン半径も大きいと、置換により面間距離が広がったと考えられる。

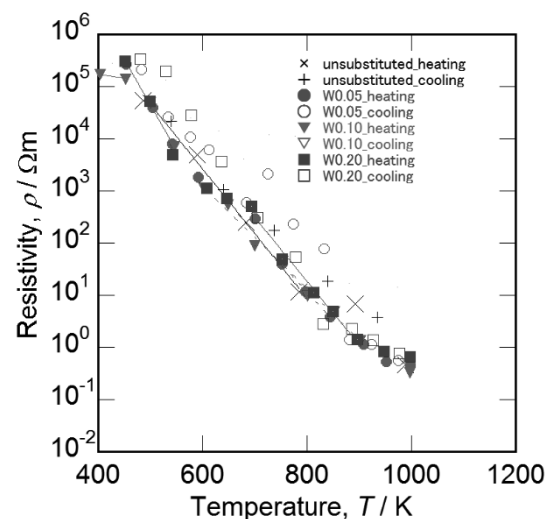
Fig. 6 に Bi₂V_{1-x}ME_xO_{5.5} (ME = Cr, Mo, W, x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) の比抵抗の温度依存性を示す。いずれの試料の比抵抗も温度上昇にともない減少した。Cr 置換試料では 500 K 以上で急激に減少し、Cr 置換試料以外の比抵抗は、850 K 以上で緩やかに減少した。500 K 以上で酸素イオン伝導が活性化したため、比抵抗は大きく減少したと考えられる。また、Bi₂VO_{5.5} は 850 K で中温相 β-Bi₂VO_{5.5} から高温相 γ



(a) Cr 置換試料

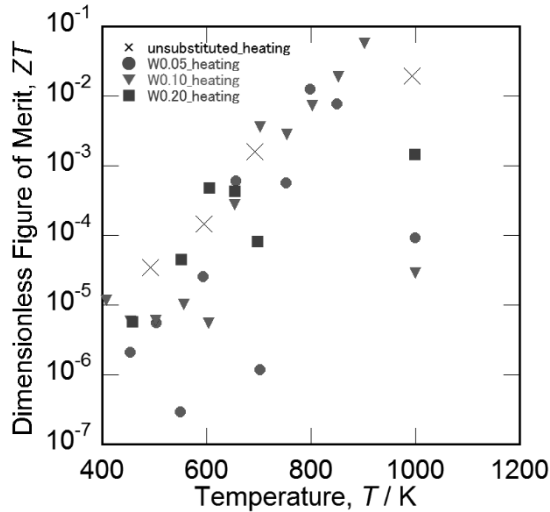


(b) Mo 置換試料

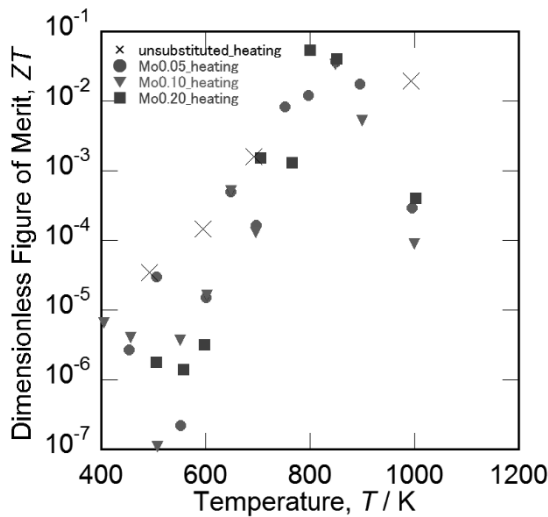


(c) W 置換試料

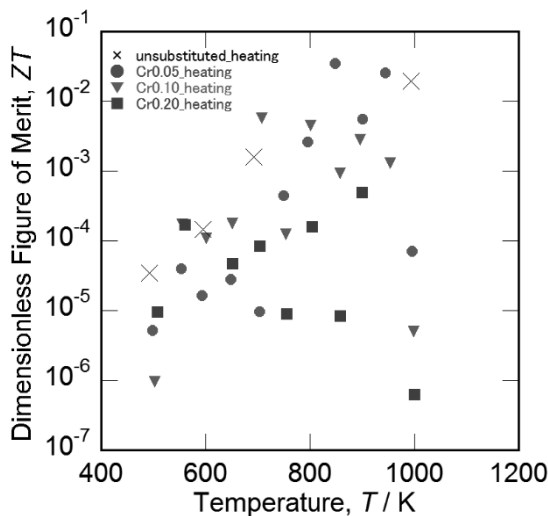
Fig. 6 Bi₂V_{1-x}ME_xO_{5.5} (ME = Cr, Mo, W, x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) の比抵抗の温度依存性



(a)Cr 置換試料



(b)Mo 置換試料



(c)W 置換試料

Fig. 7 $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{5.5}$ (ME= Cr, Mo, W, $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)の無次元性能指数の温度依存性

$-\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ に変態する。Mo, W 置換試料では XRD の結果から、室温において β 相の超格子回折ピークを確認したことを考慮すると、斜方晶の $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ より、正方晶の $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の方が活性化エネルギーは低いことが分かった。Mo, W 置換試料は 700 K 以上で無置換よりも低い比抵抗を示し、比抵抗の低減に有効であることがわかった。

Fig. 7 に無次元性能指数の温度依存性を示す。いずれの試料も 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。Mo, W 置換試料は高温域で無置換試料の値を上回った。これは比抵抗低減効果によるものと思われるが、劇的な性能向上にはいたらなかった。

元素置換よりさらなる性能向上を目指し、熔融法により結晶を育成し、冷却条件により界面状態の制御を試みた。Fig. 8 に各冷却条件で作製した試料の比抵抗を示す。徐冷試料と急冷試料の比抵抗が炉冷および焼結試料の比抵抗より 3 桁低い値を示した。

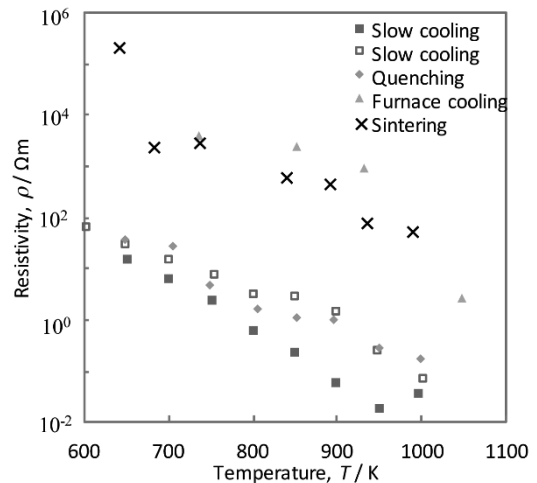


Fig. 8 各冷却条件で作製した試料の比抵抗の温度依存性

Fig. 9 に交流インピーダンス測定結果から解析した粒内抵抗を、Fig. 10 に粒界抵抗を示す。急冷試料の粒内抵抗は他の試料より比較的小さな値を示した。急冷試料の結晶方位は比較的ランダムであり、他の溶製試料は結晶方位がそろっていると考えられる。そのため、抵抗の低い結晶方位成分が多く含まれるため、急冷試料の粒内抵抗が低くなったと思われる。ほかの溶製試料は測定方向に対して高抵抗の結晶方位がそろったため、相対的に高くなったと思われる。粒界抵抗は急冷試料のものが最も高かった。Fig. 11 に各冷却条件で作製した試料表面の SEM 観察結果を示す。比抵抗の高かった炉冷試料ではマクロな観察結果において大きなクラックが確認さ

れた。徐冷試料と炉冷試料においてマクロな観察結果では大きな差が見られなかったが、ミクロな観察結果では様相が大きく異なった。徐冷試料では層状構造の方位がそろって確認されたが、急冷試料において、その層状構造はランダムに現れた。この結果は粒内抵抗の傾向を支持するものである。また、急冷試料はマイクロサイズの微細な結晶粒の集合体であったことから、結晶粒界が多く導入され高い粒界抵抗を示したと考えられる。

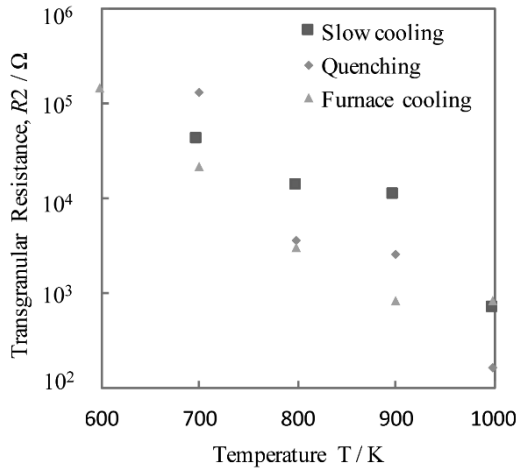


Fig. 9 粒内抵抗の冷却条件による変化

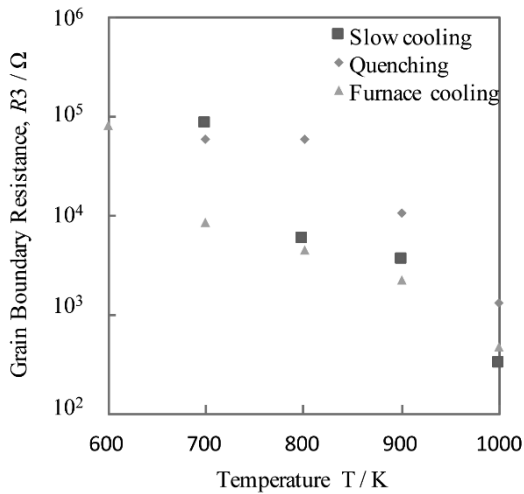


Fig. 10 粒界抵抗の冷却条件による変化

Fig. 12 に $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ と Ni との BAg-8 によるろう接試料の接合部の観察結果を示す。Ni をめっきせずに直接ろう接した試料は局部的に大きくえぐれていた。これは $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ がろうと反応したためと考えられる。そこで、無電解めっき法により Ni めっきを $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ に施した。Ni めっきした試料は大きな反応層は確認されず、ろう接することができた。このことから Ni 層は反応抑制層として有効であることが明らかとなった。

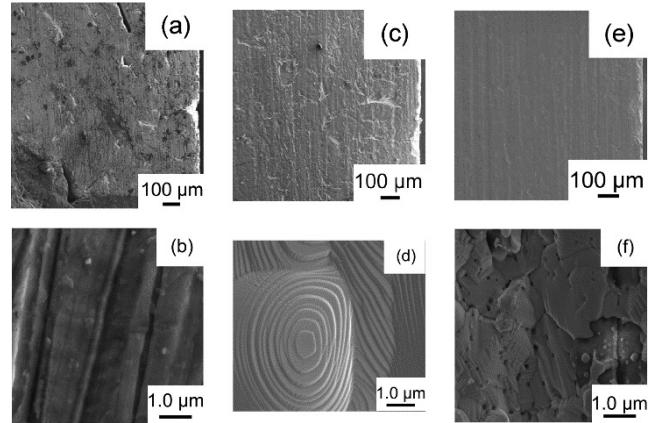
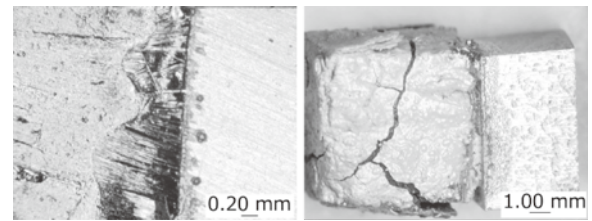


Fig. 11 特性測定後の各試料表面の SEM 写真
(a)(b) 炉冷, (c)(d) 徐冷, (e)(f) 急冷



a) Ni 層なし b) Ni 層あり
Fig. 12 BAg-8 によるろう接部近傍の観察結果

3-4 小括 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の比抵抗の低減に対して Mo, W の置換は有効であった。また、熔融法により $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ を育成する際の冷却条件には融点近傍まで徐冷することが比抵抗低減の上で適していた。この $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ への電極形成のためには無電解 Ni めっきを施せば市販のリン銅ろう、銀ろうで接合できること明らかとなった。

4. まとめ

熱電変換材料については細線化プロセスが性能の向上に対して有効であること、ナノ積層酸化物は潜在的に高い特性を有する可能性が示唆された。熱光起電力 (TPV) 発電材料について、In-Se は気相輸送法により製膜し、結晶成長メカニズムを解明し、薄膜化できた。真空蒸着法で製膜が困難な Mg_2Si は摩擦製膜法による製膜を試み、製膜可能条件の指針を得ることができた。

文 献

- (1) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus : "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", Phys. Rev. B, Vol. 47, pp. 12727-12731 (1993)
- (2) 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)

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, Ti-Al alloy and Ti-Ni-Si amorphous 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), auger electron spectroscopy (AES), capacitance measurements, and leakage current measurements to clarify their structures, growth behavior, dielectric properties and electric charging/discharging characteristics. The influences of structure and composition of the anodic films on their 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, チタン基アモルファス合金
(Electrolytic capacitor, Permittivity, Titanium, Titanium oxide, Ti-Ni-Si amorphous alloy)

1. 本研究の目的

自己組織化現象とウエットプロセスを組み合わせ、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酸化物の特性を活かし新規蓄電デバイスを開発することを目的として研究を遂行してきた。材料としては基材にチタンを用い、その表面に酸化チタン膜を形成した高特性蓄電材料の開発を目指した。

2. 研究実施状況

プロジェクトの前半(2011-2013年度)は、非晶質ポーラスチタニアをバリアー型皮膜で内包した複合膜を形成することで、欠陥発生を抑制した誘電体膜の作製を検討した。作製パラメータに依存する基礎データを収集すると共に誘電特性の評価環境を確立することを課題とした。静電容量、誘電率などの評価は現有の装置で電気化学的な評価方法に基づき実施してきた。

複合酸化膜の結晶化を抑制する因子の解明を進めると同時に、誘電特性をより高めるための構造設計、電解条件の最適化に関しても検討を行った。純チタン以外に、Ti-Al合金を用いて同様の検討を行い、それぞれの問題点を明らかにした。

プロジェクトの後半(2014-2015年度)は、新たにチタン基アモルファス合金を用いた蓄電デバイスの作製にも着手した。プロジェクト前半で収集した基礎データをふまえ、良好な蓄電特性を示す皮膜の作製条件の最適化を図った。①作製条件の確立、②デバイス応用・物性測定、③プロセスの見直し・再設計の3要素のフィードバックを効率的に回すことで、早期に問題点・課題点を把握し、総合的な実験

条件の修正・改善に努めてきた。本研究を通じて得られた知見・技術は、国内外で開催される会議等で発表し、外部機関との共同研究に発展してきたテーマも存在する。本稿では、プロジェクトの前半と後半に分け、代表的な成果について報告する。

3. プロジェクト前半の研究成果：チタンおよびチタン合金のアノード酸化

3-1 研究背景と研究目的

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、ゾルゲル法、CVD法などがあるが、本研究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た。チタンのアノード酸化皮膜の生成の特徴は、5V~20V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。Aladjem⁽²⁾のReviewに詳細は報告されている。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。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高いことから、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進んでいなかった。

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。

プロジェクトの前半 (2011 年度から 2013 年度まで) は、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。また、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。

3-2 実験方法

3-2-1 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 1-50 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。

3-2-2 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 cm²) 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物皮膜を形成した。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。

3-3 結果および考察

3-3-1 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、皮膜内部にはポイドが観察された。同電解液において高電流密度で電解した場

合には、酸化皮膜内のポ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いことがわかった。

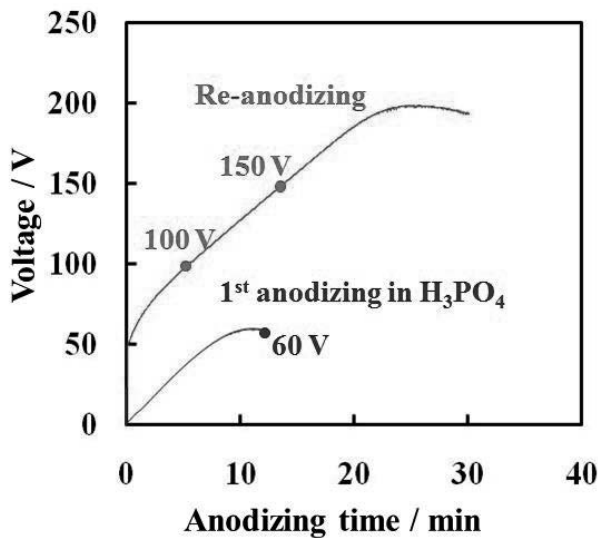


図1 0.1 mol dm⁻³ リン酸電解液中、定電流電解時の電圧 - 時間曲線

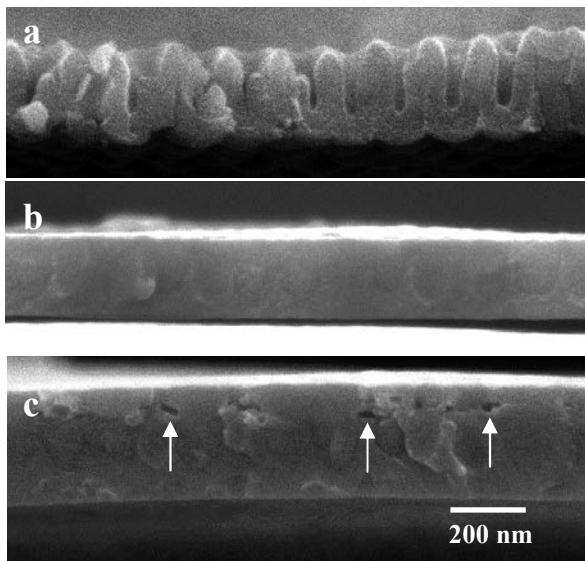


図2 (a) 膜厚 200 nm のポーラスチタニアの破断面 SEM 像、(b)100 V まで、または(c)150 V までリン酸中、5 Am⁻² で再アノード酸化を施し作製した複合酸化膜

図 2a 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、孔壁にポ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、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、緻密なポーラス/バリアー複合酸化膜を形成した（図 2b）。なお、複合酸化膜の内部には、ポ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、皮膜上層部にポイド（図 2c 中、矢印部）が形成された。ポイドの数は、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、皮膜底部にポイドが観察され、200 V まで再アノード酸化した試料では、ポイドの拡大に加え、ポ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力が低く、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からポーラスチタニア層が剥がれ、ポ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を最適化することが重要であることがわかった。

3-3-2 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 3 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。

Ti-Al 合金上に生成した皮膜は同条件で Al 上に作製した皮膜より厚いにも関わらず、静電容量は 2 倍近く高く、皮膜の誘電率は約 36 であった。これは純 Al 上に形成した結晶性アルミナ皮膜の誘電率に比べ約 3.6 倍高い値であった。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と考えられるが、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く、漏れ電流の抑制が課題となった。しかしながら、Ti-Al合金の製造プロセスが特殊で材料費が高く、系統的に実験を遂行することが困難となったため、本系は基礎データを収集した時点で検討を中止した。

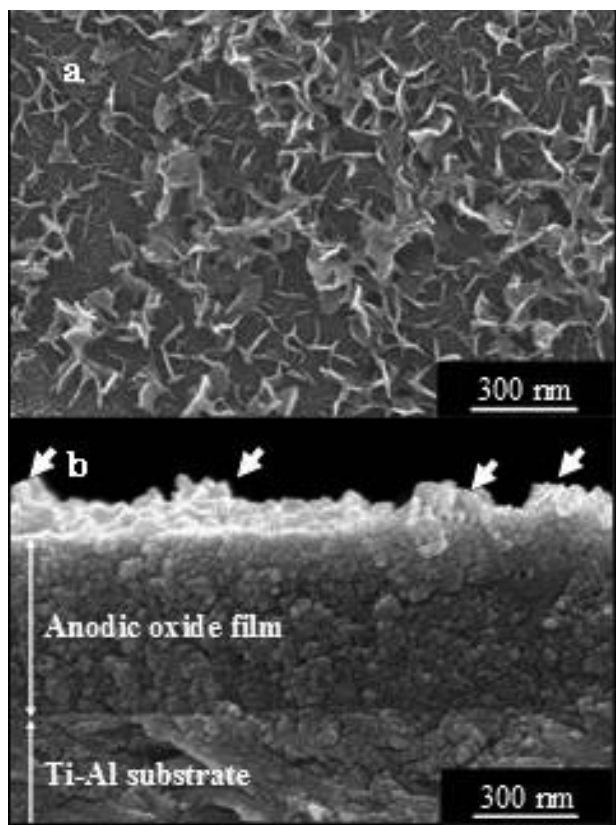


図3 (a)ホウ酸アンモニウム電解液中で Ti-Al 合金上に作製した酸化膜の表面 SEM 像, (b)破断面像 (矢印は薄片状の水和酸化物)

4. プロジェクト後半の研究成果：チタン基アモルファス合金上に生成したアノード酸化皮膜の構造と蓄電特性

4-1 研究背景と研究目的

近年、福原らは Ni, Si を含む Ti 基アモルファス合金を単ロール法で製造し、脱合金化により形成した原子孔への蓄電を目指したキャパシタを提案している^(10, 11)。キャパシタの高容量化を実現するためには、Ti 基アモルファス合金上に量子ナノサイズ効果を発現する凹凸構造を持つ高電気抵抗酸化皮膜を形成し、充放電効率を向上させる必要がある。本研究では、均一細孔作製に最適なアノード酸化法により Ti 基アモルファス合金上にアノード酸化皮膜を形成すると共に作製した皮膜の微細構造を詳細に観察し、蓄電特性との関係を明らかにすることを目的と

した。特に、プロジェクト前半で検討したように、酸性電解液、中性電解液中でのアノード酸化、あるいは二段階電解を適用し、Ti 基アモルファス合金上に酸化皮膜を作製後、電流-電圧(I-V)特性、放電特性などの評価を通じて固体電子蓄電デバイスとしての性能を評価した。

4-2 実験方法

Ti-15Ni-15Si 系アモルファス合金リボン(1 mm × 50 μm × 1 cm)を用い、表 1 に示す条件で酸化皮膜を作製した。デバイス化後、I-V 特性は、0 から 10 V まで 0.2 V ずつ直流電圧を印加した際の電流応答で評価し、蓄電特性は 1 mA, 10 V の条件で 5 分充電後の、1 pA における放電時間で評価した。

4-3 結果および考察

表 1 に作製した皮膜の抵抗値ならびに放電時間を示す。図 4 にリン酸電解液中で再アノード酸化を施し、二段階電解で作製した複合皮膜に対し、電圧を 0.2 V ずつ 10 V まで印加した際の、電流と抵抗値の変化の一例を示す。比較としてリン酸電解液中、設定電圧 10 V (No. 3), 30 V (No. 4) の一段階電解で作製した皮膜の結果も示す。設定電圧 10 V において一段階電解で作製した皮膜 (No. 3) は、pA オーダーの電流が流れ (図 4a 挿入図)、抵抗値は 199 GΩ であった。設定電圧 30 V で作製した皮膜 (No. 4) は 4 V より高電圧を印加した際、絶縁破壊によって μA オーダーの電流が流れ、抵抗値も 679 kΩ と低かった (図 4b)。すなわち、一段階電解で作製した皮膜は、どちらも抵抗が不十分であり、本研究で提案する蓄電デバイスとして要求される 500 GΩ 以上という抵抗値には達しなかった。一方、二段階電解で作製した複合皮膜の場合、再アノード酸化時の設定電圧を 20 V (No. 7) あるいは 30 V (No. 8) に高くすると、一段階皮膜と比べて電流の振幅が小さくなり、抵抗はそれぞれ 239 GΩ, 200 GΩ と比較的高い抵抗を示した。

No.1, 2 の試料も比較的高い抵抗を示したが、皮膜の蓄電量を意味する放電時間は 200 秒未満であった。30 V 以上の電圧で皮膜を作製した No.4, 5, 9 の試料は I-V 測定時に絶縁破壊し、皮膜の抵抗は KΩ あるいは MΩ オーダーで比較的低い値であった。皮膜の生成電圧が 30 V より高い条件では、結晶性酸化物の生成に伴う欠陥が増加すると考えられることから、高電圧下でのアノード酸化は蓄電体の作製条件としては適さないことがわかった。一段目にフッ化物イオンを含む電解液で皮膜を形成後、リン酸電解液中で再アノード酸化を施すことで、複合化による特性改善も試みた。No.4 と 8 の試料は、リン酸電解液中での印可電圧がいずれも 30 V であるが、二段階電解を施した No.8 の試料では絶縁破壊が抑制された。

再アノード酸化により、一次皮膜の不完全さが修復されたと考えられる。これは、プロジェクト前半で得られた結果と類似の効果であり、基板種類の違いによらず、再アノード酸化は、皮膜の諸特性改善に対して重要な役割を果たすことが明らかとなった。

表1に示す条件においては、硫酸電解液を用い長時間（60分）電解したNo.6の試料が、最も抵抗が高く（379 G Ω ）、300秒の放電時間を示した。平滑な皮膜表面ではなく、ナノメートルオーダーの凹凸面

を持つ高抵抗皮膜ほど、皮膜表面の蓄電量が多く、良好な放電特性を示すことがわかった。

5. まとめ

チタンをベースとする電極材料に対し、酸化膜の微細構造を制御する電解条件の基礎を確立すると共に、再アノード酸化法を適用した二段階電解の効果进行を明らかにし、高容量次世代コンデンサの開発に向け、有益な基礎データを蓄積することができた。

表1 アノード酸化条件ならびに作製したデバイスによる皮膜の抵抗と放電時間

No.	電解液 (20°C)	電解条件	時間 (min)	抵抗 (Ω)	放電時間 (s)
1	0.1 mol dm ⁻³ リン酸	500 Am ⁻²	15	224 G	105
2		1000 Am ⁻²	15	376 G	195
3		10 V	5	199 G	300
4		30 V		679 K	Break down
5		50 V		1.8 M	Break down
6	0.5 mol dm ⁻³ 硫酸	10 Am ⁻²	60	379 G	300
7	1 段目 : 0.25 wt% NH ₄ ·HF-EG 2 段目 : 0.1 mol dm ⁻³ リン酸	20V+20 V	5+5	239 G	173
8		20 V+30V		200 G	58
9		20 V+40V		500 K	Break down

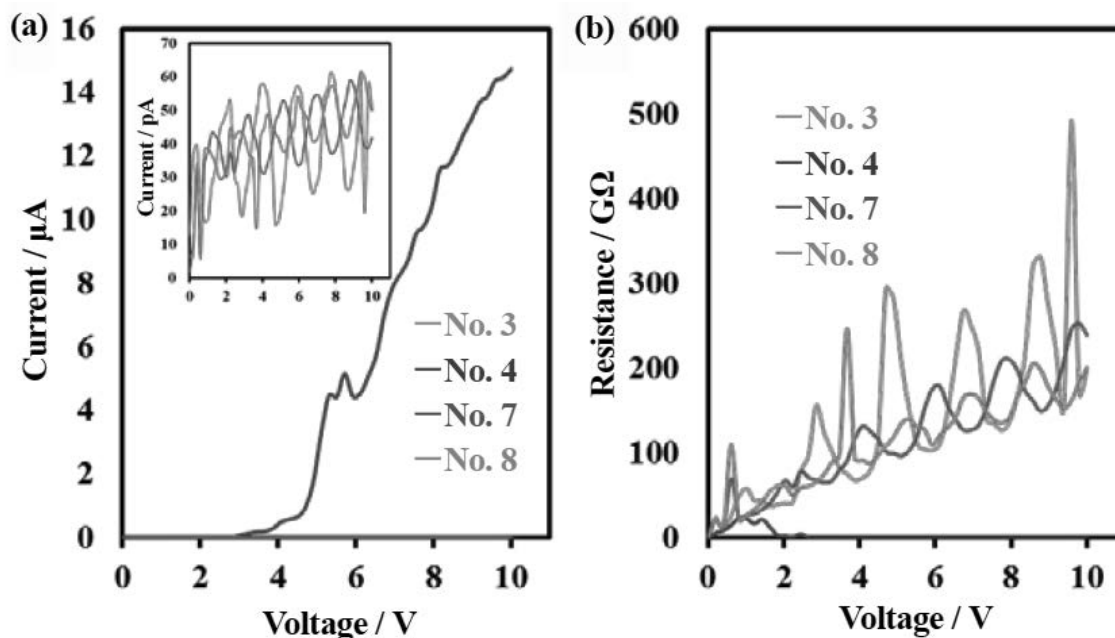


図4 リン酸電解中で再アノード酸化を施し作製した複合皮膜の電流-電圧特性

(a) 電流-電圧曲線, (b) 抵抗-電圧曲線

バリアー型皮膜作製条件 : 0.1 mol dm⁻³ リン酸, 20 °C, 10-30 V, 5 min
 ポーラス型皮膜作製条件 : 0.25 wt% NH₄F · HF-EG, 20 °C, 20 V, 5 min

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)
- (10) M. Fukuhara and K. Sugawara : "Electric charging/discharging characteristics of super capacitor, using de-alloying and anodic oxidezed Ti-Ni-Si amorphous alloy ribbons", *Nanoscale Research Letters*, 9, 253 (2014)
- (11) M. Fukuhara and K. Sugawara : "Anodic oxidization of Ti-Ni-Si amorphous alloy ribbons and their capacitive and resistive properties", *Thin Solid Films*, 595, 1-4 (2015)

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 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}(\text{N5})$ -type ($\text{R}=\text{rare earth}$) 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

NASICON、 β 、 β'' -アルミナなどのナトリウム超イオン伝導体は、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。これらの超イオン伝導体は、一次電池、二次電池（ナトリウム-硫黄電池）、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、様々な問題が残されている^{(1)~(3)}。

$\text{Na}_2\text{O-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Rare Earth}$) 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 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⁽⁴⁾⁽⁵⁾。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。さらに、電荷キャリアーである Na^+ を Li^+ あるいは K^+ で置換し、新規固体電解質の開発を目指した。本研究は以下の 4 つから構成される。

- 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
- ④ Li^+ 、 K^+ 添加 N5 型結晶化ガラスの合成とイオン伝導性

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、骨格構成元素である Si の SiO_4 四面体と希土類元素 R に着目したものである。Si 置換効果については、先行研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 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が、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、希土類置換効果については、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、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。広い N5 型生成範囲を持つ Y-P 系（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、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 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 型結晶化ガラスの合成の検討

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。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 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 型結晶化ガラスを作製し、 Na^+ 伝導性を比較・検討した。

1.4 Li^+ 、 K^+ 添加 N5 型結晶化ガラスの合成とイオン伝導性

本研究では、N5 型結晶化ガラスの電荷キャリアーである Na^+ を同族イオンである Li^+ あるいは K^+ で置換し、新規固体電解質の開発を目指した。はじめに、2 種類のアルカリイオンを含有することで起こるガラスの混合アルカリ効果に着目し、 Li^+ あるいは K^+ で一部置換したガラスを作製し、ガラス状態における物理的性質や電気的性質の変化を評価した。また、混合アルカリ効果が結晶化ガラスに対しても発現するかどうかに着目し、 Na^+ の Li^+ あるいは K^+ での一部置換が結晶構造やイオン伝導に及ぼす影響を検討した。さらに、結晶化温度・時間などの結晶化熱処理条件を制御し、結晶粒や粒界などの微構造に着目し、イオン伝導に与える影響を評価および検討した。

め、2 種類のアルカリイオンを含有することで起こるガラスの混合アルカリ効果に着目し、 Li^+ あるいは K^+ で一部置換したガラスを作製し、ガラス状態における物理的性質や電気的性質の変化を評価した。また、混合アルカリ効果が結晶化ガラスに対しても発現するかどうかに着目し、 Na^+ の Li^+ あるいは K^+ での一部置換が結晶構造やイオン伝導に及ぼす影響を検討した。さらに、結晶化温度・時間などの結晶化熱処理条件を制御し、結晶粒や粒界などの微構造に着目し、イオン伝導に与える影響を評価および検討した。

2. 実験

ガラスの作製には熔融急冷法を用いた。①では Na_2CO_3 、 Y_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 SiO_2 および Si 置換元素として H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、Y 置換元素として R_2O_3 (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 Na_2CO_3 、 Y_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 SiO_2 を、③では Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 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。

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

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 $150\sim 350^\circ\text{C}$ 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 ($\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$)、NaYAlSi ($\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$)、NaYGaSi ($\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$) 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 で一つの円弧、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 に示す。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値

を示した。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 軸と c 軸および単位格子体積すべてが大きくなることわかった。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、 SiO_4 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

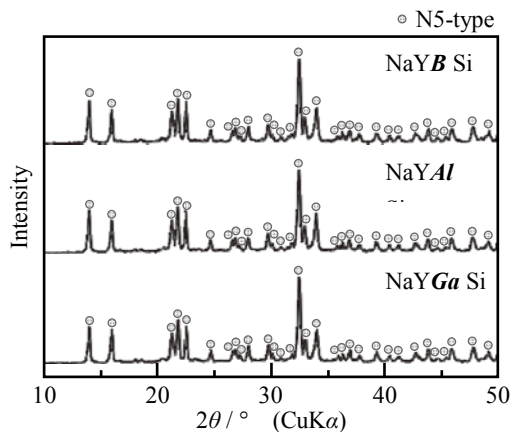


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of NaY(B,Al,Ga)Si glass-ceramics.

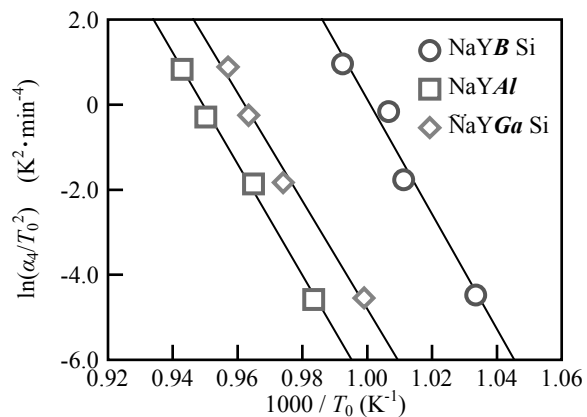


Fig. 2 Modified Kissinger plots for NaY(B,Al,Ga)Si glasses.

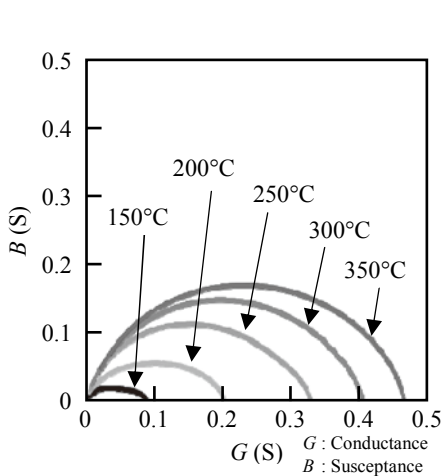


Fig. 3 Complex admittance diagrams of NaYBSi glass-ceramics.

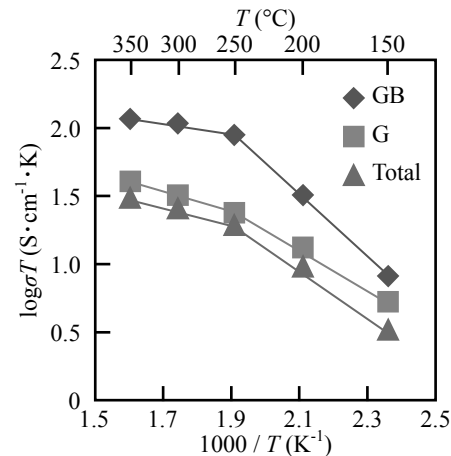


Fig. 4 Arrhenius plots of conductivities of grains (G), grain boundaries (GB) and total (Total) for NaYBSi glass-ceramics.

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

	NaY B Si	NaY Al Si	NaY Ga 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	2.2060
	<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

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、 SiO_4 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 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 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 SiO_4 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

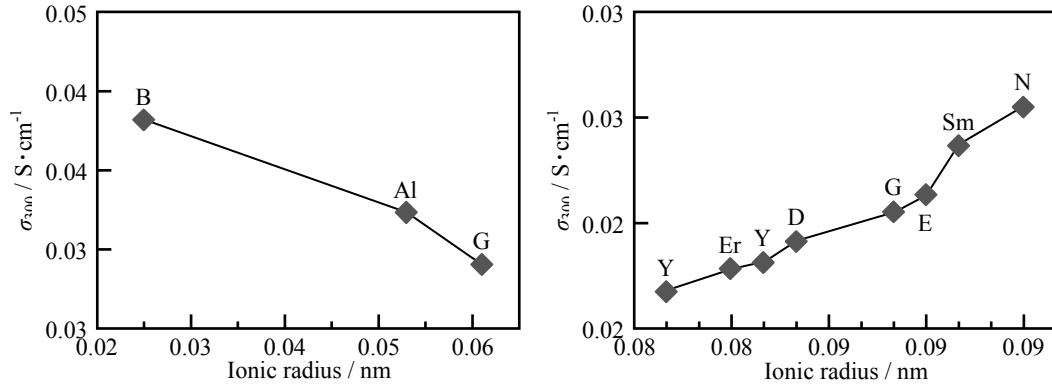


Fig. 5 Conductivity at 300°C of NaY(B,Al,Ga)Si and NaYRPSi glass-ceramics.

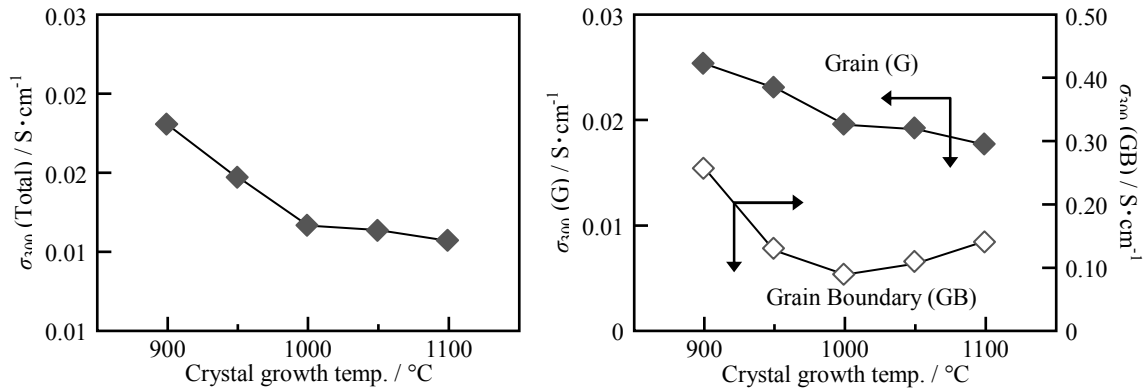


Fig. 6 Conductivity at 300°C of NaYPSi glass-ceramics.

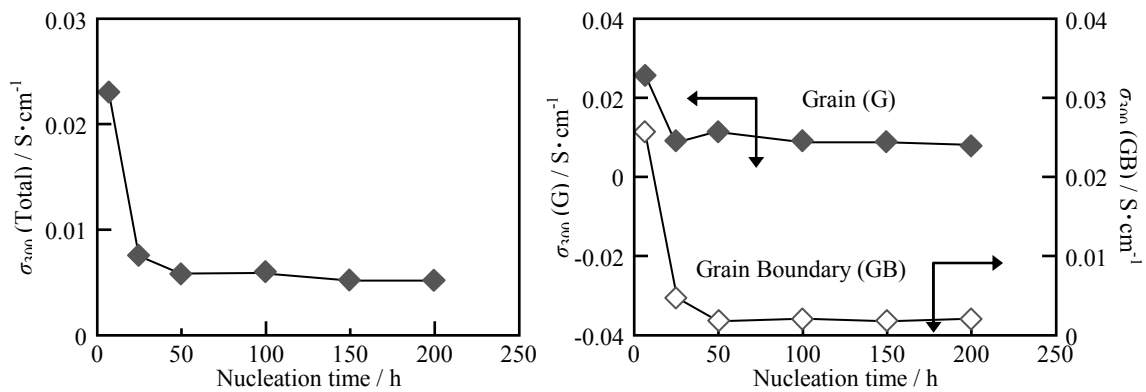


Fig. 7 Conductivity at 300°C of NaYPSi glass-ceramics.

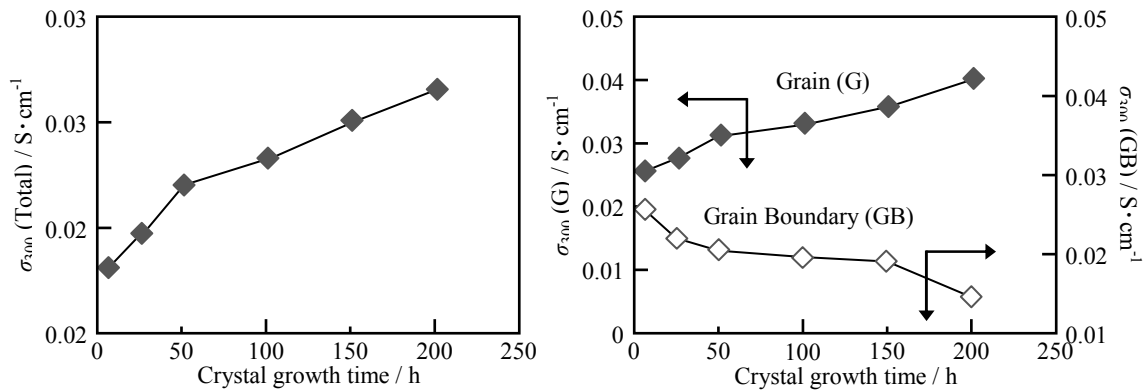


Fig. 8 Conductivity at 300°C of NaYPSi glass-ceramics.

料として Na₂CO₃、Fe₂O₃、H₃BO₃、SiO₂ を用いて実験を行った。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ることがわかった。B の添加量が $x = 0.3$ 以上では、N5 型を主とする未知相

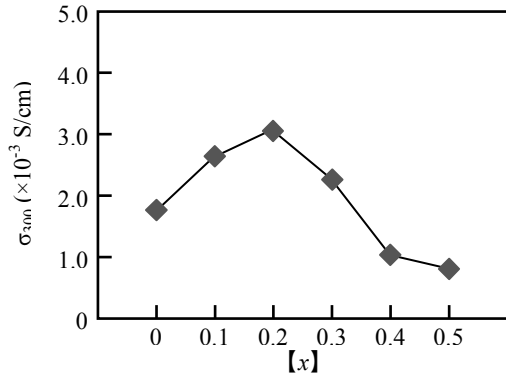


Fig. 9 Conductivity at 300°C of $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ glass-ceramics crystallized at 700°C.

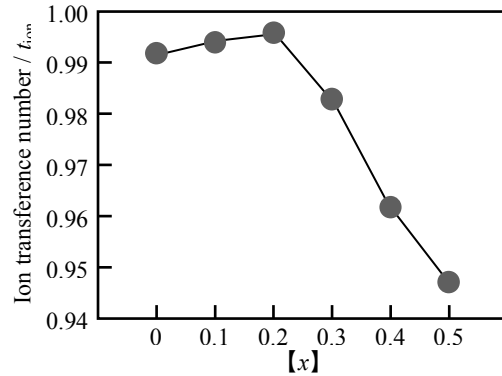


Fig. 10 Ion transference number of conductivity at 300°C of $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ glass-ceramics crystallized at 700°C.

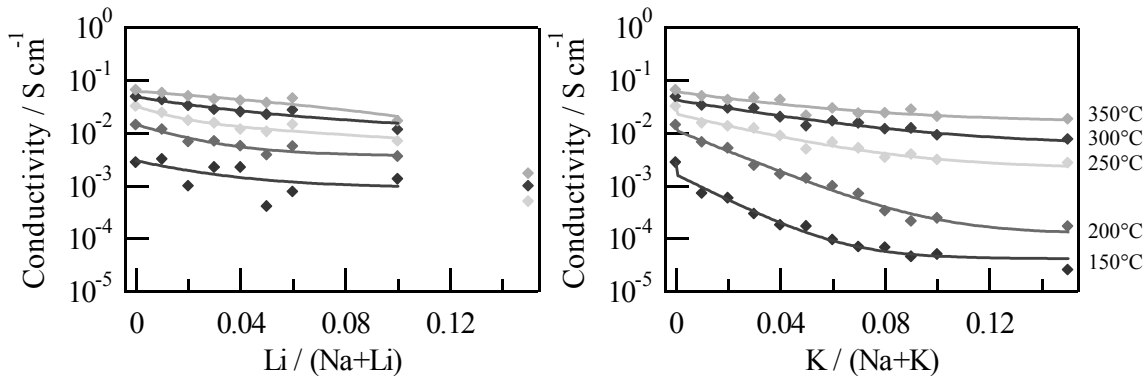


Fig. 11 Conductivity of $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ glass-ceramics.

との混合相であった。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. 9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. 10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。

3.4 Li⁺, K⁺添加 N5 型結晶化ガラスの合成とイオン伝導性

組成式 $\text{Na}_{4-z}\text{A}_z\text{Y}_{0.6}\text{Si}_{2.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_9$ (A = Li or K)に基づき、LiおよびKについて置換率0~15%の結晶化ガラス試料を合成した。置換イオン種ごとに置換の容易さに違いが見られ、Li置換では1~6%の試料でN5型単一相、7%以上の試料はN5型と未知相の混合相となった。K置換では1~15%でN5型の単一相となった。

LiおよびKで置換した試料では複素アドミッタンスプロットの円弧の数が1つ増え、抵抗成分が増えることがわかった。これは、伝導経路中に2種類の電荷

キャリアが存在することを反映していると考えられる。Fig. 11に電導度の比較を示した。置換率の増加に伴い電導度は減少した。電導度の低下は低温ほど影響が大きく、高温になるほどその減少率は小さくなった。電導度の減少は伝導経路中における2種類のイオン間の静電的な相互作用による反発により低下、あるいは、粒界相がガラスマトリックス相であることから混合アルカリ効果が影響していると考えられる。

文 献

- (1) K. B. Hueso, M. Armand and T. Rojo : "High Temperature Sodium Batteries: Status, Challenges and Future Trends", *Energy & Environmental Science*, 6 734-749 (2013)
- (2) X. Lu, G. Xia, J. P. Lemmon and Z. Yang : "Advanced Materials for Sodium-Beta Alumina Batteries: Status, Challenges and Perspectives", *Journal of Power Sources*, 195 2431-2442 (2010)
- (3) T. Ohta, M. Harata and A. Imai : "Preferred Orientation on Beta-Alumina Ceramics", *Materials Research Bulletin*, 11 1343-1350 (1976).
- (4) T. Okura, H. Monma and K. Yamashita : "Na⁺-Fast Ionic Conducting Glass-Ceramics of Silicophosphates (Review)", *Journal of Electroceramics*, 24/2 83-90 (2010)
- (5) T. Okura, N. Yoshida and K. Yamashita : "Na⁺ superionic conducting silicophosphate glass-ceramics (Invited Review)", *Solid State Ionics*, 285 143-154 (2016)

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

小野 幸子 (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, it became clear that the films formed in phosphoric acid with the addition of organic solvent were composed of electrical two layers. 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 apparent bandgap of the anodic niobium oxide films is also decreased by incorporation of organic species into the films as well as nitrogen doping. Concerning the dielectric property of anodic alumina films, changes in dissolution rate of the films suggested that the films formed at the higher voltage range from 20 V to 80 V were composed of one layer. On the other hand, the films formed at 5 V and 10 V were composed of two layers with different dissolution rate.

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

1. 緒言

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。本研究では, アルミニウム, およびニオブのアノード酸化皮膜の特性に対して, 電解質イオンなどの封入がどのような影響を与えるかを基礎的に明らかにし, 高誘電率酸化物薄膜を得るための指針を得るための基礎研究を行った。

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⁾。

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中で生成した皮

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誘電特性が変化し, 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特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, 皮膜の誘電性に影響を与える因子を明らかにし, 高誘電率薄膜を得ることを目的とした。

一方, アルミニウムをはじめとする素材のアノード酸化誘電体皮膜に関しては, ホウ酸塩や酒石酸塩のような中性電解液中でアノード酸化すると孔のないバリエー型皮膜が生成するが, その時の皮膜成長は, 皮膜中でカチオンとアニオンが同時に移動し, 皮膜/電解液界面と皮膜/素地界面の両方で起こる^{15,16)}。酸化皮膜が 100 %の電流効率で成長するときの Al³⁺の輸率は約 0.4 である^{17,18)}。電解液に含まれるアニオンは皮膜に取り込まれた後, ホウ酸イオンやケイ酸イオンは移動せず, リン酸イオンは内側に移動する。一方, クロム, タングステン, モリブデンの酸素酸イオンの場合は外側に移動する¹⁸⁾。これら電解質アニオンの封入挙動は皮膜の厚さや容量などの誘電特性に影響を及ぼす重要な因子

であると考えられる¹⁹⁾。

アルミニウムのアノード酸化バリアー型皮膜の厚さは生成電圧に依存し、Anodizing ratio は 1.4-1.6 nm V⁻¹ 程度である^{19,20)}。静電容量は誘電率と膜面積に比例し膜厚に反比例するから、低電圧領域で作製した皮膜は大きな容量を持つ。しかし、皮膜の構造や組成、電解条件と誘電特性の関係などに関する基礎的な検討は 50 V 程度以上の電圧領域において行われる場合が多く^{18,19)}、20 V 以下の低電圧領域で作製した皮膜を対象とする検討は十分に行われていない。これまでの検討で、5 V から 80 V の電圧範囲で同一電圧までの電解でも、皮膜作製時の電流密度および電解液温度などの電解条件は皮膜の厚さと誘電特性に強い影響を及ぼすことがわかった^{19,21-24)}。本研究では、同一電流密度で所定の生成電圧まで電解を行い、作製した皮膜の厚さおよび Al³⁺ の輸率を調べることにより、高電圧領域で作製した皮膜と低電圧領域で作製した皮膜の構造と性質の違いを明らかにした。また、皮膜の酸に対する溶解挙動を測定することにより皮膜の構造と特性について詳細に検討した。

2. ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性制御

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

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 10⁻¹-10⁴ 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 10³-10⁵ Hz で変曲点を持ち、窒素の混入により抵抗が半導体領域 (3.4×10⁻³ Ωm²) 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 (10⁻¹-10² 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 添加量の関係を示す。5 vol % の EG を添加した皮膜の場合、外層抵抗は 0.4 Ωm² となった。

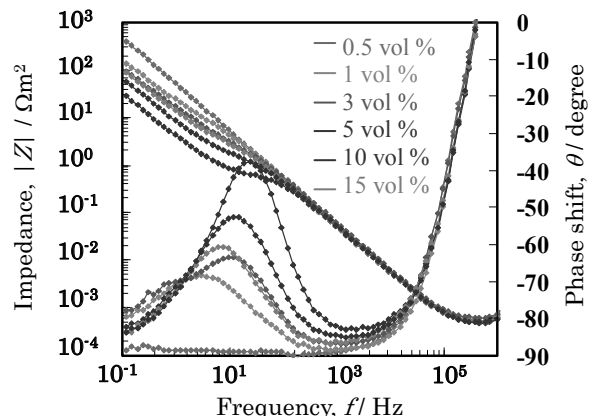


図 1 EG 添加量の異なるリン酸電解液で生成した皮膜のインピーダンスボード線図

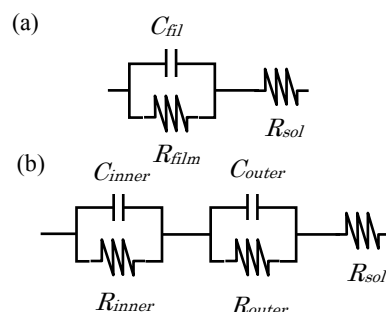


図 2 Nb アノード酸化皮膜の等価回路 (a) 一層構造 (b) 二層構造

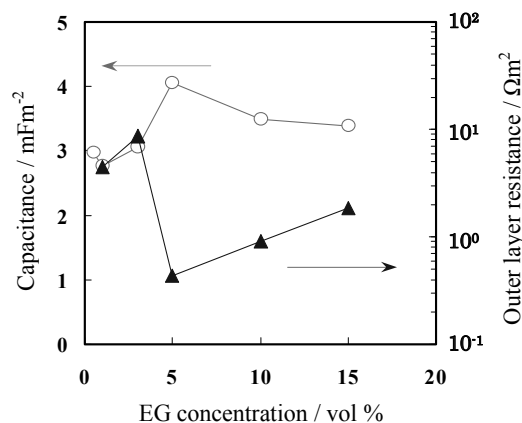


図 3 120 Hz における皮膜の静電容量と外層抵抗に及ぼす EG 添加量の影響

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 として存在し^{13,17)}、電解液に EG を添加した場合には Nb-C として存在しよう。

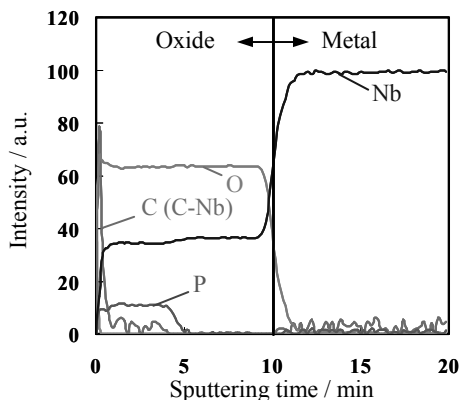


図4 5 vol % のEGを添加して生成した皮膜の深さ方向元素分布

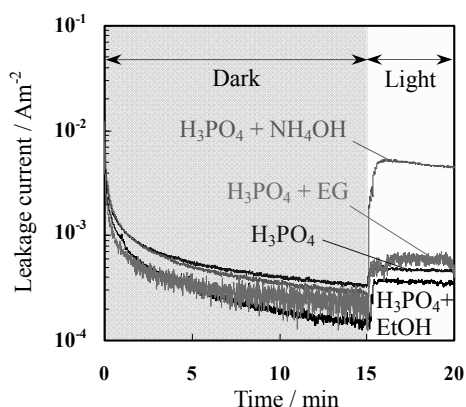


図5 皮膜の漏れ電流と光応答性に及ぼす電解液種の影響

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を調べた。図5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 $0.4 \Omega\text{m}^2$ 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。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見かけ上の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を見積もると3.4 eVであったのに対し窒素の混入したアンモニア添加皮膜では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型半導体特性を示し、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みかけの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²³⁾。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、バンドギャップは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ことが報告されている²⁴⁾。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低下の効果が小さいためと考えられる。

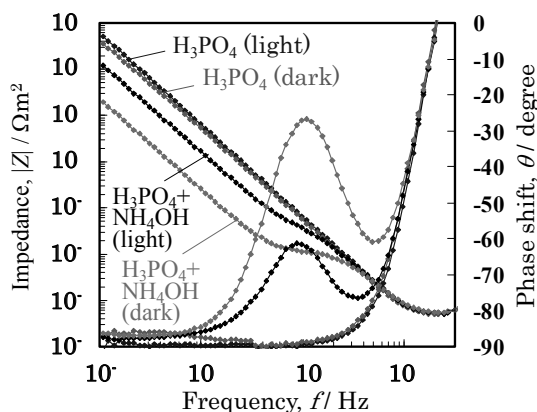


図6 光を遮断して生成した皮膜のインピーダンスボード線図

2-2 皮膜の誘電特性に及ぼすアノード酸化時における光遮断の効果

図6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。

2-3 ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に関する結論

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皮膜抵抗を検討した結果、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物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った。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。

3. アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と特性

3-1 酸化皮膜の誘電特性に対する電解条件の効果

アルミニウムアノード酸化バリアー型皮膜へのアニオン封入挙動は皮膜の静電容量に影響を及ぼす重

要な因子と考えられる。著者らは電解液としてアジピン酸アンモニウムおよびホウ酸-ホウ酸ナトリウムを用い、皮膜の酸に対する溶解速度の変化から電解質アニオンの封入挙動におよぼす生成電圧の影響について検討してきた。アジピン酸アンモニウム電解液において5Vおよび10Vで作製した皮膜は、酸に対する溶解特性の異なる二層構造であった。溶解が速い外層は電解質アニオンが混入している部分で、溶解の遅い内層は純粋なアルミナ層であると考えられる。それに対して、20-80Vの電圧で作製した皮膜の溶解曲線に屈曲点は観察されず、電解質アニオンが皮膜全体に混入している一層構造であると推定される。しかし、アジピン酸アンモニウム電解液に含まれる元素は大気中に存在するため解析が困難で、溶解速度変化と電解質アニオン混入の有無との関係を明確にすることが困難であった。そこで、皮膜に取り込まれた後移動せず、皮膜表面側から約40%の部分に存在するホウ素を含有するホウ酸-ホウ酸ナトリウム電解液で同様の検討を行った。その結果、皮膜の溶解速度は生成電圧によらず、皮膜表面側から約40%の地点で変化し、皮膜は二層構造を示した。よって、溶解速度の速い外層とホウ素混入層は一致し、電解質アニオンの混入の有無が溶解速度に影響を及ぼすことが明らかになった。本報告ではそれらの検討の中から、皮膜に取り込まれた後素地側に移動する代表的な元素、リンを含有する電解液であるリン酸水素二アンモニウムを用いて作製した皮膜の酸溶解挙動と、皮膜構造と特性に及ぼす電解液の影響を明らかにした結果について述べる。

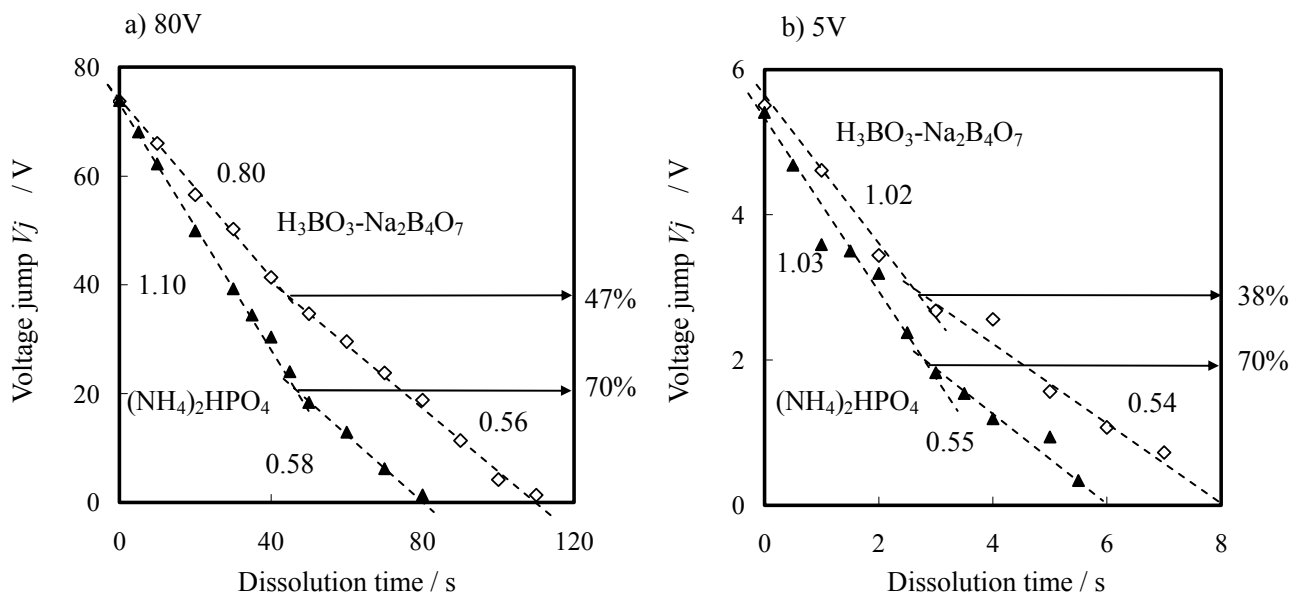


図7 酸溶解後の皮膜厚さと溶解時間の関係に対する生成電圧と電解液の影響
(0.1mol dm⁻³リン酸アンモニウム, 0.5mol dm⁻³ホウ酸-0.05mol dm⁻³ホウ酸ナトリウム, 20°C, 5mAcm⁻²) 枠中の数字は曲線の勾配を示す

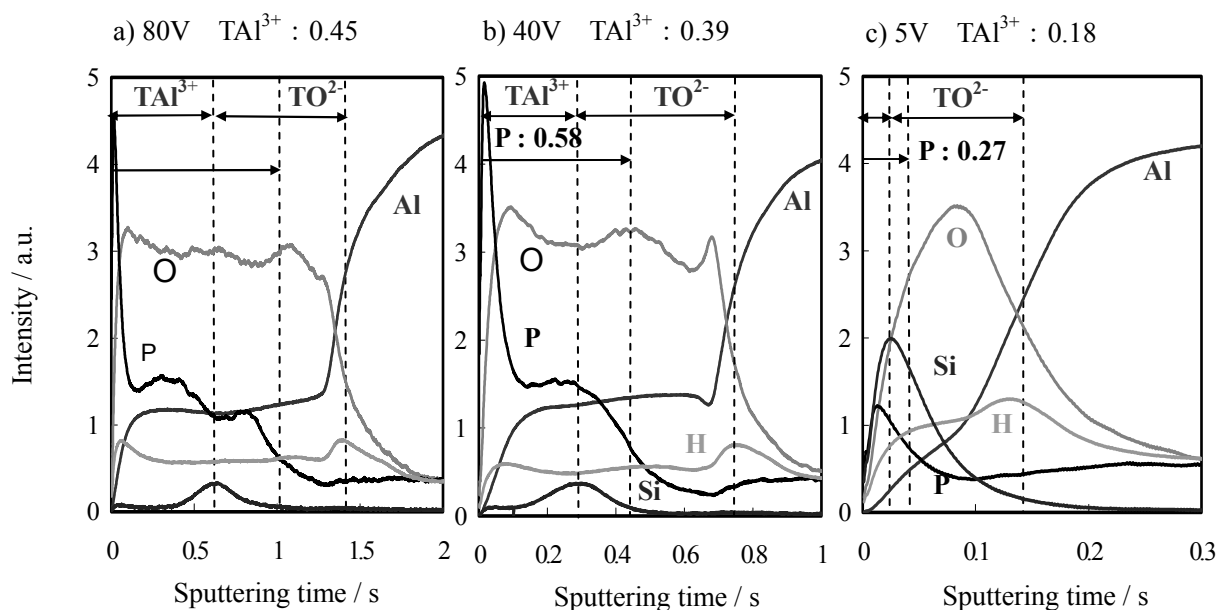


図8 GD-OESによる皮膜の深さ方向の元素分布とSiをマーカーとした輪率の測定 (20wt%ケイ酸ナトリウム, 2V, $0.1\text{mAcm}^{-2} \rightarrow 0.1\text{mol dm}^{-3}$ リン酸アンモニウム, 20°C , 5mAcm^{-2})

3-2 酸化皮膜のアニオン混入挙動, イオンの輪率と誘電特性

リン酸水素二アンモニウム電解液中で作製した皮膜を各時間溶解した際の相対的な皮膜厚さと溶解時間の関係を図47に示す。傾きが皮膜の溶解速度に対応していることから、皮膜は溶解速度の速い外層と遅い内層から成っていることがわかる。皮膜の溶解速度は、生成電圧によらず皮膜表面側から約70%の地点で変化し、ホウ酸-ホウ酸ナトリウム電解液と同様に二層構造を示した。リンは皮膜に取り込まれた後内側に移動すると言われており、溶解速度から評価した外層はリン混入層と推定される。皮膜外層の溶解速度は約 $1.03\text{-}1.10\text{Vmin}^{-1}$ で、内層の溶解速度は $0.55\text{-}0.58\text{Vmin}^{-1}$ であった。ホウ酸-ホウ酸ナトリウム電解液の場合、外層の溶解速度は $0.80\text{-}0.90\text{Vmin}^{-1}$ 、内層の溶解速度は $0.54\text{-}0.57\text{Vmin}^{-1}$ であり、外層の溶解速度はホウ酸-ホウ酸ナトリウムの場合のほうが低いが、内層はほぼ一致している。この結果から、内層の膜質は同じであり、純粋なアルミナ層であると考えられる。また、ホウ素混入皮膜よりリン混入皮膜のほうが、酸に対する溶解速度が速いことが明らかになった。GD-OES測定により皮膜の深さ方向元素分布分析を行った結果を図8に示す。80Vではリンは皮膜表面側から72%の地点まで混入している。しかし、40Vでは58%、5Vでは27%となり、低電圧ほど皮膜中へのリン混入深さが減少した。溶解曲線により評価した皮膜外層の厚さは生成電圧が低下しても変化しなかったが、GD-OESにより評価した外層のリン混入層厚さは減少していた。すなわち、40V以下の電圧では溶解曲線による屈曲点とリ

ン混入深さが異なっている。これらの結果は低電圧領域において溶解速度変化がリン混入の有無に必ずしも依存しないことを意味している。また、Siマーカーを用いて求めたAlイオンの輪率はアジピン酸アンモニウム、ホウ酸-ホウ酸ナトリウムと同様に低電圧ほど低下した。

3-3 酸化皮膜の厚さと電圧の関係

再アノード酸化法は電気化学的な皮膜厚さの評価方法であり、皮膜の電場保持性等により影響を受ける。そこで、TEMにより皮膜断面を直接観察し、皮膜厚さを測定した。アジピン酸アンモニウムで作製した皮膜の断面TEM像を図59に示す。皮膜厚さは80Vでは120nm、20Vでは32nm、5Vでは9nmであった。Anodizing ratio (nmV^{-1})はそれぞれ、 1.5 nmV^{-1} 、 1.6 nmV^{-1} 、 1.8 nmV^{-1} であり、再アノード酸化法による結果と同様の傾向を示し、低電圧ほどAnodizing ratioすなわち生成電圧に対する皮膜厚さの割合が増加することがわかった。これは20V以下の低電圧領域で作製した皮膜は電場強度が低いことを示している。

3-4. アノード酸化皮膜の構造と特性に関する結論

アルミニウムアノード酸化バリアー型皮膜の生成挙動と構造に対する生成電圧の影響を検討した。作製した皮膜断面をTEMにより直接観察し、皮膜厚さを測定した結果、Anodizing ratioは5Vでは 1.8 nm/V 、80Vでは 1.5 nm/V で、低電圧ほど増加し、電場強度は低電圧ほど減少することが示された。また、Siマーカーの位置から測定した Al^{3+} の輪率は低

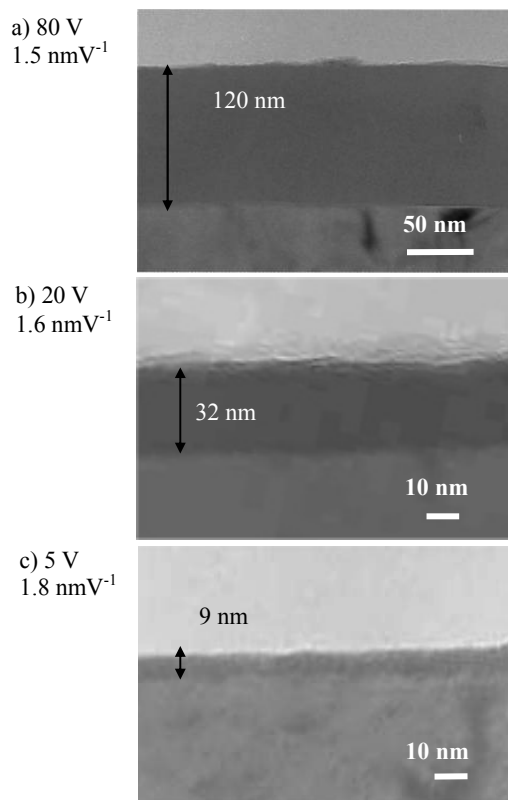


図9 皮膜断面 TEM 像 (0.1 mol dm^{-3} アジピン酸アンモニウム 20°C , 5 mAcm^{-2})

電圧ほど低下した。酸溶解挙動により皮膜構造を評価した結果、アジピン酸アンモニウム中、およびホウ酸-ホウ酸ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム電解液中でそれぞれ作製した皮膜の場合、20-80 V で生成した皮膜は皮膜内部で溶解速度が変化せず、一層構造を示す。一方、5,10 V の場合、溶解速度の遅い内層が確認され、皮膜は二層構造を示す。溶解速度の速い外層はアニオン混入層で、溶解速度の遅い内層は純粋なアルミナ層である。よって、5-10 V で作製した皮膜は電解質アニオンが皮膜/素地界面付近まで混入しにくい。これらの結果は、低電圧領域で作製した皮膜と高電圧領域で作製した皮膜との膜質が異なることを示す。このように本研究では従来知られていなかった皮膜生成条件による膜質の違いを明らかにしたが、電解コンデンサ用大容量誘電体皮膜の高性能化の観点から工業的にも重要な意味を持つと考えられる。

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) J. A. Davies, B. Domeij, J. P. Pringle and F. Brown; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 675 (1965)
- (16) J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding; *Chem. Rev.* **69**, 365 (1969).
- (17) F. Brown and W. D. Mackintosh; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1096 (1973).
- (18) G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han and G. C. Wood; *Phil. Mag.* **B55**, 651 (1987).
- (19) S. Ono, F. Mizutani, M. Ue and N. Masuko; *The ECS Meeting, Proc. of Int. Sym., Vol. 2001-22*, p1129 (2001).
- (20) M. S. Hunter and P. E. Fowle; *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 481 (1954).
- (21) T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku, R. Inaba; *Catalysis Letters*, **98**, 255 (2004)
- (22) S. U. M. Khan, M. A. Shahry, W. B. Ingler Jr.; *Science*, **297**, 2243 (2002)
- (23) 堀真雄; 工学院大学修士論文 (2010)
- (24) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga; *Science* **293**, 269 (2001)

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:

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ was decomposed into cobaltite and titanate. Ti substitution for Co caused to increase the grain boundary, but the ASR for air electrode was increased by the increase in the mean particle size of LSCT. Addition of Ag particles by the pyrolysis of AgNO_3 solution dipped into LSCT electrode gave rise to a decrease in ASR for $x \geq 0.1$, which enhanced the performance of LSCT air electrode.

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, Phase Decomposition, 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、将来世代にとっては依然大きな問題である。化石燃料の持つ化学エネルギーを変換して電気エネルギーとするシステムとして燃料電池は、高い変換効率および高い総合熱効率をもたらすものとして期待されている。

中でも固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は高温作動のため高効率である。しかしながら、高温で安定な材料を用いるためコストが高くなることや、劣化が長時間運転に無視できないことのため、作動温度の低温化やナノシステム化が検討されている¹⁾。

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、劣化の大きい空気極を対象に特性向上について検討を行った。

酸素の反応サイトへの供給の改善法として、①酸素密度の高い電極表面上の拡散の高効率利用、②酸素の電極面積当たりの拡散フラックスの増大化、に焦点を当てた。

2. 空気極での物質移動過程

空気極での酸化物イオンの移動・反応に関する研究、Pizziniの研究(1976)²⁾によると、その速度過程は概略 Fig. 1 で示される。反応サイト r.s. における反応速度が物質移動速度に劣らない場合、総括反応速度を決定する因子は物質移動フラックスと、反応サイトの数および総面積である。

前者の酸素の物質移動フラックスに関しては、

仮定とした電極特性が物質移動律速であることをこの研究の前半で示したが、酸素の物質移動フラックスが電極細孔内での Knudsen 拡散によるフラックスが表面拡散によるフラックスよりも大きい結果となった。細孔径に分布があり、大きな細孔径が強調された結果と解釈されよう。

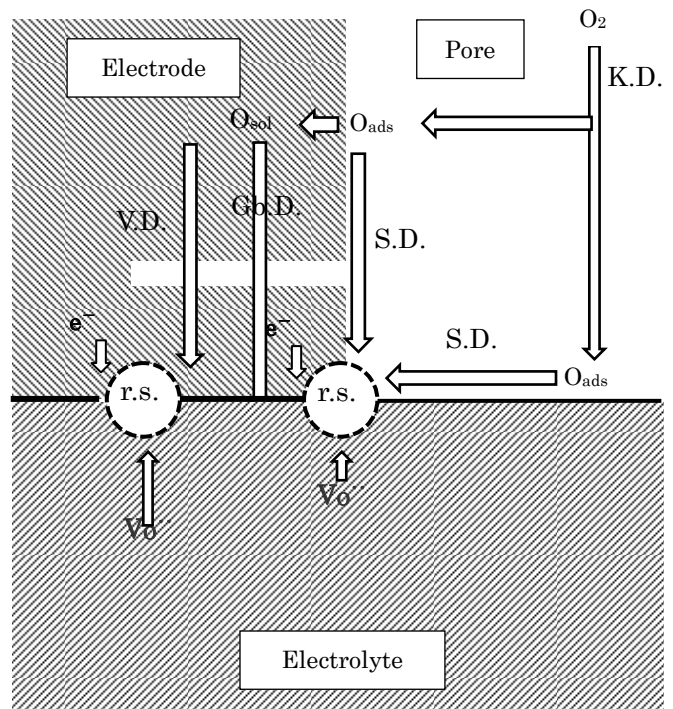


Fig. 1 Mass transfer process of oxygen at cathode. $\text{Vo}^{\cdot\cdot}$: oxygen vacancy, r.s.: reaction site, K.D.: Knudsen diffusion, S.D.: surface diffusion, Gb.D.: grain-boundary diffusion, V.D.: volumetric diffusion

細孔径の均一化を図った上で、物質移動フラックスの細孔径依存性を検討しなければならないが、電極作製過程で電極材料粉体のサイズを均一性を高めたとしても、1000°C以上の熱処理を経るために焼結過程で不均一性が高くなると予想される。

②酸素の電極面積当たりの拡散フラックスの増大化は、電極の単位幾何学面積当たりの反応サイトの数および総面積を増大することにより可能となる。電極の微構造を考慮すると、固体電解質表面の二次元的表面（平面）だけでなく、固体電解質粒子を電極材料粒子に混合して三次元的に表面積そのものを拡張することも有力であるが、ここでは二次元表面に限定して電極の単位幾何学面積当たりの反応サイトの数および総面積の増大化を試みた。

この増大化の手法として、電極材料の更なる微粒子化が考えられるが、1000°C以上の熱処理を経るために焼結が促進され、有効性が低下すると予想される。ここでは、二成分の電極材料が熱処理過程の高温域では単相を形成するが、作動温度の低温域では相分離する材料を用いて、粒界を生成させ、反応サイトの数および総面積の増大化を図った。

3. 低温域で相分離する電極材料²⁾

熱処理過程の高温域では単相を形成するが、作動温度の低温域では相分離する二成分の電極材料の選択を行った。

著者は嘗て良導電体と貧導電体あるいは絶縁体の二種類のペロブスカイト型複合酸化物を作製する際に、均一の前駆体を作製しておいて、雰囲気温度を低下させてゆく過程で相分離する材料を見出している。

金属的導電性を持つコバルタイト $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ と絶縁体のチタネート SrTiO_3 の二成分を出発物質とした焼結体が一つの例である。焼結体粒子の XRD チャート Fig. 2 から二成分から成り立っていることが確認されている。ただ組成比を変えた焼結体の抵抗率の変化を Fig. 3 に示すが、その様子は Percolation 理論で説明されている変化の挙動とは大きく異なっている。

次に、絶縁体粒子の周辺は導電性が乏しいために、反応サイトにならないと予想される。そこで良導体としては $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ を固定して、絶縁体の SrTiO_3 の代わりにいくつかの導電性ペロブスカイト型複合酸化物を選択して、相分離するものを得ることとした。

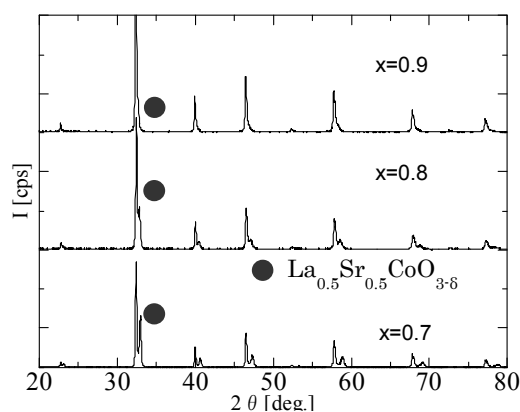


Fig. 2 XRD patterns of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta})_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ ($x=0.7\sim 0.9$)

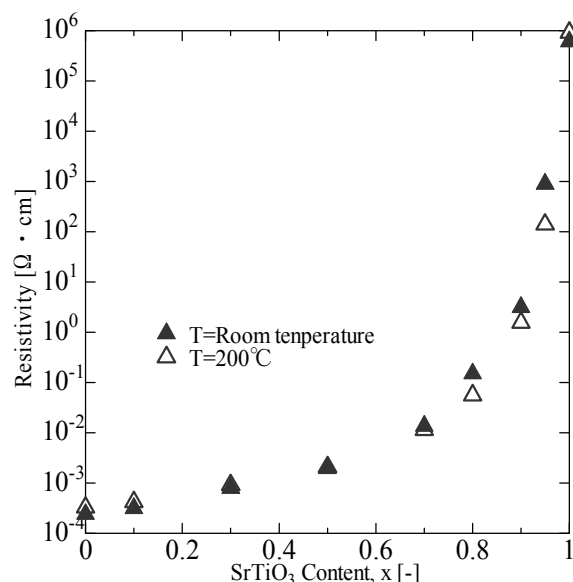


Fig. 3 Resistivity of the sintered body of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta})_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ as a function of x .

4. 実験

4-1 空気極材料の作製 ペロブスカイト型複合酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ と SrTiO_3 の組み合わせを電極 1 とし、電極 2 として後者の B サイト金属を換えたものとの組み合わせとした。電極 2 で種々の金属イオンを試した後、Cr とした。

電極材料粉体は共沈法を用いて作成した。それぞれの金属の酢酸塩を所定の金属イオン比となるよう秤量、混合したのち、適量の蒸留水に溶解した。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粉碎混合したのち、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。相分離する材料の調製では、2 種のペロブスカイト型酸化物を混合後

固相反応させたものの他、酢酸塩混合の段階で所定の比として一度の熱処理、固相反応させる方法も用いた。

4-2 結晶子径測定 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ と SrTiO_3 の場合、粉体を XRD (RIGAKU, RINT2000) 回折し、組成ごとに強度が変化する二種類に基づくピークから Ti 組成=0 を基準に強い方を $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 、弱い方を SrTiO_3 に基づくピークとした。それぞれの強度の一番高いピークを Sherrer の式を用いて計算し、それぞれの結晶子径とした。B サイト金属を Cr とした場合も同様に求めた。

4-3 粒子径測定 電極材料粉体の粒径の測定に BET 比表面積装置 (Micromeritics, Flowsorb II 2300 microscopy) を用いた。粒子径は BET 比表面積と粒子の密度から計算した。

4-4 導電率測定 得られた電極材料粉末 1 g 程度を 1.5 t/cm^2 で一軸加压成形し、 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。

4-5 空気電極作製と過電圧の測定 厚み 0.2mm 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 $150\mu\text{m}$ 、大きさがおよそ $4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 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、空气中で 600°C から 800°C まで 50°C 刻みで行った。

4-6 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 の電圧 10mVp-p を印加して測定した。空气中、測定温度を 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C とした。

5. 結果および考察

5-1 空気極材料粉末の物性 空気極材料の組成を B サイトの Ti 組成比を x で表現する。すなわち電極材料の組成比は $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ で表わされる。

1) 結晶構造 XRD 測定結果を Fig. 4 に示す。

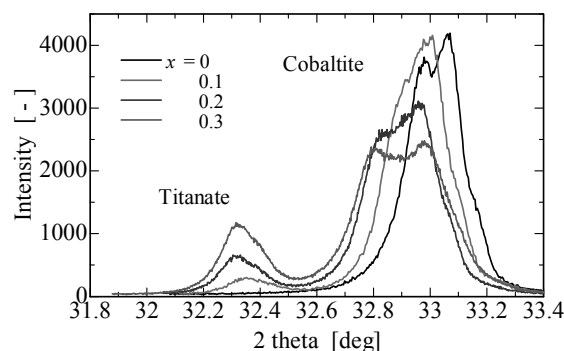


Fig. 4 XRD patterns of LSCTs
Fig. 4 より結晶構造の異なる 2 成分より電極材料が構成され、一つは SrTiO_3 に関連し、もう一つは $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ に関連することが分かった。
2) 結晶子径と BET 比表面積 Fig. 4 の 2 つのピークそれぞれから計算した結果を Fig. 5 に示す。

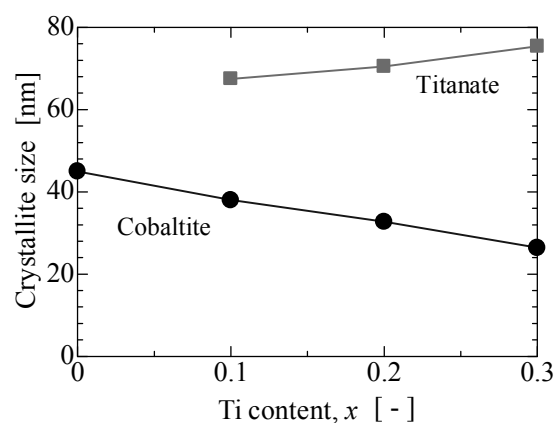


Fig. 5 Crystallite size
チタネートの結晶子径はコバルタイトの結晶子径よりも大きく、Ti の組成が増えると、コバルタイトの結晶子径が小さくなる傾向が見られた。

BET 表面積から計算した粒径を Fig. 6 に示す。

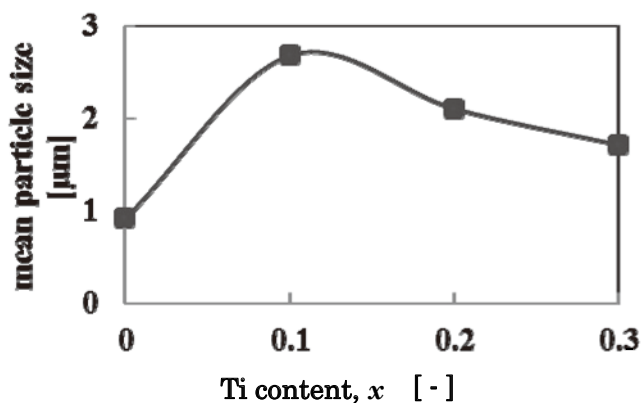


Fig. 6 Mean particle size

電極材料粉末の平均粒子径は B サイト金属を Co から Ti に置換することによって、増大した。このことは、電極粒子、固体電解質と細孔によって形成される三相界面を減少させるため、電極抵抗 ASR (area specific resistance) を増大させる。

しかしながら Fig. 5 は電極粒子を構成する結晶子の大きさが Ti 置換によって変化することを示している。酸化物イオンの反応サイトとなる三相界面に影響を及ぼすのはコバルタイト粒子であるが、この結晶子のサイズは Ti 置換によって小さくなる。またこのサイズは電極粒子径の数十分の 1 で、結晶子と結晶子との界面は小さな網の目のようになっていると考えられる。

ASR は電極粒子の粒子径、固体電解質表面の粒界の網の目の大きさ、電極材料の組成によって変化する。組成については、Ti が増えれば、導電性の高いコバルタイトが減るので、ASR は増加する。従って、挙動が複雑となる。

5-2 LSCT の ASR

LSCT の組成 $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ の ASR の温度依存性を Fig. 7 に示す。

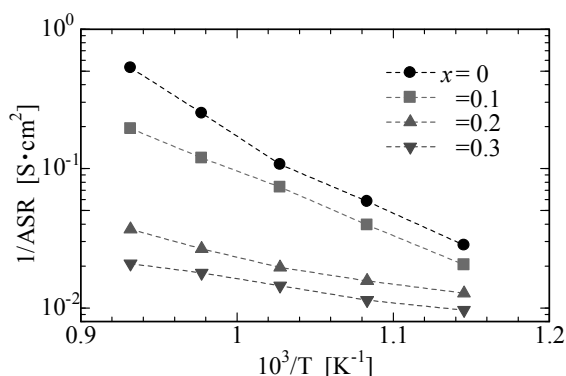


Fig. 7 ASR for LSCT ($x=0\sim 0.3$)

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ と比べると、Ti10%置換で大きく ASR は増加しているが、Fig. 5 に示されるように電極粉末の平均粒径が大きく増加して、三相界面が減少する影響が大きいためと思われる。結晶子径のサイズも減少しているが、減少率は小さく ASR を減少させる効果は大きくない。むしろ導電率の低いチタネートが増加して、反応サイトが減少する。これらの影響を総合したものが Fig. 5 に表されている。

$x=0.2, 0.3$ の場合、ASR の増加の程度はかなり大きい、上で検討してきた要因以外の要素が関係しているものと思われる。

3. で述べたように、良導電体粒子に絶縁体粒子

を混合して熱処理した焼結体の導電率は、良導電体の導電率から緩やかに低下し、通常混合率が 0.4~0.6 で急激に桁違いに低下する。ところが Fig. 3 が示すように異なる挙動を示している。

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ と絶縁体の SrTiO_3 が粉末作製段階または固体電解質への焼き付け段階で固相反応して組成が変化して電極活性が変わったことが推測される。Fig. 4 の電極粉末の XRD 結果には、コバルタイトとチタネートのピークが若干シフトしていることが観察されることから、有力な可能性であろう。

また Fig. 7 の ASR の逆数で表した電極性能の温度依存性は Ti 置換率に大きく依存していることもその裏付けとなる。(Table 1)

Table 1 Activation energy for LSCT ($x=0\sim 0.3$)

組成 x [-]	活性化エネルギー [kJ/mol]
0	116.2
0.1	87.6
0.2	40.7
0.3	28.0

5-3 LSCT への Ag 添加

Ti 置換による ASR の増大の因子として、反応サイトを形成するコバルタイトの割合が減ること、電極粒子径が増大することがあるが、後者の効果について検討した。

チタネートが構成する三相界面には絶縁性のため電子の供給が少ない。良導電性の Ag 微粒子を電極に添加して三相界面への電子供給を図った。稀薄 AgNO_3 水溶液をたらし、熱分解する方法を採った。Ag を添加した LSCT 電極の結果を Fig. 8 に示す。

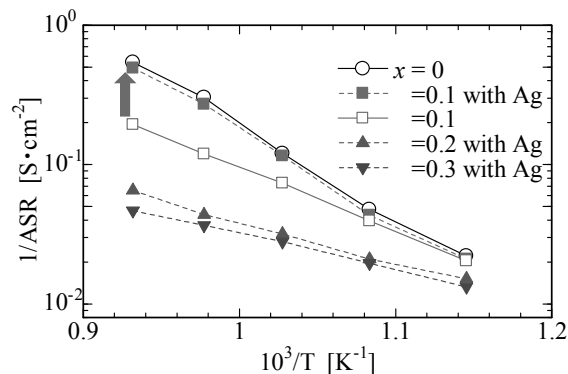


Fig. 8 ASR for LSCT ($x=0\sim 0.3$) with Ag

この方法による Ag 微粒子の添加では、Ag 微粒

子は電極粒子の外側に接触するのみで十分とは言えない。しかしながら電極の ASR 改善の効果は大きく、1/2.5 から 1/3 とすることができた。

5-4 LaCrO₃の添加 絶縁体の SrTiO₃の代わりに導電性のある LaCrO₃を用いて検討した。この場合もコバルタイト結晶とクロマイト結晶の二つに分かれており、その結晶子径を Fig. 9 に示す。電極材料粉末の平均粒子径を Fig. 10 に示す。

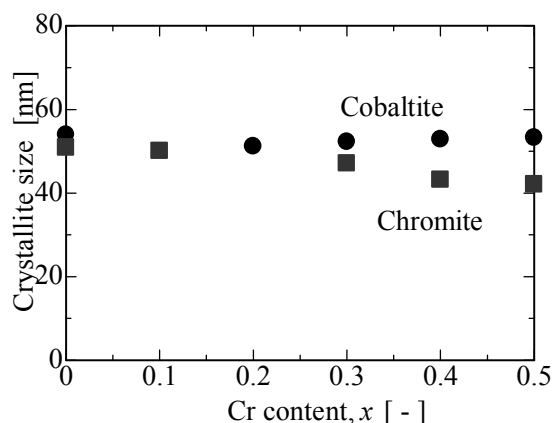


Fig. 9 Crystalline size of LSCoCr

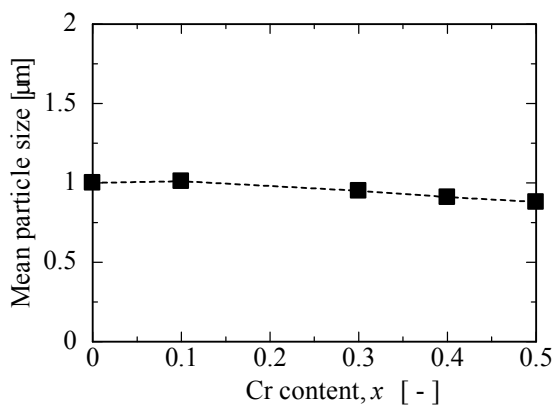


Fig. 10 Mean particle size

これらの図から、結晶子径はクロマイト添加によりコバルタイトはほとんど変化せず、クロマイトのサイズが減少していることが分かった。また電極材料の平均粒子径はクロマイト添加により少し減少した。これらの結果から、クロマイト添加による電極性能の大きな改善を導くことはできないと予測される。

この電極材料を用いた場合の ASR を Fig. 11 に示すが、 $x = 0.1$ の場合低温で改善されているように見える。600℃より低い温度で更に改善される結果が得られれば期待できよう。

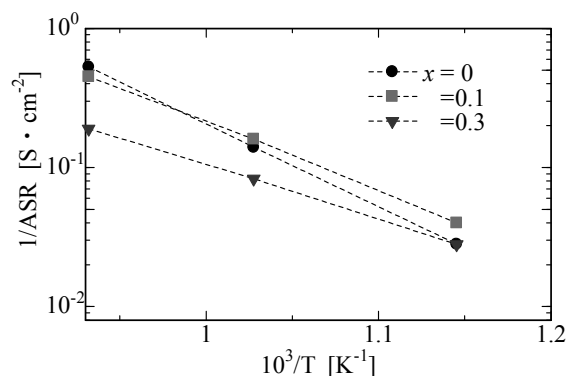


Fig. 7 ASR for LSCoCr ($x=0\sim 0.3$)

以上の結果より、La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}を空気極電極材料としてこれと異なるペロブスカイト型酸化物を添加して高温熱処理をしても固相反応を殆どしないものがあることが分かった。電極材料粉末の平均粒径の変化や結晶子径の変化による電極性能の改善は、チタネートとクロマイトの場合、必ずしも大きなものとならなかった。しかしながらこのような電極材料の選択と調製法は有効なことが示されたといえよう。また二種類のペロブスカイト型酸化物が固相反応しないまたはし難いということは、SOFCのような高温で用いる場合には焼結を抑える効果もあり、有用といえよう。

4. 結言

ペロブスカイト酸化物組成 La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ti_xO_{3-δ} (LSCT) および La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ti_xO_{3-δ} (LSCoCr)は高温熱処理により二つのペロブスカイト型酸化物に分解する。

LSCT の場合、導電性の低いチタネートが生成し、電極粒子の増大とコバルタイト結晶子径の減少が見られた。電極抵抗 ASR は Ti 組成の増加とともに大きくなったが Ag 微粒子を添加することにより ASR は低下した。特に Ti10%での改善が大きかった。

LSCoCr では、導電性のクロマイトが生成し、低温での電極性能がコバルタイトのみのものよりも高くなる傾向がみられた。

この電極性能の改善が結晶構造の変化による反応サイトの増加によるものと推察された。

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) Nagamoto, H. et al., "Resistivity Control by Solid-State Reaction of Perovskite-type Oxides," *MRS (Materials Research Society)* **365**, 47-52 (1995)..

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

Polyglycolic acid (PGA) of biodegradable plastics used for this study is categorized as a polyester resin comprising hydrogen, carbon and oxygen. The usage of PGA in electronic parts such as printed circuit boards has an important role in the protection of environment, but several difficulties must be overcome. For this study, an Ar^+ ion beam was used to modify a PGA surface so that the metal-film-coated PGA durability was improved. Then double-layer Cu/Ti films were deposited on the modified PGA using vacuum evaporation. Results showed that the films with the Ti layer between the Cu film and the surface-modified PGA exhibited superior adhesion and electrical conductivity compared to those of a Cu single-layer film. Those properties showed a maximum value at 30 nm Ti thickness, but deteriorated with increasing Ti-layer thickness. Electrical conductivity measurements suggest the possible use of PGA for printed circuit boards.

キーワード：生分解性プラスチック，イオンビーム，表面改質

Key words: Biodegradable plastics, Ion beam, Surface modification

1. はじめに

1-1 テーマの位置づけ

本プロジェクトは、エコマテリアルを主体としたエネルギー相互変換材料の開発を目的としている。その中で本テーマは、デバイスのみならず基板にも注目し、界面技術を駆使して、代表的なエコマテリアルである生分解性プラスチックを電子回路基板として採用することを試みる。すなわち、生分解性プラスチック上に金属薄膜を形成するための手法の開発である。生分解性プラスチック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が、その性質上耐環境性を有する生分解性プラスチックの開発は非常に難しいものがある。生分解性プラスチックは代表的なものとしてポリ乳酸(PLA)とポリグリコール酸(PGA)の2種類に分けられる。中間報告までの調査の結果、総合的に判断して本手法にはPGAが適しているという結果が得られた。PGAは、コスト面から応用への課題があるものの、将来性が期待されている。本研究ではPGA基板にイオンビームによる表面処理を施し、熱や紫外線に弱いという欠点を解決し、銅蒸着を行い配線としての機能を有することを確認した。

1-2 背景

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。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³⁾。

生分解性プラスチックは、大きく分けるとPLAとPGAの2種類になり、本研究ではPGAを使用する。PGAは、グリコール酸を出発物質とし、縮重合または開環重合により生成される最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り、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。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⁴⁾。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。

最終報告では、 Ar^+ イオン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を図 1 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

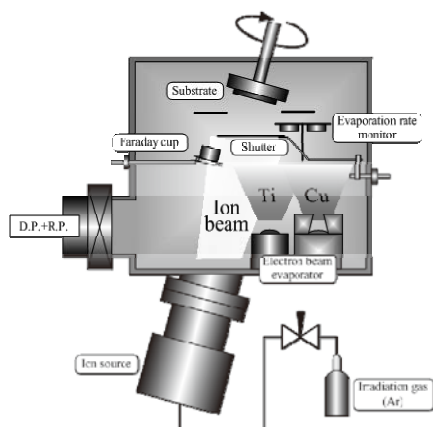


図 1 イオンビーム照射装置

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

炭化層の状態を推測するため、SRIM2013 (The Stopping and Range of Ions in Matter 2013)⁶⁾を用いてイオン注入の PGA に対する侵入深さをシミュレーションした。イオンビーム照射時の PGA の表面化学結合状態は X 線光電子分光法 (SHIMADZU Co.Ltd.)を用いて測定した。表面形態の観察には原子間力顕微鏡 (SHIMADZU Co.Ltd) と走査型電子顕微鏡 (JEOL Co.Ltd) を用いた。ヌーブ硬さ測定は、超微小硬度計 (DUH-W ; SHIMADZU Co.Ltd.)を用いて負荷-除荷試験を行った。試験条件は試験荷重 20mN, 負荷速度 0.4740mN/s, 保持時間 10s で一つの試料に対して 5 回測定を行い評価した。スクラッチ試験は、連続加重式表面性測定機 (HEIDON 22H ; 新東科学株)を用いて、一つの試料に対して 3 回測定を行い評価した。測定条件は曲率半径 100 μ m のダイヤモンド針を使用し連続加重 0~0.98N, スクラッチ長さ 10mm とした。表面観察は光学顕微鏡 (KEYENCE Co.Ltd.)を用いて行った。電気導電率測定は、表面抵抗測定装置 (中村精密株)を用いて四探針法により V-I 特性から算出した。

3. 実験結果および考察

3-1 Ar^+ イオンビーム照射した生分解性プラスチックの炭化層の分析

Ar^+ イオンビームを高分子材料に照射した場合、表面の分子結合が切断されて炭化する。いわゆる自体炭化法であり、これによって高分子材料自身の表面を改質するだけで、他の物質を添加することなく新たな特徴を持たせることができる。ここでは、生分解性プラスチックである PGA に Ar^+ イオンビーム照射が行われた際の炭化層の形成過程を調査した。図 2 には、SRIM2013 により、PGA に Ar^+ イオンビーム照射を行った際のプロジェクトレンジのシミュレーション結果を示す。シミュレーション条

件は, Ar^+ イオンの加速電圧 1kV で, 照射イオン数は 10000 個である。ターゲットの構造は PGA の構造式に従い, H:C:O の比を 1:1:1 とした。照射されたイオンは, プロジェクトレンジ 4.2nm を中心としてガウス分布のように広がるが, PGA は低分子であるため多くの Ar 原子はこの部分に留まることは無く, 真空中に放出されると考えられる。従って, Ar^+ イオンの役割は, 最大深さ 10nm の範囲で自身の持つ運動エネルギーまたは変換された熱エネルギーによって PGA の分子鎖を切断することにある。一方, イオンビーム照射においてはスパッタリングが生じるため, 表面層はイオン照射量に従って削られることを考慮しなければならないが, このシミュレーションでは考慮されていない。少なくとも, 加速電圧 1kV における PGA の炭化層の厚さは 10nm 以下であることが推測される。

シミュレーション結果のように PGA 表面の炭化

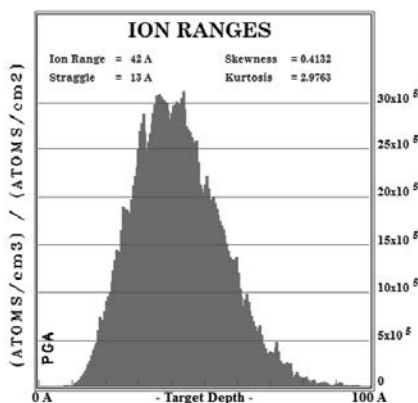


図2 PGA 基板に対する加速電圧 1kV での Ar^+ イオン注入シミュレーションによるイオンレンジ

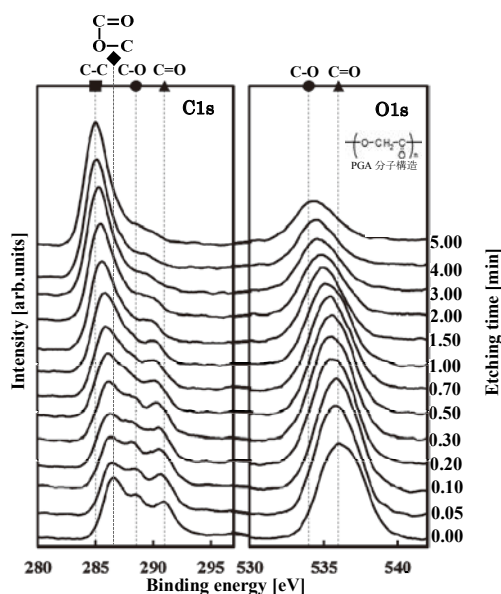


図3 Ar^+ イオン照射された PGA 基板の XPS による化学結合状態分析

層は, イオンビーム照射時間と共に形成されるため, XPS 装置に付属のエッチング銃を利用し, Ar^+ イオン照射による PGA の表面化学結合状態を測定した。照射条件は, Ar^+ イオン加速電圧 1kV, 電流密度 $18\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 照射時間 0~5min とし, 入射角 75° のもとで所定の時間で PGA 表面を測定した。図 3 に C1s と O1s の XPS スペクトルを示す。C1s スペクトルにおいては, イオン照射に伴い, まず二重結合の C=O(291eV)のピークが, 次に C-O(288.5eV)結合⁷⁾⁸⁾の順でピークが消失し, 酸素も徐々に減少し最終的に C-C 結合が増加し, 炭化層が形成されることがわかる。O1s スペクトルにおいても, C=O の次に C-O のピークが消失し, イオン照射時間経過と共にピーク強度も弱くなっていることがわかる。一方, イオン装置による実験では, Ar^+ イオンビームは垂直照射されること, 基板は水冷されていることなどが異なるが, 炭化層の形成過程は同様であると考えてよい。

図 4 (a) に未照射の PGA と図 4 (b) に加速電圧 1kV, 電流密度 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 照射時間 50s で Ar^+ イオンビーム照射した試料の AFM 像を示す。未照射の PGA 表面には大きな凹凸が存在しているように見える。イオン照射を行うと平均粗さ Ra は増加するものの, 表面は比較的平坦になっているように見える。ここで注目すべきことは, 図 4 (c) の拡大図に観察されるように直径 $0.05\mu\text{m}$ ほどの無数の孔が出現していることである。一般に, 材料へイオン照

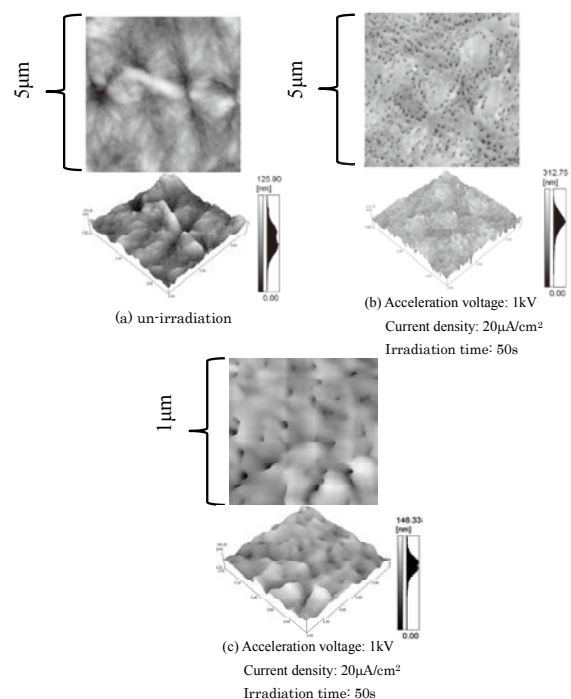


図4 未照射 PGA とイオン照射した PGA 表面の AFM 像

射を行うとスパッタリングなどの影響により、表面形態が変化することは知られているが、このような孔の形成機構は不明である。イオン照射による物理的な構造変化としては、Ar 原子の直径 0.376nm ⁹⁾ に対し孔の直径が大きく説明がつかないため、イオン照射エネルギーによる熱の影響により、PGA の分解が生じ酸素などが抜けた孔であることが考えられる。詳細な検討については、別の場で行いたいと考えているが、この孔の存在が金属蒸着薄膜の性質にも影響を及ぼしている可能性がある。

3-2 Ar⁺イオンビーム照射した生分解性プラスチック上の Cu, Ti 蒸着薄膜の特性

PGA を電子材料分野で使用するために、金属蒸着の可能性について調査した。一般に生分解性プラスチックは、その目的から耐熱性、耐久性に劣り金属との接合が難しいと考えられている。前項でイオンビーム照射による PGA 表面の炭化層の形成が確認されたため、炭化層をベースとして真空蒸着法により金属薄膜を作製した。金属蒸着を行う場合、輻射熱により試料の温度は上昇するが、イオンビーム照射で形成された炭化層が PGA の熱変質を防ぎ、安定な金属蒸着薄膜が作製できる。真空蒸着する金属には Ti と Cu を選択した。耐久性の高い Ti 蒸着では、耐蝕性・耐熱性・高強度などの改善が期待でき、導電性の高い Cu 蒸着では、PGA を基板としたプリント配線などに応用できる。

試料作製はイオン照射条件を電流密度 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、加速電圧 1kV として、照射時間を $0\sim 70\text{s}$ で変化した。Ti と Cu の蒸着条件は、蒸着速度を $0.3\text{nm}/\text{s}$ 、膜厚を 200nm とした。PGA 基板に対し、図 5 のように a) Ar⁺イオンビーム照射のみを行った試料、b) Ti または Cu 蒸着のみを行った試料、c) Ar⁺イオンビーム照射後 Ti または Cu 蒸着を行った試料の 3 通りを作製した。

図 6 にはそれらの試料のイオンビーム照射時間に対するヌープ硬さを示す。照射時間 0s はそれぞれ未照射 PGA の硬さと未照射 PGA に金属蒸着した試料の硬さを示している。未照射 PGA の硬さは、

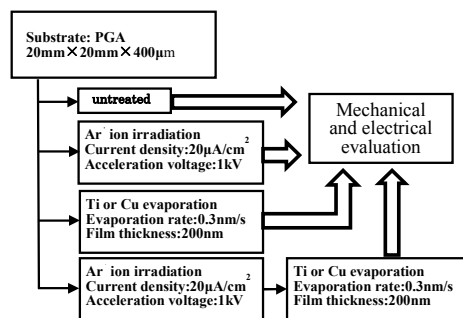


図 5 PGA に対する Ar⁺イオンビーム照射と Ti, Cu 蒸着薄膜の成膜プロセス

0.7GPa であるが Ti を 200nm 蒸着すると硬さは若干上昇し、Cu を 200nm 蒸着すると硬さは低下した。蒸着により PGA は輻射熱のダメージを受けるものの、ここでの硬さの変化は金属の硬さに依存しているものと考えられる。

次に PGA に Ar⁺イオンビーム照射すると硬さは低下した。ヌープ硬さは表面の影響を受けやすいため、PGA にイオン照射を行うと PGA 表面の分子鎖が切断され硬さは低下することになる。さらに照射を続けると図 3 で示したように表面の炭化層が形成され始め、照射時間 50s で硬さとしては安定層が形成される。その後の照射では、イオン照射エネルギーによる熱の影響で、PGA 内部の劣化が進行し硬さが再び低下するものと考えられる。

Ar⁺イオンビーム照射した PGA に Ti 蒸着を行うと、いずれも硬さが増した。Ti 蒸着のみでは硬さに大きな変化はなかったが、PGA に Ar⁺イオンビームを照射し炭化層を形成することで、PGA の軟化が防止され PGA の硬さの変化に追従して Ti 薄膜の硬さも変化した。過剰な Ar⁺イオンビーム照射により PGA が軟化すると Ti 薄膜の硬さも低下することから、基板の影響を大きく受けることがわかる。一方、Cu 蒸着の場合は、Cu 自体の硬さが低いこともあり、Ti 薄膜のほどの変化は見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。以上のことから、PGA 基板上への金属蒸着薄膜の硬さに対する適切な Ar⁺イオン照射時間は 50s であることが明らかとなった。

次に Ar⁺イオン照射時間 50s の試料において、PGA へのイオン照射効果を調べるため、スクラッチ試験により蒸着薄膜の付着性評価を行った。図 8 に曲率半径 $100\mu\text{m}$ のダイヤモンド針に $0\sim 0.98\text{N}$ までの連続負荷を印加し試料をスクラッチした際の針先にかかる摩擦力を示す。図 7 (a) の Ti 蒸着薄膜の場合は、Ar⁺イオン照射した試料の方が未照射試料に比べ摩擦力は低く、摩擦力の変動も少ないが、未照

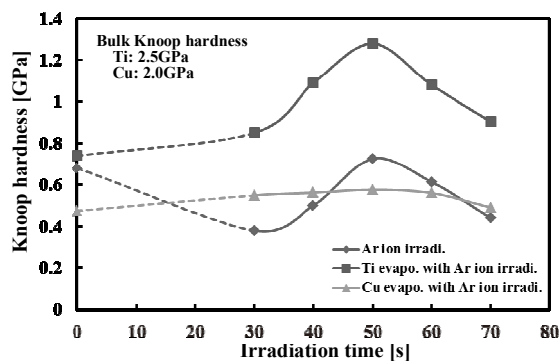


図 6 Ar⁺イオンビーム照射時間に対する Ti, Cu 蒸着薄膜の表面硬さ

射の試料は 0.7N 以降に摩擦力が大きく変動し始めていることから、Ti 蒸着薄膜が剥離しはじめたことが推測される。図 7 (b) の Cu 蒸着薄膜においては、両者の違いは少ないものの、Ti 蒸着薄膜と同様に 0.75N 付近から、未照射薄膜の摩擦力の変動が大きくなっている。

図 8 にはスクラッチ試験後の 0.98N 付近のスクラッチ痕を示す。図 8 (a) (c) の未照射の Ti と Cu 蒸着薄膜は PGA と薄膜の界面で大きな剥離が生じていることがわかる。これに対して、図 8 (b) (d) の Ar⁺イオンビーム照射した試料では、炭化層が十分に効果を発揮し、スクラッチ痕の端面での剥離の進行が大幅に減少している。Cu 蒸着薄膜に至っては、Cu が展性に富むことも影響し、全く剥離は生じていない。以上のことから、Ar⁺イオン照射した試料では、炭化層が効果的に機能し金属蒸着薄膜における密着性が向上することが明らかとなった。

図 9 に四探針法を用いて V-I 特性から算出した PGA への Ar⁺イオンビーム照射時間に対する Cu 蒸着薄膜の電気導電率を示す。イオン照射時間に関わらず、Cu 蒸着薄膜の電気導電率は一定値を示した。電気導電率に関しては、イオン照射の有無は影響しなかった。また、PGA 上の電気導電率の値 21MS/m は、Cu の電気導電率のカタログ値 59.88MS/m に対

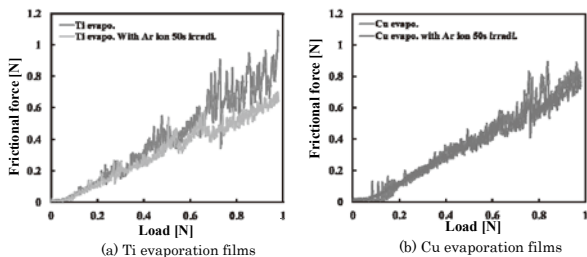


図 7 Ar⁺イオンビーム照射の有無に対する Ti, Cu 蒸着薄膜のスクラッチ試験

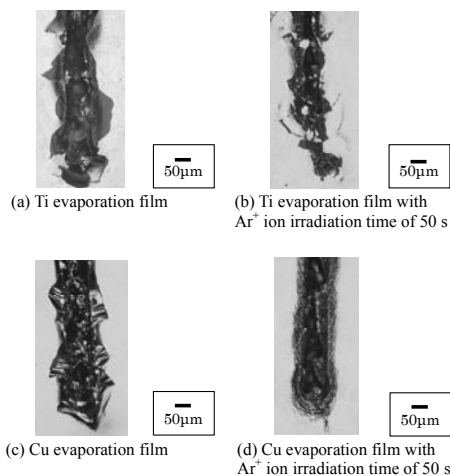


図 8 Ar⁺イオンビーム照射の有無におけるスクラッチ痕形状の違い

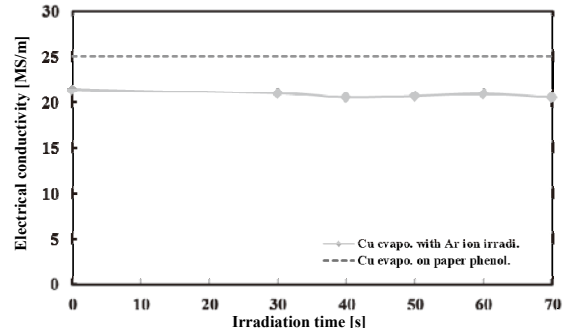


図 9 Ar⁺イオンビーム照射時間に対する Cu 蒸着薄膜と未照射フェノール基板上的 Cu 蒸着薄膜の電気導電率

して約 1/3 であるが、厚さ 200nm の薄膜で、なおかつ PGA 表面の粗さを考えると、蒸着した金属薄膜が密度低下することは避けられず想定される電気導電率である。さらに、電子回路基板として用いられる市販の紙フェノール樹脂に未照射で Cu 蒸着薄膜を作製したところ、PGA 基板の方が 3MS/m ほど電気導電率が低い結果が得られたため、この値を向上させることが次の課題となる。

3-3 Ar⁺イオンビーム照射した生分解性プラスチック上の Cu/Ti 蒸着薄膜の特性

PGA に Ar⁺イオンビーム照射を行い、炭化層を形成した後、Ti 蒸着によって表面の硬さと密着性が向上した。しかしながら、Cu 蒸着薄膜の電気導電率では紙フェノール樹脂に劣っていた。これらの結果より、Cu 蒸着薄膜の電気導電率を向上させるには、PGA 基板のさらなる安定化が必要となる。Ar⁺イオンビーム照射した PGA 基板と Cu 蒸着薄膜の間に Ti 層を挿入することにより、Cu 蒸着薄膜の電気的特性の向上と機械的特性の改善を試みた。PGA 基板に Ar⁺イオンビーム照射を行って炭化層を形成した後、Ti 層を 0~200nm で変化させ、200nm の Cu 蒸着を行った。紙フェノール樹脂に対しては Cu 薄膜のみを形成し蒸着条件は、蒸着速度 0.3nm/s、膜厚 200nm とした。

図 10 に四探針法を用いて V-I 特性から算出した電気導電率を示す。電気導電率の計算で用いた膜厚は、Cu 蒸着薄膜の 200nm とし、変化させた Ti 層の厚さは考慮していない。Cu の電気導電率は Ti の約 30 倍であることや、四探針法は薄膜表面で測定を行うため Ti 層の影響はほとんど無く Cu 蒸着薄膜の値に等しいと考えてよい。従って、Ti 層の挿入によって Cu 蒸着薄膜の構造に影響が無ければ、図 9 の Ti 層を挿入していない Cu 蒸着薄膜のグラフと同じになるはずである。ところが、Ti 層が 0nm の試料では、図 9 と同様に 21MS/m の電気導電率を示したものの、Ti 層を 30nm 挿入することでその値はフェ

ノール基板と同じ 25MS/m まで上昇した。Ti 層の挿入により Cu 蒸着薄膜の構造が改善されたことを意味しており、電気導電率が上昇したと考えられる。さらに Ti 層を厚くすると 60nm 付近からは、未挿入の試料よりも電気導電率は低下する。

Ti 層の膜厚が厚くなると急激に電気導電率が低下するのは、図 11 (d) の Ti 層の膜厚 200nm の FE-SEM 像が示すように、膜表面のブリスターが原因と考えられる。これは図 11 (c) の Ti 層 50nm の試料にはほとんど現れていないことから、電気導電率を左右する原因の一つと考えられる。なお、図 11 (a) (b) のように、Cu 蒸着薄膜に見られるブリスターは下地の Ti 層に由来するものであるため、Ti 層作製時に輻射熱の影響で生じる基板からの分解ガスの影響の可能性がある。

4. まとめ

生分解性プラスチック PGA の電子回路基板や電子部品分野への応用を目的とし、Ar⁺イオンビーム

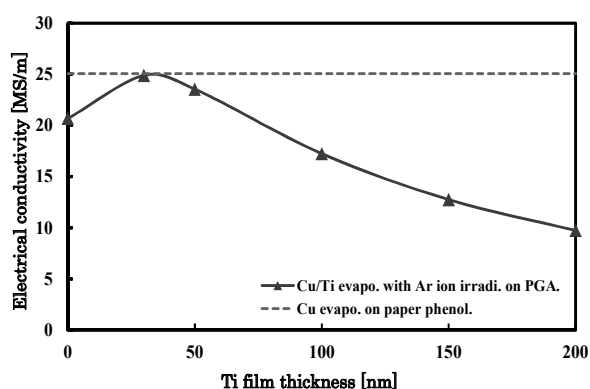


図 10 Ti 層の厚さに対する Cu/Ti 蒸着薄膜と未照射フェノール基板上的 Cu 蒸着薄膜の電気導電率

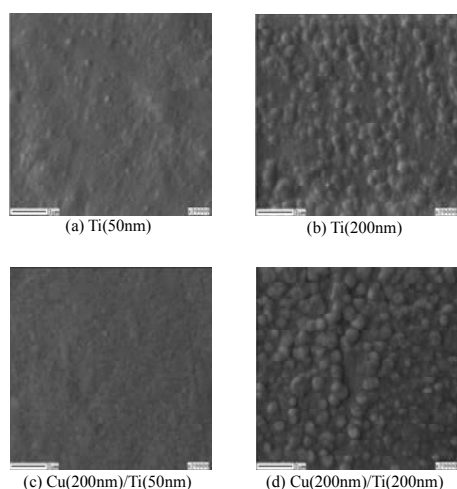


図 11 Ti 層の厚さが Cu 蒸着薄膜に与える影響 (FE-SEM 像)

照射により PGA 表面を改質した後、Ti, Cu 蒸着薄膜の付与を行い高い電気導電性を得ることができた¹⁰⁾。以下に詳細な結論を示す。

1) PGA に Ar⁺イオンビーム照射を行うことで炭化層の形成が確認された。シミュレーションによれば炭化層の厚さは 10nm 程度であることが推測された。XPS によれば、イオン照射とともに C=O, C-O 結合の順に酸素が失われ炭化層が形成される。

2) Ar⁺イオンビームで炭化層を形成した PGA 表面に Ti, Cu 蒸着を行うと、形成していない PGA の場合より硬さや付着性などが向上し、最適な照射時間は 50s であった。

3) Cu 蒸着薄膜の電気導電率については、炭化層形成の有無にかかわらず 21MS/m を示したが、市販のフェノール樹脂に比べて低い導電率であった。そこで、Cu 蒸着の前に 30nm の Ti 層を挿入したところ電気導電率は 25MS/m のフェノール樹脂基板と同じ値となった。AFM と FE-SEM による表面観察から、Cu 蒸着薄膜の密度など構造に起因していることがわかった。

本テーマでは、生分解性プラスチック PGA を電子回路基板へ応用できる可能性が得られた。さらに電子デバイスなどの作製のためには、イオンミキシング法による低温下での薄膜形成が課題であり、現在継続して研究を進めている。

文献

- 1)辻秀人;生分解性高分子材料の科学, p.1 (コロナ社, 2002)
- 2)生分解性プラスチック研究会編;生分解性プラスチックの本, p.40 (日刊工業新聞社, 2004)
- 3)土肥義治;分解性プラスチックの開発, p.5 (CMC, 2000)
- 4)Kaori Yamada, Takayoshi Yagasaki, Yuji Kimura, Ichiro Takano; J.Soc.Mat. Sci.,Japan, 54(2005)79
- 5)I. Takano, Y. Arai, M. Sasaki, Y. Sawada, K. Yamada, T. Yagasaki, Y.Kimura; Vacuum, 80(2006)788
- 6)J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark; The Stopping and Range of Ions in Solids, (Pergamon Press, 1985)
- 7)筏義人;高分子表面の基礎と応用 (上), p.76 (化学同人, 1986)
- 8)高分子学会高分子表面研究会編;高分子表面技術, p.43 (日刊工業新聞社, 2002)
- 9)久保亮五,長倉三郎,井口洋夫,江沢洋;理化学辞典, p.46, p.830 (岩波書店, 1996)
- 10)丹涼輔,矢ヶ崎隆義,鷹野一朗;表面技術,66,11(2015)527

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, 環境化学科)

Takayoshi Yagasaki, (Department of Environmental Chemistry, Kogakuin University)

Abstract

The biodegradable plastics have long been sought as a replacement for general-purpose plastics due to their potential to aid preservation of the environment. However, from the standpoint of their use as structural components in devices, biodegradable plastics have critical weaknesses in their vulnerability to heat and their low mechanical strength. One proposed route to resolving these issues is to modify the microstructure of biodegradable plastics. In this study, polylactic acid (PLA), a biodegradable plastic, was annealed, alloyed with another biodegradable polymer, and mixed with stereo crystals among other procedures, and improved material properties were obtained. The improved PLA was shown to retain its biodegradability, and its biodegradability was controllable.

In addition, ion beam irradiation was successfully employed to produce a film on the surface of a board of the improved PLA, in anticipation of using this material to create electrical or electronic devices of eco-material, which are expected to be exposed to vibrations and other disturbances. This demonstrated that it is possible to deposit a film on this material.

キーワード : 生分解性プラスチック, アニーリング処理, ポリマーアロイ, ステレオコンプレックス, イオンビーム照射

(Keywords : Biodegradable Plastics, Annealing Treatment, Polymer Alloy, Stereo Complex, Ion Beam Irradiation)

本研究は、環境保全や省資源の観点から、汎用プラスチックに代わる材料として生分解性プラスチックに注目し、イオンビーム照射技術と薄膜創製技術とを用いて、生分解性プラスチックを過酷な振動等に耐え得るプリント回路基板 (Print Circuit Board ;PCB) とするエコマテリアルデバイスの創製を目的にして展開してきた。さらに、同材料システムを各種デバイスの1次あるいは2次構造部材料として適用することをも課題に含め、研究を進めてきた。研究の前半部では、耐熱性の低い生分解性プラスチックの表面に、イオンビーム照射による自体炭化層を形成した上で、その表面にイオンビームの照射による接着力を有するTiやCu金属薄膜を付与する技術を獲得、エコマテリアルデバイスとしてのPCBの創製の可能性を確認した。一方、生分解性プラスチックのエコマテリアルデバイスの構成材料としての適用を考えるに際して、低い耐熱性や機

械的特性が用途に制約をもたらしていること、及び各種デバイスの構造部材としての積極的な適用の観点から、研究の後半部では①生分解性プラスチックの微細構造自体を調整して耐熱性や機械的特性の向上を試みること、また、②改質した生分解性プラスチックの生分解性が保持し得ているか否かを加水分解及び酵素分解挙動を精査することにより把握すること、さらに③分解の制御が可能か否かを確認すること。さらに④研究の前半にて得られた薄膜付与技術が微細構造を調整した生分解性プラスチックにも適用できるか否かを確認することとした。本報では、主として研究の後半部にて得られた結果を報告する。

1. 生分解性プラスチックの微細構造の調整が機械的特性等に及ぼす影響

既存のプラスチックの代替え材料として、生分解性プラスチックをデバイス等のエコマテリ

アル構造部材料として適用するためには、その耐熱性や機械的特性を向上させることが必要不可欠となる。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。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得るものの、未だ系統的な検討はほとんどなされていない。さらに、生分解性プラスチックの光学異性体を熔融混合させてSC結晶を導入した場合、耐熱性が向上することも考えられるが、SC結晶の導入プロセスについて詳細なる報告はなされていない現状にある。

このような観点から、本節ではデバイスの構成材料としての適用を想定して、生分解性プラスチック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結果をまとめた。

1-1 ポリマーアロイ化による微細構造の変化が機械的特性に及ぼす影響

生分解性プラスチックの中で代表的なものとしてされているポリ乳酸 (PLA) は、成型加工が容易であり硬質であることから医療用材料等に適用されつつあるものの極めて僅かであり、耐熱性や靱性に欠けるために構造部材としての適用が困難とされその用途は広がっていない現状にある。その対応策の一つとして、高い耐衝撃性と延性を有する生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネート (PBS) を複合化するポリマーアロイ化について検討した。

研究の前半にて、PLA/PBS ポリマーアロイ材の引張衝撃試験等の結果より、PBS 混合比率を高めるのに伴い引張衝撃強度が向上する傾向のあることを確認している。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察より、PLA マトリックスの中に真球状の PBS が均一に分散・分布する海島構造の存在が認められた。そこで、研究の後半では、PLA/PBS ポリマーアロイ材の引張衝撃強度等の最高値をもたらす混合比率を求めること、及び分散状態とこれらの界面状態が機械的特性の向上に及ぼす影響等を精査した。

1-1-1 供試材料及び実験

供試材料には、PLA、PBS 単体材と、二軸混練機を用いて PLA と PBS の混合比率を調整した上でこれを熔融混合してペレット状にした PLA/PBS ポリマーアロイ材とを用意、これらを射出成型機によりそれぞれダンベル型に成形して試験片とした。微細構造の観察は、ウルトラマイクロトムを用いて薄

片化したポリマーアロイ材に対して、光学顕微鏡 (OM)、偏光顕微鏡 (PM) を用い実施した。また、引張試験にて引張強度と引張伸びとを、引張衝撃試験 (JIS K 7160) とアイゾット衝撃試験 (JIS K 7110) にて衝撃強度を評価した。さらに、同試験後に走査型電子顕微鏡 (SEM) による破断面の観察を行った。

1-1-2 結果及び考察

PLA と PBS の混合比率を変えた PLA/PBS ポリマーアロイ化試験片による引張試験及びアイゾット衝撃試験を実施した。PBS の含有率が増加するに伴い、引張伸び及び引張衝撃強度の向上が認められた。引張衝撃強度を求めた結果を Fig.1 に示す。

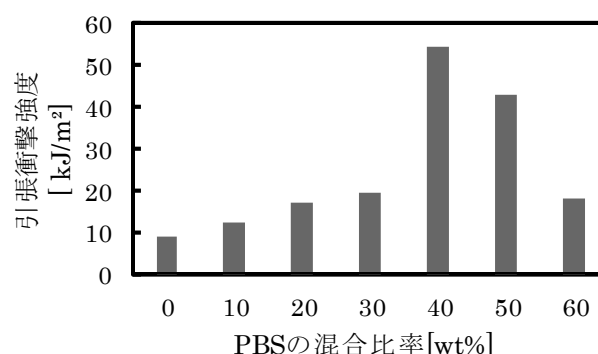


Fig.1 PLA/PBS ポリマーアロイ材の PLA と PBS 混合比率による引張衝撃強度の変化

引張衝撃強度については、PLA と PBS の構成比を 60 : 40 とした場合に最高値が得られることを確認した。また、この構成比率にて成形した PLA/PBS ポリマーアロイ材のアイゾット衝撃試験結果を PLA 及び PBS 単体材のそれと共に Fig.2 に示す。

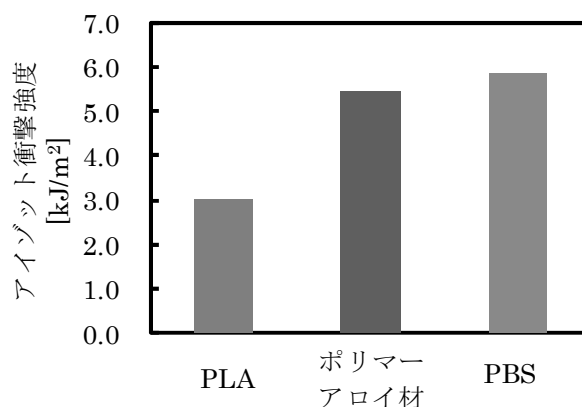


Fig.2 PLA、PBS 単体材、及びポリマーアロイ材 (PLA : PBS=60 : 40) のアイゾット衝撃強度

ポリマーアロイ材のアイゾット衝撃試験結果は PBS のそれとほぼ同程度となり、アロイ化による衝撃強度の大きな向上を確認した。

1-1-3 結論

PLA/PBS ポリマーアロイ材の引張衝撃強度の最高値は、PLA と PBS の構成比率 60 : 40 にて得られる。また、その比率で構成されたポリマーアロイ材のアイゾット衝撃強度は、PBS のそれとほぼ同程度に達することから、生分解性プラスチックであってもポリマーアロイ化による微細構造の調整による改質が可能であることが明らかとなった。

1-2 PLA/PBS ポリマーアロイ材料のアニーリング処理による微細構造の変化が機械的特性等に及ぼす影響

硬質な生分解プラスチックである PLA に柔軟性に富み生分解性をも有する PBS を熔融混練することによりポリマーアロイ化した場合、耐衝撃性などを向上させ得ることが確認された。この PLA/PBS ポリマーアロイ材の各種構造部材料への適用を考えた場合、さらなる耐熱性や靱性の向上が必要となる。

この改善法の一つとして、アニーリング処理による微細構造の制御が考え得る。結晶化温度にて処理を施すことにより結晶化度が上昇し、耐熱性が向上するとの考えである。また、処理温度による結晶構造の仔細制御も可能と考えられることから、機械的特性のさらなる向上も期待出来る。さらに、同材料にアニーリング処理を施すことにより、PBS の分散・分布形態が変化する挙動が報告されていることから、微細構造の制御の可能性もある。この様な観点に鑑みて、アニーリング処理による微細構造の制御が機械的特性に及ぼす影響等について精査した。

1-2-1 供試材料及び実験

PLA、PBS 単体材、及び構成混合比を重量比 PLA:PBS=60:40 とした PLA/PBS アロイ材を試験材料とした。それぞれの試験材料に対して、80、100℃にて 3、9hr の組合せ条件でアニーリング処理を施した。これらについて、示差走査熱量測定 (DSC)を用いて PLA の結晶化度を算出し、引張り試験によって引張り強度と破断伸びとを測定、アイゾット衝撃試験 (JIS K7110 180/1 A) により衝撃強度を測定した。また、SEM による微細構造の観察を行った。

1-2-2 結果及び考察

DSC 測定の結果、PLA/PBS ポリマーアロイ材中の PLA 部の結晶化度は、処理時間の増加に伴い上昇することを、80℃に比して 100℃の条件にて結晶化速度が増加することを確認した。ポリマーアロイ材について、最大の結晶化度 48.9%を示したアニーリング処理の条件は 100℃・9hr であり、PLA 未処理の 7.66%と比して 40%以上結晶化度が高くなっ

た。また、アニーリング処理を 100℃・9hr 実施した場合の結晶化度が 3hr のそれと比して殆ど変化がないことから、100℃では 3hr の処理にて結晶化がほぼ上限に達するものと判断するに至った。

引張り試験の結果を Fig.3 に示す。同 S-S 線図よ

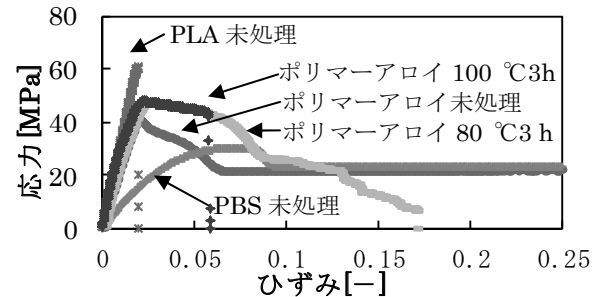


Fig. 3 各試験材料の S-S 線図

り、PLA/PBS ポリマーアロイ材については、熔融混合する前の単一ポリマーの特徴である PLA 由来の強度と PBS 由来の伸びとを、併せ保持し得るものと判断した。さらに、ポリマーアロイ未処理材に比して、アニーリング処理材では、引張り強度が向上するものの伸びは大きく低下した。PLA 単体材の未処理材に比してアニーリング処理材では伸びが低下し、PBS 単体材の未処理材に比してアニーリング処理材では伸びが向上する傾向が確認されていることから、ポリマーアロイ材に導入している PLA の結晶化や分散形態の変化がポリマーアロイ材の伸びに影響しているものと判断するに至った。アイゾット衝撃試験の結果を Fig.4 に示す。ポリマーアロイ材については未処理材に比して処理条件 80℃で強度が向上するものの、100℃では強度が著しく低下したことから、微細構造の変化が大きく影響したものと判断した。因みに、OM の観察より、PLA 未処理材は透明であったが、アニーリング処

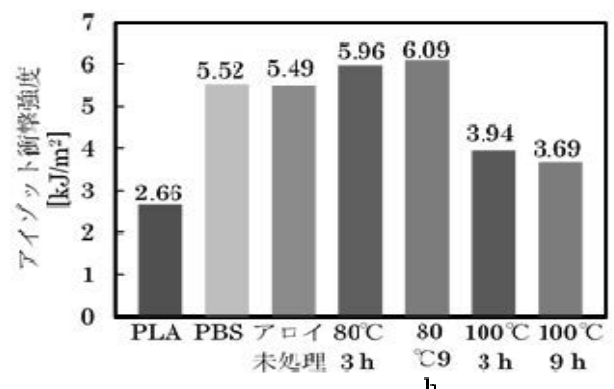


Fig.4 アニーリング処理材についてのアイゾット試験結果

理材に多数の微小な結晶の存在を確認した。また、ポリマーアロイ未処理材について PBS の微小な海島構造形成を確認した。さらに、アニーリング処理材については処理条件 80°C で共連続相サラミ構造を、100°C で粗大なサラミ構造を確認した。

1-2-3 結論

PLA/PBS ポリマーアロイ材について、アニーリング処理を施すことにより引張強度は向上するものの伸びは低下することを確認した。また、衝撃強度については、80°C でのアニーリング処理により向上するものの、100°C でのそれは低下することを確認した。

1-3 ポリ乳酸光学異性体の熔融混練・成型がステレオコンプレックス材の SC 結晶の形成に及ぼす影響

各種デバイスの将来の構成構造部材料としての耐熱性等の向上をもたらす技法の一つとして、ステレオコンプレックス (Stereo Complex : SC) による SC 結晶の導入に着目した。この SC とは、光学異性体のポリマー同士を熔融混合することにより SC 結晶を生成する手法である。生分解性プラスチックである PLA には PLLA (以後、L 体と称する) と PDLA (以後、D 体と称する) の光学異性体があり、SC 結晶 (融点 230°C 付近) を生成することが出来る。この SC-PLA については未解明の部分が多く、SC 結晶の生成に L 体と D 体の分子量が影響することが報告されているものの、未だその関係は明らかとなっていない。

これらの観点から、生分解性プラスチックの耐熱性を高める新しい技術の獲得を目的として、SC-PLA を作製する際の熔融混練及び成型工程において L 体、D 体の分子量の違いが SC 結晶生成に及ぼす影響を精査した。

1-3-1 供試材料と実験

PLLA(1.3×10⁵Mw)、PDLA(1.3×10⁵ 及び 2.0×10⁵Mw) ペレットを供試材料とし、分子量の組み合わせについて L 体と D 体の両者の分子量を 1.3×10⁵ としたものを SC-PLA①、L 体のそれを 1.3×10⁵、D 体のそれを 2.0×10⁵ としたものを SC-PLA②とした。これらを L 体と D 体の重量比 1:1 で熔融混練し、SC-PLA①、②のペレットを創製した。

これらの SC-PLA ペレットを圧縮成型と射出成形によりダンベル型試験片に成形した。次に、分子量の組合せの違いが SC 結晶の生成にもたらす影響等を精査するため、及び作製した成型品の結晶性の評価のために、DSC 測定を実施、SC 結晶の結晶化度(X_{csc})を以下の式より算出した。尚、結晶化に伴う発熱はすべて SC 結晶の結晶化によるものと仮定

した。

$$X_{csc} = \frac{|\Delta H_{mSC}| - |\Delta H_{csc}|}{|\Delta H_{mSC}^*|} \times 100$$

X_{csc}: SC 結晶化度 [%]

ΔH_{csc}: SC 結晶の結晶化エンタルピー [J/g]

ΔH_{mSC}: SC 結晶の融解エンタルピー [J/g]

ΔH_{mSC}^{*}: SC 結晶の理論融解エンタルピー [142 J/g]

1-3-2 結果及び考察

Fig. 5 に成型手法の異なる SC-PLA①および②試験片についての DSC 曲線を示す。同図より、圧縮

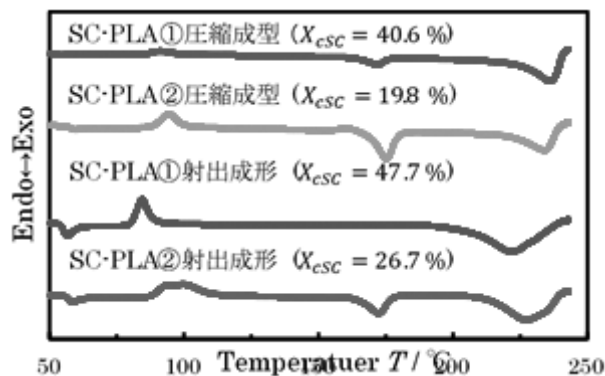


Fig.5 成形手法の異なる SC-PLA の DSC 曲線

成型試験片 SC-PLA①、②については、共にホモと SC 結晶由来の二つの融解ピークが確認された。しかし、両者の X_{csc} は異なり、①は②と比べ高い X_{csc} を示した。このことより、流動が制約される成型では、分子量の組み合わせの違いが SC 結晶の結晶化に影響を及ぼすことを確認した。

一方、射出成型型試験片 SC-PLA①、②については明確な差が生じ、①では SC 結晶の融解ピークのみを確認した。また、圧縮成型試験片に比して、射出成型型試験片①、②について、共に X_{csc} の上昇が認められ、さらに②に比して①の高い X_{csc} が顕著であった。これは、せん断流動によって分子鎖の運動が活発になり、L 体、D 体の分子鎖の接触確率が高くなることによって SC 化が促進したことによりもたらされた結果と考え得る。すなわち、比較的分子量の小さい①では分子鎖の絡み合いが生じにくいことから、より SC 化が促進され、X_{csc} は比較的高い値を示したものと考えられる。これらのことから、SC-PLA の成型では、分子量の組み合わせ、及びその成型方法が SC 結晶の生成量に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

1-3-3 結論

PLLA、PDLA の分子量とその組み合わせが分子鎖の絡み合いに関与し、SC 結晶の生成に影響を与えることを確認した。また、せん断流が分子運動を活性化させ、L 体と D 体の分子鎖の接触確率が高

くなることにより SC化が促進することを確認した。

2. 各種生分解性プラスチックの微細構造の調整が分解挙動に及ぼす影響

PLA 単体にアニーリング処理を施すことにより機械的特性等が向上すること及びその分解機能は損なわれないことを確認している。他方、同材料のポリマーアロイ化や同材料への SC 結晶の導入による微細構造の調整を施した場合、さらにはこれらにアニーリング処理を施した場合に分解速度にどのような影響をもたらすのかについては、未だ明らかにされてはいない。

このような背景から、本節では PLA/PBS ポリマーアロイ材及び SC-PLA 材と、これらのアニーリング処理材について加水分解試験を実施、複合化及び熱処理による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精査した結果をまとめた。

2-1 供試材料及び実験

供試材料には、PLA、PBS のそれぞれの単体材、PLA/PBS ポリマーアロイ材、さらに PLA の光学異性体である PLLA と PDLA との SC-PLA 材を調整・成形し、試験片として ①PLA 単体材、②ポリマーアロイ材 (重量比 PLA:PBS = 60:40)、③ SC-PLA 材を用意、それぞれ 10mm×10mm×2mm の形状・寸法に加工した。また、各試験片に対するアニーリング処理条件を Table 1 に示す。

Table 1 各試験片のアニーリング処理条件

試験片	PLA, ポリマーアロイ		SC-PLA	
温度(°C)	80	100	100	200
時間 (min)	60,120,180	60,120,180	180	30

加水分解試験は、60°Cに設定した恒温槽中にて、トリス塩酸バッファー溶液 (pH8.0、0.1M) に完全浸漬することにより実施した。尚、試験中、24hrごとに各試験片を同溶液から取り出し、真空乾燥にて 1hr 乾燥の後、重量を測定した。結晶化度は DSC により測定した。

2-2 結果及び考察

熱処理条件の異なる各試験片の加水分解環境下での重量変化率を Fig.6 に示す。PLA 単体材に比して PLA/PBS ポリマーアロイ材については、全てのアニーリング処理条件にて分解速度が遅くなることを確認した。これは、分散材である PBS 自体の分解速度がその主たる原因であるものと考え得る。

さらに、PLA 単体材、PLA/PBS ポリマーアロイ材の両材について、アニーリング処理を施さなかったものに比して処理を施したものは総じて重量減

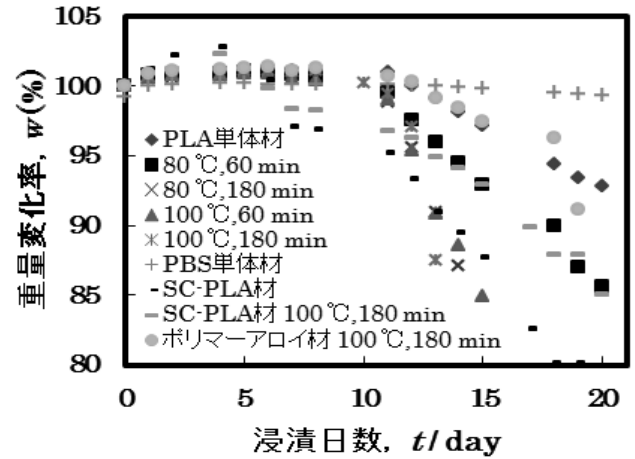


Fig.6 処理条件の異なる各試験片の重量変化率

少が顕著となった。これは、アニーリング処理により部結晶化度が上昇した結果、PLA 部の非晶領域にて自己触媒効果を有する末端カルボキシ基の濃度が増加して分解が促進されたためと考え得る。

他方、アニーリング処理の温度を 100°Cとした場合、80°Cにて処理をしたものに比して加水分解速度の加速が確認された。他方、アニーリング処理の時間による有意差は 80°Cでは認められたものの、100°Cでは認められなかった。これは、Table 2 に示すように、100°Cでの処理の方が結晶化速度が速く、結晶化度の平衡値に近づくためと考えられる。

Table 2 PLA 単体材の結晶化速度の

熱処理時間(min)	0	60	120	180
結晶化度(%),80°C	7.66	19.37	35.31	43.54
結晶化度(%),100°C	7.66	45.85	47.70	48.67

さらに SC-PLA 材については、アニーリング処理を施さない場合に比して、処理を施した場合は分解速度が抑制されることを確認した。このことにより、SC-PLA 中に存在する SC 結晶が分解速度を遅らせていることが示唆された。

2-3 結言

PLA/PBS ポリマーアロイ材料と SC-PLA 材料にアニーリング処理による微細構造の調整を施し機能を向上させた場合であっても、その分解機能は損なわれず、分解速度を制御出来得ることも確認した。

3. 微細構造を調整した生分解性プラスチックの表面での導電性薄膜形成の試み

環境保全及び省資源の観点から、PCB(Printed Circuit Board:PCB)に主として用いられている汎用プラスチックの代替材料として、水と二酸化炭素に分解される生分解性プラスチックが注目されて

久しい。しかしながら、汎用プラスチックに比して、生分解性プラスチックは総じて金属薄膜との密着性が悪く、加えて熱的安定性が低いなどの問題から PCB や電気・電子分野での構造部材料への適用には至っていない。同材料の適用の拡大のためには、機能性の向上と共に金属薄膜との密着性の確保が必要不可欠となる。

これらの観点から、生分解性プラスチックの中でも剛性が高い PLA をマトリックスとし、軟質の生分解性プラスチックである PBS を分散材料とする、PLA/PBS ポリマーアロイ材を研究の対象材として進めてきた。同材を電気・電子領域での PCB やデバイスの構造部材料に適用するためには、同材の表面部に導電性金属薄膜を形成すること、及びその薄膜に強固な付着力を与えること等が必要である。この付着力について、研究の前半で、イオンビーム法を用いて基板とする生分解性プラスチックの表面部に自体炭化層を形成した場合、同材と Ti 薄膜との間で高い密着性が確保出来ることを確認するに至った。

これらを鑑みて、本節では、各種ポリマーアロイ材基板の実用化を目指すために、炭化により形成される自体炭化層の微細構造が異なる可能性を有する PLA、PBS 単体材、及び PLA/PBS ポリマーアロイ材に対して、イオンビームによる自体炭化層の表面での Ti 薄膜の形成、さらにはその Ti 薄膜上への Cu 薄膜の付与を試みた結果をまとめた。

3-1 実験

供試材料として PLA、PBS の単体材、及び PLA/PBS ポリマーアロイ材(PLA と PBS の重量比を 60:40)を、二軸混練・熔融混合により用意した。次に射出成形機を用いて 10mm×10mm×2mm の形状・寸法に加工し、これを試験片とした。その表面についてエメリー研磨紙とバフ研磨とを施し、これを実験に供した。イオン種 Ar⁺、加速電圧 5keV、電流密度 20 μ A/cm² のイオンビーム照射にて試験片表面部に自体炭化層を形成した。この自体炭化層上に、イオンビームミキシング法によりイオン種 Ar⁺、加速電圧 1keV、電流密度 20 μ A/cm² の照射条件にて、膜厚 100nm の Ti 薄膜を基板に形成した。さらに、Ti 薄膜を形成した基板に対し、イオンビームミキシング法により、Ti 薄膜と同様の条件にて Cu 薄膜(膜厚 50, 100, 200nm)を形成した。Fig.7 に PLA 及び PBS 単体材、PLA/PBS ポリマーアロイ材の表面における自体炭化層+Ti 薄膜+Cu 薄膜層の付与形成の概念図を示す。いずれの層の界面部にもイオンビーム照射の打ち込みによって濃度傾斜領域が生成し、各膜の接着強度を高める効果が発揮することが期待される。尚、基板の表面形態観察には SEM 及び原子間力顕微鏡(AFM)とを用いた。

また、スクラッチ試験機を用いて基板と金属薄膜との密着性の評価を行った。

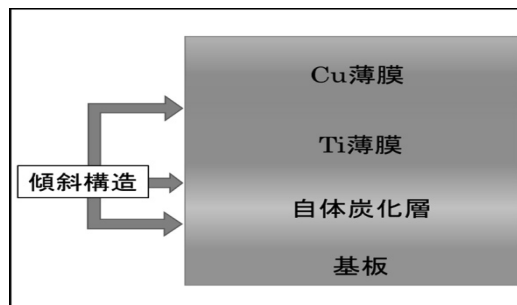


Fig.7 プラスチックス基板上的薄膜形成の概念図

には濃度傾斜領域が生成し、各膜の接着強度を高めることが期待される。尚、基板の表面形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)及び原子間力顕微鏡(AFM)とを用いた。また、スクラッチ試験機を用いて基板と金属薄膜との密着性の評価を行った。

3-2 結果及び考察

さらに、PLA、PBS 単体及び PLA/ PBS ポリマーアロイ材の各試験片に対して、自体炭化層を形成した後、Ti 薄膜(100nm)の上に Cu 薄膜を付与したのについて、表面状態を SEM により観察した。その結果、ポリマーアロイ材について Cu 薄膜を 50nm とした場合では表面が粗く、未だ試験片の表面素地の影響が確認された。一方、Cu 薄膜を 100nm, 200nm とした場合、同材の表面粗さが減少し、表面形態に試験片の“種類による差”はほぼ生じていなかった。

各試験片表面部の AFM 像より得られた平均表面粗さ Ra 値については、各試験片共に Cu 膜厚 100nm とした時が最も低い値を示し、Cu 膜厚 50、200nm と比して平滑な表面を有していることが確認された。自体炭化層の上に膜厚の異なる Ti 薄膜を付与した後、それぞれについて剥離荷重値を求め

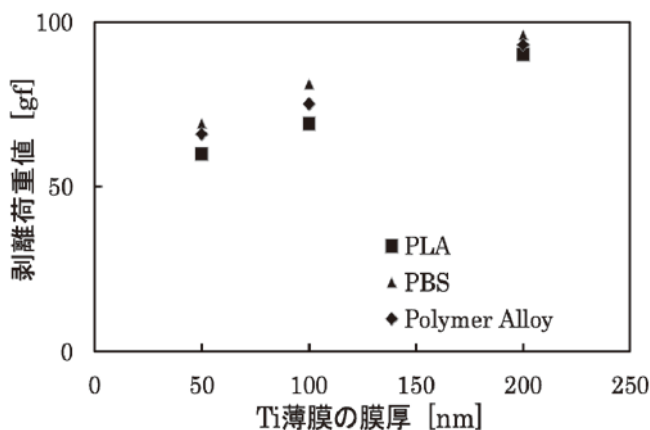


Fig.8 Ti 薄膜の膜厚と剥離荷重値との関係

た。Ti 薄膜の膜厚と剥離荷重との関係を Fig.8 に示す。PLA、PBS 単体及び PLA/ PBS ポリマーアロイ材の表面に自体炭化層形成した後、Ti 薄膜を付与した場合、いずれについても膜厚を厚くするのに伴い剥離荷重が大きくなった。また、それぞれの膜厚にて、PLA、PBS 単体及び PLA/ PBS ポリマーアロイ材には剥離荷重値の差はほとんど認められなかった。

次に、厚さ 100nm の Ti 薄膜の上に、異なる厚さの Cu 薄膜を形成付与後の剥離荷重を測定した。Fig.9 に Cu 薄膜の膜厚と剥離荷重値との関係を示す。PLA/PBS ポリマーアロイ材については、各膜厚において剥離荷重値が PBS に近い値を示した。

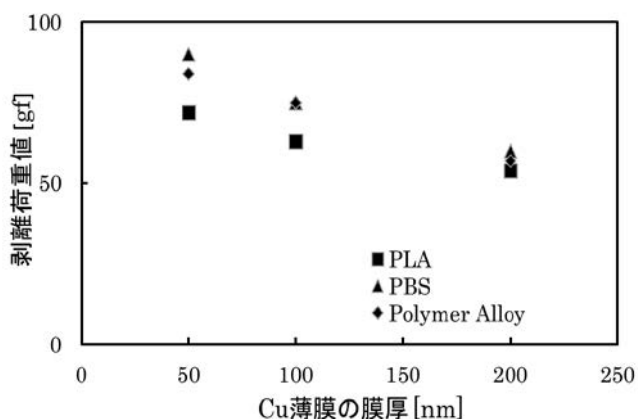


Fig.9 Cu 薄膜の膜厚と剥離荷重値との関係

また、Cu 膜厚の増大に伴い、各基板の剥離荷重値が減少し接着力が低下した。これは、Cu 薄膜と Ti 薄膜との格子定数の差が小さいことから、熱膨張による影響が支配的となり、膜厚が小さいことが剥離荷重値の増加をもたらしたものととも考え得る。

これらの結果より、いずれにしても、PLA/PBS ポリマーアロイ化材表面へのイオンビーム照射による導電性金属皮膜の付与について、これまでに PLA、PBS 単体材について得られている薄膜付与条件の適用が可能であることが明らかとなった。

3-3 結言

PLA、PBS 単体及び PLA/ PBS ポリマーアロイ材の各試験片に対して、自体炭化層を形成した後、Ti 薄膜の上に Cu 薄膜を付与したものについて、十分な付着力を得ることが出来ること、いずれについても Cu 薄膜の付与が 100nm であるものが最も平滑であること等が明らかとなった。さらに、PLA、PBS の単体材を対象にして確立されたイオンビーム照射による金属薄膜形成技術は、微細構造調節を施した生分解性プラスチック PLA 基材料にも有効であることが明らかとなった。

研究全体の結論

生分解性プラスチックへのアニーリング処理、ポリマーアロイ化、SC 結晶の導入などによる微細構造の調整は、構造部材料として求められる強度や衝撃強度の向上に寄与する。また、改質された生分解性プラスチックであってもその分解機能は保持される。さらに、生分解性プラスチックの単体材にて得られたイオンビーム照射による膜付与形成技法は、微細機能を調整した生分解性プラスチックへの膜付与技法として適用出来る。

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）及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）によって遂行された。記して謝意を示す。

文 献

- (1) 上倉正雄：“ポリ乳酸の脆性の改良”、DIC technical review、Vol.10、pp.1-9（2004）
- (2) 大淵省二、竹原明宣：“ポリ乳酸 射出成形品の結晶性と物性について”、成形加工シンポジウム'02、p.128（2002）
- (3) 澤井大輔、他：“高分子量ポリ L-乳酸/D-乳酸ブレンド試料の延伸によるステレオコンプレックス晶の生成と延伸物の力学特性”、SENI GAKKAISHI、Vol.63、No.1、pp.2-3（2007）
- (4) 辻秀人：“植物由来ポリ乳酸の分解機構および速度”、色材協会誌、pp.54-60（2008）
- (5) 邊吾一：“生分解性樹脂を用いたナノコンポジットの機械的特性”、日本材料学会・学術講演会講演論文集、Vol.58、pp.317-318（2009）
- (6) 大向嵐、矢ヶ崎隆義、桑折仁：“生分解性樹脂を基板とする多機能型 PCB の終末処理技術に関する研究”、第 6 回大学コンソーシアム八王子・講演要旨集、Vol.6、pp.56-57（2014）
- (7) 大向嵐、矢ヶ崎隆義、桑折仁：“生分解性樹脂を基板とした多機能型 PCB の分解・回収技術に関する研究”、日本機械学会 2015 年度年次大会・講演論文集、pp.G0900203（2015）
- (8) Arashi OOMUKAI、Takayoshi YAGASAKI、Hitoshi KOHORI：“Decomposition and recovery technology of multi function type PCB with substrate a biodegradable resin”、The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14)、pp.129-130（2015）

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 micro and nano scale level. For the structural analysis particularly focusing on the substrate interfaces, the electron microscopy (TEM/SEM) and the improved electron tomography (ECT) were applied together with the ultra-microtome thin sectioning technique. As a result, specimen samplings of various stacked thin-film devices were succeeded and valuable TEM and ECT analyses have been obtained.

キーワード: 基板界面, マイクロ・ナノ構造解析, 電子顕微鏡, マイクロサンプリング

(Keywords: substrate interface, micro and nanoscale structural analysis, electron microscopy, micro sampling)

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、デバイスのマイクロ・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)および走査型電子顕微鏡(SEM)を使って解析する。本報告では特にテーマ4の生分解性プラスチックを基板とする積層型デバイスの3次元構造解析手法について報告する。ここで、最近発展著しい電子線トモグラフィ法(電子線CT)の新システムを開発したことを述べる。また、SEMによる新たな高精度3次元計測法を考案したことを言及する。

2. 手法

2-1 概要 中間報告において、積層型半導体デバイスの断面・界面解析ではFIB(集束イオンビーム装置)と低エネルギー研磨装置によるマイクロ加工技術の報告をした。今回の報告で取り上げる生分解性プラスチック基板の積層デバイスでは、FIBが使えないため、マイクロトームによる準超薄切片法を用いた。更に3次元解析を目指し、独自に開発した電子線CTシステムを応用して解析した。

また、表面形状解析にはSEMが汎用的に利用されてきたが、意外にも3次元定量計測となると難点が指摘されてきた。すなわち、高さ情報の絶対計測の信頼性が低かった点である。この点を払拭する新たな手法を独自に考案し、予備的成果を上げることが

できた。本稿では、特許出願準備中のため、出願に抵触しない範囲で報告する。なお、このシード研究課題は、イノベーションジャパン2015に採択されたhttp://www.nedo.go.jp/events/CA_100045.html。

2-2 実験方法

(1) 試料作製 テーマ4-1(鷹野チーム)および4-2(矢ヶ崎チーム)によって作製されたエコマテリアルデバイスの断面をマイクロトーム(ダイヤモンドナイフ)により準超薄切片化した。厚みは約150nmおよび約200nmである。前者は120kv-TEM(CT)用、後者は200kv-TEM用である。具体的なデバイスは、積層型薄膜デバイス、Ti/C(自体炭化層)/PLA基板(生分解性樹脂)⁽¹⁾、TiO₂/Ti/C(イオンビーム照射層)/PGA基板(生分解性樹脂)⁽²⁾、Cu/Ti/C(イオンビーム照射層)/PGA基板⁽²⁾などである。切片切削後、電子線照射ダメージから保護するため真空蒸着によってカーボンコーティングを厚く施した。特に、電子線CTでは1時間以上、撮影に照射を受けるため重要な試料作製過程である。

(2) 高分解能TEM観察 電子線CTに先立ち、TEM観察を行った。加速電圧200kV 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×2k)によって、積層界面の高分解能観察を行った(図4a、図5)。この観察でも積層の構造、界面の状態などを知ることができたが、更に3次元解析を目指して、次の電子線CT法を行った。

(3) 電子線CTシステムの高精度化と応用 今世紀に入りカメラの普及などから電子線CTが

広く応用され 3 次元構造解析に大きく貢献している。しかし、幾つかの重要な問題を抱えており、その汎用化は不十分と言わざるを得ない。主要な問題点は、試料傾斜角度制限($\pm 60^\circ \sim 70^\circ$)による情報欠落があること、投影像試料傾斜シリーズの高精度自動位置合わせが難しいこと、ポイントオートフォーカスが実現していないこと、である。(薄片試料を高角度傾斜するため、傾斜軸上の視野にのみフォーカスを合わせる技術が必須。)我々は、これらの解決に取り組み、現在、高精度自動位置合わせとポイントオートフォーカスのオンラインシステムをほぼ完成させた。全シリーズに渡り 1 画素以下の位置合わせ精度を実現し、また、大角度に傾斜しても試料に依存しない(結晶、非晶質を問わない)オートフォーカスを実現した。本研究の CT による 3 次元解析に、本システムを応用した。(詳しい技術的内容については文献 3-5 を参照されたい。)

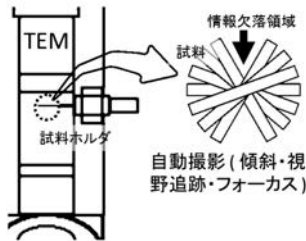


図 1 電子線トモグラフィ (CT) 法、装置・概要説明図。

(4) SEM による高精度 3 次元形状測定

試料表面の 3 次元形状測定はデバイス開発に非常に重要であるが、これまでの手法 (反射電子(BSE)や 2 次電子の方向依存性を利用したマルチディテクター方式、各種 SPM、ステレオ視差測定法)では、多重構造を持つような複雑な形状には対応しなかった。これを解決する新奇な方法を考案した。本手法では、SEM または BSE で連続試料傾斜像(図 2、8)を撮影し、独自の画像処理を行う。(現在、特許出願準備中。)本手法を複雑な表面形状を示した Ti/C(自体炭化層)/PLA の表面形状計測に応用した。



図 2 連続試料傾斜の模式図

3. 実験結果

3-1 積層型薄膜(Ti/C(炭化層)/PLA)の観察

図 3 にマイクロトーム切削前のサンプルの様子を示した。透明な部分が生分解性プラスチック基板でその上に薄膜部分が見える。目視でも表面のざらつき模様が感じられた。この



図 3 ミクロトーム切削用サンプル

断面の切片像(TEM 像)が図 4a である。表面の凹凸の複雑な状態が観られる。その表面層に Ti および炭化層と思われる積層部分があるが、Ti は層状ではなく散在した状態となっている。Ti 部分は高分解能 TEM 観察を行い、図 4b のように格子像で確認している。更に 3 次元的に観察するために、120kV-TEM による CT を行った。その断層像が図 4c である。連続断層像から、あるいは連続試料傾斜像の動画観察から表面の凹凸状態が確認された。

なお、この表面の凹凸状態が切片切削時のアーティファクトでないことを確認するために、SEM による表面観察を行ったが(図 8)、やはり凹凸状態が確認された。

鷹野・矢ヶ崎チームによれば、本試作では基板の冷却が、氷冷水冷却 8°C 、という条件であったが、その後改善し、 -80°C 冷却にしたところ、次に示す安定した層状積層薄膜が実現した。

3-2 冷却条件を改善した薄膜の断面構造観察

冷却条件を改善した、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{C}$ (イオン照射層)/PGA 基板(生分解性樹脂)、 $\text{Cu}/\text{Ti}/\text{C}$ (イオン照射層)/PGA、について、TEM 断面観察と TEM-CT を行った。図 5 に $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{C}$ (イオン照射層)/PGA の 200kV-TEM による断面像を示した。高加速電圧であることから、厚さ約 200nm の切片を観察した。切削時のアーティファクトから薄膜部分に亀裂が生じたが、比較的広い範囲で各層の界面が確認できた。

更に詳しく、かつ 3 次元的に観察するために、TEM-CT を行った。現在、CT 可能な装置が 120kV-TEM であるため、試料厚みは約 150nm に抑えた。このため、ダイヤモンドナイフによる切削時のアーティファクトが前述の試料より大きく、亀裂、剥がれ、カールなどが起きたが、界面観察は行うことができた。

CT 実験では、切片試料を $\pm 60^\circ$ 、 5° 間隔で連続傾斜し、25 方位の投影像から断層像を再構成した。特に PGA の電子線照射ダメージがあり、一般的な投影像の枚数より約半分以下に抑えた。しかし、界面の確認には充分であったと考えている。図 6 に連続試料傾斜像の 0° と $+60^\circ$ の撮影像を載せた。連続試料傾斜像の動画から薄膜断面切片の上記切削時のアーティファクトが良く確認できたが、形状的な変化だけであるため、部分的な観察から各積層部分が十分に確認できた。

図 7 に CT による断層像を示した。部分的ではあるが、断層像から更に界面の正確な境界が確認でき、積層の厚みがある程度正確に計測出来た。 $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{C}$ (イオン照射層)/PGA の場合で、それぞれ、 $\sim 500\text{nm}/\sim 100\text{nm}/\text{ca}30\sim 50\text{nm}$ であった。炭化層と思われる層も部分的に明瞭に観察されたが厚みは定性

的な測定に留まった。Cu/Ti/C(イオンビーム照射層)/PGA については、薄膜部分の剥がれやカールがほとんどで、TEM 観察からでは計測は困難であった。しかし、PGA 基板から離れているだけで、その上の積層部分は、カールはあってもそれ自体の形状は保持していたので、CT 観察では各層が観察された(画像は省略)。詳細に観れば計測も可能と思われる。なお、試料傾斜角度制限による情報欠落から奥行 z とした、 $(x-z)$ や $(y-z)$ 断層像では十分な解像度が得られなかった。(図 7a は $x-y$ 断層像、b は、図 a の破線に垂直な斜め $y-z$ 断層像である。)

3-3 SEM/BSE による高精度 3 次元形状計測

前述のように、新たに考案した手法の検証と、その応用として Ti/C(自体炭化層)/PLA の表面形状を 3 次元計測した。図 8 は複雑な微細形状を示したその試料表面の SEM および同一視野の BSE 連続試料傾斜像である。前述したように、Ti (BSE で黒く見えている箇所(矢印))は層にはなっておらず、疎らに散在していることが分かった。また、表面は図の縦方向に溝が平行に形成しており、TEM 観察用の断面切片はその溝に直交する断面となっていたのではないかと思われる。

この連続傾斜像を用いて考案した 3 次元画像処理を行った。予備的結果ではあるが、予想通り従来法では得られない多重の構造に対しても高さに関して精度の高い結果が得られた。(現在、特許出願準備中のため公表は出来ない点を了解頂きたい。)

4. 考察とまとめ

本プロジェクトの中で、このテーマ 4-3 は、電子顕微鏡法を中心に、表面・界面のナノ構造解析法の開発と応用、また、そうした手法による解析支援である。

主要な成果の一つは、世界に先駆けて、電子線 CT のオンライン化を可能にしたことである。(現在は、未だオフライン CT のみ。) 具体的には、前述したように、高精度自動位置合わせを確立した^(3, 4)こと、と、ポイントオートフォーカス⁽⁵⁾を実用化したことである。この技術によって、3 次元断層像を得るまでの高スループット化を促進した。今回の CT 応用実験でもこのシステムを使い容易に高精度な CT を行うことができた。今後の課題は、試料傾斜角度制限による情報欠落問題の解決、原子オーダーに迫る CT の実現、元素・組成分析の CT の発展などである。

SEM/BSE による表面 3 次元形状計測法にも新たな手法を考案した。従来法にはない高精度と汎用性が期待できる(現在、特許出願準備中。)

プロジェクト全体に渡る電子顕微鏡法の支援と

して、テーマ 4-1、-2 はもとより、特に、1-1、2-1 と協力関係をもった。

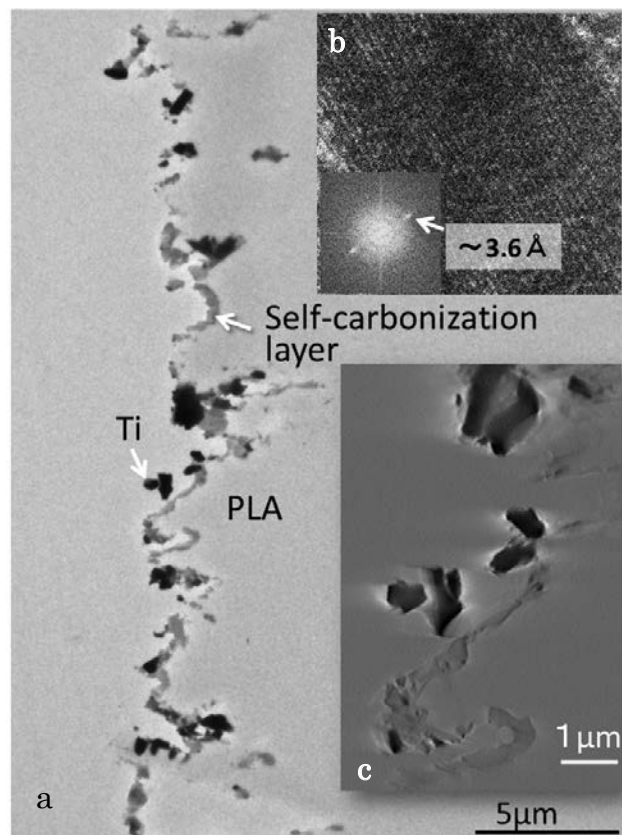


図 4 積層型薄膜(Ti/C(炭化層)/PLA)の TEM 断面観察、a)TEM 観察像、b)Ti 箇所の高分解能像(格子像)、c)TEM-CT 断層像

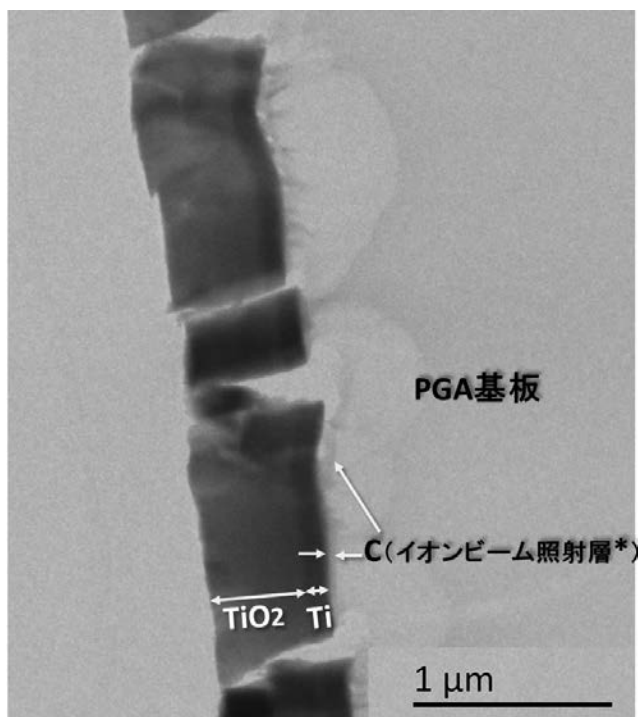


図 5 $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{C}$ (イオンビーム照射層)/PGA の 200kV-TEM 断面観察像 (*: 分析はないが像コントラストからも炭化層と思われる。)

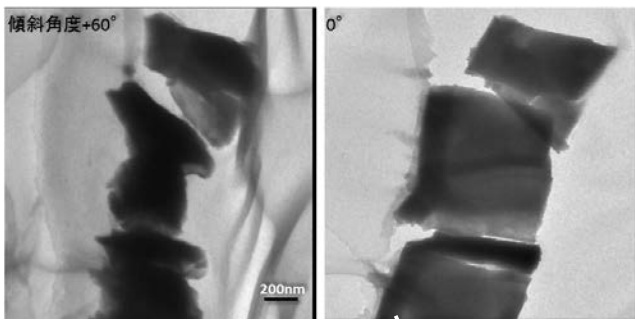


図6 TiO₂/Ti/C(イオンビーム照射層)/PGA の TEM 連続傾斜像の抜粋

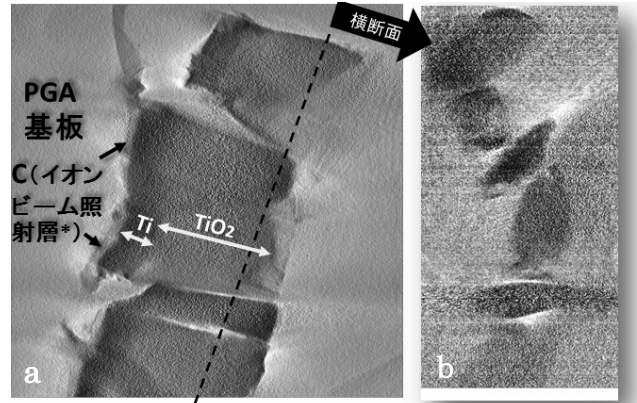


図7 TiO₂/Ti/C(イオンビーム照射層)/PGA の TEM-CT 断層像
a) 0° の TEM 像と並行な断面(x-y)、b) 図 a の破線に垂直な断面

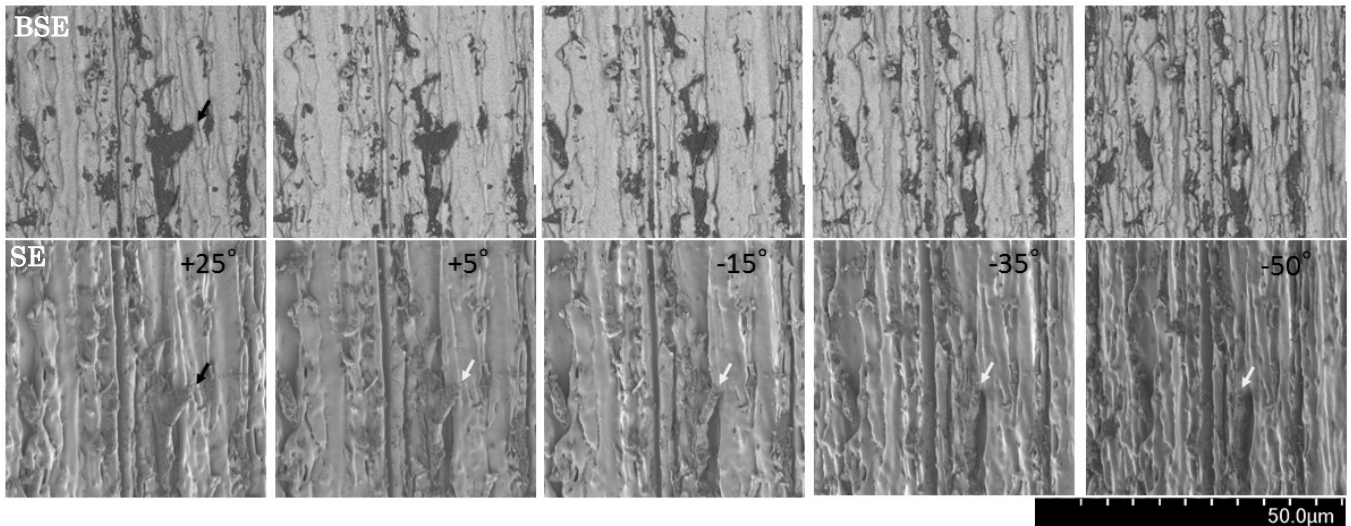


図8 新たに考案した 3 次元表面形状計測法に用いた図 4 の試料の SEM/BSE 連続試料傾斜像
BSE 像の黒い部分 (矢印) は Ti。同一箇所を矢印で示した。

謝辞 SEM/BSE 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の支援を頂いた。ここに謝辞を表します。また、ウルトラマイクロト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.)、坂本祥平君 (大学院生 M1) に感謝します。

文 献

- (1) 早川和希, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 鷹野一朗: 「生分解性樹脂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)
- (2) 土屋友一: 「積層型 Cu₂O/NiO/TiO₂ 固体色素増感太陽電池の光エネルギー変換効率に関する研究」、2015 年度工学院大学修士学位論文、(2016)

- (3) S. Tomonaga, M. Baba and N. Baba, Alternative automatic alignment method for specimen tilt-series images based on back-projected volume data cross-correlations, *Microscopy*, 63 (4), 279-294 (2014)
- (4) S. Tomonaga, M. Baba, S. Yamazaki and N. Baba, A new field-of-view auto tracking method for online tomography reconstruction based on back-projected ray image cross-correlation, *Microscopy*, 63 (5), 357-369 (2014)
- (5) 布施太嗣: 「高精細自己相関関数による電子顕微鏡像のスポット自動焦点合わせと非点収差補正」、2014 年度工学院大学修士学位論文、(2015)

別紙 2
運営委員会開催記録

ECEC 運営会議開催記録

(議事録は別途保存)

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		
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	

第 10 回 ECEC 運営会議		
2014.3.6	時間：17:00～18:00	場所：13-354
出席者	阿相，大倉，馬場，小野，鷹野	

第 11 回 ECEC 運営会議		
2015.2.16	時間：17:00～18:00	場所：新宿 第 2 会議室
出席者	桑折，阿相，大倉，小野，矢ヶ崎，馬場，鷹野，永井	

* その他、逐次メール審議を行っている。

別紙3
セミナー開催記録

セミナー開催記録

第1回

日時：平成23年12月6日（火） 18時00分～20時00分
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

鷹野一朗（電気システム工学科教授）（ECECセンター長）

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00分～18時00分
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00分～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00分～18時00分
場所：八王子校舎1号館（Kogakuin 125th Memorial Education Centre）01W-213
参加人数：70名

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

- ECEC1-1: Yoshitaka Nakano (Chubu University and JST-ALCA) (**invited**):
“Correlation between Deep-Level Defects and Carrier Trapping in AlGaIn/GaN Hetero-Structures”.
- ECEC1-2: Masatomo Sumiya (National Institute for Materials Science) (**invited**):
“Potential of III-V Nitride Films for the Application to Photovoltaic Device”.
- ECEC1-3: Tohru Honda (Kogakuin University):
“Fabrication of GaN-based Schottky-type Light-emitting Diodes for Integrated RGB Pixels”.
- ECEC1-4: A. Uedono (University of Tsukuba) (**invited**):
“Defect Characterization of InGaIn Alloys Probed Using a Monoenergetic Positron Beam”.

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

- ECEC2-1: Katsuyuki Mukougawa (Tokyo Medical and Dental University):
“Properties of Surface Electric Field Due to Hydroxyapatite Electret and Its Application”.
- ECEC2-2: H. Koizumi (Kogakuin University):
“Application of Electrical Polarization on Dental Glass-ceramics”.
- ECEC2-3: H. Nagai (Kogakuin University):
“Formation Mechanism of the p-type Cu₂O Thin Film via an EDTA Complex of Cu(II)”.
- ECEC2-4: Daniel S. Likius (Kogakuin University):
“Photoelectrochemical Property of Vis-responsive Ag-NP/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated Using Molecular Precursor Method”.

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

- ECEC3-1: Naoki Takano (Kogakuin University):
“Initial Crystal Growth Stage of In-Se by Vapor Transport Method”.
- ECEC3-2: Takuma Kurishima (Kogakuin University):
“Synthesis and Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide”.
- ECEC3-3: Masafumi Iida (Kogakuin University):
“Degradation Behavior of a Biodegradable Resin That Formed the Carbonization Layer on the Surface”.
- ECEC3-4: Tetsuo Sakamoto (Kogakuin University):
“Development of a Novel Fabrication Method for Organic Thin Films by Using Electro-Spray Deposition”.
- ECEC3-5: Hidetaka Asoh (Kogakuin University):
“Sub-100 nm Silicon Nanoholes Formed by Metal-Assisted Chemical Etching”.

第5回

日 時： 平成24年6月18日（火） 18時30分～20時00分
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）

第6回

日時： 平成25年9月27日（金） 15時00分～18時10分
場所： 八王子校舎1号館（Kogakuin 125th Memorial Education Centre）01N-401（4階）
参加人数： 70名

Opening remarks: Prof. Mitsunobu Sato
Chair: Prof. Mitsunobu Sato (Center member of the ECEC)
Presentation 1: Mr. Yohei Sugiura (RA)
Presentation 2: Mr. Likius S. Daniel (RA)
Lecture 1: Prof. Norio Baba: “Development of automated electron tomography”

Chair: Prof. Norio Baba (Center member of the ECEC)
Lecture 2: Prof. Mitsunobu Sato: “Thin film Li-ion battery and solid electrolyte”

Chair: Prof. Tohru Honda (Center member of the ECEC)
Special Lecture: Prof. Lu Li: “Recent development of Li-ion battery”

第7回

日時： 平成26年4月16日（水） 17時30分～19時00分
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）
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）

第8回

日 時： 平成26年8月6日（水） 15時00分～
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： “界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製”

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”

馬場則男： “基板界面におけるナノ構造の解析”

第9回

日 時： 平成27年10月21日（水）17時00分～
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

本田 徹： “窒化物発光LED用酸化物近紫外透明導電膜製作”

永井裕己： “エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成（II）”

II. 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

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”

III. 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： “界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製”

別紙4
中間報告会開催ポスター

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)

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(ECEC)
ENERGY CONVERSION ECOMATERIALS CENTER

中間成果報告会

会場

参加費無料/申込不要

日時

※直接会場にお越し下さい

工学院大学
八王子キャンパス
1W-212 教室(総合教育棟)

2013年8月1日
13:00 → 16:30

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

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

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

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

 **工学院大学**
KOGAKUIN UNIVERSITY

工学院大学総合研究所 事務局
〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1
TEL:042-622-9291(直) FAX:042-622-1648

<http://www.kogakuin.ac.jp/>

ホームページに八王子校舎アクセスマップ掲載

※裏面に研究課題一覧を掲載

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)

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 (ECEC)
2013年度中間成果報告会

◆日時: 2013年8月1日(木) 13:00～16:30 ◆会場: 八王子キャンパス 1W-212 教室 (総合教育棟)

テーマ	時間	課題	研究者
-----	----	----	-----

◆司会: 大倉利典 教授

	13:00 } 13:10	◆開会挨拶 (総合研究所所長 小野幸子 教授) ◆主旨説明 (ECEC センター長 鷹野一朗 教授)		
1	光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス			
	13:10 } 13:55	1-1	エコプロセスによる酸化薄膜太陽電池の形成	佐藤光史 教授
		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 教授
		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 教授
2	熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス			
	13:55 } 14:10	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 准教授
	14:10 } 14:30	休 憩		

◆司会: 坂本哲夫 教授

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			
	14:30 } 15:30	3-1	構造規制材料を利用した大容量次世代コンデンサ陽極材料の開発	阿相英孝 准教授
		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 教授
		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	小野幸子 教授
		3-4	中温作動固体酸化燃料電池電極の微構造制御	長本英俊 教授
4	エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築			
	15:30 } 16:15	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 教授
		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 教授
		4-3	基板界面におけるナノ構造の解析	馬場則男 教授
	16:15 } 16:30	総 合 討 論		

別紙5

Vacuum-真空展ポスター

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⇄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半導体太陽電池の形成

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の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p型酸化銅(Cu₂O)やチタン酸(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より進歩が停滞している。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膜有機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

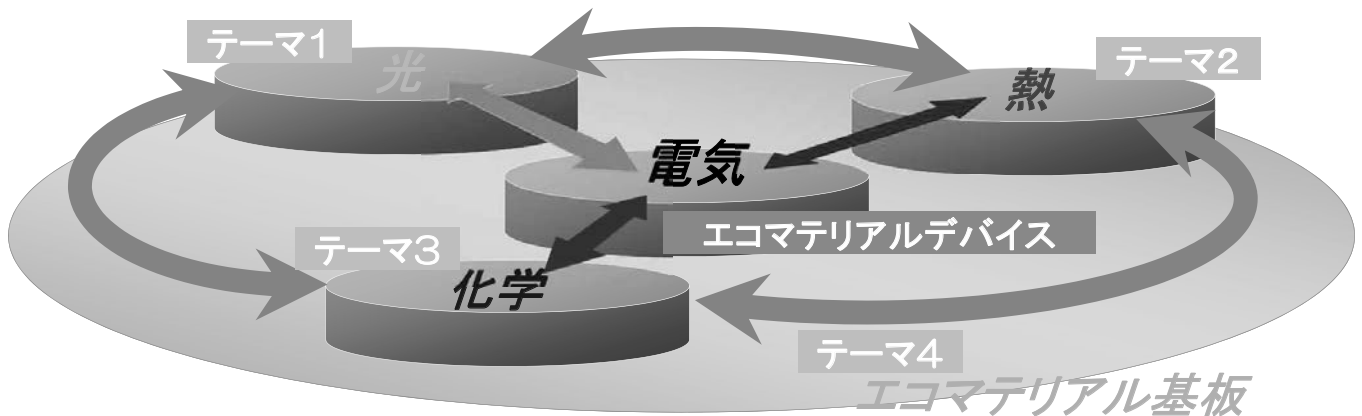


桑折 仁: ナノレベル制御による高効率熱電気変換素子の開発

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。種々の熱源に対応するためには、それぞれ有効な手段を講じなければならぬ。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が、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A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㎡
建設面積	580.45㎡
竣工年	•AES(23年度) •微細構造評価システム
設備名	•RHEED(23年度) •有機PL装置(23年度) •FE-SEM •エレクトロメータ •AFM
設備名	•FT-NMR •バイオHPLCシステム •DNAシーケンサー •Bioreactor •TOF-MS 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、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

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層状構造法である電気化学プロセスを用いて創製し、新規な蓄電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。



長本英俊: 中温作動固体酸化燃料電池電極の微細構造制御

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。温度を下げることで高い活性化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なされる。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、これらを十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ンプ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ガスを原料とする環境に負荷をかけにくいアモルファス炭素などを選択し、機能現部となる薄膜の創製条件、薄膜機能と接合能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の最適な終末処理法を確立する。



鳥場剛男: 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、ナノ領域からアブローチプロジェクト全体の基礎データとすることを目的とする。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「エコプロセスによる酸化銅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。

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 一郎
 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。

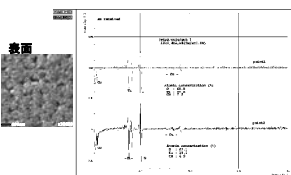
本プロジェクトは「エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用」を研究課題名とし、3本柱となるテーマ1, 2, 3とベースとなるテーマ4から構成されます。各テーマは、1) 光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス、2) 熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス、3) 化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス、4) エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築 から成り、合計11名で新しい材料の創製に取り組んでいます。2011年度には本研究を遂行するうえで核となるフィールドエミッションオーガニクマイクロプローブ(FE-AES)の他、顕微フオルミネッセンス(PL)装置、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、若い発想を生かして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、微小部での化学状態や不純物濃度をを知る必要がある。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、オーグメント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

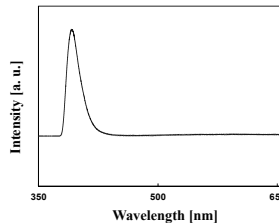
左図は、エコマテリアル太陽電池として研究を進めているTiO₂/Cu₂O薄膜の表面を高倍率で撮影したものである。XPS測定では、下層からの拡散と考えられるCuが表面で確認されていたが、その経路は不明であった。AESによる分析によって、CuはTiO₂の細孔から表面に拡散し、発電効率を低下させていることが分かった。現在、この拡散を防ぐための対策を進めている。

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関与している。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。

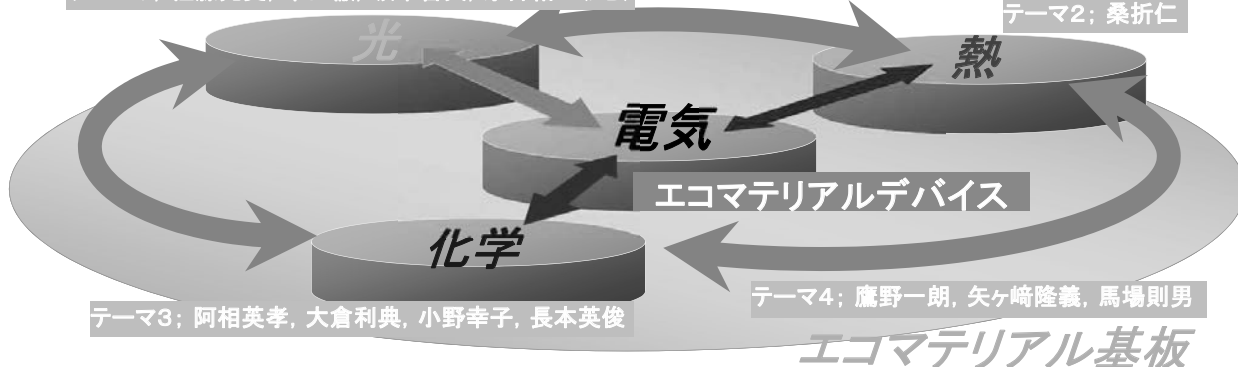


PL spectrum of ZnO thin film

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。

テーマ1; 佐藤光史, 本田徹, 坂本哲夫, 永井裕己(PD)

テーマ2; 桑折仁



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メータを付属しているため、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数測定装置



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違い絶対値の幅が狭いことに起因するため、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数測定装置を導入し、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. Aosh

<http://www.kogakuin12sats.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	<ul style="list-style-type: none"> •AES •微細構造評価システム •FT-NMR
設備名	<ul style="list-style-type: none"> •RHEED •極微PL装置 •FE-SEM •エリプソメータ •AFM •バイオHPLCシステム •DNAシーケンサー •Bioractor •TOF-MS •その他

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研究成果報告 (Ⅲ)

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



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



図 分子プレーカー法で形成した酸化物薄膜太陽電池

分子プレーカー法は、簡便な金属酸化物薄膜形成法である。これまでに、*n*型半導体の二酸化チタン (チタニア) や、化学的還元法で形成例が無い型半導体の酸化銅 (I) 薄膜の形成を分子プレーカー法で達成している。FTO基板上にチタニア薄膜を形成後、その膜上に酸化銅 (I) 薄膜を積層した。本プロジェクトで購入したソーラージュレターとソースメータを用いて、積層膜のI-V特性を1 SUN照射下で測定した。その積層膜の変換効率は、 $8 \times 10^{-5} \%$ で、分子プレーカー法により安定なp-n接合をもつ酸化物薄膜太陽電池を形成した。また、可視光応答型紫外光増感チタニアを用いた太陽電池 (左図) の変換効率は $\times 10^{-4} \%$ で、効率が10倍向上した。

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

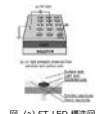


図 (a) ST-LED 構造図 (b) 発光の様式図

GaN系LED集積化に対する要素技術の基礎検討を行った。現在、サブmicron基板を中心としたGaN系LEDが主流である。しかし、アノードおよびカソード電極が表面に形成される集積化を考えると、2電極が表面にある層型電流注入構造が有利である。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系薄膜の結晶成長を実現し、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を用いたホール注入に関する可能性の検討、(2) 超薄膜層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) 金属基板へのGaN結晶成長の可能性を検討した。

坂本哲夫: エレクトロスプレーデポジション法による有機デバイスの作成



図 エレクトロスプレーデポジション法による有機発光素子の形成

有機LEDや有機薄膜太陽電池といった有機デバイスを作成する手段の一つがエレクトロスプレーデポジション (ESD) 法である。他の作成手段である真空蒸着法やスピコート法と比べ、作成時の環境負荷が抑えられ、またフットプリント制御による積層化が可能である。これまでに、有機LEDでは薄層型有機LEDの作成に向け、針の形状や噴霧条件を改善することにより膜の積層化に成功した。また、従来法と比べると十分ではないが、積層素子の発光を確認した。有機薄膜太陽電池では*n*型半導体のPCBM薄膜の形成をESD法で達成し、スピコート法と組み合わせ、大気中で積層型有機薄膜を形成した。また*p*型半導体のP3HTについては、効率向上のための微小粒子を形成した。

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



図 大温度差法による発電特性の測定

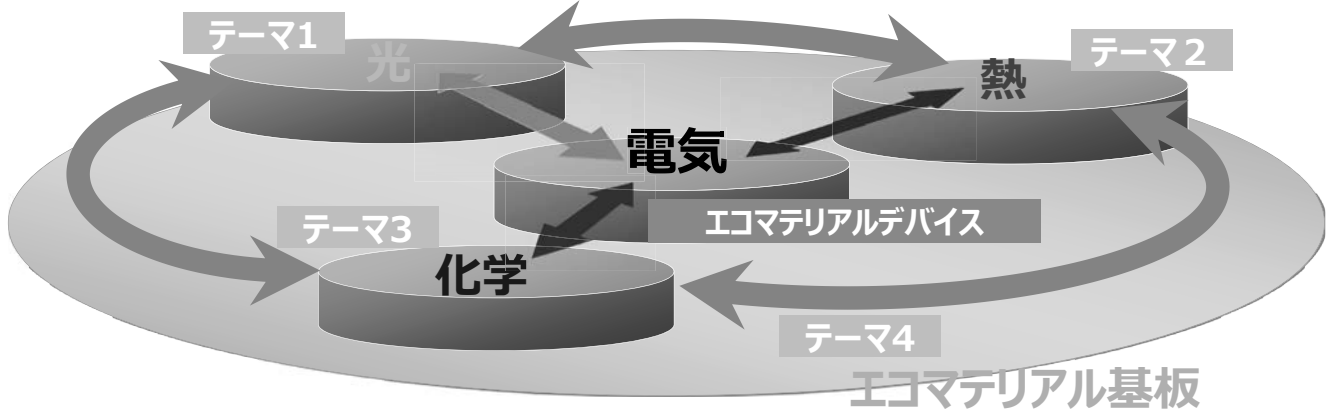
廃熱の活用手段として注目されている熱電材料には、効率が低く、構成元素にTeなどの重金属が使用されているなどの問題がある。近年、材料のナノワイヤー化、ナノ薄膜化により熱電性能を大幅に向上させることが理論的に提唱された。そこで、本研究では高性元素を含まないナノ構造を有する熱電材料の開発を目指し、一つはBiナノワイヤーの作製、もう一つは伝導層と絶縁層のナノ層状構造を有するAurivillius相Bi₂VO₅の熱電材料への適用を試みた。Biはガラス被覆溶剤紡糸により細線化を試み、外径180 nm程度の試料を得た。Bi₂VO₅は一般的な材料より2~3桁大きい熱電能 (V/K) を得たが同時に抵抗率も大きく、低抵抗化が今後の課題となる。



【研究スタッフ・研究成果等】

研究メンバー11名の他に、ポスドクター1名、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推進している。現在までの研究成果は、論文57件、国際会議156件、国内発表260件、特許5件である。

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	680.45㎡
装置名	・AES ・微細構造評価システム ・RHEED ・顕微鏡PL装置 ・FE-SEM ・エレクトロメータ ・AFM
	・FT-NMR ・XRD ・TEM ・XPS ・TOP-MS 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大容量次世代コンデンサ陽極材料の開発

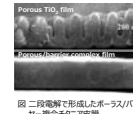


図 二段電解で形成したポラス/UVI型複合チタニア陽極

酸化チタン (チタニア) の高い誘電率を利用して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いる。本プロジェクトにおいては、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、アノード酸化のポラス化チタニアチタニアを形成後、UVI型皮膜が生成する別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ラス/UVI型複合皮膜を形成した。

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

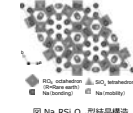


図 Na₂RSiO₄結晶構造

数十MWh規模の大容量電力貯蔵が可能なナトリウム硫黄電池は、高エネルギー密度、高効率電池として注目されている。本研究では、電池構成材料の新規固体電解質として、従来のβ-アルミナに性能を上回るNa₂RSiO₄ (R=希土類元素) 型NASICON構造を有するケイリド超導イオン導電性結晶化ガラスの開発を行った。573Kで0.15/cm²オーガの電導率と20kJ/m²程度の活性化エネルギーを有する、高いNaイオン伝導性と高強度の陽立、工業生産の量産プロセスに適した材料、大型チューブ形状の量産に適したプロセスなどの技術的なブレークスルーを達成した。

小野幸子: 高誘電率電圧デバイス開発のための高誘電率酸化物薄膜の創製

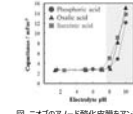


図 TaOxのアンモニア酸化皮膜をアンモニアが活性電解液で作製すると誘電率は顕著増加

Taに代わる電解コンデンサの誘電体材料として同族元素で埋蔵量多いNbが注目されている。我々は二オキシドのアンモニア酸化皮膜の誘電率について検討し、リン酸または有機酸にアンモニアを添加しアルカリ性とした電解液中で生成した皮膜の静電容量が無誘電率の電解液で生成した皮膜に比較して顕著に増大する (pH10で無添加に比して5倍以上) ことを見出した。アンモニア分解の結果、アンモニア水添加皮膜は低誘電率・低抵抗の低い誘電率からなる電気的な二層構造を示す。外層には窒素が混入しており、外層を化学溶解で除去すると静電容量は低下し、特異な二層構造と高容量の原因は窒素の混入層の形成であることが明らかになった。これらの特性を利用した新たなデバイスの創製が期待される。

長本英俊: 中温動作固体燃料電池電極の微細構造制御

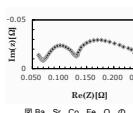


図 Ba_{1-x}Sr_xCo_{3-y}Fe_yO_{3-δ}のCo/Ce/Crプロット

中温領域で良好な空気極特性を与える、ペロブスカイト型複合酸化物Ba_{1-x}Sr_xCo_{3-y}Fe_yO_{3-δ} (BSCF) を用いて、600°Cから800°Cの温度領域で電極の速度特性について検討を行った。用いた組成の内、(x,y)を(5,2)を除いて(6,2)、(4,2)、(3,2)の場合、酸化物の物質移動が連続段階であることを、交流インピーダンス測定から示した。これより三相界面での表面拡散が連続段階であることが示唆された。今後、二組成に相当するBa_{1-x}Sr_xCo_{3-y}Fe_yO_{3-δ}を用いて、結晶粒径の小さい粒子を作製して、性能の向上を図る。

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



図 Cu表面の照射後試料の表面写真

エコマテリアルの代表である生分解性プラスチックにAr⁺イオンビーム照射することで、安定層である自体酸化層を形成し、そこに真空蒸着によりTiやCu膜を作製した。これにより、生分解性プラスチック自体を熱劣化させずに金属蒸着が行え、金属膜の密着性を向上させることができた (図参照)。また、金属薄膜の電気伝導性については、Ar⁺イオン照射で蒸着した場合の方がTi、Cu薄膜と共に約1桁高くなっており、それぞれ0.45MΩ/m、4.5MΩ/mとなった。これらの結果から生分解性プラスチックをエコマテリアル基板材料に使用できる可能性が得られた。今後、酸化チタン等を基板上に形成しエコマテリアル基板としての確立を目指す。

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

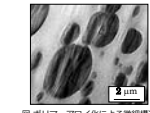


図 ポリマーコーティングによる微細構造の調整形印刷 (PLA/PBS)

イオンビーム照射技術と薄膜創製技術を用い、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に関する研究を、①各種イオンのビーム照射による改質層 (自体酸化層) の形成が基板と金属薄膜との付着力に及ぼす影響、②生分解性プラスチックの微細化による改質層の機械的強度に及ぼす影響、③金属薄膜付与した生分解性プラスチックの最終処理を想定した分解挙動、等を精査する3つ部分に分けて遂行した。即ち、改質層の形成がTi、Cu薄膜の接着力の向上に寄与すること、生分解性プラスチックのポリマーコーティングによる微細構造の調整が機械的強度の改善に寄与すること、微細構造の調整がPCBの最終処理工程に影響を及ぼすこと、等を明らかにした。

馬場剛男: 基板界面におけるナノ構造の解析

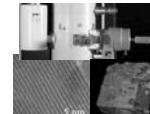


図 走査電子顕微鏡法(TEM)による、分解電極、電子線CT及びSEM観察

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。本テーマでは、これらのために、構造を直接可視化できる装置として最も高解像度の高い透過型電子顕微鏡 (TEM) を使って解析する。このために、技術的課題として、試料のサンプリングがある。材料によって、集束イオンビーム (FIB) による低角度・低電圧イオンビームサンプリングによる断面加工と、ウルトラカットによる切削加工を駆使している。これらに加えて、高性能なカメラの出現と画像解析技術の進歩を背景に、電子線CTなど最新技術による解析を行っている。

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

本研究は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~平成27年度) の支援を受け実施している。(S1101005)

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研究成果報告 (IV)

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



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 (PD 永井裕己): エポプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成



図 分子プレカーサー法で形成した酸化物薄膜太陽電池

分子プレカーサー法は、簡便な金属酸化物薄膜形成法である。これまでに、*n*型半導体の二酸化チタン (チタニア) や、化学的湿式法で形成例が無い型半導体の酸化銅 (I) 薄膜の形成を分子プレカーサー法で達成している。FTO基板上にチタニア薄膜を形成後、その膜上に酸化銅 (I) 薄膜を積層した。本プロジェクトで購入したソーラージュレコーダーとソースメータを用いて、積層膜のI-V特性を1 SUN照射下で測定した。その積層膜の変換効率は、 $8 \times 10^{-5} \%$ で、分子プレカーサー法により変換効率が不安定なp-n接合をもつ酸化物薄膜太陽電池を形成した。また、半導体と基板との界面に関して考察し、基板をFTOからAlD-TPZに変えた。また、p-n接合界面に可視光応答チタニアを用いた太陽電池の変換効率は、 $5 \times 10^{-3} \%$ で約100倍向上した。

本田 徹: 金属基板上近紫外光量子結晶成長

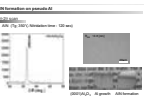


図 サファイア基板上に製作したAl結晶を酸化してAIN薄膜を形成した。写真拡大後の顕微鏡像

窒化ガリウム (GaN) およびその混晶材料は、青色を始めフルカラー・発光ダイオード (LED) 表示パネルの製作に不可欠である。携帯電話などに搭載可能な屋外マイクロディスプレイ製作のためにはLEDの小型化・集積化が必要とされている。LEDの集積化に必要な要素の一つに、薄層トランジスタ (TFT) 駆動回路との融合がある。融合方法には、LED製作後にTFT形成する手法とTFT形成基板上にLEDを貼合わせる手法が考えられる。我々は、化学的除去可能な金属基板上にGaN系薄膜を形成しTFT形成基板上にLEDを貼合わせる手法を提案している。本実験は、分子線エビタキシャル成長法 (MBE) による金属トランジスタの製作と表面酸化によるAIN薄膜形成について検討を行った。図にその結果を示す。酸化後はAlは金属は残り、表面がAINになっていることがわかる。本プロセス上にGaNを積層して成長し、GaN単結晶薄膜が形成でき、化学的リフトオフにも成功した。

坂本哲夫: ESD法を用いた積層型有機薄膜素子の作成



図 ESD法を用いた積層型有機ELによる発光

ESD (Electro Spray Deposition) 法とは溶液を供給したキャピラリーに高電圧を印加することでキャピラリー先端での電界集中を発生させ、液体表面に荷電を持つイオンが集まりテラーコーン形成させる。コーン先端から液体が表面張力打ち破りジェットとなった溶液は強く帯電しているため、静電気力の反発によりスプレー化する。スプレー化により形成された液滴は非常に小さく、短時間のうちに溶媒が蒸発乾燥し、微細なナノパイルとなり、静電気がより対向電極に引き寄せられ、増幅させることで薄膜を形成する方法である。本研究ではこの方法を用いて一般的に行われているスピンコート法や真空蒸着法では困難であった有機高分子材料が使える、製造コストなどの問題を解決しようとしている。これまでに従来法を独自に改良することで、これまで困難であった物質の膜形成に成功し、様々な有機半導体材料の薄膜形成を達成している。また、積層型の有機ELや有機薄膜太陽電池を作成し、共に発光・発電させることを達成している。

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: ナノバル制御による高効率熱電変換素子の開発

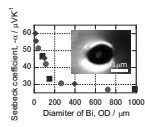


Fig. Diameter dependence of Seebeck coefficient for Bi wire

廃熱の活用手段として注目されている熱電材料には、効率が低く、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がある。近年、材料のナノワイヤ化、ナノ薄膜化により熱電性能を大幅に向上させることが理論的に提唱された。そこで、本研究では毒性元素を含まないナノ構造を有する熱電材料の開発を目指し、一つはBiナノワイヤの作製、もう一つはナノ積層結晶構造を有する酸化物熱電材料への適用を試みた。

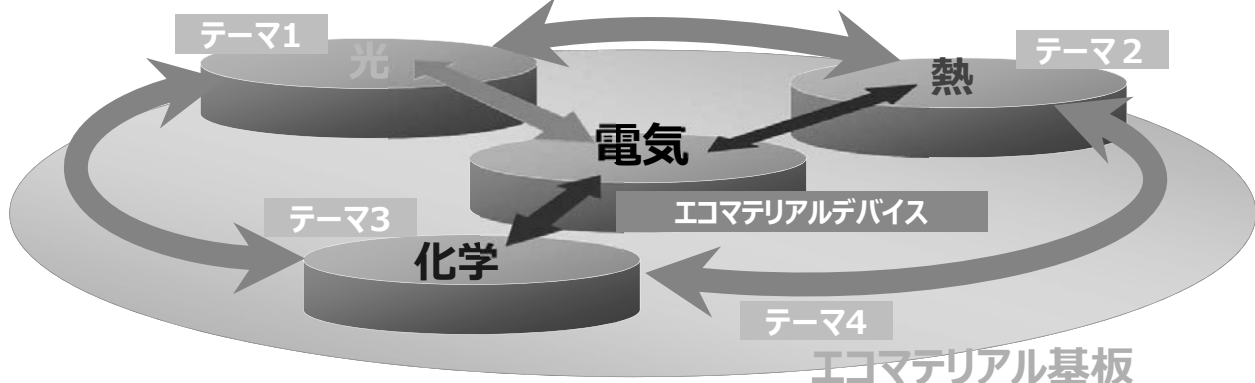
ナノワイヤ: Biはガラス被覆溶液結晶糸より細線化を試み、外径180 nm程度の試料を得た。ゼーベック係数の増加、比抵抗の減少がマイクロオーダーの領域にもかかわらず確認された。現在、この原因について精査している。

ナノ層状酸化物: Bi₂VO₇はVサイトへのCrの置換によりゼーベック係数の絶対値は増加した。種々雰囲気における交流インピーダンス測定の結果等を考慮すると、エネルギーフィルタリング効果の発現している可能性が示唆された。



研究拠点	13号館A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 m ²	
建築面積	580.45 m ²	
装置名	・AES ・X線顕微鏡評価システム ・FT-NMR	
設備名	・RHEED ・顕微鏡PL装置 ・FE-SEM ・XPS ・XRF ・TOF-MS ・AFM ・その他	

【研究スタッフ・研究成果等】
研究メンバー11名の他に、ポストドクター1名、リサーチアシスタント (博士課程) 1名が所属し、若い視点から研究を推進している。



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次世代コンデンサ陽極材料の開発

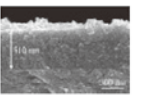


図 Ti-Al合金上に形成したAlノド酸化皮膜

酸化チタン (チタニア) の高い誘電率を利用して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年代に精力的に行われた。しかし、誘電体皮膜作製時にチタニアの結晶性を抑制できず、漏れ電流の低い高容量コンデンサの実現には至らなかった。本プロジェクトにおいては、チタニアの高誘電率を活かしたAl電解コンデンサを開発するため、Ti-Al合金を陽極材料として用いた。多段階電解によりチタニアを含有する複合酸化アルミナ皮膜を形成し、純Al上に形成した結晶性アルミナ皮膜の誘電率に比べ、約3.6倍高い誘電率を持つ皮膜の作製に成功した。

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

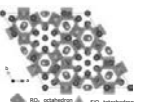


図 Na₂RSiO₄型結晶構造

数十MWh規模の大容量電力貯蔵可能なナトリウム硫黄電池は、高エネルギー密度、高効率電池として注目されている。本研究では、電池構成材料の新規固体電解質として、従来のβ-リチオの性能を上回るNa₂RSiO₄ (R=希土類元素) 型NASICON構造を有するケイリン酸塩系超イオン導電性結晶化ガラスの開発を行った。573Kで0.1S/cmオーダーの電導度と20 kJ/mol程度の活性化エネルギーを有する。高いNaイオン伝導性と高強度の両立、工業生産の量産プロセスに適した材料、大型チューブ形状の量産に適したプロセス、などの技術的なブレークスルーを達成した。

小野幸子: 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

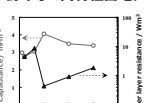


図 Taをコアとする酸化皮膜をエッチング処理 (EG) 添加電解液で作製する静電容量が向上

Taに代わる電解コンデンサの誘電体材料として同族元素で電容量の多いNbが注目されている。我々は二つのノド酸化皮膜の誘電率について検討し、ノド膜には有機酸にアンモニア水を加えアルカリ性とした電解液中で生成した皮膜の静電容量が無添加の電解液で生成した皮膜と比較して顕著に増大する (pH10で無添加に比べ5倍以上) ことを見出した。インピーダンス解析の結果、皮膜は抵抗の低い外層と抵抗の高い内層からなる電気的二層構造を示した。アンモニア添加では外層に窒素が混入して抵抗が低下したが、我々は主に、エッチング処理 (EG) やアルコールなど炭素系外層に含有させることで静電容量を増加できることを明らかにした。これらの特性を利用した新たなデバイスの創製が期待される。

長本英後: 中温作動固体酸化燃料電池電極の微細構造制御

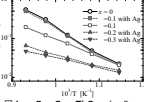


図 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-δ} (x=0, 0.1, 0.2, 0.3)を電極として、SOFの空気を燃料として用いた。その結果、単に分相化しただけでは、導電性酸化物の粒子比表面積の減少による三相界面の減少と導電性の低下によって、電極抵抗は増大した。そこで、Ag微粒子を電極に添加することで導電性を増大させて電極抵抗を削減することができた。今後、固溶し合わない導電性を有したペロブスカイト型複合酸化物を用いて、結晶子後の小さい粒子を作製して、更なる性能の向上を図る。

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 一朗: エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築

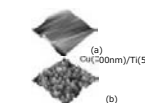


図 Ti層中間層挿入によるTi層の電導率の改善を試みる。四端子法から再出したTi中間層膜に対する電導率は、Ti層を50 nm挿入することにより2.2 MS/mとなり、未挿入の試料より約2倍向上した。ところが、Ti層が50 nmより厚くなる電導率は低下した。試料表面をAFMで観測すると、図のようにTi50 nmでは表面が平滑であるものの、200 nmのように膜厚が増えると表面の凹凸が顕著になった。凹凸の変化は基板の熱変形であることが予想され、これが改善の課題となっている。

矢ヶ崎隆隆: 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

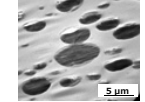


図 ポリマーによる有機薄膜の調整形状 (PLA/PBS)

各種生分解性プラスチックをプリント回路の基板 (PCB) とするエコマテリアルデバイスの構築に関する研究を、①イオンビーム照射による改質膜 (自体酸化層) の形成が基板とTi、Cu薄膜との付着性及び影響、②生分解性プラスチックの微細組織の改質 (アニリング処理、ポリマーロイ化、スプレッドラックの導入) が基板の機械的特性に及ぼす影響、③金属薄膜を付与した生分解性プラスチックの最終処理を想定した分解挙動、等を精査する3つの部分に分けて遂行した。既に、改質膜の形成がTi、Cu薄膜の接着力の向上に寄与すること、生分解性プラスチックへのステレオコンプレックスの導入やポリマーロイ化による微細構造の調整が機械的特性の改善に寄与すること、これらの微細構造の調整がPCBの最終処理工程に影響を及ぼすこと、等を明らかにした。

馬場則男: 基板界面におけるナノ構造の解析

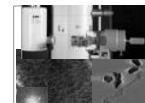


図 先端電子顕微鏡法 (TEM) を用いてエコマテリアルデバイスの基板界面のナノ構造を解析

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。本テーマでは、これらのために、構造を直接可視化できる装置としては最も解能の高い透過型電子顕微鏡 (TEM) を使って解析すること、技術的課題として、試料のオンパイクアップによる断面加工、と、ウルトラミクロームによる切削加工を駆使している。これらに加えて、高性能なカメラの出現と画像解析技術の進歩を背景に、電子線CTなど最新技術による解析を行っている。

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

本研究は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~平成27年度) の支援を受け実施している。 (S1101005)

Homepage: <http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwgt013/>

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研究成果報告 (V)

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



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

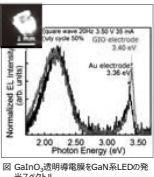
佐藤光史: エコプロセスによる酸化銅薄膜太陽電池の形成 (I)



分子プレカーサー法は、簡便な金属酸化物薄膜形成法である。これまでに、*n*型半導体の酸化チタン(チタニア)や化学的湿式法で形成例が無い型半導体の酸化銅(I)薄膜などの形成を達成している。また、分子プレカーサー法で薄膜リチウムイオン電池の電極を形成し、その電極を用いた透明薄膜リチウムイオン電池の作製を報告した。

太陽電池で発電した電力を夜間や曇った日に使用するには、蓄電が必要である。今回、我々が形成した透明な酸化銅薄膜-リチウムイオン電池(左図)は、正極と負極(と電解液)のみで光充電可能な薄膜リチウムイオン電池である。10 mW/cm² (at 365 nm)の光を電池に1分間照射すると、1.36 Vの充電電圧を示し、照射後に放電すると1.35 Vの放電電圧を1分以上示した。1 mAの定電流充電は、2.24 Vの充電電圧と2.02 Vの放電電圧を示し、通常のリチウムイオン電池としての動作を確認した。以上のように、分子プレカーサー法で形成した酸化銅薄膜を用いた光充電型リチウムイオン電池を作製した。

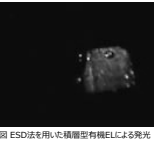
本田 徹: 窒化物発光LED用酸化銅近紫外透明導電膜製作



近紫外発光ダイオード(LED)駆動RGB蛍光体面発光による小型ディスプレイをめざしている。モバイル用途を考えると、高光変換効率が高いことが要求される。このため、光取り出し向上のため近紫外透明導電膜は重要な構成要素である。低コスト製作を念頭に、溶液法1種である分子プレカーサーを用いたスピンコート法を検討している。現在、GaInO₃薄膜を同方法により製作することに成功し、370 nm帯近紫外光に対し80%以上の透過率(膜厚 0.1 μm)を実現した。また、抵抗率に関して10⁻¹ Ω・cm程度を実現した。現在さらなる低抵抗率化をめざし、不純物添加を検討している。

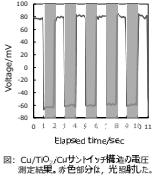
図は、GaN系LEDにGaInO₃透明導電膜を搭載した実験結果である。黄色発光は、GaN基板層のものであり、バンド端発光が自己吸収することにより強くなる。近紫外領域に存在するバンド端付近の発光強度は、金属電極の代わりにGaInO₃透明導電膜を採用することにより、20%程度の発光増強が観測された。本透明導電膜は*n*型半導体の特徴を有するが、*p*型半導体の特徴を有するNiOについても検討を行っている。

坂本哲夫: ESD法を用いた積層型有機薄膜素子の作成



ESD (Electro Spray Deposition) 法とは溶液を供給したキャピラリーに高電圧を印加することでキャピラリー先端での電界集中を発生させ、液体表面に荷電を持つイオンが集まりテラーコーン形成させる。コーン先端から液体が表面張力を打ち破りジェットとなった溶液は強く帯電しているため、静電気力の反発によりスプレー化する。スプレー化により形成された液滴は非常に小さく、短時間のうちに溶媒が蒸発乾燥し、微細なナノパーティクルとなり、静電気力により対向電極に引き寄せられ、堆積させることで薄膜を作成する方法である。当研究ではこの方法を用いて一般的に行われているスピンコート法や真空蒸着では困難であった積層化や高分子材料が使えない、製造しやすさの問題点を解決しやすと取り組んでいる。これまでに従来法を独自に改良することで、これまで困難であった物質のスプレー化に成功し、様々な有機半導体材料の薄膜形成を達成している。また、積層型の有機LEDや有機薄膜太陽電池を作製し、共に発光、発電させることを達成している。

永井裕己: エコプロセスによる酸化銅薄膜太陽電池の形成 (II)

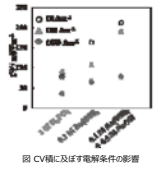


分子プレカーサー法は、簡便な湿式法による薄膜形成法である。これまでに分子プレカーサー法で酸化銅半導体薄膜をはじめとして、リン酸化合物、金属の薄膜形成を達成した。昨年度は、ガラス基板上に半透明なCu薄膜を形成し、報告した。その薄膜は、36 MPaの強度でガラス基板上と密着しており、赤外光域では40-100%の反射率を示した。また、その電気抵抗率は4.7(6) × 10⁻² Ω・cmを示した。我々は、その金属銅薄膜を応用して、石英ガラス上にCu/TiO₂/Cuのサンドイッチ構造の薄膜を形成した。

チタニアを挟む上下の銅薄膜を電極として、電圧を測定した。暗所下で自然電圧が発生し、80 mVを示した。サンドイッチ構造中のチタナが分離していると考えられる。また、基板側が1 SUNの光を照射したところ-60 mVを示し、光照射によってポラリティが反転した。このデバイスは、スイッチャットキ型太陽電池に適用可能であることを示した。

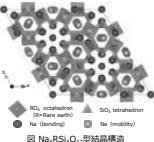
テーマ3: 化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス

阿相英孝: 構造制御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



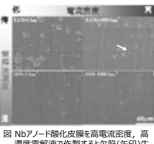
酸化チタン(チタニア)の高い誘電率を利用して電解コンデンサの誘電体として活用しようとする試みが1960年代頃に精力的に行われた。しかし、誘電体皮膜作製時にチタニアの結晶化を抑制できず、濡れ電流の低い高容量コンデンサの実現には至らなかった。本プロジェクトにおいては、チタニアの高誘電率を維持し、濡れ電流の低い新たな電解コンデンサ材料を開発するために、リン酸あるいは水酸化バリウム等の電解液を用い、種々の電流密度でチタニア皮膜を形成後、静電容量を評価し、コンデンサの特性に影響を及ぼすC積(静電容量と電圧の積)と電解条件の関係について研究を進めている。

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



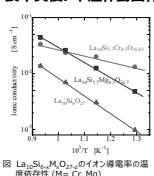
数10MWh規模の大容量電力貯蔵可能なナトリウム硫黄電池は、高エネルギー密度、高効率電池として注目されている。本研究では、電池構成材料の新規固体電解質として、従来のβアルミナを性能を上回るNa₃RSi₃O₉ (R = 希土類元素)型NASICON構造を有するケル/ル酸塩系超イオン導性結晶がガラスの開発を行った。573 K・0.1 g/cm³のプレカーサーの電流密度20 kJ/mol程度の活性化エネルギーを有する。高iNaイオン伝導性と高強度の両立、工業生産の観点からプロセスに適した材料、大型チューブ形状の量産に適合したプロセス、などの技術的なブレークスルーを達成した。

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銅薄膜の創製



タンタル(Ta)に代わる電解コンデンサの誘電体材料として同族元素で埋蔵量の多いニオブ(Nb)が注目されている。我々はNbのAノード酸化皮膜の静電容量はアンモニアを添加したアルカリ性とした電解液中で生成する皮膜中の窒素封入の結果、顕著に増大することを見出したが、Ta同様に皮膜の結晶化による濡れ電流増加の抑制が課題である。そこで、皮膜中に封入される電解質アニオンに着目し、高電流密度、および高濃度電解液中でのAノード酸化を行って、アニオンの封入量を増加させた。その結果、皮膜の結晶化による花弁状欠陥(矢印)の生成が顕著に抑制され、濡れ電流の低下が達成された。これらの手法は既述の電解コンデンサの誘電率特性の改善にも生かせるため、酸化銅薄膜の高機能化に繋げることが期待される。

長本英俊: 中温動作固体酸化燃料電池電極の微構造制御

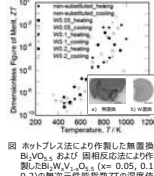


固体酸化燃料電池SOFCの実用化および商業化は今世紀に入り著しく加速されている。高効率化と動作温度の低下および長寿命化が目下の目標である。そのなかで動作温度の低下は、高効率化が維持されれば、長寿命化に伴う最も重要である。本研究では、用いる固体電解質のイオン導電率の低温での向上を目的とした。

金属イオンを一部置換したAサイト型ランタンサイト La_{1-x}Si_xM_{2-x}O_{7-δ}を用い、置換金属イオンCr³⁺(*r* = 62 pm), Y³⁺(90 pm), Ag⁺(94 pm), Dy³⁺(91 pm), Sm³⁺(96 pm)を用いた結晶構造を変化させ、イオン導電率への影響を検討した。x = 0.3での結果は、Dy³⁺を除きイオンサイズが小さくなるにつれてイオン導電率が上昇した。Cr³⁺が最も高い導電率を示したが、結晶の最も短い酸化銅イオンの拡散が遅くなったものと考えられる。またCr³⁺で置換した試料は、従来のものより導電率の活性化エネルギーが低下し、中低温域で材料として有力であることを実証しているという。

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: ナノヘルム制御による高効率熱電変換素子の開発

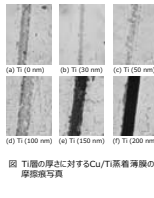


廃熱の活用手段として注目される熱電材料には、低効率、Te等の重金属が使用されているなどの問題がある。近年、材料のナノイオン化、ナノ薄膜化により熱電性能を大幅に向上させることが理論的に提唱された。そこで、本研究では毒性元素を含まないナノ構造を有する熱電材料の開発を目指し、ナノ層結晶構造を有する酸化銅の熱電材料への適用を試みた。これまでにBi層状酸化銅の一つであるBi₂V_{0.5}O₅が従来の材料より約1.5倍の熱電性能(温度差を1 K与えた時に発生する起電力[V/K])を示すことが、同時に高い抵抗を有することを明らかにした。

現在、Bi₂V_{0.5}O₅のサイトの元素置換効果の調査および作製プロセスの最適化による性能向上を試みている。Bi₂M₂V_{0.5}O₅ (M = Cr, Mg, W, x = 0, 0.05, 0.1, 0.2)とし、Vサイトにおける置換効果を調査した結果、元素置換試料の中で、熱電材料の性能の指標の一つである无量次元性能指数ZTがBi₂W_{0.2}V_{0.8}O₅が最も大きな値を示した。また、ホットプレスを用いた高密度化も抵抗が大幅に低減し有効であることが明らかとなった。

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

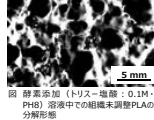
鷹野一朗: エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築



本テーマでは、生分解性樹脂PGAの電子部品分野への応用を目的とし、Ar⁺イオンビーム照射によりPGA表面を改質した後Ti、Cu蒸着を付与し、その特性を評価した。Ar⁺イオンビームで炭化層を形成したPGA表面にTi、Cu蒸着を行うと、炭化層を形成していないPGAの場合より付着性が向上した。Cu蒸着層の電気導電率については、炭化層形成の有無にかかわらず21 MS/mを示し、市販のフェノール樹脂基板を用いたCu蒸着層に比べて低い電気導電率であった。そこで、Cu蒸着の前30 nmのTi層を挿入したところ電気導電率は25 MS/mまで向上し、フェノール樹脂基板と同じ値になった。AFMとFE-SEMによる表面観察から、PGA上のCu蒸着層の電気導電性は薄膜構造に影響されることがわかった。さらに、図のようにTi層30 nmで付着力は最適値を示し電気特性は機械的特性とも関係していることがわかった。

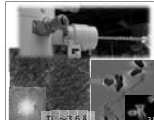
生分解性樹脂PGAを広く活用するために、イオンビーム照射により表面炭化処理を行うことで、本PGA自体が持つ特徴を維持しながら金属蒸着が行えるようになった。また、フェノール樹脂基板上のCu蒸着層と同等の電気導電率が得られ、さらに覆さず付着性を改善できたことから、短期使用を目的とした電子部品材料への実用化に近づいたものと考えられる。

矢ヶ崎隆雄: 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

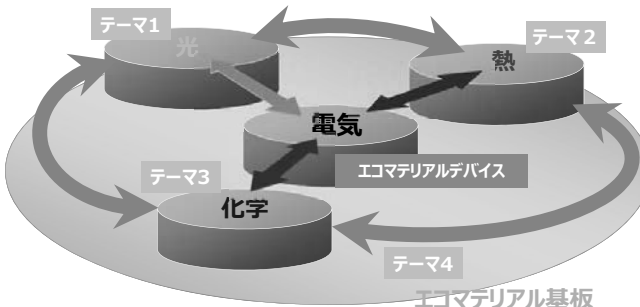


各種生分解性プラスチックをプリント回路基板(PCB)とするエコマテリアルデバイスの構築に関する研究を、①イオンビーム照射による改質層(自体炭化層)の形成が基板とTi薄膜との、付与したTi薄膜とCu薄膜との付着力に及ぼす影響、②生分解性プラスチックの微細組織の改質(アニリング処理、ポリマーアロ化、スプレッドプレックスの導入)が基板の機械的特性に及ぼす影響、③金属薄膜を付与した生分解性プラスチックPCBの最終処理を想定した分解挙動、等を調査する3つの部分に分けて遂行した。既に、改質層の形成が基板とTi薄膜、付与したTi薄膜とCu薄膜との接着力の向上に寄与すること、生分解性プラスチックの微細組織の調整が機械的特性の改善に寄与すること、これらの微細組織の調整がPCBの最終処理工程に影響を及ぼすこと、等を明らかにした。

馬場剛男: 基板界面におけるナノ構造の解析



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、デバイス上のナノ構造解析が重要となる。本テーマでは、これらのために、構造を直接可視化できる装置として最も高分解能の高い透過型電子顕微鏡(TEM)を使用して、解析するために、技術的課題として、試料のサブミクロン程度の材料によって、集束イオンビーム(FIB)を低角度・低加速イオンビームシニングによる断面加工とし、ウルトラミクロトームによる切削加工と駆使している。これらに加えて、高性能なカメラの出現と画像解析技術の進歩を背景に、電子線CTと最新技術による解析を行っている。



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 m ²
建築面積	580.45 m ²
装置名	・AES ・微細構造評価システム ・FT-NMR
設備名	・RHEED ・顕微鏡PL装置 ・FE-SEM ・XRF/蛍光分析装置 ・AFM ・XRD ・TEM ・XPS ・TOF-MS その他

【研究スタッフ・研究成果等】
研究メンバー12名の他に、リサーチアシスタント(博士課程)1名が所属し、研究を推進している。

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

本研究は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)の支援を受け実施している。(S1101005)

Homepage: <http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwgt013/>

別紙6

中間報告外部評価結果

2013年度エネルギー変換エコマテリアルセンター(ECEC)

中間報告外部評価結果

A:3、B:2、C:1、D:0 とし、合計点を表記した。(満点は 9 点)

<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>

小課題	1. 目的・必要性	2. 実施状況	3. 成果
1.1 : エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成	8	7	6
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	7	7	6
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	9	7	6

【小課題 1.1 へのコメント】

【評価委員 A】 素人に対しては、まず構造とエネルギーバンド図を示すべきである。そして、今までにこの構造でどの程度の特性が得られているか示して欲しい。今まで誰もやっていないのであれば、何故誰もやらなかったのか、この研究ではその問題をどう克服するつもりなのか知りたい所である。実験結果としては、まず電圧電流特性を示し、チャンとした p-n 接合になっている事を示して欲しい。太陽電池特性を見るのはその後であろう。太陽電池特性が悪いのは、lattice mismatch defects によるものであろう、との事であるが、一般には格子定数は半導体材料によって決まるから lattice mismatch defects を減らすのは簡単ではない。どうやって減らすのかも知りたい所である。

【評価委員 B】 現時点では変換効率としては低い、省資源・省エネプロセスとして特徴があり、対象としている材料も、太陽電池以外のエコ素材としての発展も期待される。

【評価委員 C】 エコなエネルギーの代表といえる太陽エネルギーを活用するための太陽電池の効率を高める研究はそれ自体重要だが、いままで培ってきた分子プレカーサー法を用いて製造工程自体から有害物質の利用や発生を排除することは大変有意義であると言えよう。

【小課題 1.2 へのコメント】

【評価委員 A】 「ショットキー型発光素子によるホール注入の可能性」と言う事と「MOS 構造でのトンネルによるホール注入」と言うのは矛盾していると思う。ショットキー接合で発光するのは衝突電離による発光だし、GaN MIS 構造は赤崎先生が松下東研で初期の頃開発していた発光素子で、効率が悪く、再現性も悪いので製品化を諦めた構造である。これをどうしようとするのか不明。

【評価委員 B】 要素技術を幅広い視点から着実に研究を進めているものと評価できる。

【評価委員 C】 エコという切り口からは、消費電力に着目すべきなのだが、本研究はむしろ、高輝度 LED としての GaN 系 LED を集積化するための基礎的な技術を追求めたものである。各種の項目や手法について研究が進められているが、その中から後半の研究期間で、適切なものに集中して進めていただきたいと考える。

【小課題 1.3 へのコメント】

【評価委員 A】 Electro Spray Deposition 法を有機 EL 薄膜や有機薄膜太陽電池の作成に応用したのはユニークで評価出来るが、まだ色々問題がありそうなのが気に掛かる。問題を解決して、良い膜ができるようになる事を期待する。

【評価委員 B】 発光素子や太陽電池自体の性能としては、競合技術に伍していくためにはさらなる研究が必要であるが、有機薄膜形成のための省エネルギー、高材料利用効率エコプロセスとして独創性が高く、今後広範囲の応用が期待される。

【評価委員 C】 既存の有機薄膜製造工程とは異なる ESD (Electro Spray Deposition) 法の可能性を研究したものであり、きわめて興味深い。既存の手法と比べて優位性、安定性、コスト面での比較などを今後の研究期間に追及して頂きたい。

【テーマ 1 の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員 A】 GaN など窒化物半導体の急速な発展を見ていると、研究開発は、困難があってもそれを乗り越えれば本質的に優れたものである事が重要に思われる。n-TiO₂/p-Gu₂O 接合が本質的に太陽電池として優れているのか、GaN 系ショットキー型発光素子が、本質的に高効率なものなのか、もう一度良く考えて見る事が必要のような気がする。

【評価委員 B】 有機・無機両材料にわたった幅広い視点から研究を進めている点が評価される。プロジェクトの最終評価では、異なった材料・デバイスを総括して将来のエコ変換デバイスを展望することができれば良い

と考えられる。

【評価委員C】課題 1.1 を除き、エコよりも新素材開発に中心があるような感もあるが、いずれにしても、先端的な素材開発が今後とも重要であり、コスト・性能面について、後半の研究期間により一層進展し、関連業界へ大きな波及効果を与えることを期待したい。

<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>

小課題	1. 目的・必要性	2. 実施状況	3. 成果
2：ナノレベル制御による高効率熱電変換素子の開発	9	7	6

【小課題2へのコメント】

【評価委員A】熱発電はずいぶん古いテーマであるが、最近の再生可能エネルギーの観点から見直されている。Aurivillius 相 Bi-V-O とする新しい材料に注目しているのは良いが、タイトルにある「ナノレベル制御」がどこで生かされているかいまい不明である。「ナノ・・・」とすれば何でも新しい特性や特性改善ができるような印象を与えるが、ここでは「量子ドット化、ナノワイアー化、ナノ薄膜化」でどうしてゼーベック係数が大きくなるのが期待出来るかも知りたい所である

【評価委員B】低レベル熱エネルギーの回収は社会的にも大きな意義のある研究課題であるが、世の中の現状では本格的な実用化に至っていない。次元制御などの新しい概念による効率向上が期待されており、本研究が目指すナノレベル制御も重要な概念と評価される。ゼーベック係数と比抵抗は相反する性能となることが多く、Figure of Merit として評価する必要がある。

【評価委員C】廃熱の有効利用という観点から熱電変換材料は有用である。ナノテクノロジーを活用することにより、本研究では、熱電発電、TPV 発電についていくつかの重要な成果を挙げている。

【テーマ2の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員A】Aurivillius 相 Bi-V-O と In-Se の2つをやっているが、「二兎を追うものは一兎をも得ず」と言う諺もあるので、1つのテーマに絞るべきではないか？これは1.2 など他のテーマに付いても言える事である。

【評価委員B】熱電変換は、現状では飛躍的な進展よりもむしろ地道な基礎研究の積み重ねが要求される研究テーマであり、今後とも着実な研究の進展を期待する。

【評価委員C】この「熱⇄電気」の変換研究グループは他の研究班に比べてやや規模が小さいが、赤外線・近赤外線領域も含めて、「光⇄電気」研究班とも相互協力して可能性を広げていくことが期待される。

<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>

小課題	1. 目的・必要性	2. 実施状況	3. 成果
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	9	7	6
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	7	7	6
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	9	7	6
3.4 中温作動固体酸化物燃料電池電極の微構造制御	7	7	5

【小課題3.1へのコメント】

【評価委員A】目的が明確であり、二段階電解法により一定の成果を得ている。ただ、他のテーマと同様、二段階電解法とチタン・アルミ合金と言う二兎を追っており、どちらが有望なのか不明である。早急な結論は危険であるかも知れないが、現時点での著者の意見を述べるべきであろう。

【評価委員B】コンデンサはパワーエレクトロニクスのエネルギー有効活用を左右する重要な素子であり、研究の発展が期待される。一方、モバイル用途用に小型・低損失化も必要とされており、広い視点から皮膜の特性評価をすることが望まれる。

【評価委員C】自己組織化現象とウェットプロセスの組み合わせにより、複合チタニア酸化膜がその特性が表面の性状などとの関連で詳しく調べられた。

【小課題 3.2 へのコメント】

【評価委員A】引用文献が自分達の論文だけで、この材料が世の中でどのように評価されているのかが分からない。Na が Li より資源的に豊富であることは事実であろうが、その分特性が劣るために、一般には Li イオン電池に代わる材料として注目されていないのであろう。その点をどう克服しようとしているのかが分からない。

【評価委員B】基礎データを着実に積み上げ、イオン伝導度向上のための要素技術を明らかにしている点が評価される。

【評価委員C】本研究では、イオン伝導性ガラス・セラミック材料の開発が行われた。そして、N5 型結晶化ガラスの Na⁺ 伝導性に及ぼす、珪素や希土類の置換効果、結晶化温度、微細構造などの影響がていねいに調べられている。

【小課題 3.3 へのコメント】

【評価委員A】目的ははっきりしているが、残念ながら固体物理、半導体に対する知識が不足しているためか、半導体の専門家から見ると、絶縁膜に対する評価が適切に行われているとは言えない。例えば、半導体を専門とする者は「半導体性」と言うような言葉は使わない。不純物添加によって「バンドギャップが減少する」などと言う表現も、縮退によってバンドテーリングが起こる場合以外は使わない。「酸化チタンに窒素あるいは炭素をドーピングする事で、バンドギャップが 3.2eV から 2.2eV、2.9eV になる」と言うのは、「そういうエネルギー準位が出来る」と言う事で、バンドギャップそのものが減少している訳ではないであろう。固体物理あるいは半導体の専門家と共同研究する事をお勧めする。

【評価委員B】課題を明確にし、深く掘り下げた研究であり、学術的価値のみならず実用化に向けても重要な基礎データを提供するものと高く評価できる。

【評価委員C】高い特性を持つ蓄電デバイスとして、ニオブ・アノード酸化皮膜により高い比誘電率が実現されている。生成時の光遮断により半導体特性が変化するという興味深い結果も得られている。

【小課題 3.4 へのコメント】

【評価委員A】「固体燃料電池の、作動温度の低温化に伴う電極性能の低下を抑制」することを目的として研究しているようであるが、その指針が得られたようには見えない。データは色々得られているが、その結果、低温でも高い電極性能が得られる方法が分かったとは言えない。

【評価委員B】基礎データを着実に積み上げている点が評価される。今後組成及び結晶構造との関連が明らかになれば、研究の価値が大きく高まるものと期待される。

【評価委員C】燃料電池の動作温度を中温（500～700℃）とすることができると、周辺の素材のコストを下げることができる。本研究では、ペロブスカイト型複合酸化物を用いて空気極の特性を調べた。

【テーマ 3 の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員A】化学を手段として使っているが、最終的にはエネルギーを電気エネルギーとして蓄積したり、取り出したりする必要があるため、当然電気の知識も必要だし、使用している材料が固体であり、半導体であったりするので、固体物理や半導体の知識も必要である。折角のプロジェクトで半導体の専門家も入っているから、もっと協力して半導体や固体物理の知識を入れた研究をした方が効率的であろう。

【評価委員B】テーマとして纏まりが付けやすく、プロジェクトの最終段階に向けて、個別の研究の要素技術を全体としてまとめたシステムとして総括できれば理想的である。

【評価委員C】この研究班の主要テーマは蓄電池関連のものであるが、25年度に導入される、ONC 分析装置が加わるので、この装置機能のフル活用による一層の発展を期待したい。

＜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＞

小課題	1. 目的・必要性	2. 実施状況	3. 成果
4.1：界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製	9	7	7
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	9	7	7
4.3：基板界面におけるナノ構造の解析	8	8	8

【小課題 4.1 へのコメント】

【評価委員A】まとめの所だけに「Ar イオン照射により、金属薄膜の導電性が 1 桁ほど高くなった」と書かれているが、データが示されて居らず、理由も述べられていないのはどうしてであろう。興味深い結果なのに、

追求する実験や考察がなされていないのは残念である。

【評価委員B】高分子フィルムへの密着性改善のためにコロナ処理やプラズマ処理を行う例は多いが、良く定義されたイオンビームによって生分解性ポリマーの欠点を補う点で独創性が高い。蒸着膜と組み合わせる応用であれば、真空プロセスを導入することによるコスト的課題も自ずと少ないと考えられ、今後の大型化・実用化が期待される。

【評価委員C】イオンビーム照射により PGA ポリエステルの表面上に金属イオンを蒸着させることが可能なことが示され、その結果の素材の特性についても調べた。このような手法がエコマテリアル創生に有用である可能性が大きく、今後の進展に期待したい。

【小課題 4.2 へのコメント】

【評価委員A】He イオン照射では加速電圧 1keV の時、表面が一番平坦になっているが(Fig. 2)、Ar イオン照射ではどうなるのであろう。Fig. 4 では加速電圧 1keV の Ar イオン照射の時、Ti 薄膜の付着力がイオン照射なしの場合より低くなっている。加速電圧 5keV の Ar イオン照射では一番付着力が強くなっているのであるから、その違いの理由を AFM 観察で明確にすべきではなかったか？IBM 法では Ti 自身が加速されて表面に到達するので、付着力に対する表面改質の効果を見るのであれば、真空蒸着等のもっとソフトな薄膜形成法で比較した方が良かったのではないか？Introduction(序論)に引用文献が 1 つもないのは、報告書としておかしい。

【評価委員B】昨今のエレクトロニクスでは基板のフレキシブル化、薄型化、その表面に形成する銅薄膜パターンの微細化などが強く要求されており、このような時代の流れに即した研究と評価できる。今後は吸湿性、熱膨張など、工業的にも重視されている物性が明らかになると有意義である。

【評価委員C】課題 4.1 と同様のイオンビーム照射と薄膜創生技術を組み合わせて、エコマテリアルで構成される薄膜素材の開発を行っている。ポリマーアロイ化により引っ張り強度を向上させるなどの成果を確認している。また、生分解性樹脂として終末処理についても良好であることが示された。

【小課題 4.3 へのコメント】

【評価委員A】このテーマは、他の人のサンプルの TEM 観察をするというものであるから、目的も必要性も実施状況もはっきりしている。研究と言うよりも技術者として他の人の研究を支援する立場だから、自らの研究成果を云々する状況にはないように思う。ただ、外部の業者に頼んだのでは得られないような写真や解釈を、サンプル提供者と良く協力して、引き出す事が重要であろう。

【評価委員B】近年、電子顕微鏡の収差補正技術の向上や試料作製技術の向上が、ナノ材料の開発に対する大きな推進力となっており、このような基礎分析技術を開拓することは、組織としての研究力向上に大きく役立つものである。今回の発表にはなかったが、微細領域の質量分析技術なども併せ、本プロジェクトの推進に重要な役割を果たすものと期待される。

【評価委員C】本研究は他の課題とは異なり、各研究班が創生していく素材の特性を調べるために重要である透過型電子顕微鏡 (TEM) による表面分析の手法や、試料作成について調べていくものである。他の研究班と緊密な交流を行いながら、より精度の高い測定手法を開発して頂きたい。

【テーマ 4 の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員A】4.1 と 4.2 のテーマは目的も方法もほとんど同じであるから、もう少し棲み分けをする事が必要であろう。例えば、小課題 4.1 ではコメントにも書いたように、担当者が電気系であるから、金属膜の導電性が Ar イオン照射によってどうして高くなったかを明らかにし、小課題 4.2 では PLA の分解挙動をより明確にする、等の役割分担と互いの情報交換、協力が必要であろう。

【評価委員B】本テーマの内容は「基板界面」の枠にとらわれず、材料・デバイス全体として有意義な研究であり、テーマの名称として苦慮されたものと拝察されるが、真空を用いたプロセス・分析技術、あるいは真空を用いた表面技術など、新しい視点での発展性があり、今後の研究の進展が期待される。

【評価委員C】今までの工学院大学におけるナノテクノロジー技術や表面構造の創生技術に基づき、他の 3 つの研究班とかかわりを持ちながら研究を進展させて頂きたい。既存装置とともに新規に導入されたナノサーチ顕微鏡の活用も重要であろう。

別紙7
最終報告外部評価結果

2015年度エネルギー変換エコマテリアルセンター(ECEC)

最終報告外部評価結果

A:3、B:2、C:1、D:0 とし、合計点を表記した。(満点は 12 点)

<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>

小課題	1.目的・必要性	2.実施状況	3.成果
1.1: エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成(I)	11	11	9
1.2: エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成(II)	10	11	9
1.3: 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	10	10	9
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	11	7	7

【小課題 1.1 へのコメント】

【評価委員A】研究目的は明確であるが、その必要性が高いかどうかには疑問がある。なぜなら、太陽電池は既に成熟した産業になっており、実用セルで変換効率が 15%か 16%とかと云うところで競争している。

分子プリカーサー法による Cu_2O の膜質を改善し、変換効率 $1.2 \times 10^{-3}\%$ を得た事は評価に値するが、これを現在実用化されている太陽電池のレベルにまで改善出来るのかどうかの見通しを示して欲しかった。

難しいとすれば何が問題なのか？ Cu_2O という材料そのものが適さないのか、分子プリカーサー法と言う成膜方法が問題なのか、真空蒸着法などで作った Cu_2O と比較が必要であろう

【評価委員B】材料として埋蔵量が豊富であり、環境負荷の少ないものを選定し、製造プロセスも環境負荷が少ない点は有用な研究課題と判断されます。また、研究成果としては、溶液プロセスのみで pn 接合を形成でき、デバイスの効率を大幅に向上できる点が見出されており、有意義な研究と評価されます。最終的な研究のまとめとして、今回のプロジェクトの範囲内では実用に供するエネルギー変換効率が得られていないので、これが材料本来の性質由来のものなのか、製造プロセス上の課題として今後の研究にゆだねられるべきものなのか、もし材料自体の限界とすると、いわゆる太陽電池以外の応用あるいは利点、あるいは材料ではなくプロセス開発としての意義を強調するなど、総括に考察と工夫を加える必要があります。

【評価委員C】酸化物薄膜の太陽電池を本研究班独自の分子プレカーサー法で開発を進めている。代表者が多忙であるにも関わらず一定の成果をあげているのは評価できる。

【評価委員D】分子プレカーサー法により Cu_2O 薄膜を形成し、それを用いた太陽電池の特性を詳細に調べ、太陽電池への応用の可能性を示している。研究活動は活発に行われており、研究成果の発表、論文投稿も十分に行われている。今後、高効率化を目指してさらなる研究の進展が望まれる。

【小課題 1.2 へのコメント】

【評価委員 A】研究目的と必要性については、小課題 1.1 へのコメントへのコメントと同じである。

充電が可能な太陽電池の動作原理が、報告を聞いても、報告書を読んでも良く分からなかった。通常の太陽電池と Li イオン電池を組み合わせたものと比較して、どのような利点と欠点があるのか、もう少し説明が欲しかった。

【評価委員B】小課題 1.1 と同様の評価が当てはまりますが、光による充電が可能となるならば、変換効率を競うも

のとしてではなく、新しい概念・原理を示すものとして学術的に有意義なものと考えられ、今後の発展が期待されます。なお、変換効率に関しては、色素吸着などの工夫が今後必要になると考えられますが、半透明太陽電池としての可能性も考えられます。

【評価委員C】こちらも 1.1 と同様のプロジェクトである。変換効率は向上しているが、エコプロセスであることの明確な評価を明示してもらいたい。

【評価委員D】分子プレカーサー法により TiO₂ 薄膜を形成し、これを用いて充電可能な太陽電池を作製し、本手法の有効性を示している。最終年度に本課題が加わっているが、それ以前は小課題 1.1 内のテーマとして同じグループで活動しており、成果も重複しているので、小課題 1.1 の一部と考えて評価を行った。

【小課題 1.3 へのコメント】

【評価委員A】報告書 3.2、MIS 構造の発光特性によると、750mW の入力で 100μW の光出力しか得られていない。2.2 によると 86 万セルを集積する事になるので、ディスプレイでは 64kW の入力が必要になる。

いずれにしても効率の悪い MIS 型 GaN LED で『高効率集積化発光素子』を作る事は不可能である。最終報告書の図 4、5、6 は中間報告の図 2、3、5 と同じで研究の進展も見られない。

【評価委員B】エンジニアリングの観点からも研究の着眼点が独創的であり、十分な考察をもって研究に着手していることがうかがわれる。ディスプレイ自体の開発は大学では荷が重いと考えられるが、デバイスの低欠陥化に有効な手法を見出しており、独自の透明電極の開発など、基礎研究として着実な成果が上がっているものと評価される。大型ディスプレイへの応用などには適さない可能性はあるが、今後どのような応用分野に展開が期待されるのか、研究を総括するにあたっての将来展望を明確にすることが重要である。

【評価委員C】GaN 系素材による新たな集積化 LED について多面的な観点から研究が進められている。実用化へ向けて更に検討を深化して頂きたい。

【評価委員D】マイクロ・フラットパネルディスプレイへの応用の観点から 窒化ガリウム系材料を用いた集積化 LED 構造の検討を行っている。研究活動は活発に行われており、成果も十分に出ている。透明電極の成膜に分子プレカーサー法を用いるなど、小課題 1.1 との連携も行われている。

【小課題 1.4 へのコメント】

【評価委員A】Needle - Electro Spray Deposition (N-ESD) 法を有機 EL 薄膜や有機薄膜太陽電池の作成に応用したのはユニークで評価出来る。後半では太陽電池特性も測定しており、mA オーダーの短絡電流を得ているのは大きい成果である。唯、開放電圧が 40mV と通常の太陽電池に比べて一桁以上低いのが気に掛かる。

1.1、1.2 の小課題でも言える事であるが、同じような成膜方法にスクリーン印刷法があるので、スクリーン印刷法で作られた太陽電池と特性を比較して欲しかった。

【評価委員B】製膜手法が簡易かつ独創的であり、従来法での取り扱いが困難であった材料を製膜できる点で、研究の着眼点を評価することができる。本研究では新規なニードル構造を開発した点、特異な膜構造を制御できることを明らかにした点など、基礎研究としての成果が上がっているものと評価される。デバイス特性に関しては今後の課題ではあるが、膜構造と変換効率の関係を解明するなど、基礎研究のための手法としても今後の進展が期待される。手法としては工学的ポテンシャルが高いものと期待され、溶液のみならず、微粒子分散液への対応が可能かなど、今後の研究テーマとしては興味が尽きない。

【評価委員C】特になし

【評価委員D】エレクトロスプレー堆積法について、基礎的な成膜条件と有機 EL、有機薄膜太陽電池への応用について検討している。興味深い成膜法であり、今後の発展が期待される。

論文投稿、発表などを多数行っていくことが望まれる。

【テーマ1の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員A】小課題 1.2;「充電が可能な太陽電池」と小課題 1.4;「N-ESD 法を有機 EL 薄膜や有機薄膜太陽電池の作成」は新しいアイデアの可能性を検討している点で評価出来る。

小課題 1.1;「分子プレカーサー法による Cu₂O 太陽電池」と小課題 1.3;「MIS 型 GaN LED」は従来の研究であり、進展が期待出来ないテーマであり、可能性は低くても、もっと夢のあるテーマを探すべきであろう。

【評価委員B】太陽電池、発光素子などは、世の中では効率と価格競争が激しい分野であり、数値的な成果を狙うのは得策では無いと考えられるが、本プロジェクトでは材料やプロセス技術として独創性の高い研究を行っている点が評価できる。特に分子プレカーサーとエレクトロスプレイを組み合わせて、電極も含めた全ウェットプロセスによる素子作製が可能になれば、工学的意義も高いものと期待される。

【評価委員C】前プロジェクトの薄膜技術の成果が引き継がれて今回のテーマの中で活用されている。

今後の実用面も含めた展開を期待したい。

【評価委員D】酸化膜薄膜太陽電池と集積化 LED に関して活発な研究が行われており、成果も十分に出ている。小テーマ間の連携も行われている。

<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>

小課題	1.目的・必要性	2.実施状況	3.成果
2:ナノレベル制御による高効率熱電変換素子の開発	11	11	10

【小課題 2 へのコメント】

【評価委員A】熱発電はずいぶん古いテーマであるが、最近の再生可能エネルギーの観点から見直されているので、それなりに時機を得た課題であろう。

Bi の細線化 (100 μ m 以下) で Seebeck 係数が bulk の値より大きくなるという面白い結果を得ているにも関わらず、理論予測の nano order ではないので『詳細は不明である』として、それ以上の追求をしていないのは残念である。新しい現象であれば、実験の間違いなのか、新しい物理現象の発現なのか、明らかにすべきであろう。

【評価委員B】数多くの実験を着実に積み重ね、基礎データを積み重ねており、基礎研究として有益な進展があったものと評価されます。また、100 nm 以下の細線化でゼーベック係数が増大している点は有意義な発見であり、その現象の解明のために今後さらなる研究を重ねる価値があると考えられます。ZT 値としては実用化にはあと一桁程度の改善が望まれるところですが、環境負荷の少ない材料で成果が得られている点は注目に値します。また、本研究で得られた知見が、従来から報告されている性能の高い材料に活用できるのであれば、工業的にも有益と評価されます。報告書の Fig. 3 の縦軸の単位を修正してください。

【評価委員C】ナノワイヤ素材による熱電変換材料の開発であるが、より詳細で具体的な検討が望まれる。

【評価委員D】熱電変換材料についてはナノワイヤ化によって性能が向上すること、層状酸化物熱電材料については元素置換や冷却条件の変更等で性能が向上することを明らかにしている。精力的に研究が行われ、論文発表も十分に行われている。今後は、廃熱活用システム等への応用に向けてさらに研究を進展させることが望まれる。

【テーマ2の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員A】中間報告では層状酸化物熱電材料と In-Se 熱光起電力発電材料の 2 つをやっていて、「どちらか

に集中すべきだ」とコメントした。

今回更に「Bi の細線化」と言う新しいテーマが加わった。どれが一番将来性があるのかを見極めてテーマを絞り、それをもっと深く掘り下げるべきではないか？

【評価委員B】大学の基礎研究としては、十分な成果が上がったものと評価されます。細線化の技術に汎用性があり、実用的にも見合うものなのか、特に近年注目されている有機材料にも適用できるのか、また、実用化にあたっての課題は何なのかを明確にすることで、今後の研究の展開が期待されます。

【評価委員C】テーマ2はこの1件だけであり、他のテーマとの融合や、新しい研究班の追加も望ましい。

【評価委員D】熱電変換材料についてはナノワイヤ化によって性能が向上すること、層状酸化物熱電材料については元素置換や冷却条件の変更等で性能が向上することを明らかにしている。精力的に研究が行われ、論文発表も十分に行われている。今後は、廃熱活用システム等への応用に向けてさらに研究を進展させることが望まれる。

<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>

小課題	1.目的・必要性	2.実施状況	3.成果
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	11	11	8
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	10	10	10
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	11	10	8
3.4 中温作動固体酸化物燃料電池電極の微構造制御	8	9	7

【小課題 3.1 へのコメント】

【評価委員A】報告書ではプロジェクトの前半と後半が分けて書かれており、項目もボードになっていて読み易い。唯、『有益な基礎データを蓄積する事が出来た』だけで、『高容量の次世代コンデンサーの開発が出来た』と言えない所が残念である。

【評価委員B】旧来より高誘電率と高絶縁性を両立させることは困難であり、一見単純に見えるが挑戦的な研究課題である。本研究では、ナノポア構造の利用、合金の利用、陽極酸化条件の見直しなどでチャレンジしており、最終的には今後の可能性を見出している点は評価に値する。蓄電キャパシタも、二次電池代替を目指したものや、短時間の急速充電を補うものなど、さまざまなタイプが想定され、現在の評価方法が妥当なものか、あるいは現在の評価方法や特性がどのような用途を想定しているのかを明らかにすることが望まれる。

【評価委員C】チタンを基材とした高特性なコンデンサ開発に向けて、基礎的なデータが蓄積されている。

【評価委員D】プロジェクト前半の二段階電解による複合チタニア酸化膜の作製については、一定の成果が得られている。しかし、後半の蓄電特性については、再アノード酸化の効果は得られているが、皮膜の抵抗と放電時間は十分ではなく、目的として挙げられている皮膜の微細構造と蓄電特性の関係も明確ではない。今後の研究の進展に期待したい。

【小課題 3.2 へのコメント】

【評価委員A】図 1～10 は中間報告と全く同じで、増加しているのは図 11 のみである。即ち、後半の 3 年間はほと

んど研究していなかった事になる。

引用文献は他人のものが 3 件増えたが、「実用化に当たってはさまざまな問題が残されている」とだけ書いてあって、本研究との関係は不明である。

【評価委員B】固体電解質に関して基礎的研究を系統的に実施しており、着実な基盤データが得られたものと評価される。様々なパラメータを変えて研究を行っているので、最終的な総括として、これらをいかに操作することでどのような特性が得られるのか、さらに実際に要求されるイオン伝導度に対してどこまで実現することができるかを包括的にまとめ、今後の発展に向けての見通しを明らかにすることが重要となる。

【評価委員C】新規固体電解質の開発に向けて多方向の研究が実施されているが、全体の方向性や成果のポイントがわかりやすく、報文において、適切なまとめを記述して頂かないとなかなか把握しづらいものがある。

【評価委員D】N5 型結晶化ガラスの Na^+ 伝導性に関して、構成元素の置換、結晶化熱処理条件、電荷キャリアの置換などの影響を詳細に調べている。研究は精力的に行われ十分な成果が得られており、論文投稿も多数行われている。

【小課題 3.3 へのコメント】

【評価委員A】Al の陽極酸化のメカニズムの解明は学問的には面白いが、緒言にも書かれているように、Ta 酸化膜に比べて比誘電率が低く、実用的にはほとんど Ta コンデンサーが使われているのが実情である。したがって、Al の陽極酸化のメカニズムの解明が、工学的にそれ程意味があるか疑問である。

埋蔵量の豊富な Nb 酸化膜コンデンサーの実用化にもっと力を注ぐべきではなかったか？

【評価委員B】目的、手法、論点が整然と整っており、優れた基盤的研究として高く評価できます。工業的にも有益な基礎情報が得られており、完成度の高い研究と考えられます。光照射による特異な効果は、その基礎過程と応用的意義を究明するためにも今後の発展が期待されます。また、本研究で得られた知見を、現在の電解コンデンサーの改良にどのように活用できるのかについて提言があれば、産業界に対しても有益と期待されます。

【評価委員C】特になし

【評価委員D】ニオブアノード酸化皮膜の生成条件が誘電特性に与える影響を詳細に調べており、多くの成果が得られている。また、アルミニウムのアノード酸化皮膜についても、生成条件による膜質の違いを明らかにしているが、今後は、さらに誘電特性に及ぼす影響についての成果を期待したい。

【小課題 3.4 へのコメント】

【評価委員A】報告書の p53 右上から 2 行目「…酸素の物質移動フラックスが電極細孔内での…」では、主語が 2 つあって意味不明。その上この頁で段落が終わっているはずなのに、次ページでは段落途中から始まっており、①の段落がないのに、②の段落が出て来る、等、本報告書の内容を理解するのは難しい。

【評価委員B】相分離を利用した微細構造制御は斬新な手法であり、銀粒子を添加する新たな方法をも開拓している点が評価されます。従来の電極に比較した本研究の成果の達成度、特に作動温度の低温化がどの程度可能になるのかが研究目標と結論で数値的に明確になると、今後の展望のために有用と考えられます。

【評価委員C】高温でない状態で動作する燃料電池開発を目指した基礎研究であり、将来の開発に対して重要であるが、今後の展開に期待したい。

【評価委員D】固体酸化物燃料電池の作動温度の低温化に伴う電極性能の低下の抑制および性能向上について、一定の成果が得られている。論文投稿等、成果の発表をさらに進めることが望ましい。

【テーマ3の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員A】コンデンサーは成熟した製品で、応用物理学会などでも最近はあまり研究発表が見られないが、まだまだこんなに研究することがあるとは驚きである。

Cu₂O 太陽電池や MIS 型 GaN LED のように、時代遅れの研究テーマでないことを願うのみである。

【評価委員B】本テーマの内容は、いずれも何らかの形ですでに実用化されているか、あるいは実用化に近いものが多く、技術的・社会的インパクトが大きい反面、明確な数値的目標が意識される局面があります。必ずしも数値的な競争を研究目的にする必要はありませんが、現状を十分に把握した上で研究目標を明確にし、現状に対してどのような貢献が期待されるのか、あるいは学術的に何が求められているのかを強調することが今後の発展に有意義と考えられます。

【評価委員C】活発な研究が展開されていることは理解できるが、個々の研究報告自体がかなり多方面にわたり、プロジェクト全体としての方向性がもっと明確に出てくるのが望ましい。

【評価委員D】化学⇔電気 のエネルギー変換デバイスに関する基礎研究を様々な観点から行っており、一定の成果が得られている。今後はさらに応用に向けた研究の進展が期待される。またテーマ間の連携を進めることが望ましい。

<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>

小課題	1.目的・必要性	2.実施状況	3.成果
4.1: 界面技術を用いたエコマテリアルデバイスの創製	11	11	11
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	11	11	10
4.3: 基板界面におけるナノ構造の解析	12	12	9

【小課題 4.1 へのコメント】

【評価委員A】Ti 蒸着膜が厚くなる程、Cu/Ti 蒸着膜の導電率が低くなるのは、Ti 蒸着時に輻射熱で PGA 基板の温度が上昇し、PGA が分解する為ではないかとの事であるが、真空蒸着時の基板温度を直接測定する事は出来ないのだろうか？ 4.3 には基板温度を-80℃に冷却したサンプルの話が出て来るが、4.1 では基板温度依存性が述べられていないのはどうしてであろう。

中間報告では 4.5MS/m だった Cu 蒸着膜の導電率が、最終報告では 25 MS/m に上昇した理由も書かれていないように思う。

【評価委員B】これまで生分解性高分子は多々注目されてきたが、その物性が不十分であり実用化が困難であった。これに対して高分子材料自体を改良する試みは多くあったが、本研究ではイオン照射による表面改質で性能改善を行っており、従来にない試みとして評価される。また、イオン照射による炭化は、材料への損傷として扱われてきたが、本研究ではこれを有効に活用している点で独創的である。これを用いて得られる銅薄膜の特性も詳細に検討しており、応用開発の段階に移行できる可能性を秘めているものと評価できる。

最終報告書の図 10 の軸にラベルをつけてください。

【評価委員C】前プロジェクトの薄膜、界面技術の発展としてエコマテリアルでの基盤開発が研究されイオンビーム照射により高い電導性を実現している。

【評価委員D】生分解性プラスチックである PGA 基板上に蒸着した銅薄膜の付着特性、電気特性について、イオンビームによる表面処理、Ti 薄膜の挿入等の影響を詳細に調べている。研究は精力的に行われ、学会発表等も

活発におこなわれている。今後は、テーマ1～3のエネルギー変換デバイスとの連携を行うことが望ましい。

【小課題 4.2 へのコメント】

【評価委員A】実験も大変細かに行われ、報告書も丁寧に書かれている。

耐熱性や靱性に問題のある PLA に、耐衝撃性と延性に勝れた PBS を混ぜて機械的特性改善を行っているが、出来れば、4.1 のプロジェクトで対象とされている PGA との比較についても述べて欲しかった。

【評価委員B】生分解性高分子に対して、高分子材料科学の観点からアプローチをするものであり、物理・表面科学的アプローチをとる小課題 4.1 との相乗効果が期待され、プロジェクト全体の基盤が広がる点でも有意義な研究と評価される。多くの実験データを積み重ねているものと評価できるが、SC 結晶の強度特性、ポリマーアロイの表面物性(表面エネルギー・接触角など)と剥離強度の関係など、研究の継続が望まれる項目も多数あり、今後の進展が期待される。

【評価委員C】これも、エコマテリアルによる回路基板である。製造後の基盤の廃棄などについても検討されているようであり、実用化後の全体像が明示されるとよりわかりやすい。

【評価委員D】生分解性プラスチックへのアニーリング処理、ポリマーアロイ化、SC 結晶導入などの効果を調べ、強度の向上に寄与することを明らかにしている。また、イオンビーム照射による薄膜の付着性を評価している。小課題 4.1 との関連が深く、連携が行われている。今後は、テーマ1～3のエネルギー変換デバイスとの連携を行うことが望ましい。

【小課題 4.3 へのコメント】

【評価委員A】電子顕微鏡と言う確立された装置で、電子線トモグラフィと言う新システムを開発した事、SEM による高精度三次元形状測定を可能にしたことは、高く評価出来る。

【評価委員B】本課題の追及する測定技術は、課題4内のみならず、本プロジェクト全体の推進に極めて重要な意義を持ち、材料の微細 3 次元構造の解明に独自の技術を持つことは、本プロジェクトにとって大きなアドバンテージになるものと評価される。微細 3 次元構造を損傷せずに試料作製する技術が現時点での最大の課題となる。また、例えば小課題 1.4 などの有機材料の評価に対して、照射ダメージの見積もりを行うことも必要となる。元素分析との組み合わせなど、幅広い応用と発展が期待され、今後とも重要な技術になるものと期待される。

【評価委員C】テーマ全体の基盤となる測定技術に対する報告であり、高精度 3 次元計測法が開発され利用されるようになったことは評価に値する。

【評価委員D】テーマ4の各課題に対して、有力な3次元ナノ構造解析手法を提供している。本小課題はECECプロジェクトに直接関係する内容ではなく、他の課題とは位置付けが異なっているが、ナノ構造解析手法としては汎用性、有用性が高く、大変優れている。テーマ1～3との連携が行われることが望ましい。

【テーマ4の総合所見および今後に対する提言】

【評価委員A】4.3 の TEM による観察では、生分解プラスチック上の Cu/Ti の蒸着において、基板温度を水冷により 8℃、更に何かの工夫により-80℃に冷却したサンプルの話が出て来るのに、4.1 には基板温度依存性の項目が見当たらないのはどうしてでしょう。

また、4.3 では TiO₂(500nm)/Ti/C/PGA などの写真があるのに、4.1 では触れられていないのは、別の目的に作製した試料だった為でしょうか？

【評価委員B】本課題は「基板」のみとして考えると優先度が低い印象を与えるが、基板の選択は最終的にどのような局面でどのように応用するかといった、デバイス形態の根幹と密接に係る点で基盤的役割を担っている。本課

題の成果を踏まえて、本プロジェクトが最終的に目指すデバイスのロードマップが提案できるならば、研究全体の今後の発展につながるものと期待される。

【評価委員C】エコマテリアルからの電子回路基盤に関する開発がテーマとしてまとまって研究されていることがわかるが、異なる方面への発展もプロジェクト全体としては期待したい。

【評価委員D】テーマ4の3つの小課題は互いに連携が行われており、多くの成果が得られているが、本プロジェクト全体のテーマである「エネルギー形態相互変換マテリアル」との関連が現時点ではあまり明確ではない。今後は、テーマ1～3との連携が行われることが望ましい。

別紙8
ECEC シンポジウム開催記録

The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special)
Kogakuin University Hachioji Campus
ECEC symposium

日 時： 平成 24 年 10 月 30 日 (火) 13 時 00 分～18 時 00 分
場 所： 八王子校舎 1 号館 (Kogakuin 125th Memorial Education Centre) 01W-213
参加人数： 70 名

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

- ECEC1-1: Yoshitaka Nakano (Chubu University and JST-ALCA) (**invited**):
“Correlation between Deep-Level Defects and Carrier Trapping in AlGaN/GaN Hetero-Structures”.
- ECEC1-2: Masatomo Sumiya (National Institute for Materials Science) (**invited**):
“Potential of III-V Nitride Films for the Application to Photovoltaic Device”.
- ECEC1-3: Tohru Honda (Kogakuin University):
“Fabrication of GaN-based Schottky-type Light-emitting Diodes for Integrated RGB Pixels”.
- ECEC1-4: A. Uedono (University of Tsukuba) (**invited**):
“Defect Characterization of InGaN Alloys Probed Using a Monoenergetic Positron Beam”.

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

- ECEC2-1: Katsuyuki Mukougawa (Tokyo Medical and Dental University):
“Properties of Surface Electric Field Due to Hydroxyapatite Electret and Its Application”.
- ECEC2-2: H. Koizumi (Kogakuin University):
“Application of Electrical Polarization on Dental Glass-ceramics”.
- ECEC2-3: H. Nagai (Kogakuin University):
“Formation Mechanism of the p-type Cu₂O Thin Film via an EDTA Complex of Cu(II)”.
- ECEC2-4: Daniel S. Likus (Kogakuin University):
“Photoelectrochemical Property of Vis-responsive Ag-NP/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated Using Molecular Precursor Method”.

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

- ECEC3-1: Naoki Takano (Kogakuin University):

- “Initial Crystal Growth Stage of In-Se by Vapor Transport Method”.
- ECEC3-2: Takuma Kurishima (Kogakuin University):
“Synthesis and Thermoelectric Properties of Tungsten Silicide”.
- ECEC3-3: Masafumi Iida (Kogakuin University):
“Degradation Behavior of a Biodegradable Resin That Formed the Carbonization Layer on the Surface”.
- ECEC3-4: Tetsuo Sakamoto (Kogakuin University):
“Development of a Novel Fabrication Method for Organic Thin Films by Using Electro-Spray Deposition”.
- ECEC3-5: Hidetaka Asoh (Kogakuin University):
“Sub-100 nm Silicon Nanoholes Formed by Metal-Assisted Chemical Etching”.

別紙9

最終報告会ポスターと小課題のパワーポイント

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)

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(ECEC)
ENERGY CONVERSION ECOMATERIALS CENTER

最終成果報告会

会場

参加費無料/申込不要

日時

※直接会場にお越し下さい

工学院大学
八王子キャンパス
1W-212 教室(総合教育棟)

2016年3月25日
13:00 → 17:00

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

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

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

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

 **工学院大学**
KOGAKUIN UNIVERSITY

工学院大学総合研究所 事務局
〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1
TEL:042-622-9291(直) FAX:042-622-1648

<http://www.kogakuin.ac.jp/>

ホームページに八王子校舎アクセスマップ掲載

※裏面に研究課題一覧を掲載

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）

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 (ECEC)
最終成果報告会

◆日時：2016年3月25日(金) 13:00～17:00 ◆会場：八王子キャンパス 1W-212 教室 (総合教育棟)

テーマ	時間	課題	研究者
-----	----	----	-----

◆司会：大倉利典 教授

	13:00 }	◆開会挨拶 (総合研究所長 鷹野一朗 教授) ◆主旨説明 (ECEC センター長 鷹野一朗 教授)		
	13:10	光⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス		
1	13:10 }	1-1	エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 (I)	佐藤光史 教授
		1-2	エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成 (II)	永井裕己 助教
		1-3	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 教授
		1-4	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 教授
	14:10	熱⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス		
2	14:10 }	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 准教授
	14:25	休 憩		
	14:25 }			
	14:45			

◆司会：坂本哲夫 教授

		化学⇄電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス		
3	14:45 }	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 准教授
		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 教授
		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 教授
		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 教授
	15:45	エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築		
4	15:45 }	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 教授
		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 教授
		4-3	基板界面におけるナノ構造の解析	馬場則男 教授
	16:30	総 合 討 論		
	16:30 }			
	17:00			

工学院大学 総合研究所

(1994年2月設置)

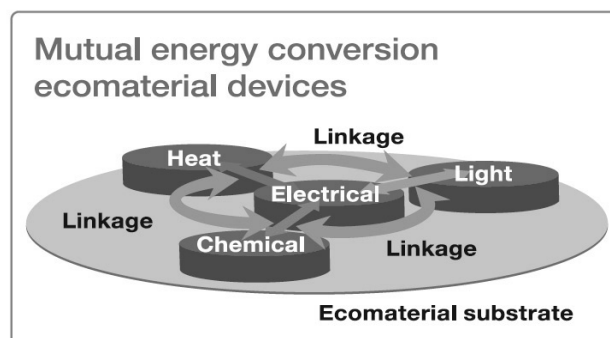
研究部門(理工学研究部門及び総合文化研究部門)
研究センター

- ・エネルギー変換エコマテリアルセンター
(ECEC:私立大学戦略的研究基盤形成支援事業:2011年度～2015年度)
- ・機能表面研究センター
(FMS:私立大学戦略的研究基盤形成支援事業:2013年度～2017年度)
- ・生体分子システム研究センター
(BMSC:私立大学戦略的研究基盤形成支援事業:2014年度～2018年度)

平成23年度 - 平成27年度
文科省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用

Development and application of energy conversion ecomaterials



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

This work is supported in part by a grant of NEXT-Supported Program for Strategic Research Foundation at Private Universities, 2011-2015 (S1101005) from Ministry of Education, Culture, Sport, Science, and Technology, Japan.

○材料開発を主体とした本学研究センターの流れ

アドバンスト・マテリアルス・センター(AMC) 平成9年～
 ナノ表面・界面研究センター(NASIC) 平成17年～
 エネルギー変換エコマテリアルセンター(ECEC)

○研究目的

エコマテリアルは、優れた特性・機能を維持しながら、より少ない環境負荷で製造・使用・リサイクルまたは廃棄できる人に優しい材料と定義される。

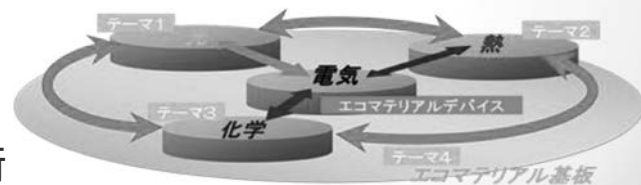
本プロジェクトは、上記材料を基本としエネルギー形態相互変換デバイスの創製を目指す。

テーマ1: 光⇄電気

テーマ2: 熱⇄電気

テーマ3: 化学⇄電気

テーマ4: 基板と界面技術



プロジェクトのイメージ

○メンバー構成

	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
光	先進工学部応用物理学 科・教授	佐藤光史	<1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成(I)	エコプロセス太陽電池による光→電気変換分野への貢献
	先進工学部応用物理学 科・助教	永井裕己	<1-1-1>エコプロセスによる酸化物薄膜太陽電池の形成(II)	新規発光素子デバイスによる電気→光変換の確立
	先進工学部応用物理学 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
	先進工学部応用物理学 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
熱	先進工学部環境化学 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
	先進工学部応用化学 科・准教授	阿相英孝	<3-1>構造規制材料を利用した大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
化学	先進工学部応用化学 科・教授	大倉利典	<3-2>電池構成材料として新規固体電解質(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
	工学院大学・客員研究員	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物薄膜の創製	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
基板界面	工学院大学・客員研究員	長本英俊	<3-4>中温作動固体酸化物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
	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
	先進工学部環境化学 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
	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

研究者: 11⇒12名

PD: 1⇒0名, RA(3⇒4⇒1⇒1), 博士取得者: 4名

○研究拠点と装置・設備

【平成23年度】

- ・フィールドエミッション
オージェマイクロプローブ
- ・試料室付RHEED
(高速電子線回折)測定ユニット
- ・顕微PL装置

【平成24年度】

- ・TEM用CCDカメラ
- ・イオンシンニング装置
- ・エコマテリアルソーラーセル測定装置
- ・レーザーフラッシュ法熱定数測定装置

【平成25年度】

- ・ナノサーチ顕微鏡
- ・酸素・窒素・水素分析装置



13号館 AMC棟

研究成果概要

○論文発表

論文120件、国際会議355件、国内発表537件、特許7件
(延べ件数)

○情報発信

ホームページ作成

平成23年～27年真空展(ビックサイト)でポスター展示

国際会議ISATスペシャルECECセッション 13件

イノベーションジャパンへの出展

○教育面

国内外学会で85名(延べ件数)受賞

関連する博士取得者4名

○中高生への教育活動

教育活動も科学教育センターと連携



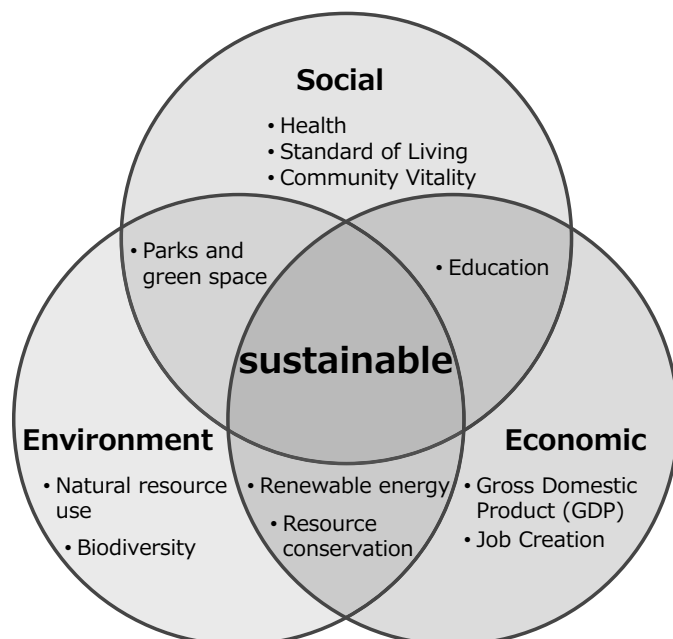
Fabrication of Solar Cell by Metal Oxide Thin-film through Eco-processes

Energy Conversion Ecomaterials Center
1W-212 Kogakuin Univ., 25 Mar, 2016

1-1 Mitsunobu Sato
Coordination Engineering Lab.

lccsato@cc.kogakuin.ac.jp
http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwf1017/index_E.html

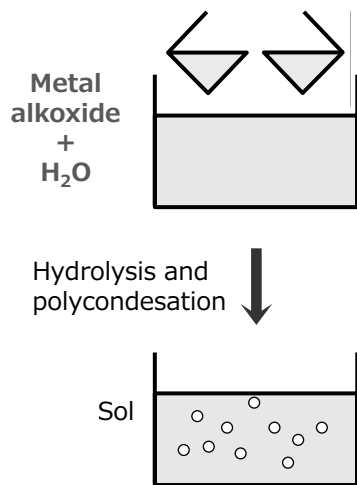
Brundtland Report, 1987



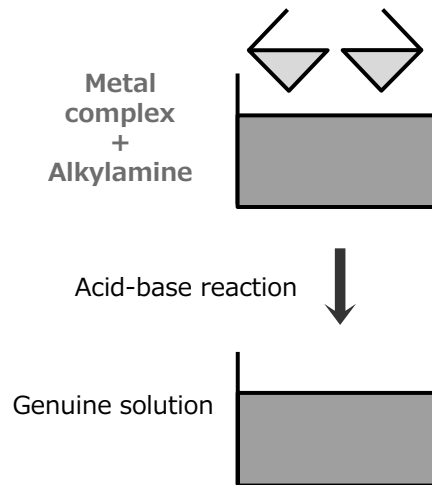
Humanity has the ability to make development sustainable to ensure that it meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.

Molecular Precursor Solutions

Sol-gel method



Molecular Precursor Method (M.P.M)¹⁾



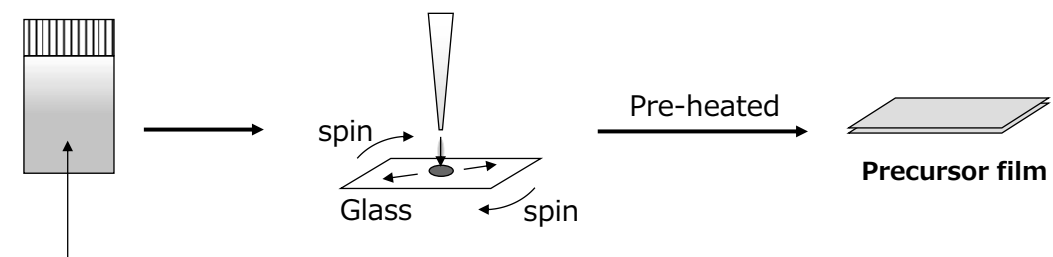
1) H. Nagai and M. Sato, Heat-treatment, Chapter 13, pp. 297-322 (Intech, 2012).

The **molecular precursor method** is based on the design of metal complexes in coating solutions with **excellent stability, homogeneity, miscibility, coatability etc.**, which have many practical advantages.

Coating method

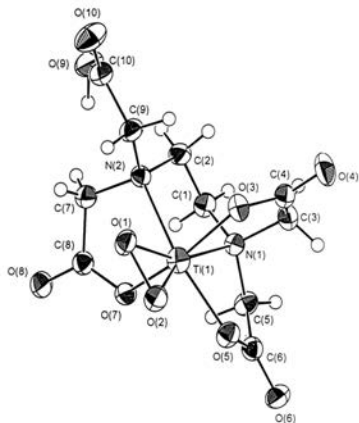
Precursor solution

Spin-coating



Molecular precursor solutions can be used in spin, dip, spray-coating on any material surface to form thin films.

Heat-treatment of metal complex film



Molecular structure of the precursor complex

Heat-treatment for TiO₂ film fabrication

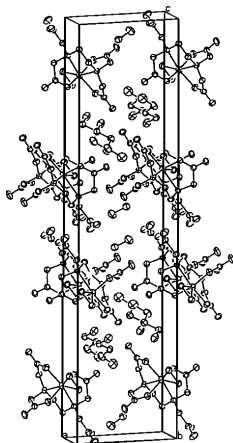


Anatase thin film coated on a quartz glass

This method requires heat-treatment to eliminate the components in organic ligand from metal complexes involved in precursor films and to fabricate thin films of crystallized metal oxides or phosphates. To the best of our knowledge, the crystallite size of the oxide particles in the resultant thin films fabricated by the MPM is **generally smaller** than those prepared by the conventional sol-gel method. The smaller size of the crystallites obtained using the MPM may be related to the nucleation process of the crystallized metal oxides.

Shrinkage models of metal complex film

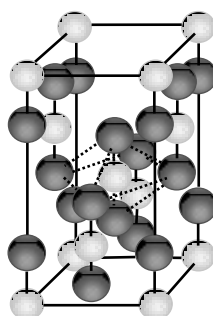
$n = 4, Y = \text{edta}, R = \text{Et}$



2132 Å³/four Ti⁴⁺

Monoclinic

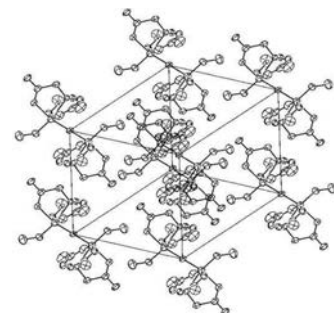
Anatase



136 Å³/four Ti⁴⁺

Tetragonal

$n = 3, Y = \text{nta}, R = \text{Et}$



811 Å³/two Ti⁴⁺

Triclinic

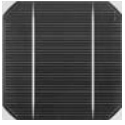
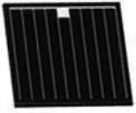
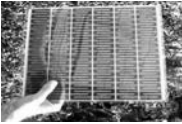


1/16



1/12

Solar Cells

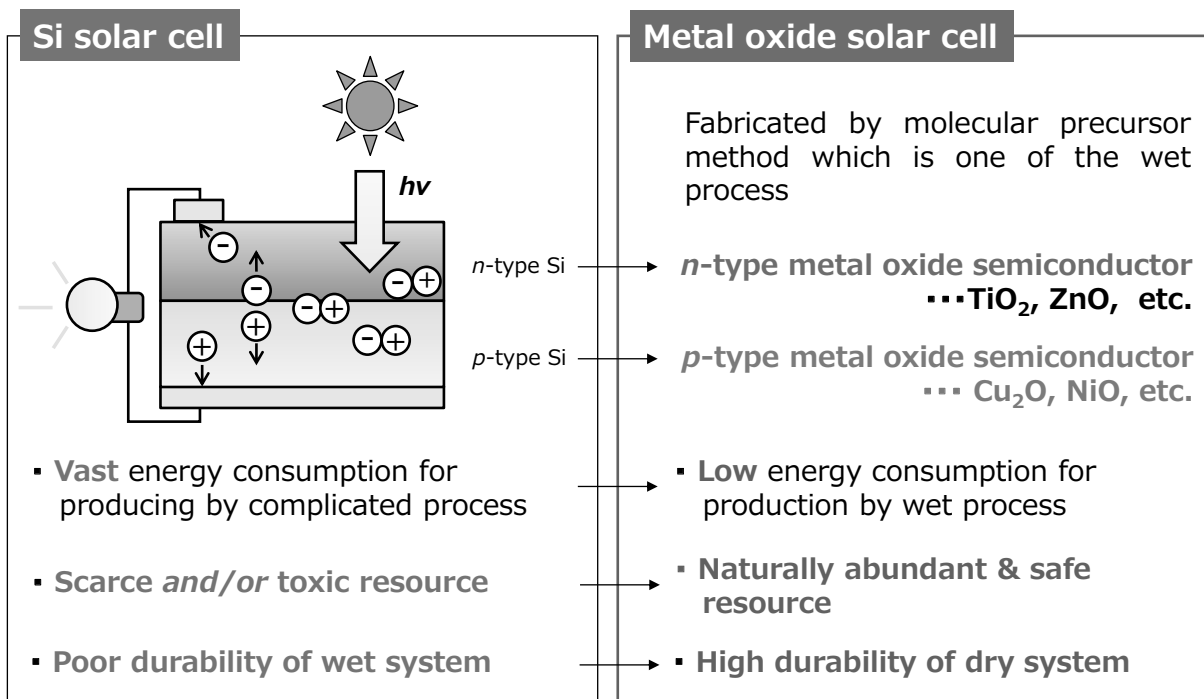
Solar cell	Type	Advantage	Disadvantage
 Silicon²⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Monocrystalline Si • Poly- or multicrystalline Si • Amorphous Si 	Widely Commercialized	<i>Extremely pure resource & energy consumption for production</i>
 Compound³⁾	<ul style="list-style-type: none"> • InGaAs • GaAs • Cu(In, Ga)Se₂ 	High efficiency	<i>Scarce & toxic resource</i>
 Dye-sensitized⁴⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Grätzel cell • Solid-state dye-sensitized • Flexible dye-sensitized 	Low cost	<i>Poor durability</i>

2) www.techon.nikkeibp.co.jp/.../kw090219gin02.JPG

3) www.pv-tech.org/images/uploads/sharp/Sharps35.jpg

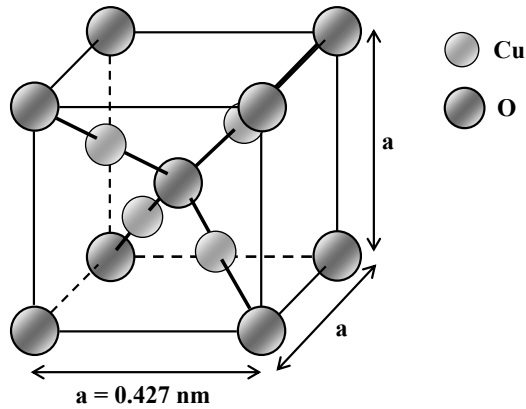
4) www.metaefficient.com/dye_solar_cell.jpg

Metal oxide solar cell



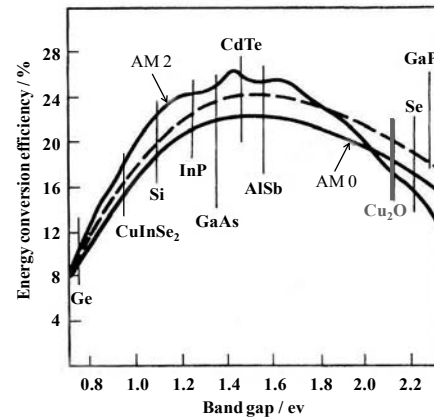
Cu₂O

Crystal structure



- Non-toxicity
- Abundant availability

Conversion efficiency



- *p*-type semiconductor
- Band gap: 2.0 eV ⁵⁻⁸⁾

- 5) A. H. Jayatissa, K. Guo, and A. C. Jayasuriya, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2009) 9474-9479.
 6) C-L. Chu, H-C. Lu, C-Y. Lo, C-Y. Lai, and Y-H. Wang, *Physica B*, **404** (2009) 4831-4834.
 7) Hovel, H. J. *Solar Cells*, **72** (Academic, New York, 1975).
 8) Loferski, J. J. *J. Appl. Phys.* **27**, 777 (1956).

Cu₂O

Fabrication processes of the p-type Cu₂O thin film

Processes	Advantage	Disadvantage
Dry	High quality	High energy
Wet		No report



Rajani et. al., *Mater. Lett.*, **71** 160-163 (2012)⁹⁾

Cu₂O has several potential applications, it is difficult to produce phase pure Cu₂O without traces of CuO, which is an impediment for the semiconductor applications of this material.

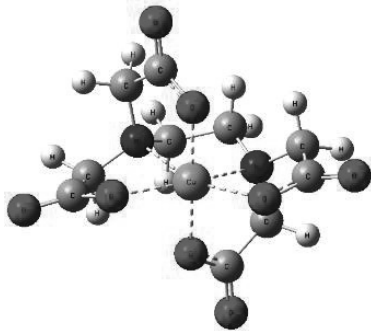


S. H. Lee et. al., *ETRI J.*, **35**, 1156-1159 (2013)¹⁰⁾

Fabrication of high-quality Cu₂O thin films is essential for the realization of Cu₂O based devices, practical applications using a Cu₂O thin film have not been reported much because it is difficult to control the electrical and optical properties of Cu₂O thin films.

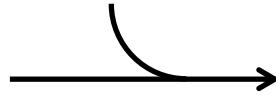
Cu₂O thin film

Cu-edta complex

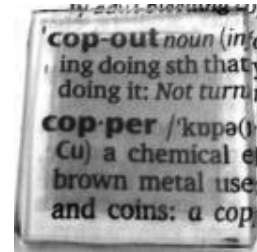


● ; Cu ● ; N ● ; O ● ; C

Heat-treatment in Ar gas flow involving air of 10 ppm



Cu₂O thin film



← 20 mm →

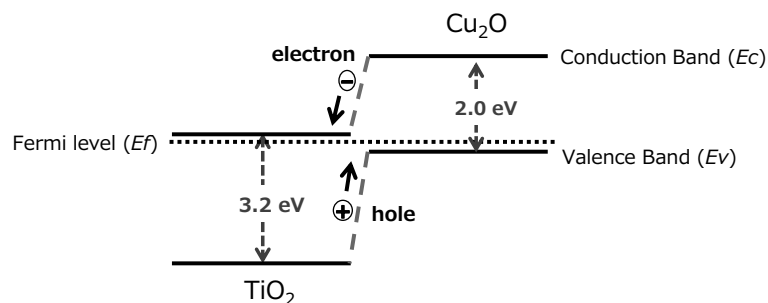
Thickness: 50 nm

11) H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato, *Mater. Chem. Phys.*, **137**, 252 (2012).

12) H. Nagai, T. Suzuki, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato, *Sci. Adv. Mater.*, **6**, 603 (2014).

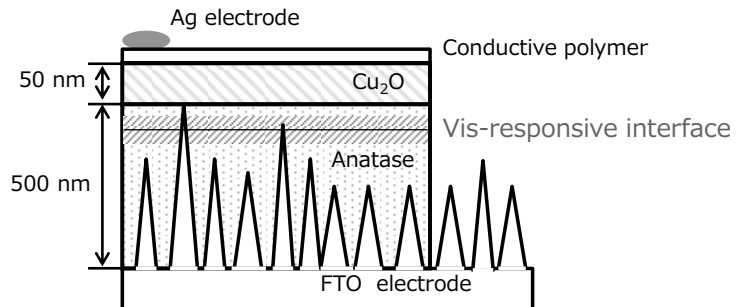
The formation reaction of the *p*-type Cu₂O thin film was attained by heat treating the precursory film involving a dibutylammonium salt of Cu(II)-EDTA complex in solid state under an Ar gas¹¹. The used Ar gas involves a trace amount of air less than 10 ppm as its impurity. We attempted the kinetic study Cu(II)-complex to CuO in the solid thin film by means of XRD measurement¹².

Band diagram of *n*-Vis-responsive anatase/*p*-Cu₂O



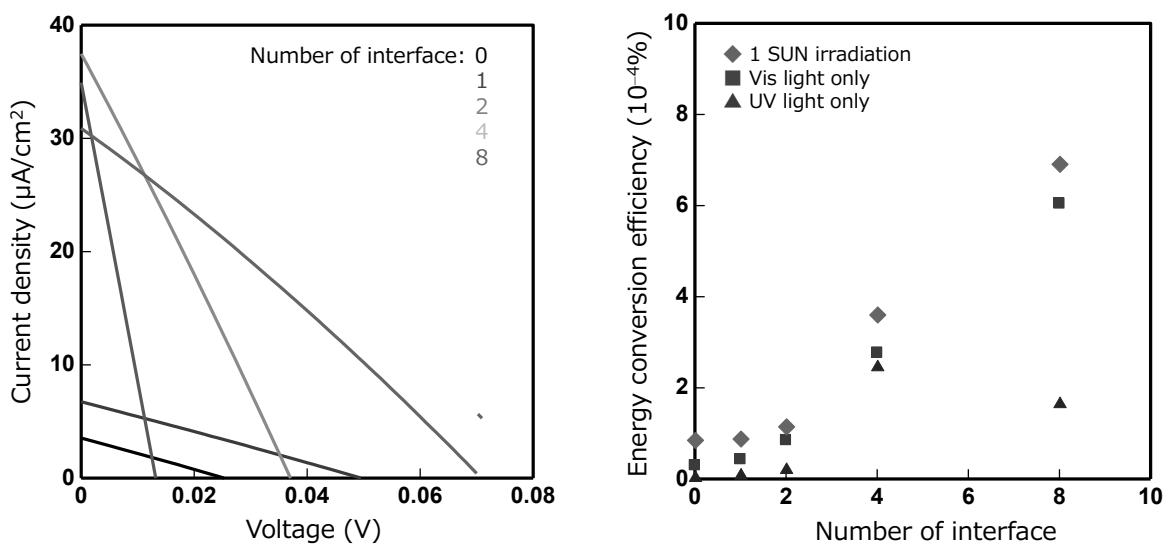
The Cu₂O with absorption in visible light spectrum, associated with the favorable band energy alignment with TiO₂, leads to an efficient pathway for charge transfer. Moreover, low cost of TiO₂ and Cu₂O provides the feasibility to build large scale photovoltaic devices.

Fabrication of *n*-Vis-responsive anatase/*p*-Cu₂O



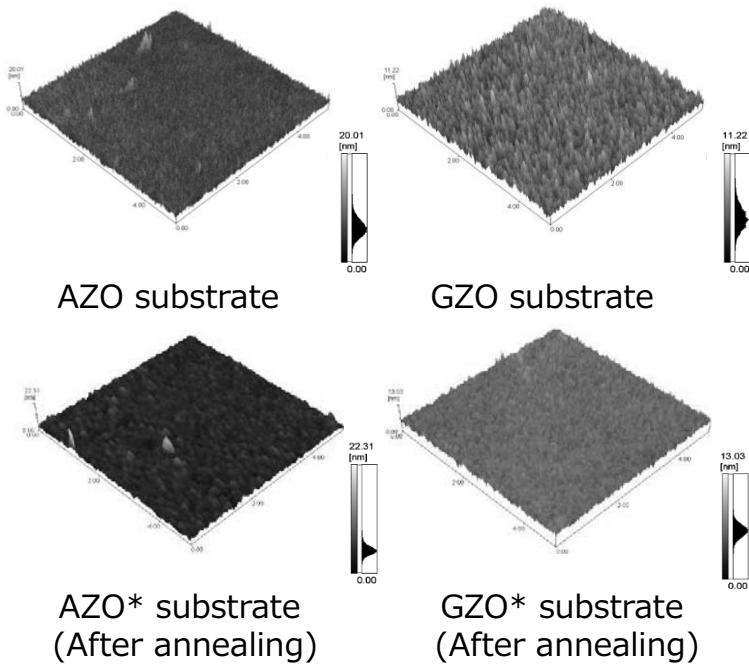
In this study, the Vis-responsive anatase thin films with 1, 2, 4 and 8 interface/s having totally 100 nm-thick were fabricated. The concentration of the solutions and heating time was controlled for fabrication of Vis-responsive anatase thin films with 1, 2, 4 and 8 interfaces.

J-V curve of the *n*-Vis-responsive anatase/*p*-Cu₂O



The conversion efficiency is significantly increased by the number of Vis-responsive interface. The solar cell provided the power conversion efficiency (η) of $7 \times 10^{-4} \%$, fill factor (FF) of 0.32, short-circuit current density (JSC) of $3.1 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, and open-circuit voltage (VOC) of 0.070 V

Substrate



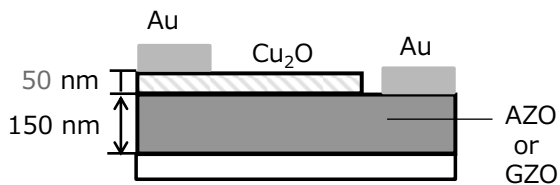
Substrate	Ra (nm)	Ry (nm)
GZO	1.0	11
AZO	1.3	20
GZO*	0.63	13
AZO*	0.74	22

Ra: mathematical mean roughness
Ry: maximum height

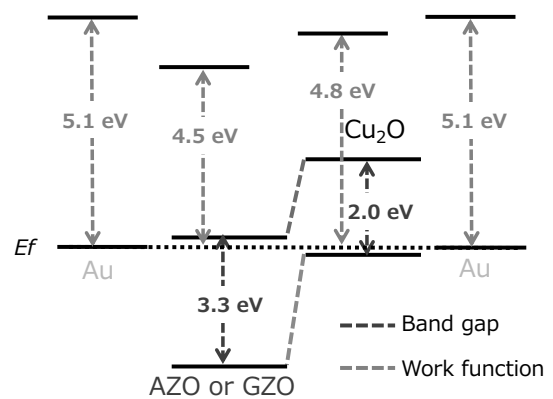
*Annealing condition : Ar gas flow 1.0 L min⁻¹ 450°C 35 min

n-Al or Ga doped ZnO/*p*-Cu₂O

Schematic diagram



Band diagram



Hall effect measurement

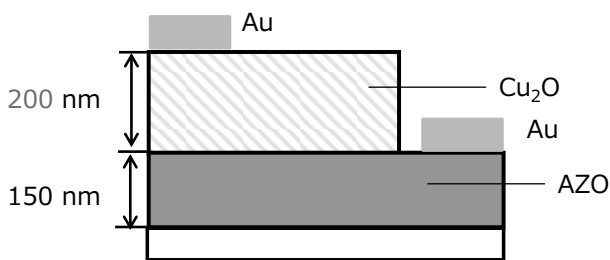
Film	Film Thickness [nm]	Resistivity [Ω cm]	Carrier concentration [cm^{-3}]	Mobility [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
<i>n</i> -AZO	150	4.3×10^{-4}	6.7×10^{20}	22
<i>n</i> -GZO	150	3.6×10^{-4}	8.1×10^{20}	21
<i>p</i> -Cu ₂ O	50	76	1.7×10^{16}	4.8

n-Al or Ga doped ZnO/p-Cu₂O (50 nm)

Energy conversion efficiency

n-type (substrate)	Heating time/min	Film thickness/nm	XRD	Efficiency/%
AZO	15	50	Cu ₂ O + CuO	1.3 × 10⁻⁷
GZO				n. d.

Novel Cu₂O precursor solution



Film thickness: 200 nm

Carrier concentration; $4.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Mobility; $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$

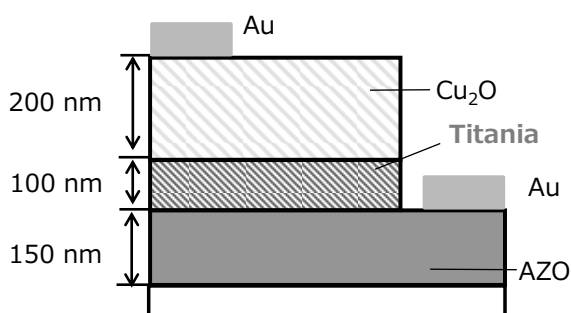
Resistivity; $8 \text{ } \Omega \text{ cm}$

n-Al doped ZnO/p-Cu₂O (200 nm)

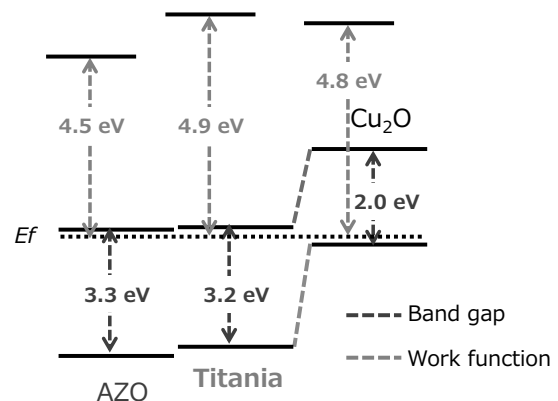
Energy conversion efficiency

n-type (substrate)	Heating time/min	Film thickness/nm	XRD	Efficiency/%
AZO	33	200	Cu ₂ O + CuO	6.0 × 10⁻⁵

AZO/Titania/Cu₂O

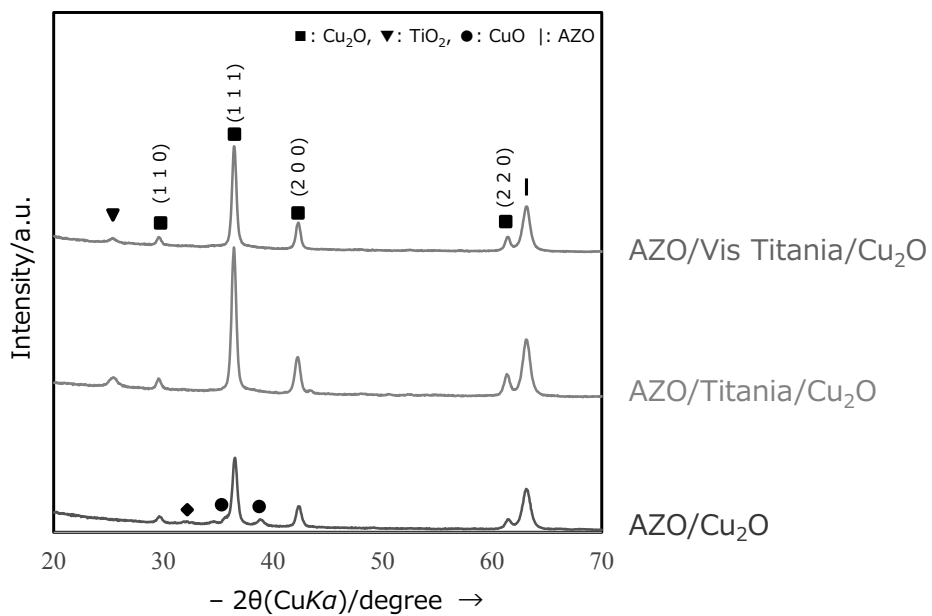


Band diagram



XRD patterns

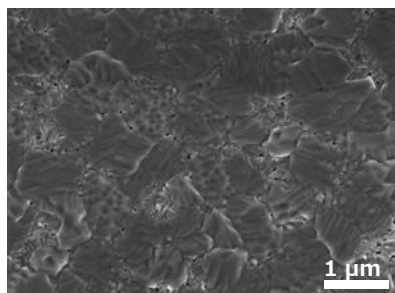
XRD patterns



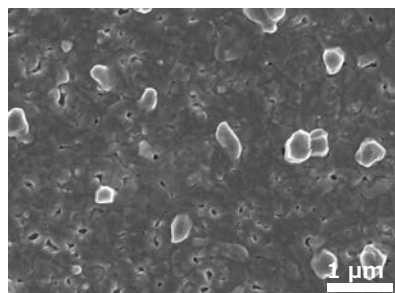
SEM images

SEM images

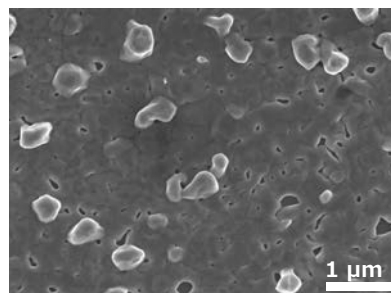
AZO/Cu₂O



AZO/Titania/Cu₂O

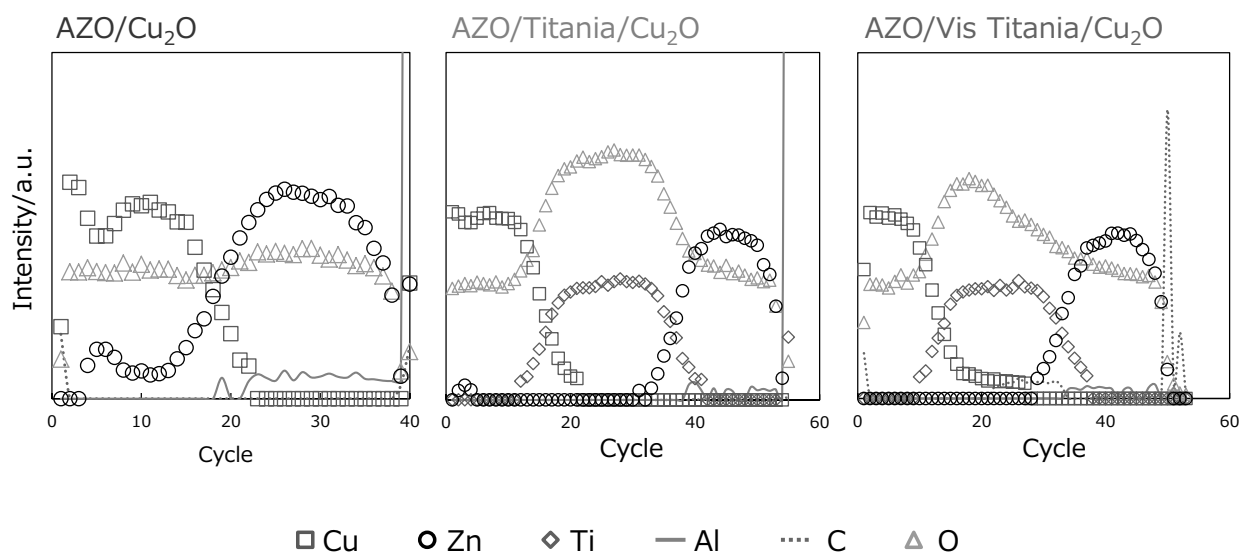


AZO/Vis Titania/Cu₂O



Auger Electron Spectroscopy

AES



Solar conversion efficiency

J-V results

	J_{sc} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	FF	conversion efficiency (%)
AZO/Cu ₂ O	2.0	0.12	1.4×10^4	2.0×10^4	0.26	6.0×10^{-5}
AZO/Titania/Cu ₂ O	1.3	0.37	2.6×10^5	6.0×10^5	0.28	1.3×10^{-4}
AZO/Vis Titania/Cu ₂ O	1.4	2.8	1.1×10^6	3.0×10^6	0.33	1.2×10^{-3}

Summary

- **The conductive substrate**

The leakage current may be caused by the roughness of the FTO.

- **The thickness of Cu₂O**

The energy conversion efficiency of the AZO/Cu₂O with 200 nm thickness was ca. 500 times higher, as compared to that the AZO/Cu₂O with 50 nm thickness.

- **The vis-responsive titania**

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.

It was elucidated that the present molecular precursor method, a chemical wet process, is useful to fabricate the dry solar-cell.

1-2

エコプロセスによる 酸化物薄膜太陽電池の形成 (II)

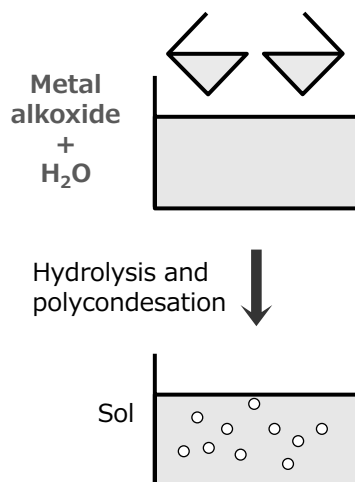
Fabrication of Solar Cell by Metal Oxide Thin-film
through Eco-processes (II)

工学院大学 先進工学部応用物理学科 助教
永井 裕己

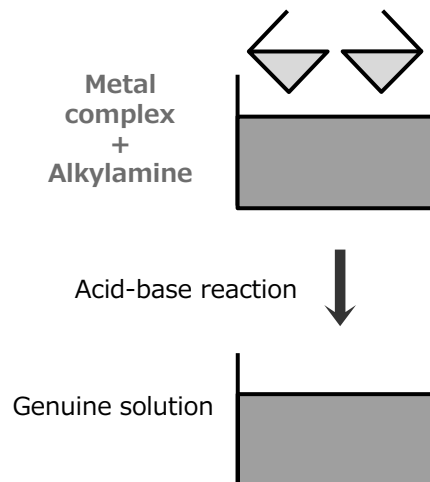
2016年3月25日 (金)
ECEC最終報告会

Molecular Precursor Solutions

Sol-gel method



Molecular Precursor Method (M.P.M)



H. Nagai and M. Sato, "Heat-treatment", Chapter 13, pp. 297-322 (Intech, 2012).

The **molecular precursor method** is based on the design of metal complexes in coating solutions with **excellent stability, homogeneity, miscibility, coatability etc.**, which have many practical advantages.

Development of Molecular Precursor Method

Journal of Materials Chemistry (1996), **6/11**, 1767-1770.

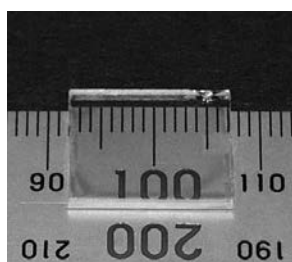
A water-resistant precursor in a wet process for TiO₂ thin film formation

Mitsunobu Sato,^{*a} Hiroki Hara,^a Toshikazu Nishide^b and Yutaka Sawada^c

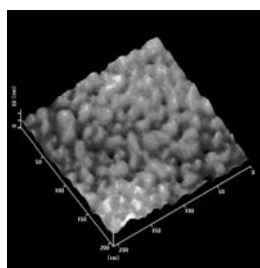
^aResearch Institute for Science and Technology, Kogakuin University, Nakano, Hachioji City, Tokyo 192, Japan

^bResearch Center, Nissan Motor Co., Ltd., Natsushima, Yokosuka City, Kanagawa 237, Japan

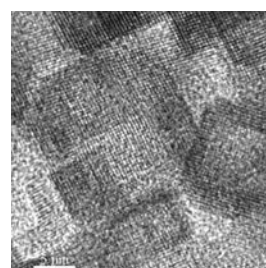
^cDepartment of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics, Iiyama, Atsugi City, Kanagawa 243-02, Japan



Thin film
on a quartz glass



AFM image of
thin film on a
SUS304 plate



5×10⁵-fold TEM image
of thin film on a KBr
single crystal

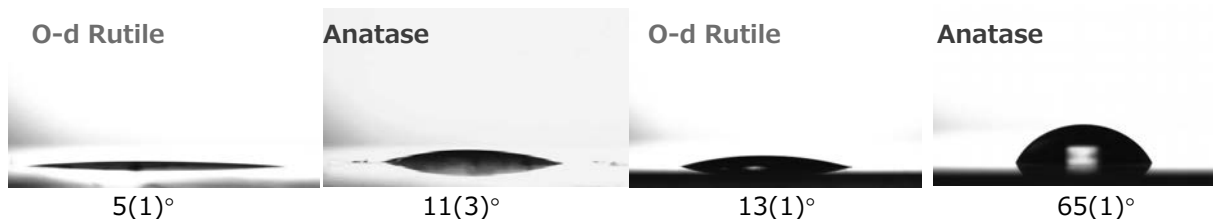
Photocatalytic anatase and O-deficient rutile

Notation	v [nmol L ⁻¹ min ⁻¹]		
	under UV light	under visible light	under dark conditions
O-d Rutile	27(2)	13(1)	4.2(1)
Anatase	19(1)	3.8(1)	3.8(1)

• Photo-induced hydrophilicity

UV light irradiation for 1 h
(at 365 nm of 4.5 mW cm⁻²)

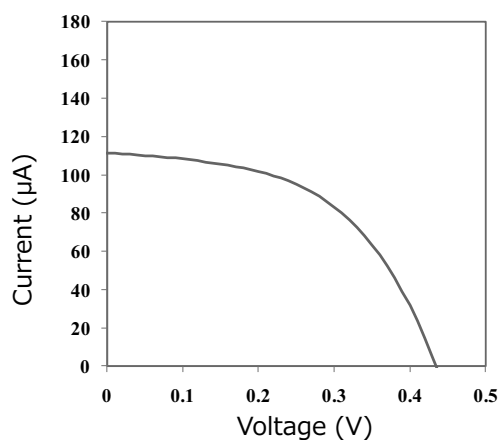
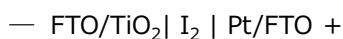
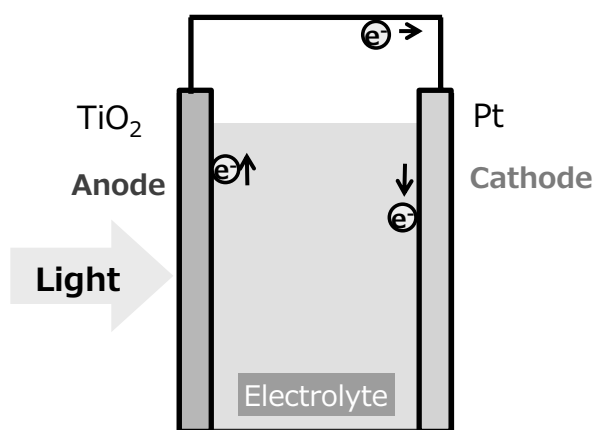
Fluorescent light irradiation
for 1 h with UV cut



Contact angles of a 1.0 μL water droplet on O-d Rutile and Anatase

H. Nagai, S. Aoyama, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, N. Baba and M. Sato, *J. Mater. Sci.*, **44**, 861-868 (2009).

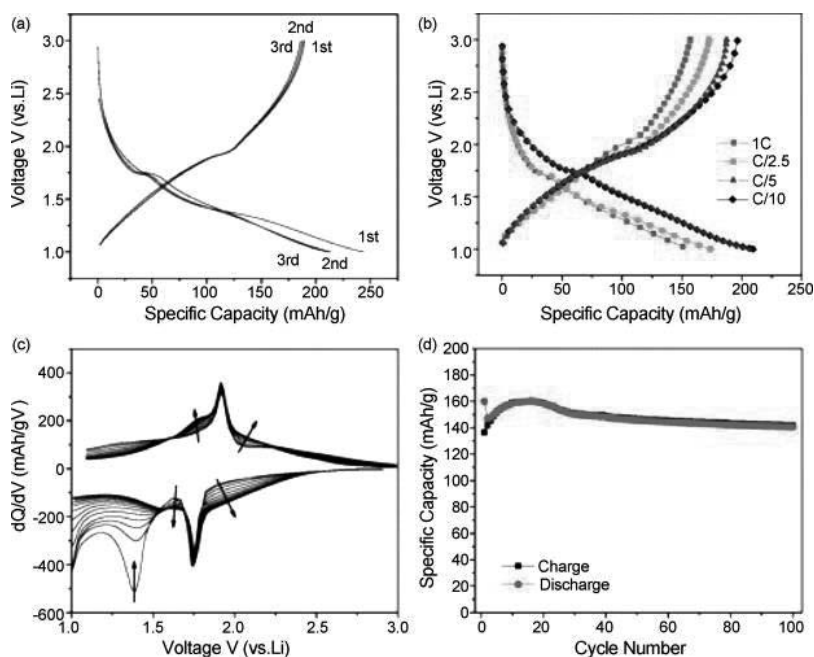
Wet-type Solar cell



Short current	111 µA
Open Voltage	431 mV
Fill factor	0.520
Energy Conversion Efficiency	$2.5 \times 10^{-2} \%$

中, 高校生に対する支援: 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)

Lithium ion battery



Yang, Z.; Choi, D.; Kerisit, S.; Rosso, K.M.; Wang, D.; Zhang, J.; Graff, G.; Liu, J. *Journal of Power Sources*, Volume 192, Issue 2, July 2009, Pages 588-598

Rechargeable battery

Battery (Secondary Cell)

	Li-ion	Ni-Cd	Ni-MH
Voltage (V)	3.7	1.2	1.2
Energy density (Wh/L)	640	150	420
Maximum cycles	1000	300	500
Cost (\$/kW)	1100	600	1000

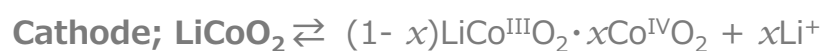
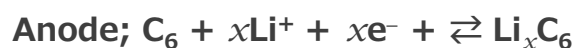
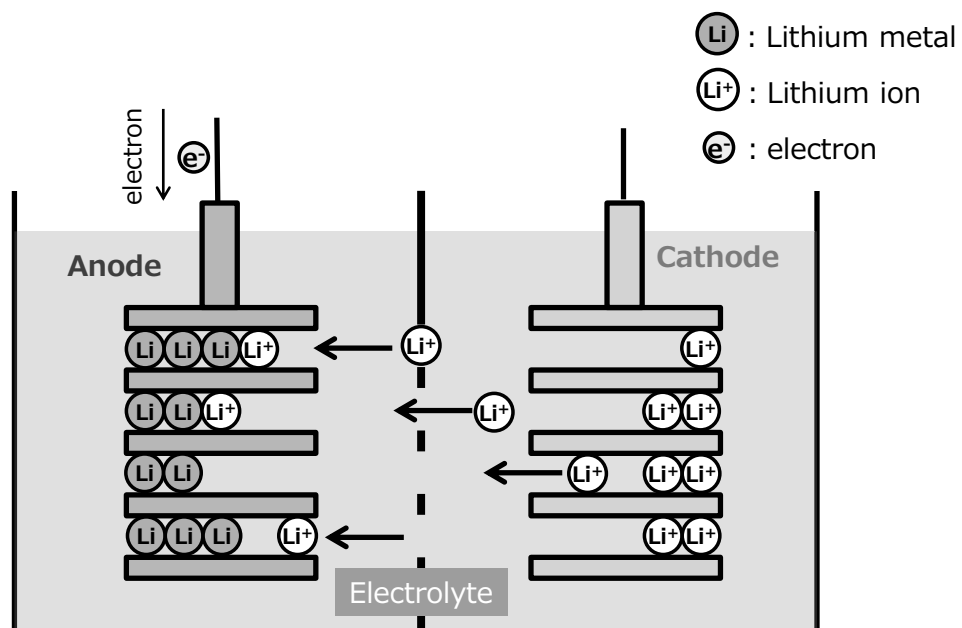
Li-ion Battery

Voltage; Lithium ion batteries produce **3.7 volts**, approximately three times voltage of rechargeable Ni-Cd and Ni-MH batteries.

Energy density; The lithium ion batteries are high voltage/light weight batteries, they boast a **higher energy density** than rechargeable Ni-Cd and Ni-MH batteries.

Maximum cycles; The long cycle life in general can reach **more than 1000 times**, or even 1000 times or more.

Li-ion Battery (Plausible charging process)



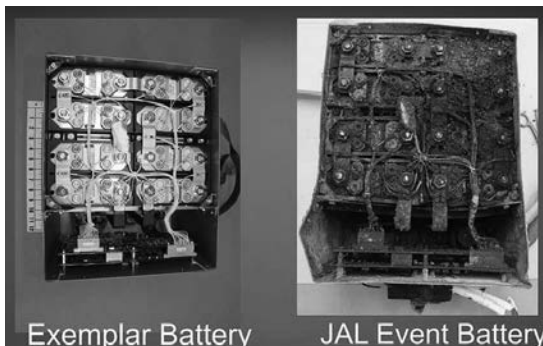
Boeing 787 Dreamliner fire



B787 Dreamliner



Boston's Logan International Airport

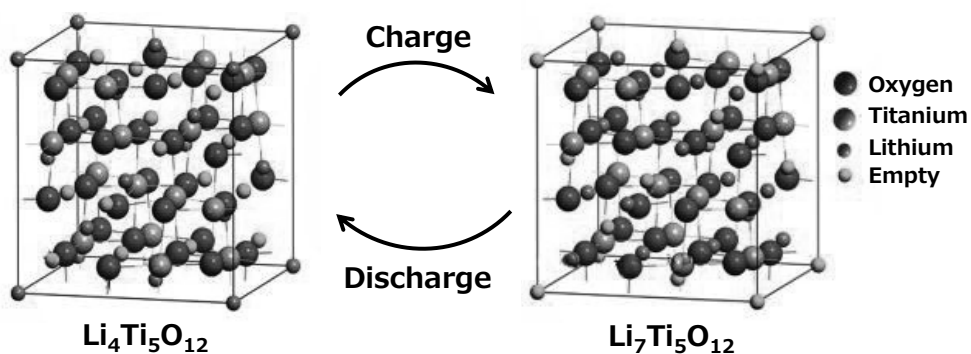


National Transportation Safety Board (NTSB) Boeing 787 Dreamliner fire 2013 factual report. Left: Correct, original battery. Right: Damaged battery Japan Airlines 787 (JL008), Jan. 7, 2013

In the Aft Electronics Bay

Lithium titanates (LTO)

Anode²⁾



The **atomic-structure changes** and detailed mechanism of the surface reaction of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ during the first lithium insertion process are **still unclear**.



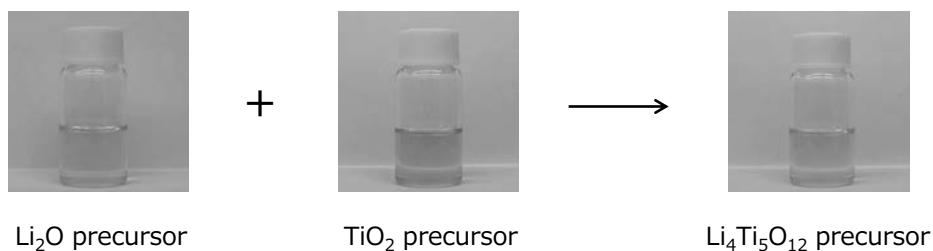
The **visualization of charge/discharge reactions of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by using the thin film will be useful to clarify the lithium insertion process.**

T.F. Yi, Y. Xie, Y.R. Zhu, R.S. Zhu, H.Y. Shen, *J. Power Sources*, **222**, 448, (2013).

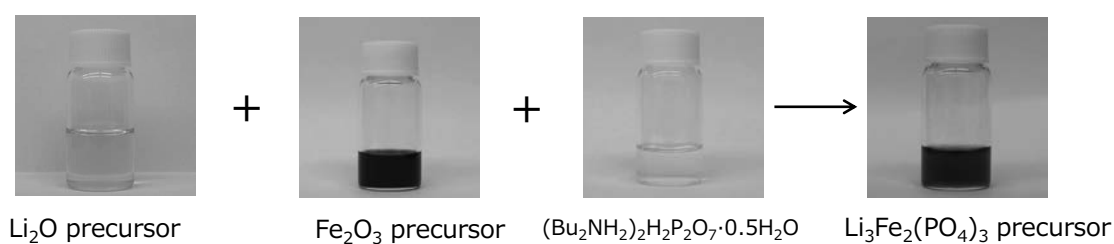
M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda, M. Kohyama. *Langmuir*; **28**, 12384, (2012).

Preparation of LTO and LFP precursor solutions

Li₄Ti₅O₁₂ precursor solution



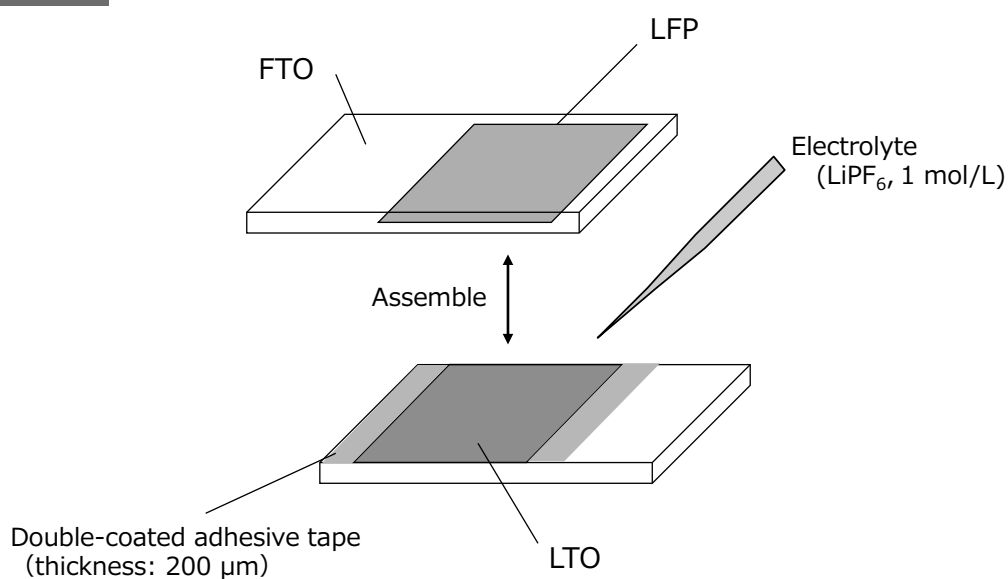
Li₃Fe₂(PO₄)₃ precursor solution



H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, M. Sato, *Funct. Mater. Lett.* **06**, 1341001 (2013).
K. Takahashi et al., *Thin Solid Films* **484**, 1 (2005).

Li-ion battery (LIB) assembling

Assembling



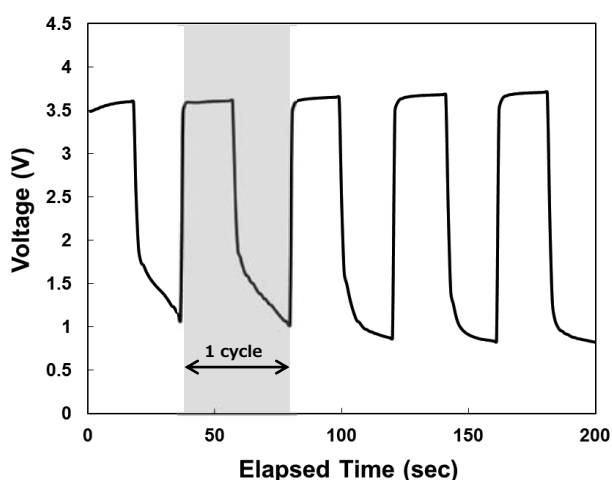
The LTO and LFP thin-film electrodes were assembled into a sealed sandwich-type battery, filled with an electrolyte of LiPF₆, and sealed with a double-coated adhesive polyester tape.

Charge/discharge behaviors

As-assembled



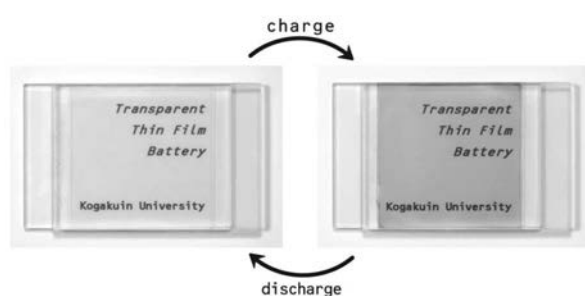
Charge/discharge curve



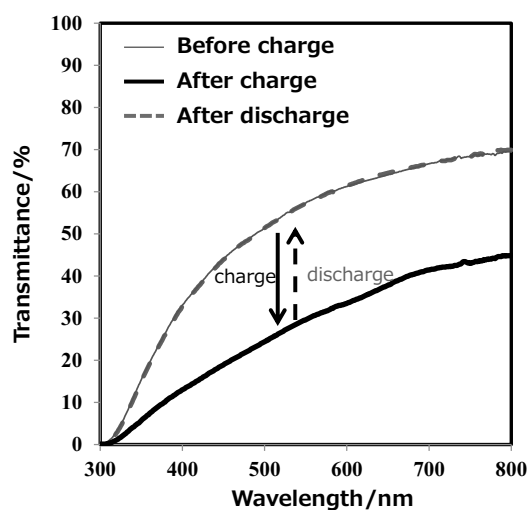
The resulting lithium ion battery is **colorless and highly transparent**. The repeated charge/discharge of the assembled LIB were successfully operated at constant current of $10 \mu\text{A}$ and the curve of the voltage change is shown. When the current was applied at an interval of 20 s, a maximum voltage of **3.6 V** was recorded.

Visualization of the electrochemical reaction

Electrochromism



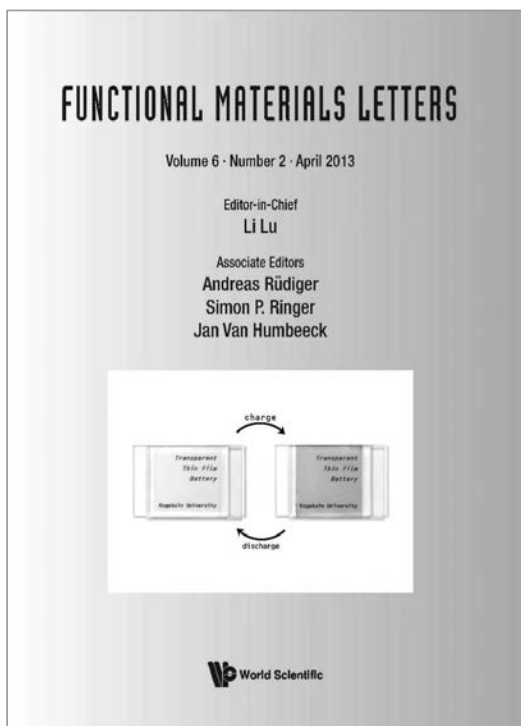
Transmittance spectra



When the battery was charged from an external source, **the colorless battery drastically changed to dark-blue**. This phenomenon suggests a two-step reaction based on the $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ redox coupling with the intercalation of Li^+ ions into the spinel-type LTO electrode. The color of $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is dark blue. Thus, the LTO might be transformed to $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by the insertion of the Li^+ ion.

M. Wagemaker *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 3169 (2006).

Synchronous Electrochromism of LIB using LTO



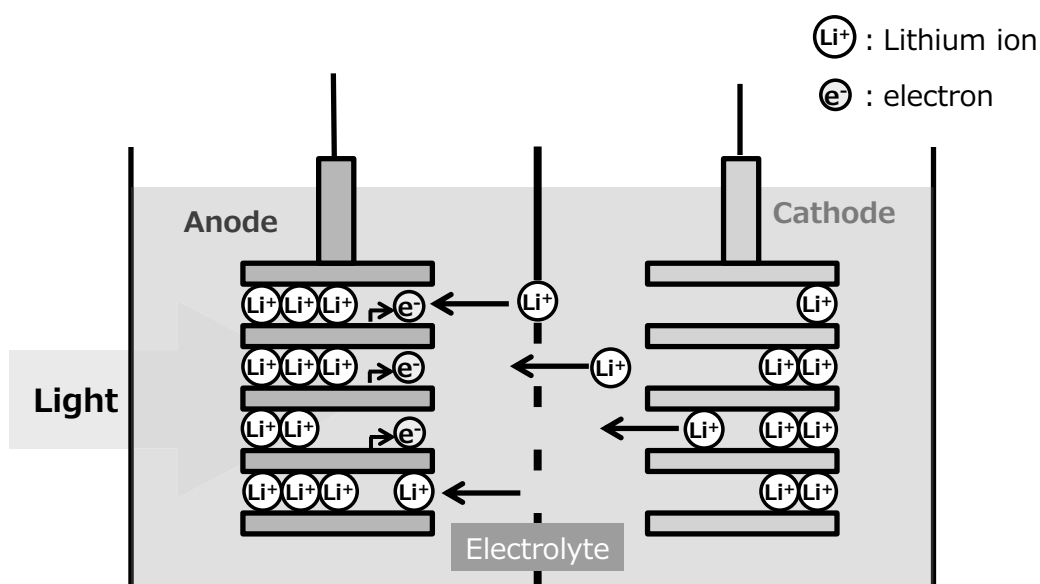
"Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films" (FEATURE ARTICLE with COVER PICTURE)

Functional Materials Letters (2013) 6/2, 1341001-1341008.

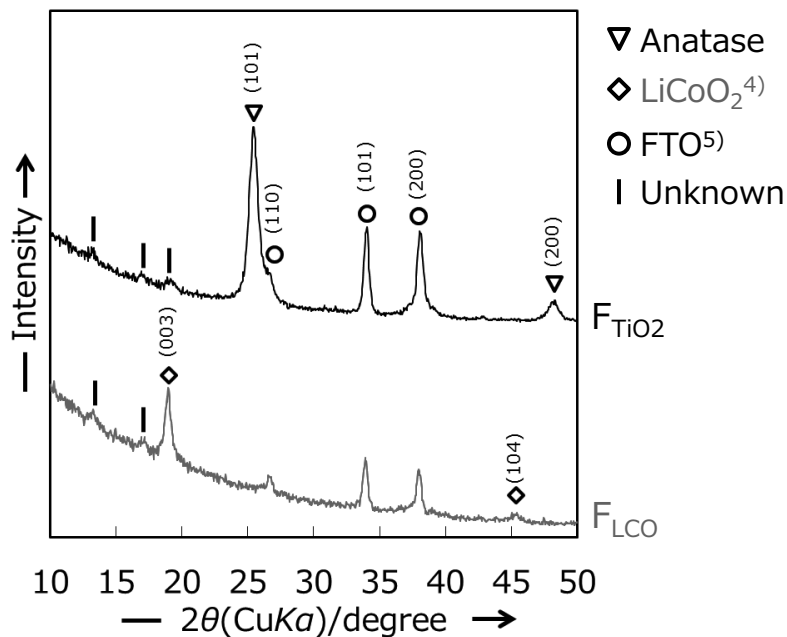
Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Mitsuhiro Enomoto, Chihiro Mochizuki, Tohru Honda, Ichiro Takano, and Mitsunobu Sato

Photovoltaic lithium-ion battery

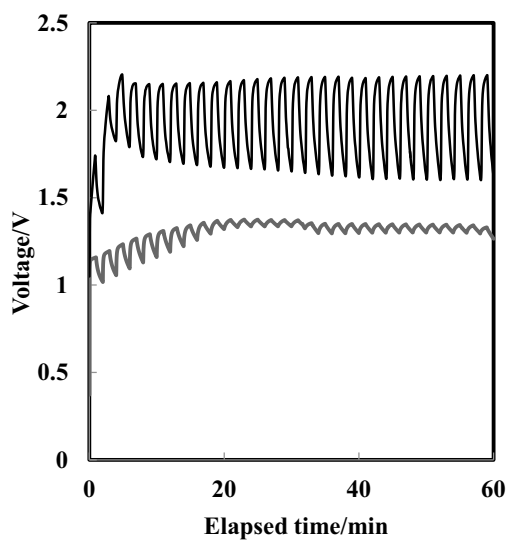
Photovoltaic Li-ion Battery



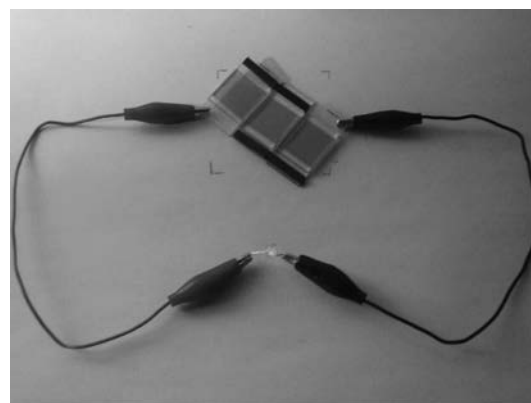
XRD patterns



Charge/discharge behaviors



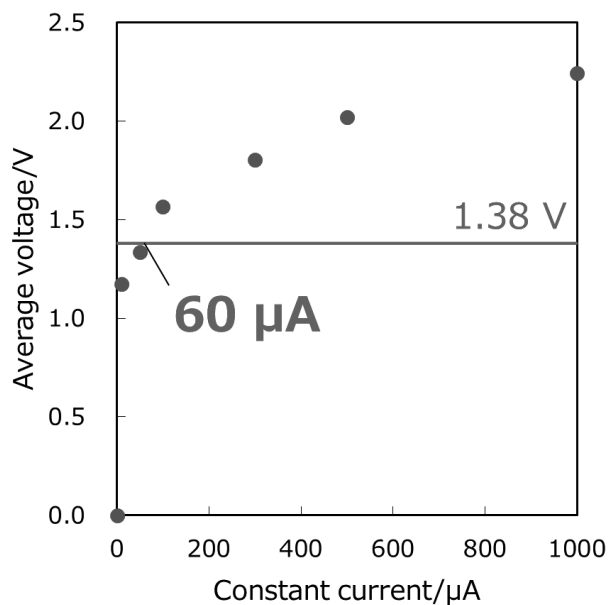
Photograph



After Light irradiation

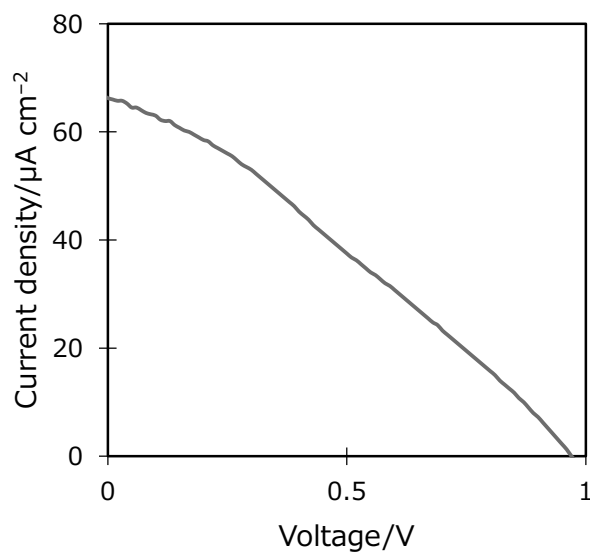
Source	Ave. Charge Voltage/V	Ave. Discharge Voltage/V
Applying a constant current (0.2 mA)	2.21	1.97
Light irradiation (1 sun)	1.34	1.33

Averaged charging voltages



The averaged charging voltages over constant currents ranging from 0–1.0 mA.

Solar cell



Short current	66 μA
Open Voltage	970 mV
Fill factor	0.50
Energy Conversion Efficiency	$1.9 \times 10^{-2} \%$

The molecular precursor method is useful to obtain the active materials for the novel device which was functioned as the lithium ion battery, photovoltaic lithium ion battery, and the solar cell.

Conclusion

- The anode and cathode active materials were used the titania and LiCoO_2 thin films which were fabricated on a conductive glass substrate by a molecular precursor method.
- The charging voltage of the assembled battery was 1.38 V with irradiation of 1 sun.
- The self-discharge voltage of the assembled battery was 1.37 V.
- The solar cell provided the power conversion efficiency (η) of $1.9 \times 10^{-2}\%$, fill factor (FF) of 0.29, short-circuit current density (J_{SC}) of $7 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, and open circuit voltage (V_{OC}) of 0.97 V.

This is the first report on translucent, thin-film LIB that can be charged by solar light irradiation was fabricated using active materials on a conductive glass substrate.

The translucent, two-in-one device can simultaneously generate and store electricity from solar light and may be applied in smart windows, facilitating the use of renewable energy.

1-3

窒化ガリウム系材料を用いた近紫外高効率集積化発光素子

High-efficient near-UV light-emitting integrated devices based on GaN and its related materials

本田 徹, 山口 智広, 尾沼 猛儀

Tohru HONDA, Tomohiro YAMAGUCHI, Takeyoshi ONUMA

工学院大学先進工学部応用物理学科

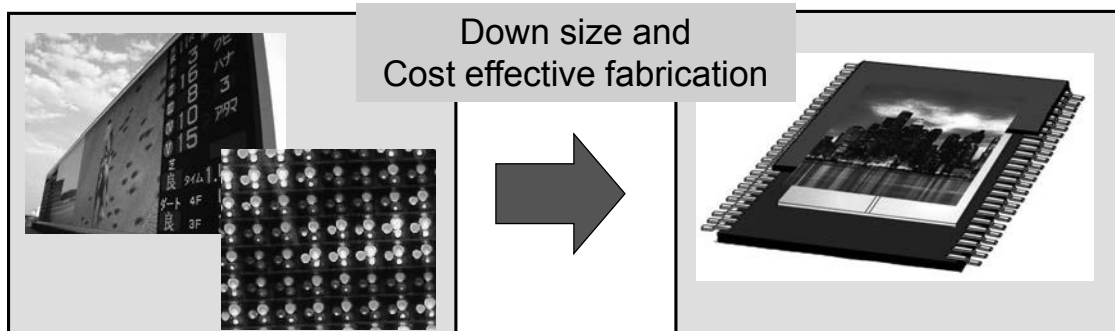
Department of Applied Physics, SAE,
Kogakuin University, Tokyo, Japan



1

Introduction

Fabrication of μ -displays based on Light-emitting diodes (LEDs)



Large-scale LED displays in
Tokyo Racecourse
(66.1 m x 11.2 m)

LED-based μ displays
(for mobile phone ...)

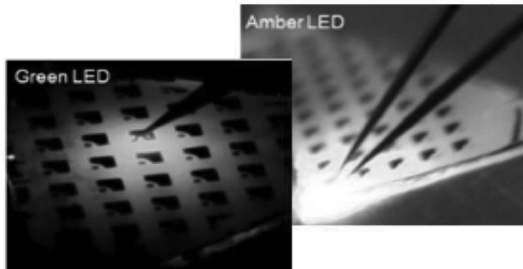
Integration of UV LEDs with RGB phosphors
Focus: Fabrication of UV LED arrays



2

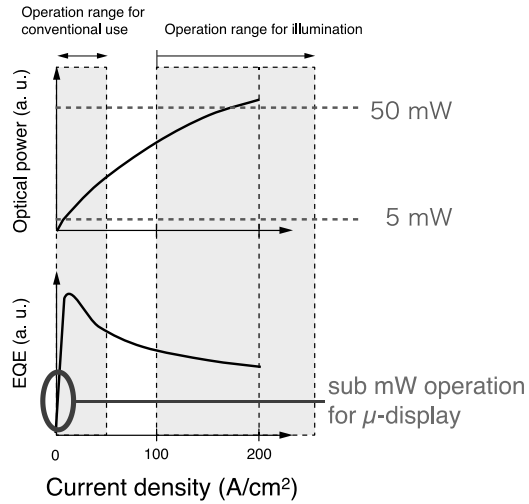
MOVPE法で製作したGaInN系LED.
共同研究者・山口らによる.

電流注入密度と外部量子効率の関係.
住友電工の報告を基に作成.



発光層は導波路構造

疑似点灯(クロストーク)が生じる



低注入時の内部量子効率に問題 3

Previous approach for integration

Flip-chip bonding onto μ -LED driver Integration of planar-LEDs

IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, VOL. 21, NO. 12, JUNE 15, 2009

PTL 21,811 (2009)

811

Honda et. al, Phys. Stat. Sol. C5, 2225 (2008).

Honda et. al, Phys. Stat. Sol. C9, 778 (2012).

Individually Addressable AlInGaN Micro-LED Arrays With CMOS Control and Subnanosecond Output Pulses

Jonathan J. D. McKendry, Bruce R. Rae, Zheng Gong, Keith R. Muir, Benoit Guilhabert, David Massoubre, Erdan Gu, David Renshaw, Martin D. Dawson, Fellow, IEEE, and Robert K. Henderson

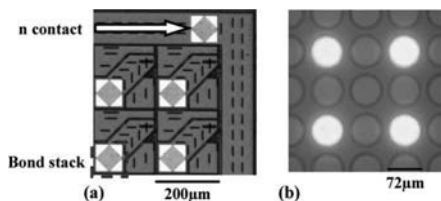


Fig. 1. (a) Microscope image of a section of a CMOS device and (b) microscope image of four micro-LED/CMOS pixels in operation.



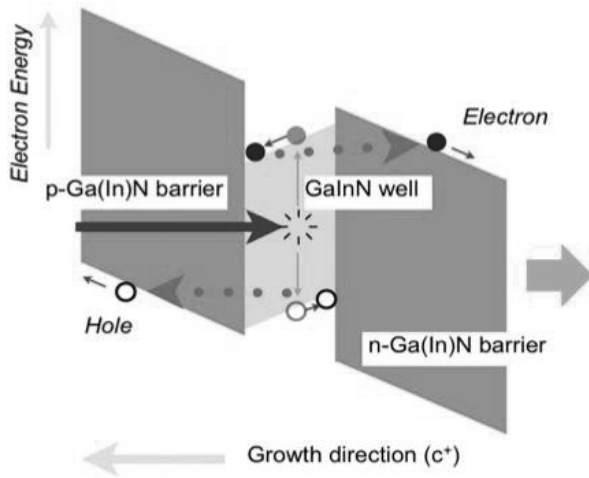
(Schottky type)



(View from bottom side)

Flip-chip bonding & monolithic fabrication were proposed for the integration.
For the high-dense integration, vertical injection has an advantage.

ABC model in light emission



量子効率(内部量子効率)

単位時間に発光する光子数

単位時間に注入される電子(正孔)数

$$\frac{dn}{dt} = -An - Bn^2 - Cn^3 + G,$$

$A \text{ s}^{-1}, B \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \text{ and } C \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$

A: 転位起因欠陥再結合 + 点欠陥再結合

B: 発光再結合

C: Auger再結合など多体効果再結合

Y. C. Chen et al. APL91(2007)141101.

p型GaN層: Aが大きい、光吸収
p層を薄くする素子構造あり
(Epistar, 10 nm)

光吸収がない材料で正孔注入

$$\eta_{\text{int}} = \frac{Bn^2}{An + Bn^2} \quad \eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \eta_{\text{extract}}$$

Aを小さくBを大きく 効率的な光取り出し
分極により低注入時Bが小さい 5

GaN-based MIS LED

2953 J. Appl. Phys. 49(5), May 1978

Properties of GaN tunneling MIS light-emitting diodes

O. Lagerstedt, B. Monemar, and H. Gislason

Lund Institute of Technology, Department of Solid State Physics, Box 725, S-220 07 Lund 7, Sweden
(Received 13 September 1977; accepted for publication 2 December 1977)

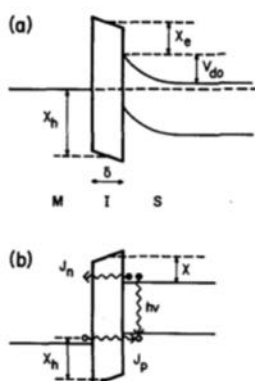


FIG. 1. Schematic picture of the energy-band diagram for a tunneling MIS structure, without bias (a) and with forward bias applied (b). X_e and X_h denote the barrier heights for electrons and holes, respectively. J_n and J_p denote the tunneling injection current components for electrons and holes in (b).

Au/Al₂O₃/GaN MIS LED

EQE ~ 5x10⁻⁶ (77 K)

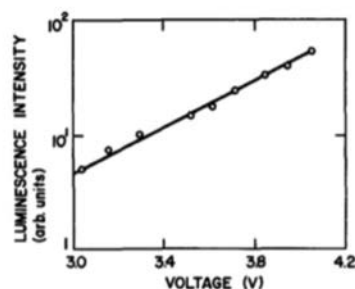


FIG. 7. Part of the variation of luminescence intensity with applied voltage for an Au-Al₂O₃-GaN device (same as in Fig. 5) at 77 K.

Lagerstedtら

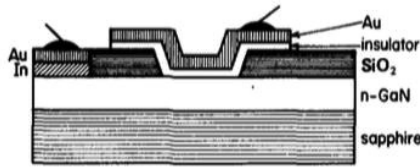


FIG. 2. Schematic picture of the device geometry employed for MIS LED's studied in this work.

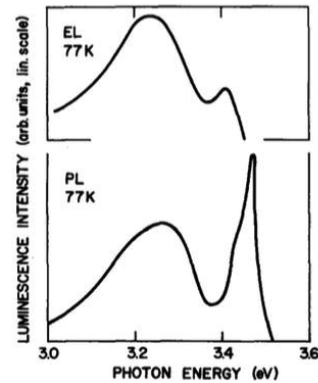


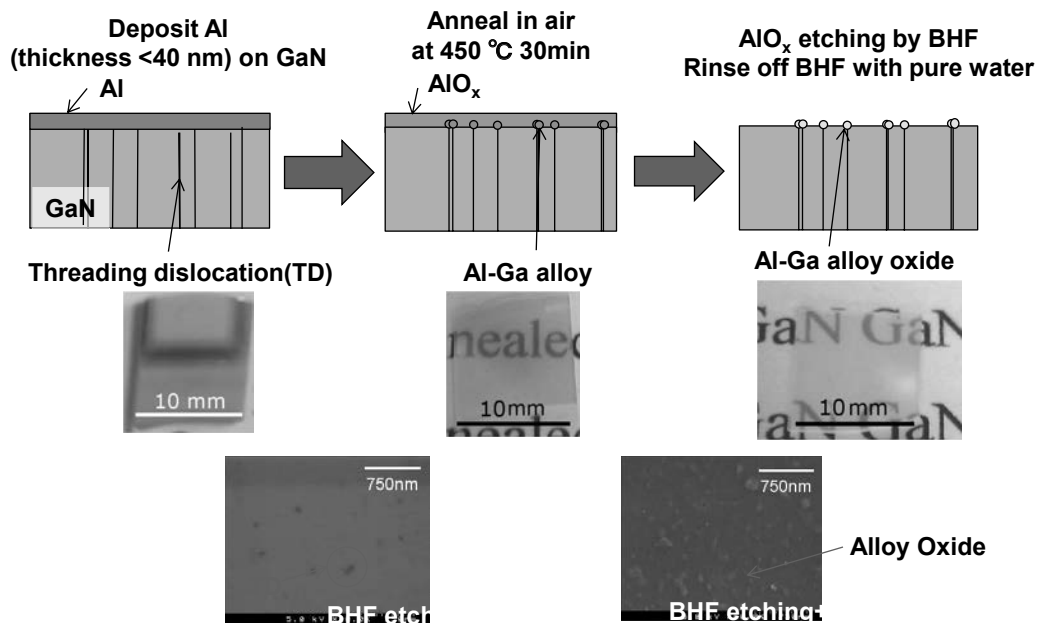
FIG. 8. Spectral distributions at 77 K for the electroluminescence from an Au-Al₂O₃ GaN device and the photoluminescence from the same GaN substrate measured with a 12-W uv argon laser as the excitation source. The PL spectra are broadened in this thin (<10 μm) GaN layer, but the spectra in PL and EL are identical if we allow for self-absorption of the near-band-gap exciton band in the EL spectrum.

- ・逆方向リーク電流の低減
- ・近紫外透明電極の導入

AlO_xの製作: Alの堆積、酸化

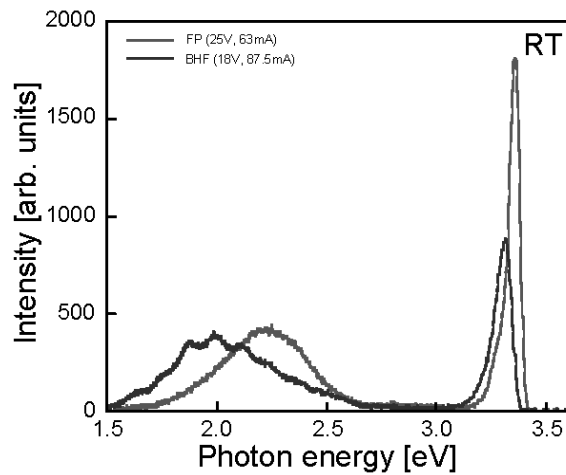
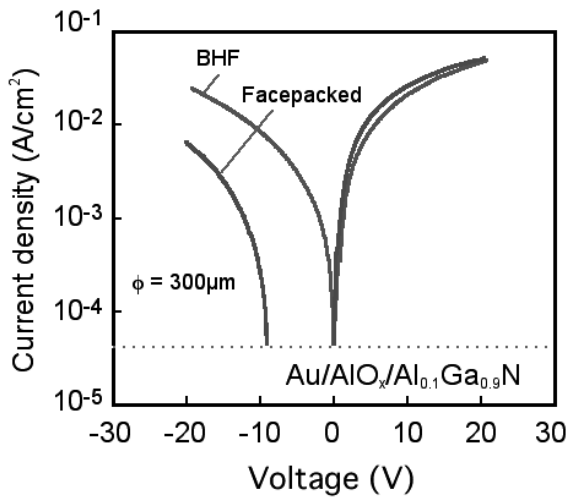
7

Al facepack process



consider that the particles are alloy oxide

8



FPにより逆方向リーク
電流の低減

バンド端付近の発光:
EQE ~ 0.1%

9

Gallium and indium oxides

III oxides is attractive for the application to UV transmission electrodes.

However, the absorption edge of In_2O_3 is insufficient for the transparency of emission light from GaN-based devices (365nm, 3.4 eV).

In_2O_3 and Ga_2O_3 alloy system (Ga-In-O)

➡ Ga-In-O transparent electrode

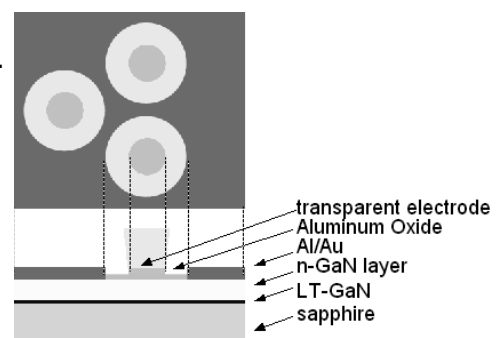
Bandgap energy of Ga-In-O is larger than GaN. Transparent in UV spectral region (~365 nm) is expected.

Cost-effective fabrication

➡ The molecular precursor method (MPM)

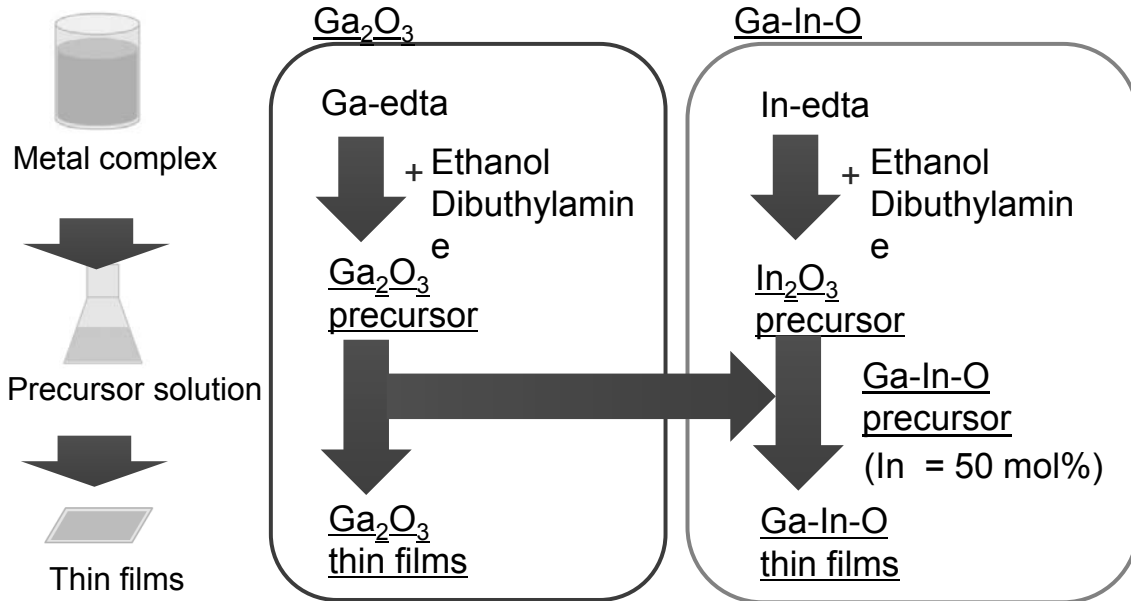
We adopted Ga-In-O films for the electrodes in GaN-based LEDs.

GaN-based MOS LEDs (365nm)



10

Fabrication of Ga-In-O films by MPM



The mixture of ethanol and dibutylamine were used as a solution for the fabrication.

➡ spin-coated onto the (0001)sapphire substrates and annealed

11

Fabrication conditions by MPM

Film formation

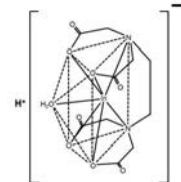
Substrates : (0001) Sapphire
Spin-coated :
1st step [500 rpm · 5 s]
2nd step [2000 rpm · 30 s]

Dry process : 70 °C 10min
Pyrolysis process in Air :
430 ~ 800°C
45min

Measurements

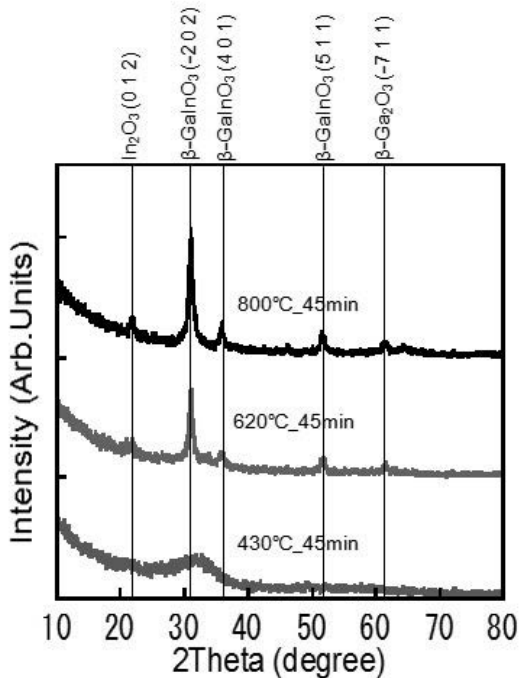
- X-ray diffraction (XRD)
- Transparent spectra
- XPS
(X-ray photoelectron spectroscopy : JPS-9100)
- Hall effect measurement

EDTA:
ethylenediamine-
N,N,N',N'-tetraacetic
acid



12

X-ray diffraction patterns (XRD)



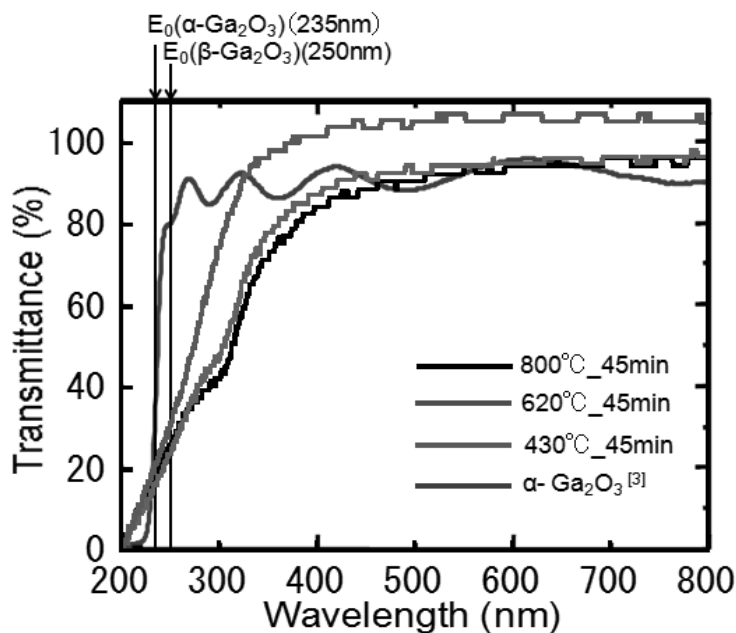
- The XRD patterns of samples indicate the films were polycrystalline.
- The composition ratio measurement by XPS indicate that In was contained approximately 50% (1:1 molar fraction).



- As increasing the pyrolysis temperature, the crystalline structure was changed from amorphous to polycrystalline (Ga, In)₂O₃.

13

Transparent spectra



- The results show the high transparent characteristics of all samples in the spectral regions from near UV to visible.
- The absorption edges of GIO films shifted towards the lower energy side than those of β-Ga₂O₃.



- This is due to the small band gap energy of In₂O₃ comparing with that of Ga₂O₃. (alloy behavior)

14

Electrical properties and their thickness

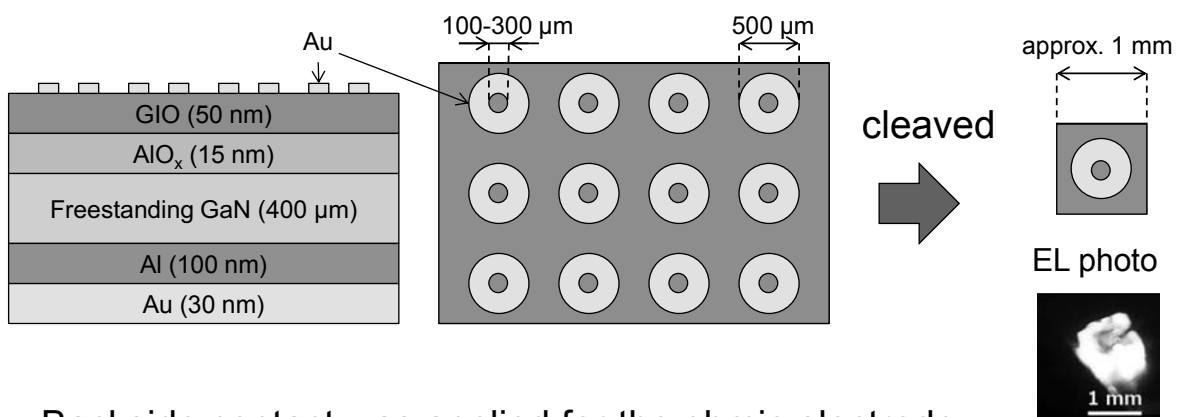
Films	Thickness (nm)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Carrier concentration (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
GIO 800°C	60	0.32	2.6×10^{18}	7.5
GIO 620°C	60	0.21	3.5×10^{18}	8.4
GIO 430°C	70	Over 10^6	-	-

- Resistivity
 - Resistivity of amorphous films is over $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.
 - That of polycrystalline films is Approximately $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$
- Carrier concentration
 - Polycrystalline films case, it was under 10^{19}cm^{-3} .
 - This is lower than another GIO films fabricated by a sputtering technique.
- These results indicate that the GIO films will be able to use as TCOs.

15

GIO on GaN-based LEDs

GaN-based MOS LEDs with Ga-In-O (GIO) transparent electrodes



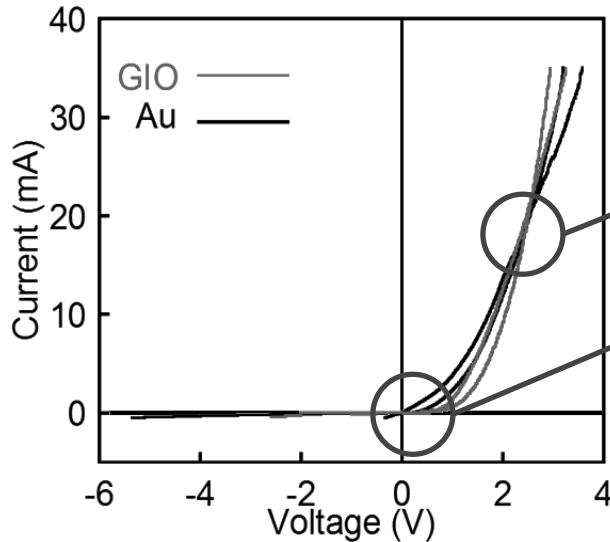
Backside contact was applied for the ohmic electrode. The GIO layer was fabricated by MPM*(for a top-side electrode). Electroluminescence (EL) was observed. The color is white due to deep level emission. The UV light will be include in it (invisible).

* M. Sato *et al.*, J. Mater. Chem. 6, 1767 (1996).

16

Characteristics of GaN LEDs with GIO

I-V characteristics of GaN-based MOS LEDs w/o GIO



Reduction of R_{on}
(I/V slope $\sim 1/R_{on}$)

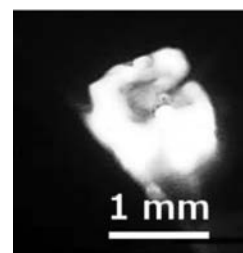
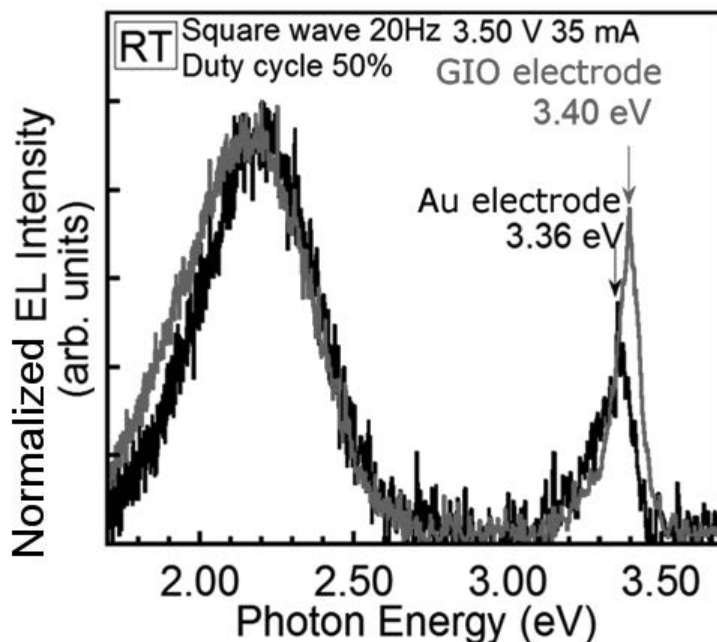
Improvement of
leakage current

LEDs with GIO shows good electrical properties.

17

Light extraction from GaN LEDs

Electroluminescence of GaN-based MOSLEDs w/o GIO



Light extraction efficiency
was increased.

Self absorption in GaN was
decreased.

GIO acts as a transparent
electrode.

18

GaN-based MIS LEDs were fabricated. FP reduced the reverse-vias leakage current, which lead to EQE improvement.

Ga-In-O (In 50%) films were fabricated by molecular precursor method (MPM).

Their transparency over 80 % was obtained in 370 nm spectral band (GaN band emission range).

Their resistivity around $10^{-1}\Omega\text{cm}$ was obtained at RT. More low resistivity will be required for the μ -display.

Thank you very much for your kind attentions!

This work was supported by ECEC program in Kogakuin University, KAKENHI and JST-ALCA project.

**<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**

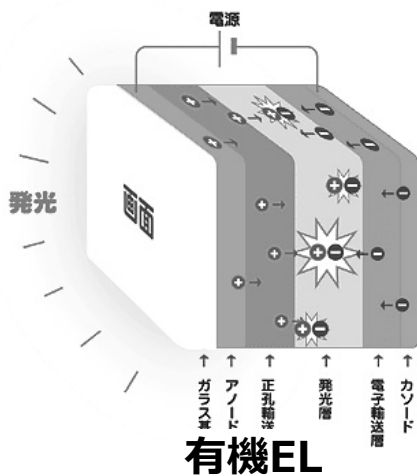
応用物理学科 坂本哲夫

1. 目的と概要
2. エレクトロスプレー堆積法の基礎検討
3. 積層型有機EL
4. バルクヘテロ型有機太陽電池
5. まとめ

1

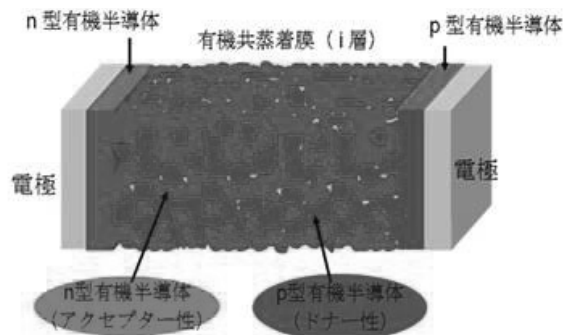
研究の背景（技術的課題＝製造方法）

一部の有機物は真空蒸着が可能
⇒ ポリマーを含め、蒸着ができない物質が多い



有機EL

異種材料薄膜の積層化
⇒ 発光効率の向上
(高分子は蒸着できない！)

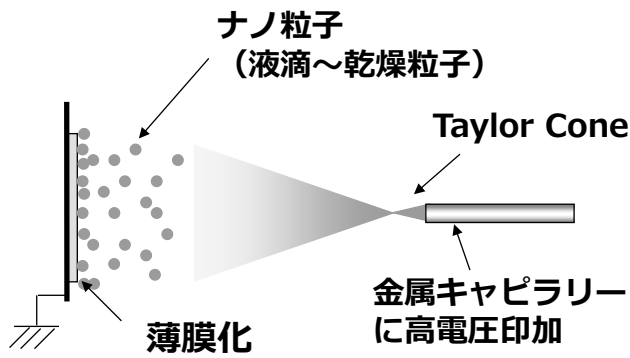


有機太陽電池

N型、P型のバルクヘテロ構造化
⇒ 発電効率の向上
(現状は共蒸着法が用いられる)

2

本研究の方法 “エレクトロスプレー堆積法 ESD”



噴霧の様子

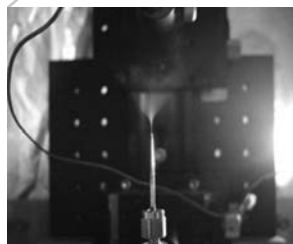
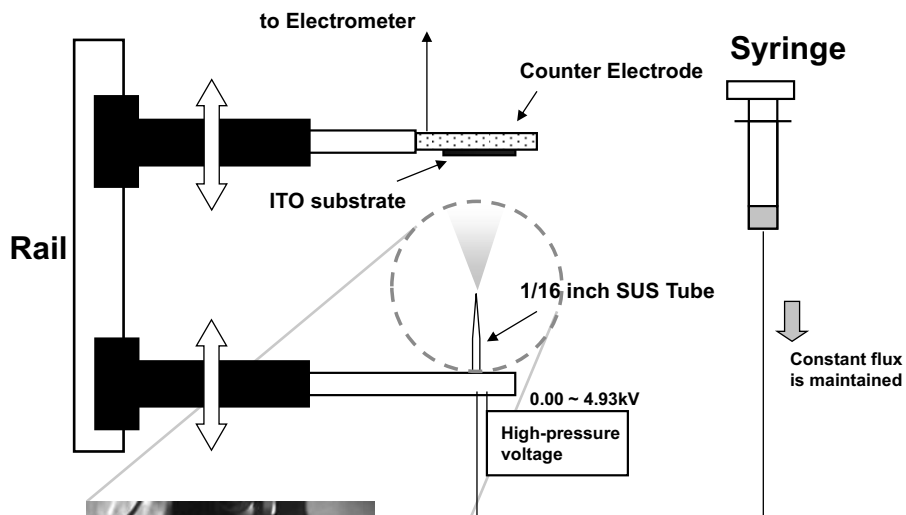
特長

- 大気中で成膜
- Wet成膜～Dry製膜へ可変
- パターニング可能
- 希薄な材料溶液でも成膜



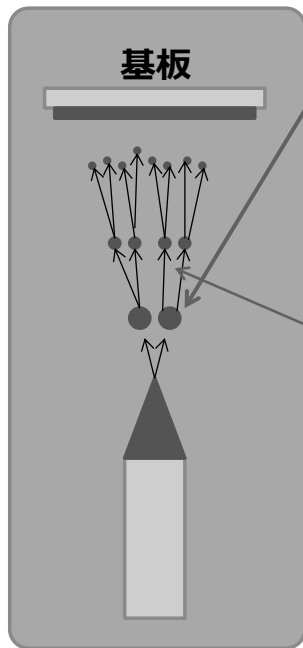
単層型有機ELの発光 3

ESD装置の製作



平滑な膜を作るためには・・・
「液滴の微細化」が必要

液滴の微細化のための工夫



噴霧液滴の直径

$$d = g(\varepsilon)^3 \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 Q / K}$$

J. Fernandez de la Mora, I. G. Loscertales, J. Fluid Mech., 206, 155, 1994

溶液流量
⇒ キャピラリー
先端の先鋭化

液滴の分裂条件

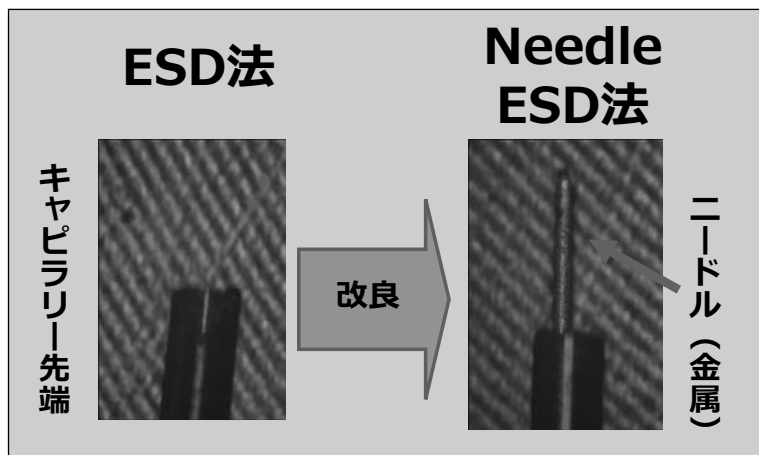
$$\frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{e^2 N^2}{d^2} = 2\pi\gamma d$$

Lord Rayleigh, Phil. Mag., 14, 184, 1882

液滴の表面張力
⇒ 溶媒混合による
表面張力減少

5

噴霧液滴の微小化と噴霧の安定化¹⁾



- ・ 内径の太いキャピラリーが使用可能
⇒ 溶液の詰まりを防ぐ。
- ・ ニードル先端に電界が集中
⇒ 表面張力の大きい材料でも噴霧。
液滴の微細化が可能。

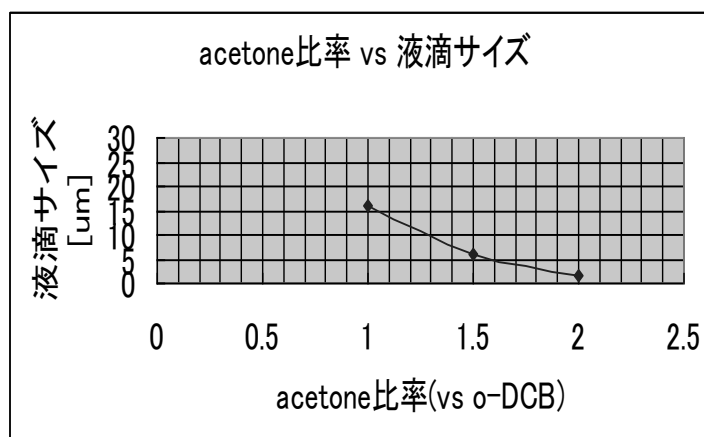
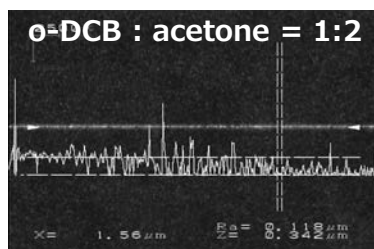
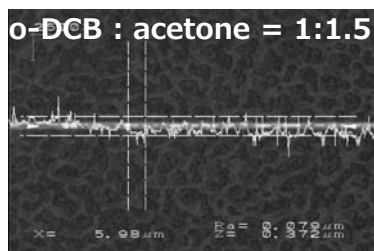
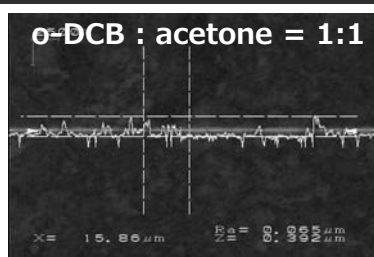


ニードルの先端より噴霧されるP3HT溶液の様子

1)馬場ほか：有機薄膜太陽電池におけるバルクヘテロ構造の研究、電子情報通信学会技術研究報告“有機エレクトロニクスOME2012-45～OME2012-54”、pp.11-14(2012.10)

6

Alq₃材料溶液 (o-ジクロロベンゼン) に アセトン添加 ⇒ 表面張力を下げ、液滴サイズの微細化

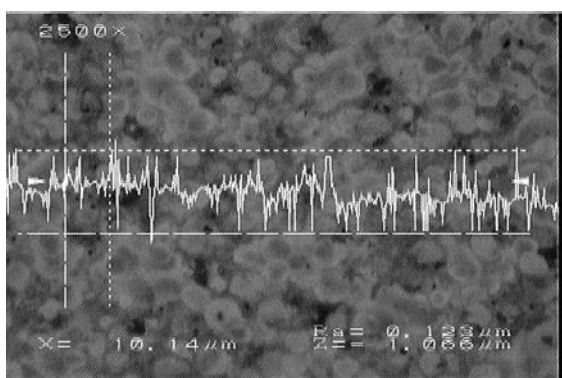


アセトン比率を上げると
液滴が微細化可能

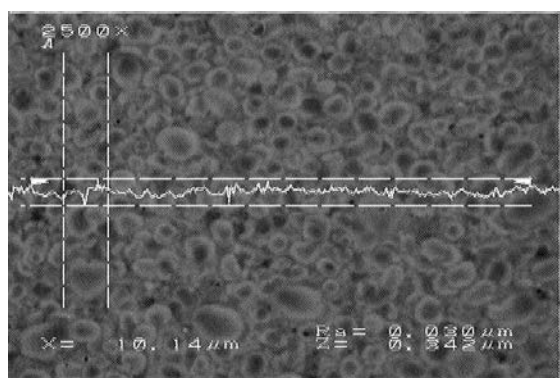


但し、
相分離が起こるため、限界あり 7

ニードルESD法による初期液滴の微細化



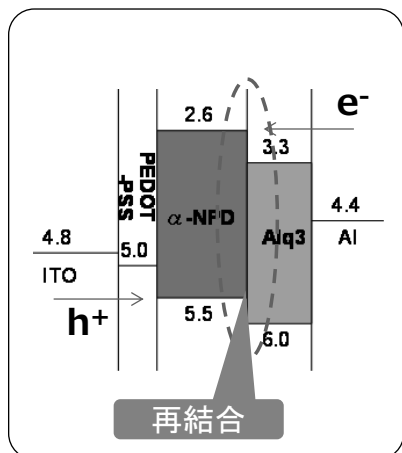
SUSチューブ(250 μm i.d.)のみ



SUSチューブ+ニードル(50 μmφ)

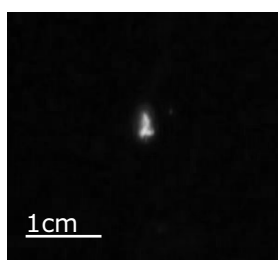
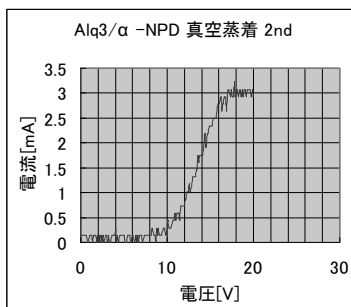
- ・ 噴霧が困難なP3HT溶液が噴霧可能に
- ・ 液滴サイズが減少

Alq3/ α -NPD積層EL素子の作製と評価²⁾

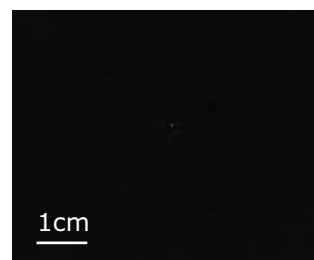
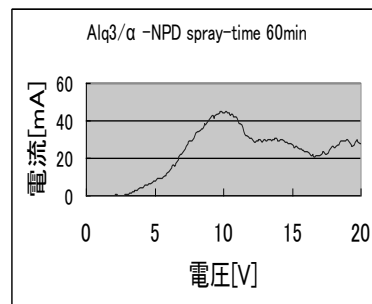


2層構造素子の
エネルギーダイアグラム

真空蒸着法+真空蒸着法



スピコート法+ESD法

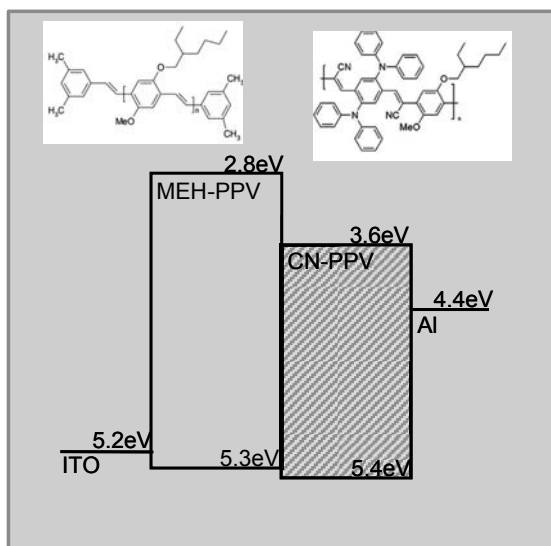


現状では、ESDによる積層は発光しないか、きわめて弱い。
⇒ 膜の平坦性、Al陰極の密着性の問題

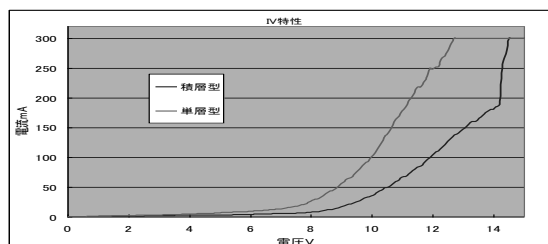
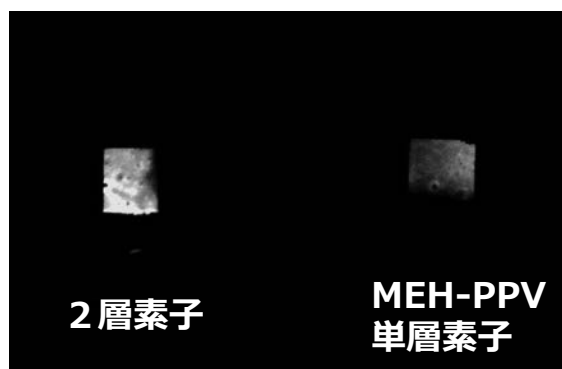
9

2) Hideaki Anzai, Yuuki Watanabe, and Tetsuo Sakamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FE05

ポリマー系材料による2層型EL素子 (試行段階)



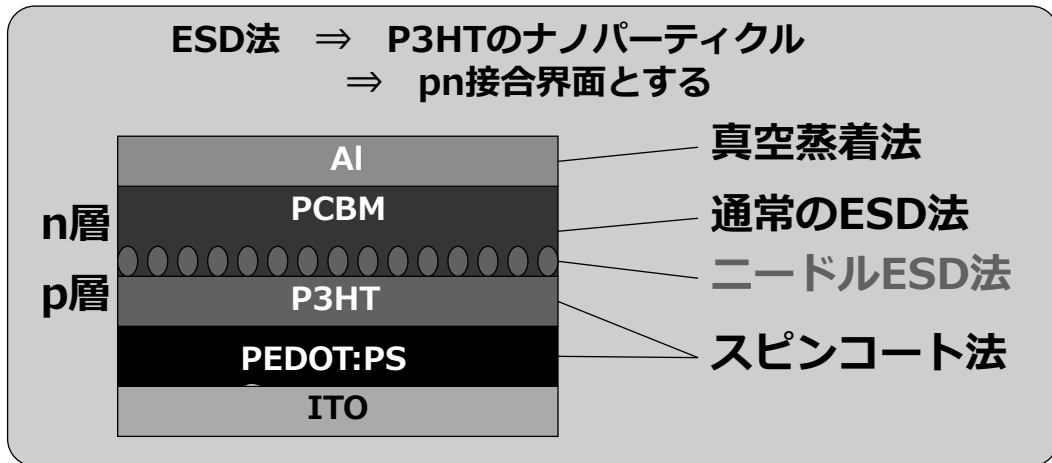
MEH-PPV/CN-PPVから成る2層有機
EL素子のエネルギーダイアグラム



ポリマー材料では積層型素子も十分に発光
⇒ 低分子型材料ではドライ成膜で微結晶化 ⇒ 導通不良
ポリマー材料ではそれが起こらない？

10

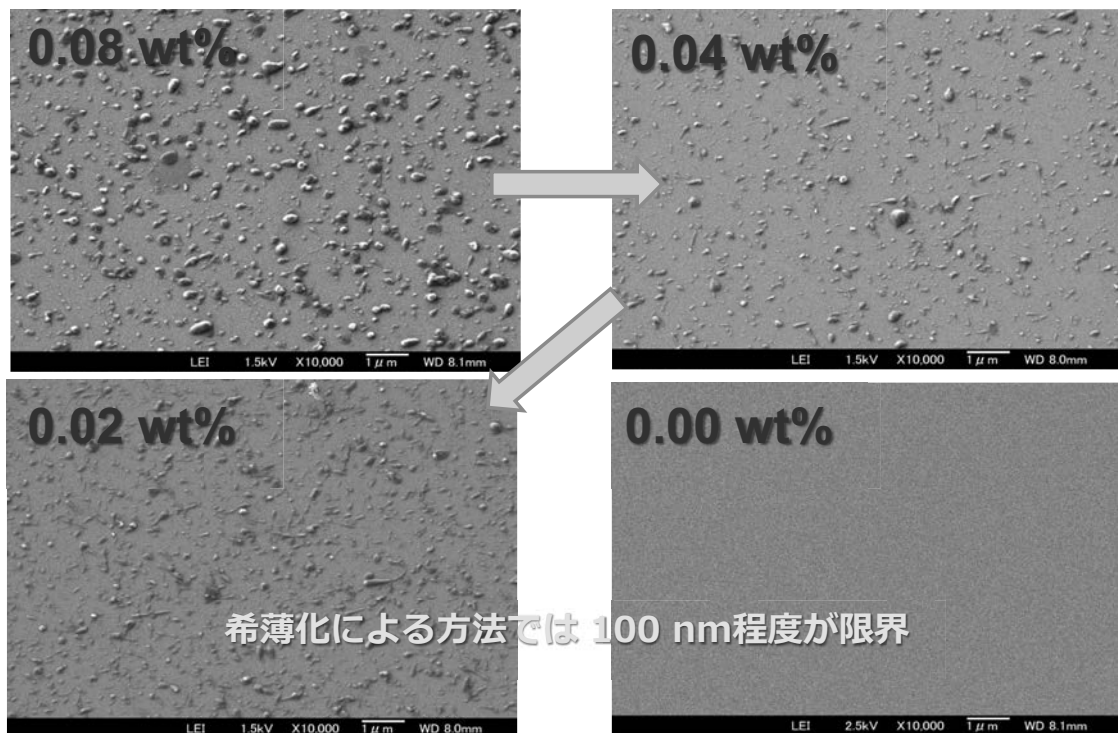
ESDによるバルクヘテロ有機薄膜太陽電池の製作



有機半導体では、励起子寿命が短い
⇒ 凹凸構造 (pn界面) は10 nm程度が理想

11

ESDによるP3HT微粒子化³⁾ ～希薄溶液の利用～

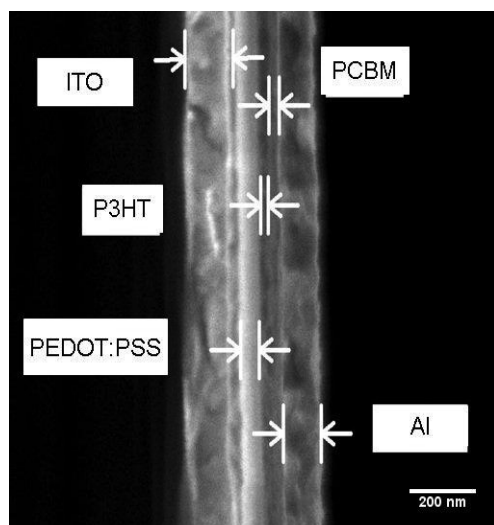


P3HT粒子のFE-SEM画像

12

3) S. Baba, S. Kobayashi, Y. Maekubo and T. Sakamoto, The 11th International Symposium on Advanced Technology, (P-C34-I).

微粒子を用いた凹凸型有機太陽電池の発電



凹凸型素子断面のFE-SEM画像

短絡電流・解放電圧の測定結果

	I_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]
凹凸構造あり	0.35	40.6
凹凸構造なし	0.32	34.7

- ・ ESDで作成した太陽電池の発電を確認
- ・ 凹凸構造により特性が向上した可能性はあるが、僅か

13

まとめと展望

ESDによる有機薄膜の作製

- ・ 有機EL、有機太陽電池 ⇒ 動作を確認
- ・ ニードルESD法 ⇒ 積層型EL素子の動作を確認
- ・ 希薄溶液による微粒子化 ⇒ 100 nm程度、太陽電池動作確認

今後の展望

- ・ 従来法では困難なポリマー材料による積層EL素子の作製
- ・ 微粒子マスクを用いたバルクヘテロ太陽電池の作製

14

ECECプロジェクトに関連した修士修了者

H23

安齊秀晃

エレクトロスプレーを応用した有機薄膜作製に関する研究

H25

岡田崇臣

エレクトロスプレーデポジション法を用いた
積層型有機ELの作成に関する研究

馬場俊輔

エレクトロスプレーデポジション法を用いた
バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の作製

H26

前久保裕太

静電スプレー法による有機EL、有機太陽電池製造方法の研究

研究テーマ 2

熱⇔電気エネルギー相互変換 エコマテリアルデバイス

小課題 2-1

ナノレベル制御による高効率熱電変換素子の開発

先進工学部 環境化学科
桑折 仁

熱電発電

熱光起電力発電

*NEEDS

CCD camera in a field of astronomical observation

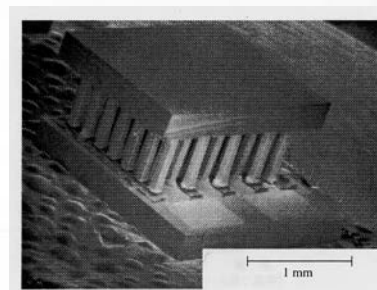
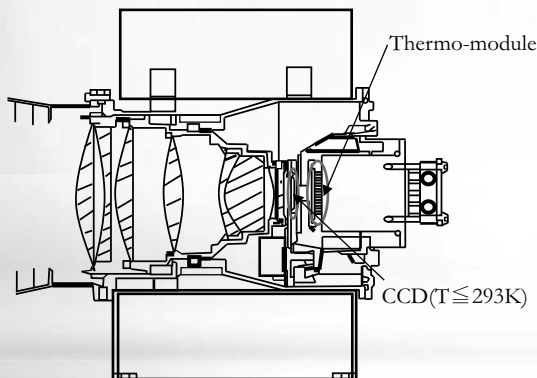
> cooling system to avoid thermal noise

Column of a chromatograph

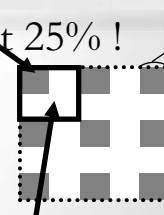
> Temperature control system

Wrist watch

> Thermoelectric generator by body temperature



Product 25% !



LOST 75% !!

Table 熱電変換モジュールの開発における目標に対する結果と達成

分類	高効率熱電変換モジュール		目標値		結果
			使用温度 $T_h \sim T_c (\Delta T)$	効率 (%)	
高温域熱電変換モジュールとカスケード型熱電変換モジュール	①	Zn-Sb/Bi-Te カスケード モジュールの開発	450°C~50°C 723K~323K (400K)	11.0	8.19%実証 9.7%実験室
	②	Co-Sb/Bi-Te カスケード モジュールの開発	427°C~27°C 700K~300K (400K)	11.5	12.0%達成
	③	シリサイド系/Bi-Te カスケード モジュールの開発	580°C~30°C 853K~303K (550K)	15.0	12.3%実証 14.8%実験室
低温域熱電変換モジュール	①	Bi-Te	200°C~50°C 473K~323K (150K)	5.3	5.7%実証
	②	Bi-Te	130°C~30°C 403K~303K (100K)	4.2	3.6%実証 4.2%実験室

熱電発電 性能評価

* 効率

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{M-1}{M+T_c/T_h}$$

ここで $M = \sqrt{1 + ZT}$

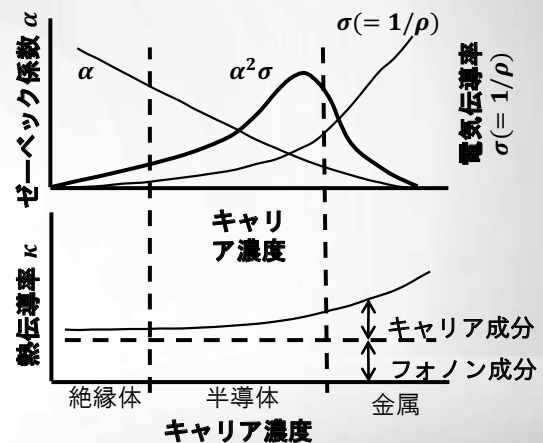
* 性能指数: $Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} = \frac{\alpha^2\sigma}{\kappa}$

ここで α : ゼーベック係数 [V/K], ρ : 比抵抗 [Ωm],

κ : 熱伝導率 [W/mK], $\sigma (= \frac{1}{\rho})$: 電気伝導率 [S/m]

* 無次元性能指数: ZT

* 出力因子(電氣的性能指数): $\frac{\alpha^2}{\rho} = \alpha^2\sigma$



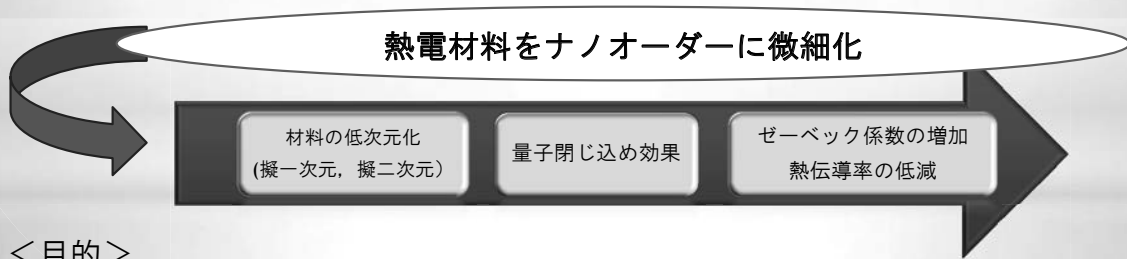
背景 [熱電発電]

熱電材料の性能

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa} \left(\begin{array}{l} ZT: \text{無次元性能指数} \quad \alpha: \text{ゼーベック係数 [VK}^{-1}\text{]} \\ T: \text{絶対温度 [K]} \quad \rho: \text{比抵抗 [Wm]} \quad \kappa: \text{熱伝導率 [Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]} \end{array} \right)$$

キャリア濃度の最適化 > 出力因子 $\alpha^2 \rho^{-1}$ の向上
 元素置換 > 格子熱伝導率 κ_{ph} の低減

➡ 大幅な性能向上は望めない



<目的>

- ・ ガラス被覆溶融紡糸法によりBiのナノワイヤー化
- ・ Bi層状酸化物 (Aurivillius相化合物) の熱電材料としての適用
- ・ 電極形成のためのろう材の検討

実験方法: ナノワイヤー

・ ガラス被覆溶融紡糸法を利用した引き抜き加工

引き抜き条件

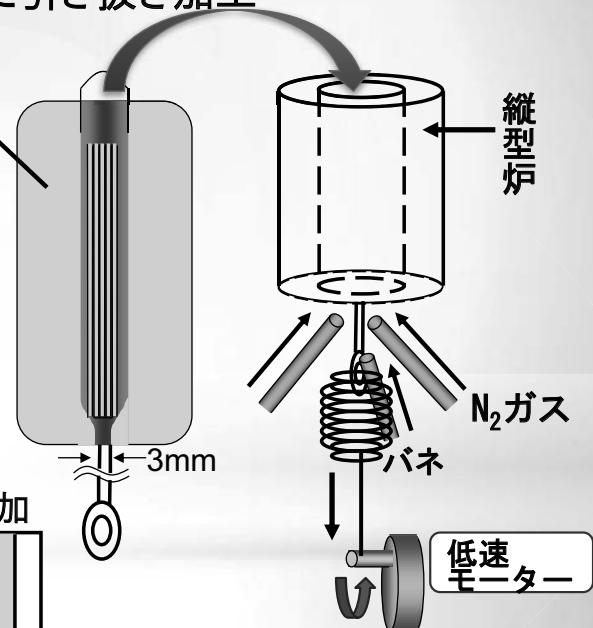
BNダイス

- ・ 加熱保持温度 600 °C
- ・ 引き抜き速度 15cm/h
- ・ N₂ガスを吹き付けながら冷却
- ・ 引き抜き回数6回

1回目引き抜き加工 2回目以降引き抜き加工



原料 : Bi(5N)真空中で溶融処理
 被覆材 : 外径6 mm 肉厚1 mmのソーダガラス



*断面観察：光学顕微鏡またはSEM

*ろう材の検討

ろう材：Sn-Ti-Zn, In, セラソルザ

電極：Cu

熱電材料：Bi

ろう接：超音波はんだごて

抵抗分布：一探針法（印加電流：10mA, 探針の移動間隔：0.4mm）

観察：SEM

元素分布：EDX

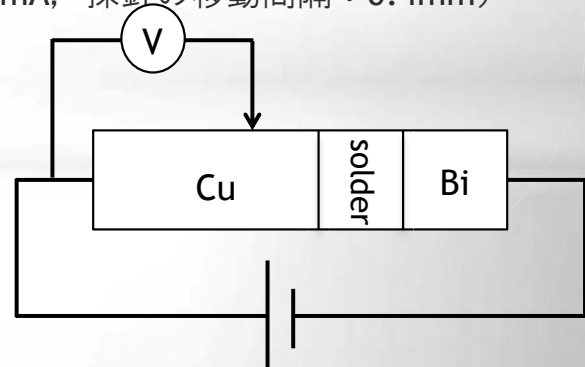


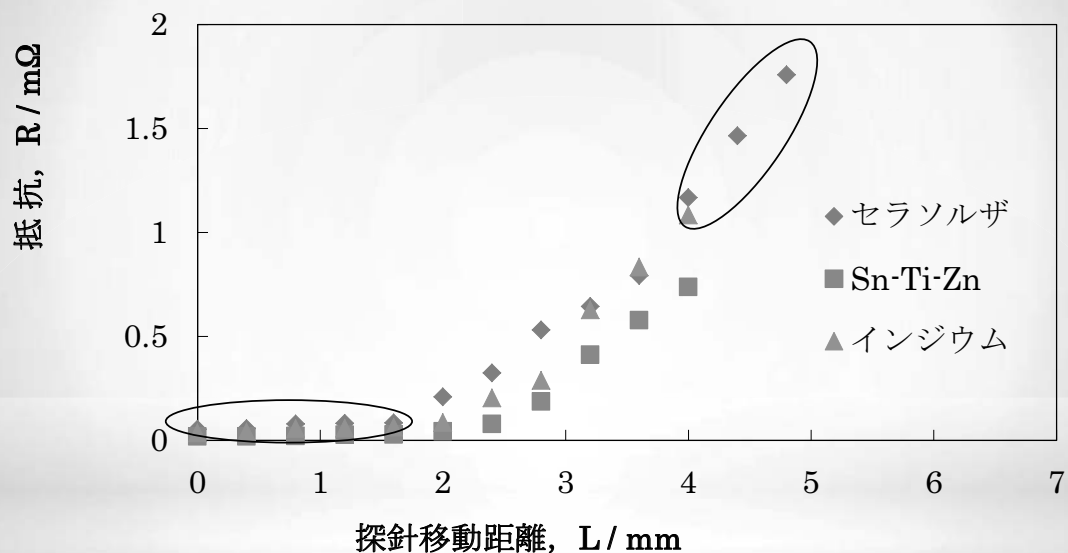
Fig. One probe method

*熱電特性

比抵抗：DC二端子法

ゼーベック係数：小温度差法

*ろう材の検討



Cuとろう材の界面

セラソルザ：抵抗の上昇が最大
Sn-Ti-Zn, In：急激な増加なし

ろう材とBiの界面

セラソルザ, In：抵抗が急激に増加

結果・考察 はんだ材料の検討

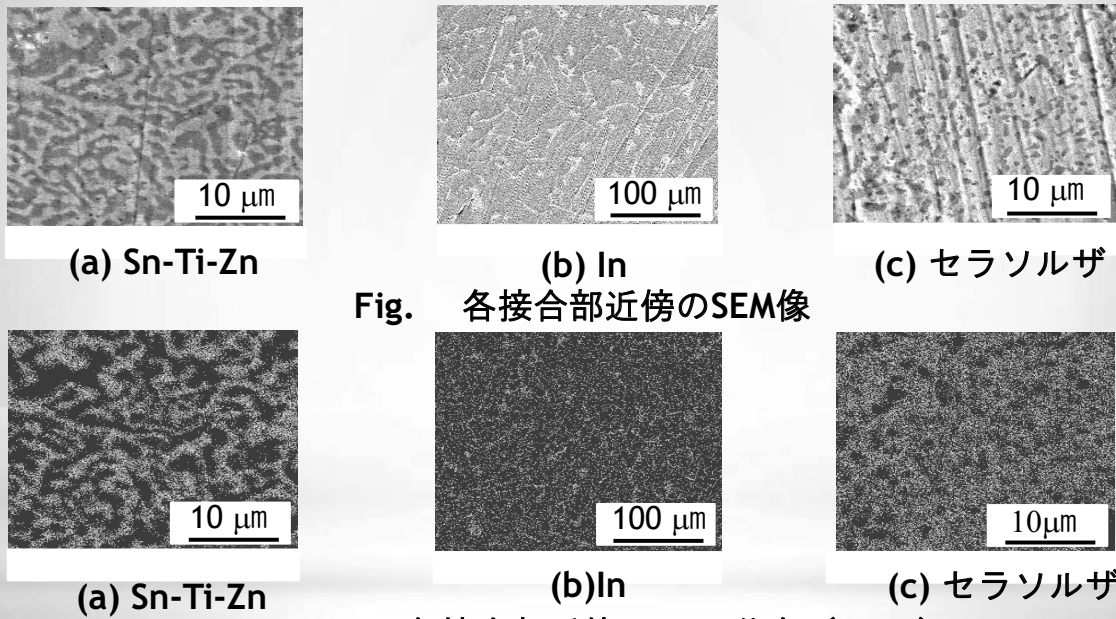
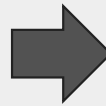


Fig. 各接合部近傍のSEM像

Fig. 8 各接合部近傍のBi 面分布 (BiMa)

結果

CuとBiの接合時に、いずれのろう材もBiの融点以下でBiが溶融した



Biとろう材が共晶反応

<実験結果>

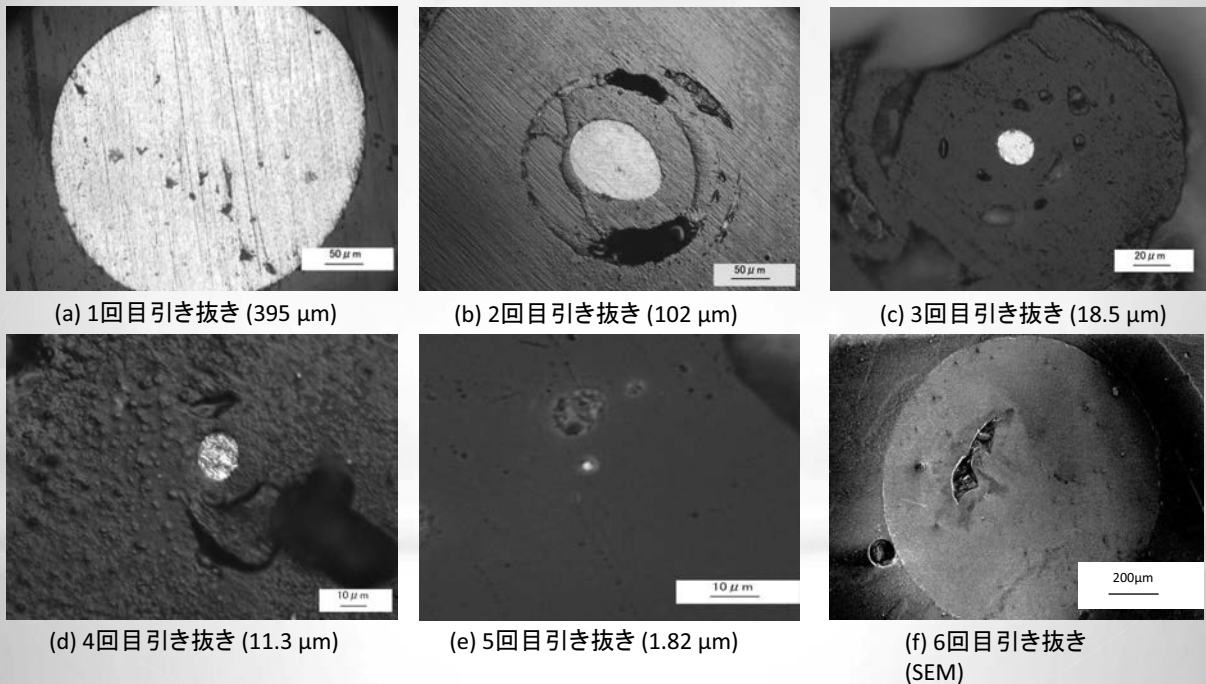
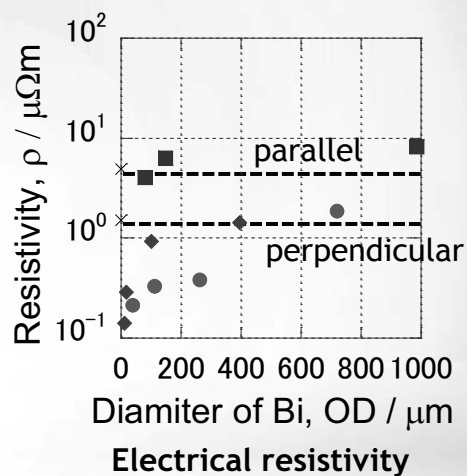
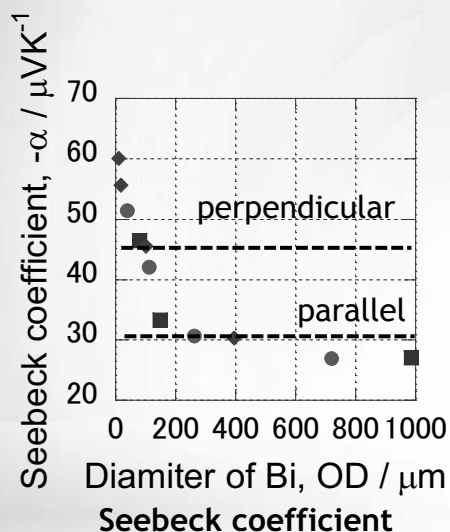


Fig. 3 引き抜き試料の断面図

<実験結果>



線径の減少にともない
ゼーベック係数の絶対値が増加し
た。

線径の減少にともない
比抵抗が低下した。

まとめ: ナノワイヤー

- ・ 線径の減少にともない
ゼーベック係数の絶対値の増加と比抵抗の減少が確認された
- ・ とくに100 μm を下回るとその傾向は顕著になり、細線化Biは
単結晶の性能を上回った
- ・ Sn-Ti-ZnはBiに対し共晶反応したが、低い界面抵抗を示し、
ろう材として適していることが明らかとなった。

背景[ナノ積層材料]

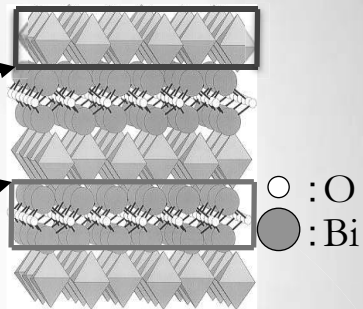
層状構造を有する材料を用いた熱電材料の開発

伝導層

ペロブスカイト構造 $(VO_{3.5})^{2-}$

絶縁層

酸化ビスマス $(Bi_2O_2)^{2+}$



量子閉じ込め効果により、
高いゼーベック係数が発現すると期待

目的

Aurivillius相 $Bi_2VO_{5.5}$ の比抵抗低減を狙い

- ・ Vサイトの一部を置換した $Bi_2V_{1-x}ME_xO_{5.5}$ (ME= Cr, Mo, W, x=0, 0.05, 0.1, 0.2) を作製し、置換効果の解明
- ・ 熔融法による結晶育成を試み、冷却条件が熱電特性へ与える影響を精査

同材料のモジュールへの適用を想定し、高温側電極形成のためのろう材を検討

実験

試料作製

$Bi_2V_{1-x}M_xO_{5.5}$ (M=Cr, Mo, W x=0.05, 0.1, 0.2)

出発材料

Bi_2O_3 (99.999 %), V_2O_5 (99.99%) and
 Cr_2O_3 (99 %) or MoO_3 (99.99 %) or WO_3
(99.99 %)

焼結法

コールドプレス: 真空, 30 MPa, 1 h
固相反応 (SSR): 1000 K, 24h

熔融法

反応容器: Ptるつぼ
加熱・熔融: 大気中1273 K
冷却条件
徐冷: 融点以下の1123Kまで 9 Kh^{-1} の速度で冷却
炉冷
急冷: 融液を黒鉛ブロックの上に流しだし

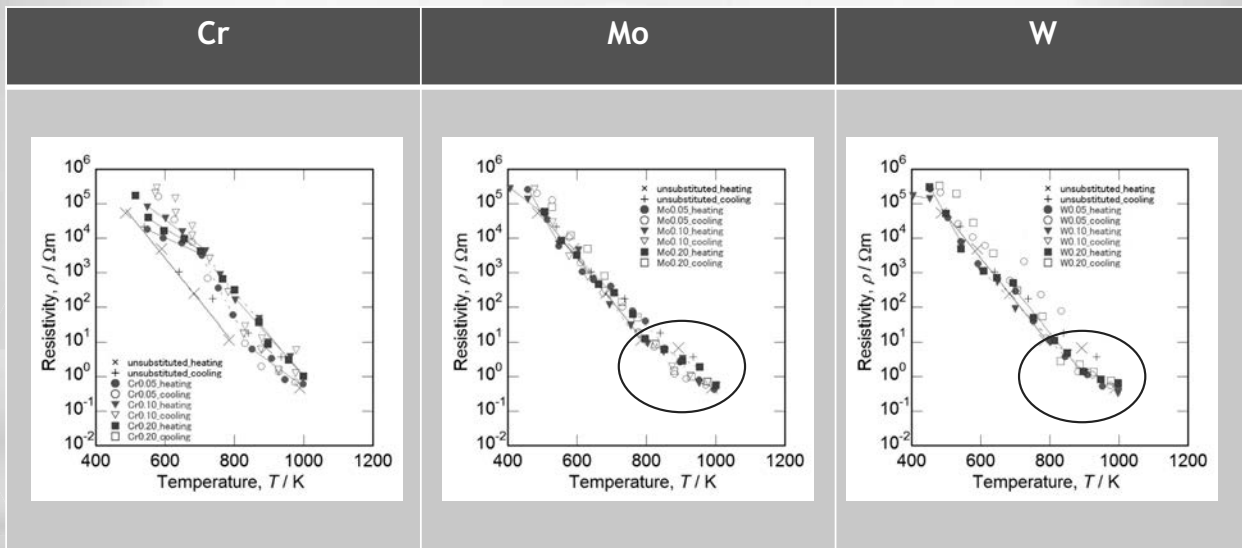
評価方法

結晶相同定: XRD
表面観察: 光学顕微鏡
化学状態: XPS

・ 熱電特性 (室温 ~ 1,000 K)

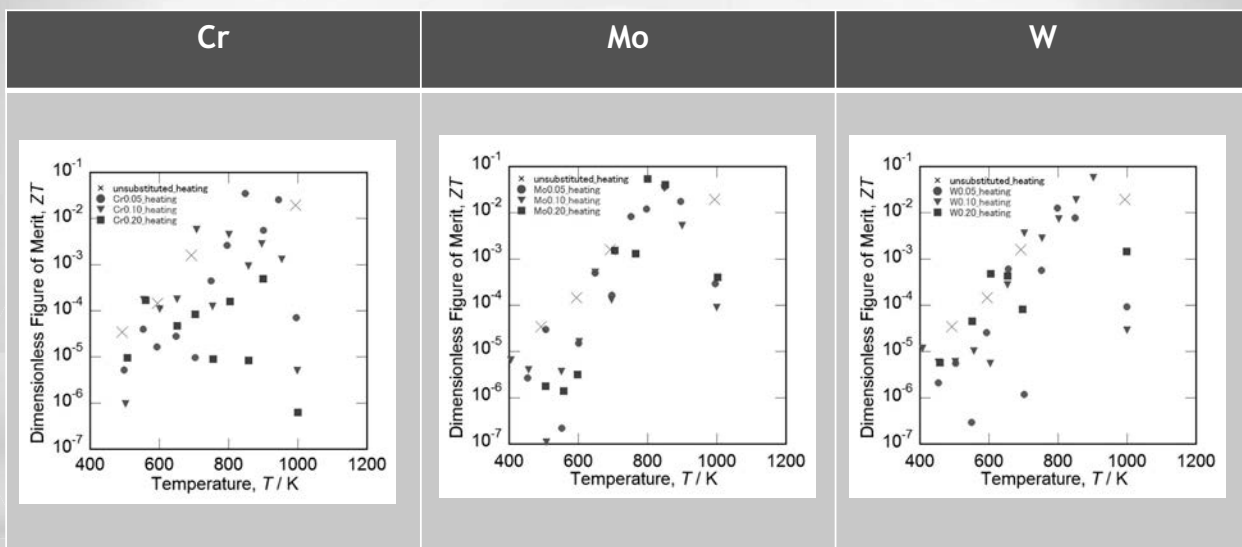
比抵抗: DC四端子法
ゼーベック係数: 小温度差法
熱伝導率: レーザーフラッシュ

焼結法 $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5.5}$ (M=Cr, Mo, W, x=0, 0.05, 0.1, 0.2) 比抵抗



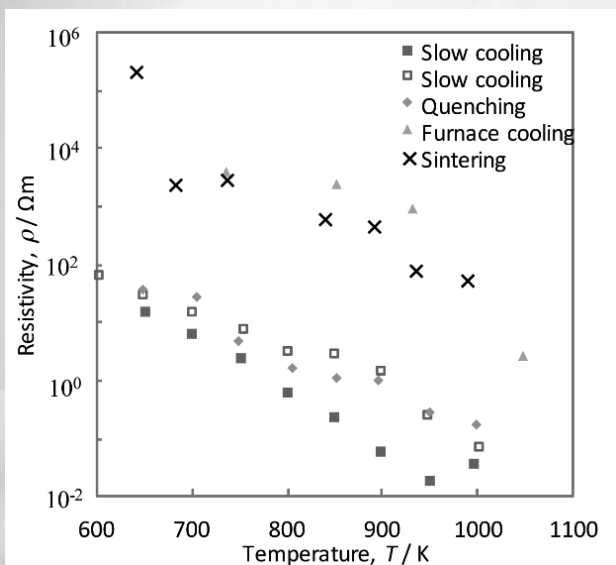
Mo, W置換試料は700 K以上で無置換よりも低い比抵抗を示し、比抵抗の低減に有効であることがわかった

焼結法 $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5.5}$ (M=Cr, Mo, W, x=0, 0.05, 0.1, 0.2) ZT



いずれの試料も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。

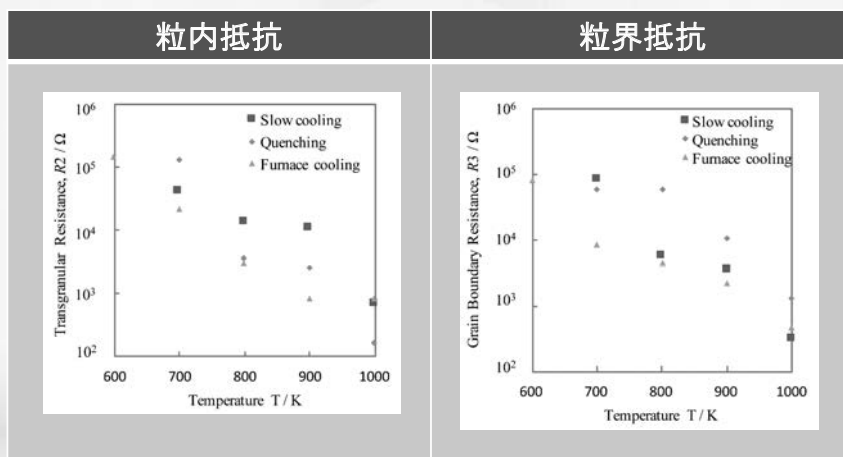
Mo, W置換試料は高温域で無置換試料の値を上回った



溶融法により結晶を育成し, 冷却条件により界面状態の制御を試みた



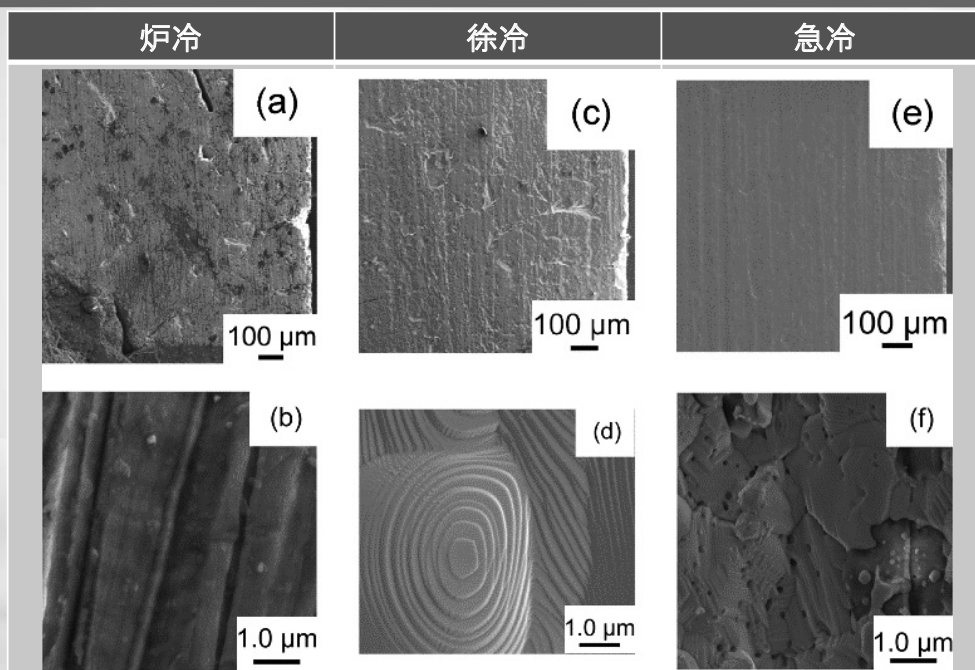
徐冷試料と急冷試料の比抵抗が炉冷および焼結試料の比抵抗より3桁低い値を示した



急冷：結晶方位は比較的ランダム
他の溶製試料：結晶方位がそろった



抵抗の低い結晶方位成分が多く含まれるため, 急冷試料の粒内抵抗が低くなったと思われる



炉冷試料：大きなクラック
 徐冷試料：層状構造の方位がそろって確認
 急冷試料：層状構造はランダム



・粒内抵抗の傾向と一致
 ・急冷試料はマイクロサイズの微細な結晶粒の集合体であったことから、結晶粒界が多く導入され高い粒界抵抗を示した

まとめ:ナノ積層酸化物

- ・ $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の比抵抗の低減に対してMo, Wの置換は有効
- ・ 溶融法により $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ を育成する際の冷却条件には融点近傍まで徐冷することが比抵抗低減の上で適していた。
- ・ $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ への電極形成のためには無電解Niめっきを施せば市販のリン銅ろう, 銀ろうで接合できること明らかとなった。

まとめ

熱電変換材料

- ・細線化プロセスが性能の向上に対して有効
- ・ナノ積層酸化物は潜在的に高い特性を有する可能性が示唆された。

熱光起電力(TPV)発電材料

- ・In-Seは気相輸送法により製膜し，結晶成長メカニズムを解明し，薄膜化できた。
- ・真空蒸着法で製膜が困難なMg₂Siは摩擦製膜法による製膜を試み，製膜可能条件の指針を得ることができた。

2016.3.25 ECEC最終成果報告会

3) 化学⇔電気エネルギー変換エコマテリアルデバイス

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(先進工学部応用化学科)

<背景> NASICを通じて培った薄膜形成技術, 界面制御技術

→ 固体表面(金属)をナノスケールで高精度に加工・制御

→ 「湿式プロセス」+ 「自発的秩序構造」の活用

⇒ 金属酸化物の特性を活かしたデバイス開発

1

研究実施状況

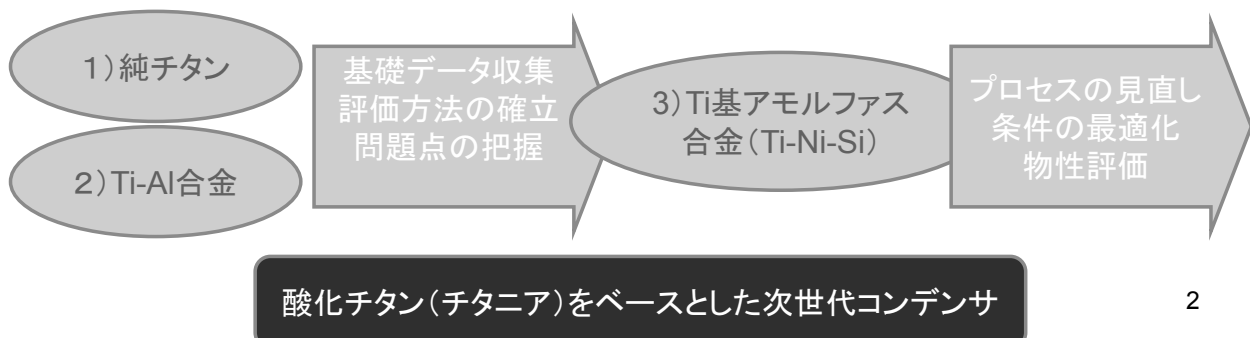
<前半:2011-2013年度(平成23-25年度)>

1) アモルファスポーラスチタニア/バリアー型皮膜の複合膜による
欠陥を抑制した誘電体の開発

2) Ti-Al合金を用いたチタニア含有複合酸化アルミナ皮膜の作製
ならびに誘電特性評価

<後半:2014-2015年度(平成26-27年度)>

3) Ti基アモルファス合金を用いた新規蓄電デバイスの開発



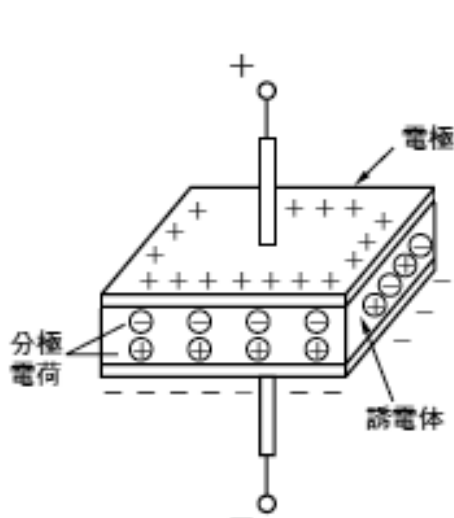
2

コンデンサの種類



3

コンデンサの基本構成



$$Q = C \cdot V \quad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$$

- Q : 電荷 C
- C : 静電容量 F
- V : 電圧 V
- ϵ_0 : 真空の誘電率 $8.855 \cdot 10^{-12}$
- ϵ_r : 比誘電率
- S : 表面積 m^2
- d : 誘電体の厚さ m

比誘電率の比較

Al_2O_3	8 ~ 10
Ta_2O_5	22 ~ 27
TiO_2	~ 90

4

アノード酸化チタニア

コンデンサ材料として期待
→結晶性アノード酸化皮膜が生成しやすい
→コンデンサの漏れ電流増大

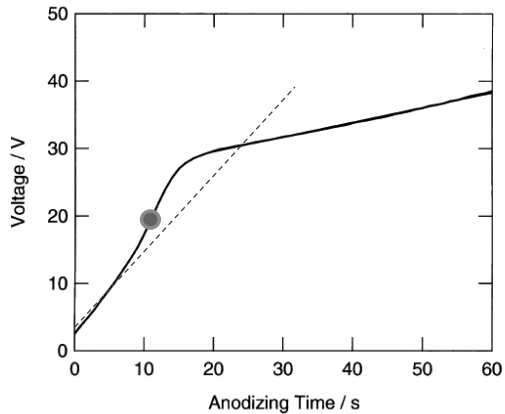
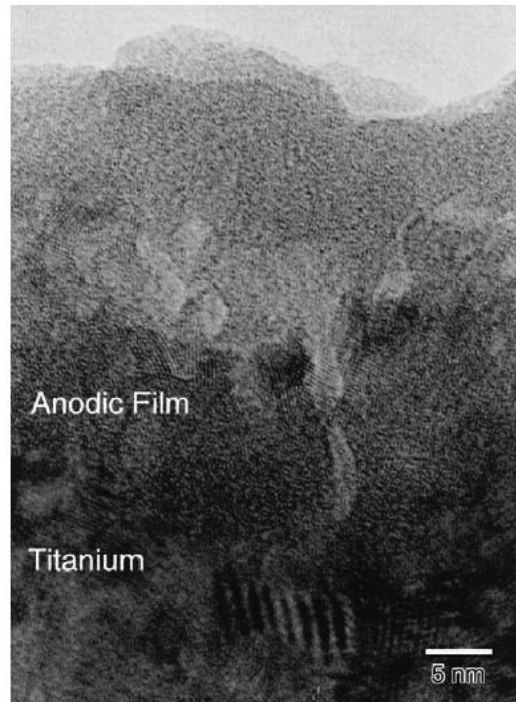


Fig. 1. Voltage-time response for sputtering-deposited titanium during anodizing at 50 A m^{-2} in 0.1 mol dm^{-3} ammonium pentaborate electrolyte at 293 K.



Habazaki et al., Corrosion Science 45, 2063 (2003).

研究実施状況

<酸化チタンを利用した高特性蓄電デバイスの開発>

プロジェクトの前半:2011-2013年

- 1)アモルファスポーラスチタニア/バリアー型皮膜の複合膜による欠陥を抑制した誘電体の開発
- 2)Ti-Al合金を用いたチタニア含有複合酸化アルミナ皮膜の作製ならびに誘電特性評価

(作製条件の検討, 特性評価, プロセスの見直し, 電極構造の再設計)

プロジェクトの後半:2014-2015年

- 3)Ti基アモルファス合金を用いた新規蓄電デバイスの開発

①実験方法

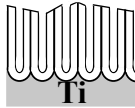
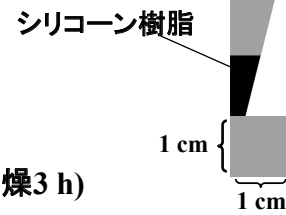


試料

Ti 板(純度99.5%)

前処理

アセトン脱脂(超音波洗浄, 3 min)
面積固定(シリコン樹脂塗布, 自然乾燥3 h)



一次電解

0.25 wt % フッ化アンモニウム-エチレングリコール混合液,
55 V, 20 °C, 15 min



皮膜の剥離除去

純水中で超音波照射



二次電解

0.25 wt % フッ化アンモニウム-エチレングリコール混合液,
60 V, 20 °C



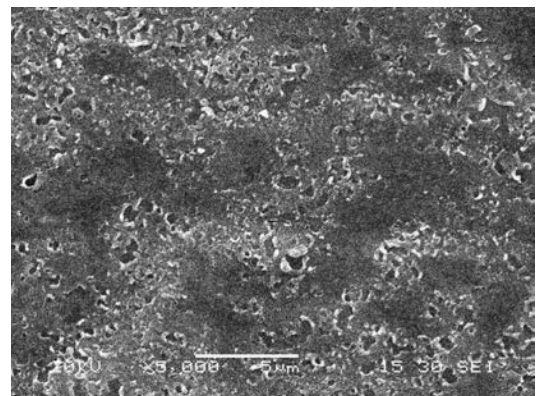
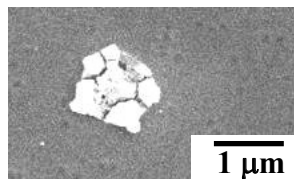
再アノード酸化(複合化)

0.1 mol dm⁻³ リン酸, 20 °C, 到達電圧100~200 V

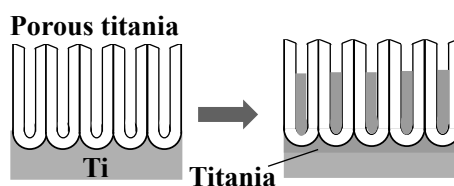
7

アノード酸化チタニア

コンデンサ材料として期待
→結晶性アノード酸化皮膜が生成しやすい
→コンデンサの漏れ電流増大



アモルファスポラスチタニア/バリアー層複合膜
⇒欠陥を抑制した誘電体の開発



8

TiO₂ ナノチューブ (孔径 60 nm)

<BERC, FMS>

Ti(チタン)

豊富な資源, 軽量, 強靱,
高耐食性, 高耐熱性
→ 生体医療用金属

⇒【硬組織適合性改善】

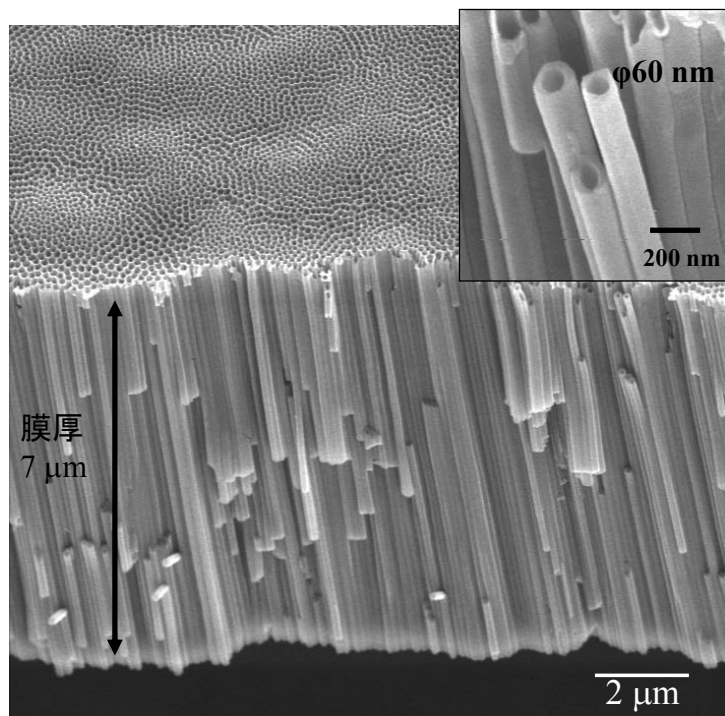
多孔体

軽量, 高比表面積,
優れた通気・通水性
→ フィルター材料, 電極材料など

⇒【生体機能化】

<ECEC>

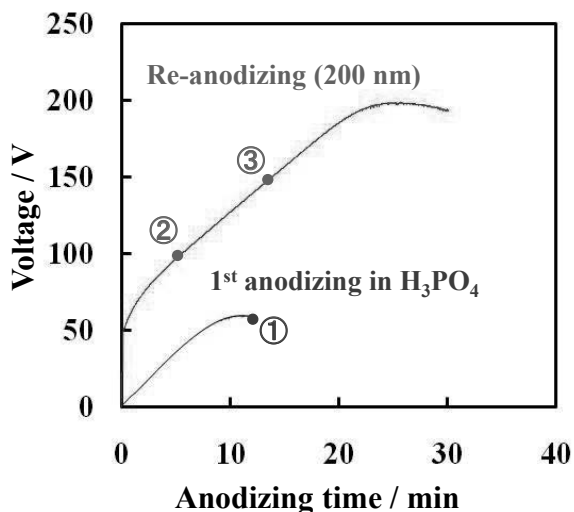
高特性蓄電材料



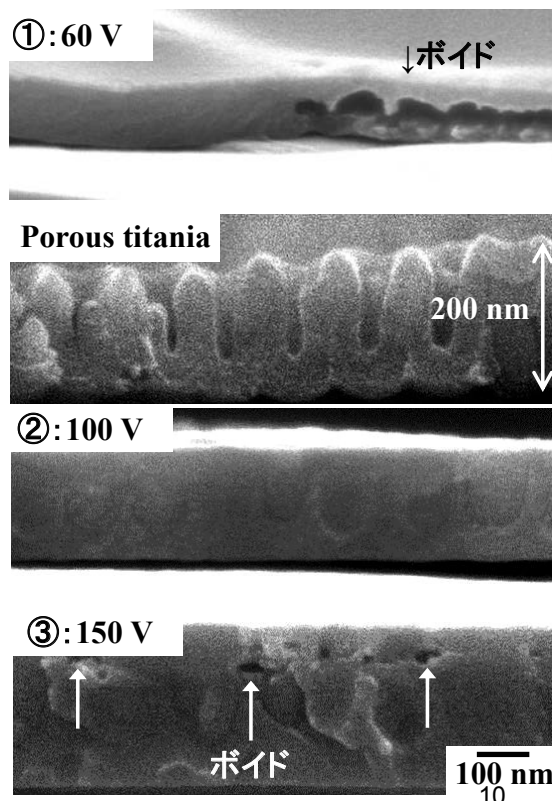
0.25wt% NH₄F – Ethylene glycol, 60V, 30min, 20°C

9

ポーラス/バリアー複合チタニア膜

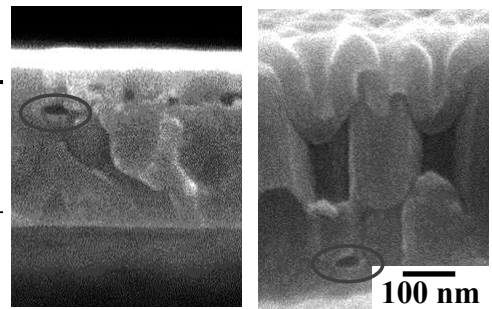


[ポーラス層] 0.25 wt% フッ化アンモニウム-
エチレングリコール混合液, 20 °C, 60 V, 20 s
[バリアー層] 0.1 mol dm⁻³ リン酸, 20 °C, 5 Am⁻²

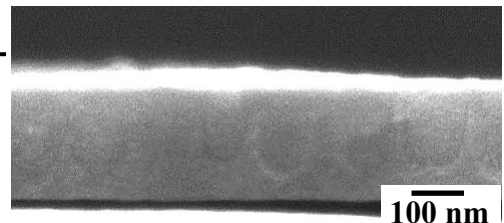


まとめ①：複合チタニア膜の作製

一次皮膜 ポーラス型	複合皮膜 バリアー型	欠陥
200 nm	200 nm < t	上部
500 nm	500 nm	下部
200 nm	200 nm	軽減



ポイドを含む複合皮膜



ポイド発生が抑制された皮膜

再アノード酸化による複合化で、見かけ上、
ポイドの発生は抑制されたが、
漏れ電流の抑制効果は低い
→膜内に微細なポイドが存在する
⇒純Tiを基材とした電極材の作製は困難

11

②実験方法

Ti-Al合金を用いたチタニア含有複合酸化アルミナ皮膜の作製

試料：Ti-Al (Ti -50 at% Al, 2 cm²), Al (純度99.99 %, 10 cm²)

前処理：電解研磨 (3 min), アルカリ脱脂 (NaOH 20 s, HNO₃ 1 min)

多段階化成によるアノード酸化皮膜の作製

0.01 mol dm⁻³ Ammonium borate, 1 wt% sodium silicate (20, 85 °C)

水和処理

沸騰水中, 10 min

一次化成

5 Am⁻²,
100-300 V,
電圧保持45 min

熱処理

大気中 500 °C,
5 min

二次化成

一次化成と同条件

誘電特性評価

静電容量: LCRメータ, 120 Hz, 150g dm⁻³ Ammonium adipate

耐圧: 微小電流 (0.1 mAcm⁻²), 1.6 mol dm⁻³ Boric acid - 0.008 mol dm⁻³ Sodium borate, 85 °C

漏れ電流測定: 生成電圧の75 %, 0.5 mol dm⁻³ Boric acid - 0.05 mol dm⁻³ Sodium borate, 20 °C

構造評価

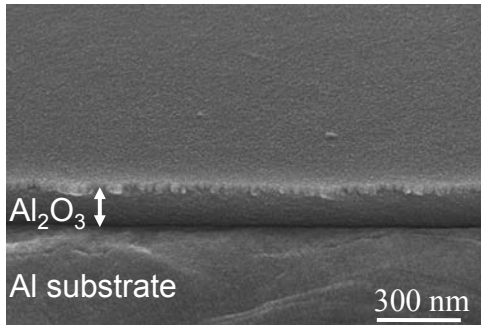
走査型電子顕微鏡 (SEM), グロー放電発光分光分析 (GDOES)

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
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
深尾智紀, 阿相英孝, 小野幸子

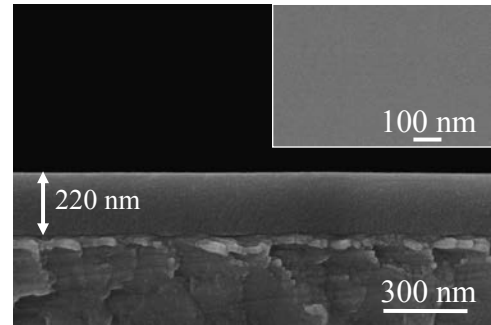
Ti-Al合金上に生成したアノード酸化皮膜の構造

＜一次化成で生成した非晶質皮膜の構造(20℃)＞

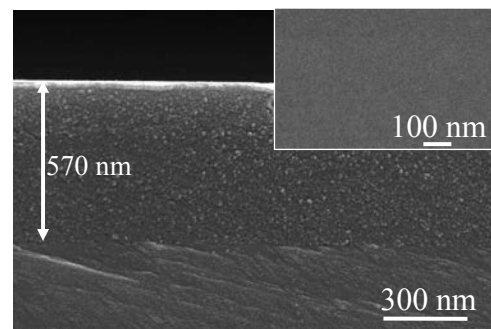
生成電圧100 V (Al)



生成電圧100 V (Ti-Al)

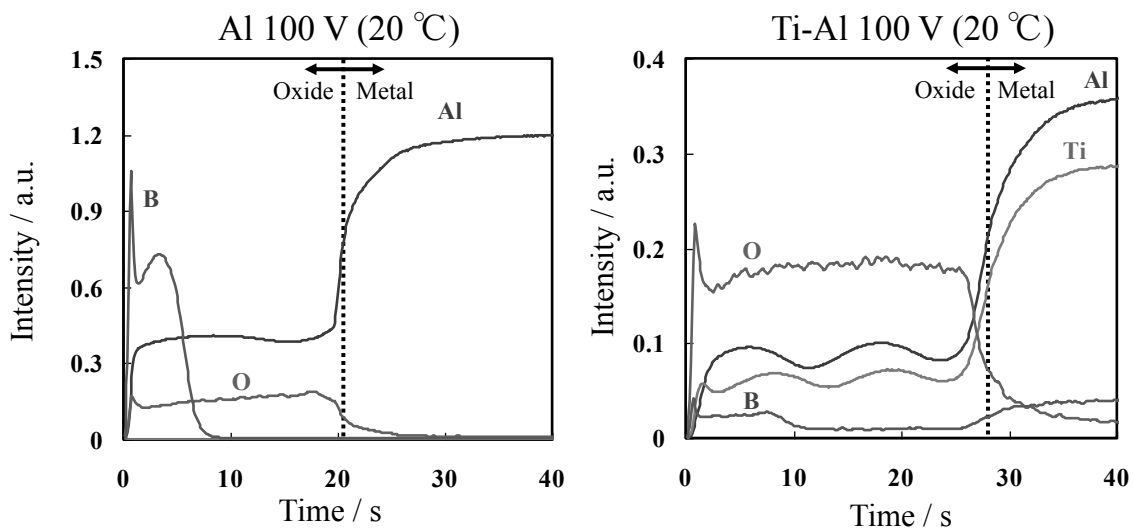


生成電圧300 V (Ti-Al)



- 純Al
Anodizing ratio: 1.4-1.5 (nm/V)
- Ti-Al合金
Anodizing ratio: 1.9-2.2 (nm/V)

一次化成で生成した非晶質皮膜内の元素分布 (グロー放電発光分光分析)



0.01 mol dm⁻³ Ammonium borate, 5 Am⁻² up to 100 V

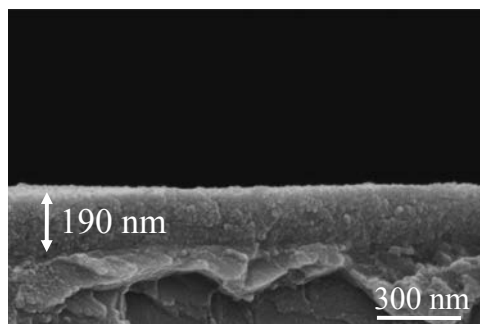
皮膜内に混入するホウ素の量はTi-Al複合酸化皮膜では減少した

水和/加熱を含む多段階化成で生成した結晶性皮膜の構造

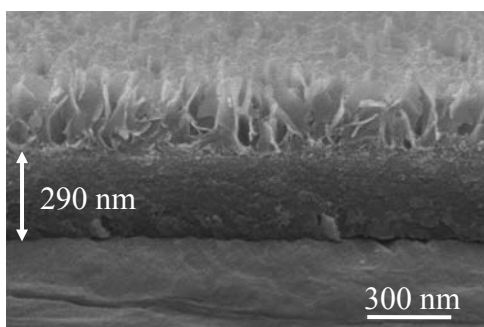
<二次化成で生成した結晶性皮膜の構造(80℃)>

- 純Al
Anodizing ratio: 1.4-1.5 (nm/V), 20℃
⇒0.96 (nm/V), 80℃
- Ti-Al合金
Anodizing ratio: 1.9-2.2 (nm/V), 20℃
⇒1.7 (nm/V), 80℃

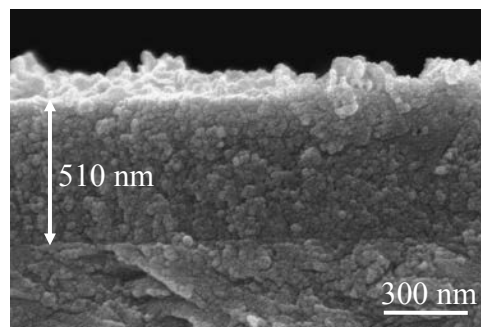
生成電圧100 V (Ti-Al)



生成電圧300 V (Al)



生成電圧300 V (Ti-Al)

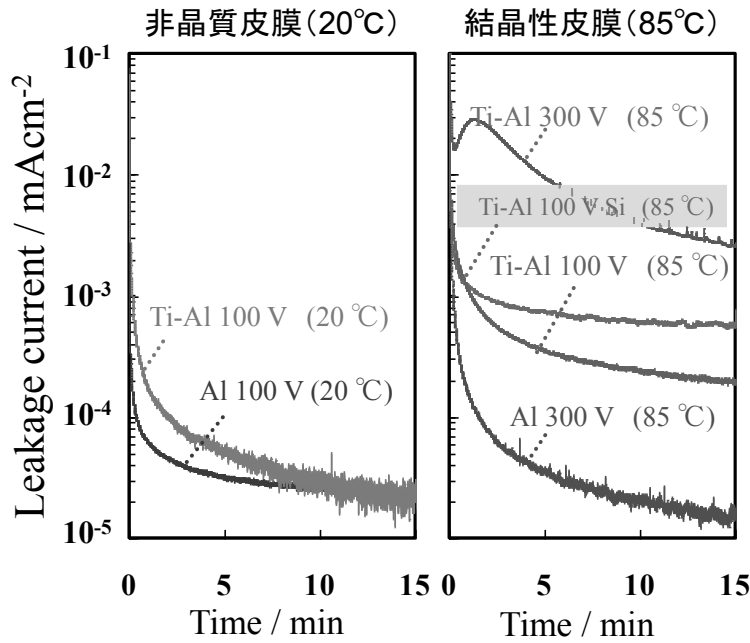


種々の条件で生成した結晶性皮膜の誘電特性

	Film thickness (nm)	Anodizing ratio (nmV ⁻¹)	Withstand voltage (V)	Capacitance (μFm ⁻²)	CV (mFVm ⁻²)	Permittivity
Al 300 V(85 °C) (Crys)	290	0.97	325	307	100	10.1
Ti-Al 100 V(20 °C) (Amor)	220	2.2	109	1079	118	26.8
Ti-Al 100 V(85 °C) (Crys)	190	1.9	111	1278	142	27.4
Ti-Al 300 V(85 °C) (Crys)	510	1.7	318	618	196	35.6

高電圧での多段階化成で容量および誘電率が増加した
 →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
 ⇒ 酸化チタンによる特性向上

漏れ電流測定時の電流-時間曲線



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
→ 漏れ電流の抑制が課題

Ti-Al合金の製造プロセスが特殊で材料費が高く、
系統的に実験を遂行することが困難

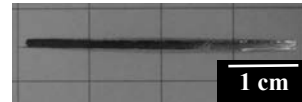
17

③実験方法

試料 純Ti板 (純度99.5%, $t = 0.1$ mm)

Ti-Ni-Siリボン (Ti: 70%, Ni: 15%, Si: 15%, $t = 50$ μ m)

Ti-Ni-Siリボン外観写真



アノード酸化	電解液	浴温	電解条件	処理時間 (min)	対極
①フッ化物含有電解液	0.25 wt% $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ - エチレングリコール (EG)	20 °C	20 V	5	Pt
②硫酸	$0.5\text{--}5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$	5 °C	20 V	5-60	
②リン酸	$0.1\text{--}1 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$	20 °C		5	
③2段階電解	(1段階) $0.25 \text{ wt}\% \text{NH}_4 \cdot \text{HF}$ -EG	20 °C	20 V	5	
	(2段階) $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$	5 °C /20°C	20 V		

構造評価

構造観察: 走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: JSM-6701F)

深さ方向元素分布測定: オージェ電子分光分析 (JAMP-9500F), 2000 eV, 10-60 s, 測定範囲 $10 \mu\text{m}^2$

蓄電特性評価

静電容量測定: LCRメータ (ZM2353), 150 g dm^{-3} アジピン酸アンモニウム, 120 Hz, 10 min

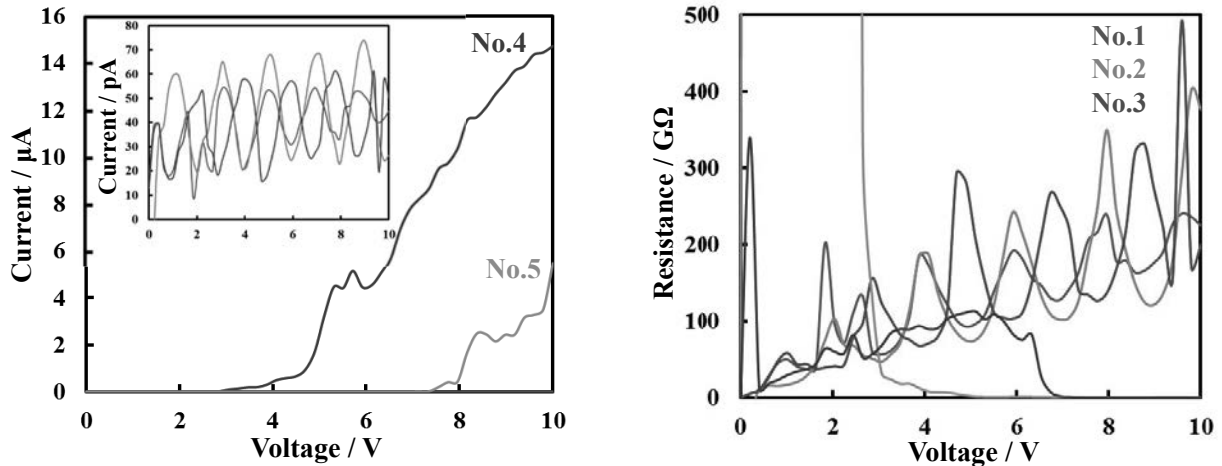
電流-電圧 (I-V) 特性: 0.2 Vずつ, 0から10 Vまで直流電圧印加

放電特性: 充電時間 5 min (1 mA, 10 V), 1 pAにおける放電特性を評価

18

作製した皮膜のI-V特性評価

電流-電圧 (I-V) 特性: 0.2 Vずつ, 0から10 Vまで直流電圧印加

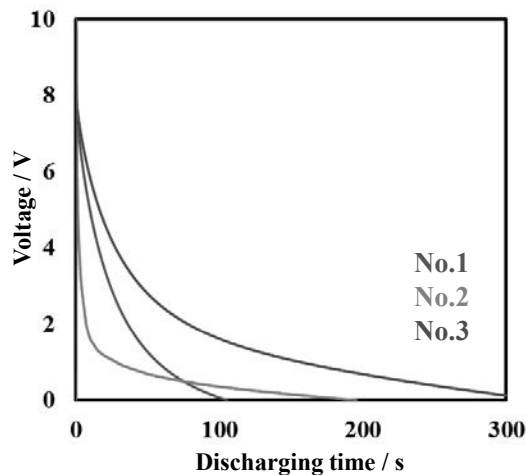


試料No.	電解液	電解条件	処理時間(min)	抵抗値 (Ω)	放電時間 (s)
1	0.1 mol dm ⁻³ リン酸	500 Am ⁻²	15	224G	105
2		1000 Am ⁻²		376G	195
3		10V	5	199G	300
4		30V		679k	Break down
5		50V		1.83M	Break down

皮膜生成時の電圧が30 Vより高い場合, 結晶性酸化物の生成に伴う欠陥が増加すると考えられることから, 高電圧下でのアノード酸化は誘電体の作製条件としては適さない 19

作製した皮膜の放電特性

充放電特性: 1 mA, 10 Vの条件で5分充電後, 1 pAにおける放電時間を評価



試料No.	電解液	電解条件	処理時間(min)	抵抗値 (Ω)	放電時間 (s)
1	0.1 mol dm ⁻³ リン酸	500 Am ⁻²	15	224G	105
2		1000 Am ⁻²		376G	195
3		10V	5	199G	300
4		30V		679k	Break down
5		50V		1.83M	Break down

No.1, 2の試料は比較的高い抵抗を示したが, 皮膜の蓄電量を意味する放電時間は200秒未満であった 20

二段階電解で作製したポーラス/バリアー複合皮膜の誘電特性

電流-電圧 (I-V) 特性: 0.1 Vずつ, 0から10 Vまで

直流電圧印加充電特性: 1 mA, 10 Vの条件で5分充電後の, 1 pAにおける放電時間を評価

試料No.	電解液	電解条件	処理時間(min)	抵抗値 (Ω)	放電時間 (s)
1	0.1 mol dm ⁻³ リン酸	500 Am ⁻²	15	224G	105
2		1000 Am ⁻²		376G	195
3		10V	5	199G	300
4		30V		679k	Break down
5		50V		1.83M	Break down
6	0.5 mol dm ⁻³ 硫酸 (5°C)	10 Am ⁻²	60	379G	300
7	①0.25 wt% NH ₄ ·HF-EG ②0.1 mol dm ⁻³ リン酸	20V+20 V	5	239G	173
8		20 V+30V		200G	58
9		20 V+40V		500k	Break down

No.4と8の試料

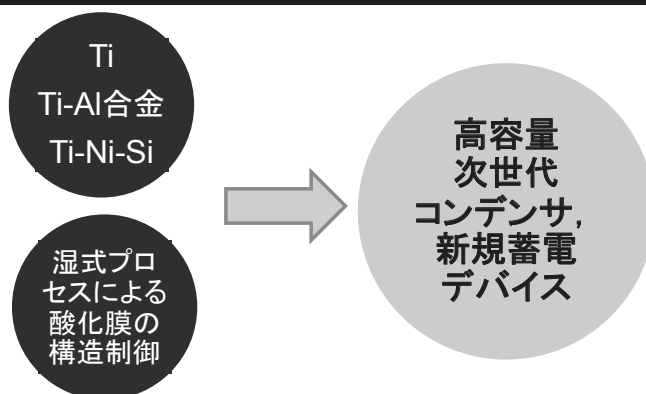
・リン酸電解液中での印可電圧がいずれも30 Vであるが, 二段階電解を施したNo.8の試料では絶縁破壊が抑制された

⇒再アノード酸化により, 一次皮膜の不完全さを修復したと考えられる

・硫酸電解液を用い長時間(60分)電解したNo.6の試料が, 最も抵抗が高く(379 GΩ), 300秒の放電時間を示した

⇒平滑な皮膜表面ではなく, ナノメートルオーダーの凹凸を付与した高抵抗皮膜ほど, 皮膜表面の蓄電量が多く, 良好な蓄電特性を示すことがわかった 21

まとめ



アノード酸化により微細構造を制御した酸化物の特性を活かし, 新規蓄電デバイスの開発を目指して研究を遂行した。Alを比較対象として, Ti-Al合金あるいはTi-Ni-Si合金表面に生成する酸化アルミニウム, 酸化チタンの構造を制御する電解条件を確立したと共に, 二段階電解による皮膜の緻密化, 漏れ電流抑制効果を明らかにした。Ti-Ni-Si合金を用いた系では, ナノメートルオーダーの凹凸面を持つ高抵抗皮膜ほど, 皮膜表面の蓄電量が多く, 良好な放電特性を示す固体電子蓄電デバイスとして動作することがわかった。 22

業績(平成23年度—平成27年度)

論文(18報)

阿相英孝, 小野幸子

アルマイトの機能化を支える基盤技術

表面技術, **65**, (9), 406-413 (2014.9) ほか

学会発表(国際学会44件, 国内学会107件)

町田健太, 橋本英樹, 阿相英孝, 福原幹夫, 小野幸子

チタン基アモルファス合金上に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133回講演大会 (2016/3/22-23, 早稲田大学, 東京)

町田健太, 阿相英孝, 橋本英樹, 福原幹夫, 小野幸子

チタン基アモルファス合金のアノード酸化

電気化学会第82回大会 (2015/9/11, 埼玉工業大学, 埼玉) 講演要旨集(PDF) 1126 ほか

受賞(25件, 指導学生の受賞含む)

以上

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

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

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

先進工学部 応用化学科 大倉利典・吉田直哉

本研究では $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (R=希土類元素)系結晶化ガラスの開発を行った。三種の多形のうち $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ 型構造を持つものが高Naイオン伝導性を示す。 SiO_4 四面体の12員環から成る基本構造を持ち、 300°C で $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ オーダーの伝導度と $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の活性化エネルギーを有する。微細構造制御や固溶体形成が可能で、他の固体電解質にはない特徴を有する。

Introduction

$\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (R=Rare earth) 系結晶化ガラス

組成・結晶化熱処理温度の違いにより、次の3種類の結晶相が存在する

- $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ (N3型) 準安定
- $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (N5型) 安定 ($\sigma_{300} : 9.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)
- $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ (N9型) 準安定

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^+ が電荷キャリアーとなって通るため、安定で高い伝導度を持つ。

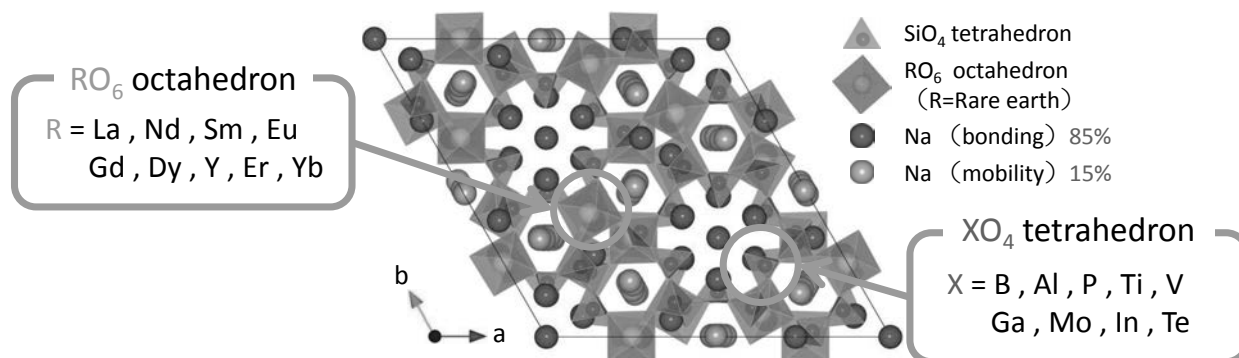
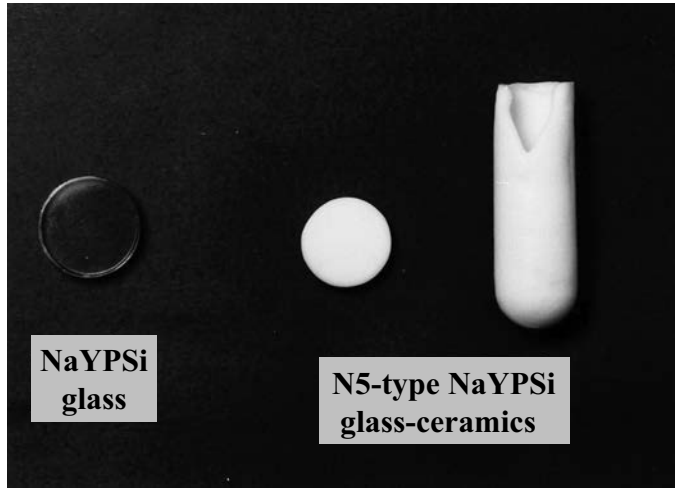


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$.

高効率、高密度電池に用いられる、新しい固体電解質として期待

Introduction

N5型結晶化ガラスのメリット



- 成形性に優れる
- 室温～600℃程度で使用可能
- 電池として応用した際、液漏れの心配が無い
→ 安全性が高い
- キャリアイオン輸率がほぼ1である
- 副反応が起こらない

Fig. 4 The photographs of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (NaYPSi) glass pellet and the NaYPSi glass-ceramic pellet and tube.

Outline

1 置換元素の影響

N5型結晶化ガラスの Na^+ 伝導性に及ぼす Si置換・希土類置換効果

2 結晶化の制御

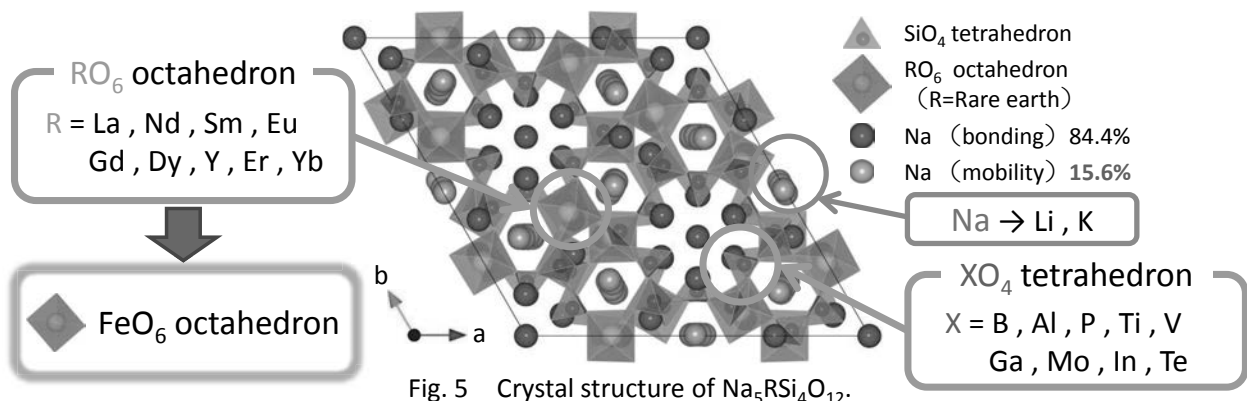
N5型結晶化ガラスの Na^+ 伝導性に及ぼす 結晶化温度・微構造の影響

3 希土類元素の代替

$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 型結晶化ガラスの合成とイオン伝導性

4 キャリアイオン置換

Li^+ , K^+ 添加N5型結晶化ガラスの合成とイオン伝導性



Materials

Si substitution

Y substitution

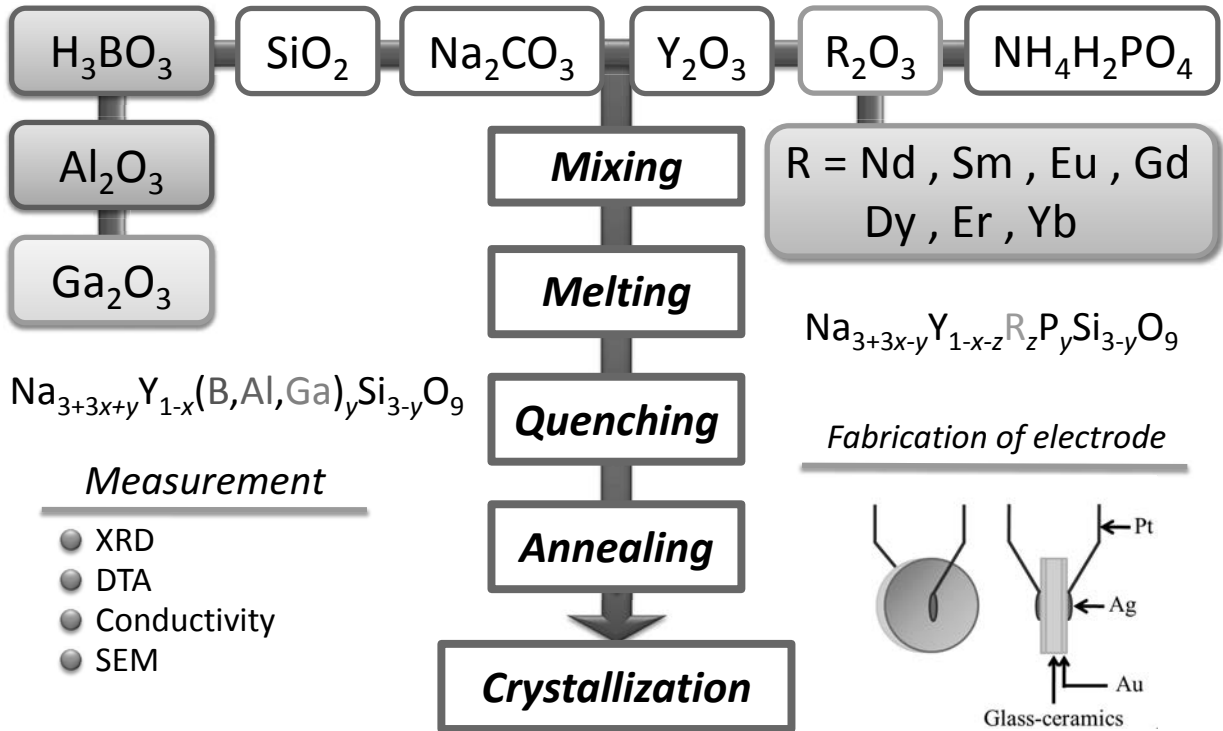


Fig. 6 Flow chart for preparation of various glass-ceramics.

Lattice Constants by XRD

Si substitution

Y substitution

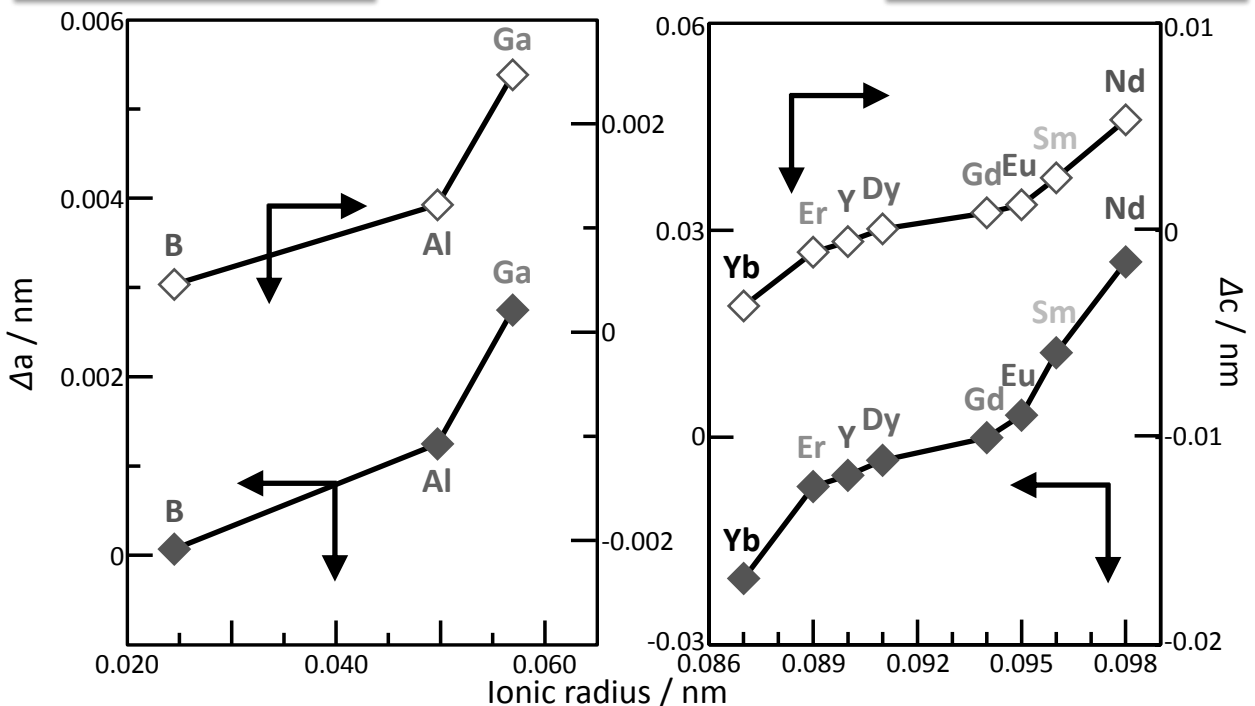


Fig. 10 Lattice constants of $\text{NaY}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})\text{Si}$ and NaYRPSi glass-ceramics. 置換元素のイオン半径が大きくなるほど、格子定数、単位格子体積は大きくなった。

Activation Energies of Crystal Growth by DTA

Si substitution

Y substitution

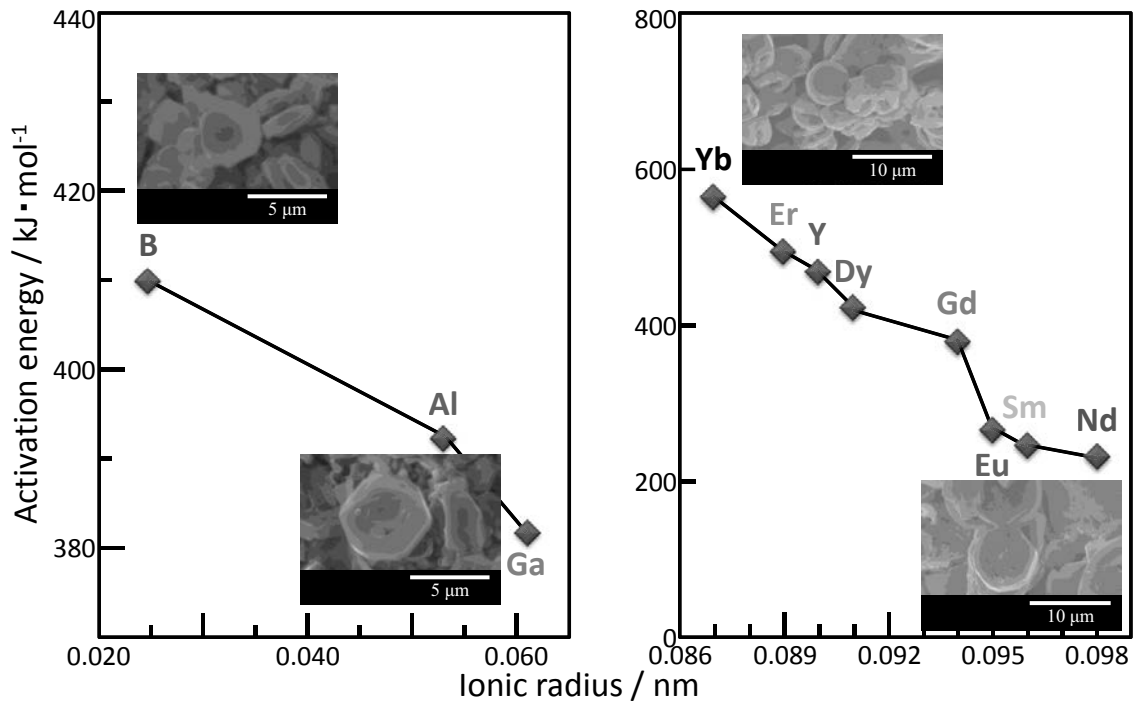


Fig. 11 Activation energies of crystal growth of NaY(B,Al,Ga)Si and NaYRPSi glass-ceramics.

Measurement of Conductivity

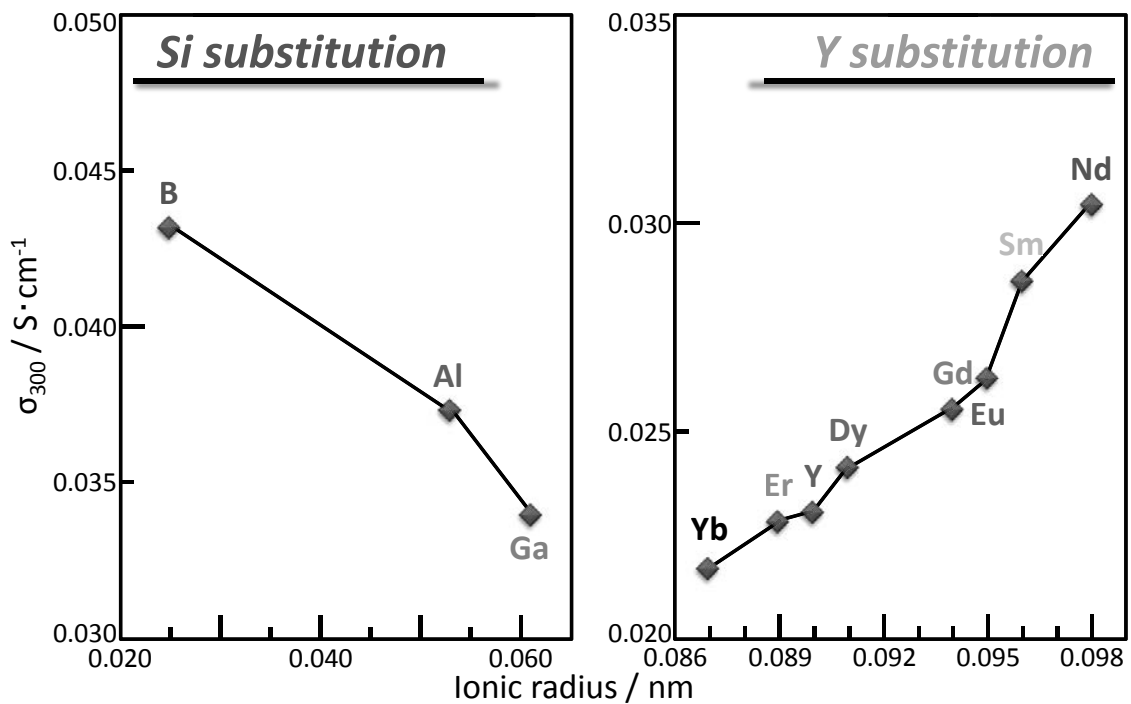


Fig. 12 Conductivity at 300°C of NaY(B,Al,Ga)Si and NaYRPSi glass-ceramics.

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、電導度は高い値を示した。
Yを置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、電導度は高い値を示した。

Measurement of Conductivity

Nucleation at 600°C for 5-200h

Crystal growth at 900°C for 5-200h

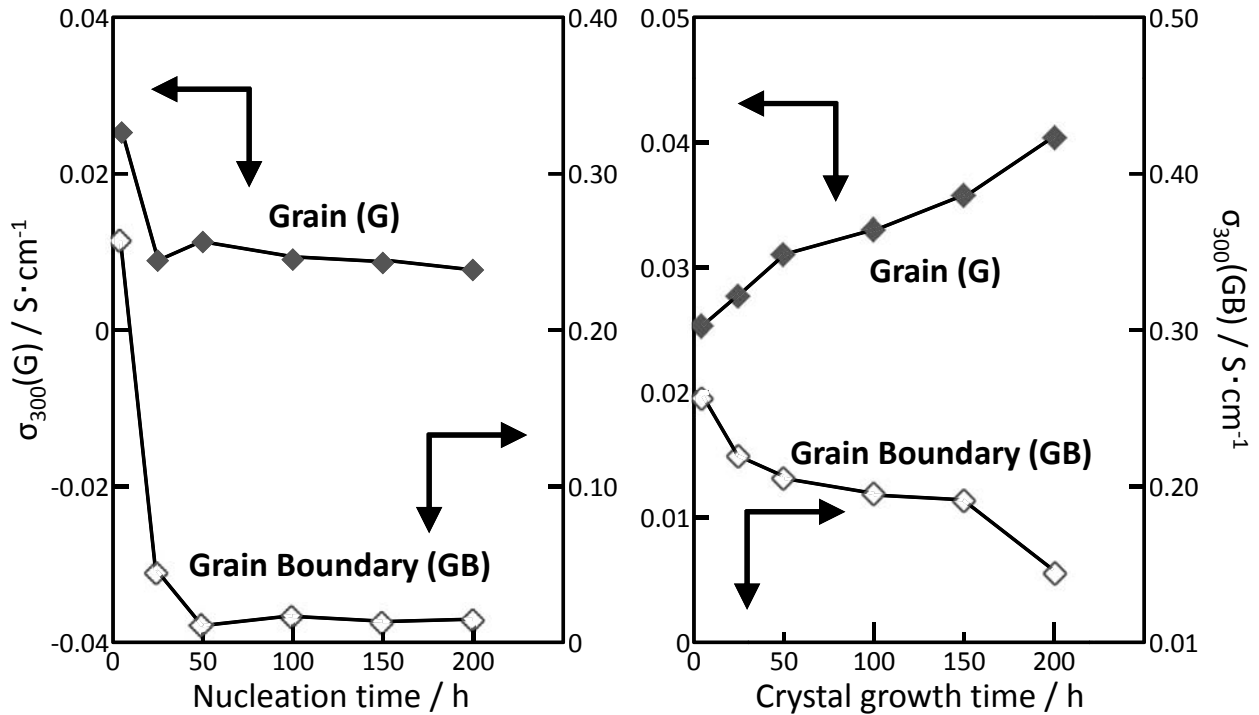


Fig. 13 Conductivity at 300°C of NaYPSi glass-ceramics.

Microstructural effects on the conduction properties

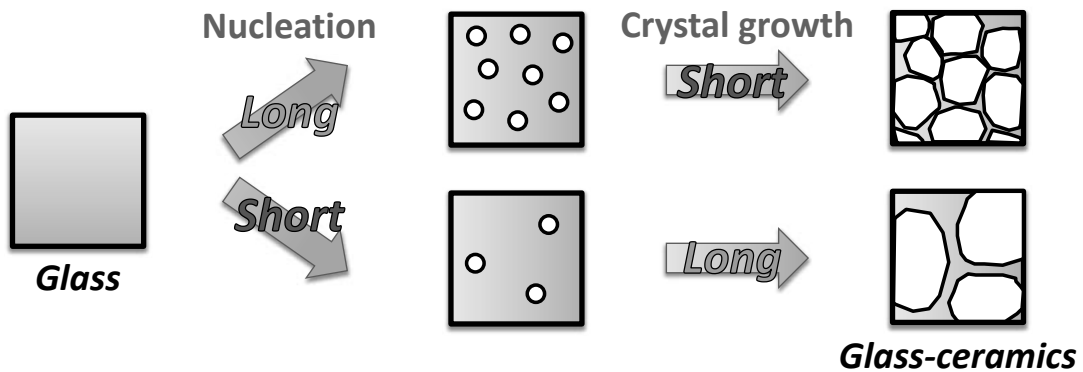


Fig. 14 View showing a frame format of crystallization of glass.

N5型結晶相が生成する範囲において

■ 核生成時間が長いほど、電導度は低い値を示した。

➡ 核生成時間が長いほど、多くの核が生成する。それに伴い結晶粒の成長が妨げられ、緻密な結晶になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少するため、伝導度が顕著に減少する。

■ 核成長時間が長いほど、電導度は高い値を示した。

➡ 核成長時間が長いほど、結晶粒が大きく成長する。それに伴い伝導度が増加する。

$Na_{5+x}FeB_xSi_{4-x}O_{12}$ glass-ceramics

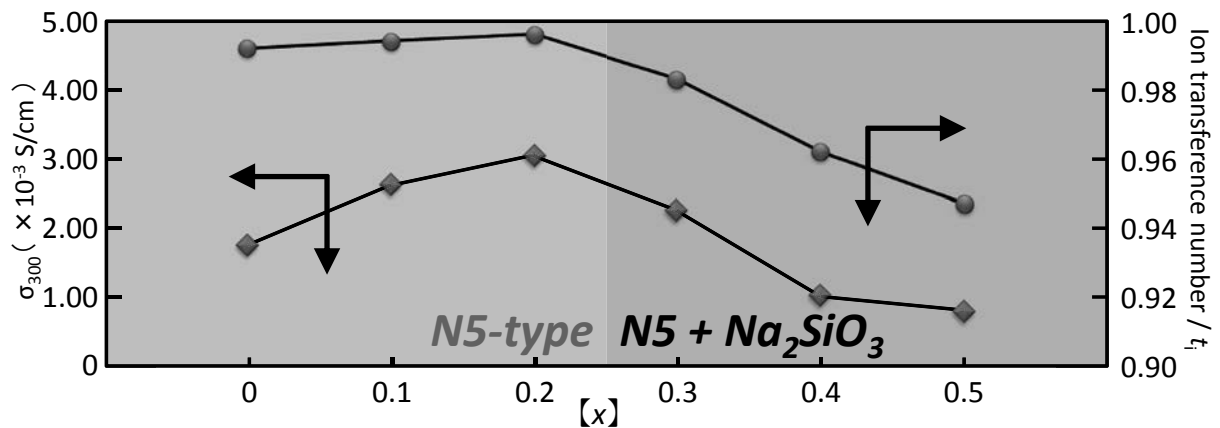


Fig. 15 Conductivity at 300°C of $Na_{5+x}FeB_xSi_{4-x}O_{12}$ glass-ceramics crystallized at 700°C for 5h.

- 希土類元素をFeに置き換えて、N5型結晶化ガラスを合成することに成功した。
- Bの添加量が多くなるにしたがって、N5型の生成範囲は広くなることがわかった。
- Bの添加量が多くなるにしたがって伝導度は上昇するが、混合相である Na_2SiO_3 が析出するにつれて減少した。

$Na_{4-z}A_yP_{0.2}Si_{2.8}O_9$ ($A = Li, K$) glass-ceramics ($Z=0\sim0.60$)

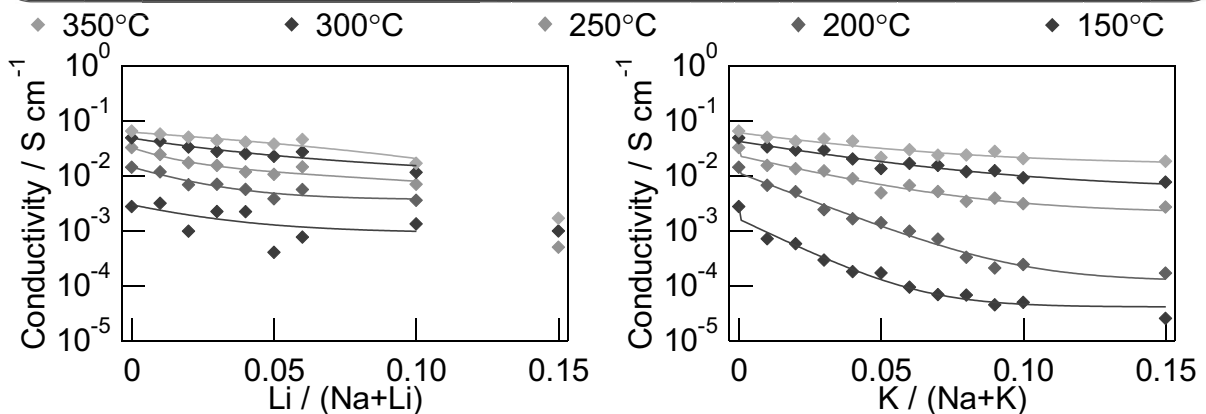


Fig. 16 Conductivity of glass-ceramics. (left : Li substituted, right : K substituted)

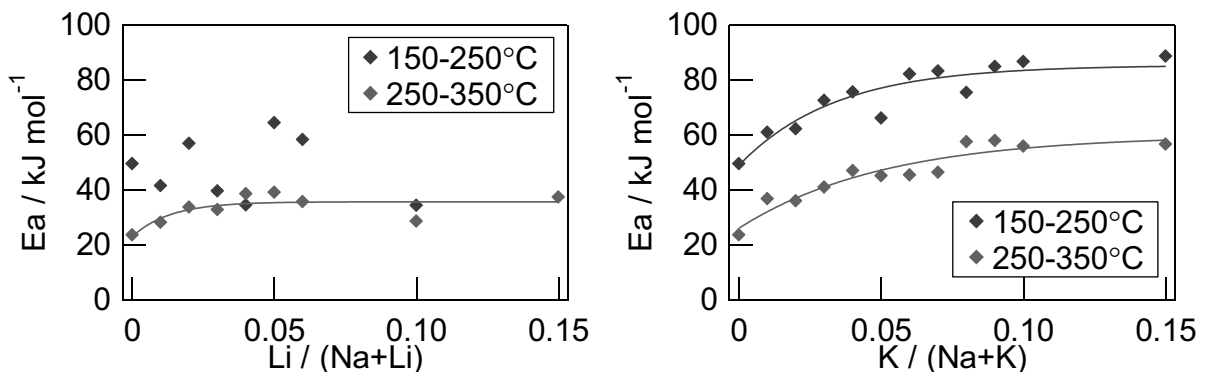


Fig. 17 Activation energy of conductivity. (left : Li substituted, right : K substituted)

$\text{Na}_{4-z}\text{K}_z\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics ($Z=0\sim 0.60$)

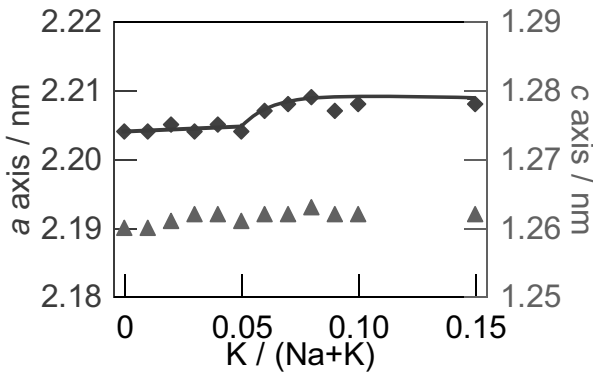


Fig. 18 Lattice parameters of glass-ceramics.

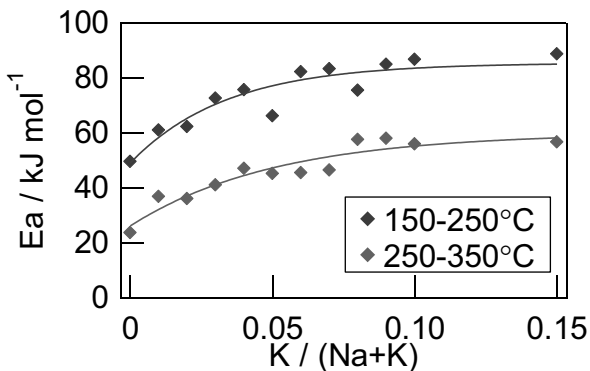


Fig. 19 Activation energy of conductivity.

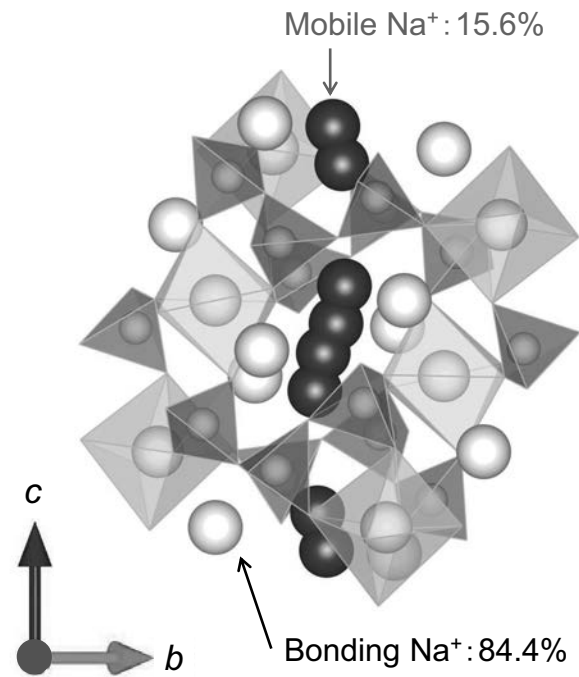


Fig. 20 Partial crystal structure of N5-type.

Summary

- ① β アルミナやNASICONに並ぶ「第3のNaイオン固体電解質」として期待される。
本研究では $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (R=希土類元素)系結晶化ガラスの開発を行った。三種の多形のうち $\text{Na}_5\text{RSiO}_{12}$ 型構造を持つものが高Naイオン伝導性を示す。 SiO_4 四面体の12員環から成る基本構造を持ち、 300°C で $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ オーダーの伝導度と $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の活性化エネルギーを有する。
- ② 微細構造制御や固溶体形成が可能で、他の固体電解質にはない特徴を有する。
固体電解質の応用素子は複雑形状物が多く、ガラスプロセスの利用は有用である。本研究ではこれが固溶体形成により容易に行えることを見出した。また、結晶化ガラスの導電性に及ぼす組成やプロセスの影響についても検討した。超イオン伝導相の生成は組成に強く依存し、Siおよび希土類元素の種類と置換量が大きく影響を与えることを明らかにした。
- ③ 種々のプロセスで合成可能で、キャリアー交換も可能：さらなる展開が期待できる。
本材料はガラス結晶化法だけでなく、固相反応やゾル-ゲル法による合成も可能である。さらに、浸漬法などにより、移動性のキャリアーイオンのみを選択的にイオン交換することが可能なため、新規固体電解質の創製が期待できる。

これらの成果の一部は以下の Review にまとめられている。

(Invited Review) Toshinori Okura, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita, Na⁺ superionic conducting silicophosphate — Review, Solid State Ionics, In Press, Available online 8 September 2015

● 本プロジェクトの成果（平成23年度～27年度） ●

- 著書 1冊
- 査読付学術論文 19報
- 解説 3編
- 国際会議発表 34件（内招待講演 3件）
現在予定されている講演
 - ・基調講演 2件
 - ・招待講演 1件
 - ・依頼講演 1件
- 国内学会発表 70件
- 学生の受賞 4件
など

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
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

エネルギー変換エコマテリアルセンター（ECEC）最終報告会
2016年3月24日 於工学院大学

工学院大学 先進工学部 応用化学科 小野 幸子



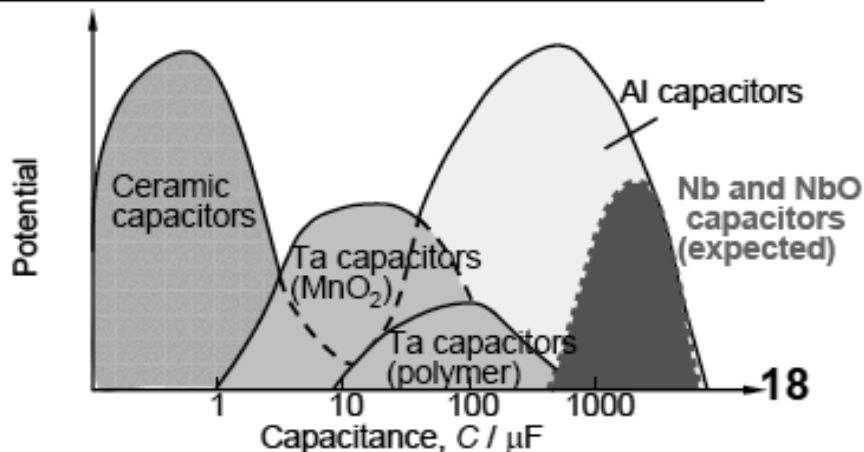
Potential of electrolytic capacitor

（電解コンデンサ誘電体皮膜の現状と期待）

本課題の研究目標

- ★ Nbアノード酸化皮膜の高誘電率化
- ★ Alアノード酸化皮膜の高誘電率化

Market potential of Nb and NbO capacitors^c



* T. Nishiyama, K. Yoshida, T. Asami, M. Fujiwara, Y. Sakai, Proc. TIC Meeting 2000, Monday Oct. 23rd, San Francisco, (2000)

Outline

- ◆ ニオブアノード酸化誘電体皮膜の高特性化
アルカリ性および有機電解液による高容量化
ニオブアノード酸化皮膜の欠陥生成の抑制
- ◆ アルミニウムアノード酸化皮膜の特性
低電圧領域で作製した高容量皮膜の構造と特性
(結晶性皮膜のアニオン封入制御による高容量化
: 今回の発表では省略)

ニオブ電解コンデンサの開発: 背景

電子機器の小型・軽量化

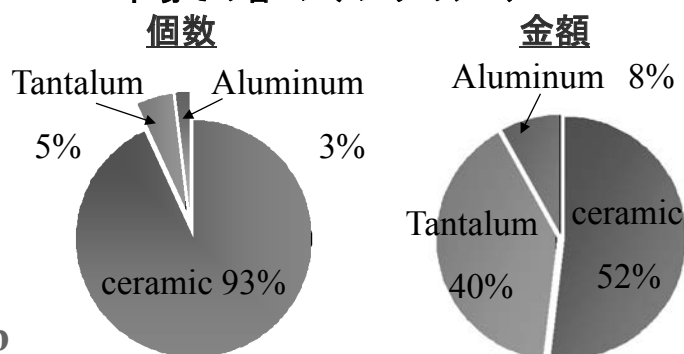
小型, 高性能コンデンサ
としてTaコンデンサ



高価, 価格の不安定性
発火の懸念

代替⇒Nb

市場での各コンデンサのシェア



Ta電解コンデンサに替わる
新たな誘電体材料として注目を集める

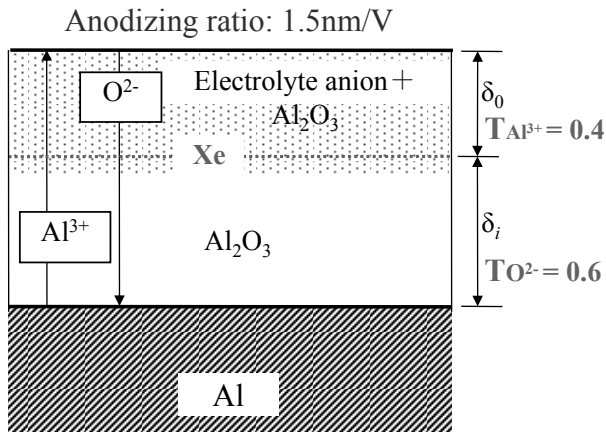
高い比誘電率⇒高容量化が可能
(Nb₂O₅:40 Al₂O₃:8~10 Ta₂O₅:20~25)

	Nb	Ta
地殻中の存在量 (ppm)	20	2
価格 (円/kg)	5,500	70,000
酸化皮膜の比誘電率	40	25

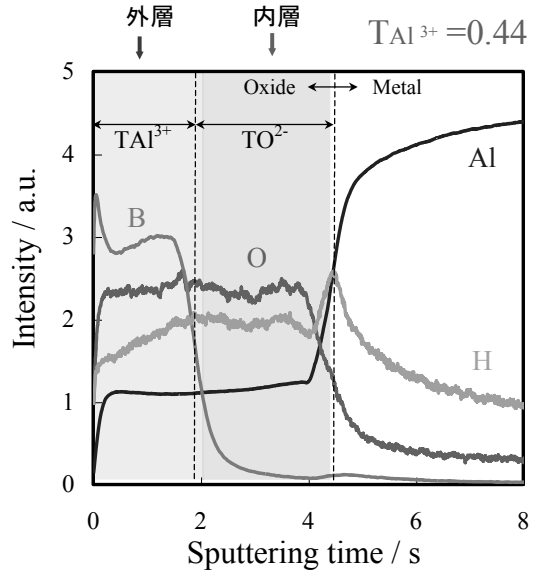
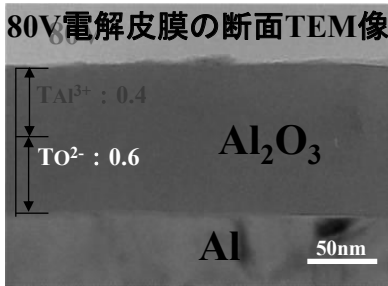
44.956	47.90	50.942	51.996	54.938
Sc	Ti	V	Cr	Mn
21	22	23	24	25
88.905	91.22	92.906	95.94	(99)
Y	Zr	Nb	Mo	Tc
39	40	41	42	43
138.91	178.49	180.948	183.85	186.2
La	Hf	Ta	W	Re
57	72	73	74	75
(227)				

アノード酸化とは？ アルミニウムを例として

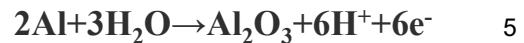
Ion migration during anodic film growth on aluminum



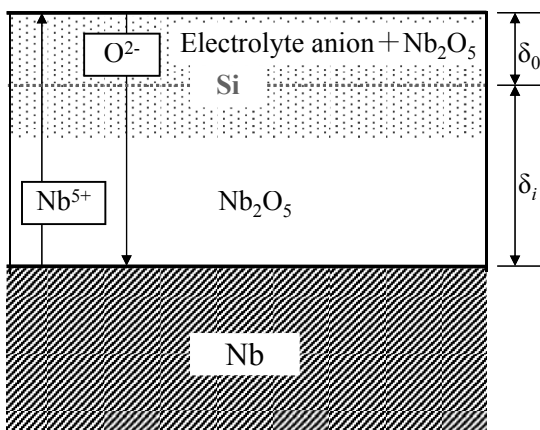
Xe : immobile marker



GD-OESによる深さ方向元素分布
(ホウ酸-ホウ酸ナトリウム, 20°C, 5mAcm⁻², 80V)

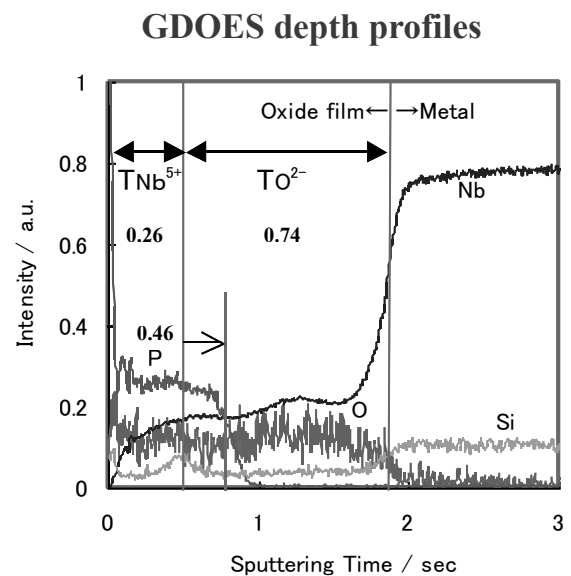


Nb上に生成するアノード酸化膜の構造とイオンの輸率



Anodic film was formed in 0.1 mol dm⁻³ phosphoric acid at 10Acm⁻² up to 60V

Nb was pre-anodized in sodium silicate up to 5V to use Si as a marker



Transport numbers

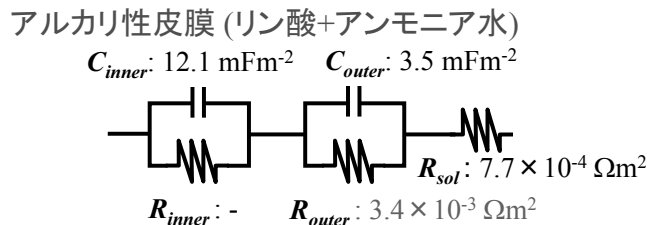
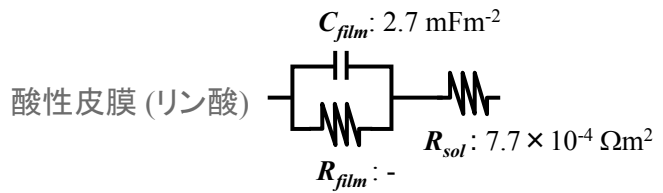
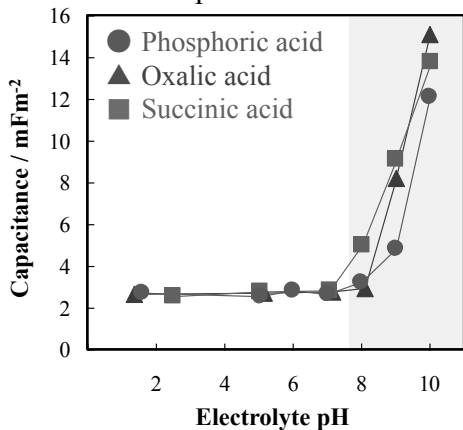
$T_{\text{Nb}^{5+}} : 0.26$ $T_{\text{O}^{2-}} : 0.74$

P penetration ratio : 0.46

P content (ICP): 6 at %

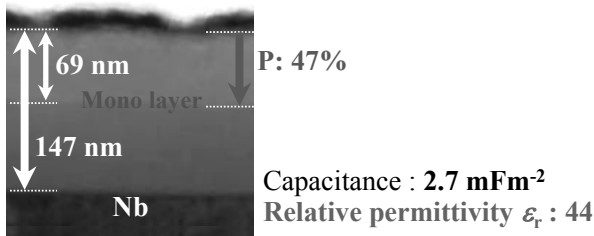
皮膜の等価回路：Nbアノード酸化膜の静電容量と抵抗

電解液のpHと静電容量の関係

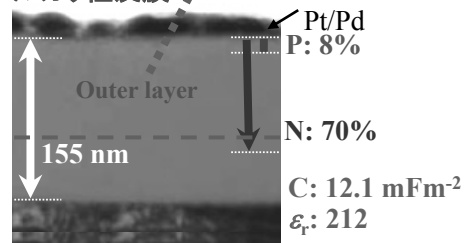


NH_4OH を添加するとpH 8以上で容量増加 アルカリ性電解液で生成した皮膜は抵抗が異なる2層を持つ
リン酸中で生成したニオブアノード酸化皮膜の断面TEM像

酸性皮膜

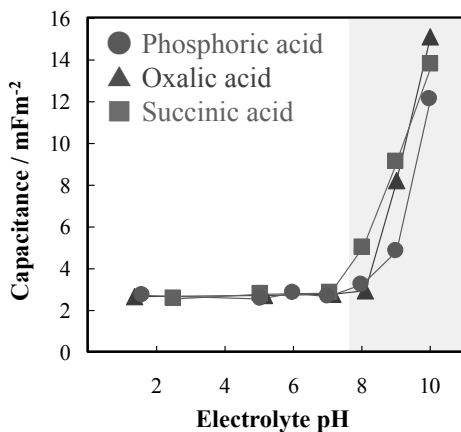


アルカリ性皮膜

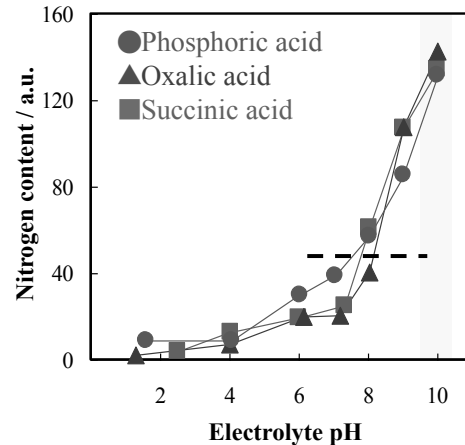


種々の電解液中で生成する皮膜の構造と誘電特性

Change in C with pH



Change in N with pH



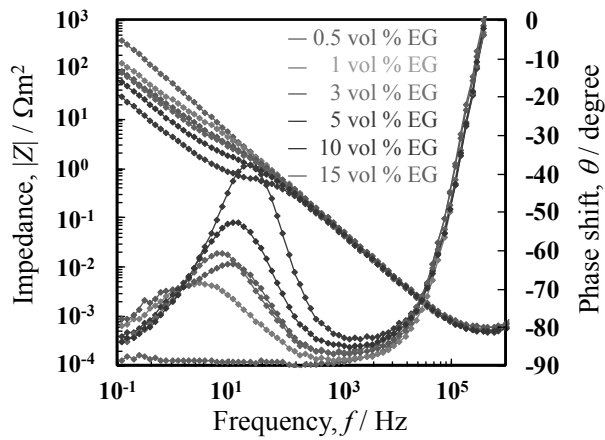
Capacitance increased by NH_4OH addition above pH 8
Capacitance is higher for organic acid films

Capacitance and resistance of each layer of various anodic films

		Phosphoric acid	Succinic acid	Oxalic acid
Acidic electrolyte	$C_{film} / \text{mFm}^{-2}$	2.68	2.67	2.74
	$C_{outer} / \text{mFm}^{-2}$	3.45	3.66	3.75
Alkaline electrolyte (pH 10)	$R_{outer} / \Omega\text{m}^2$	3.4×10^{-3}	3.7×10^{-3}	4.0×10^{-3}
	$C_{inner} / \text{mFm}^{-2}$	12.1	< 14.7	< 15.7

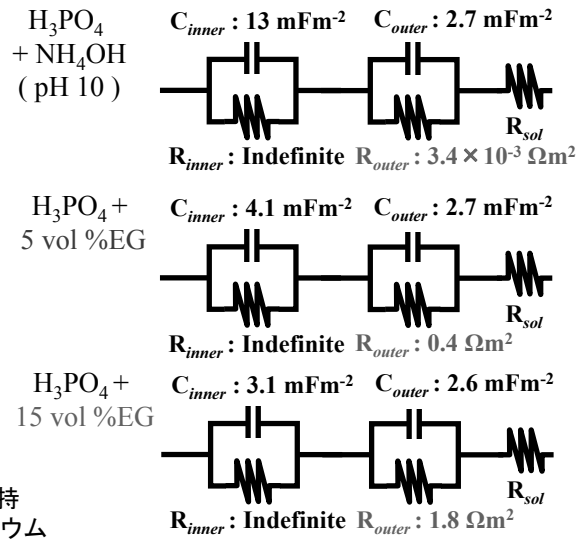
電解液にEGを添加した皮膜のインピーダンスボード線図

EG添加量に伴うボード線図の違い



0.1 mol dm⁻³ H₃PO₄ + EG, 20 °C, 10 Am⁻², 60 V, 30 min保持
1.2 MHz-120 mHz, 50 mV, 150 g dm⁻³ アジピン酸二アンモニウム

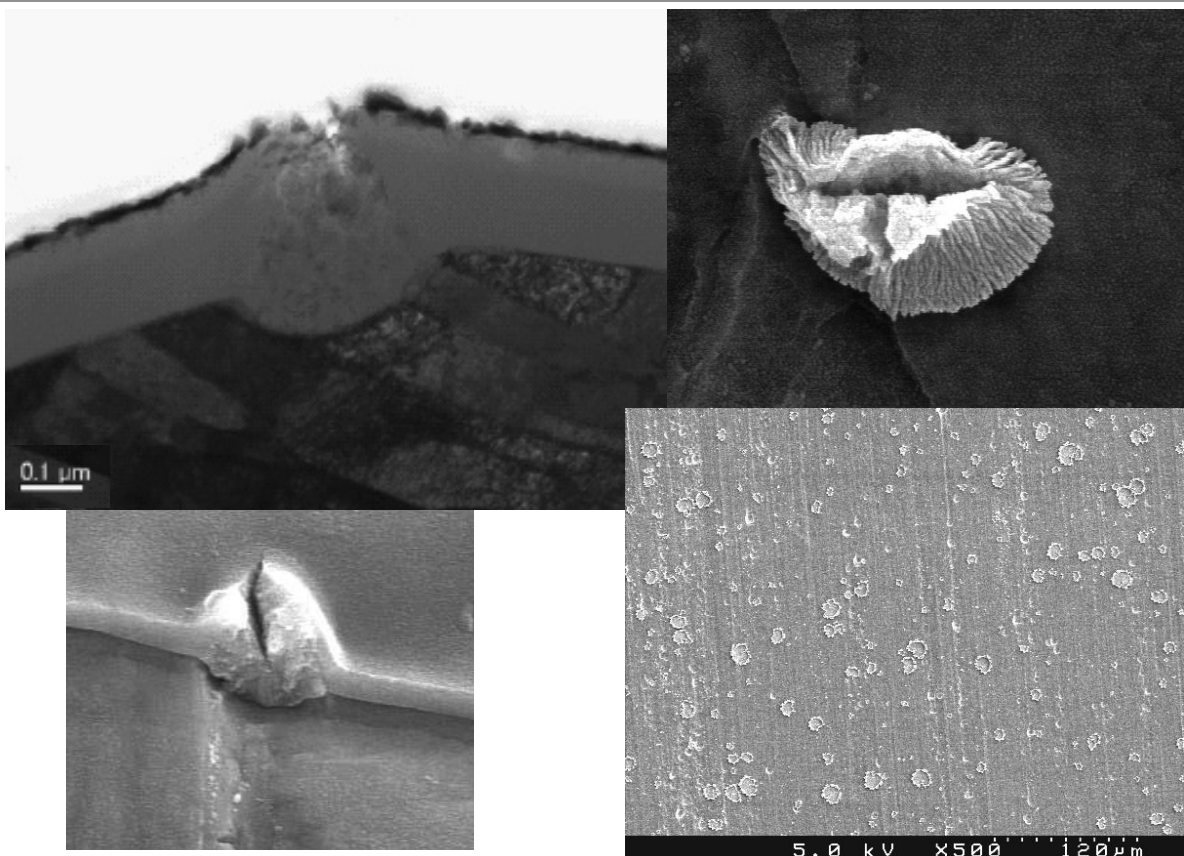
EG添加皮膜の等価回路



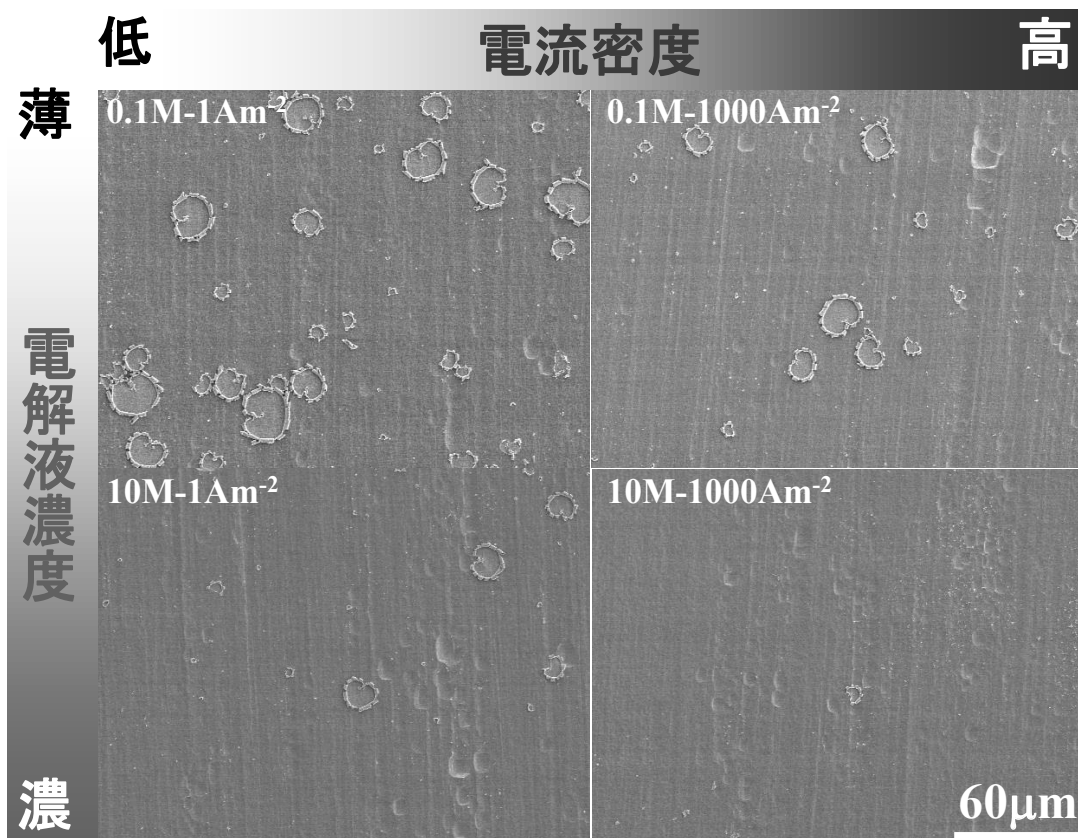
1 vol % 以上のEGを添加した場合において電気的二層構造を形成

9

皮膜の結晶化と皮膜剥離⇒漏れ電流増大



酸化皮膜の結晶化に対する電流密度と電解液濃度の影響



欠陥の個数の低下⇒漏れ電流の抑制

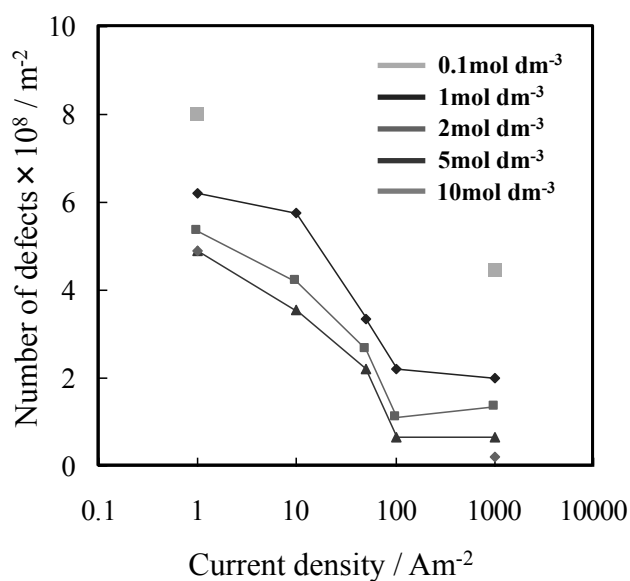
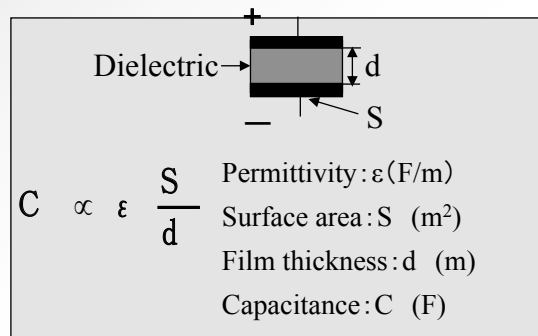


図 単位面積当たりの花びら状欠陥の個数 (単位面積: $4.5 \times 10^{-8} \text{m}^2$)
 各濃度の H_3PO_4 20°C各電流密度, 20V, 10min保持後, 0.01 mol dm^{-3} H_3PO_4 80°C
 10Am^{-2} 50V 2h保持 (0.01M, 10Aのみ: $22 \times 10^{-8} / \text{m}^2$)

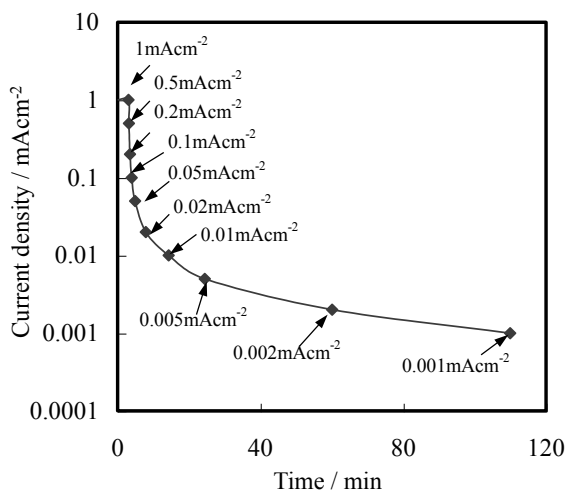
アルミニウムアノード酸化誘電体皮膜 に対する生成電圧の影響



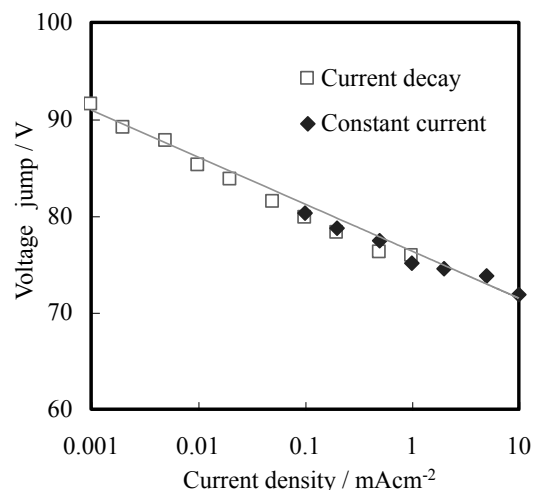
本研究の目的

- ★酸化皮膜の膜厚制御因子の解明
- ★高容量皮膜として用いられる低電圧領域において作製したバリアー型皮膜の構造と特性についての検討

AI 生成電流密度と皮膜厚さの関係 (生成電圧80V)



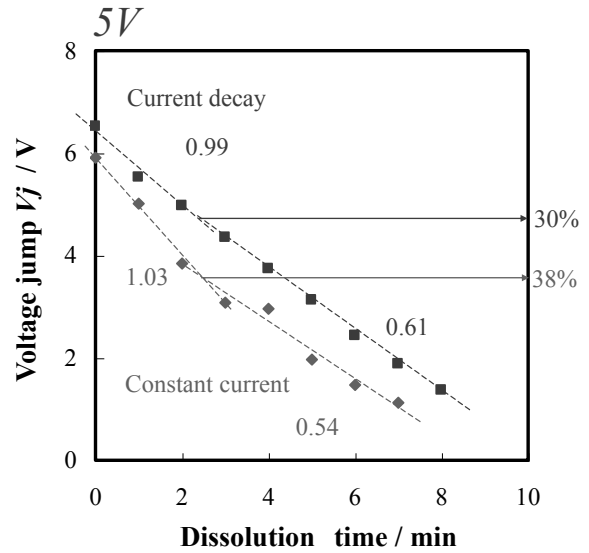
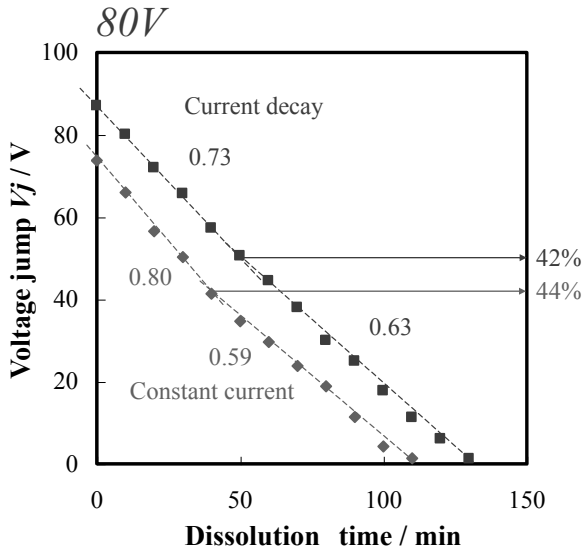
各電流密度まで電流減衰時のI-t曲線
(20°C, 1.0mAcm⁻², 生成電圧80V)



再アノード酸化時の皮膜厚さと電流密度の関係
(20°C, 生成電圧80V, 電流減衰)

皮膜厚さは生成電流ではなく最終電流値で決まり, $\log i$ に比例
 ⇒高電場理論に一致

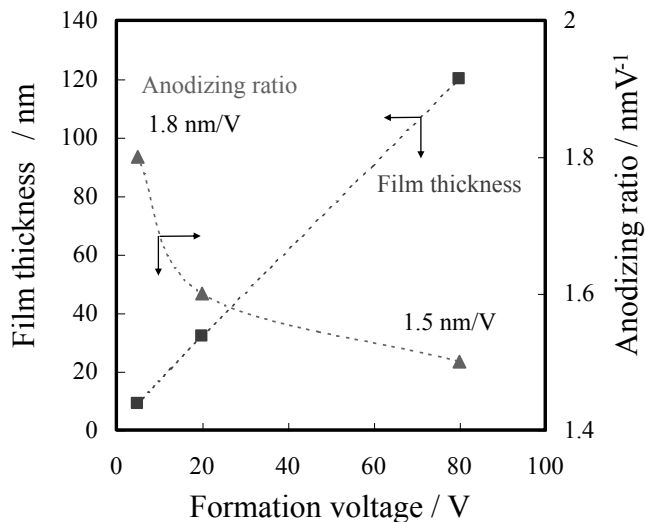
酸に対する溶解挙動 ～ホウ酸-ホウ酸ナトリウム～



再アノード酸化時のジャンプ電圧と溶解時間の関係
 (0.5mol dm⁻³ホウ酸- 0.05mol dm⁻³ホウ酸ナトリウム, 20°C, 5mAcm⁻²)

- ★ 溶解速度の速い外層と溶解速度の遅い内層との二層構造を示す。
- ★ 5Vの方が外層部分が少ない。⇒ アニオン混入深さが減少

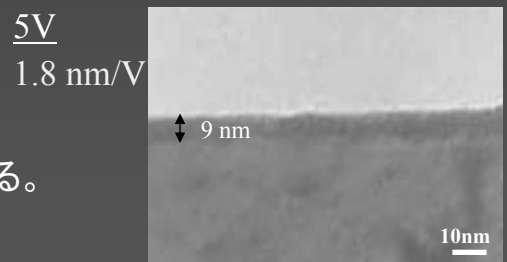
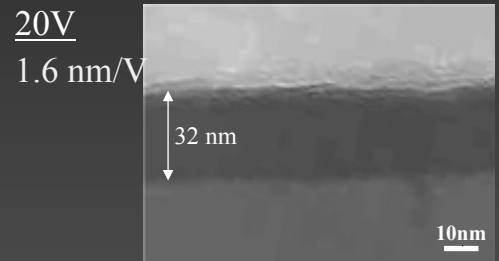
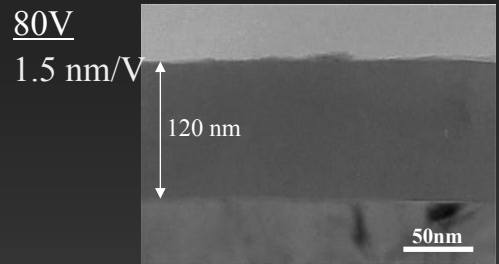
生成電圧とAnodizing ratioの関係



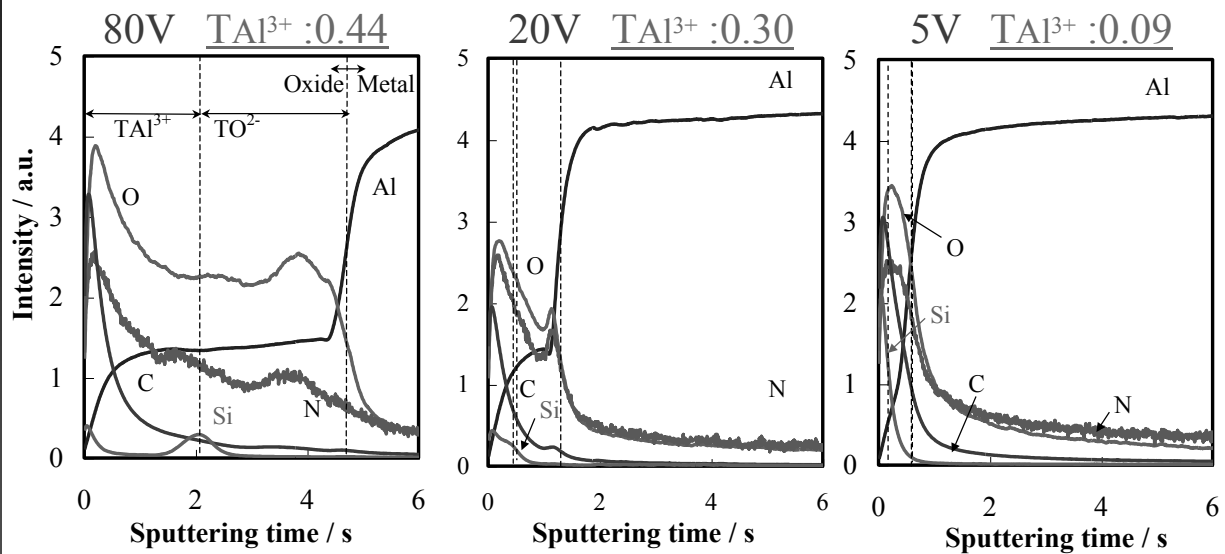
生成電圧と皮膜厚さおよび
Anodizing ratio の関係

生成電圧の増加によりAnodizing ratioが増加する。
 ⇒ 低電圧ほど電場強度が低い。

皮膜断面TEM像



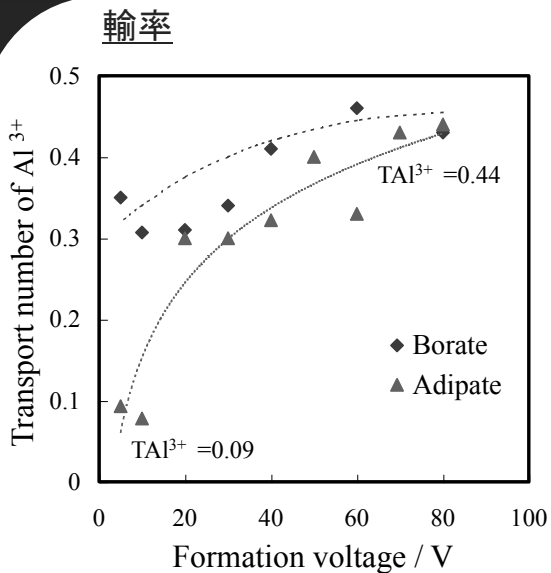
GD-OESによる深さ方向元素分布分析 ～ アジピン酸アンモニウム ～



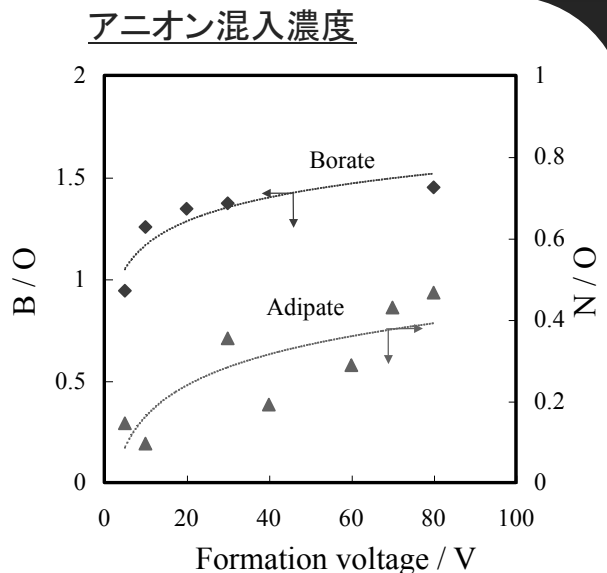
GD-OESによる深さ方向元素分布
(0.1 mol dm^{-3} アジピン酸アンモニウム電解液, 20°C , 5 mAcm^{-2})

★ 低電圧ほど Al^{3+} のみかけの輸率は減少

生成電圧とアニオン封入の関係



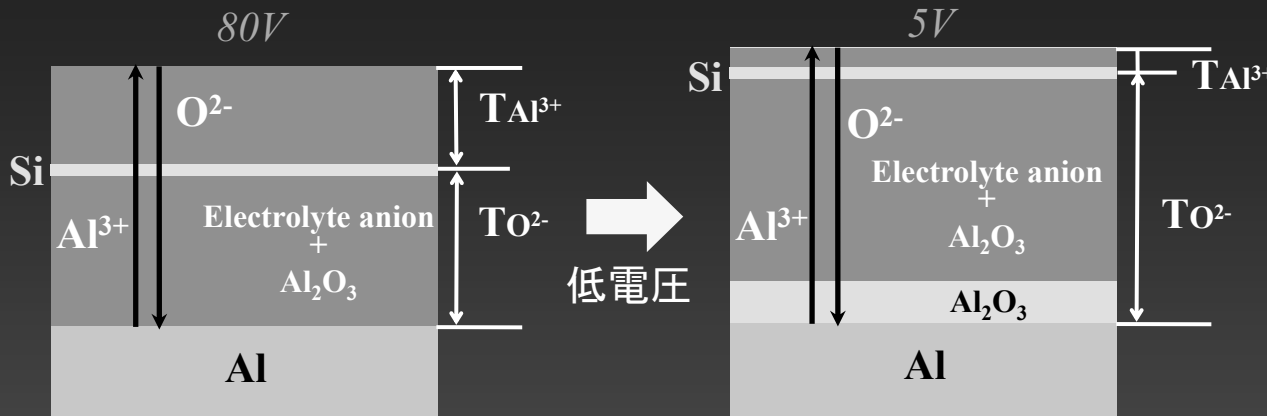
Al^{3+} 輸率と生成電圧の関係



アニオン混入濃度と生成電圧の関係

低電圧ほど Al^{3+} イオンの輸率およびアニオン封入濃度は低い。

まとめ



- ★ 低電圧領域で作製した皮膜は電解質アニオンが皮膜/素地界面付近まで混入しにくい。
- ★ 低電圧ほどAnodizing ratioは増加し、電場強度は低くなる。
- ★ 低電圧ほど Al^{3+} イオンの輸率および含有アニオン濃度が減少する。
⇒ 10V程度以下の低電圧領域では、電場強度が低い。

電場強度 低下

アノード酸化皮膜の高誘電体化と誘電特性：まとめ

ニオブアノード酸化誘電体皮膜の高容量化

- ↓アンモニア水を添加してアルカリ性になると、皮膜外層への窒素封入により抵抗の異なる電氣的2層構造になる
- ↓窒素封入により抵抗が低下した外層が、抵抗の高い内層と接触することが要因となり、皮膜は特異的に高い静電容量を示す
- ↓外層抵抗の低下と静電容量の増加、光応答性は、エチレングリコールなど有機溶媒添加によっても同様に生起する
- ↓電解条件を最適化することで、酸化物の結晶化を抑制し、漏れ電流を低下させることが可能だった

アルミニウムアノード酸化誘電体皮膜の特性評価

- ↓定電圧領域で生成する（高容量）皮膜の構造と組成は20V以上の高電圧領域とは異なり、カチオンの輸率、アニオンの封入量が低下する

5年間の業績：論文33報，書籍2編，国際会議講演68件（招待講演15件），国内会議講演141件（招待講演33件），特許出願3件，受賞34件（含学生）

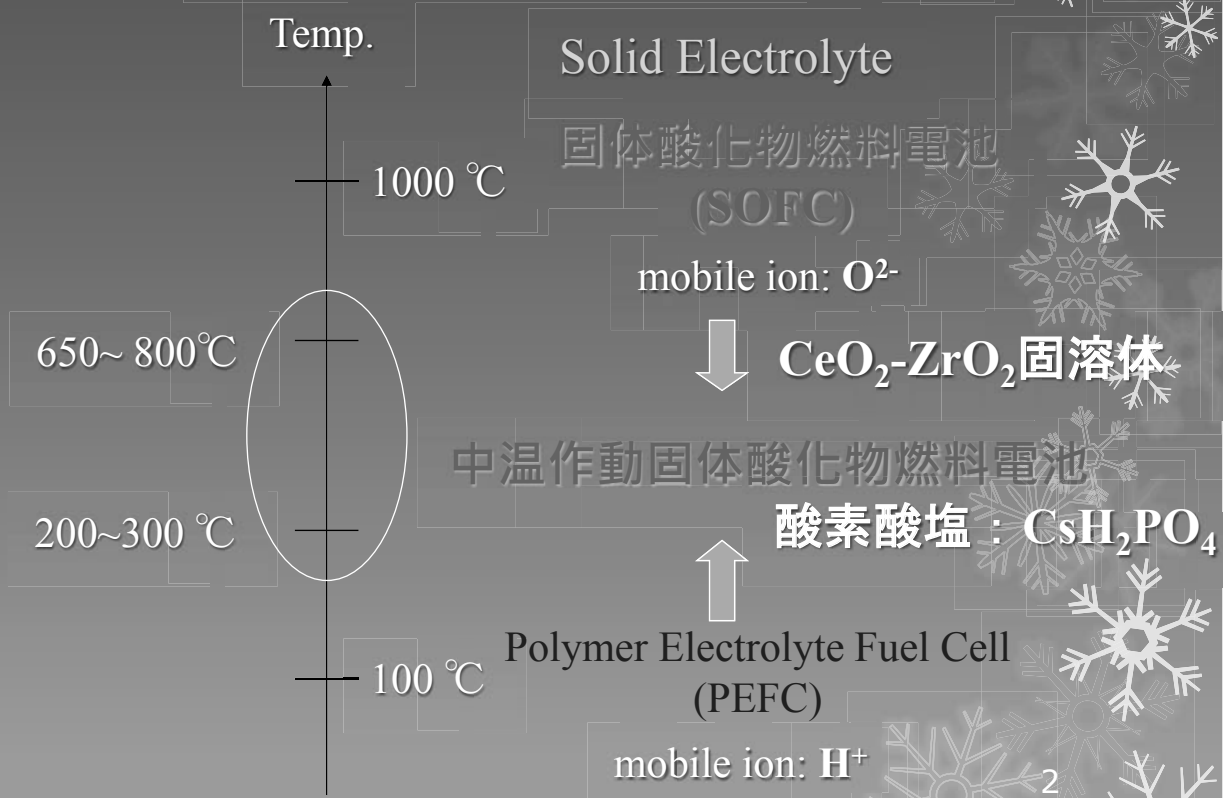
テーマ3

化学⇔電気エネルギー相互変換エコマテリアルデバイス

中温作動固体酸化物燃料電池 電極の微構造制御

Dept. Environmental and Energy Chemistry
Hidetoshi Nagamoto

本研究における発電温度領域



SOFC低温作動の対策

★空気極性能の向上

1. 電極の触媒性能の向上



2. 酸素の物質移動フラックスの増大

1. 表面拡散の利用

2. 界面拡散の利用

- ・ 粒界を増やして拡散フラックスを増加
- 分相化による結晶子サイズの低下

分相化により
粒界が増加

より多くの原子が
粒界に沿って拡散

反応場の増加による
電極性能の向上が考
えられる

分相化するほど
電極性能が向上すると
考えられる

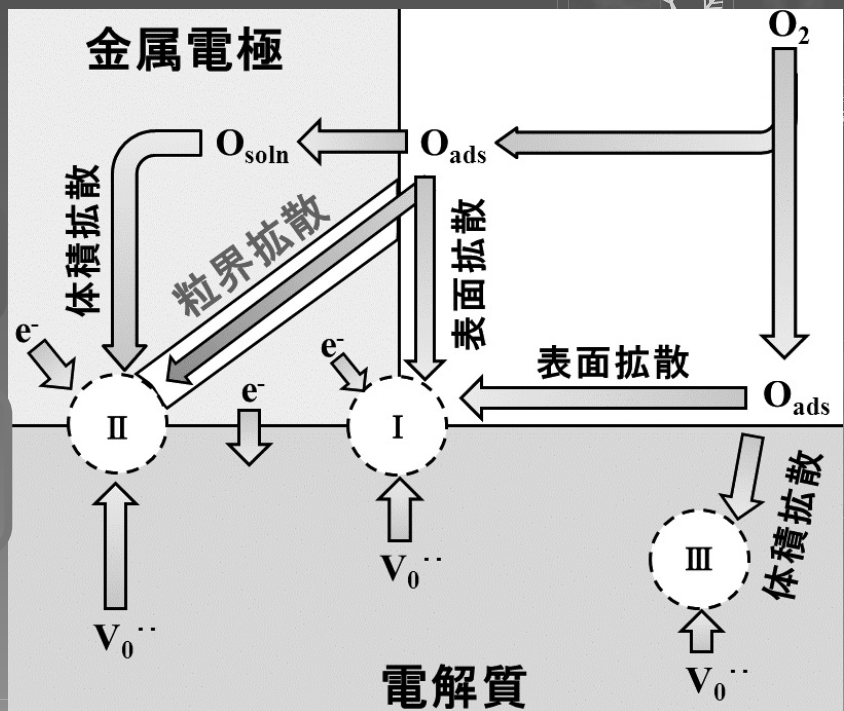


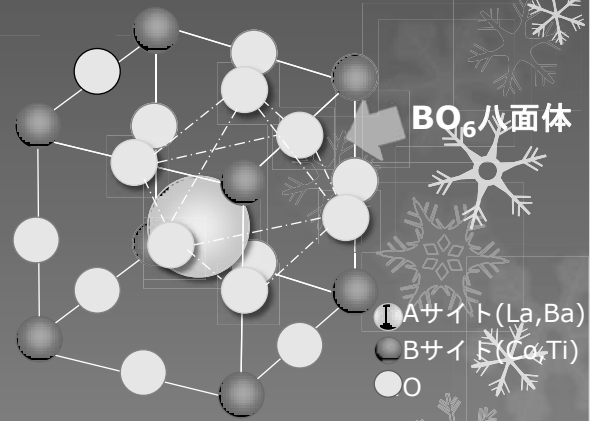
Fig. 表面における物質移動過程²⁾
2) S. Pizzini, *Fast Ion Transport in Solids* (1973)



Perovskite-type Oxides

ABO₃の組成を持つ
酸化物の総称

Aサイト : O²⁻が12配位
Bサイト : O²⁻が6配位

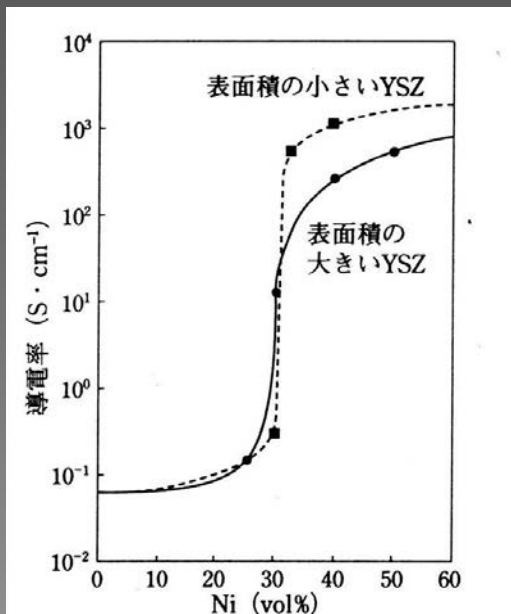


特徴

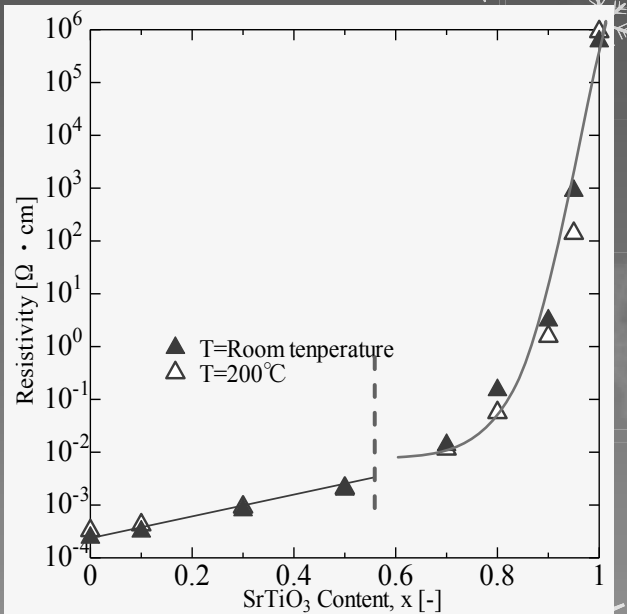
$$0.75 \leq (r_A + r_o) / \sqrt{2}(r_B + r_o) \leq 1.00$$

非常に 安定かつ柔軟
Aサイトや酸素格子点に空孔が生じても構造が維持される

Control of resistivity



Ni/YSZサーメット中のニッケルの
体積比と導電率の関係



導電体 : La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}
絶縁体 : SrTiO₃

Uniform or non-uniform

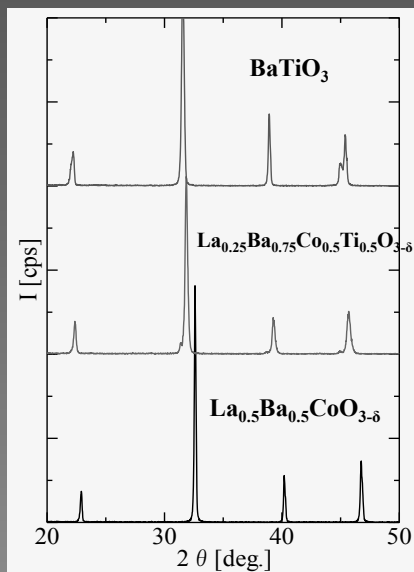


Fig. 5 XRD解析結果(M=Ba)
均一相

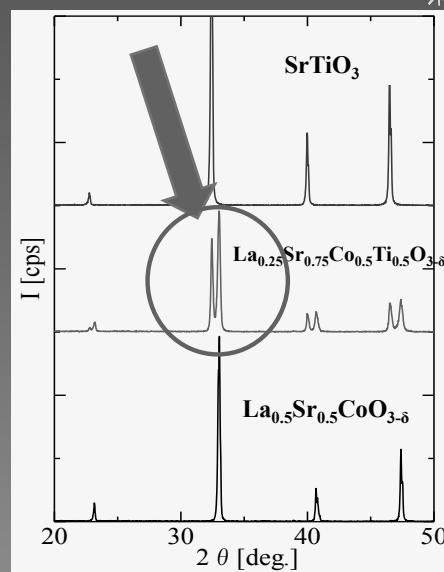


Fig. 6 XRD解析結果(M=Sr)
不均一相

Experimental

○ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, SrTiO_3 , LaCrO_3

○ Co-precipitation method

$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

SrTiO_3 (Kyoritsu Materials Co.)

Precipitator: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

○ Solid-state reaction at 1200 °C

XRD, BET surface area,
current interruption method

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCT1-x x 1-y y)

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCT1-x x 1-y y)

XRD

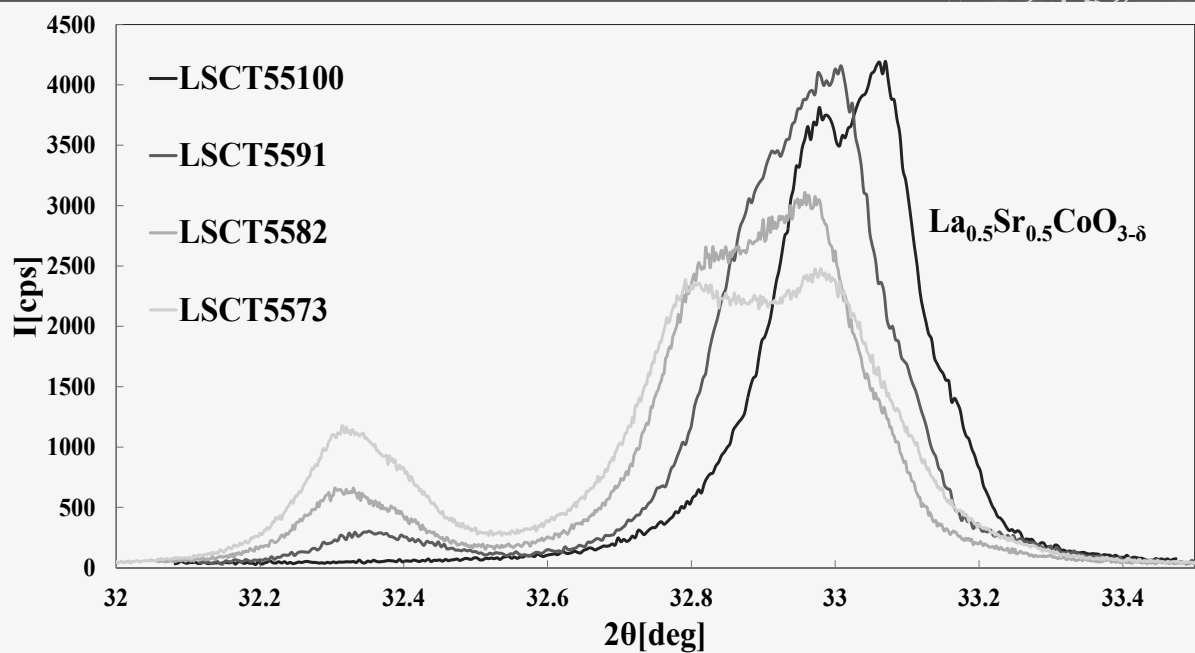
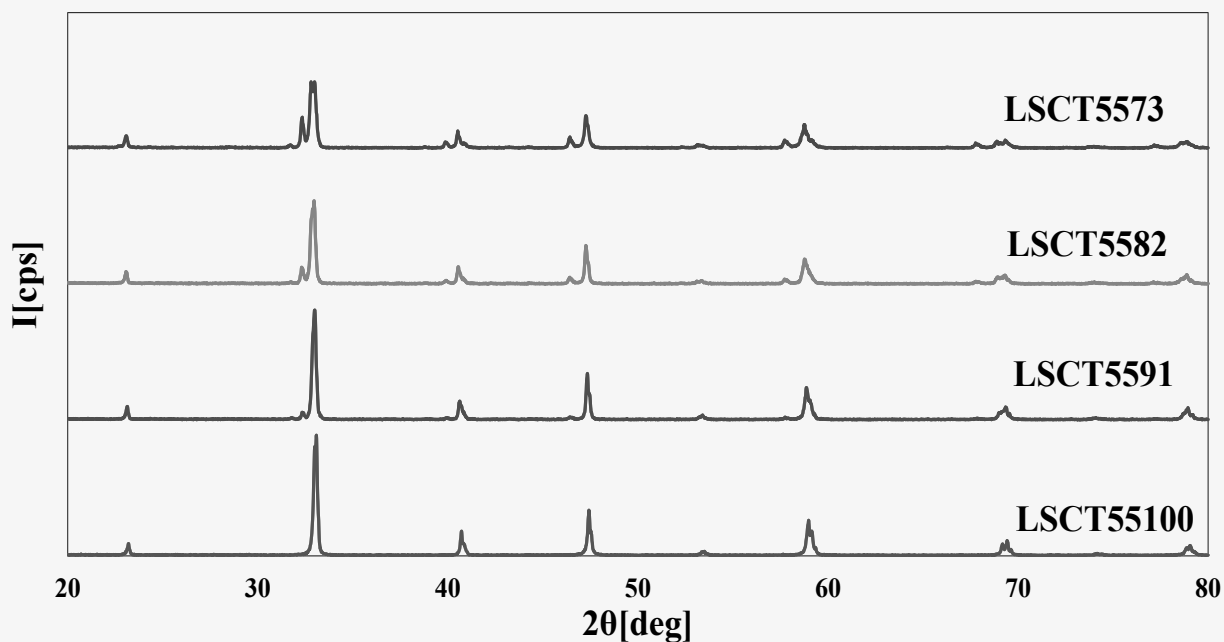


Fig. 8 Peak shift by solid-state reaction

I.R.(Å) Co^{3+} :0.61, Ti^{4+} :0.605; La^{3+} :1.36, Sr^{2+} :1.44

Crystallite size

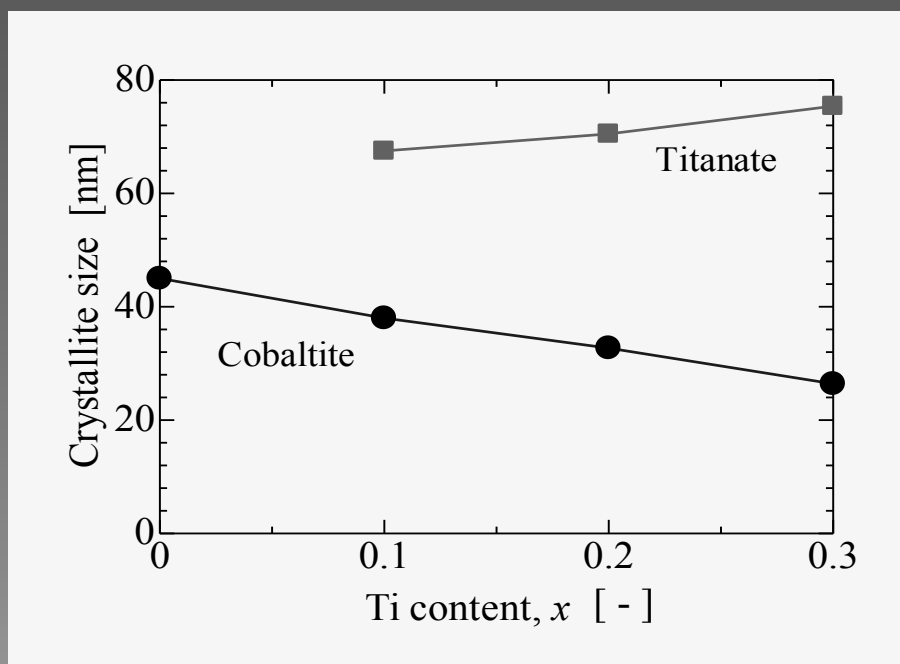
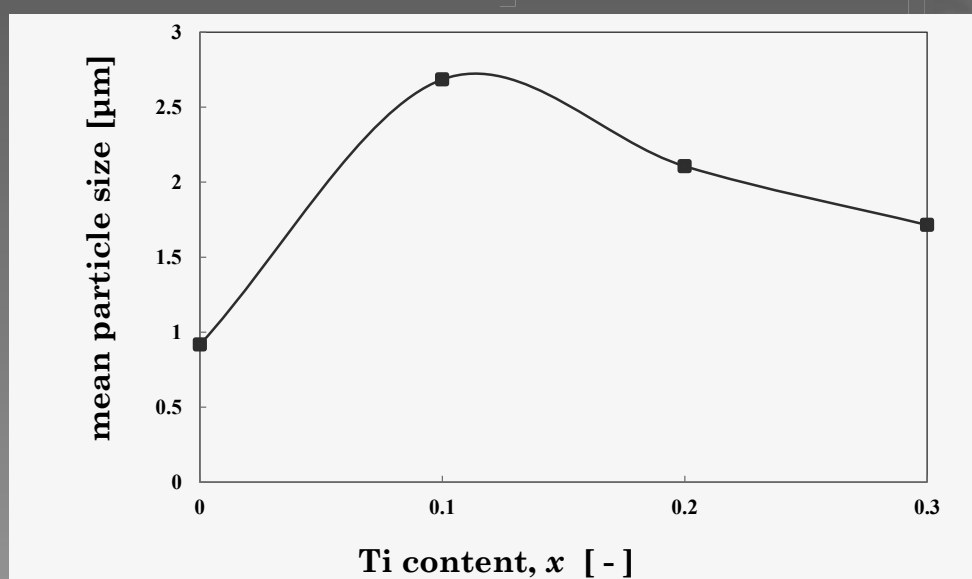


Fig. 10 Ti組成量変化におけるLSCTの結晶子径

Mean particle size calculated from BET surface area



Electrode resistance

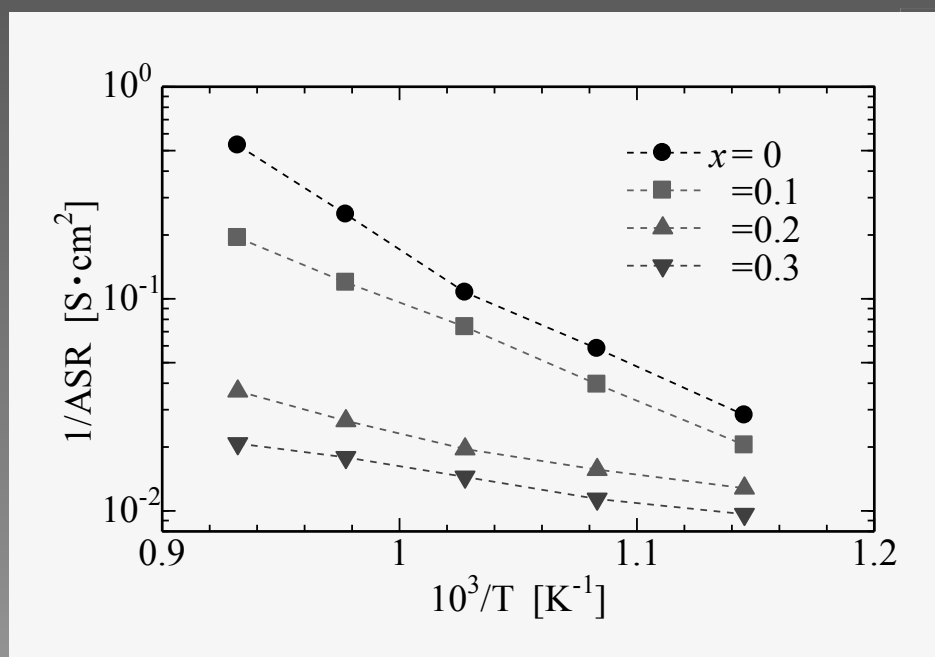


Fig. LSCTの電極抵抗Rと温度依存性

Ag powder addition

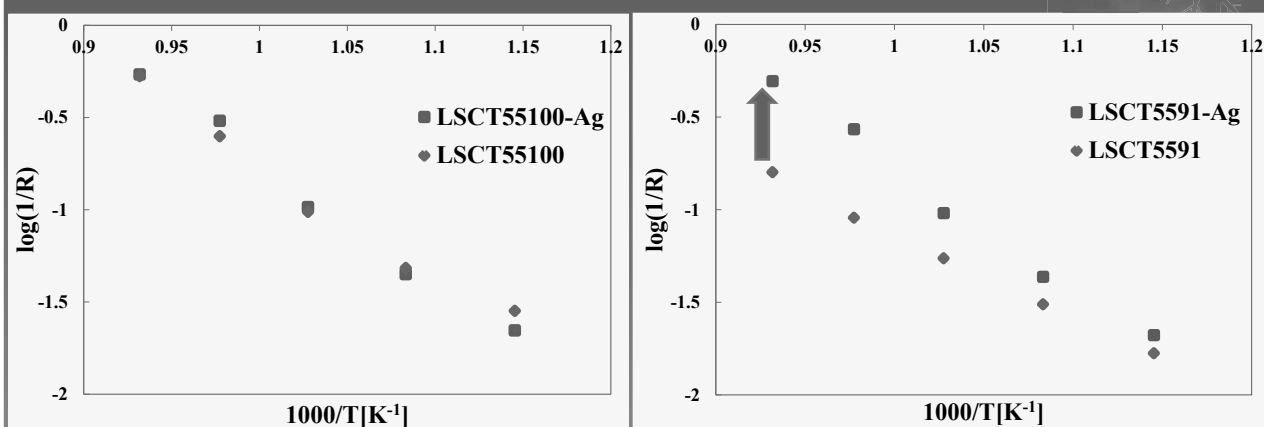
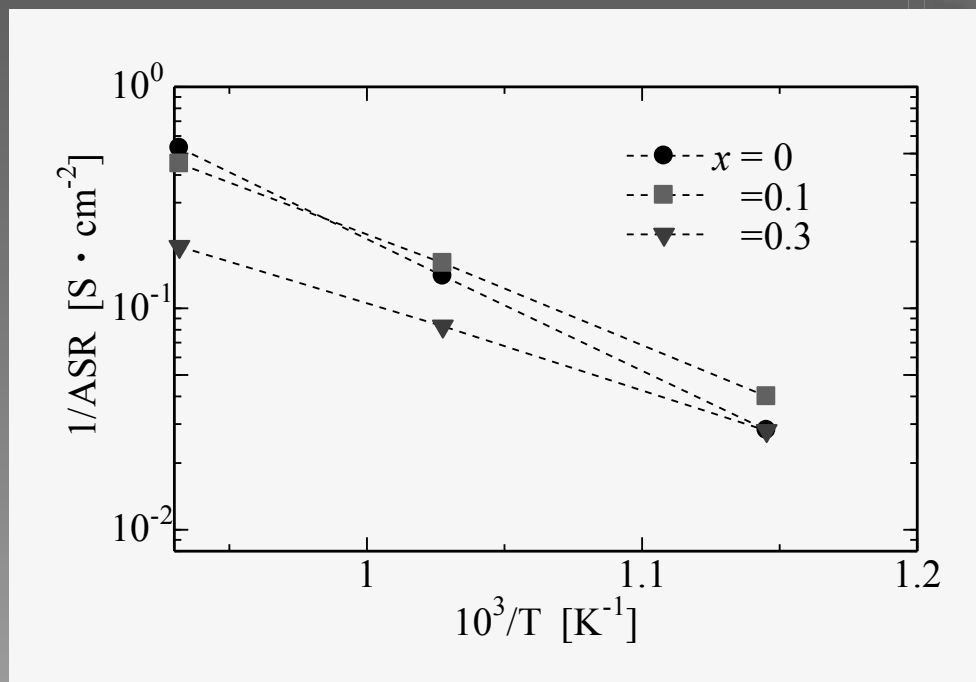


Fig. 銀添加を行った場合のLSCTの電極抵抗Rと温度依存性

ASR for $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.3$)



Conclusions

○ペロブスカイト酸化物組成 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCT)および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCoCr)は高温熱処理により二つのペロブスカイト型酸化物に分解する。

○LSCTの場合、導電性の低いチタネートが生成し、電極粒子の増大とコバルタイト結晶子径の減少が見られた。電極抵抗ASRはTi組成の増加とともに大きくなったがAg微粒子を添加することによりASRは低下した。特にTi10%での改善が大きかった。

○LSCoCrでは、導電性のクロマイトが生成し、低温での電極性能がコバルタイトのみのものよりも高くなる傾向がみられた。

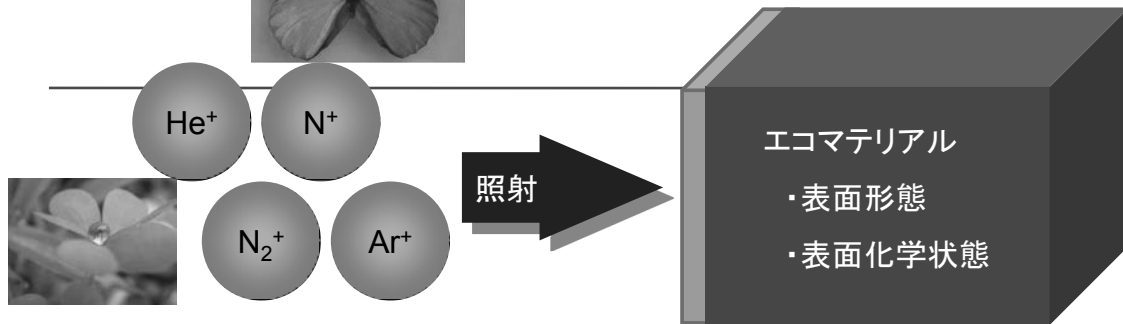
電極性能の改善が結晶構造の変化による反応サイトの増加によるものと推察された。

4-1 界面技術を用いた エコマテリアルデバイスの創製

DEVELOPMENT OF ECOMATERIAL DEVICES
USING INTERFACE MODIFICATION TECHNIQUES



工学部 電気システム工学科 鷹野一郎



Siへのイオン照射によるコーン状突起物の生成(1970年)など

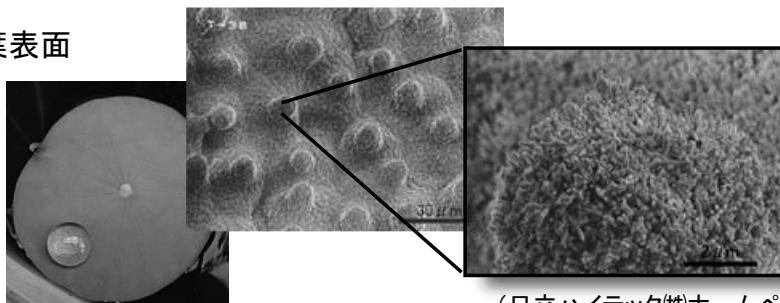
高分子材料のプラズマによる表面処理



2

表面形態の制御

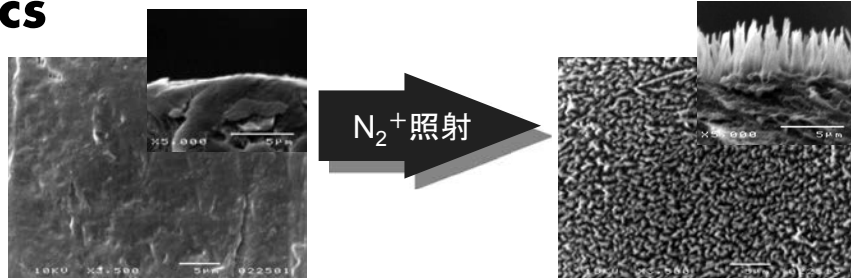
蓮の葉表面



(日立ハイテック株式会社ホームページより)

Biomimetics

PTFE表面
の形態変化

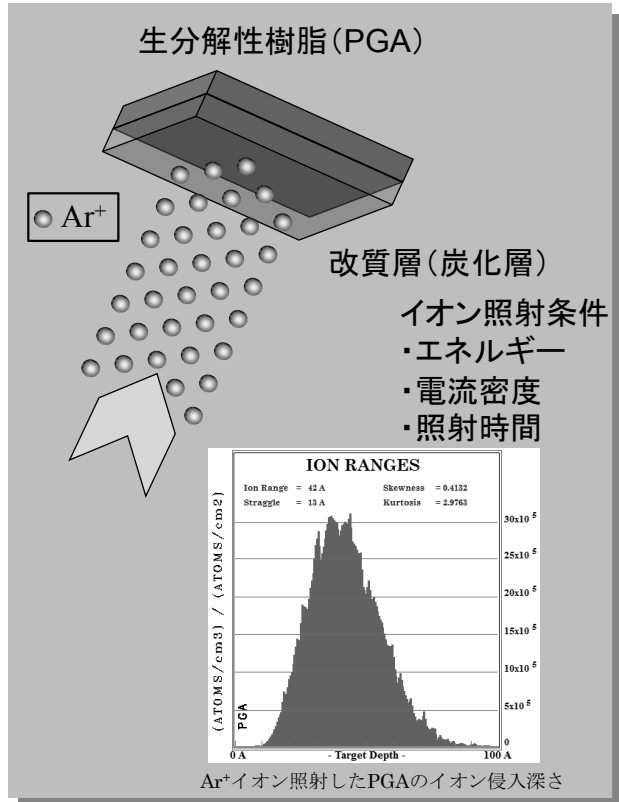
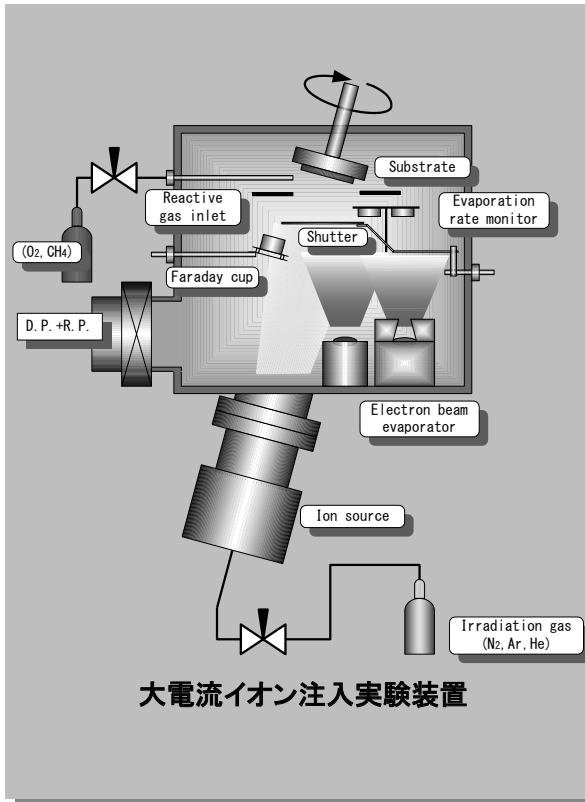


イオンビームを用いた,
○硬さ, 耐熱性の改善
○界面制御による金属膜との付着性の改善

生分解性樹脂
(PGA)

3

イオンビーム照射による表面改質



4

焼き杉板(炭化層の効果)



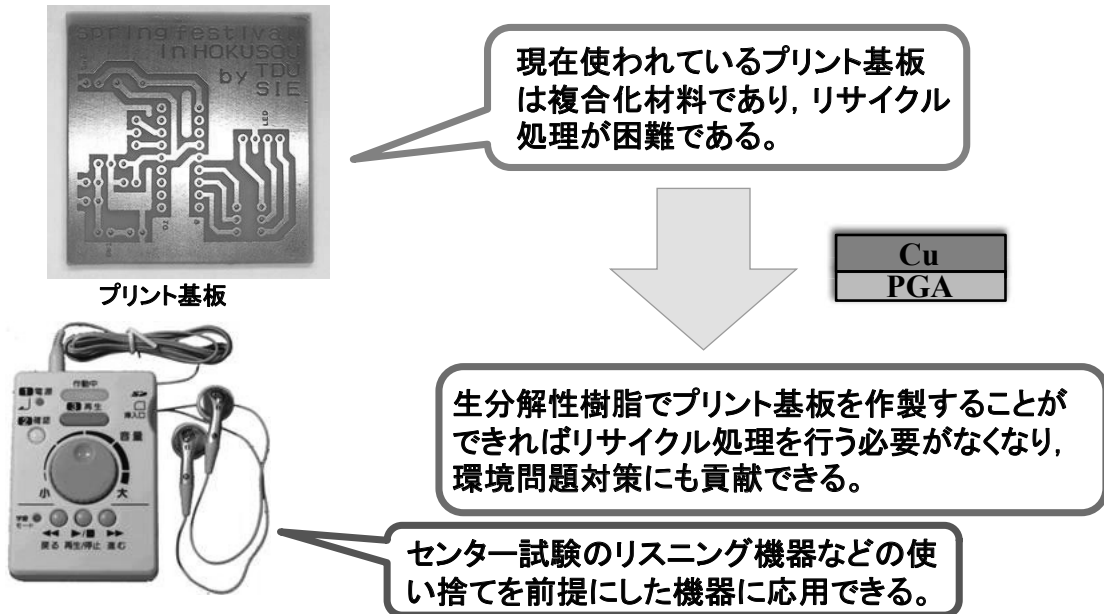
杉板の表面を焼くことで、
耐候性や耐久性を向上する。
炭化層は1~2cmになる。



研究目的

・金属薄膜の付着性の改善

耐久性の高いTiコーティングでは、耐蝕性・耐熱性・高強度などの改善が期待できる
導電性の高いCuコーティングでは、PGAを基板としたプリント配線などに応用できる



6

研究目的

●対象材料

生分解性樹脂

(PGA; Polyglycolic acid, クレハ(株))

電子部材としての活用

- ・金属薄膜の付着性の改善
- ・各種デバイス基材としての実用化

プリント基板への応用

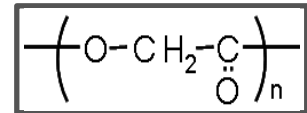
酸化チタンの形成

7

生分解性樹脂(PGA)とは・・・

PGAの特徴

- ・微生物などの働きにより最終的に水・二酸化炭素に分解される。
- ・PET の約100 倍のガスバリア性を持つ。
- ・高強度かつ生体適合性を持つ。
- ・熱に弱い。



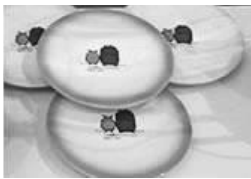
PGAの構造式



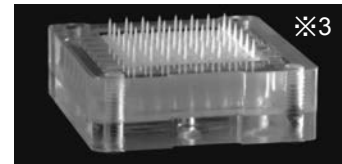
PET/PGA/PETボトル



超極細PGAチューブ



愛・地球博で利用された生分解性プラスチックの食器類



PGA樹脂製マイクロニードル

- ※1(クレハ㈱ホームページより)
- ※2(経済産業省ホームページより)
- ※3(ASTI㈱ホームページより)
- ※4(HOTTY POLYMER㈱ホームページより)

8

・このような生分解性樹脂をプリント基板などの電子分野で応用したい

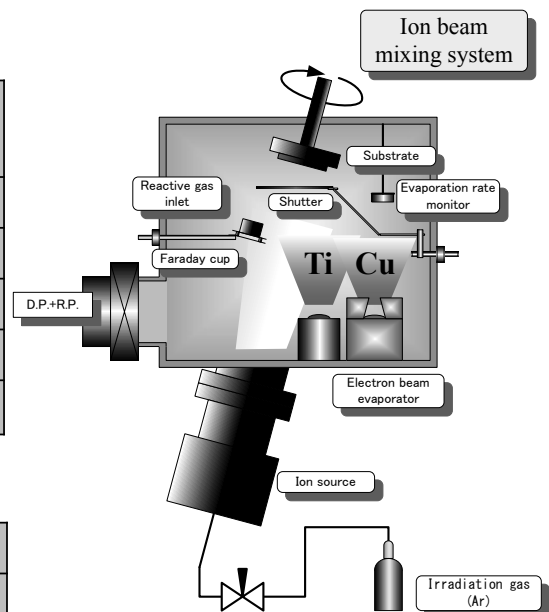
成膜条件

イオンビーム照射条件

実験装置	大電流イオン注入実験装置 (日立製作所)
イオン種	Ar ⁺
到達圧力 [Pa]	6.0 × 10 ⁻⁴ 以下
ガス導入圧力[Pa]	4.0 × 10 ⁻³
加速電圧[kV]	1
電流密度[μA/cm ²]	20

蒸着条件

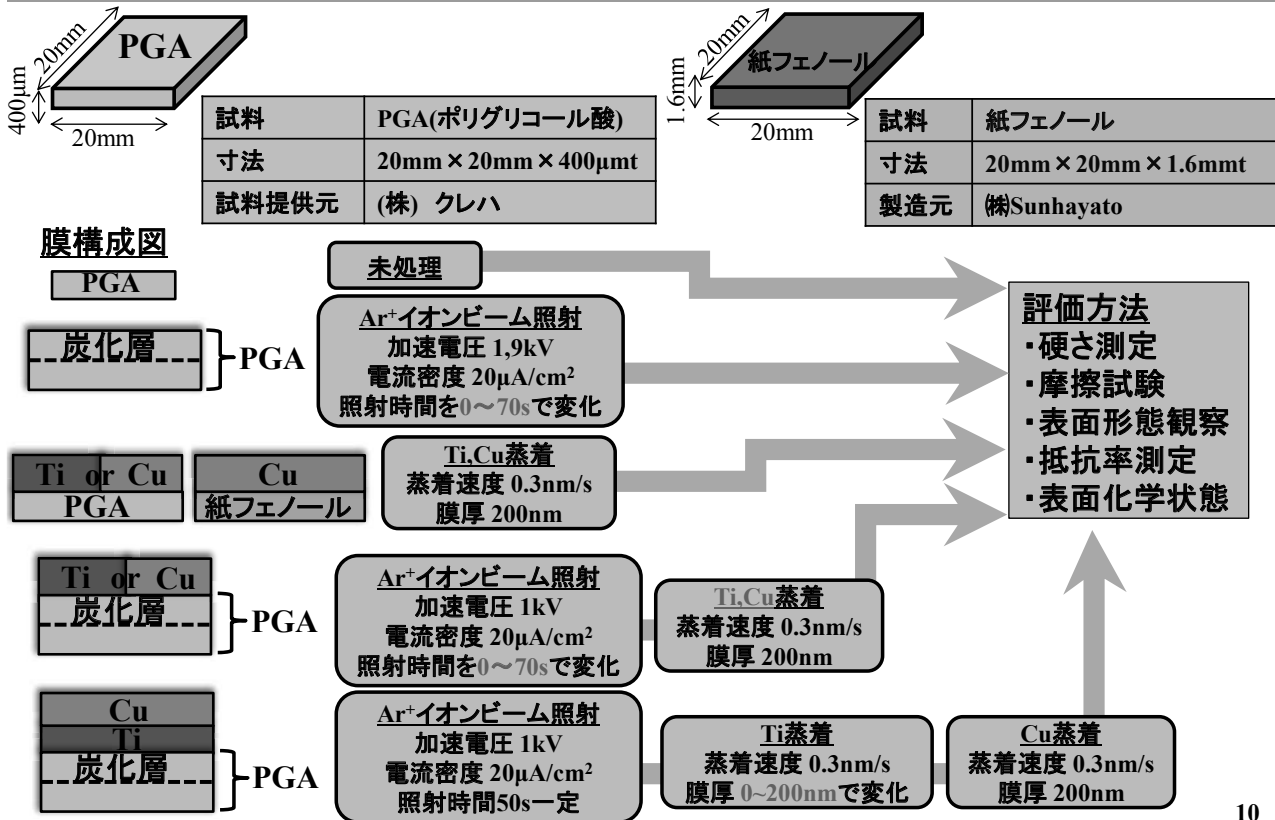
蒸着源	Ti, Cu
蒸着速度[nm/s]	0.3
蒸着膜厚[nm]	200



大電流イオン実験装置

9

成膜プロセス



10

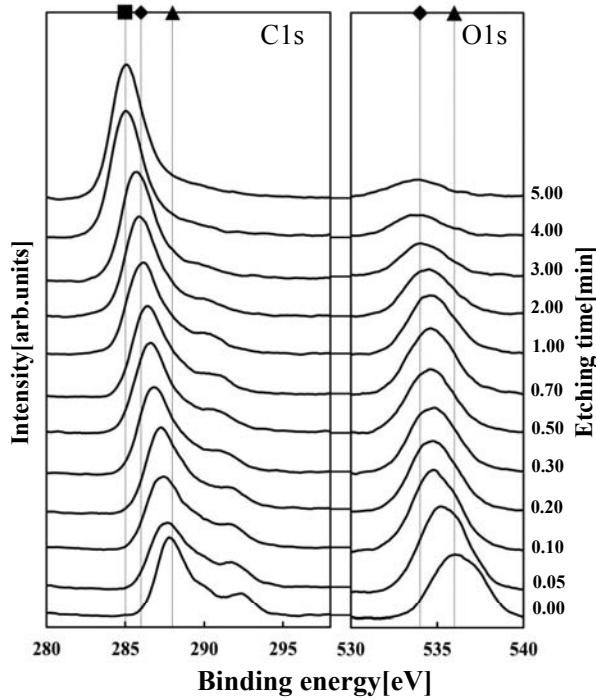
評価方法

ヌープ硬さ	ヌープ圧子による押し込み試験 試験装置: 超微小硬度計(SHIMADZU Co.Ltd.) 試験力: 20mN 負荷速度: 0.5mN/s 保持時間: 10s
摩擦	往復摺動による固定荷重試験 試験装置: 連続加重式表面性測定器(新東科学株) 垂直荷重: 196,490mN 摺動幅: 5mm 摺動回数: 200回 相手材: SUJ2球(1/4インチ) 往復摺動時間: 700s
スクラッチ	スクラッチ試験(新東科学株) 連続荷重: 0~0.98N 引掻距離: 10mm ダイヤモンド針の曲率半径: 0.01mm
表面形態	光学顕微鏡(KEYENCE Co.Ltd.)
	走査型電子顕微鏡(JEOL Co.Ltd)
	原子間力顕微鏡(SHIMADZU Co.Ltd.)
表面化学状態	X線光電子分光法(SHIMADZU Co. Ltd.)
イオン注入シミュレーション	SRIM2013
構造解析	ラマン分光法(JASCO Co. Ltd.)

11

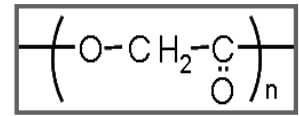
実験結果 -炭化層の分析-

XPS



Ion species : Ar⁺
 Accelerating voltage : 2kV
 Current density : 18μA/cm²

炭化層 } PGA



PGAの構造式

12

実験結果 -炭化層の分析-

AFM像

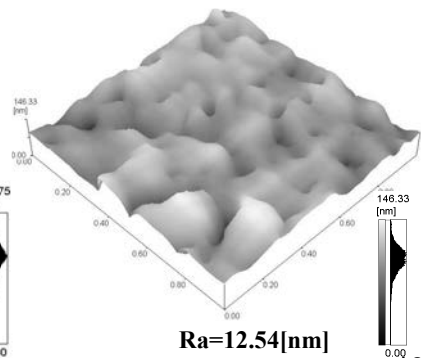
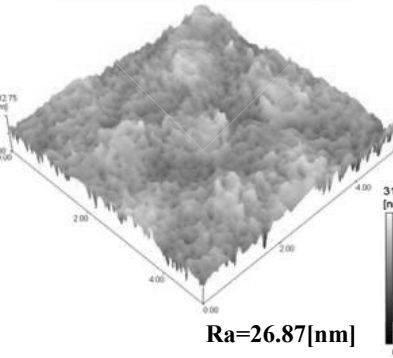
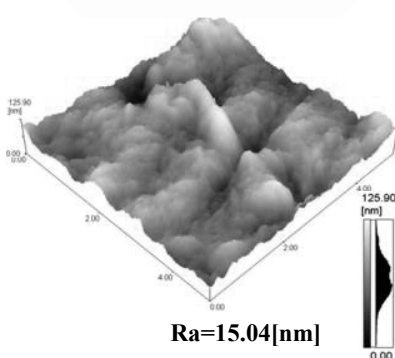
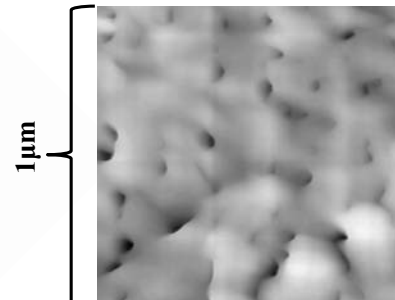
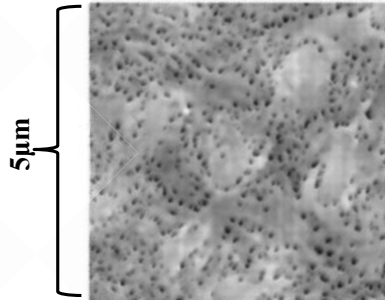
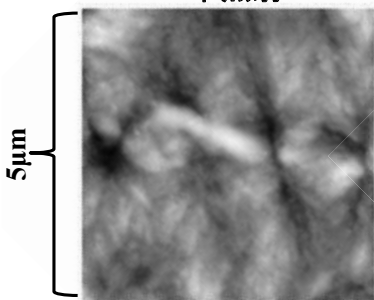
Ar⁺イオン50s照射

Accelerating voltage: 1kV
 Current density: 20μA/cm²
 1.25 × 10¹⁴ ions/cm²

未照射

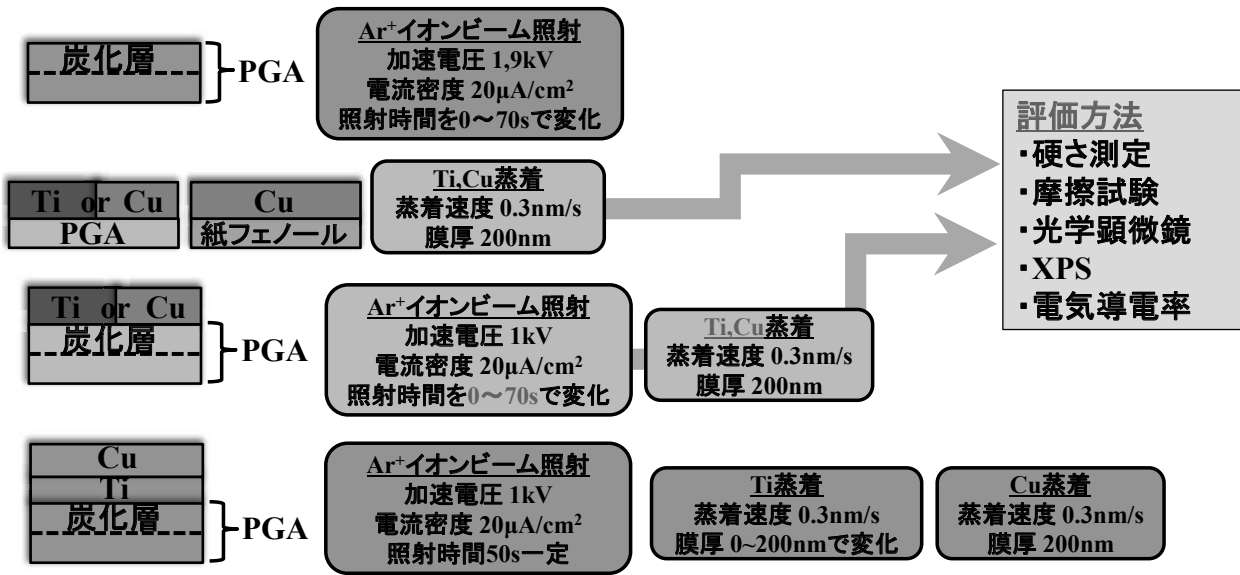
Ar⁺イオン: 75 × 10⁶個

Ar⁺イオン: 5 × 10⁶個



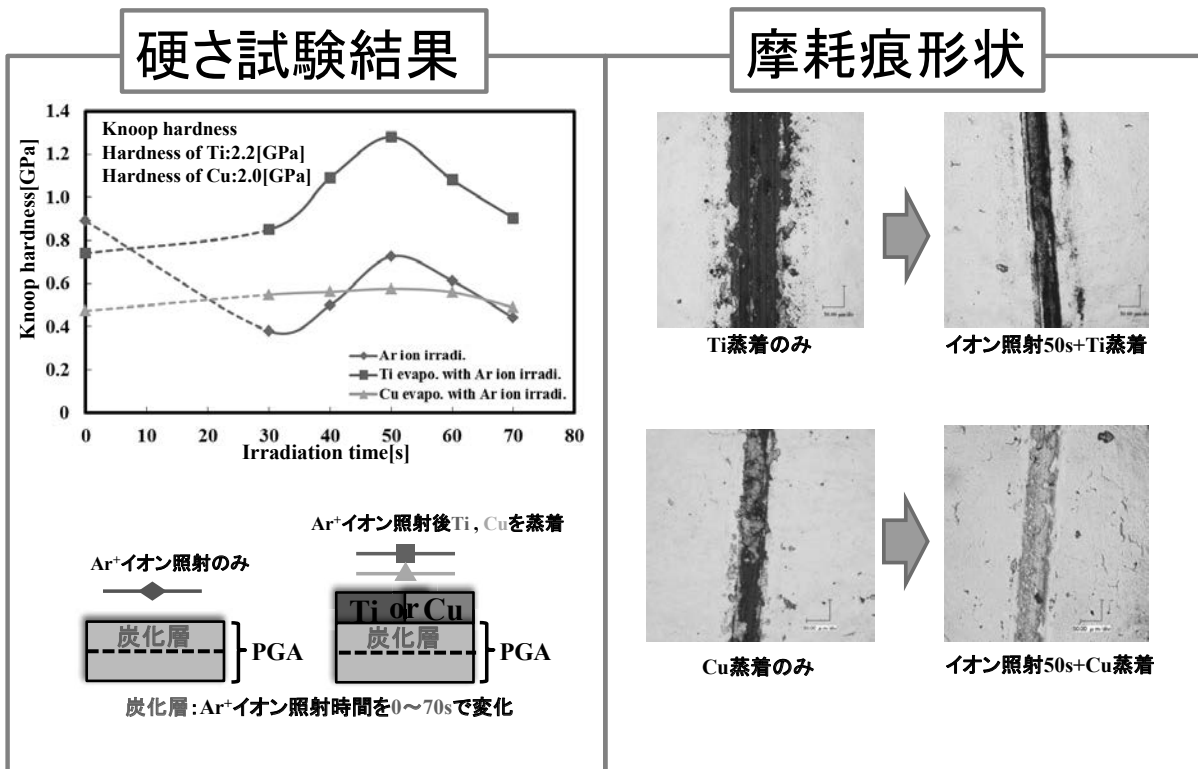
13

生分解性樹脂上のTi,Cuコーティング膜の特性



14

実験結果

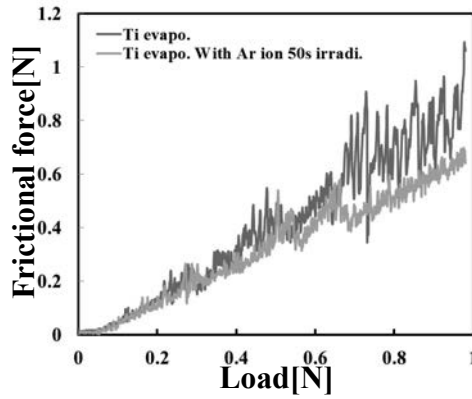


15

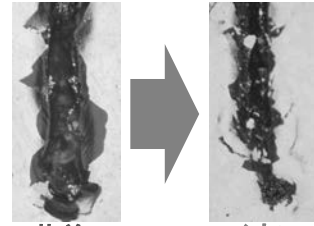
実験結果

-スクラッチ試験結果-

Ti

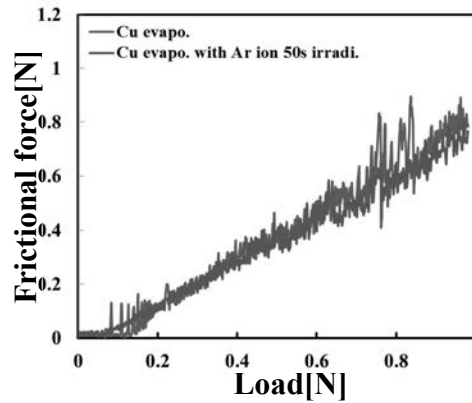


1N付近の摩耗痕形状

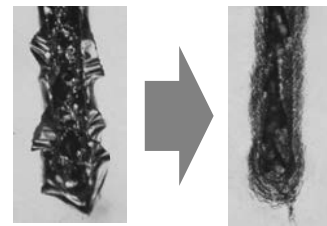


Ti蒸着のみ Ar+イオン50s照射後Ti蒸着

Cu



1N付近の摩耗痕形状

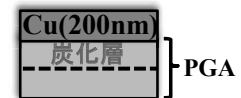
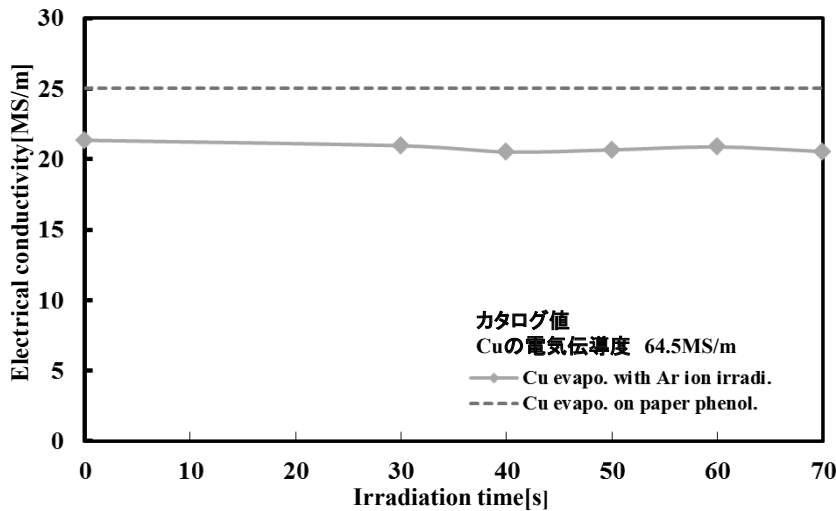


Cu蒸着のみ Ar+イオン50s照射後Cu蒸着

16

実験結果

電気導電率



膜構成図

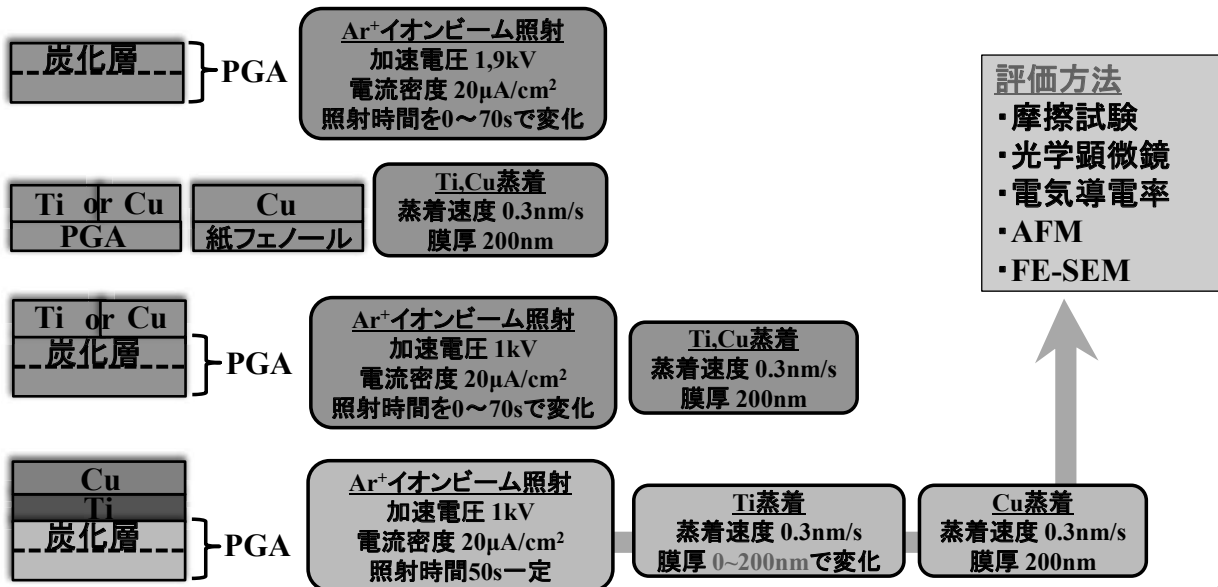
炭化層: Ar+イオン照射時間を0~70sで変化

17

生分解性樹脂上のCu/Tiコーティング膜の特性

・PGA炭化層を形成した後、Ti蒸着によって表面の硬さと密着性が向上を確認

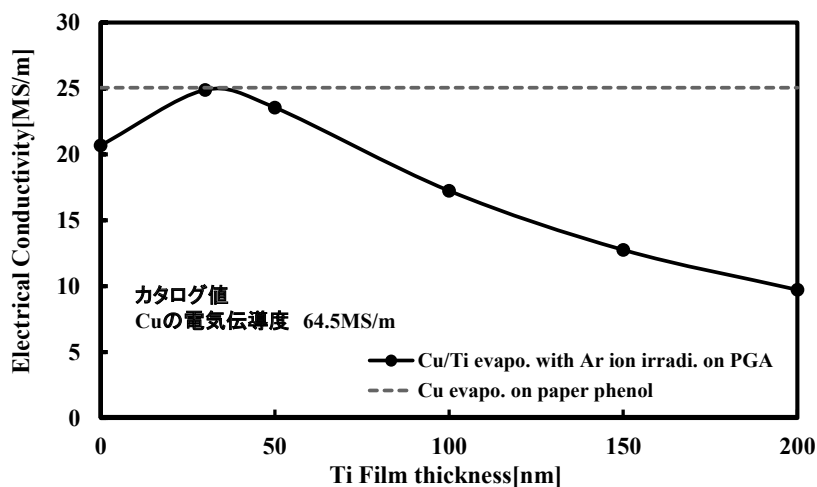
・PGA基板のさらなる安定化のため、Ar⁺イオンビーム照射したPGA基板とCu薄膜の間にTi層を挿入することにより、電気的特性の向上と付着性の改善を試みた。



18

実験結果

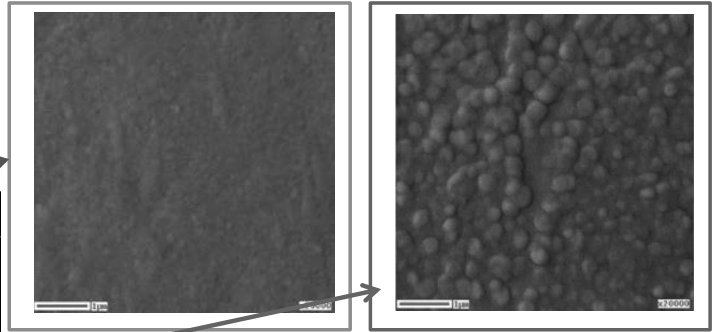
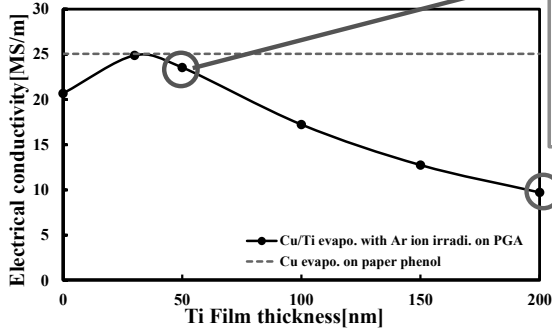
電気導電率



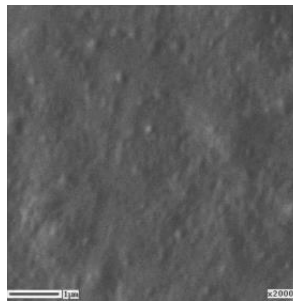
19

実験結果

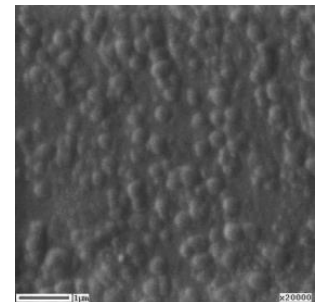
FE-SEM像



Cu200nm蒸着



Ti (50nm)
炭化層
PGA

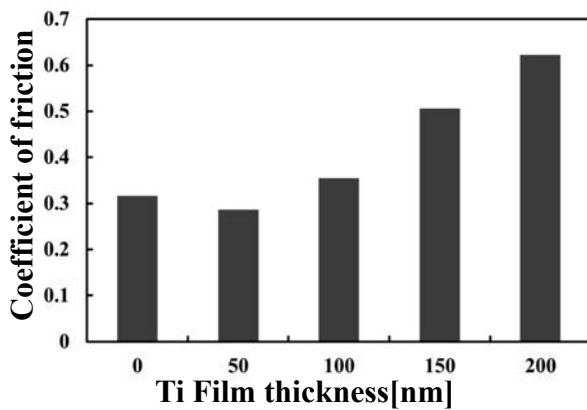


Ti (200nm)
炭化層
PGA

20

実験結果

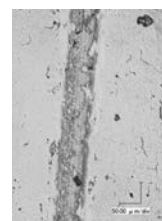
摩擦試験結果



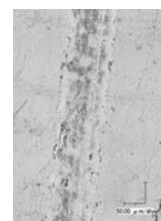
膜構成図

炭化層:Ar⁺イオン照射時間は50s 一定

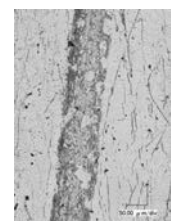
摩耗痕形状



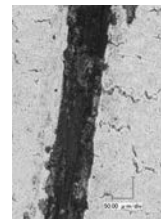
Ti(0nm)



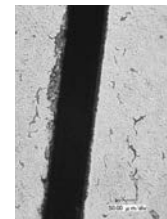
Ti(50nm)



Ti(100nm)



Ti(150nm)



Ti(200nm)

21

結論

生分解性プラスチック(PGA)の電子回路基板や電子デバイス分野への応用を目的とし、 Ar^+ イオンビーム照射によりPGA表面を改質した後、Ti、Cu蒸着薄膜の付与を行い高い電気導電性を得ることができた。

炭化層形成のための、最適な照射時間は50sで、硬さや付着性などが向上した。30nmのTi層を挿入したところ、電気導電率は25MS/mとなりフェノール樹脂基板上のCu薄膜と同等の値となった。

本テーマでは、生分解プラスチックに対する表面改質の手法を明らかにした。目標達成率は80%である。

謝辞 実験に取り組んで頂いた丹涼輔氏に感謝します。

ECEC最終成果報告会

2016年3月25日 13:00～

工学院大学 八王子キャンパス

1W-212教室 (総合教育棟)

4 エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築

4-2

薄膜技術を用いた 電気・電子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

工学院大学 先進工学部 環境化学科

矢ヶ崎 隆義



TOKYO URBAN TECH KOGAKUIN Univ. ECO SYSTEM ENGINEERING Lab.

研究の展開

エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築

I) イオンビーム照射による生分解性プラスチック表面での改質層 (炭化水素ガス熱分解炭化層、基板自体炭化層) の形成が、プリント回路基板 (PBC) を想定した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

○環境低負荷型PCBの創製：生分解性樹脂→自体炭化層+Ti薄膜+Cu薄膜



II) PCB に適用する生分解性プラスチック基板の微細組織の調整

○生分解性樹脂基板の微細構造の調整が物性の向上や金属薄膜の付着力に及ぼす影響についての精査

- (a) アニール処理による結晶化度の調整
- (b) ポリマーアロイ化による異種ポリマーの混合・分散
- (c) ステレオコンプレックス (ステレオ結晶) の導入

III) 生分解性プラスチックを基板とするPCBや構造部材料としての終末処理を想定した分解挙動 (加水分解、酵素分解) の精査

- 環境低負荷型PCBの終末処理：金属薄膜の剥離→回収、完全分解
- 微細構造を改質した生分解性樹脂基板の分解挙動の精査

報告

エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築

生分解性プラスチックを基板材料や構造部材料として適用出来るか？

微細構造の調整は、各種機能の向上をもたらすのか否か？

フィルムとしてだけでなく、板材としても有効か否か！

イオン照射による自体炭化層の形成や薄膜付与が出来るか？

微細構造の調整をした生分解性プラスチックの分解特性は維持できるのか？

微細構造の調整手法は、分解開始・分解速度の制御に寄与するか否か？

微細構造の調整

フィルム→板材としての適用

調整処理手法

アニーリング処理

結晶化温度で保持し、結晶化を促し
球晶を形成する手法

ポリマーアロイ化

異種ポリマーを混合・分散し、
新たな特性を得る手法

ステレオコンプレックス化

構造異性体同士を混合し、
ステレオ結晶を形成する手法

基材とする生分解性プラスチック

ポリ乳酸
(Poly Lactic Acid : PLA)

$T_m = 170\text{ }^\circ\text{C}$
耐熱温度 $T = 50 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$

環境循環型材料
(植物資源由来)
機械的特性が低い
耐熱性が低い
分解時間を完全に
制御できない

引張強度
及び硬度の維持・向上

+

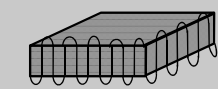
破断伸び
及び耐衝撃性の向上

衝撃に対する強さ
(靱性・脆性)の向上

耐熱性、融点
及び耐溶剤性の向上

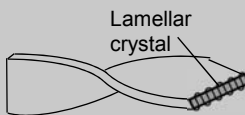
(a) アニール処理による結晶化度の調整

結晶化過程



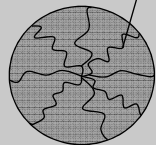
(A) Lamellar crystal

分子鎖が折りたたまれた微結晶が生成する



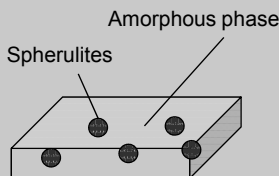
(B) Rod crystal

ラメラ晶がねじれながら成長する



(C) Spherulites

ロッド結晶が束なることにより形成される

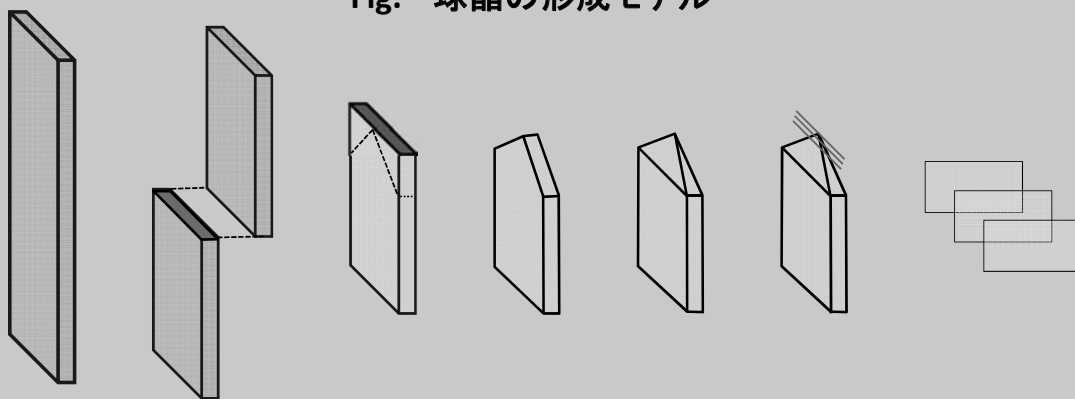


(D) Distribution of spherulites

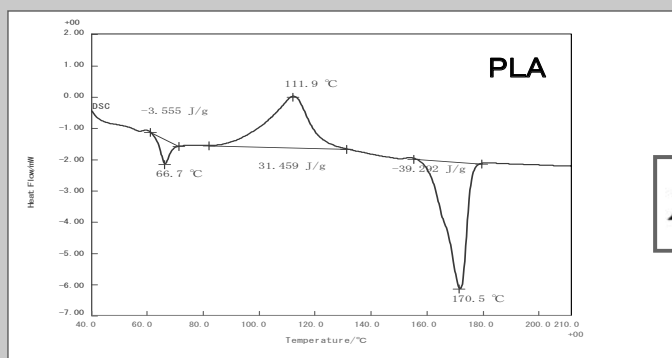
球晶と球晶が接触することにより成長が停止するため、基板としては非晶質領域と結晶に分かれる

密度と分散

Fig. 球晶の形成モデル

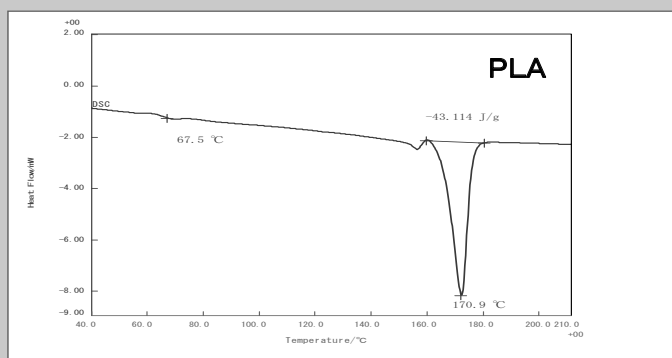


アニール処理時間と結晶化度



アニール処理時間 0 min

$$X_C = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{93} \times 100$$



アニール処理時間 180 min

Table DSCによる結晶化度 (PLA)

Annealing time, t/min	Crystallinity, (%)
0	8
180	46



制御幅の確保: 可能

アニーリング処理材の微細組織形態

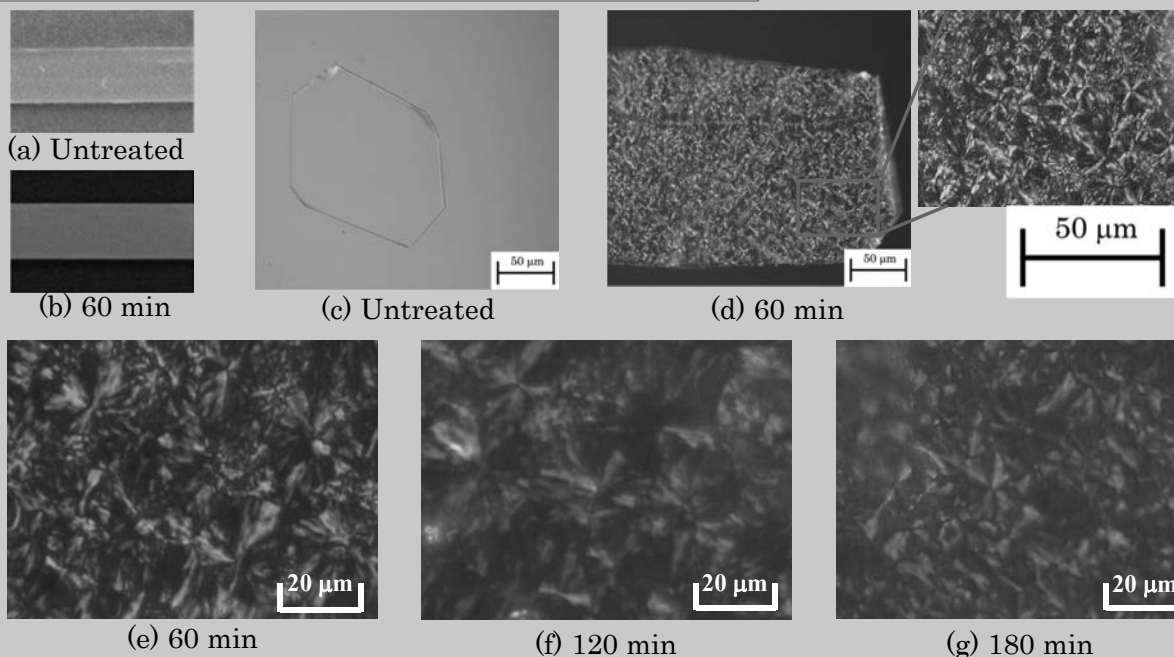


Fig. アニーリング処理材の形態変化

アニーリング処理材によって球晶が形成され、その球晶の径は約20~30 μm程度であり、球晶は密な状態で分布

アニーリング処理時間に伴う機械的特性の変化(1)

引張試験

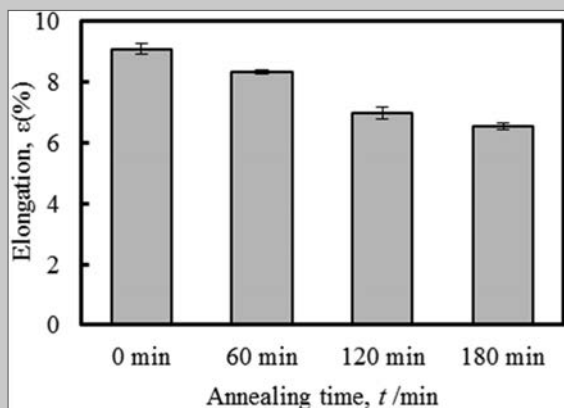


Fig. アニーリング処理時間に伴う伸びの変化

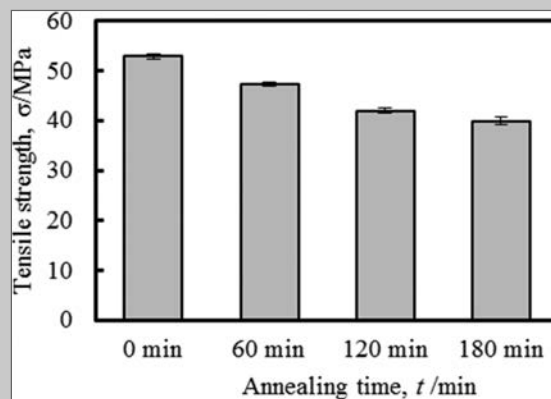


Fig. アニーリング処理時間に伴う引張強さの変化

伸び

アニーリング処理時間の増加に伴い結晶化が進展し、延性を有する非晶部分が減少し、その結果伸びが低下

引張強さ

結晶化による球晶部の界面積の増大等により引張強さが低下

アニーリング処理時間に伴う機械的特性の変化(2)

アニーリング処理材 硬さ試験

Table 各試験片におけるデュロメータ硬さ

Annealing time, <i>t</i> /min	Durometer Hardness (HDD)
0	79
60	84
120	82
180	86

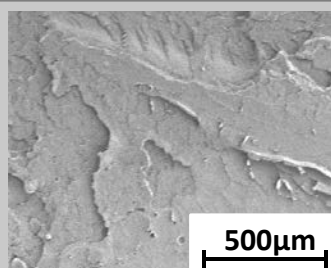
硬さ アニーリング処理時間の増加に伴い硬さがやや上昇する傾向

アニーリング処理により
○引張強度と伸びは若干低下
○硬度は若干向上

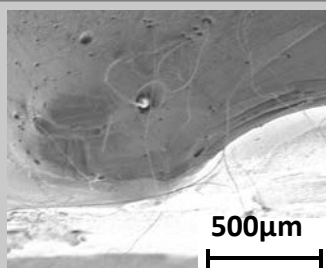
派生研究として
公刊論文

破壊形態、結晶寸法、密度等の精査

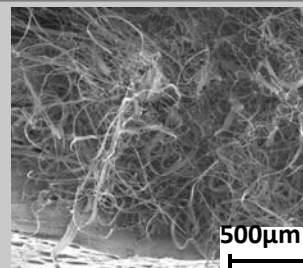
(b) ポリマーアロイ化による異種ポリマーの混合・分散・密度



PLA:PBS=90:10



PLA:PBS=80:20



PLA:PBS=60:40

Fig. PLA/PBSの引張試験により生ずる破断面形態

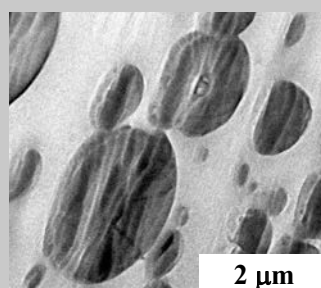
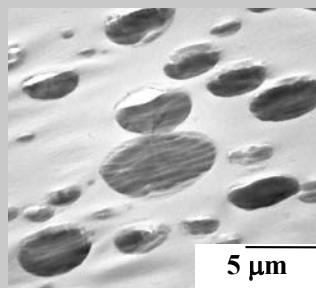


Fig. PBSの拡散状態 (PLA:PBS=60:40)

PLAへのPBSの混練割合の増加に伴い、破断面での繊維状形態の増加を確認
PLAへのPBSの分散は、PLA:PBS=60:40で凝集状態とはならず、数 μm程度の粒状PBSが分散分布する形態をとる

ポリマーアロイ化材の混練割合による機械的特性の変化

引張試験

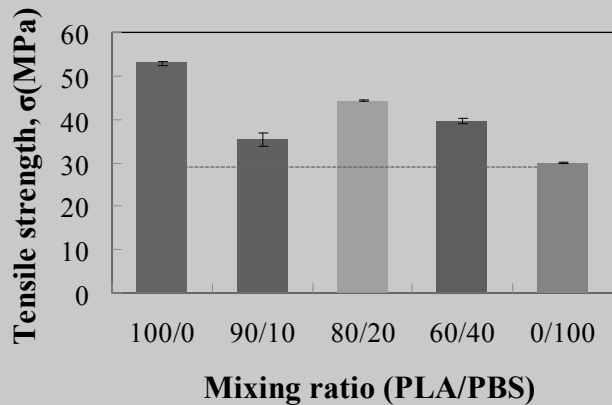
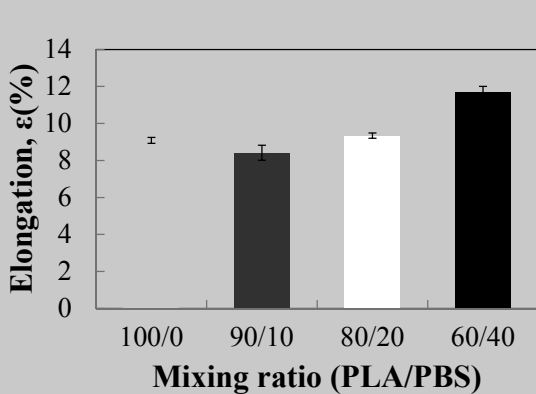


Fig. 1. PLA/PBSアロイ材の各割合の伸び

Fig. 2. PLA/PBSアロイ材の各割合の引張強さ

ポリマーアロイ化により
 ○PLA/PBS混練でのPBSの増加に伴い、伸びを向上させ得る
 ○いずれの混練割合であっても、引張強さは単体のPLAとPBSとの間に収まる

ポリマーアロイ化材の混練割合による機械的特性の変化

引張衝撃試験

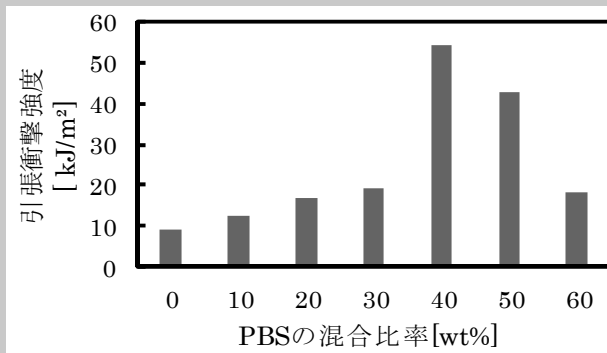


Fig. 3. PLA/PBSアロイ材の各割合の引張り衝撃強度

Table アロイ材の引張衝撃強度

Mixing ratio (PLA/PBS)	Tensile impact strength, E/(kJ/m ²)
100:0	9.073
90:10	12.389
80:20	16.952
70:30	19.357
60:40	54.306
50:50	43.105
40:60	18.453

PBSの含有率の増加に伴い、引張衝撃強度が向上する
 PLA:PBS=60:40において、引張衝撃強度が急激に上昇する

ポリマーアロイ化により
耐衝撃性の向上

← 薄板材料の評価

→ 派生研究として
 公刊論文

⇕
 結晶化度との関係の精査

ポリマーアロイ化材の板材としての評価

アイゾット衝撃試験

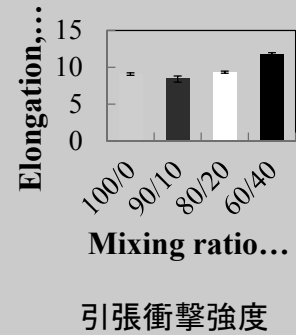
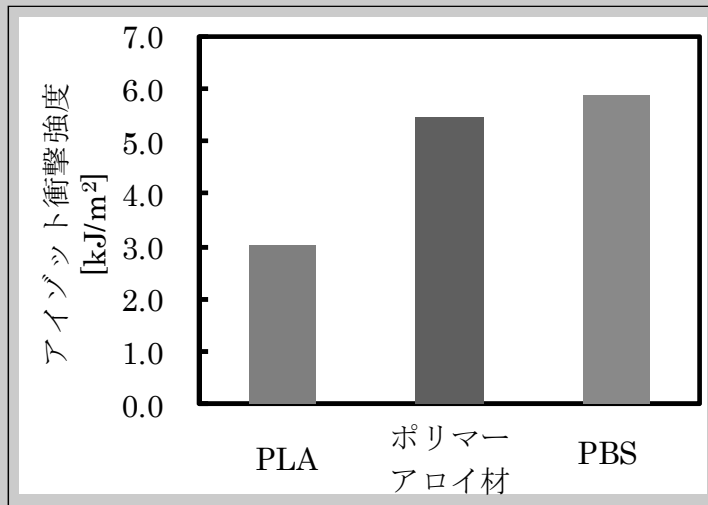


Fig. PLA,PBS単体材、及びポリマーアロイ材 (PLA:PBS=60:40) のアイゾット衝撃強度

ポリマーアロイ化により
板材として、衝撃に対する強さ(靱性)の向上が顕著

ポリマーアロイ材料へのアニーリング処理による相乗効果

アイゾット衝撃試験

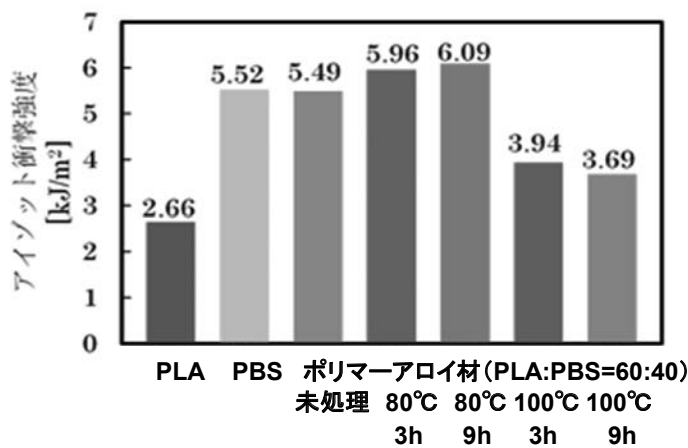


Fig. ポリマーアロイ材に対するアニーリング処理がアイゾット衝撃強度に及ぼす影響

ポリマーアロイ化とアニーリング処理との相乗効果
○アニーリング処理条件によって得られる

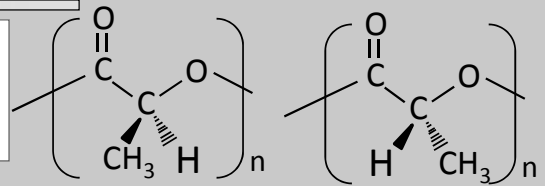
ポリマーアロイ材のPLA部へのステレオ結晶の導入+アニーリング処理効果は？

(c) ステレオコンプレックスの導入

光学異性体あるいは構造異性体のポリマーを同時に溶融混合させステレオ結晶を形成する手法

Ex. ポリメチルメタクリレート (アクリル樹脂)
(Poly Methyl Methacrylate : PMMA)

分子間距離が調整され、
耐熱性、耐溶剤性の向上

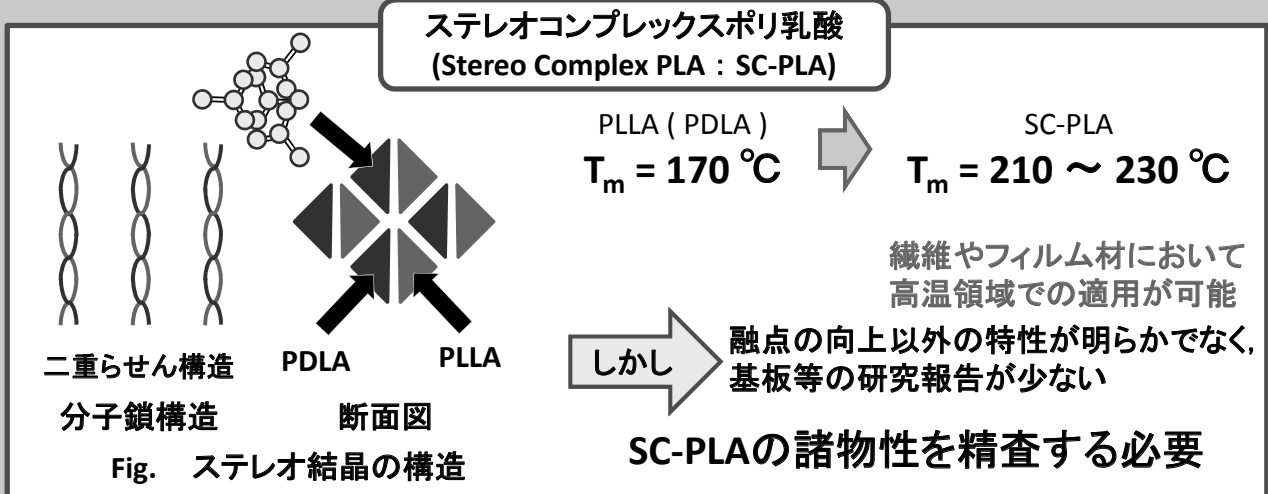


ポリ L 乳酸

ポリ D 乳酸

(Poly -L- Lactic Acid : PLLA) (Poly -D- Lactic Acid : PDLA)

Fig. ポリ乳酸の異性体



ステレオコンプレックスの導入とアニーリング処理による融点、

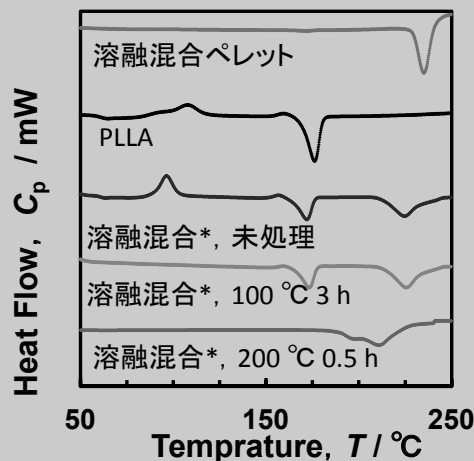


Fig. 各試験片におけるDSC曲線

溶融混練によるSC-PLAの作製は可能

ステレオ結晶形成には、200 °Cのアニーリング処理が有効

ステレオ結晶形成により、耐熱温度が向上する

ステレオ結晶割合の変化

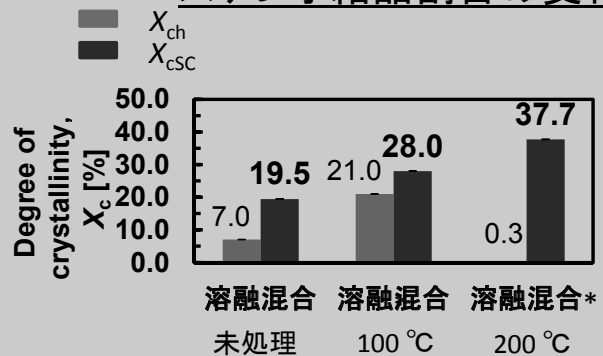


Fig. 溶融混合試験片の結晶化度

Table 溶融混合試験片のステレオ結晶割合

	未処理	100 °C	200 °C
S [%]	73.5	57.2	99.3

ステレオ結晶割合, S [%]

$$S = \frac{X_{csc}}{X_{ch} + X_{csc}} \times 100$$

X_{ch} : ホモ結晶の結晶化度 [%]

X_{csc} : ステレオ結晶の結晶化度 [%]

溶融混合* : 溶融混合試験片

ステレオコンプレックスの導入とアニーリング処理による微細構造変化

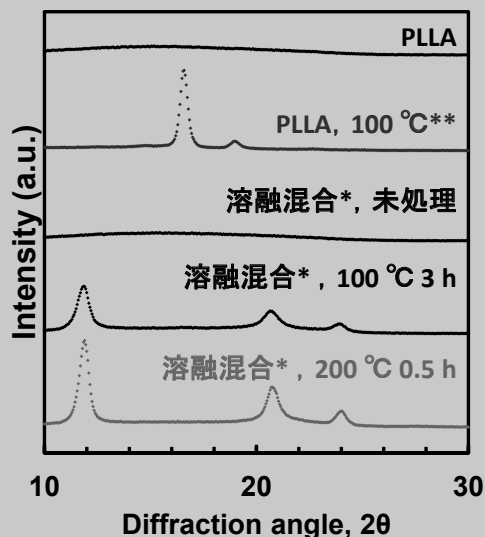


Fig. 各試験片表面部位における XRD回折結果

(PLLA** : 100 °C, 180 min アニーリング処理)

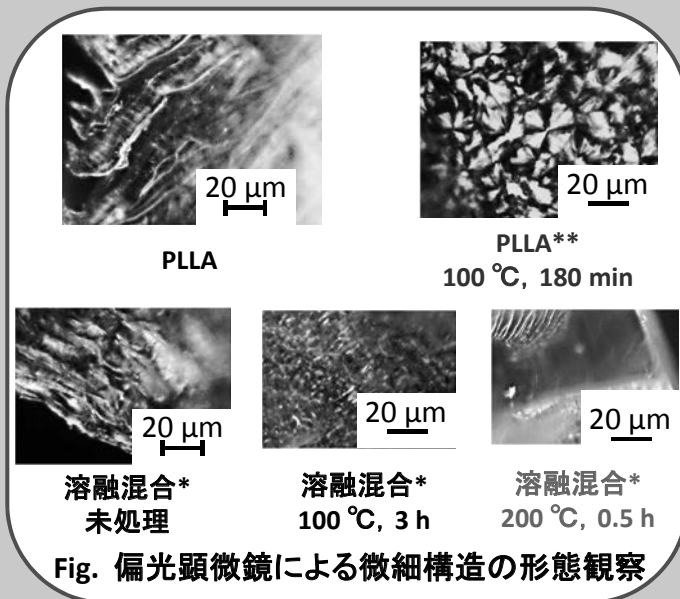


Fig. 偏光顕微鏡による微細構造の形態観察

ステレオ結晶は、ホモ結晶(球晶・ラメラ晶)とは異なる結晶構造となる
ステレオ結晶の形成は、球晶の成長を阻害する

溶融混合*: 溶融混合試験片

ステレオ結晶導入とアニーリング処理による機械的特性の変化

引張試験, デュロメーター硬さ試験

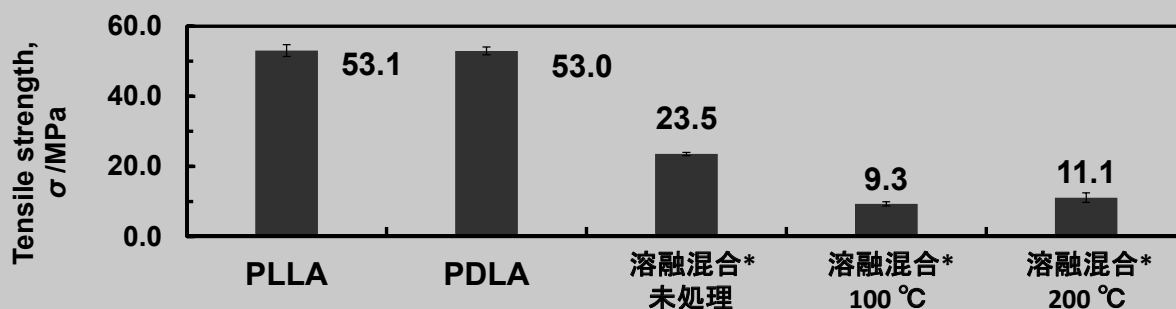


Fig. 各試験片の引張強度

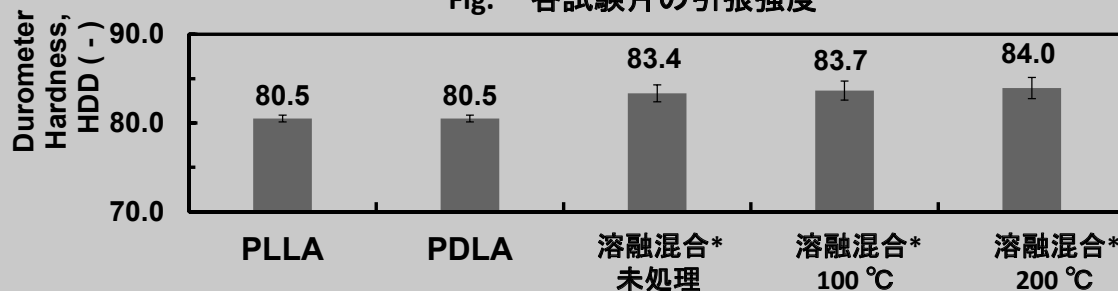


Fig. 各試験片のデュロメーター硬さ

溶融混合*: 溶融混合TP

ステレオ結晶の導入により、引張強度が低下する
ステレオ結晶の導入による密度の増加に伴い、硬さが向上する

未確認
衝撃強さ・耐熱性・
耐溶剤性

イオン照射によるポリマーアロイ材へのCu薄膜付与 表面形態(AFM像)

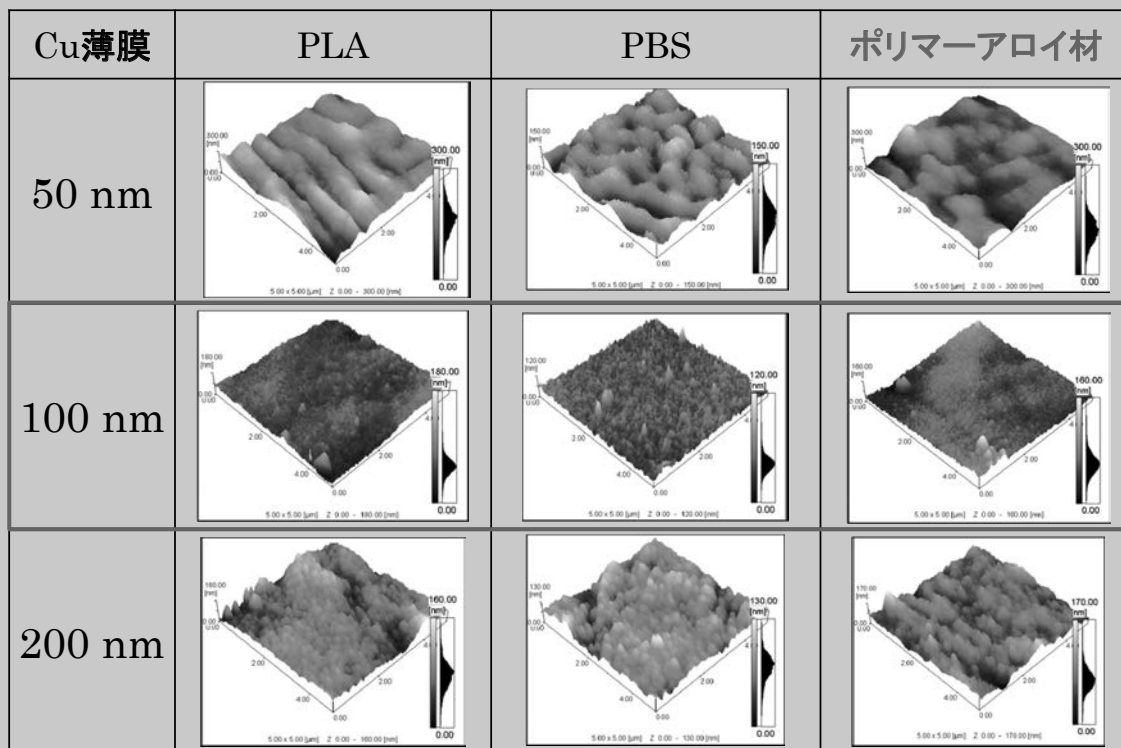


Fig. Cu薄膜付与後の3次元表面形態

薄膜の付着強度

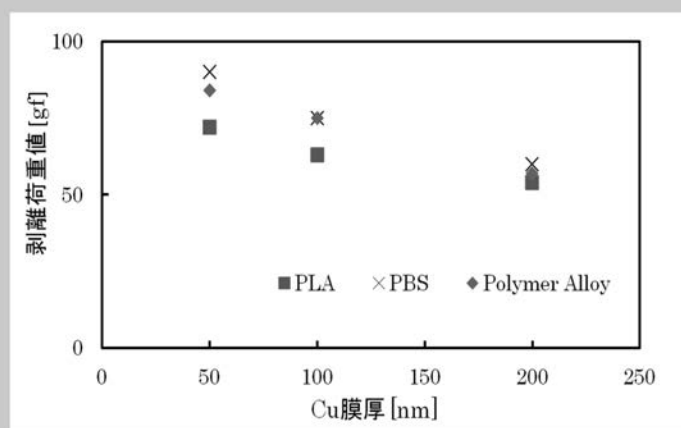


Fig. Cu薄膜の膜厚と剥離荷重値との関係

イオンビーム照射によるポリマーアロイ材への薄膜付与では
 ○Cu膜厚の増大に伴い、剥離荷重値は低下
 ○PLA/PBSポリマーアロイ材の剥離荷重値は、PBS単体材のそれと
 ほぼ同等



未調整の生分解性プラスチックについて得られた薄膜付与についての
 技法は、微細構造を調整したそれにも適用出来る

薄膜付与PBCの分解挙動の確認

微細組織未調整材

PLA・Ar⁺ 5 keV照射・Ti 薄膜付与

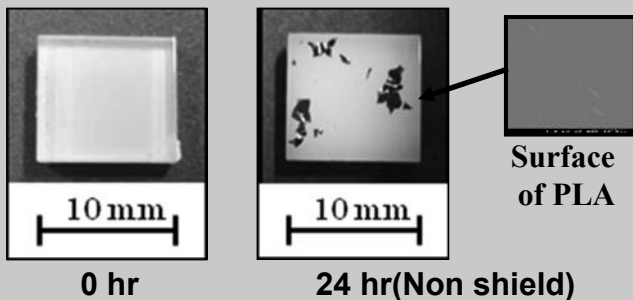


Table Conditions of hydrolysis test.

分解温度	60 °C
リン酸緩衝液濃度	0.05 M / L
pH	7.0

Table Conditions of enzyme resolution test.

分解温度	60 °C
リン酸緩衝液濃度	0.05 M / L
pH	7.0
Proteinase K 濃度	50 µg / ml

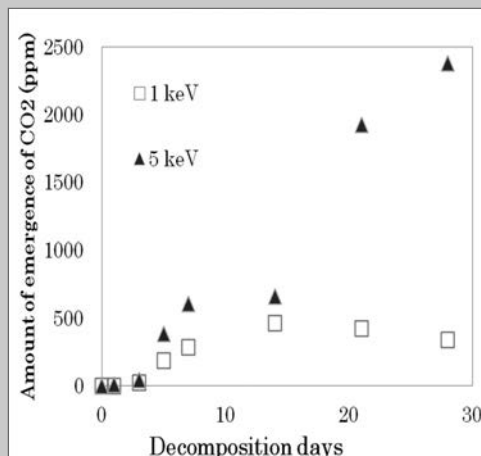


Fig. TOC measurement in enzymatic decomposition.

微細構造を改質した生分解性プラスチック基板の分解挙動の精査

分解挙動の精査

生分解性プラスチックの欠点の改善として
微細構造の調整による機能性の向上が有効・不可欠
↓
生分解能力への影響

生分解性プラスチックの実用的な終末処理には
分解の加速・制御が必要
↓
酵素活性の阻害を極力排除

様々な条件下で酵素分解挙動を精査

Table Features of buffer

名称	適正pH範囲	選択理由	懸念事項
リン酸緩衝液	6.7~7.7	温度依存性が低い 生体環境に近い	酵素活性を阻害する希釈でpHが変化する
Tris-HCl(トリスバッファー)	7.8~8.8	酵素に影響を与えない 生化学では一般的	温度依存性が高い ほ乳類細胞への毒性

微細構造を調整、改質した生分解性樹脂板の成型

射出成型

簡易射出成型機により成型後
10 mm × 10 mm × 2 mm
寸法形状に加工

PLA未処理材

PLA・100 °C・180 min
靱性が下がり硬さが向上

アニーリング処理材

PLA:PBS = 60:40 210 °C
引張伸度・耐衝撃性が向上

ポリマーアロイ材

PLLA:PDLA= 50:50 235 °C
引張伸度・耐衝撃性が向上

ステレオコンプレックス材

微細構造の違いによる分解挙動の変化を精査

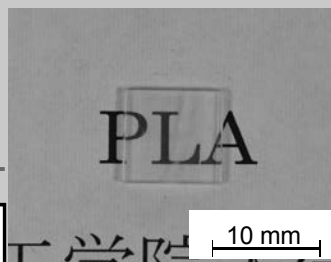


Fig. Untreated PLA

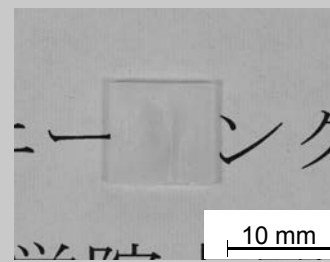


Fig. Annealing treated material

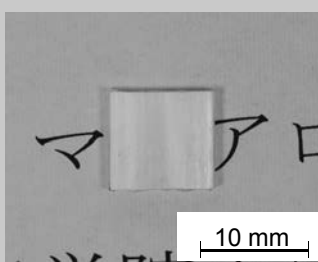


Fig. Polymer alloy material

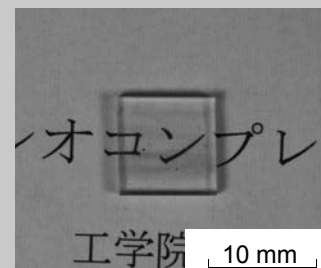


Fig. Stereocomplex-PLA

酵素分解試験結果

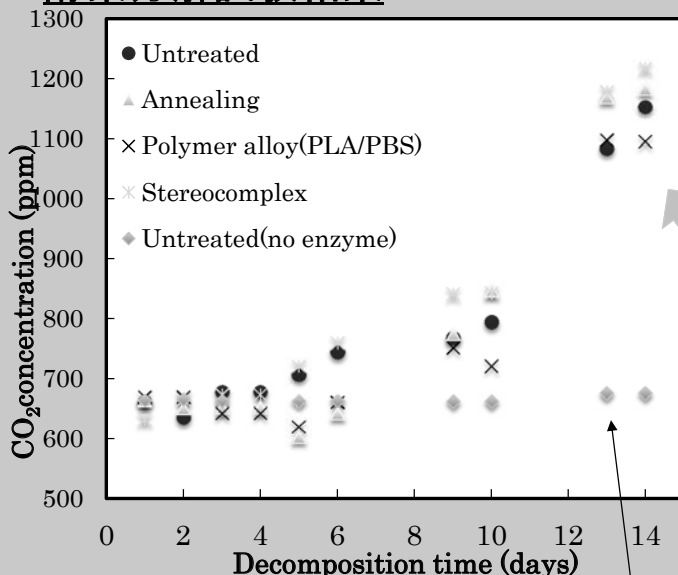


Fig. Carbon dioxide emissions by enzymatic degradation

添加酵素 Proteinase K
濃度 100[μg/mL]
○恒温槽設定温度 60 °C

酵素添加なし
(加水分解)

CO₂発生量≒分解の進行度

6日目近傍からCO₂量上昇を確認
酵素分解の開始と進展

14日目以降の結果

- ステレオコンプレックス材
 - アニーリング処理材
 - PLA未処理材
 - ポリマーアロイ材
- 高
低

未処理材と比して微細構造調整材の
生分解性は失われていない

微細構造を調整した材料の
分解進行度に有意差を確認

酵素分解試験結果 (PLA未処理材)

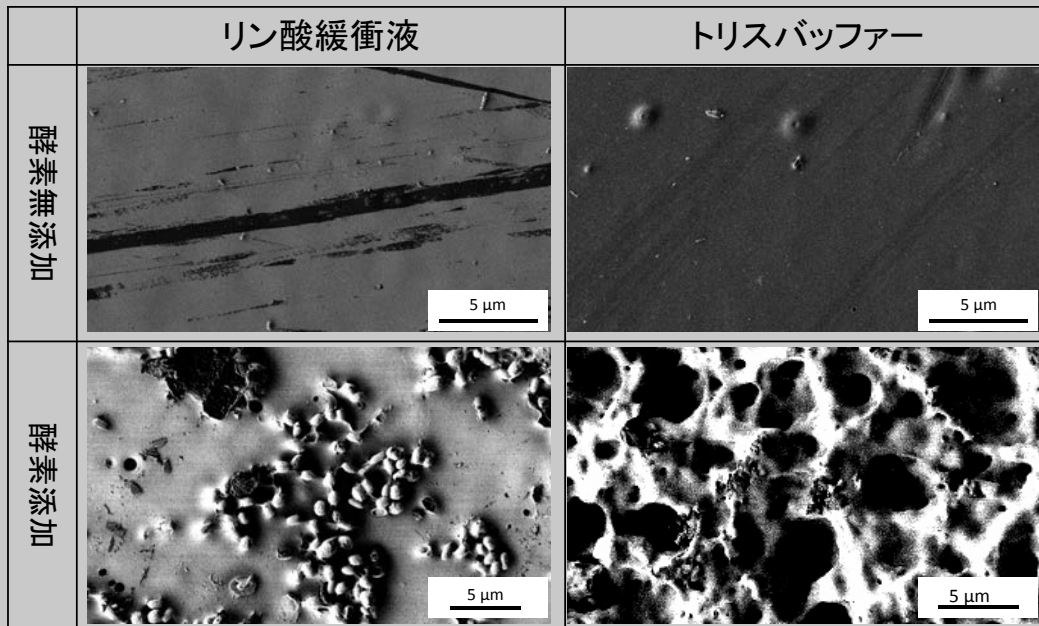


Fig. After decomposition surface by the test environment solution of PLA

リン酸緩衝液による酵素活性の阻害はトリスバッファーでは確認されなかった

微細構造・酵素活性の調整が分解の加速・抑制に効果を及ぼす

派生研究として
公刊論文

まとめ

エコマテリアルをベースとした基板界面技術の構築

生分解性プラスチックを基板材料や構造部材料として適用出来るか？

生分解性プラスチックの微細構造の調整

- アニーリング処理は、韌性を下げ硬度を高める
- ポリマーアロイ化は、引張伸度と耐衝撃性の向上をもたらす
- ステレオコンプレックス化は、引張伸度と耐衝撃性の向上をもたらす
- ↳ 微細構造調整材料はPBC基板や構造部材料として適用が可能

微細構造を調整した生分解性プラスチックへの薄膜付与

- 微細構造の調整を施した材料であっても、Cu薄膜の剥離強度は確保される
- ↳ 非調整材にて確立した薄膜付与手法は、調整材に対しても適用が可能

微細構造を調整した生分解性プラスチックの生分解挙動

- 微細構造調整を施した生分解性樹脂の分解挙動には、微細構造に基づく明瞭な溶解挙動の差が存在する
- ↳ 微細構造調整材料であっても生分解性は保持
微細構造・酵素活性の調整により分解の加速・抑制が可能

4-3 基板界面におけるナノ構造の解析

Nano-Structural Analysis of Substrate Interfaces

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)

**本プロジェクト全体→様々なエコマテリアルデバイスを開発
基板界面、また、デバイスのナノ構造解析が重要**

本研究課題: 高い解像度の電子顕微鏡法を使った基板界面の観
察・解析、それらの手法を開発する

プロジェクト全体に渡り支援、テーマ4以外に特に1-1,-2,2-1など

本発表: 3次元電子線CT法のオンライン化を実現

テーマ4-1(鷹野チーム), 4-2(矢ヶ崎チーム)で作製した生
分解性樹脂基板積層デバイスの界面観察、

SEM/BSEによる新たな3次元表面計測法を考案
(特許出願準備中のため内容は省略)



TEM: HT7700, Acceleration voltage: 120kV
2010年度私大設備助成

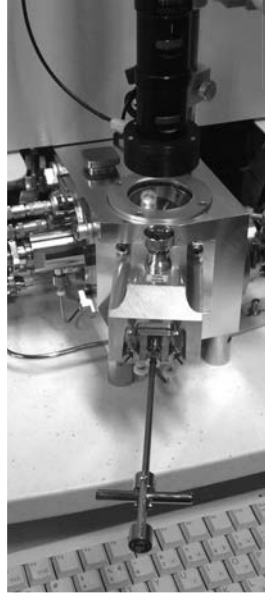


CCDカメラシステムを本ECECプロジェクト
で導入(2012年度)

TEM: H-8100, Acceleration voltage:
200kV 1996年度私大設備助成

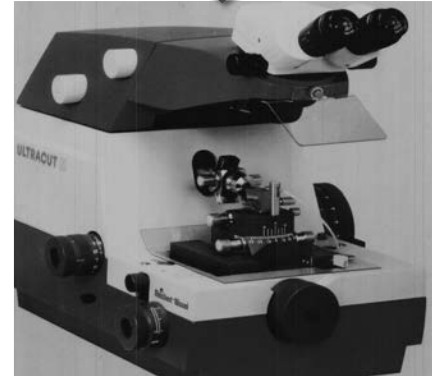


FIBマイクロ加工装置 (FMS)



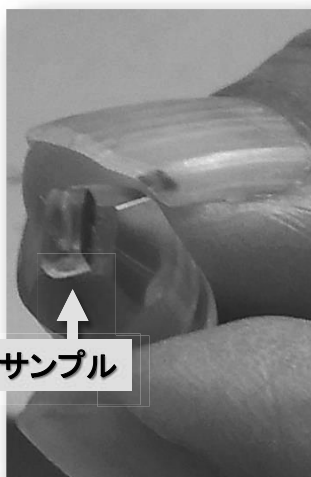
低エネルギーイオン研磨装置、本ECECプロジェクトで導入 (2012年度)

本発表：
生分解性樹脂基板の積層デバイスの切片切削に用いた

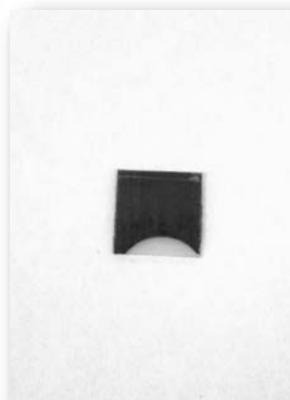


ウルトラマイクローム

生分解性樹脂基板積層型薄膜デバイス

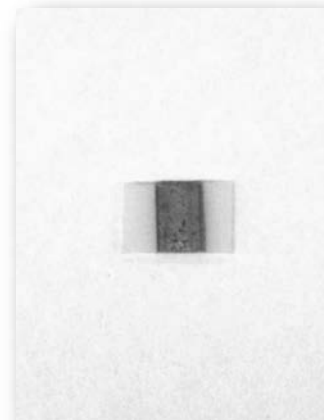


サンプル



TiO₂/Ti/C (イオンビーム照射層)/PGA

−80°C冷却、



Cu/Ti/C (イオンビーム照射層)/PGA

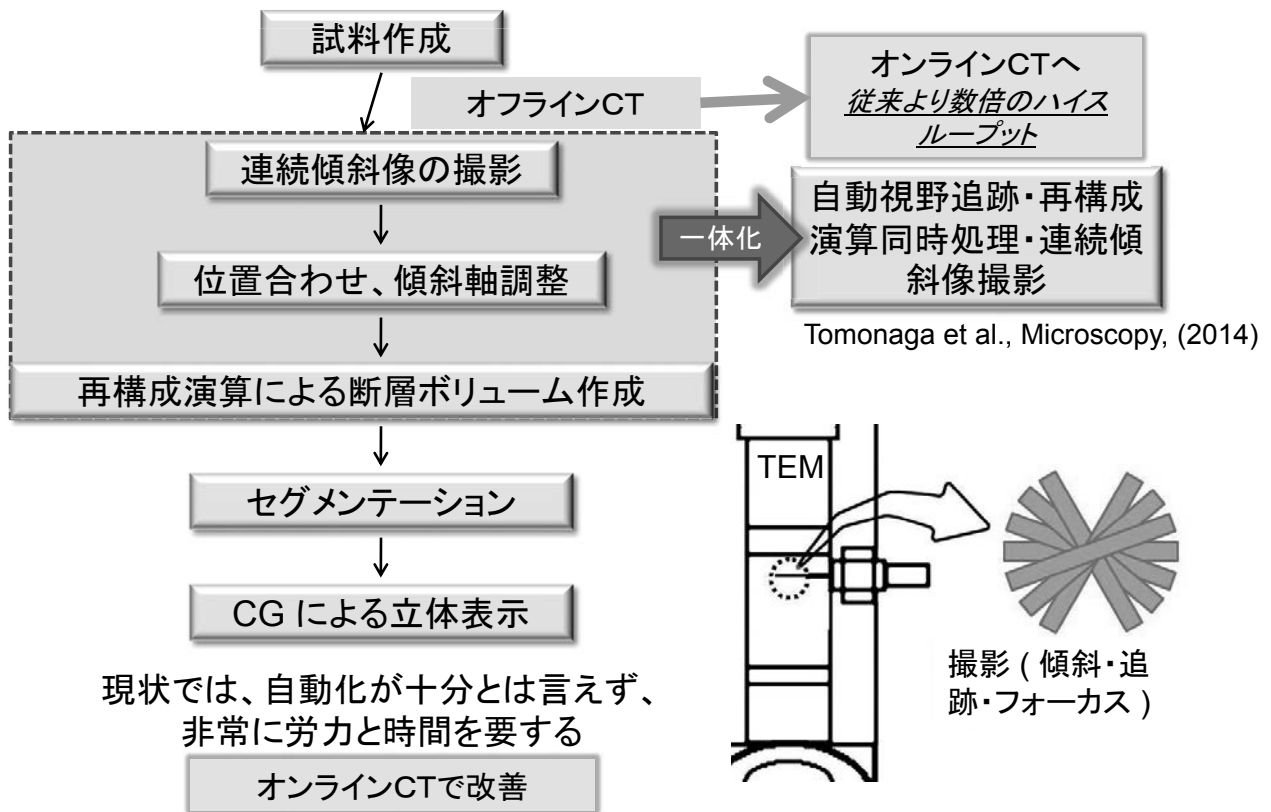
−80°C冷却、

Ti/C (自体炭化層)/PLA

基板の冷却：
氷冷水冷却8°C、

成果1

・TEMによる3次元断層法のオンライン化を実現



・オンライン化に必須の要素技術

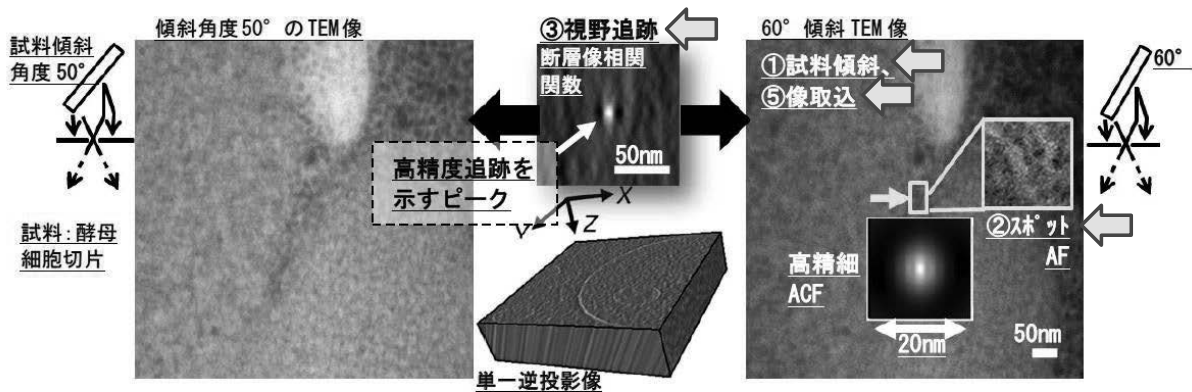


図5 オンラインCTを実現する試料傾斜像取込シーケンス①～⑤の予備実験例(④は図6参照)、50°の次に60°広角傾斜されサブピクセルの精度で追跡が完了。(ACF:自己相関関数、AF:オートフォーカス)

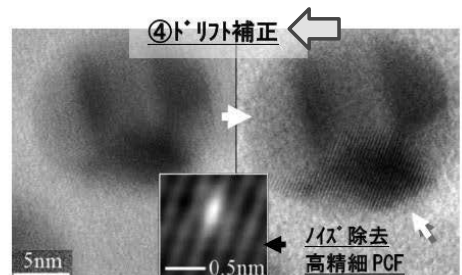
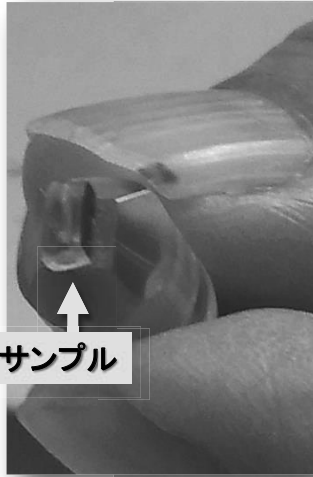


図6 ドリフト補正前(左)後(右)、格子像(Au, 0.2nm(右白矢印))可視化、PCF:位相相関



サンプル

Ti/C(自体炭化層)/PLA

基板の冷却:
氷冷水冷却8°C、

ミクロトームによる
断面切片

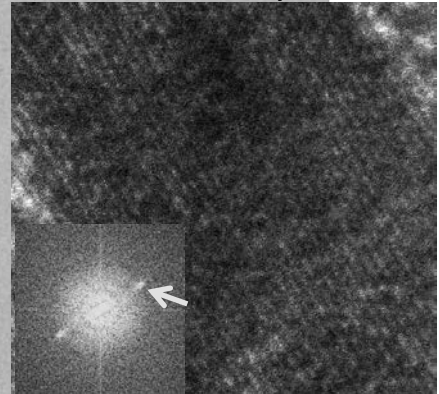
PLA基板・自体炭化層・Ti

基板の冷却:
氷冷水冷却8°C、

PLA

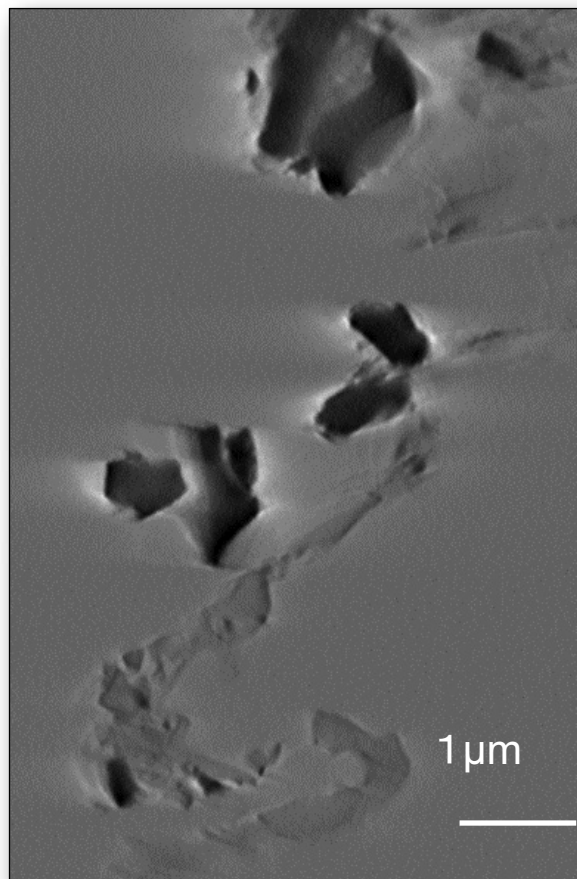
Self-carbonization layer

Ti



高分解能TEM像
格子間隔: ~3.6 Å

5μm



Ti / 炭化層 /
PLA基板

断層像



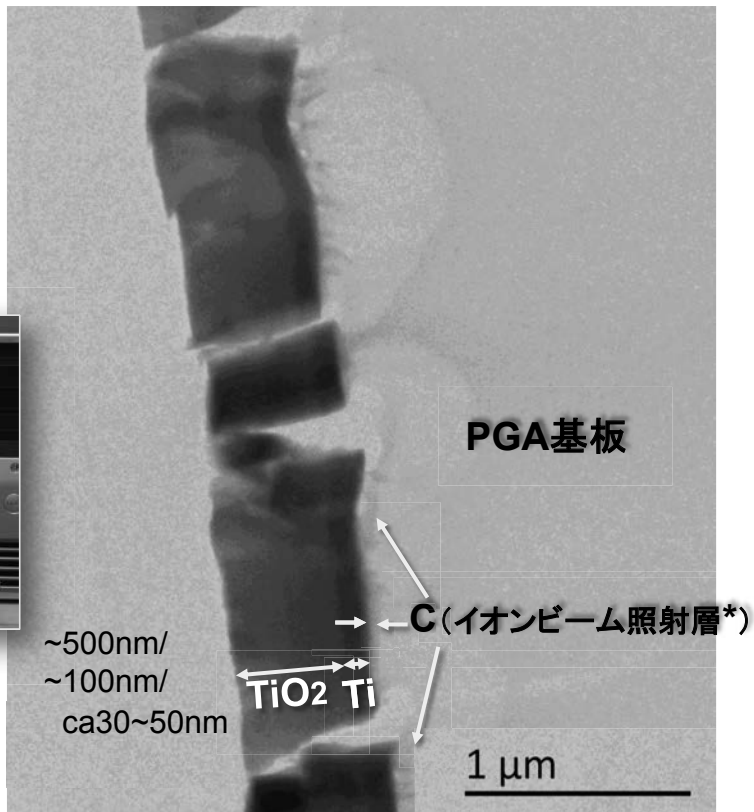
TiO₂/Ti/C(イオンビーム照射層)/PGA -80°C冷却、



CCDカメラシステム

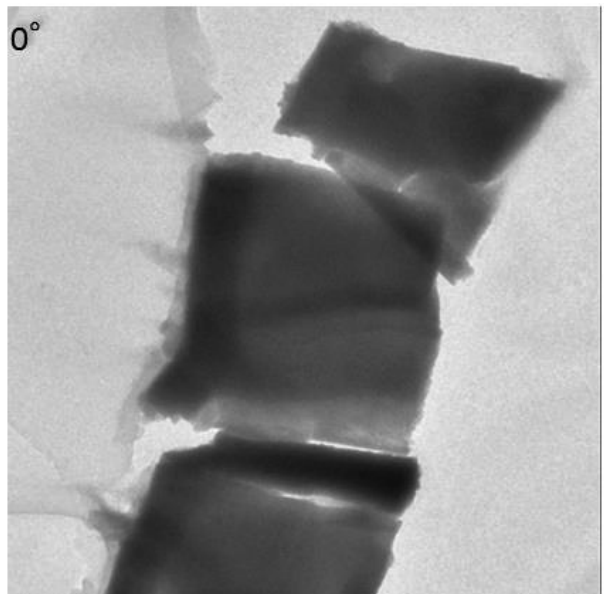
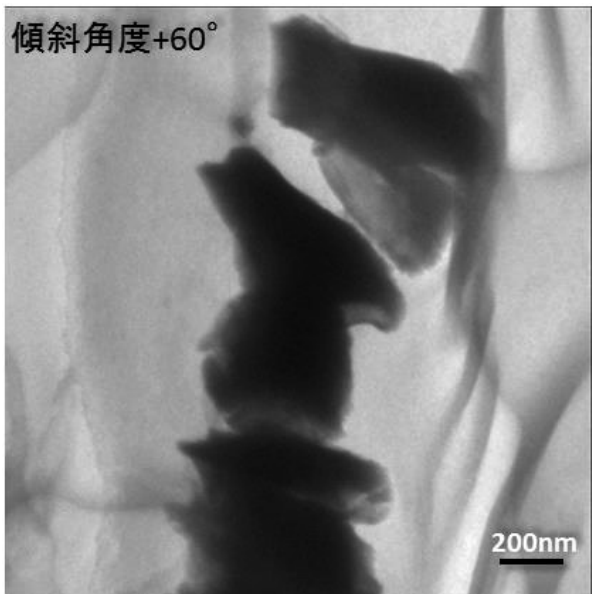


本プロジェクト、2012年度導入

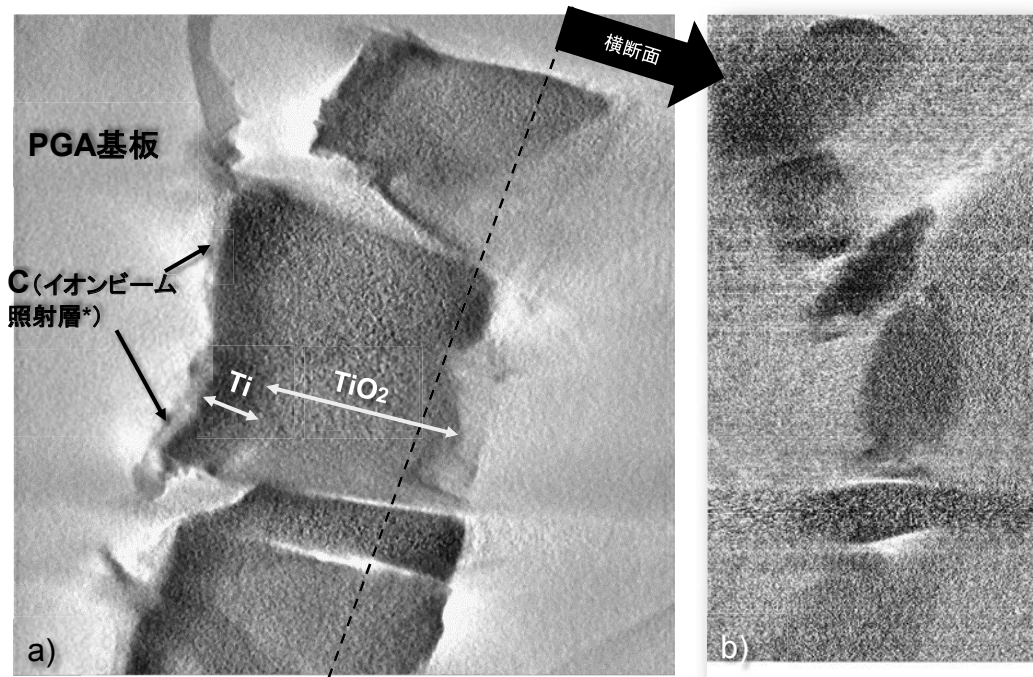


200kV-TEM断面観察像

120kV-TEM-CT連続投影像の抜粋(条件: ±60° (5° 間隔))



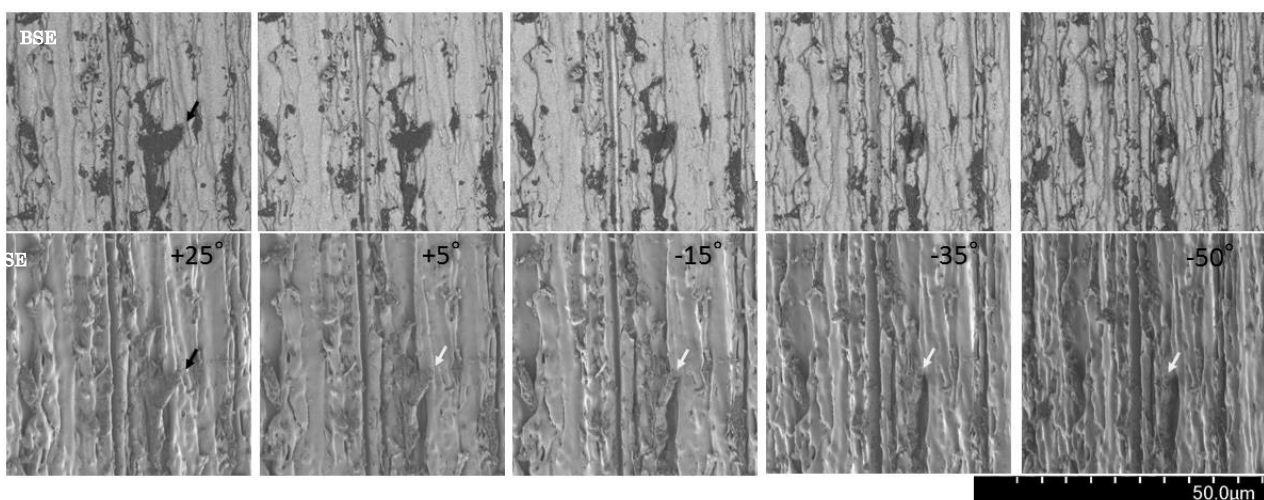
情報欠落の影響はあるものの、断層によっては界面の位置が明瞭に観られる



TEM-CT断層像

a) 0° のTEM像と並行な(x-y)断面、b)図aの破線に垂直な断面
 情報欠落の影響はあるものの、界面が明らかに確認できる

成果2 新たに3次元表面形状計測法を考案した (特許出願準備中)



SEM(下段)/BSE(上段)連続試料傾斜像(+25° ~ -50°)

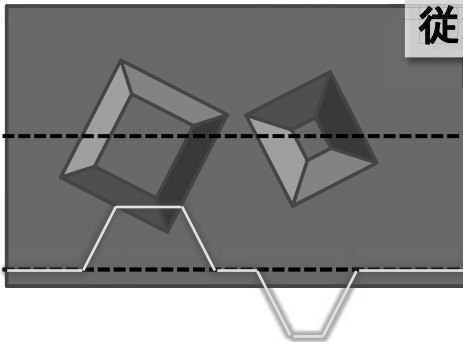
SEM画像処理3次元マイクロ・ナノ構造復元ソフト

イノベーションジャパン2015に採択

工学院大学 馬場則男

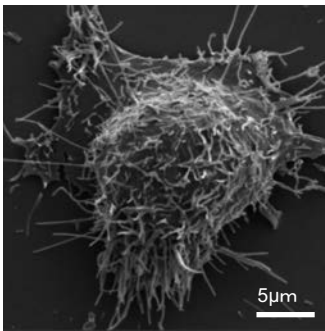
<http://www.nedo.go.jp/events/CA_100045.html>

従来技術



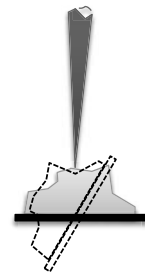
一価関数の高さ3次元プロファイルは
・マルチディテクタSEM・BSE、SPM、
・ステレオ視差画像処理計測、などによって計測可能。しかし、...

本開発技術



複雑な微絨毛で覆われた生物試料のSEM像

従来技術では適応できない複雑な表面形態・形状の復元を目指す。手法：試料の連続傾斜回転と独自の画像処理技術



工学院大学
KOGAKUIN UNIVERSITY



5µm

・必要なデータ：連続傾斜像のみ

・計測例：左図突起部(黄色矢印)の直下基底面からの高さ、3.6 µm

・更に表面の3Dの復元が可能

・顕微鏡の種類を問わない

・TEMのインレンズSEMで界面の3Dの可能性も確認

まとめ

- ・3次元電子線トモグラフィによる断面観察
 - ・画像処理制御によるオンライン化を実現
 - ・種々の薄膜積層デバイスの界面観察に応用
- ・新たにSEM/BSEによる表面形状計測法を考案(特許出願準備中)
 - ・連続試料傾斜像に特殊な画像処理を施す
 - ・多重構造でも正確に高さ計測が出来る

プロジェクト内他チームの支援:

- 1-1、-2、高分解能TEM観察、
- 2-1、FIB、イオン研磨装置、TEM/SEM観察

謝辞 SEM/BSE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の支援を頂いた。ここに謝辞を表します。
ウルトラマイクロームによる試料作製を担当した馬場美鈴氏、TEM観察に指導頂いた小笠原光雄氏、SEM観察にご指導いただいた於保英作教授、試料サンプリングとTEM撮影および画像処理を担当した友永祥彦君(R.A.)、坂本祥平君(大学院生M1)、杉本健太君(大学院生M2)、に感謝します。

文部科学省からの通知

23文科高第219号
平成23年5月25日

学校法人工学院大学理事長 殿

文部科学省高等教育局長

磯田文雄



平成23年度「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」の
採択について（通知）

標記の件について、貴法人より提出された構想調書を学識経験者による「私立大学戦略的研究基盤形成支援検討会」において審査した結果を、別紙のとおり通知いたします。

採択された事業については、付された留意事項を踏まえ研究を推進するとともに、研究の計画、内容及び成果の積極的な公開に御留意願います。

なお、事業開始から3年目に実施される中間評価において、研究計画に対して特に研究の進展が見られず、また改善の見込みがないと判断された事業については、補助を打ち切る可能性があることを申し添えます。

また、採択された事業に係る計画調書の提出については、平成23年4月22日付け23高私学助第5号において通知しておりますので、期日までに御提出いただきますようお願いいたします。

※ 研究費（日本私立学校振興・共済事業団を通じて交付する私立大学等経常費補助金）については構想調書に記載した金額を上限とし、全体として各年度、9.2億円程度の規模を想定しております。そのため、研究費の申請状況によっては交付額を調整する場合がありますので、あらかじめ、御理解願います。

【本件連絡先】

〒100-8959 東京都千代田区霞が関3-2-2

文部科学省高等教育局私学部私学助成課助成第二係

（担当：河野、渡辺、林）

TEL：03-5253-4111(内線2774)

FAX：03-6734-3396

E-mail：sigakujo@mext.go.jp

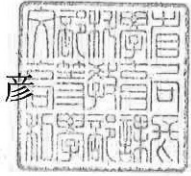
平成23年度「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」採択結果

事業番号	大学名	研究観点	研究費のみ	研究プロジェクト名	審査区分	採否	審査時に付された意見又は留意事項
S1101005	工学院大学	研究拠点を形成する研究		エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用	理工・情報系	採択	研究グループとしての全体的統一性に留意されたい。

26高私助第4号
平成26年5月13日

学校法人工学院大学理事長 殿

文部科学省高等教育局私学部私学助成課長
矢野和彦



「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」に係る中間評価
(平成25年度実施分)の結果について(通知)

さきに提出された研究進捗状況報告書を「私立大学戦略的研究基盤形成支援検討会」において評価した結果について、別添評価票のとおり通知します。

別添評価票は、評価を行った2名の私立大学戦略的研究基盤形成支援検討会専門委員の評価結果となっております。

貴学校法人におかれては、研究組織に評価票を周知いただくとともに、評価結果を踏まえ、引き続き研究の適切な遂行に努めてくださるようお願いいたします。

なお、追加書面・実地調査の対象となっている事業については、別途通知します。

また、参考までに、今回中間評価の対象となった全ての事業における各委員の評価結果(総合所見)は、A評価(着実な進捗が見られる)が全体の45%、B評価(進捗は見られるが、改善すべき点がある)が全体の46%、C評価(進捗があまり見られない)が全体の9%となっております。

【本件問合せ先】

〒100-8959 東京都千代田区霞が関3-2-2

文部科学省高等教育局私学部

私学助成課助成第二係(担当:小林、平井、櫻庭)

TEL : 03-5253-4111(内線2774)

FAX : 03-6734-3396

E-mail : josei2@mext.go.jp

「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」中間評価
 (平成25年度実施分)に係る研究進捗状況評価票

大 学 名	研 究 組 織 名		研究代表者名
工学院大学	エネルギー変換エコマテリアルセンター		鷹野 一朗
申 請 区 分	研究拠点を形成する研究	プロジェクト番号	S1101005
研究プロジェクト名	エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用		
【研究進捗状況報告書に対する評価】			
1 研究組織について 問題ない。			
2 研究施設・設備等について 法人からの投資もあり、充実に寄与している。			
3 研究プロジェクトの進捗状況・研究成果等について 総体的に順調に推移している。学術的成果報告もある。			
4 その他（選定時「留意事項」への対応状況等）			
5 総合所見 （ A ・ <input checked="" type="checkbox"/> B ・ C ） 順調に進められている。			

「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」中間評価
(平成25年度実施分)に係る研究進捗状況評価票

大学名	研究組織名		研究代表者名
工学院大学	エネルギー変換エコマテリアルセンター		鷹野 一朗
申請区分	研究拠点を形成する研究	プロジェクト番号	S1101005
研究プロジェクト名	エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用		
<p>【研究進捗状況報告書に対する評価】</p> <p>1 研究組織について 採択時の研究組織と変更無く、研究組織としては問題ない。 若手の研究者の確保（ポスドク1名、RA4名）も予定通りである、</p> <p>2 研究施設・設備等について 初期の主装置及び関連各種設備の導入も順調であった。研究を支える装置設備について、学部学科間を超えて教育面でも生かされていることは評価できる。</p> <p>3 研究プロジェクトの進捗状況・研究成果等について 学術論文、各種成果報告、特許取得など幅広く成果を公表されており評価できる。学術論文についてはメンバーの主著論文を更に期待する。産業界への発信もされており、また、有機被膜を作成する新たなエレクトロスプレー法や、高容量のコンデンサ陽極材料の開発など顕著な成果がある。</p> <p>4 その他（選定時「留意事項」への対応状況等） 全体的統一性の要請については、対応できている。</p>			
<p>5 総合所見 (A ・ B ・ C)</p> <p>研究の進捗状況は順調であり、外部評価に基づいて、更なる成果を期待する。</p>			

