

**文部科学省・ハイテク・リサーチ・センター整備事業
(平成 17 年度～平成 21 年度)**

**工学院大学総合研究所
ナノ表面・界面研究センター
Nano Structured Surfaces and Interfaces Research Center
NASIC 研究成果最終報告会**

平成 22 年 3 月

工学院大学総合研究所

序

文部科学省の“ハイテク・リサーチ・センター整備事業”による研究開発プロジェクトに採択された本プロジェクト「ナノ表面・界面の創製と応用」は、平成17年4月から平成22年3月にかけての5年間に亘る研究であり、参加した研究者は学内の研究者と学外の共同研究者の合計58名とPD1名の多人数により遂行されたものである。

プロジェクト研究の中心となるナノ表面・界面研究センター（略称 NASIC）は、先の“ハイテク・リサーチ・センター整備事業”で、継続のプロジェクト「持続型社会を支える高機能材料の創製およびリサイクルシステムの構築」も含め平成9年度から平成16年度で建設、活用されてきた13号館（通称、Advanced Materials Center）に施設をもっている。光電子分光装置(XPS)や透過型電子顕微鏡(TEM)などの分析装置に加え、新たにフーリエ変換核磁気共鳴装置(FT-NMR)、走査型電子顕微鏡(TEM)などを最新鋭の分析装置備えている。

原子・分子の大きさのものを取り扱うナノテクノロジーは素材、IT（情報技術）、バイオなど広範な産業の基盤に関わるもので、今や21世紀の最重要の技術と捉えられているが、この技術を現実に有効なものとするためには、いくつか障害がある。“原子や分子の配列をナノスケールで自在に制御する技術”の開発は様々なところで行われているが、これが可能であっても、“望む性質を持つ材料、望む機能を発現するデバイスを実現するための原子・分子の配列に関する知識の蓄積”を行って、“欲しい内容およびその目標”を明確化して実現化に結び付けることは非常に困難である。ここでは、この目標に向かって一つの実現化した例を生み出すことを目標とする。

このプロジェクト研究では「ナノ表面とナノ界面」のテーマの下、生物化学から電子デバイスまでの研究者が各自の研究について、3年間の基礎研究期間で得られた知見をまとめ、後の2年間で“望む性質や機能の発現”との関連性を検討することによって、“欲しい内容およびその目標の実現化”に結びつける応用研究を行うことを目的とした。後期の応用研究の課題として、1. 生体分子の表面・界面改変によるデバイス、2. 表面の創製と改変による機能性付与技術、3. 燃料電池デバイスへの応用、4. 電子・光学デバイスへの応用の4つの大課題をたて、これらの応用を重点的に研究する重点課題および従来からの小課題より構成した。各研究課題の成果をこの報告書で示すが、これらの先端的研究はそれぞれの研究テーマを深化するだけでなく、各テーマ間の情報の交換や他大学および研究機関の研究者と連携し、より大きな成果を生み出すように努力してきたつもりである。

この研究を通して、次世代を担うことになる学生たちがプロジェクトに積極的に参加して、独創的な研究や技術を開拓する能力を育むことができることを期待している。

2010年3月24日

ナノ表面・界面研究センター長
環境エネルギー化学科 教授 長本 英俊

目次

1.	生体分子の表面・界面改変によるデバイス	
1.1	抗体および酵素を用いた微量生体成分の高感度分析法の確立*... 今村 保忠	1 応用化学科 教授
1.3	生体分子の静電相互作用を用いる新規バイオデバイスの開発*.....阿部 克也	7 応用化学科 准教授
1.4	機能タンパク質および糖質の構造改変と有用物質生産への適用... 菅原 康里	13 応用化学科 准教授
1.5	糖酸部位を含む新規高分子の設計とナノ表面での機能発現*..... 橋本 和彦	17 応用化学科 教授
2.	表面の創製と改変による機能性付与技術	
2.1	超臨界流体を用いた有機薄膜作成技術の開発と 発光素子への応用のための膜質制御と評価に関する研究..... 坂本 哲夫	25 電気システム工学科 准教授
2.2	各種生分解性樹脂へのイオンビームミキシング法等による 薄膜付与による機能化..... 矢ヶ崎 隆義	33 環境エネルギー化学科 教授
2.3	イオンビーム照射によるナノレベルでの 表面モルフォロジー制御*..... 鷹野 一朗	39 電気システム工学科 教授
2.4	ポーラス構造を持つ薄膜材料を用いた新規ナノデバイスの開発*...小野 幸子	45 応用化学科 教授
2.5	超音速フリージェット PVD によるナノ組織・ ナノコンポジット膜の形成*..... 丹羽 直毅	51 機械システム工学科 教授
2.6	可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発..... 佐藤 光史	57 共通課程 教授
3.1.1	ナノ機能表面を有する生物規範型ロボットの開発研究..... 鈴木 健司	63 機械システム工学科 教授
3.	燃料電池デバイスへの応用	
3.1.2	作動温度低温化を目指した固体酸化物形燃料電池の 電極・電解質材料開発と界面構造の制御*..... 長本 英俊	71 環境エネルギー化学科 教授
3.1.3	ナノコンポジットの結晶化挙動に及ぼす 充填材の影響について..... 佐藤 貞雄	77 機械工学科 准教授
3.1.4	コポリマーブラシを用いたナノ相分離構造薄膜の創製..... 伊藤 雄三	83 応用化学科 教授
3.2.1	溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御..... 加藤 尚武	89 (環境化学工学科 教授)
3.2.2	ナノ表面制御による白金族触媒の白金族使用量の低減 または代替*..... 五十嵐 哲	93 応用化学科 教授
3.2.3	触媒活性を有する遷移金属ナノクラスターの合成と応用..... 河野 博之	99 共通課程 准教授
3.2.4	高分散性セラミックナノ粒子・ナノポア構造体の 創製とキャラクタリゼーション*..... 大倉 利典	105 環境エネルギー化学科 准教授

4.	電子・光学デバイスへの応用	
4.1	電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価.....	立野 昌義.....113 機械工学科 教授
4.1.1	マイクロサイズ材料の疲労特性.....	後藤 芳樹.....119 機械工学科 教授
4.2	原子レベルで界面を制御したヘテロエピタキシ半導体による 新機能発光・電子デバイスの開発研究.....	川西 英雄.....125 電気システム工学科 教授
4.3	液晶分子に対して双安定な配向特性をもつ基板表面の形成と そのLCDへの応用*.....	齊藤 進.....131 情報通信工学科 教授

* ; 重点課題

1. 生体分子の表面・界面改変によるデバイス

1. 1 抗体および酵素を用いた微量生体成分の高感度分析法の確立

Development of sensitive and accurate analytical systems for analysis of biomaterials utilizing the specificity of enzymes and antibodies

今村 保忠・川喜田 正夫*・平松 恒子*・高橋 慶一**

工学院大学工学部応用化学科

*東京都臨床医学総合研究所がん治療プロジェクト

**がん・感染症センター 都立駒込病院外科

Yasutada Imamura, Masao Kawakita*, Kyoko Hiramatsu*and Kei-ichi Takahashi**

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University

*Tumor Therapy Project, Tokyo Metropolitan Institute of Medical Sciences

**Department of Surgery, Tokyo Metropolitan Komagome Hospital

N^{12} -Diacetylspermine (DiAcSpm) is a minor component of urinary polyamines. It was originally identified in human urine through HPLC analysis and was found to be elevated frequently in patients with various types of cancers. We developed an ELISA procedure using highly specific antibodies against DiAcSpm for more convenient measurement of DiAcSpm, and showed that it is highly sensitive in detecting early stage colorectal cancer. To establish urinary DiAcSpm test as an item for clinical diagnostic test a reagent kit for urinary DiAcSpm determination utilizing aggregation of colloidal gold nanoparticles coated by anti-DiAcSpm antibody was developed. The reagent kit, "Auto DiAcSpm" is adapted for use in an automatic biochemical analyzer, and the quality of the reagent meets the requirement for a reagent to be used in clinical examination. We also attempted to construct an immunochromatography strip to detect urinary DiAcSpm for personal monitoring purpose, and developed a system which gives a visible change in response to a change in DiAcSpm.

【研究の背景】

プロレッシン、カダベリン、スペルミジン、スペルミンなど複数のアミノ基をもつアルキルアミンをポリアミンと総称する。これらは細胞増殖およびその制御に重要な役割を果たす物質の一つであり、活発に増殖する組織に多量に含まれ、またそのような組織で活発に代謝される¹⁾。その一部はアセチル体として尿中に排泄されるため、がん組織のような活発に増殖する組織が体内にあると、ポリアミンの尿中排泄量は増加する。1971年に Russell がこの事実に注目し、尿中ポリアミンが腫瘍マーカーとして利用できる可能性があることを報告²⁾して以来、多くの研究が行われてきた。1980年代には、一群のポリアミン分子種を区別せず、「尿中総ポリアミン」として定量する簡便な測定法が最初に開発され、実用化が期待されたが、「尿中総ポリアミン」はがん患者でも上昇しない偽陰性者が多い一方、健常者でも上昇する偽陽性者も多く、がんの検出感度、がん特異度のいずれの面から見ても腫瘍マーカーとしては性能が不十分であり、臨床的には有用性が期待できないと考えられるようになった³⁾。しかし我々は、1990年代に、HPLC による尿中ポリアミン成分の新たな分画分析法を開発し、ポリアミン脱アセチル化酵素およびポリアミン酸化酵素を固定化した酵素リアクターを用いたポリアミン特異的な検出系を考案することによって、ヒトの尿中に新規の微量ポリアミン成分 N^{12} -ジアセチルスペルミン (DiAcSpm) が存在する事實を発見した⁴⁾。この DiAcSpm の尿中レベルは、既知のポリアミン成分とは異なり、種々の悪性腫瘍において患者の病勢をよく反映した動きを示すことから⁵⁾、我々は DiAcSpm が新規腫瘍マーカーとして有用である可能性を指摘した⁵⁾。

DiAcSpm 検査を臨床検査項目の一つとして確立し、がん治療の臨床に役立つ腫瘍マーカーとして実用化を図るために、悪性腫瘍の診断および手術後の経過観察において、DiAcSpm が高いがん検出能を示し、経過観察中のがん患者の病勢に関して有用な情報を提供することが重要であることはいうまでもないが、病院の検査室あるいは一般の臨床検査施設において、異なる検査施設で、異なる検査技師が検査を行っても容易に同一の結果が得られるような、信頼度の高い、しかも簡便、迅速な測定法を確立することもまたそれに劣らず重要である。HPLC による分画測定

は正確かつ高感度の優れた方法であるが、1検体当たり約2時間の測定時間を要するため検体処理能力が低く、また、酵素カラムの保守に技術と経験を必要とするなど、臨床検査法としての普及を妨げるいくつかの短所がある。我々は、この短所を克服するためにはDiAcSpm特異的抗体を用いた免疫学的測定系を開発する必要があると考えて抗体の開発に取り組み、尿中に共存する類似のポリアミン成分（たとえばN¹-アセチルスペルミジン）との交差反応性が著しく低い高性能のDiAcSpm特異的抗体を作製し、さらに、この抗体を用いた酵素免疫測定法（ELISA法）によるDiAcSpmの高感度測定系の開発に成功した（Fig. 1）⁶。ELISA法の開発によって、1日あたり数十検体の測定を行うことが可能になり、HPLCによる測定と比較してDiAcSpmの測定は大きく迅速化された。しかし、測定には依然として習熟を必要とする部分があり、真の実用化を達成するためには測定の自動化を実現する必要があると考えられた。このような背景と経過をふまえ、本研究においては、ELISA法を利用して腫瘍マーカーとしての特性を詳しく検討し、がん治療における臨床的意義を明らかにする一方、迅速かつ高感度で、測定者の熟練を必要とせず、臨床検査施設の日常業務における実用に耐えるDiAcSpm測定系を開発することを目的として研究を行った。

各種のがんの診断補助および処置後の患者の経過観察指標として現在利用されている腫瘍マーカーの大部分は血清中の物質であり、尿中マーカーとして実用に供されているものはない。しかし、尿は検体の採取に苦痛を伴わないので、患者や臨床医からは尿を用いて測定できる腫瘍マーカーに対する大きな期待がある。このような期待と需要を背景に本研究においては、尿中DiAcSpmの実用化に向けて努力する一方、新規の尿中悪性腫瘍関連物質の探索を行い、その測定法の開発、および悪性腫瘍の病態との関連についての研究を合わせて行うこととした。

【研究成績】

1. 腫瘍マーカーとしてのDiAcSpmの特性および特異抗体を用いたDiAcSpmの測定法の開発

ELISA法による測定系を利用して多数のがん患者の尿中DiAcSpmレベルを測定し、診断指標、および経過観察中における病勢診断の指標としての観点から、DiAcSpmの腫瘍マーカーとしての特性を明らかにしようと考えて研究を進めた。都立駒込病院で手術を受けた大腸がん患者248例について術前DiAcSpm値を測定し、カットオフ値を0.25μmol/g creatinine（健常者53名についての平均+2S.D.）として陽性率を検討したところ、DiAcSpm、CEAの陽性率はそれぞれstage 0; 62%, 9.5%; stage I; 60%, 10%; stage II; 70%, 42%; stage III;

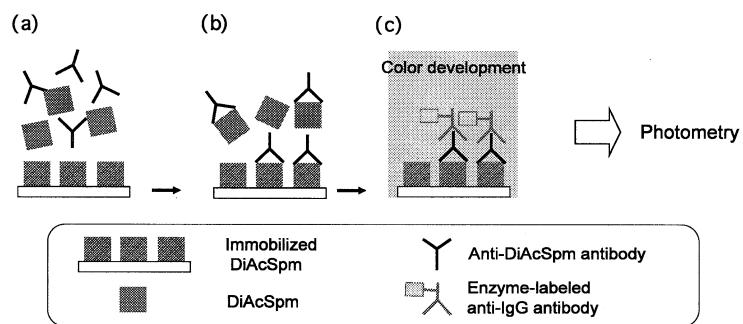


Fig. 1 An ELISA system for determination of DiAcSpm using antibodies highly specific for DiAcSpm

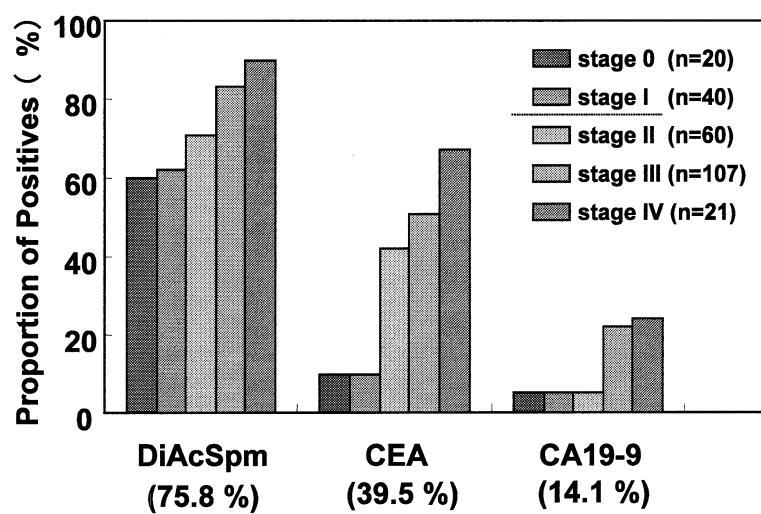


Fig. 2 Sensitivity of tumor markers for colon cancers at various clinical stages

81%, 47%: stage IV; 88%, 63%となり、いずれの病期においても DiAcSpm は CEA よりも高い陽性率を示した (Fig. 2)。特に、stage 0 および stage I の早期癌に対して DiAcSpm は CEA の 6 倍の検出感度を示した ($p<0.0001$)⁷⁾。現在、臨床的には多くの腫瘍マーカーがすでに利用されているが、その多くは CEA と同様、早期がんにおいてはほとんど上昇しない。近年のがん治療法の進歩により、特に大腸がんに関しては stage 0 および stage I の段階で発見された早期がんに対しては 100% に近い 5 年生存率が得られるようになっている。したがって、早期がん発見のための手段を提供することは、がんを治癒可能な病気に変える上で大きな貢献をすることになる。ちなみに、ここで得られた DiAcSpm の陽性率は現在大腸がん検診に利用されている便潜血検査の感度とほぼ匹敵する値であり、便潜血検査との併用によって検診の精度を向上させ、癌の検出感度を向上させることが期待されている。

このように DiAcSpm の早期がんマーカーとしての性能が明らかになり、がん検診への適用も視野に入れた実用化が期待されるようになったため、我々は、従来の ELISA 法よりさらに迅速、高精度の測定系として、金コロイド凝集法を用いた DiAcSpm 測定系の開発を行った。金コロイドの表面に抗 DiAcSpm 抗体を吸着させ、ウシ血清アルブミン (BSA) に多数の DiAcSpm 分子を化学修飾によって結合させた BSA-DiAcSpm 複合体を加えると、金コロイド粒子が凝集し、色調が赤紫色から灰色に変化する。この反応液中に検体を添加すると、検体中の DiAcSpm が抗体に結合し、濃度依存的に BSA-DiAcSpm 複合体の結合を妨害して金コロイド粒子の凝集を妨げ、色調の変化を抑制する。従って、この色調変化の大きさに基づいて、DiAcSpm 濃度を判定することができる (Fig. 3)。我々はアルフレッサファーマ社と共同でこの方法による測定試薬の開発を進め、2008 年度には臨床検査の場で実際に使用されている生化学自動分析機に搭載可能な試薬のキット化に成功し、このキットを「Auto DiAcSpm」と命名し、研究用試薬として発売した。測定の同時再現性 (C.V.=1.1-2.5%)、日差再現性 (C.V.=1.1-5.3%)、添加回収試験の成績 (回収率 94-115%) はいずれも満足すべき性能を示す数値であり、また DiAcSpm の検出感度 5.4nM は、入院加療中に点滴の処置を受けている患者の希薄尿中の DiAcSpm 測定にも十分に対応できる水準のものである^{8, 9)}。この試薬を用いて汎用生化学自動分析機で測定した DiAcSpm 値は、ELISA 法による測定値、および、ESI-TOF Ms 法による測定値と極めてよく一致することが確認されている¹⁰⁾。この試薬を用いれば 1 検体を 10 分間で処理することができるため、従来よりもさらに大量の検体を迅速に処理し、正確な測定値を短時間で得ることが可能になった。臨床検査およびがん診療の実地において活用されるようになるまでには、なお、臨床性能試験（治験）を経て厚生労働省に対して体外診断薬としての製造承認申請を行い、承認を得ることが必要な手続きとして残されているが、開発された試薬の性能は、すでに十分実用に耐える水準に達している。このようにして、病院、検査機関における高精度、迅速測定用の試薬が完成の域に達したことは、本研究の大きな成果の一つであると考えられる。

ELISA 法による大腸がん患者の尿中 DiAcSpm の測定から明らかになったとおり、診断マーカーとしての DiAcSpm の最大の特徴は、早期がん検出性能が高いことである。この特徴を最大限に活用し、治癒可能な早期がんの段階における早期発見率の向上につなげるためには、一般人が自己管理の目的で、自宅で利用することができる簡易・迅速測定法を開発し、早期受診の機会を増やすことが重要である。そのような簡易 DiAcSpm 検出法として、

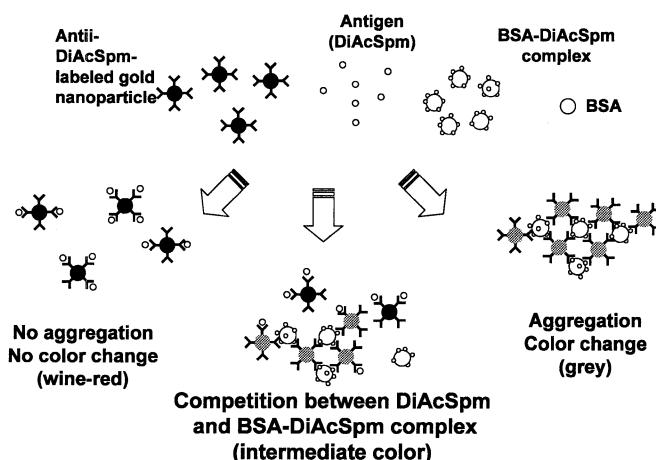


Fig. 3 Measurement of DiAcSpm utilizing aggregation of colloidal gold nanoparticles coated with anti-DiAcSpm antibody

我々は、イムノクロマト法の開発を試みた (Fig. 4)。

上記、金コロイド凝集法による測定系で用いたものと同様の BSA-DiAcSpm 複合体をニトロセルロースフィルター上 (Test line) に固定化し、抗体標識金コロイドを毛細管現象により浸透させると、抗原抗体反応により、金コロイドがフィルター上の BSA-DiAcSpm 複合体に捕捉され、呈色する。抗体標識金コロイドが尿中の DiAcSpm と接触した後にフィルターに浸透した場合には、抗体が DiAcSpm で飽和しているために、抗体標識金コロイド粒子はフィルター上の BSA-DiAcSpm 複合体に結合することができず、呈色ラインは出現しない。BSA-DiAcSpm 複合体が捕捉しきれなかった抗体標識金コロイド粒子は Control line 部分に固定化した抗体定常部に対する抗体 (Antibody trapping antibody) によって捕捉されて呈色線を与える。この呈色線は DiAcSpm の有無にかかわらず出現するので、これをシステムの動作確認に利用する。この方法によれば、イムノクロマトストリップの一端 (Fig. 4 のストリップでは左端) に尿を一滴垂らすだけで、約 10 分後には目視によって、ジアセチルスペルミンが一定濃度以下であるか、以上であるかを判定することができる。

本研究の期間内にはイムノクロマト法による測定条件を確立するには至らなかったが、部材の検討、使用抗体の検討、固定化の条件などの基礎検討を行い、Fig. 5 に示すとおり、尿中の健常者レベルに相当する $0.1\mu\text{M}$ 前後の DiAcSpm 濃度において Test line の濃さが著明に変化する条件を見いだすことができた。今後さらに詳細な条件検討を進め、精密測定法を補完する方法として確立したいと考えている。

本報告においては、ここまで、酵素および抗体の特異性を利用した DiAcSpm の分析法とその改良を中心に研究成果を述べてきた。これら種々の分析法は腫瘍マーカーとしての臨床的意義の裏付けを得てはじめて意味を持つものである。また、イムノクロマト法の開発に関連して上に述べたように、明らかにされた臨床的な特性をよりよく活かすために、新たな測定法が要求されることも少なくない。このような観点から我々は、上述の分析法を活用し、学外共同研究者との連携の中で、種々のがんの患者を対象とした尿中 DiAcSpm の測定を並行して行ってきた。その結果、尿中 DiAcSpm の上昇は癌の種類に大きく依存しない傾向があり、DiAcSpm は汎用の早期がん検出マーカーとして、がんの検診に広く適用できる可能性が示されている。このことは乳がんにおいてすでに一部明らかになり⁷⁾、膵臓がんに関しても最近このことを示唆する結果が得られつつある¹¹⁾。

このような早期がんマーカーとしての利用価値だけでなく、DiAcSpm はがん患者の経過観察の過程における病勢判定の指標としても優れた特性をもつ。すなわち、大腸がん手術後 6 ヶ月の

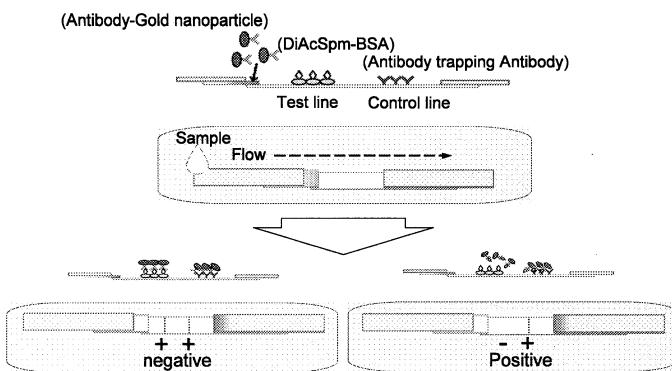


Fig. 4 Detection of DiAcSpm on immuno-chromatography strips

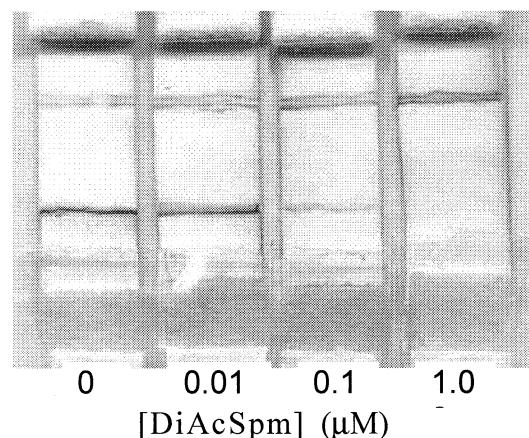


Fig. 5 Measurement of DiAcSpm by immuno-chromatography

時点において尿中 DiAcSpm 値がカットオフ値の 3 倍を超えていた患者の予後はきわめて不良である一方、カットオフ値未満であった患者の大部分は長期寛解状態にあることが明らかになった。これらの結果は、この検査の普及を図ることにより、がんによる死亡率の低下、がん患者の QOL (quality of life) の向上に大きく寄与できる可能性があることを示している。本研究において汎用生化学自動分析機に搭載可能な DiAcSpm 測定試薬の開発に成功したことは、尿中 DiAcSpm 検査の実用化に向けた大きな前進であり、がん診療の質の向上に向けて大きく寄与する成果である。

2. 尿中 3-hydroxyproline (3Hyp) および 3Hyp 含有ペプチドの解析

尿中の新規の悪性腫瘍関連物質として、3Hyp 含有ペプチドの測定法の開発を行った。3Hyp は基底膜コラーゲンに比較的多く存在する。がん転移やがん化に伴う組織の懐変で基底膜の分解が起き、基底膜コラーゲン分解物が最終的に尿中に漏出すると考えられている。実際に尿中の 3Hyp 含有ペプチド測定を健常人およびがん患者に対して行ったところ、96%の特異度と 44%の感度を示すことが報告されている¹²⁾。原報では尿中のペプチドを酸加水分解後 HPLC によるアミノ酸分析法により定量を行っていた。尿の利用は健康診断等で多数の検体を集めることが容易である点は長所であるが、それだけにより簡便、迅速な測定が要求される。そこで、DiAcSpm 検査の場合と同様に抗体を作成し、3Hyp 含有ペプチドの同定と検出法の開発を新たに行うこととした。

プロリンの水酸化反応は翻訳後修飾の一つである。コラーゲンでは、3 本らせん領域のアミノ酸配列中にはグリシン(Gly)が 3 つめ毎に現れるので(Gly-Xxx-Yyy)_n などと表記される。Yyy の位置のプロリンは 3 本らせん形成の前に水酸化を受けることが多く、固有の水酸化酵素の作用により 4-hydroxyproline(4Hyp)となる。プロリンの 3 位の水酸化を触媒する酵素は 5 年ほどに前に遺伝子が発見されたばかりで酵素特性の理解は十分ではないが、Yyy 位のプロリンが水酸化され 4Hyp になった直前の Xxx 位のプロリンが 3Hyp になることが報告されている。そこで、抗原のモデルペプチドとして Cys(3Hyp-4Hyp-Gly)₃ を合成し、これに対するポリクローナル抗体を作成した。抗原モデルペプチドへの抗体の結合が尿中のペプチドにより競合的に阻害されることを利用して、競合的 ELISA 法による尿中の抗原ペプチドの定量法を開発した。これを用いて、健常者 122 名およびがん患者 22 名の尿で抗原レベルを測定した¹³⁾。その結果はアミノ酸分析法による定量の結果とは全く逆になり、健常者でレベルが高く、がん患者で低くなった。現時点では、がん患者尿中のペプチダーゼが抗原ペプチドをさらに断片化し、抗体との結合性を消失させたと考えている。実際にセリンプロテアーゼの阻害剤を尿中に添加すると、抗体の反応性の消失を抑制できた。いずれにしても、尿中の 3Hyp 含有ペプチドの様態はがん患者と健常人では異なることが確認されたことは重要である。今後は、抗体の特異性の検討と抗原ペプチドの特定を進める。

悪性腫瘍では、腫瘍化した細胞の変化のみならず、周囲の細胞や組織、さらには離れた場所の臓器などまで、その影響は多様かつ広範に及ぶ。がんマーカーには、がんの臓器や部位、あるいは悪性度やその影響などの情報がある程度反映されるが、尿中 DiAcSpm 検査に加え、3Hyp 含有ペプチド検査が利用できるようになれば、出現機序の異なるマーカーを組み合わせから、さらに確度の高いがん化の診断が可能になると期待している。

【参考文献】

1. Tabor CW, Tabor H. Polyamines. Ann Rev Biochem 1984; 53: 749-90.
2. Russell DH. Increased polyamine concentrations in the urine of human cancer patients. Nature New Biol 1971; 233: 144-5.
3. Bachrach U. Polyamines as markers of malignancy. Prog Drug Res 1992;39: 9-33.
4. Hiramatsu K, Sugimoto M, Kamei S, Hoshino M, Kinoshita K, Iwasaki K et al. Determination of amounts of polyamines excreted in urine: demonstration of N¹,N⁸-diacetylspermidine and N¹,N¹²-diacetylspermine as components commonly occurring in normal human urine. J Biochem 1995; 117: 107-12.

5. Sugimoto M, Hiramatsu K, Kamei S, Kinoshita K, Hoshino M, Iwasaki K et al. Significance of urinary N¹,N⁸-diacetylspermidine and N¹,N¹²-diacetylspermine as indicators of neoplastic diseases. *J Cancer Res Clin Oncol* 1995; 121: 317-9.
6. Hiramatsu K, Miura H, Kamei S, Iwasaki K, Kawakita M. Development of a sensitive and accurate enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) system that can replace HPLC analysis for the determination of N¹,N¹²-diacetylspermine in human urine. *J Biochem* 1998; 124: 231-6.
7. Hiramatsu K, Takahashi K, Yamaguchi T, Matsumoto H, Miyamoto H, Tanaka S, Tanaka C, Tamamori Y, Imajo M, Kawaguchi M, Toi M, Mori T and Kawakita M. (2005) N¹,N¹²-Diacetylspermine as a Sensitive and Specific Novel Marker for Early- and Late-Stage Colorectal and Breast Cancers. *Clin Cancer Res*, 11, 2986-2990
8. 柳谷真理、土居洋介、小坂美恵子、榎本昌泰、平松恭子、高橋慶一、川喜田正夫 (2008) 金コロイド凝集法を測定原理とする尿中ジアセチルスペルミン試薬の開発. 日本分子腫瘍マーカー研究会誌, 23, 44-45
9. 川喜田正夫、平松恭子、高橋慶一、柳谷真理、土居洋介、小坂美恵子、田渕明子、森武生 (2008) 尿中腫瘍マーカーN¹,N¹²-ジアセチルスペルミンの特性とその測定. 日本臨床検査自動化学会誌, 33, 141-144
10. Keijiro Samejima, Kyoko Hiramatsu, Keiichi Takahashi, Masao Kawakita, Masaki Kobayashi, Hiroki Tsumoto and Kohfuku Kohda. Identification and determination of urinary acetylpolyamines in cancer patients by ESI-TOF MS, *Anal. Biochem.*, in press.
11. 江川直人, 平松恭子, 来間 佐和子, 神澤 輝実, 森谷 俊介, 盛山 優子, 斎藤 文江, 高橋慶一, 倉田 昌直, 本田 五郎, 鶴田 耕二, 川喜田正夫, 膵がんにおける尿中ジアセチルスペルミン陽性率の検討. 日本分子腫瘍マーカー研究会誌, 24, 33-34(2009)
12. Okazaki I, Matsuyama S, Suzuki F, Maruyama K, Kubochi K, Yoshino K, Kobayashi Y, Abe O and Tsuchiya M. (1992) Endogenous urinary 3-hydroxyproline has 96% specificity and 44% sensitivity for cancer screening. *J Lab Clin Med* 120, 908-920
13. Saito J, Imamura Y, Itoh J, Matsuyama S, Maruta A, Hayashi T, Sato A, Wada N, Kashiwazaki K, Inagaki Y, Watanabe T, Kitagawa Y and Okazaki I. ELISA Measurement for Urinary 3-Hydroxyproline-containing Peptides and its Preliminary Application to Healthy Persons and Cancer Patients. *Anticancer Research*, in press

1. 3 生体分子の静電相互作用を用いる新規バイオデバイスの開発

Development of new biodevices using electrostatic layer-by-layer adsorption of biomaterials

阿部克也・小野擴邦

工学院大学 工学部 応用化学科

Katsuya Abe and Hirokuni Ono
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Kogakuin University

A biofuel cell based on the biocatalyzed hydrolysis and/or oxidation of polysaccharide is described. The bioelectrodes were fabricated using the enzyme multilayer films by means of alternate electrostatic layer-by-layer (LBL) assembly. The bioanode consisted of polyion complex where glucoamylase, glucose oxidase (GOD), and ferrocene-modified polyethylenimine as an electron mediator were immobilized on the ITO electrode. When a polyion-wrapped GOD was prepared by the LBL method with another oppositely-charged polyion, the electrochemical activity was found to be higher than that of the conventionally assembled films. On the other hand, both dye-sensitized photoelectrochemical solar cells and biofuel cells are promising candidates for production of renewable energy. The photoanode consists of an ITO electrode coated with organic sensitizer dye and enzymes was fabricated by the LBL method. Key to the operation of the cell is the coupling of the oxidation of fuels such as alcohols by NADH/ NAD⁺ and FADH₂/FAD⁺ carriers in the enzyme multilayer films. The hybrid cell has several potential advantages over either the photoelectrochemical cell or the biofuel cell operating individually.

Keywords: Biodevice, Biofuel cell, Photoanode, Layer-by-layer

1. 緒言 特有な性質や機能を有する分子を集積して配列よく組織化することは、その分子の性質を顕在化することでより高次の機能性を発現することが期待される。生体内においても巧みにタンパク質やリン脂質などが配列し、一つの分子集合体が形成された結果、優れた生物機能が發揮されている。近年、生体系を手本として人工的に高機能性物質を開発する試みがある。しかしながら、実際に生体のもつ機能を本当の意味で活用するならば、試行錯誤して一つの超分子を作り出すことを考えるより、入手容易な生体分子の配置・配列を上手にコントロールすることによって高い機能を実現した方が得策かも知れない。

生物がもつ優れた機能を利用してバイオテクノロジーへ展開させる場合、生体分子をどのように基板上に順序よく配列させ、生体内と同じ反応機構を再現して、さらに、必要最小限の要素を高密度に構築することが重要となってくる。生体分子などを基板上に薄膜として固定化する代表的な手法に、Langmuir-Blodgett 膜法、自己組織化单分子膜法、脂質二分子膜法、交互積層膜法がある。このうち交互積層膜法は、操作が非常に簡単であることが利点の一つとして挙げられる。ピンセットとビーカーと水があれば、ナノオーダーの厚みの薄膜を再現性良く作製できる。この手法では、予め電荷を帯びさせた基板をそれとは反対の電荷をもつ溶液に一定時間浸することで、基板表面上の電荷を中和するように物質（例えば、ポリイオン）が吸着し、自発的に表面電荷の逆転が起こる。次に、反対電荷をもつ溶液に浸することで、さらに同じ現象が起り、物質が吸着される。したがって、交互積層法は静電的相互作用に基づく自発的な吸着により薄膜が形成されるため、製膜条件を精密にコントロールする必要がない。ポリイオンとしては、合成高分子・巨大分子（ポリエチレンイミン、フタロシアニンなど）から天然・生体高分子（多糖類、タンパク質、DNA など）まで様々な物質が利用可能である。場合によっては、高分子量の物質でなくても構わない。さらに、この操作を繰り返すことで、基板上に多層膜を作製することができる。

さて、認識素子として酵素、抗体、DNA などの生体分子を用いたバイオセンサは、医療分析や環境モニタリングなどの多くの分野において有効であることが報告されている。また、生体分子を固定化するプロセス技術の開発が進んだことにより、バイオセンサのマイクロ化、多機能化、

あるいは集積化が近年進展した。一方、生体中の栄養物質を燃料として発電している器官を模倣して、生体中の栄養物質を燃料とする燃料電池を設計し、その微小化・集積化の試みが行われている。このような電池はバイオ電池と呼ばれるが、電極不活性な糖やアルコールなどを燃料とすることができ、非常に温和な条件下で駆動し、さらに、環境負荷が少なく安全性が高いことが特徴であるために大変注目されている。以上、細胞内の生体分子を高度に集積化し、生体分子情報を取得、解析、あるいは利用できるバイオセンサやバイオ電池などはバイオデバイスと呼ばれ、次世代のバイオテクノロジーにおける必要なツールとして期待される。

本研究では、生体分子の選択や積層構造の設計が容易である交互積層膜法が多様な可能性を秘めていることに着目し、生体分子の静電的相互作用を用いる新規バイオデバイス、すなわちバイオマス資源を燃料としたエコバッテリーおよび酵素の特徴を利用したバイオ太陽電池の開発に関する研究成果を報告する。

2. 研究成果

バイオマス資源を利用したエコバッテリーの開発：

バイオ電池はアノードとカソードでの酵素触媒電極反応を介して電子が外部回路を流れることによって直接仕事を行う。その際、酵素と電極間の直接電子移動が困難な場合が多いために電子メディエーターの仲介が必要となる。本研究では、分子を基板上に順序よく配列させ集積化し得る交互積層膜法が酵素の選択や積層構造の設計が容易であることに着目し、バイオマス資源を燃料として使用した酵素触媒電極反応に基づくエコバッテリーの開発について検討した。Fig. 1 にエコバッテリーのアノードおよびカソードの模式図を示す。今回燃料として自然界において豊富に存在するデンプンを利用することを考えた。そのため、電極上に電子メディエーター（フェロセン修飾ポリエチレンイミン：Fc-PEI）、グルコースオキシダーゼ（GOD）およびグルコアミラーゼ（GA）の積層構造からなるバイオアノードを、そして、電極上にポリエチレンイミン（PEI）およびペルオキシダーゼ（POD）の積層構造からなるバイオカソードをそれぞれ設計した。実際に交互積層膜の形成過程を QCM 測定により監視したところ、各々の酵素とポリイオンの静電的交互吸着に基づく振動数の減少が見られた。さらに、複合酵素（GOD および GA）の多層膜形成についても振動数変化から確認することができた。例えば、GOD/Fc-PEI 積層膜の膜厚（総積層回数：5 層）は QCM 測定結果に基づいて算出したところ、約 270 nm であった。また、その積層膜は多少凹凸のある表面であることが AFM 表面分析によって分かった。本研究では、エコバッテリーのバイオアノードの電極活性をより向上する目的で以下の酵素分子の積層方法について検討した。

<検討項目>

- ①電極上の基質拡散の向上を目的とした酵素積層膜へのインターバル層挿入
- ②酵素分子同士の凝集を防ぐことを目的としたポリイオンラップ型酵素による積層膜の作製

検討項目①について、特に基質拡散の向上が見られた酵素積層膜は多糖類（デンプン）を基質とする GA であった。作製した GA 積層膜は ITO 電極上に{GA/(PEI/PSS)n/PEI}4 であった（n：積層回数、PSS：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム）。またインターバル層は GA 膜間にポリイオンからなる交互積層膜（PEI/PSS）であり、1 層当たりの膜厚は QCM 測定により 1.5 nm であった。今回インターバル層を 0 層から 4 層まで挿入した結果、デンプンの分解率はその層数が増加するに伴って高くなる傾向を示した。このことは、nm オーダーの膜厚のインターバル層が基質拡散の向上を導き、基質の分解を促したと考えられる。なお、反応は静置して行った。

検討項目②について、電極上で酵素分子同士の凝集ができるが、ラッピング分子のポリイオンに対する酵素の量に依存して反応活性の変化が見られた。本研究では、酵素分子を覆うポリイオン量の適正な条件を見出すことでバイオアノードの電極活性の向上を試みた。ここで

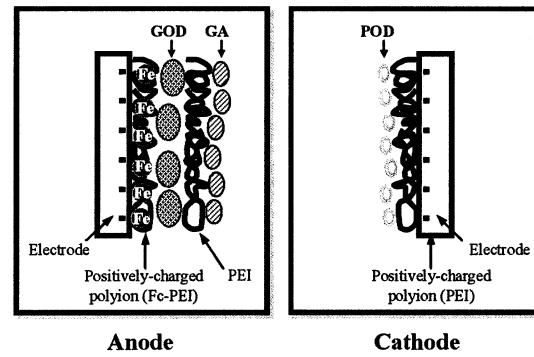


Fig. 1 Illustration of anode and cathode of ecobattery. GOD: glucose oxidase, GA: glucoamylase, POD: peroxidase.

は、GOD を用いてポリイオンラップ型酵素の積層膜を作製した結果について述べる。ポリイオンは電子メディエーターを含むカチオン性 Fc-PEI を使用した。まず、アニオン性 GOD 分子に Fc-PEI を覆うことでポリイオンラップ型酵素をつくり、それを PSS と静電的に吸着させることで積層膜を作製した。Fig. 2 は、ポリイオンラップ型酵素を用いた積層膜の形成過程を QCM 測定により監視した結果を示している。ここで GOD と Fc-PEI の比は w/w として表している。この結果、GOD : Fc-PEI=1 : 20 については振動数変化が見られなかったことから、電極上で大過剰の Fc-PEI がポリアニオンである PSS と優先的に吸着したと考えられる。GOD : Fc-PEI=1 : 1 の場合には振動数変化が明らかに観察されたことから、ラッピングにより GOD の表面電荷が反転してアニオン性 PSS と交互に積層していることが示された。また、(GOD/Fc-PEI) 積層膜と比べて振動数変化量が減少しているため、酵素分子同士の凝集が軽減されたと思われる。ITO 電極上に作製した(GOD:Fc-PEI/PSS)積層膜の Fc-PEI のフェロセン ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) の酸化還元能をサイクリックボルタメトリー(CV 法)によって評価したところ、積層回数が増すにつながって鉄イオンの酸化還元に相当する電流値が増加したことから、積層膜内の Fc-PEI が酸化還元能を十分に示すことが分かった。したがって、Fc-PEI は電子メディエーターおよびラッピング分子として機能することが認められた。次に、作製した(GOD:Fc-PEI/PSS)5/ ITO 電極の電気化学的活性の評価を行った。測定は 3 電極方式を用い、ウォータージャケット付き電気化学セル内で行った。その結果を表 1 に示す。グルコース添加に対する応答電流値は、GOD : Fc-PEI=1 : 1 の場合に増加することが分かった。また、GOD : Fc-PEI=1 : 4 で作製した積層膜電極では電気化学的活性を全く示さなかった

ことから、酵素は殆ど吸着されなかつたと考えられる。また、(GOD/Fc-PEI) 積層膜を作製する際に、GOD の吸着量を減少しても応答電流値の増加は観察されなかつた。さらに QCM 測定結果から、GOD : Fc-PEI=1 : 1 で作製した(GOD:Fc-PEI/PSS)積層膜内の GOD は約 50 μg であったのに対して、(GOD/Fc-PEI) 積層膜には約 125 μg であった。したがって、少量の酵素で高い活性を示したことから、電極上の酵素分子同士の凝集が抑えられたと言える。今後、インターバル層とポリイオンラップ型酵素を用いて交互積層膜を作製することで、エコバッテリーの電極活性の向上が期待できる。

分子積層型バイオ太陽電池の開発：本研究では、クリーンな太陽エネルギーとバイオマスからのエネルギー源を利用する分子積層型バイオ太陽電池の開発を目的とした。本電池は、太陽電池系に有機色素（フタロシアニン、ポルフィリン、コンゴーレッドなど）の分子層を、電子伝達系に酵素タンパク質の分子層を組み合わせたものから構成された。Fig.1 に分子積層型バイオ太陽電池の模式図を示す。この電池の特徴として、①種々の酵素タンパク質からなる積層膜（補酵素の固定化も含む）の電子伝達サイクルによるアルコールの 2 段階酸化反応、②積層膜の電子サイクルを介したスムーズな電子移動、③化学的・物理的に安定な色素からなる分子積層膜の光励起反応が挙げられる。

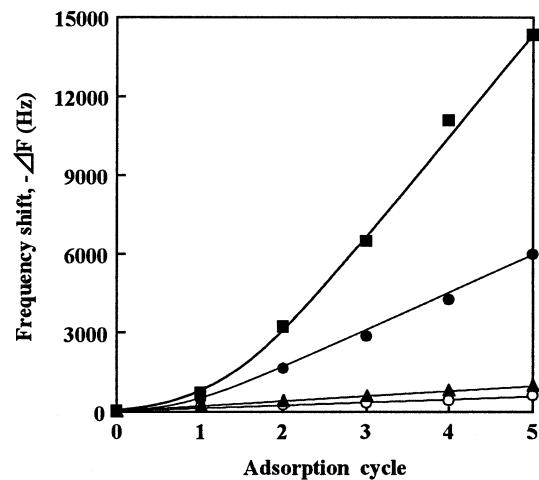


Fig. 2 Frequency shift in alternate adsorption of (GOD/Fc-PEI)_n (■), {(GOD:Fc-PEI=1:1)/PSS}]_n (●), {(GOD:Fc-PEI=1:20)/PSS}]_n (▲), and (PSS/PEI) _n (○) (n = number of bilayer) on Au electrode.

Table 1 Response current of polyion-rapped GOD multilayer films in the presence on glucose.

Multilayer film	Response current ($\mu\text{A}/\text{Glu } \mu\text{g}$)								
(GOD/Fc-PEI) ₅	0.57								
(GOD:Fc-PEI/PSS) ₅	0.68								
GOD : Fc-PEI	<table> <tr> <td>1 : 1</td> <td>0.68</td> </tr> <tr> <td>1 : 2</td> <td>0.60</td> </tr> <tr> <td>1 : 3</td> <td>0.52</td> </tr> <tr> <td>1 : 4</td> <td>0.00</td> </tr> </table>	1 : 1	0.68	1 : 2	0.60	1 : 3	0.52	1 : 4	0.00
1 : 1	0.68								
1 : 2	0.60								
1 : 3	0.52								
1 : 4	0.00								

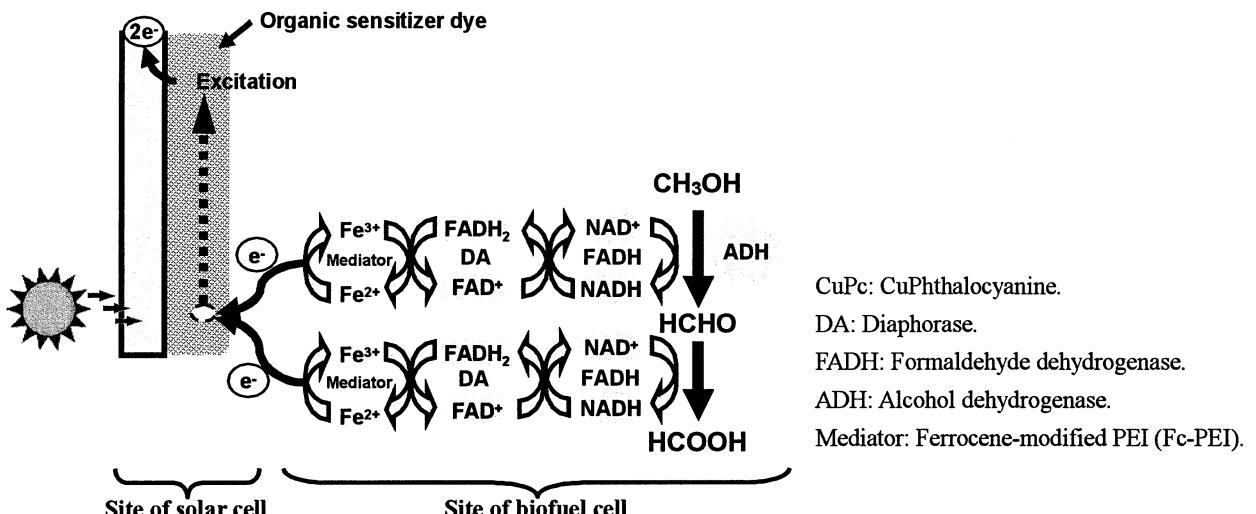


Fig. 3 Schematic diagram of bio-solar fuel cell using layer-by-layer deposited multilayer films containing enzymes.

<色素分子積層膜の作製および光電流測定>分子積層膜は、水溶液中で正電荷をもつ Fc-PEI と負電荷をもつ有機色素あるいは酵素タンパク質を用い、静電的相互作用によって水晶振動子の Au 電極あるいは ITO 電極（透明ガラス電極）上に作製した。通常、これらの電極表面は負電荷をもった状態にある。本研究では、有機色素には銅フタロシアニン (CuPc, $\lambda_{\max} = 612 \text{ nm}$) とコンゴーレッド (CR, $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$) を用いた。

Fig.4 に太陽電池部分の CuPc および CR 色素積層膜の作製結果を示す。 $(\text{CuPc/Fc-PEI})_n$ および $(\text{CR/Fc-PEI})_n$ 積層膜 (n =積層回数) は、pH 1.5 に調整した CuPc 水溶液と中性の CR 水溶液を用いてそれぞれ作製し、膜形成過程は QCM 測定により監視した。この結果、CuPc は 1 回の積層で 1000~2000 Hz の振動数変化が観察され、1 層あたり厚さ 25 nm 程度の薄膜が Au 電極上に形成したことが分かった。なお、溶液の pH は CuPc 分子の基板表面への吸着に対して強く影響することが分かっているが、現在のところその原因はよく分かっていない。また、CR については 1 回の積層で 100~200 Hz の振動数変化が観察され、1 層あたり厚さ 2.5 nm 程度の薄膜が Au 電極上に形成したことが分かった。一方、基板を ITO 電極に変えたときの $(\text{CuPc/Fc-PEI})_5$ および $(\text{CR/Fc-PEI})_5$ 積層膜の可視吸収スペクトルの測定を行った。その結果を Fig.5 に示す。CR は CuPc の 1/7 以下の膜厚であったが、 λ_{\max} の吸光度が CuPc のそれより約 2 倍高いことが示された。このことは、各色素分子のモル吸光係数 (CuPc: $\epsilon = 7000$ 、CR: $\epsilon = 45000$) の差異に基づくものと考えられるが、これ以外に基板上の分子の配向性も関係していると推察される。

次に、ITO 電極上に作製した色素分子積層膜の Fc-PEI のフェロセン ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) の酸化還元能をサイクリックボルタメトリー(CV 法)によって評価した。

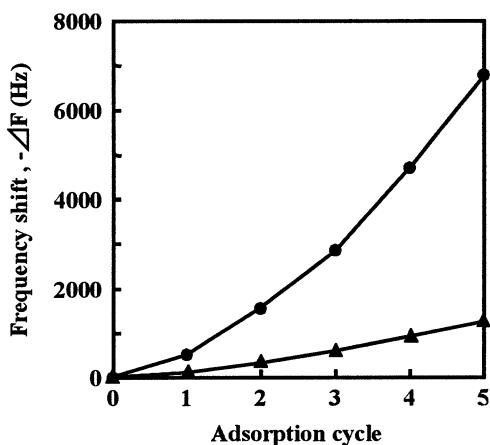


Fig. 4 Frequency shift in alternate adsorption of $(\text{CuPc/Fc-PEI})_n$ (●) and $(\text{CR/Fc-PEI})_n$ (▲) (n = number of bilayer) on Au electrode.

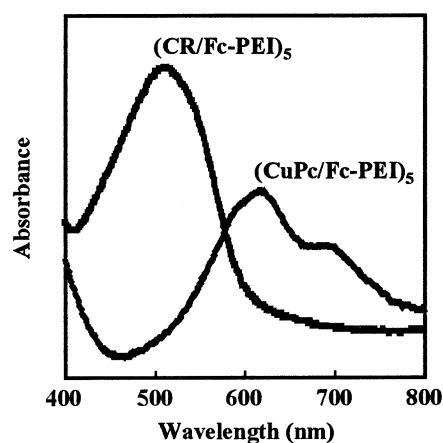


Fig. 5 Absorption spectra for $(\text{CuPc/Fc-PEI})_5$ and $(\text{CR/Fc-PEI})_5$ films deposited on ITO electrodes.

Fig.6 に色素分子の積層回数に対する Fe^{2+} の酸化反応に伴う電流値を示す。この結果、両方の色素において積層回数が増すにしたがって電流値は増加し、積層膜内の鉄イオンが酸化還元能を示すことが分かった。このことは Fc-PEI が膜内で電子授受の役割を十分に果たしていることを意味しているが、積層回数 7 層目では共に電流値の減少が観察された。その現象はおそらく膜抵抗によるものと思われるが、太陽電池部分を作製する際に積層回数は重要なファクターであることを示している。したがって、色素分子積層膜は 5 層とした。

本研究では、静電的相互作用で作製した CuPc あるいは CR からなる積層膜電極 $[(\text{CuPc}/\text{Fc-PEI})_5]/\text{ITO}$ および $(\text{CR}/\text{Fc-PEI})_5/\text{ITO}$ 電極] に関する光電流発生の検討を行った。測定は 3 電極方式を用い、ウォータージャケット付き電気化学セル内で行った。また、光源にはハロゲンランプ(150 W)を用いた。Fig.7 に代表的な色素分子積層膜の光電流測定結果を示す。CR の色素積層膜電極に対して光照射したとき、その ON-OFF に伴う光電流発生がより明確に観察され、この色素分子積層膜が太陽電池としての機能を持っていることが分かった。 $(\text{CuPc}/\text{PEI})_5/\text{ITO}$ 電極については、基板上の分子の配向性などが起因したために高い光電流発生が見られなかったと思われる。以上の結果から、本研究では分子積層型バイオ太陽電池の太陽電池部分に CR からなる色素積層膜を使用することにした。

<分子積層型バイオ太陽電池の作製> まず、Fig.3 に示した CR 色素分子積層膜上への酵素タンパク質 (DA、FADH、および ADH) の積層膜の作製について検討した。複合タンパク質からなる積層膜の形成は CV 法により評価した (Fig.8)。この結果、積層回数が増すにしたがって電流値は増加することから、 $(\text{CR}/\text{Fc-PEI})_5$ 積層膜上に各タンパク質は電子メディエータ分子(Fc-PEI)と静電的に交互吸着することが分かった。今回は、ITO 電極上に $(\text{CR}/\text{PEI})_n(\text{DA}/\text{Fc-PEI})_m(\text{FADH}/\text{Fc-PEI})_l(\text{ADH}/\text{PEI})_k$ ($n=5$ 、 m 、 l , and $k=2$) の積層膜を作製し、この分子積層型電極をバイオ太陽電池とした。

次に、作製したバイオ太陽電極に対して光照射したときに、積層膜内の電子伝達サイクルの駆動 (Fig.1) によるメタノールからギ酸までの 2 段階酸化反応を定性的に検討した。第 1 段階目の反応は ADH と FADH の補酵素を利用するホルムアルデヒドまでの酸化反応であり、第 2 段階目は FADH によるギ酸までの酸化反応である。その結果、60 分間の光照射において、メタノール添加後に光電流の増加・減少が観察され、ギ酸の生成が HPLC 分析により最終的に確認された。測定系に DA、FADH、および ADH を溶解させて同様な実験を行った場合にはギ酸の生成は見られなかった。おそらく、電極上に種々の酵素タンパク質分子が上手く配置されたことで電子移動が容易に行える環境が生まれた結果、電子伝達サイクルが駆動したものと考えられる。今後、アルコールの消費量、ギ酸の生成量、および発生する光電流を経時的に測定することによってマテリアルバランスを明確化し、バイオマスを燃料とする新規バイオデバイスの開発が期待される。

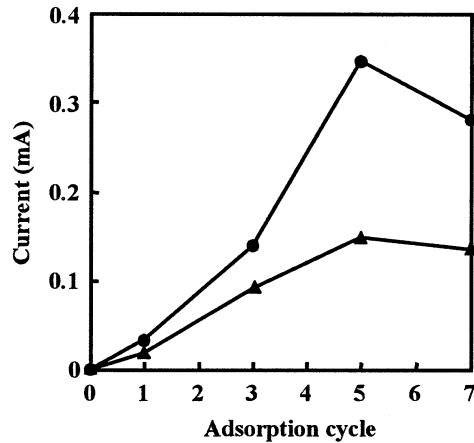


Fig. 6 Relationship between current and number of bilayers in $(\text{CuPc}/\text{Fc-PEI})_n$ (●) and $(\text{CR}/\text{Fc-PEI})_n$ (▲) films deposited on ITO electrodes.

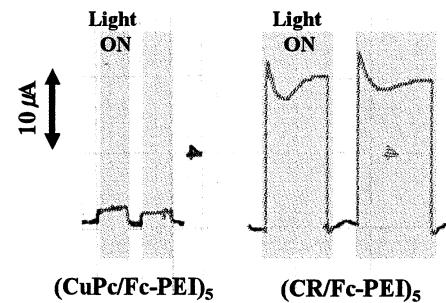


Fig. 7 Current responses to illumination of $(\text{CuPc}/\text{Fc-PEI})_5$ and $(\text{CR}/\text{Fc-PEI})_5/\text{ITO}$ electrodes.

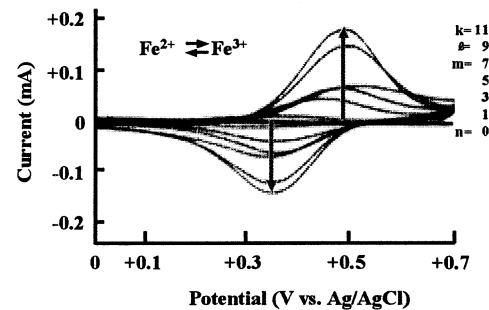


Fig.8 Cyclic voltammograms of $(\text{CR}/\text{Fc-PEI})_n(\text{DA}/\text{Fc-PEI})_m(\text{FADH}/\text{Fc-PEI})_l(\text{ADH}/\text{Fc-PEI})_k/\text{ITO}$ electrodes.

1. 4 機能タンパク質および糖質の構造改変と有用物質生産への適用

Structural Modification of Functional Protein and Sugar, and its Application to Production of Useful Materials

菅原康里・坂口政吉
工学院大学工学部応用化学科

Yasusato Sugahara and Masayoshi Sakaguchi
Department of Applied Chemistry, Kogakuin University

Chitin oligosaccharides have been paid much attention owing to their bioactivities including anti-tumor activity, bactericidal and fungicidal activity, eliciting chitinase, and regulating plant growth, and to suitability for diagnostic determination of lysozyme activity.

We have studied about the economical hydrolysis of chitin to obtain chitin oligosaccharides. The preparation of chitin oligosaccharides was carried out with hydrolyzing chitin in concentrated hydrochloric acid at 40°C. The chitin hydrolysate was precipitated in large amount of acetone and then washed with acetone until acid free. The precipitate was extracted by acetone water solution changing their ratios. Chitin oligosaccharides were effectively fractionated by solution composition. The increase of water recovered the longer chained oligosaccharides. The mixture of chitin oligosaccharides can be separated by fractional dissolution. Especially, hexamer of chitin oligosaccharide was obtained easily.

Keywords: Chitin, Hydrolysis, Fractional dissolution, Chitin oligosaccharides, Chitin hexamer

1. 緒言

キチンは *N*-アセチルグルコサミンが β -1,4 結合した多糖類で、カニ、エビなどの甲殻類、カブトムシ、コウロギなどの昆虫類、椎茸菌類の細胞壁の構成成分として含まれている。

近年、これらキチンの加水分解物（キチンオリゴ糖）が種々の生理活性を示すことで、注目されるようになった。特に、キチン 6 量体は抗腫瘍性ならびに腫瘍転移抑制効果を有すること、微生物に対する感染防御効果を有することが報告されている。また、キチンオリゴ糖は動物だけでなく、植物に対しても生理活性を示し、病害虫に対する植物の自己防衛能力の賦活作用は、6、7 量体で最も高くなることが報告されている。

キチンオリゴ糖を調製するには、濃塩酸を用いる酸加水分解法とキチナーゼを用いる酵素分解法がある。酵素分解法はキチンが汎用の溶媒に不溶のため、反応が不均一になること、また、2 量体の生成がほとんどであることから、工業的には酸加水分解法により生産されている。一方、酸加水分解法も、キチンを濃塩酸で加水分解し、中和後、反応液を活性炭カラムに吸着させ、エタノールで溶出、あるいは、加水分解後、中和溶液から塩類の除去をイオン交換膜電気透析装置で行なうなど、操作が煩雑であること、また、サイズの異なるキチンオリゴ糖が混在して回収され、単一のサイズごとに精製しにくいことなど、問題点も多い。

本研究は、中和法の煩雑な操作の改良を目的として、キチンを濃塩酸で加水分解した後、キチンオリゴ糖の回収をアセトンで行う方法、および、キチンオリゴ糖混合物から、各成分をサイズごとに分画する方法、その中でも、特に生理活性の高いと言われる、キチン 6 量体の分画について検討した。

2. 実験

2.1 キチンの酸加水分解

東京化成工業製キチンをウイリーミルで 60mesh に粉碎したキチン(分子量: 320,000、脱アセチル化度: 3.2%) 0.2 g に濃塩酸 8 mL を加え、40°C で所定時間加水分解を行った。反応後、加水分解物はアセトン 200 mL 中に投入して、4°C で 24 時間静置した。沈殿物は吸着した酸を除去するために、ろ過、アセトン洗浄を繰り返した(第一段階)。加水分解後の残渣は、再度、同様の操作で加水分解を行って、オリゴ糖を抽出した(第二段階)。

2.2 キチンオリゴ糖の分別溶解

アセトン-H₂O 溶液を試料に加え、分別溶解を試みた。マグネチックスターで攪拌しながら20°Cで1日放置した後、遠心分離によって上清と沈殿に分けた。沈殿はアセトン-H₂Oの割合を変化させ、分別溶解を繰り返した。いずれも、得られたオリゴ糖はGPCカラム(GS220HQ, Shodex)で分析し、定量した。

3. 結果と考察

3.1 キチンの加水分解反応

3.1.1 第一段階加水分解 キチンを濃塩酸で反応時間を変え、加水分解を行い、加水分解後のアセトン沈殿量とアセトン沈殿物を水抽出した後の残渣量におよぼす加水分解時間の影響について検討を行った。加水分解時間30分までは、回収率がほぼ100%であったが、30分を経過すると、直線的に減少した。水抽出後の残渣量もアセトン沈殿量と同様に30分を経過すると減少した。アセトン沈殿量と残渣量の差(水抽出量)はオリゴ糖量と考えられるが、その量は反応時間に関わらず、ほぼ一定であった。

Fig.1に水抽出分のクロマトグラムを示した。加水分解時間初期では、低分子オリゴ糖が多く生成しているが、時間の経過とともに、高分子オリゴ糖の成分が増加していることが分かる。Fig.2は水抽出分中のオリゴ糖の分析結果について示したものである。加水分解時間が長くなるにしたがって、オリゴ糖量は増加しているが、75分になるとやや減少している。これは、長時間の加水分解により、反応が進行しすぎたためと考えられる。Fig.2からも、加水分解の進行に伴って、4~6量体の高分子オリゴ糖の生成量が多くなっている事が分かる。

3.1.2 第二段階加水分解

40°Cで15、30、45、60分加水分解した後、水抽出した第一段階加水分解残渣を再度、40°Cで15分加水分解し、再びオリゴ糖を水抽出した。第一段階での加水分解と同様の重量減が見られた。また、第二段階加水分解のアセトン沈殿量は全ての試料において減少したが、その減少量は少なかった。第一段階加水分解で得られた試料には加水分解されにくい部分が比較的多く存在したためと考えられ、また、反応時間が15分と短かったことも原因と考えられる。水抽出量は第一段階での加水分解時間の短い試料ほど多くなった。

Fig.3に第二段階加水分解のオリゴ糖の分析結果について示した。再度、加水分解、水

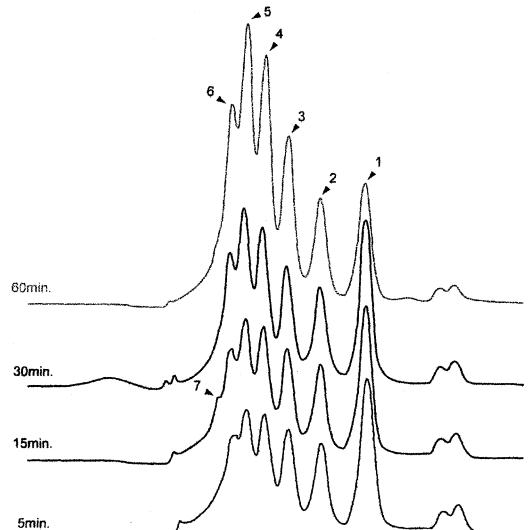


Fig. 1 GPC analysis of oligosaccharides in soluble part by UV detector.
Column : GS-220HQ, 60°C, Eluent : H₂O,
Flow : 0.5ml/min., Detector : UV 210nm.
Sample : 20μl injection.

Fig. 1 Chromatograms of oligosaccharides obtained in 1st step hydrolysis.

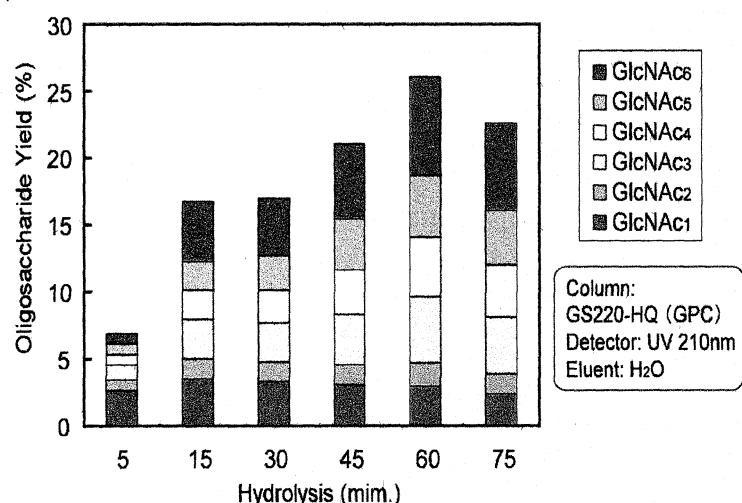


Fig. 2 Oligosaccharides obtained in 1st step hydrolysis.

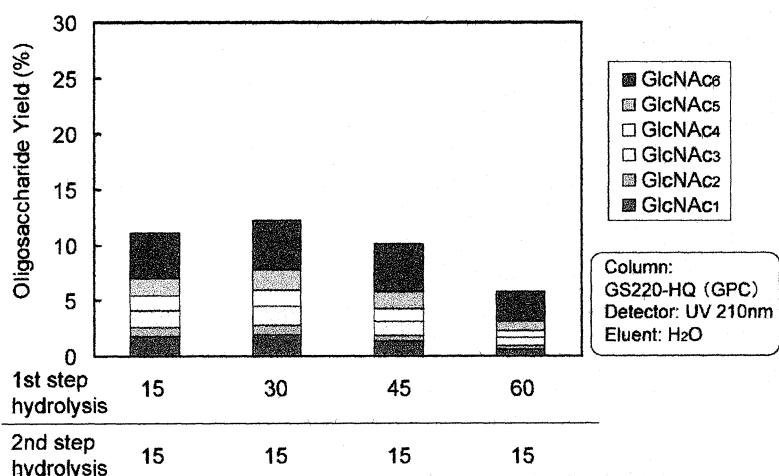


Fig. 3 Oligosaccharides obtained in 2nd step hydrolysis.

抽出することで、オリゴ糖を得ることができた。第二段階加水分解ではオリゴ糖収量は少ないが、5、6 量体の収量が多く、得られた糖の 50% 以上を占めた。

3.2 分別溶解

3.2.1 アセトン濃度の影響

90%アセトン-H₂O 溶液 5ml を試料に加えて分別溶解を行った。以後、沈殿に H₂O の割合を 10%ずつ増やした溶液を加え、6 回繰り返し分別溶解を行った。

キチンオリゴ糖の溶解性はサイズごとに異なることが分かった。1 回目の 90%アセトン-H₂O 溶液では(GlcNAc)1~3 のみが抽出され、4 量体以上の成分は抽出されなかった。3 回目の 70%アセトン-H₂O 溶液から(GlcNAc)4 が抽出され、4 回目の 60%アセトン-H₂O 溶液から(GlcNAc)5 が大量に抽出され、(GlcNAc)6 が抽出され始めた。最後の水(0%アセトン)で(GlcNAc)6 が抽出された。以上より、60%アセトン-H₂O 溶液まで、(GlcNAc)1~5 の抽出ができ、(GlcNAc)6 と分離できる可能性があることが明らかになった。

3.2.2 60%アセトンを用いた分別溶解

(GlcNAc)6 の分別溶解を目的に、抽出液量を 14 mL に増やし、60%アセトンで 2 回抽出した後、水で抽出した(60%-60%-0%)。Fig.4 はその結果を示したものである。図から明らかなように、60%アセトンで 2 回抽出を行うことにより、(GlcNAc)1~5 のほとんどが分別できた。次に、60%アセトンで 2 回分別溶解する操作を、1 回に省略できないか検討した。60%アセトン 30 ml で分別溶解した後、水で残りのオリゴ糖の抽出を行ったところ、60%アセトン 1 回の分別溶解の操作でも(GlcNAc)1~5 を十分に抽出できている事ができた。しかし、1 回の分別溶解操作の場合では、収率は高くなるものの、2 回分別操作を行った場合のクロマトグラムと比較すると、やや他の成分が含まれているようである。分別溶解に用いる溶液量を増やすより、少量の溶液で抽出回数を増やしたほうが純度の高い(GlcNAc)6 が得られることが分かった。

3.3 キチンおよびアセトンのリサイクル

アセトン沈殿法の欠点として、酸性のアセトン廃液が出ること、未分解のキチンが残ることがある。そこで酸性アセトンの再利用と未分解キチンの再加水分解について、Fig.5 に示すような、循環型のサイクル加水分解モデルを考案した。このサイクル加水分解は酸性アセトン廃液の回収と未分解キチンの再加水分解のパートからなる。酸性アセトン廃液はまず NH₄OH で中和する。生じた NH₄Cl はアセトンには不要なため沈殿として回収する。次に、アセトンと水は共沸しないので、蒸留操作 1 回でアセトンを回収することができる。一方、キチンは加水分解後アセトン沈殿物として回収する。このアセトン沈殿物は脱酸後にオリゴマー成分が抽出され、未分解キチンが残る。この未分解キチンに新しいキチンを加えて再加水分解を行う。このサイクル加水分解モデルでは最終的に NH₄Cl が排出する。しかしこの NH₄Cl も肥料などの原料に利用できる。このサイクル加水分解モデルが実際に機能するかどうかの実験を行ったところ、操作性の良いことが確認出来た。

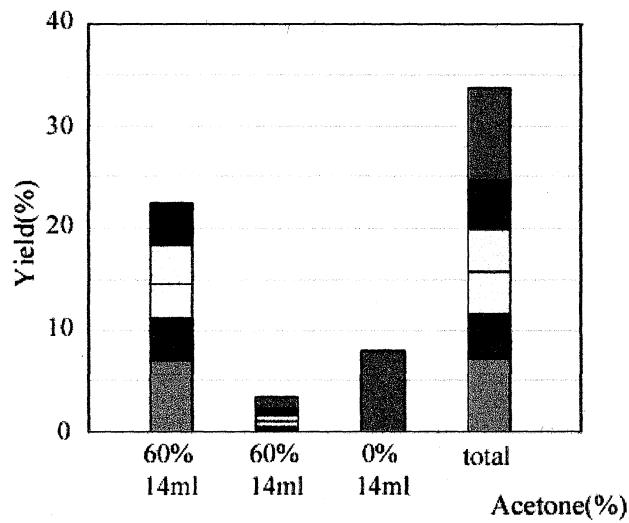


Fig.4 Effect of acetone conc. on yield of oligosaccharides.

■ (GlcNAc) ▨ (GlcNAc)2 □ (GlcNAc)3
□ (GlcNAc)4 ■ (GlcNAc)5 ▨ (GlcNAc)6

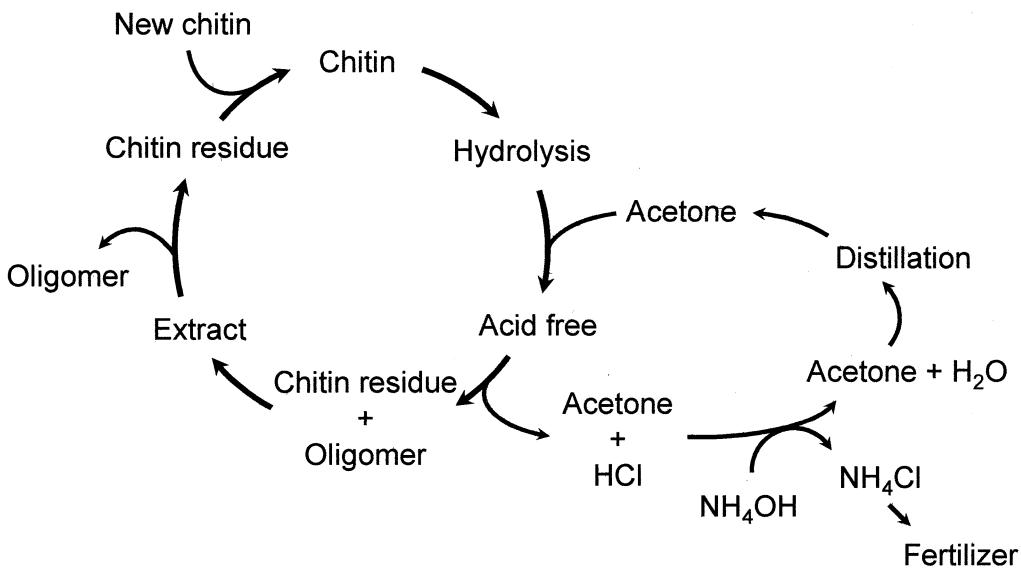


Fig.5 Proposed Method of Chitin Oligosaccharides Preparation.

4 結論

アセトン沈殿後、水抽出を行うことで、現在、工業的に行われている煩雑な塩の除去と言った操作を省いた、オリゴ糖回収システムを構築できた。また、抽出溶液(アセトン-水)の割合を変化させることにより、極性をコントロールし、キチンオリゴ糖をサイズごとに分別溶解することができた。特に、(GlcNAc)₆の分別ができたことは意義がある。6量体は免疫増強作用や腫瘍成長抑制作用等の効果が強く、(GlcNAc)_{1~6}の中でも一番高価な物質である。本操作はアセトンと水のみを用いた、安価で、操作性の良い、簡単な方法である。キチンオリゴ糖のみならず、セルロースオリゴ糖、デンプンオリゴ糖など、他のオリゴ糖混合物の分画にも有効な方法と考えられる。

Design of Novel Polymers Bearing Saccharic Moieties and Their Function
on the Enzymatic Surface

橋本 和彦、大川 春樹
工学院大学工学部応用化学科

Kazuhiko Hashimoto and Haruki Okawa
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University

Abstract: New styryl-type glycopolymers having D,L-xylaric, L-tartaric, and D-manaric pendants were synthesized by the copolymerization of the glycomonomers with acrylamide. The resulting glycopolymers were found to inhibit the β -glucuronidase activity much more effectively than not only the corresponding saccharic acids but also the glycomonomers. Therefore they can be candidates of polymeric devices for effective excretion of xenobiotics. The behavior of β -glucuronidase on the surface of the glycopolymeric LB membrane containing the saccharic pendant was investigated by AFM. The inhibition mechanism of the glycopolymers was found to depend upon the structure of their saccharic units. In addition, the inhibition ability of the glycomonomers was inferred to be enhanced by the π - π stacking interaction between their styrene part and the Trp587 of β -glucuronidase from the fluorescence spectrophotometry. On the other hand, the chitosan derivatives bearing D-glucaric pendants and polystyrene-type microspheres with saccharic units on the surface were also prepared and their inhibition was estimated by the hydrolysis.

Keywords: glycopolymer, β -glucuronidase, inhibitor, saccharic acid, cluster effect, competitive inhibition

1. はじめに

これまで大量に用いられてきた石油資源由来高分子材料に代わり、再生可能資源である植物資源からの高分子材料の開発が盛んになってきた。研究担当者らは、これまで高分子合成の出発原料(building block)としてほとんど用いられていなかったウロソ酸や糖酸に注目し、これらからの高分子合成を研究してきたが、それら糖誘導体の生理活性にも注目し、その特異な機能を合成高分子に挿入することを試みている。D-グルカル酸のような糖酸およびそのラクトン類が、小腸に多量に存在する β -グルクロニダーゼ活性を阻害することが知られている。生体異物(毒物)は肝臓でグルクロン酸抱合され、小腸を経て排出されるので、糖酸誘導体を効率よく腸に送り込むことができれば、抱合体を分解する β -グルクロニダーゼの活性を阻害し、生体異物の排出を促進できると考えられる。そこで、研究担当者らはD-グルカル酸部位を側鎖にもつ高分子(1)を設計合成したところ、得られた高分子が確かに β -グルクロニダーゼ活性を阻害した。

Naturally Occurring Polysaccharides and Their Composites
for Biodegradable and Biomedical Materials

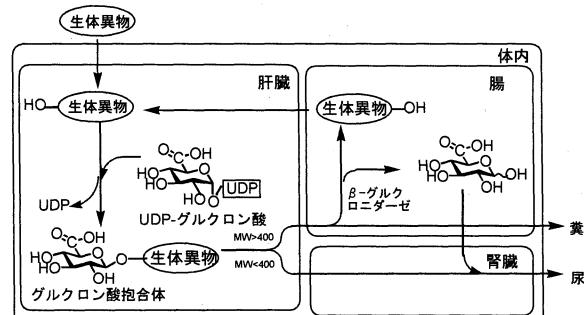
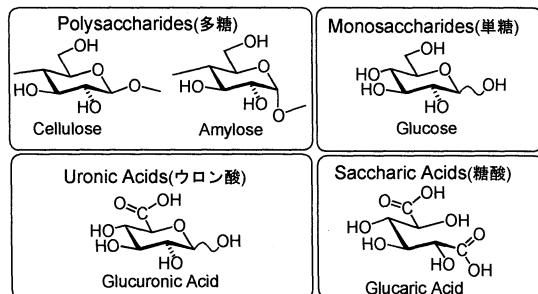


Fig.1 Metabolic Pathway & Enterohepatic Circulation of Xenobiotics

本プロジェクト研究では、炭素数の異なる各種糖酸を側鎖にもつ高分子 (2, 3)、および1とは炭素数は同じであるが、2位のヒドロキシ基の立体配置のみが異なる糖酸を側鎖にもつ高分子 (4) を合成し、それらの酵素阻害機能を、それらのモノマーおよび糖酸自身の酵素阻害能とも比較考察して、阻害機構を調査した。また蛍光分析による、モノマーのステレン部位と酵素活性付近との相互作用も検討した。さらに自然界から得られる多糖(キトサン)の、糖酸部位の Polymeric Carrierへの応用及び、高分子ミクロスフェアの表面への糖酸部位の導入も試みた。

2. 炭素数の異なる糖酸部位を側鎖にもつ新規糖鎖高分子の酵素阻害能

キシラル酸および酒石酸部位を側鎖にもつ高分子 (2, 3) 存在下、基質に *p*-ニトロフェニル β -グルクロニドを用い、 β -グルクロニダーゼによる加水分解を 37°Cで行い、生成した *p*-ニトロフェノールの濃度の経時変比を分光学的に追跡し、分解速度を算出した。高分子無添加の場合の分解速度を基準として分解速度を算出し、阻害率を算出した。2, 3は、*p*-ニトロフェニル β -グルクロニドの β -グルクロニダーゼによる加水分解を、グルカル酸を側鎖にもつ高分子 1と同様に、阻害することがわかったが、糖酸部位の炭素数が減少するにつれて、その阻害率が低下した(図2)。

高分子 1 の糖酸部位であるグルカル酸が、高分子 2, 3 の糖酸部位のキシラル酸、酒石酸よりも、基質D-グルクロン酸抱合体のD-グルクロン酸部位と似たコンホメーション

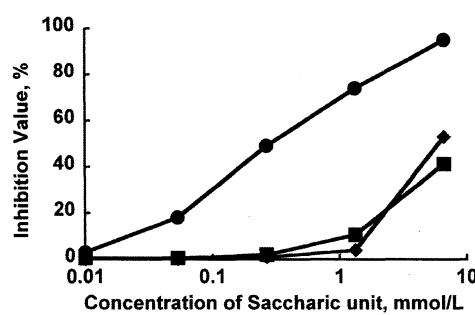


Fig. 3. Inhibition of β -glucuronidase activity by different glycomonomers at 37°C.

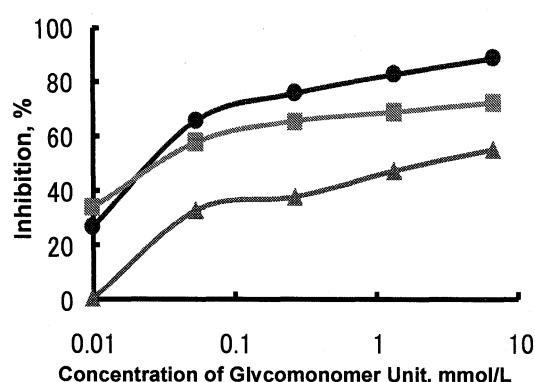
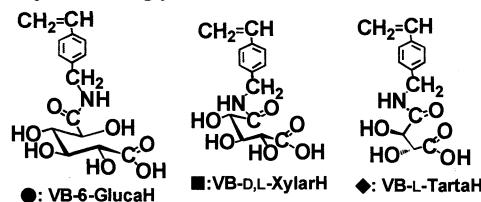


Fig. 2. Inhibition of β -glucuronidase activity by different glycopolymers at 37°C.

- , P(VB-6-D-GlucalH-co-AAm) 1, 27%;
- , P(VB-D,L-XylarH-co-AAm) 2, 22%;
- ◆, P(VB-L-TartarH-co-AAm) 3, 23%.

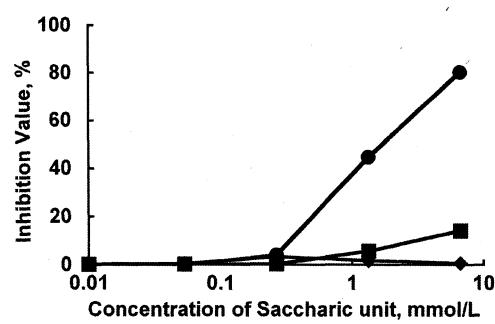
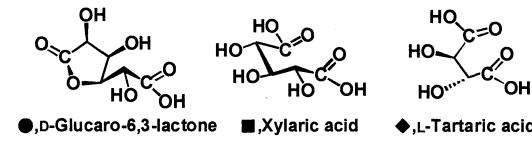


Fig. 4. Inhibition of β -glucuronidase activity by different saccharic derivatives at 37°C.



ンをとり得るためと思われる。

対応する糖酸部位を側鎖にもつスチレン型モノマー、および糖酸誘導体存在下での、 β -グルクロニダーゼ活性に対する阻害率は、図3および図4にまとめたようにいずれの高分子阻害剤の場合も特に低濃度領域において、元の糖酸やモノマーよりも高い阻害能をもつことがわかった。

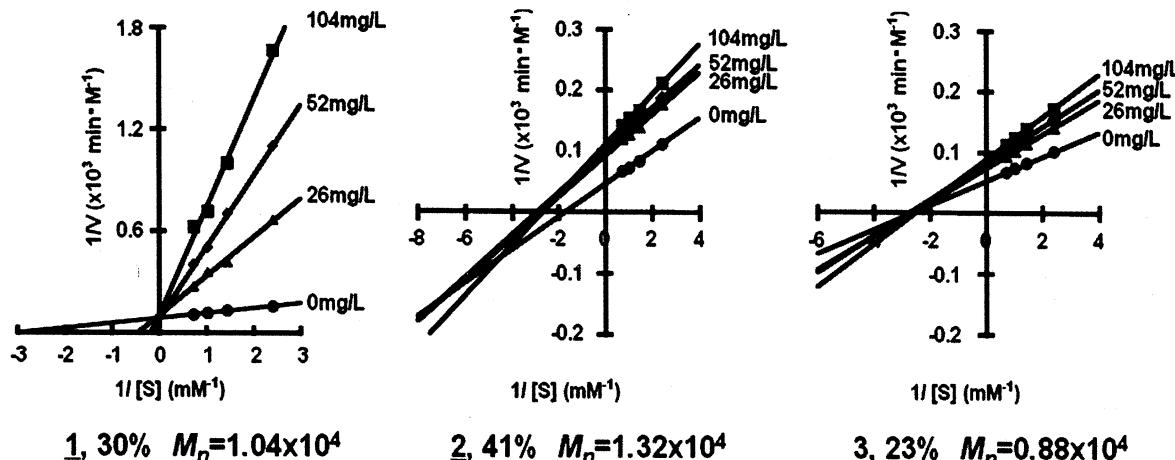


Fig. 5 Lineweaver-Burk plot for kinetic data on the hydrolysis of p-nitrophenyl β -D-glucuronide in the presence of different glycopolymers at 37°C.

酵素 β -グルクロニダーゼが分子量約75000の4つのサブユニットからなることが知られていることを考慮すれば、この実験結果は糖酸部位が高分子鎖に沿って存在することによるクラスター効果が発現したものと推測する。

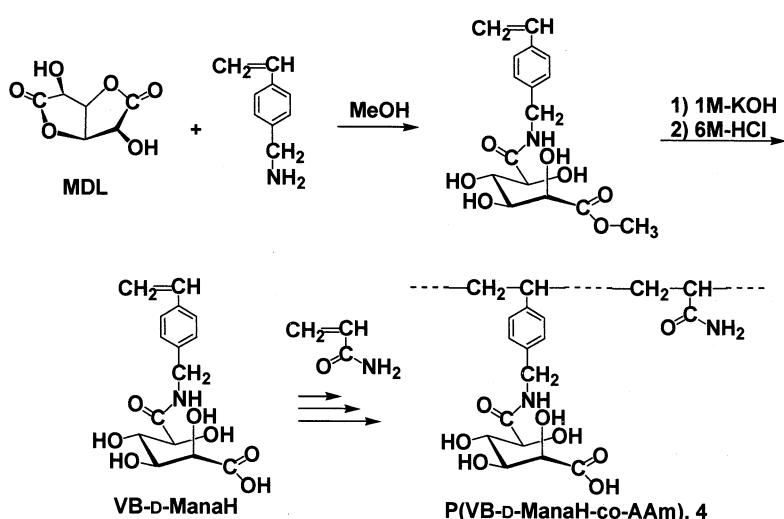
キシラル酸および酒石酸部位を側鎖にもつスチレン型モノマーが高濃度ではかなりの阻害能をもつこと、およびD-グルカル酸部位を側鎖にもつスチレン型モノマーも元のD-グルカル酸より阻害能が高いことは、疎水性の高いp-ビニルベンジル基も阻害能に何らかの寄与があることを示唆する。

図5のLineweaver-Burkプロットは、高分子1は拮抗阻害型相互作用に近いことを示したが、高分子3では阻害機構が異なり、どちらかと言えば非拮抗阻害型に見えることがわかった。

3. D-マンナル酸を側鎖にもつ新規糖鎖高分子の合成とその酵素阻害機能

D-マンナル酸を側鎖にもつ新規スチレン誘導体は、D-マンニトールの酸化と分子内縮合により得られるジラクトンへのp-ビニルベンジルアミンの開環付加を経て合成した（スキーム1）。得られたモノマーをアクリルアミドとラジカル共重合することにより、D-マンナル酸を側鎖にもつ新規糖鎖高分子（4）を得た（表1）。

既に報告されているように、D-マンナル酸及びそのジラクトンは、 β -グルクロニダーゼを阻



Scheme 1 Synthesis of Glycopolymers Bearing D-Mannaric Moieties

Table 1 Synthesis of P(VB-D-ManaH-co-AAM) (4)

Expt. No.	VB-D-ManaH mg(mmol)	AAm mg(mmol)	[M] ₀ mol/L	AIBN Mol%	Time h	Copolymer		$M_n \times 10^{-4}$	$\frac{M_w}{M_n}$
						mg	Mole fraction of M ₁		
1	195 (0.6)	170 (2.4)	1.5	1.00	24	184	0.34	1.4	1.9
2	195 (0.6)	170 (2.4)	3.0	0.25	24	168	0.34	3.1	3.5
3	292 (0.9)	362 (3.1)	3.0	0.05	36	208	0.30	6.4	2.0

a Mole fraction of M₁ in feed, 2.0; Solvent, Me₂SO; Temp., 60°C.

害しないにも関わらず、得られた高分子₄及びそのモノマーは酵素阻害能をもつことは興味が持たれる

(図 6)。

また高分子₄は、上記の高分子_{1, 2, 3}と

同様に低濃度での阻害能が対応するモノマーより高く、やはりクラスター効果が発現した。高分子₄に関する Lineweaver-Burk プロットは、阻害機構が単なる拮抗型や非拮抗型では表現できないことを示唆する(図 7)。

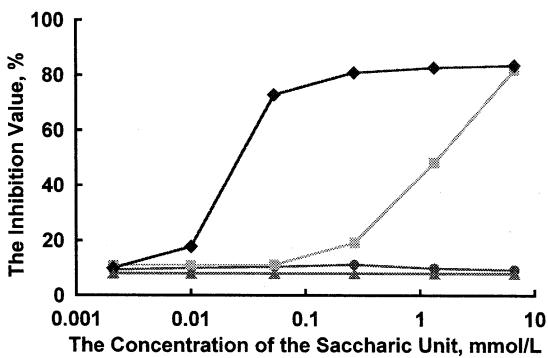


Fig. 6 The Inhibition of the β -Glucuronidase Activity by D-Mannaric Series Inhibitors at 37°C
◆, P(VB-ManaH-co-AAM) (4); ■, VB-ManaH;
●, MDL.

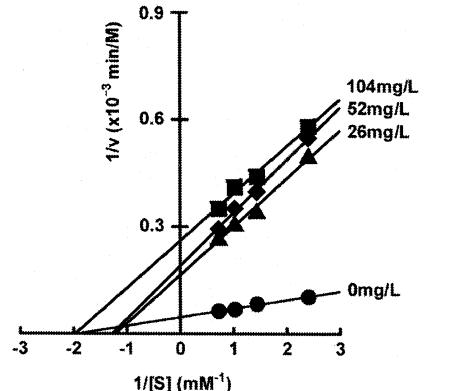
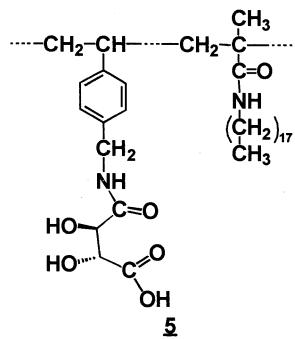


Fig. 7 Lineweaver-Burk plot for kinetic data on the hydrolysis of p-nitrophenyl β -D-glucuronide in the presence of glycopolymer(4) at 37°C.

4. 糖酸部位を表面にもつ高分子LB膜の調製と膜表面への β -グルクロニダーゼの吸着

以上のように、糖酸を側鎖にもつ高分子が β -グルクロニダーゼ活性を阻害するのは、高分子の側鎖にある糖酸部位が β -グルクロニダーゼの活性部位あるいはその近傍に相互作用することに起因する。そこで、糖酸と β -グルクロニダーゼとの相互作用を直接観察する試みとして、酒石酸を表面にもつ高分子LB膜を構築し、その膜表面への β -グルクロニダーゼの吸着を観察することにした。具体的には、酒石酸を側鎖にもつスチレンとN-ステアリルメタクリルアミドとのランダム共重合体(5)を合成し、そのLB膜を基板上に移し取り、その单分子膜を β -グルクロニダーゼ溶液浸漬した。浸漬前後のLB膜表面を原子間力顕微鏡(AFM)で解析し、 β -グルクロニダーゼ吸着による膜表面の変化を観察した。



5. 糖酸置換スチレンモノマーと酵素分子との相互作用の解析

図2, 3, 4, 及び6で示したように、グルカル酸、キシラル酸、酒石酸、およびマンナル酸のいずれの糖酸系列においても、*in vitro*で β -glucuronidase活性に対する阻害能は、元の糖酸及びその誘導体、モノマー、そしてポリマーの順で高くなった。

そこでグルカル酸系列についてモノマーに導入されたスチレン部位の阻害への影響が疎水性の効果か、それ以外の効果かを検討するために、新たに Butyl-6-D-GlcaH (6, ▲)を合成し、

グルカル酸置換スチレンモノマーVB-6-D-GlcaH (7, ●)、及びD-glucaro-6,3-lactone (8, ■)と阻害能を比較した(図8)。7は糖酸濃度 6.67mmol/L では 92% 酵素活性を阻害し、また全ての濃度において元の糖酸誘導体である8よりも効果的に阻害した。それに対し、6は糖酸濃度 1.37 – 6.67 mmol/L の範囲では、7はおろか、元の糖酸誘導体である8よりも阻害しなかった。また8の阻害機構を Lineweaver-Burk プロットを用いて測定した結果、以前に報告した7と同様に、全て濃度の外挿線が $1/v$ 軸(縦軸)上で交わったことから、基質と阻害剤が酵素の活性部位を競争的に奪い合う拮抗阻害であることがわかった。

これらの結果はスチレン部位が芳香環特有の相互作用、すなわち $\pi-\pi$ スタッキング相互作用により阻害に間接的に関与していることを示唆する。DS Visualizer により酵素の活性中心を観察した結果、触媒残基である Glu_{540} と Glu_{451} の付近に Trp_{587} の存在が確認できたので、7と6 存在下及び非存在下での Trp の蛍光波長を観察した。酵素に6を添加した系での Trp の最大蛍光波長は 337.8 nm となり、酵素単体時の最大蛍光波長 337.2 nm とほぼ差が出なかっに対し、酵素に7を添加した系では、最大蛍光波長は 321.2 nm となり短波長シフトを起こした。それゆえ、スチレン部位と Trp が $\pi-\pi$ スタッキング相互作用を起こし、モノマーの糖酸部位が触媒活性部位付近に局在できるようになり、元の糖酸類よりも効果的に酵素を阻害したと推測した。またポリマーの場合では高分子鎖が立体障害となり、モノマーと同様の構造が取りえないことが DS Visualizer により示唆された。その為、ポリマーの高い阻害能は高分子化により得られたクラスター効果のみが影響していると考えられる。

5. キトサンへの糖酸部位の導入

糖酸部位を運搬する高分子として合成高分子の代わりに、安全性の高い天然多糖から得られるキトサンを用いて、その側鎖を化学変換し、糖酸部位を導入した(9)。

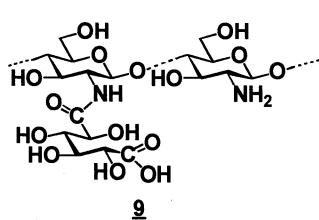


図9に示したように、得られたD-グルカル酸部位を側鎖にもつキトサン誘導体9も、ポリスチレン型阻害剤(1, 2, 3, 4)と同様に酵素 β -グルクロニダーゼの活性を阻害し、実用上有効であることがわかった。

また、キトサン誘導体9の阻害形式は、ポリスチレン型阻害剤1と同様に、拮抗阻害型であることが証明され、主鎖の種類にはあまり影響されないと見える。

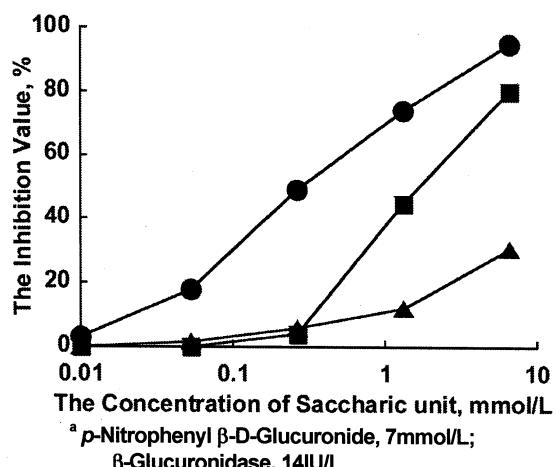


Fig. 8. The Inhibition of the β -Glucuronidase Activity by the Styrene and Butyl Type Inhibitors at 37°C^a
●; VB-6-D-GlcaH (7); ■; D-Glucaro-6,3-lactone (8);
▲; Butyl-6-D-GlcaH (6).

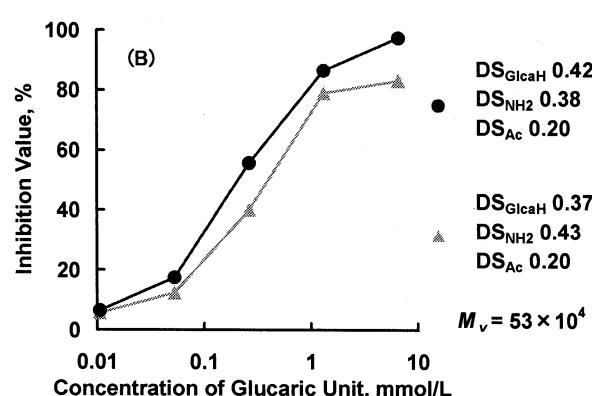


Fig. 9 Inhibition of β -glucuronidase activity by citosan derivative (9) with different amounts of glucaric moiety at 37°C.

6. 糖酸部位を表面にもつポリスチレン型ミクロスフェア

前述の水溶性高分子阻害剤を、水不溶のミクロスフェア（微粒子）に変換することを試みた。ポリスチレンのミクロスフェア調整法を参考に、エタノールと2-メトキシエタノールとの混合溶媒中、ヒドロキシプロピルセルロースを加えて、各種糖酸を側鎖にもつスチレン誘導体とスチレンとの分散共重合を行った（表2）。

図10および表2に示したように、攪拌速度により得られるミクロスフェアの平均粒径が変化した。粒径分布を狭くするには、装置の改良が必要と思われる。

元素分析により算出した共重合体中の糖酸部位の含有量は、仕込みモノマー量より低かったが、その一部はミクロスフェアの表面に存在すると仮定し、調製した。

クロスフェア存在下での、 β -グルクロニダーゼによる加水分解試験を行った。

ミクロスフェアの平均粒径が小さい方が、阻害能が高かった。この結果は、 β -グルクロニダーゼと相互作用するD-グルカル酸部位がミクロスフェアの表面に存在するが、その濃度が低いことを意味する。

同様にして、D-キシラル酸、および酒石酸部位を表面にポリスチレン型ミクロスフェアも調製した。

6. 総括

以上のように、D-グルカル酸の他に、D-キシラル酸、酒石酸、D-マンナル酸なども合成高分子の側鎖に導入すると、元の糖酸より遙かに強く β -グルクロニダーゼ活性を阻害すること、糖酸の種類により阻害能に差があり、阻害機構も異なることなどがわかった。

合成高分子のみならず、天然多糖の側鎖に糖酸部位を導入しても、酵素 β -グルクロニダーゼの活性を阻害するデバイスになり得ること、またミクロスフェアにてもその阻害活性を発現することも明らかになった。

糖酸部位を側鎖にもつ高分子LB膜の表面に β -グルクロニダーゼが実際に吸着して、阻害作用を発現することをAFMで調べた。またこれらの阻害作用は、高分子効果の他、糖酸部位の近傍にあるスチレン部位が、酵素の活性部位近傍にあるトリプトファンとの $\pi-\pi$ スタッキングによっても強められる可能性を見出した。活性部位が酵素表面から1nm（10Å）程度内側にあることを考慮すれば、高分子鎖と糖酸部位との間に、芳香環を含むアミノ酸をスペーサーに入れれば、さらに阻害機能を高められると予測する。

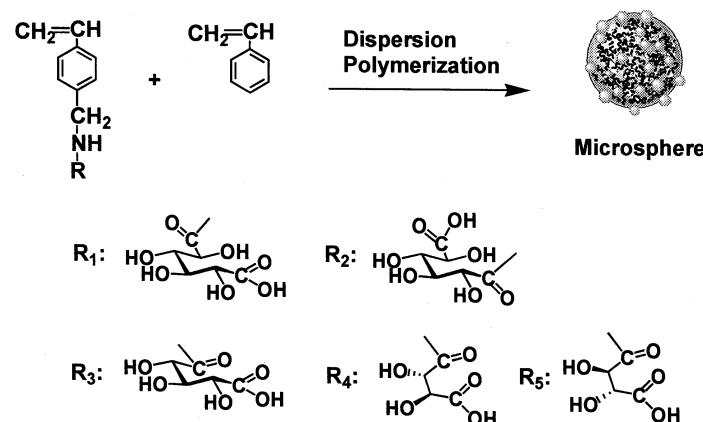


Table 2 Preparation of Polystyrene-type Microsphere Containing D-Glucaric Unit

Expt. R ₁ monomer No.	Styrene g (mmol)	mol % of R ₁ in feed	Polymer Yield g	ϕ^c
	g (mmol)	R ₁ in feed	mol% of R ₁ ^d	μm
1	0.32 (1.0)	0.94 (9.0)	10 200 0.26	7 2.4
2	0.32 (1.0)	0.94 (9.0)	10 300 0.43	7 1.9
3	0.32 (1.0)	0.94 (9.0)	10 500 0.37	8 1.3

^a Temp., 75°C; Time, 24 h.

^b Rate of Stirring.

^c Average Diameter of Microsphere. ^d Determined by Elemental Analysis.

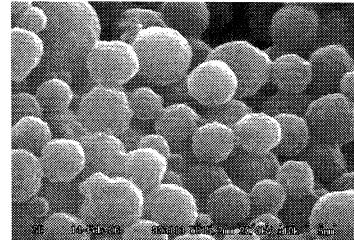


Fig. 10. SEM Image of Microsphere. mole% of R₁ monomer unit, 7%. ϕ_m ; 1.4 μm

2. 表面の創製と改変による機能性付与技術

2. 1 超臨界流体を用いた有機薄膜作成技術の開発と 発光素子への応用のための膜質制御と評価に関する研究

Development of a novel method for the fabrication of organic thin film
and its application for light-emitting devices

坂本哲夫・尾張真則*
工学院大学工学部電気システム工学科
*東京大学環境安全研究センター

Tetsuo Sakamoto and Masanori Owari*
Department of Electrical Engineering, Kogakuin University
*Environmental Science Center, The University of Tokyo

A novel fabrication technique for organic thin films has been developed by using electrospray phenomena. This method, named electrospray deposition (ESD) was utilized for the fabrication of polymer thin films aiming at organic light-emitting diode (OLED). It was found that a mixed solvent consisting of o-dichlorobenzene and acetone is the best solution to obtain flat and smooth surface. Finally an OLED device worked successfully.

Keywords: OLED, electrospray, thin film, polymer

1. 緒言

有機デバイスは、発光素子、発電素子などの幅広い可能性から、多くの大学研究室や企業が開発にのりだしている。発光素子である有機EL(OLED)に用いられる有機材料には、大別して低分子材料と高分子材料の2種類がある。高分子材料を用いた有機薄膜の代表的な作製技術としては、スピンドルコート法やインクジェット法など、材料を有機溶媒に溶かして塗布する、いわゆるウェットプロセスによる製造方法が将来の量産方法の候補となっている。しかしながらウェットプロセスでは、同じ溶媒に可溶な複数種の有機材料を多層化しようとすると、あらかじめ塗布されていた薄膜も溶解する恐れがある。そのため、発光効率を上げるために多層構造化が困難であるという問題点を抱えている。

本研究は最初に超臨界流体を用いた特殊な溶媒プロセスを用い、低分子系有機EL材料について、超臨界スプレー法と称して有機薄膜作製を目指した。その結果、微結晶の集合体としての膜は得られたものの、発光素子として利用可能なものではなかった。本研究の後半では成膜原理を変え、前記のような周辺状況も考慮し、高分子系材料をドライプロセスで薄膜化する方法に特化して研究を進めた。具体的には、エレクトロスプレーデポジション(Electro-Spray Deposition; ESD)法を応用し、材料溶液の噴霧によって有機薄膜作製を行う手法である。

本報告では、成膜装置、各種条件による成膜結果、ならびに発光の様子を報告する。

2. 原理

エレクトロスプレーの原理とESD法のプロセスについて説明する(図1)。先端を尖らせた金属チューブに高電圧を印加し、対向電極(接地電位)との間に電界を形成させる。このとき、チューブ先端に強い電界が発生して溶液を引っ張ることになる。尖った溶液はさらに強電界をつくり、ティラーコーンと呼ばれるコーン状の液滴が形成される。液体の中のクーロン反発力が表面張力を越えると、ティラーコーンの先端から対極に向かって細かな液滴ジェットの放出が始まる。この操作モードはコーンージェットモードと呼ばれる。ジェット流は、もっとも大きな電荷密度を持つコーン先端から発生するので、ジェットは、正または負の電荷符号を持つ大過剰のイオンからなる。その後、液滴が小さいので、溶媒は室温や雰囲気中で即座に蒸発する。それによって、

液滴サイズは小さくなる。さらに、この帶電液滴ジェットは不安定で、溶媒が蒸発するにつれて液滴内部のクーロン反発波はさらに強まる。クーロン反発が強まり、液滴の表面張力を超えると、さらに微細な液滴に分裂する。これらの微細液滴は、電荷を帯びているので、お互いにクーロン反発し合って、空間的に広がる。この過程で微細な帶電粒子からなるスプレーが発生するので、エレクトロスプレーという。このエレクトロスプレーの対向となる位置に、基板を付けて材料を堆積し、薄膜を作製するのが ESD 法である。この方法では、薄膜材料を溶媒に溶かし、その溶液をエレクトロスプレーすることによって、材料を含んだ液滴が噴霧される。液滴中の溶媒は蒸発とともに分裂を繰り返しながら飛行する。ある距離において溶媒はすべて蒸発し、液滴に含まれていた材料のみとなる。よって、基板の設置位置に応じて液滴～微粒子の何れかが基板に照射されることになる。ESD 法により有機 EL デバイスを作製する試みは本研究が最初であるが、予想される特長は以下の通りである。

- 1) ドライプロセスであるので、スピンドルコート法などで多層化する際の問題を解決でき、高分子材料で多層膜ができる。
- 2) 高分子材料は熱に弱いことが欠点であるが、熱を加えずにドライプロセスができるため、薄膜のダメージが少なく成膜できる。
- 3) スピンドルコーティングでは難しいパターンニングができる。

これらの特徴より、ESD 法はドライプロセスになり得るので、この方法で高分子薄膜を作製できると多層膜化が可能となり、これまで高分子系の有機 EL で問題であった発光効率の問題を解決できると考えられる。

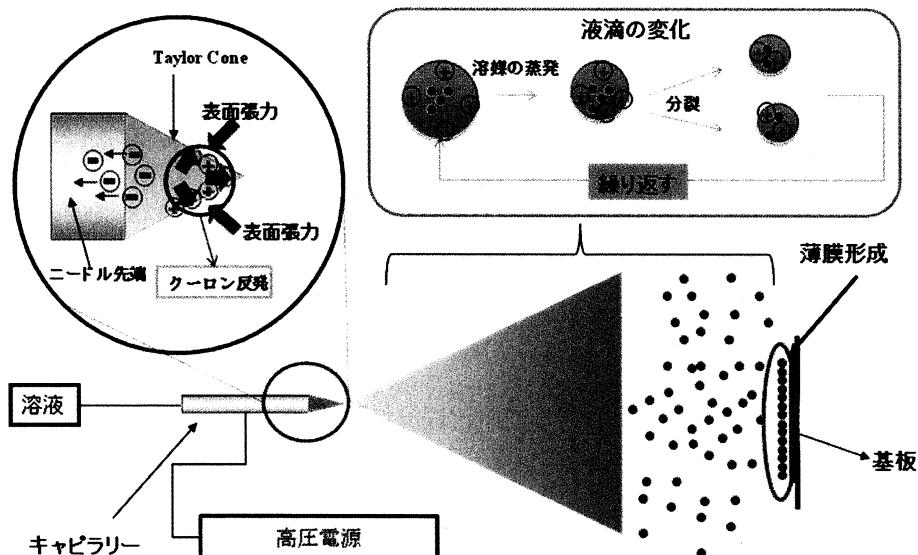


Fig.1 Schematic illustration depicting electrospray and thin film deposition process

3. 実験装置

製作した ESD 装置の概略と装置の写真をそれぞれ図 2、3 に示す。スプレーの針として、外径 1/16 インチ、内径 0.3mm のステンレスチューブの先端を削り、尖らせたものを使用した。先端を尖らせるのは、先端により電荷を集中させるためである。ヤスリで先端を尖らせたステンレスチューブは、支持台に対してテフロン製の支柱に固定した。また、対向電極（基板ホルダー）も同じようにテフロン製の柱に固定した。実験時は、基板ホルダーに ITO ガラス基板を導電性両面テープで貼り付け、実験を行なう。スプレーの針と対向電極は、それぞれレールの上で一定方向に動かす事ができる。これにより、対向電極とスプレーの針を同軸上で動かす事ができ、スプレー・基板間距離を自在に変更する事ができる。対向電極には ADVANTEST 社製のデジタルエレクト

ロメーターを接続し、噴霧電流を測定できるようにした。このエレクトロメーターによって、基板上に電荷を持った有機材料がいつ堆積し始めたかがわかる仕組みになっている。

スプレーの針には高電圧源とシリジンポンプを接続した。高電圧源は最大 5 kV までの電圧を、スプレー針に印加することができる。シリジンポンプには kd Scientific 製のシリジンポンプを使用している。これは、予め試料溶液を注入したガラスシリジンをセットする事で、最小で 0.1 ml/h より一定の流量を維持しながら、スプレー針に溶液を送液することができる装置である。さらに、このスプレー装置は、アクリル板のチャンバーの中に入れられており、その中に、ヒーターによって雰囲気温度を自由に変更できるようになっている。このヒーターには窒素ガスが送り込めるようになっており、窒素雰囲気でもスプレーができるようになっている。上部にはファンを付けられるようになっており、溶媒の蒸気がチャンバーにこもらないようになっている。また装置全体は、有機溶媒が蒸発した事によって発生するガスを排気するために、高電圧源およびデジタルエレクトロメーター以外は全てドラフト内に設置されている。

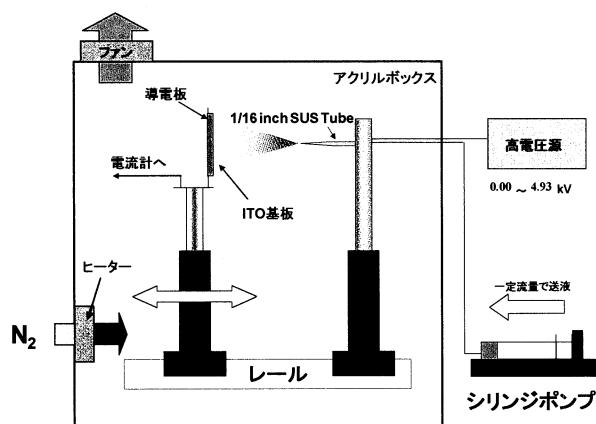


Fig.2 Illustration of ESD apparatus

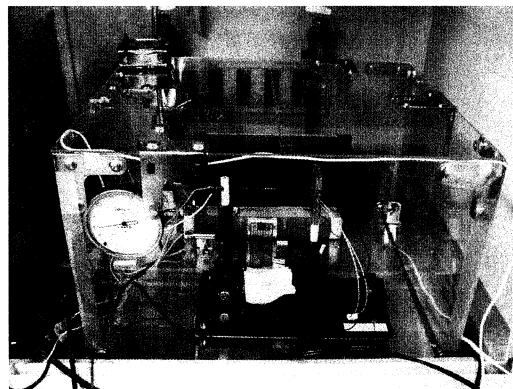


Fig.3 Photograph of the apparatus

4. 結果および考察

4.1 ドライプロセスによる薄膜の作製

雰囲気温度を変更し、溶媒の蒸発を促すことによって、ドライプロセスにすることを目指した。実験条件は薄膜材料として MEH-PPV (オレンジ色に発光する高分子材料) を用いた。溶媒としてスピンドルなどで使用されている o-ジクロロベンゼンを用い 0.02 wt% の溶液を調製した。o-ジクロロベンゼンは粘性が高く ESD 法の溶媒に向いていないので、蒸発しやすく表面張力の小さいアセトンで希釈することによって、スプレーしやすくなった。この時の混合比はジクロロベンゼン : アセトン体積比で 1:1.5 である。最終的に溶液の濃度は 0.008 wt% とした。流量、時間、スプレー・基板間距離をそれぞれ 6 ml/h、2 時間、7 cm とした。雰囲気は窒素雰囲気である。雰囲気温度の変化による影響を観察するためにチャンバーの温度を変更するのみで、他の条件は上記の条件で一定とした。

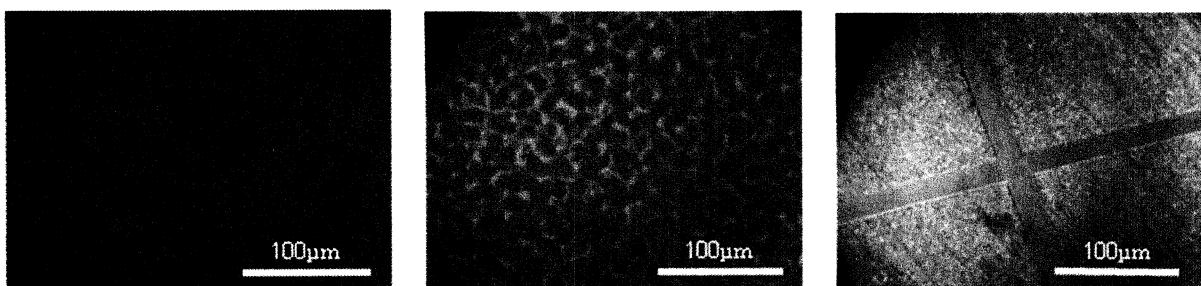


Fig.4 Optical micrographs of MEH-PPV surface fabricated at ambient temperatures of 20, 30 and 40 °C, respectively. (from left to right)

図4に示すように雰囲気温度はMEH-PPV膜の表面形態に大きな影響をもつ。20°Cにおいては、液滴は乾かないまま基板に入射しており、液滴の跡が重なっているように見える。30°Cの時にも液滴のまま到達しているが、20°Cに比べると小さくなっていることがわかる。一方、40°Cになると、液滴の跡は見えなくなり、光学顕微鏡では観察できない微細な液滴もしくは乾燥した状態で到達していることが分かる。溶媒を蒸発を制御するためには雰囲気温度の調整は重要であると結論付けることができる。

雰囲気温度の影響は液滴のサイズに対し相乗的な変化をもたらすと考えられる。つまり、雰囲気温度が高いということは、液滴の蒸発を促し、液滴サイズを小さくするスピードを加速することになる。液滴サイズが小さくなると、さらに雰囲気温度の影響が顕著になり、さらに、液滴のサイズを小さくするスピードを加速する。このように液滴サイズを小さくするスピードが指数関数的に上がり、液滴の蒸発を促していると考えることができる。さらに、溶媒の蒸発は液滴の分裂を促す効果もある。溶媒が蒸発することによって液滴のサイズが小さくなり、液滴内のクーロン力が高まり、分裂を促すと考えられる。この液滴サイズを小さくするスピードの加速と分裂の速度の加速により、雰囲気温度は大きな影響を持つことができる。

4.2 有機ELデバイスの作製

前記ドライプロセスで作製した薄膜を用いて有機ELデバイスの作製を行った。図5に作製した薄膜の構造を示す。この構造は予め一般的なスピンドル法を用いて作成し、発光が確認されている構造である。MEH-PPVはオレンジ色に発光する材料であり、今回ESD法を用いてドライプロセスを実現した材料である。発光効率を上げるために、PEDOT-PSSをホール注入層として積層させている。PEDOT-PSSはITO電極とバンドが近く、障壁を低くしホールを注入しやすくなる。さらに、ITO電極表面は微細な凹凸が多く、発光層をその膜の上に直接製膜すると、凹凸によって発光効率が下がってしまうため、この凹凸を吸収するバッファー層の役割も持っている。今回はPEDOT-PSS薄膜をスピンドル法で作製し、ESD法を用いてMEH-PPV薄膜を作製し、ESD法で作製した薄膜が有機EL薄膜として使用可能かを調べるために実験を行った。

MEH-PPVのエレクトロスプレー条件を以下に示す。溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用い、0.02 wt%の溶液にアセトンでジクロロベンゼン：アセトン体積比1:1.5となるように希釀をし、0.008 wt%の溶液を作製した。その溶液を印加電圧：4.05kV、流量：6 ml/h、時間：2時間、距離：7 cm、雰囲気：40°C窒素雰囲気でスプレーを行った。

以上の条件で作製したMEH-PPV膜を用いて有機ELデバイスを作製した。以下に、MEH-PPV膜の様子と作製したデバイスの写真を示す。(図6,7)



Fig.5 Structure of OLED

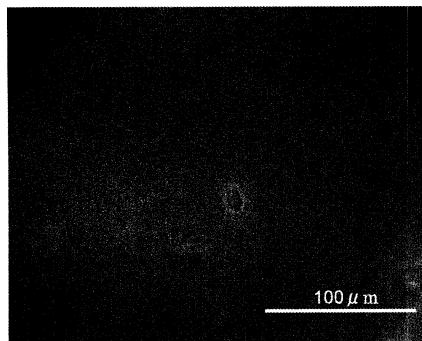


Fig.6 Micrograph of MEH-PPV thin film

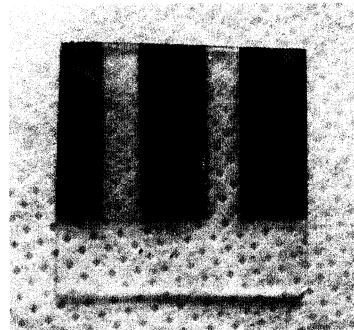


Fig.7 Photograph of the fabricated device.

これらの写真から、MEH-PPV 薄膜には、液滴の跡もなく、きれいに製膜されていることが分かる。またデバイスの写真についても、アルミニウム蒸着面は鏡面になっており、きれいに製膜できていることが見られる。以下に、このデバイスの発光実験の結果を示す。



Fig.8 Photograph of the OLED during light emission

このように従来法と変わらず発光した。図 9 に、このデバイスの発光スペクトルと現在報告されている MEH-PPV の発光スペクトルを以下に示す。

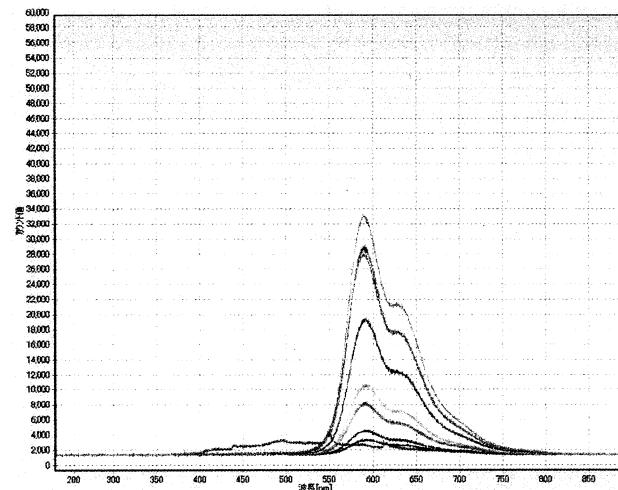


Fig.9 Emission spectrum of OLED

得られたスペクトルは一般に報告されているものと同様であり、本 ESD 製造プロセスにおいて MEH-PPV の変性等は起こっていないことが確認できた。

4.3 高分子膜表面の粗さについて

ESD にて作製したデバイスすべてが発光するわけではない。ときに PPV 膜の凹凸や平坦性が発光するかどうかの鍵を握っていると思われる。そこで、レーザー顕微鏡（プロファイラー）を用いて表面の凹凸を評価した。図 10 a にスピンドルによる MEH-PPV 膜、b~d に濃度の異なる溶液を用いた ESD による膜の表面凹凸プロファイルを示す。スピンドルによる測定は非常に凹凸が少ない。ESD では MEH-PPV 濃度が高くなるにつれて粗くなっていくことが分かる。表 1 にそれぞれの最大粗さと平均粗さをまとめた。最大粗さを比べると、スピンドルによる測定が一番小さく、40 nm となっており、次に、ESD 0.01 wt% が 55 nm となっている。これはスピンドルによる測定とほとんど変わらない。次に、0.02wt% の試料では 90 nm、0.04wt% になると、300 nm 程度の穴のようなものができてしまっている。平均粗さについても同様の傾向が見られた。このことからも、荒い薄膜となると蒸着がきれいにできなく、発光しないことが分かる。発光するかどうかについては、やはり

粗さが小さい膜は強く発光する傾向にあり、図 10d のような粗さでは発光しなかった。このことから、ESD による成膜では溶液濃度は低くすれば平坦性が増し、発光しやすくなることが分かつた。

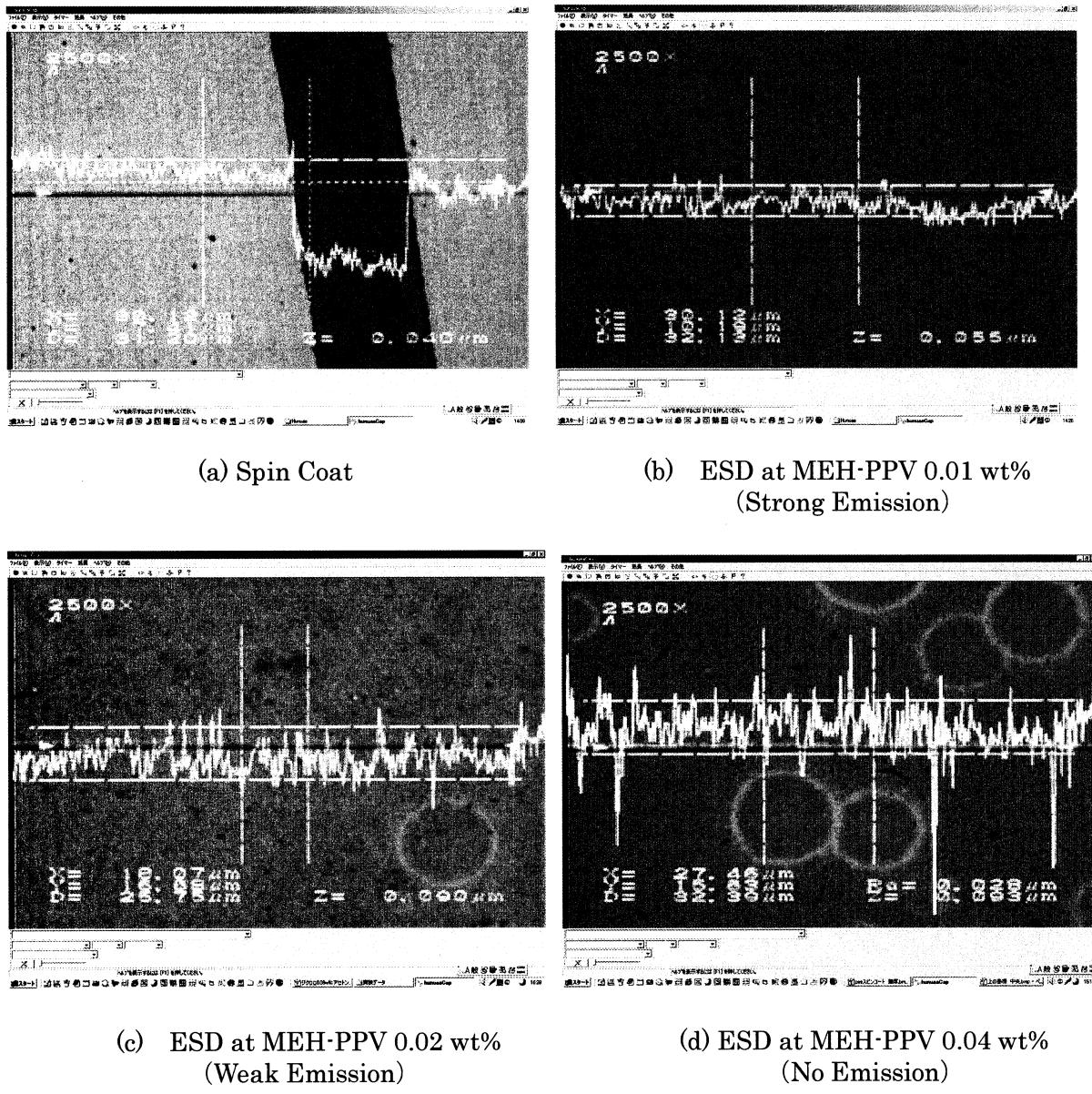


Fig.10 Surface profiles of MEH-PPV films.

Table1 Surface roughness

	(a) Spin Coat	(b) ESD 0.01 wt%	(c) ESD 0.02wt%	(d) ESD 0.04wt%
Max	40	55	90	300
Mean	10	12	21	28

5. 結論

ESD 法によって作製した OLED を発光させることに成功した。これはわずかの時間差で世界で 2 例目となってしまった。しなしながら、インクジェット法やスピンドルコート法にはないドライ

プロセスという特徴を維持したまま、高分子系材料の OLED 作製に成功したことの意義は大きく、長らく実用化されていない高分子材料のエレクトロニクスへの応用に一歩、二歩と近づいたといえる。

2. 2 各種生分解性樹脂へのイオンビームミキシング法等による 薄膜付与による機能化

Multi-Functionalization of Biodegradable Resin by Formation of Nano Thin Film Consisting of Amorphous Carbon with Ion Beam

矢ヶ崎 隆義・鷹野 一朗^{*1}・佐藤 年男^{*2}

工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科

^{*1}工学院大学 工学部 電気システム工学科

^{*2}株式会社共立 システム設計本部

Takayoshi Yagasaki, Ichiro Takano^{*1} and Toshio Sato^{*2}

Department of Environmental and Energy Chemistry, Kogakuin University

^{*1}Department of Electrical Engineering, Kogakuin University

^{*2}Headquarters of System Design, Kyouritsu Industry Co.

For a product made in environmental burden reduction material, authors tried to give amorphous carbon nano thin film to surfaces of various biodegradability plastic by film forming method used ion beam. In this study, we performed amorphous carbon nano film formation by film forming methods, the formation of the sedimentary film by the ion beam assist method. Through functional tests of the various biodegradability plastic plate which stuck in amorphous carbon nano film, it became clear thin film formation by the ion beam assist method was possible, and to have effective electric resistance value. Furthermore, it became clear that optimum conditions of amorphous carbon nano film formation were different by number of carbon of hydrocarbon gases.

Keywords: Ion Beam, Biodegradable Polymeric Resins, Nano Thin Films, Amorphous Carbon

1. 緒言 近年、各種廃棄物の最終処分に関する問題が取り上げられる中、電気・電子用基板の廃棄物を終末処理するに際して、環境負荷軽減の立場から、基板材料に用いられている汎用プラスチックの代替として二酸化炭素や水などの低分子化合物に完全分解され得る生分解性プラスチックス材料の適用が注目されている。しかしながら、汎用プラスチックスに比して生分解性プラスチックスの耐熱性は低く、また製造コストが高いという弱点があり、適用分野が限定されているという現状もある。そこで報告者らは、生分解性プラスチック表面へのイオンビームを用いた各種金属薄膜の付与を試み、機能化を図ることによって適用範囲の拡大を目指してきた。その結果、水冷プロセスを組み込んだイオンビームミキシング法を用いることにより、生分解性プラスチックの表面に密着性の良い安定な金属薄膜を付与する技術を既に獲得するに至った。

一方、薄膜を付与したプラスチックス製電気・電子用基板の更なる環境負荷軽減を求める場合、基板材料に生分解性プラスチックスを採用することに加え、薄膜材料の検討が必要不可欠と考えられることから炭素を選択した。この炭素薄膜の形成には、比較的簡便なイオンビーム表面改質（イオン注入）法による炭化改質層の形成と、イオンビームアシスト法による炭素の堆積薄膜の形成とが考え得る。イオンビームアシスト法による薄膜形成の場合、グラファイトなどの固体を薄膜の原料とする手法と炭化水素気体を薄膜の原料とする場合とに大別される。前者の手法では炭素を主とするネットワーク構造中にほとんど水素を含まないアモルファス炭素薄膜が得られ、後者のそれによれば水素を含

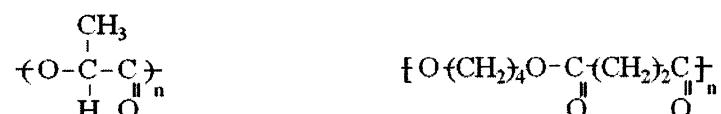
むアモルファス炭素ナノ薄膜が得られるとされている。因みに、薄膜中に含有される水素量は薄膜の物性（硬度、耐摩耗特性など）に大きな影響を及ぼし、さらに製膜時の印加電圧やガス流量などの製膜条件がアモルファス炭素の結合軌道に影響を与え構造を変化させ得ることが明らかとなっている。すなわち、炭素薄膜の構造の制御が可能となれば、物性や機能性を選択的に発現し得る可能性を有していることになる。しかしながら、生分解性プラスチックスへのこれら炭素改質膜及び薄膜の付与に関する系統的な研究は未だほとんど為されてはいない現状にある。

これらの観点から、本研究では環境負荷低減型の電気・電子用基板の創製および生分解性プラスチック材料の適用範囲の拡大を図ることを目的に、研究の前半ではイオンビーム表面改質法による炭化改質層の形成とイオンビームアシスト法によるアモルファス炭素の堆積薄膜の形成を試み、両者の製膜結果を比較した。この結果より、研究の後半では主として各種炭化水素気体を薄膜原料としたイオンビームアシスト法による生分解性プラスチック表面への特定の結晶構造を持たないアモルファス構造を有する炭素のナノ堆積薄膜の形成を試みることを通じ、アモルファス炭素ナノ堆積薄膜の形成条件の精査及び得られた薄膜の構造と物性とを評価した。

2. 基板材料、薄膜材料及び実験方法

2. 1 基板材料及び薄膜材料 薄膜付与する基板材料には、汎用プラスチック材料と同程度の物性を有する植物由来の生分解性プラスチックであるポリ乳酸 LACEA (H-100J : 三井化学㈱) 及び比較材として石油由来の軟質系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 BIONOLLE (#1000 : 昭和高分子㈱) とを選定した。前者は、ガラス転移点が50°C、融点が約170°Cであり透明性の優れた硬質の熱可塑性プラスチックスである。後者は、ガラス転移温度が -32°C、融点が約110°Cの軟質の熱可塑性プラスチックである。Fig.1にこれらの構造を示す。これらの供試材料を10mm×10mm×3mmの形状寸法に機械加工した後、表面粗度が一定となるようにバフ研磨を施した上で基板として用いた。

イオンビームアシスト法での薄膜材料とする炭化水素ガスには、トルエン、ナフタレン、ドデカンの3種類を用いた。トルエンガスについては金属基板上でのアモルファス炭素膜の形成が既に確認されており、一般的なメタンやエチレンガスより炭素数が大きいために短時間での製膜に適すると考え



(a) PLLA:Poly-L-lactic acid (b) PBS:Poly-butylene succinate

Fig. 1 Molecule chain of biodegradable resins.

られる。ナフタレンは、アモルファス炭素薄膜の構造に影響を与えると考えられる π 電子をトルエンよりも多く含む構造であるために、ナフタレンガスより得られるアモルファス炭素薄膜の構造はトルエンガスより得られるそれより sp^2 の割合がリッチになると想定される。さらに、ドデカンは直鎖構造をしており炭素数が多くまた水素を多く含む構造であることから、短い製膜時間でトルエンと同程度以上の膜厚が得られ、且つ構造中に水素を多く含むためによりアモルファスな構造となるものと考

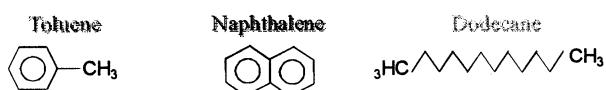


Fig. 2 Structures of source gas.

えられることから選定した。薄膜原料ガスとして選択した炭化水素ガスの構造 Fig.2 に示す。

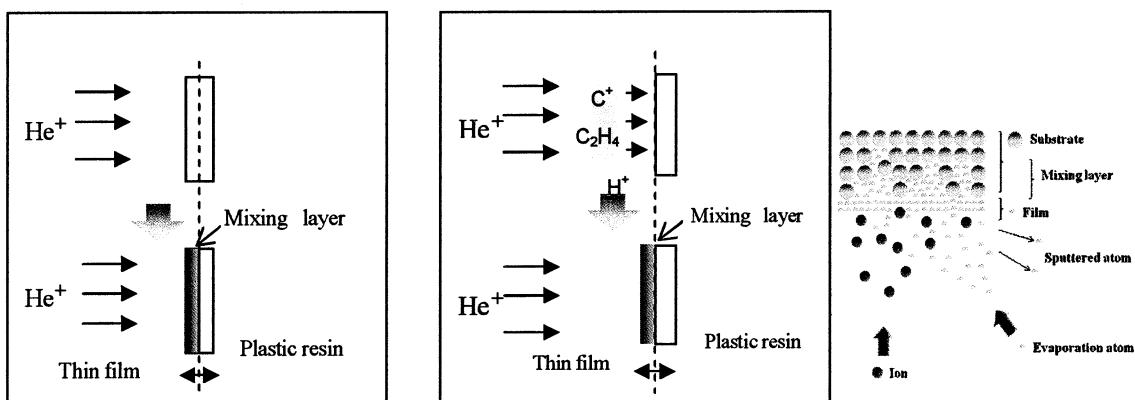
2. 2 製膜方法及び製膜条件、解析・評価方法 薄膜の付与には大電流イオン注入装置（日立製作所：HIIB-200-B）を用い、研究の前半ではイオンビーム表面改質法とイオンビームアシスト法により Table 1 に示す条件にて生分解性プラスチック基板上に表面改質層あるいは堆積薄膜を形成、試験片とした。イオンビームアシスト法での原料ガスにはトルエンガスを用いた。また、研究の後半では及びドイオノビームアシスト法にてトルエン、ナフタレン、ドデカンガスを原料として Table 2 の条

Table 1 Thin film formation conditions

	Ion beam assist	Ion beam modification
Ion species	He^+	He^+
Pressure (Torr)	6.0×10^{-5}	6.0×10^{-45}
Toluene gas pressure (Torr)	2.0×10^{-4}	—
Accelerating voltage (kV)	1	1
Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	20 or 40	20 or 40
Irradiation time (s)	0 ~ 7200	0 ~ 7200

Table 2 Formed conditions of amorphous carbon nano films with ion beam assist method

Source gas	Toluene C_7H_8	Naphthalene C_{10}H_8	Dodecane $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
Ion species	He^+	He^+	He^+
Base pressure (Torr.)	6.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}
Gas pressure (Torr.)	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
Accelerative voltage (keV)	1	1	1
Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	40	40	40
Deposition time (s)	3600	3600	3600



(a) Ion beam modification method

(b) Ion beam assist method

Fig. 3 General idea of thin film forming method

件にて薄膜を形成した。尚、いずれの場合も、生分解性プラスチックス基板に与える熱影響を軽減するために、製膜時に基板ホルダーの水冷処理を施した。Fig.3 にイオンビーム改質法及びイオンビームアシスト法による薄膜形成の概念を示す。付与薄膜の膜厚は STEM および FIB 加工の後、断面を観察することにより求めた。薄膜の密着性は、連続加重式表面性状分析測定機によるスクラッチ試験によ

り評価した。基板上に形成したアモルファス炭素ナノ薄膜の表面形態は光学顕微鏡、レーザー顕微鏡及び電子顕微鏡を用いて観察した。薄膜の構造解析は、レーザラマン分光装置（日本分光社製：NRS-2100）により実施した。さらに、薄膜の表面抵抗率は、極超絶縁計（東亜 DKK 社製：SM-8001、SM-8210）を用い二重リング電極法にて測定した。

薄膜を付与した生分解性樹脂の分解挙動を評価するために、生体内環境を模擬したリン酸バッファ溶液（濃度；0.05M/L、PH：7.0、温度；37°C）中に完全浸漬する状態にて加水分解試験を実施した。環境浸漬時間の経過に伴う薄膜及び生分解性プラスチック部分の分解損傷の把握には、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光社製：FT-IR 620）、レーザラマン分光分析装置、熱重量分析装置（理学社製：TG-DTA Thermoplus 等を用いた。

3. 実験結果及び考察

3. 1 イオンビーム表面改質法による表面改質層及びイオンビームアシスト法による堆積薄膜の形成と評価 表面改質層及び堆積薄膜のポリ乳酸基板への形成を試みた後、その部位の微細構造を把握するためラマン分光分析を実施した。いずれについても、ビーム照射前には確認されなかったアモルファス炭素に特有の二つのピーク、すなわちグラファイト結晶構造の存在を示す 1580cm^{-1} 付近の G ピークと歪んだ sp^2 構造を示す 1360cm^{-1} 付近の D ピークの存在が確認されたことから、改質層及び薄膜の主体はアモルファス炭素であると判断した。さらにその存在は、照射時間の経過に伴いより明確になることが確認された。次に、表面電気抵抗率を測定した。その結果を Fig.4 に示す。同結果より、イオンビームアシスト法により形成した堆積薄膜の表面電気抵抗率値は、製膜時間が 800 秒を越えた時点ではほぼ一定値をとることが明らかとなった。因みに、イオンビーム表面改質法により形成した表面改質層の表面電気抵抗率は、照射時間すなわちイオン注入量の増加に伴いさらに低下して一定値を示すことが確認された。他方、堆積薄膜形成に用いる電流密度を変化させた場合、すなわちイオン注入量を変化させた場合であっても同様の結果が得られることから、イオン注入量は堆積薄膜の表面電気抵抗率の変化に寄与していないことが確認された。いずれの薄膜についても、最終的には半良導体領域($10^4\sim 10^{12}\Omega$)に相当する表面電気抵抗率値を有することが確認された。

尚、基板の違いによる構造及び表面電気抵抗率について差異は生じなかった。また、堆積膜の形態に比して表面改質層のそれはいずれの基板であっても粗く不安定であった。

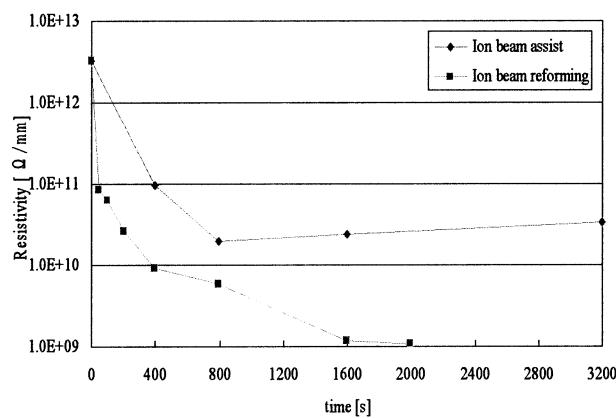


Figure 4 Results of measured surface resistivity of thin films ($20\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

3. 2 イオンビームアシスト法により異なる炭化水素ガスを原料として成形した薄膜の形態観察及び膜厚の測定 前節の結果より、比較的安定な薄膜が得られるイオンビームアシスト法を用いて、異なる炭化水素ガスを原料とした堆積薄膜の形成を試み、得られた各薄膜の表面を光学顕微鏡と電子

顕微鏡とを用いて形状及び形態等を観察した。いずれの薄膜も表面の色は褐色であり、特にナフタレンは濃い褐色であった。また、トルエンを原料とした薄膜が平滑で均質であるのに比して、ナフタレンのそれは厚く積層し表面粗さが目立っていた。また、ドデカンによる薄膜の表面にはマイクロオーダーの微粒子が付着しているのが観察され、基板表面にはイオンビームのスパッタリングやミキシングの影響によるものと考えられる形態変化が確認された。尚、これらの表面構造の変化は、BIONOLLE 基板に比して LACEA 基板で顕著であった。また、各堆積薄膜の膜厚を測定した結果、トルエンガスを原料とする堆積薄膜についてはおよそ 200nm、ナフタレンのそれは 500nm であった。また、ドデカンによる薄膜については、その存在が確認できなかった。

3. 3 薄膜の構造解析 異なる製膜条件で形成したアモルファス炭素の堆積薄膜の構造を解析するため、薄膜に対してラマン分光分析測定を実施した。測定により得られたラマンスペクトル測定結果を Fig.5 に例示する。この結果より、トルエン、ナフタレンを用いた堆積製膜操作では、いずれの生分解性プラスチック基板であっても、アモルファス炭素の特徴である G ピーク (1590cm^{-1} 付近のグラファイトの sp^2 結晶構造成分) 及び D ピーク (1360cm^{-1} 付近の歪んだ sp^2 結合由来) の存在が確認された。この事から、この製膜条件により生分解性プラスチック材料表面にアモルファス炭素薄膜の形成が可能となることが明らかとなった。また、トルエンとナフタレンのガスの種類による薄膜の顕著な構造の差異は認められなかった。

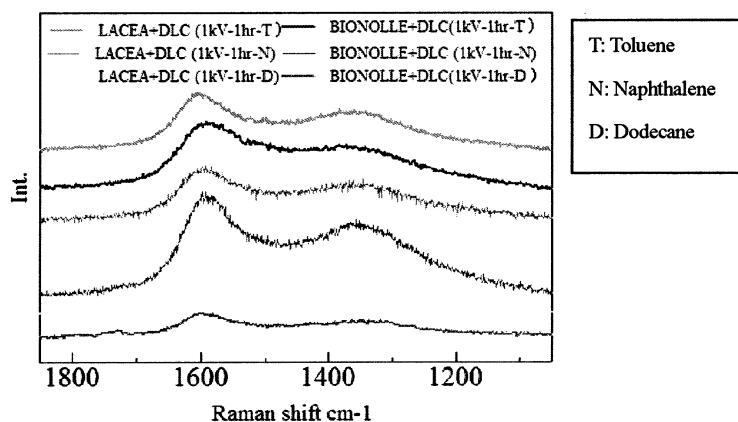


Fig.5 Raman spectrum of amorphous carbon thin film formed in different conditions.

他方、ドデカンガスを原料として製膜を実施したものについては、アモルファス炭素薄膜の存在を示す明確なピークは得られず、薄膜は形成されていないものと判断した。薄膜形成がなかった理由として、前者 2 種のガス種と比較した場合、ドデカンは直鎖の sp^3 結合成分を主とした安定な構造であることから立体的な障害が大きいため基板への吸着が起こりにくく、また分解されにくいためと考え得る。また、薄膜として成長する過程にて基板に吸着したドデカンがアモルファス炭素の構造に変化する前にイオンビームによるスパッタリングを受けてしまい、膜成長が律速されることも考えられる。ドデカンガスを用いた製膜条件については更なる精査が必要である。

3. 4 薄膜の密着性および薄膜の電気伝導性の測定 イオンビームアシスト法により種々の炭化水素ガスを原料として堆積成形したアモルファス炭素薄膜の表面抵抗率を測定した。その結果を Fig.6 に示す。表面観察と膜厚測定とによりアモルファス炭素ナノ薄膜の形成が確認されたトルエン及びナフタレンガスによる薄膜の表面抵抗率は、いずれも形成されたアモルファス炭素薄膜が導電性に寄与し半導体域に相当する値を有することが確認された。また、トルエンよりナフタレンガスを用いて成形したアモルファス炭素薄膜の抵抗値が低くなる理由は、ラマン分光分析の結果より両者の構造が等しいと考えるのならば、膜厚の影響と考え得る。また、アモルファス炭素の明確な形成が認められな

かつたドデカンガスでの製膜結果についても、バージン材と比較すると表面抵抗値が若干低下していることがされた。これは、製膜の際に、イオンビーム照射により生分解性プラスチック基板の表面が部分的に改質され炭素化した結果であると考え得るが、今後の更なる精査が必要である。

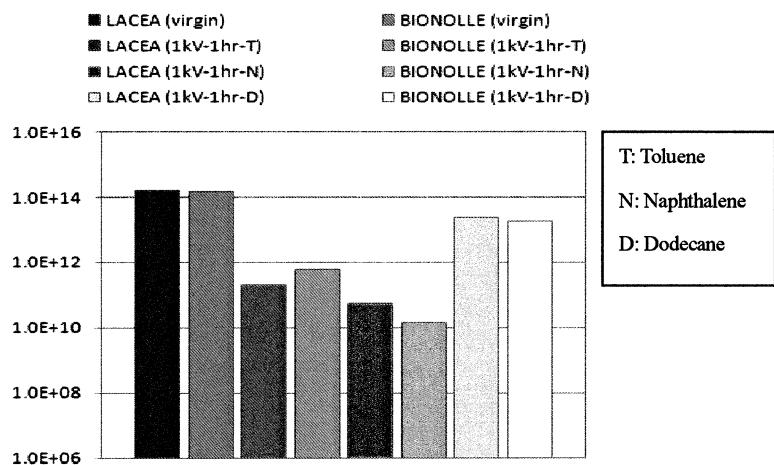


Fig.6 Surface resistance value of amorphous carbon thin film formed in different conditions.

4. 結 言 環境負荷低減型の電気・電子用基板の創製および生分解性プラスチック材料の適用範囲の拡大を図るために、各種炭化水素ガスを薄膜原料としてイオンビームアシスト法により生分解性プラスチック表面にアモルファスナノ薄膜の堆積形成を試みることを通して、薄膜の形成条件の精査および得られたアモルファス炭素ナノ薄膜の構造と物性との関係を評価することを試みた。

その結果、イオンビームアシスト法にて異なる炭化水素ガスを薄膜原料とするアモルファス炭素薄膜の創製が可能であり、有効な電気抵抗値を有する薄膜が得られること等が明らかとなった。他方、薄膜形成の最適条件が炭化水素ガスの種類により異なることが明らかとなった。さらに、原料とする炭化水素ガスの炭素数が大きい程、厚い薄膜が得られること等が明確となった。

今後、更なる構造解析を試み構造と物性との関係を明確にしていくことにより、実用的なアモルファス炭素ナノ薄膜付与生分解性プラスチック材料の創製が可能となるものと考えられる。

参考文献

- (1) 矢ヶ崎隆義、木村雄二、材料、47、328-333 (1996).
- (2) 矢ヶ崎隆義、木村雄二、材料、47、84-89 (1998).
- (3) 山田香織、矢ヶ崎隆義、木村雄二、鷹野一朗、材料、54、79-84 (2005).
- (4) 大島和巳、矢ヶ崎隆義、木村雄二、鷹野一朗、材料の科学と工学、43、4、180-186 (2006).
- (5) Takayoshi YAGASAKI, Material Stage、6、8、18-23 (2006).
- (6) Takayoshi YAGASAKI, Yuji KIMURA and Takashi SHIMODA, Journal of the Materials Science Society of Japan、45、31,106-113 (2008).
- (7) 金子睦、矢ヶ崎隆義、鷹野一朗、木村雄二、下田高志、化学工学会第73回年会・研究発表講演集、319 (2008).
- (8) 矢ヶ崎隆義、木村雄二、鷹野一朗、片平理子、工学院大学・総合研究所年報、15、211-215 (2008).
- (9) 角田貴洋、矢ヶ崎隆義、日本材料科学会・第21年度学術講演大会講演予稿集、21、75-76 (2009).
- (10) 矢ヶ崎隆義、木村雄二、片平理子、下田高志、工学院大学・総合研究所年報、16、177-181 (2009).
- (11) 角田貴洋、矢ヶ崎隆義、新材料工学研究会・第25回研究発表講演会論文集、25、25-26 (2009).

2. 3 イオンビーム照射によるナノレベルでの表面モルフォロジー制御 Formation of Surface Nano-morphology Controlled by Ion Beam Irradiation

鷹野一朗・佐々木道子*
工学院大学工学部電気システム工学科
*理化学研究所

Ichiro Takano and Michiko Sasaki*
Department of Electrical Engineering, Kogakuin University
*RIKEN

The surface properties can be changed by controlling with nano-level even the surface on the material consisting of the single element. For example the leaves of some kinds have the roughness of nano-level. The roughness plays the role of repelling water. It's possible to produce the excellent properties such as the water repellent to the material surface by artificial fabrication. In this study, PTFE of two kinds (N-PTFE and 3M-PTFE) were irradiated by ion beams of He, N₂ or Ar gas. The surface morphology of PTFEs was changed by the effects of sputtering and heating of ion beams. The surface morphology changed by the ion beams produced the high water repellent or hydrophilic property to each PTFE surface. On the repellent property of 3M-PTFE the super repellent surface with 150 degree in a contact angle was obtained.

Keywords: Ion beam, surface morphology, PTFE

1. 緒言

イオンビームを材料に照射するとスパッタリング現象により表面モルフォロジー(形態)が原子レベルで変化する。表面モルフォロジーは照射イオン種とエネルギー、電流密度、さらに材料の種類(金属、化合物、高分子等)によって変化が異なる。表面モルフォロジーをナノレベルで制御することが、親水性や撥水性、表面コーティング膜(特に電子部品を対象としためつき膜等)の密着性や表面反応(光触媒効果等)の向上に大きな影響を及ぼすと考えられている。特に高分子材料では、表面モルフォロジーによって特性が大きく変化することが知られている。高分子材料に対する表面処理については多くの研究がなされ、その手法も紫外線、レーザー、プラズマの利用など多岐にわたる。高分子材料の場合、分子の結合エネルギーが弱いため、様々な方法で比較的容易に表面に変化を与えることができ、形態の変化だけではなく発生した官能基などが表面特性に影響を与えることになる。特に、エネルギー粒子を用いたプラズマ法では、Arなどの不活性ガスプラズマ中で高分子材料を処理することで接着性を向上させ、さらにフリーラジカルを誘引することで-OHなどを含んだ表面を形成するなど、ぬれ性の改善に用いられている。また、不活性ガス以外のNH₂、O₂、N₂などのプラズマによつても、様々な官能基が作られることが知られている¹⁾。

一方、プラズマを用いた場合そのエネルギー分布は一様ではないため、高分子表面に与えるエネルギーの詳細な調査をする場合には問題が残る。そこで、イオンビームなどの一様なエネルギーをもつ粒子を使用すれば、高分子表面に与えるエネルギーと電流密度制御を精密に行うことができる。イオン照射は周知のように半導体製造においてなくてはならない技術として発展してきている。イオン照射の特長は、多種の元素の中から任意のイオンを選択して材料に照射でき、またイオンの加速エネルギーや照射量を任意に設定できることから制御性に優れている点である²⁾。本研究では、イオンのエネルギーにばらつきのあるプラズマを用いるのではなく、一様のエネルギーを持つイオンビームを利用することで、精密に表面形態の制御を行う。

本報で対象とするPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の用途はあらゆる産業分野に広がっており、耐熱性、耐寒性、耐薬品性、耐候性、難燃性、電気特性、低摩擦特性など様々な特性を有する。その用途は、化学、電気・電子、機械、建設、食品などの各分野はもちろん、近年は環境・安全性、高機能性ニーズに応えて半導体、自動車、OA機器、レジャー用品に至るまで拡大しており、今後ますますそれらの伸びが期待されている。このような素材の表面をさらに加工し、より高度な材料として使用することが、更なる高機能材料の開発へつながる。

本報では特に高分子材料としてPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を用い、表面形態の変化とPTFEにおいて重要な特性とされている摩擦係数及び水の接触角について評価した。PTFEを対象としたイオン照射の研究は井上ら³⁾が報告しているように、様々なエネルギーと照射電流でAr⁺イオンを照射した場合、

その表面形態は大きく変化し撥水性に強く影響するがそのメカニズムは明らかになっていない。さらに、鈴木らは生体への使用が認可された ePTFE(expanded polytetra-fluoroethylene, ゴアテックス社:人工硬膜 DM-03100)に対して細胞接着性を試みる研究を行っている⁴⁾⁵⁾。He⁺やNe⁺イオンを様々な条件で照射した結果、エネルギー150keVのNe⁺イオンを電流0.2μA/cm²以下で照射すると細胞の付着性を付与できることを明らかにしており、実用化のための研究が期待されている。

本研究では、窒素、アルゴン、ヘリウムの各イオンビームを PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)に照射し、その特性について調査した。PTFEに対するイオン照射により、表面形態に大きな変化が得られたため、基板温度などを計算により求めたところ表面形態との関連性が良い一致を示しており、温度を実測して詳細なメカニズムを検討することができた。さらに、イオン種についても違いが現れたため、スパッタリング等の影響とともに熱的影響が大きく関与していることが予想されている。⁶⁾⁷⁾試料として用いた PTFE(ニチアス(株))の物性は、溶解温度357°C、密度2.1g/cm³、比熱1.05kJ/(kg·K)、熱伝導率25.1W/(m·K)であったが、同じ PTFE であっても各メーカーにおいては微妙な違いが影響することが予想される。他社の PTFE (No.5490 住友スリーエム(株))を用い同様の実験を行った。ここでは、PTFEを区別するため N-PTFE(ニチヤス(株))と3M-PTFE(No.5490 住友スリーエム(株))とした。

2. 実験装置

イオン照射装置はイオン源、加速器、イオンビーム質量分離器などから構成されている。イオン源はイオン化方式の違いで高周波放電や低電圧アーク放電など幾つかの方式に分けられ、それらを基にフリーマン形やホローカソード形など多種多様のイオン源が開発されている⁹⁾。イオン源自体には通常 50kV 程度までの引き出し電極が含まれ、この電圧より高いエネルギーを得るためにには、加速器をビームラインに設置する必要がある。イオンビーム質量分離器は、磁界分離方式が多く用いられており、磁界の中にイオンを通過させローレンツ力により 30~90 度の角度で曲げることで目的のイオン種のみを分離する。この際には一部中性粒子も排除されることになり、ターゲットに打ち込まれるイオンは非常に高純度で、エネルギーも精密に制御される。以上のようなタイプに対し、質量分離器を用いないものを直進型(ビームを曲げるのに対して)として区別することができる。直進型の場合はイオンの質量分離をしないためイオンの純度は劣るが、装置はコンパクトになり、マルチアパーチャー(多孔)電極を備えたイオン源等を用いることで大口径のイオンビームが発生でき大面積処理が行える。従って、質量分離型は研究開発や金属イオンを用いる場合に、直進型は生産性を重視しかつイオンがアルゴンや窒素のような場合に用いられることが多い。本研究では、直進型のマルチアパーチャータイプの電極を持つ大電流イオン照射装置を用いる。大電流イオン照射装置ではイオンエネルギー1keVから20keVまで、電流密度は最大300μA/cm²が照射可能である。

3. 実験方法

PTFE を大電流イオン注入装置(日立製作所(株))内のサンプルホルダーに装着後、照射チャンバー内を 6×10^{-4} Pa まで排気し、He、N₂または Ar ガスを導入して 1×10^{-2} Pa とした。イオンエネルギーは 10keV、照射量電流密度は 40μA/cm² とし照射時間を変化した。また、イオンエネルギーと照射電流密度の関係から、表面形態の変化を観察した。摩擦試験は表面性試験機(新東科学(株))を用いて固定荷重 20gf とし、摺動幅 5mm の往復摩擦試験により相手材 SUJ2 球に対する摩擦係数を測定した。

水接触角試験は接触角計(協和界面科学(株))を用いて、蒸留水 1μl を滴下して水滴の接触角を測定した。接触角は、液滴の左右端点と頂点を結ぶ直線の固体表面に対する角度からθ/2 法で求めた。

4. 実験結果

4.1 N-PTFE への照射効果

Fig.1 には各イオンを照射した N-PTFE の SUJ2 球に対する摩擦係数を示す。摩擦係数は、700s 間摺動測定を行いその平均値とした。He⁺イオン照射後の N-PTFE の摩擦係数は急激に上昇し、照射時間 300s において最大となり、その後 600s 以降では初期値と同じ値で一定となった。Ar⁺と N₂⁺イオン照射では大きな違いは無く、照射後 N⁺イオンでは少し摩擦係数が高くなるが Ar⁺イオンでは摩擦係数はほぼ一定を保つ。600s 以降徐々に摩擦係数は上昇し始め約 0.3 で飽和した。He⁺と Ar⁺および N⁺イオンでこのような傾向が現れたのは、イオンの質量の違いによるものと考えられる。He の質量数は 2、N₂ は 28、Ar は 40 であり、N と Ar でも違いはあるが He に比べると質量数はかなり大きい。一般にイオン注入の場合、固体に与えるイオンの物理現象の大きなものとして侵入深さが挙げられる。軽いイオンは固体内部への侵入距離が長く、重いイオンは侵入距離が短くなり、これらの違いが摩擦係数に影響を与えていると考えられる。Fig.2 には摩擦係数と同様の条件で作製した試料に対する水の接触角変化を示す。PTFE は良く知られているように元々撥水性の高い材料である。一般に物体の表面では、物体の分子がもつ力によって

近接する水の分子を引き寄せようとする性質があるが、その度合はその表面の物理的・化学的構造によって異なる。双方の関係は水の凝集力と基材表面引力との関係で決まる。接触角 θ が 90° 以上の場合を撥水性、 110° から 150° の場合が高撥水性、 150° 以上の場合が超撥水性となる。ここでは、イオン照射した N-PTFE の撥水性がどのように変化するか測定した。Fig.2 の水接触角測定において、未照射 N-PTFE の接触角初期値は 100° で、この値から出発してイオン照射とともに接触角は照射時間約 300s まで上昇する。 N^+ と Ar^+ イオンは、摩擦係数の場合と同様に似たような特性を示すが、 He^+ イオンでは、変化が小さいものの、一度上昇し再び下降、再度上昇する傾向は各イオンに共通の特性であった。各イオンとも照射時間 900s で接触角 130° 周辺に収束した。Fig.1 と Fig.2 を比べると、両者に共通していることは、 He^+ イオン照射 300s、各イオン照射共通で 600s と 900s の試料付近で変化が生じているようである。後述する表面形態の影響であることが電子顕微鏡による表面観察から推測される。

Fig.3 には未照射 N-PTFE と He^+ イオン照射 900s での表面形態の変化を示す。未照射 N-PTFE は細かい傷は存在するもの大きな凹凸は存在しない。一方、900s の He^+ イオン照射の表面形態においては、針状の突起が多数成長していることがわかる。この針状の突起により N-PTFE 側の水に対する引力が減少し、撥水性が高まったものと考えられる。そこで、照射条件との関連性を検討するため Ar^+ イオン照射された N-PTFE 表面形態を電子顕微鏡により観察した結果を Fig.4 に示す。マトリックス状に並べられた写真において、縦方向のイオンエネルギーは $3, 5, 8, 10\text{keV}$ の順の変化を示している。横方向の並び順は照射電流密度を示しているが、照射のイオン数は $1 \times 10^{17}\text{ions/cm}^2$ で一定としているため、照射時間は $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 1600s, $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 320s, $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 160s となる。すなわち、照射イオン数は一定なので試料に投入される総エネルギーも一定である。一方、縦方向の並び順においてはイオンエネルギーがそのまま N-PTFE への投入エネルギーの違いとなる。図中の E の値は単位面積当たりのエネルギーとなり、 ΔT は N-PTFE の比熱から計算した温度上昇を示している。写真からわかるように、イオンエネ

ルギー $3\text{keV} \sim 8\text{keV}$ において、また照射電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2, 50\mu\text{A}/\text{cm}^2, 100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で大きな変化はなく、スパッタリングにより表面に細かい突起が形成されている。ところが 10keV になると表面形態は一変し、 8keV 以下とは異なる状況を示す。さらに、総エネルギーが同じである電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2, 50\mu\text{A}/\text{cm}^2, 100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合においても、異なった形態を示すようになりスパッタリング以外の要因が関連していることを予想させる。筆者らはこれがイオン照射による温度上昇によるものと考え、N-PTFE 表面の温度を計算によって求めた。イオンエネルギー 10keV では、 $\Delta T=363\text{K}$ となりこの温度は N-PTFE の溶解温度以

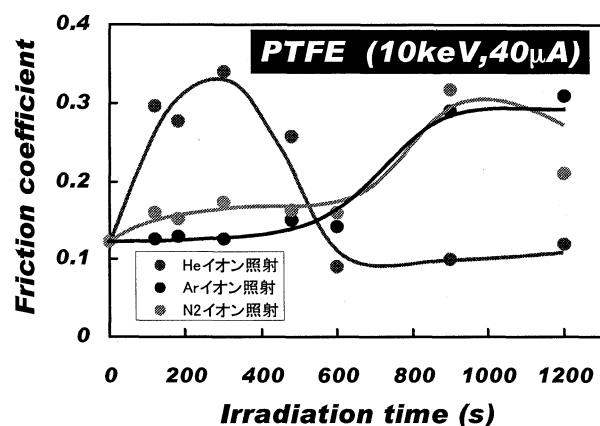


Fig.1 Friction coefficient of N-PTFE irradiated by He^+ , N_2^+ or Ar^+ ion beam

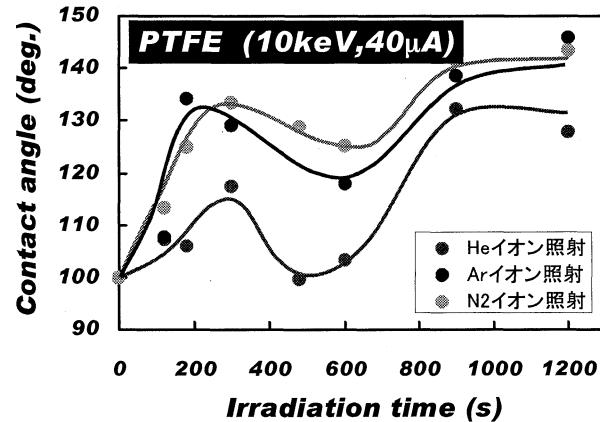


Fig.2 Contact angle of N-PTFE irradiated by He^+ , N_2^+ or Ar^+ ion beam

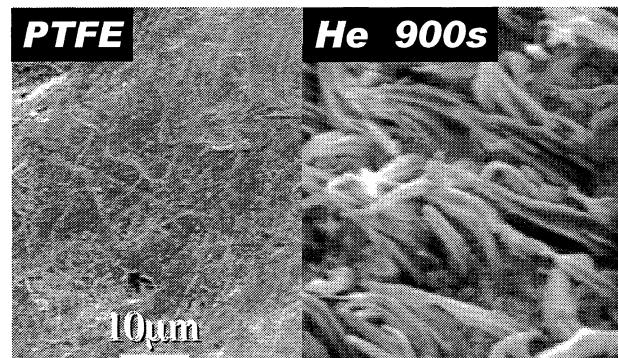


Fig.3 Surface morphologies of N-PTFE un-irradiated and irradiated by He^+ ion beam

上となっていることがわかる。すなわち、10keVではイオン照射による熱的な効果によりN-PTFEは溶融状態となり、そこにイオンが照射されていると考えられる。また、照射電流密度を変化した場合については、本来であれば温度による影響は考えにくいが、その表面形態は激しく変化している。ここでも、温度による影響が考えられるため、図中に示すように単位時間当たりのエネルギー、すなわち電力0.1W、0.5W、1.0W/cm²の影響を考えた。試料は水冷するサンプルホルダーに密着しており、イオン照射中のN-PTFEの表面と裏面での温度差は非常に高いことが予想される。ここでは、単純に試料の厚さに依存する表面と裏面の温度勾配を求めて比較した。照射電流密度10μA/cm²ではgradT=-40K、50μA/cm²ではgradT=-199K、100μA/cm²ではgradT=-398Kとなり、照射イオン個数が同じでも単位時間当たりにおけるエネルギーから見ると、表面の温度上昇は激しいものとなり、この違いが表面形態に影響していると考えられる。以上より、N-PTFE表面の突起形成メカニズムを推測すると、N-PTFEの溶解温度以下ではイオン照射によるスパッタリング効果で微細な突起が形成されるが、それ以上突起の形態に変化は生じない。N-PTFEの溶解温度以上に表面温度が上昇したとき、表面形態はスパッタリングと照射加熱の影響により、微小突起が合体し大きな突起となり針状部分が成長する。さらにエネルギーが増すと針状部分が合体し、大きな柱状の形態となることが推測される。

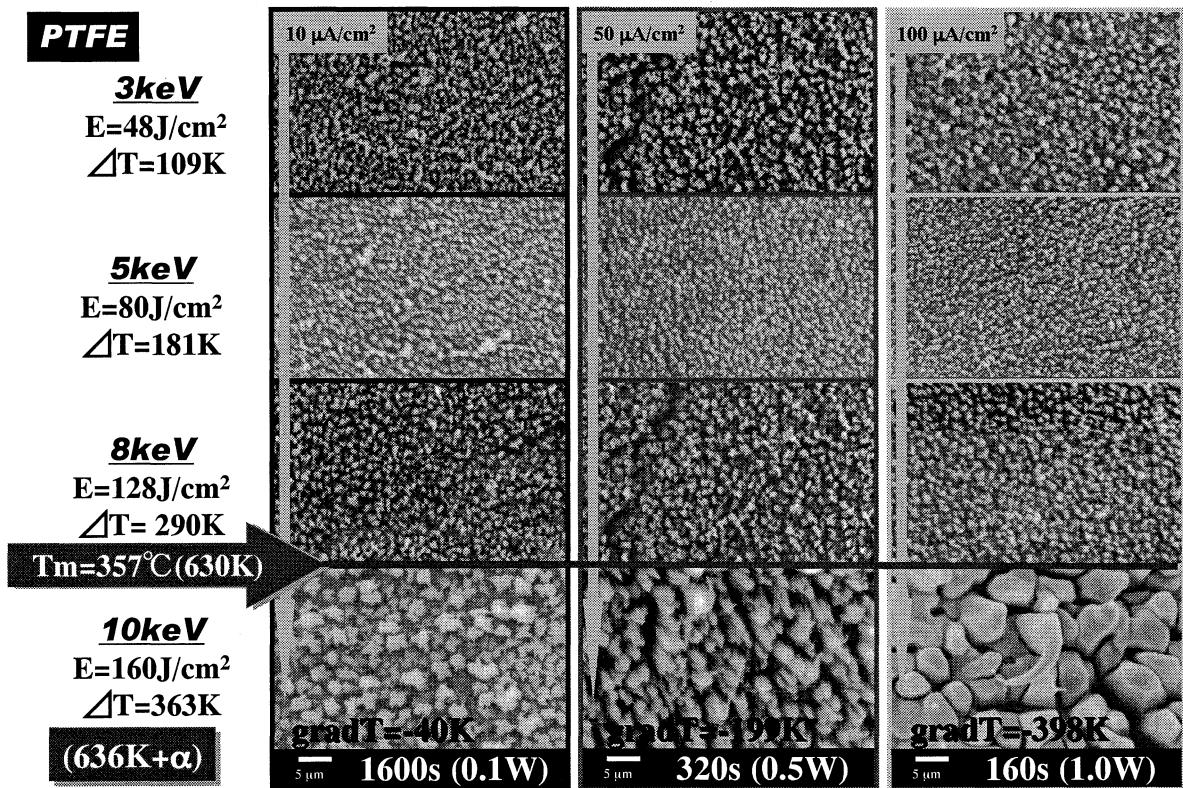


Fig.4 The surface morphology of N-PTFE irradiated by Ar⁺ ion beam (1×10^{17} ions/cm²)

4.2 3M-PTFE 照射結果

Fig.5には各イオンを照射した3M-PTFEのヌープ硬さを示す。表面形態が変化するため、ヌープ硬さの測定値は本質的な硬さではないが、ここでは比較評価として行った。いずれのイオン種においても照射時間20sまでは、大きな違いは現れなかったが、20s以上ではイオン種ごとに差が確認された。最も高い硬さを示したのがAr⁺イオン照射した試料で、以下He⁺イオンとN₂⁺イオンの順に硬さは低下した。未照射試料との関係をみると、硬さが上昇するAr⁺イオンに対して、N₂⁺イオンは硬さが未照射より低下する傾向がある。硬さは表面形態の影響を大きく受けるため、表面での凹凸が増すと、実質的に密度低下となり硬さは低下することになる。Fig.6には同様に各イオンにおけるSUJ2球に対する摩擦係数を示す。摩擦係数は、700s間往復摺動測定を行いその平均値とした。各イオンにおいて、摩擦係数は未照射よりも上昇することが共通しており、PTFEの特徴である低摩擦性はイオン照射によって損なわれることが分かつ

た。

Ar^+ イオン, He^+ イオンとともに照射時間が長くなると摩擦係数は上昇する傾向にある。一方, N_2^+ イオン照射の場合は 20s 付近から飽和状態となり, 0.15-0.2 の間で一定となつた。摩擦係数の値も、表面の凹凸に大きく影響するため変化したものと言える。イオン種による違いは、硬さの場合と同順となり、硬さが大きい試料である Ar^+ イオンは高い摩擦係数を示し、硬さが低い N_2^+ イオンの試料は低い摩擦係数を示した。

Fig.7 には各照射試料に対する水の接触角の変化を示す。良く知られているように PTFE は元々撥水性の高い材料である。一般に物体の表面では、物体の分子がもつ力によって近接する水の分子を引き寄せようとする性質があるが、その度合はその表面の物理的・化学的構造によって異なる。双方の関係は水の凝集力と基材表面引力との関係で決まるため、接触角 θ が 90° 以上の場合を撥水性, 110° から 150° の場合が高撥水性, 150° 以上の場合は超撥水性となる。ここでは、イオン照射した 3M-PTFE の撥水性がどのように変化するか測定した。Fig.3 の水接触角測定において、未照射 3M-PTFE の接触角初期値は 100° で、この値から出発して Ar^+ 及び N_2^+ イオン照射とともに接触角は照射時間約 10s で急激に上昇し、その後飽和状態となり 150° 付近で一定値を示す。未照射と Ar^+ イオン照射での水接触の写真は Fig.8 のようになる。一方、 He^+ イオンではまったく逆の変化が見られ、イオン照射時間とともに接触角 80° まで徐々に低下することがわかる。一般に、PTFE などのように表面に凹凸を形成した場合は、水と表面との接触面積が減少し接触角は高くなる傾向がある。ところが、 He^+ イオン照射の場合、Fig.8 の写真からもわかるように、接触角は低下する。このようなイオン種による明確な違いが表されたのは初めてであり注目に値する。

以上のような硬さ、摩擦係数、水接触角の変化が、表面形態とどの程度かかわっているかを電子顕微鏡により観察する。Fig.9 に示すように照射時間 60s における、各イオン照射後の表面写真を示す。未照射試料では写真のような突起物の個所は除き、ほぼ平面的な表面形態となっている。ところが Ar^+ イオン, N_2^+ イオン, He^+ イオン照射はどれも異なった表面形態に変化していることがわかる。従って、これまでの硬さや、摩擦係数、水接触角試験のイオン種ごとによる各値の違いは、表面形態の違いに起因することが予想される。 Ar^+ イオン照射では、細い針状のものが多数存在していることがわかる。 N_2^+ イオン照射では、 Ar^+ イオンに比べ凹凸が荒くなつておらず、凸部の塊は照射エネルギーにより溶融し結合した部分のようにも見える。このような形態は、N-PTFE でも観察されており、イオンエネルギーによる熱的な影響によるものと判断している。また、 He^+ イオン照射では、凹部が徐々に形成

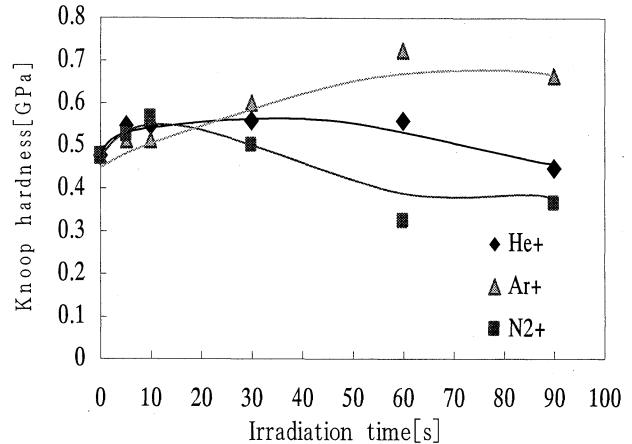


Fig.5 Knoop hardness of 3M-PTFE irradiated by He^+ , N_2^+ or Ar^+ ion beam

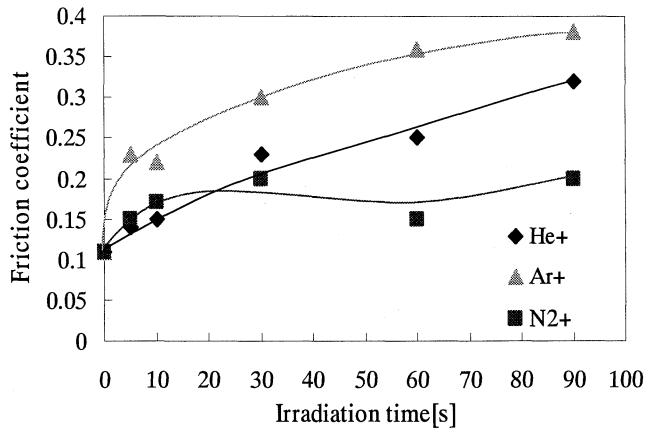


Fig.6 Friction coefficient of 3M-PTFE irradiated by He^+ , N_2^+ or Ar^+ ion beam

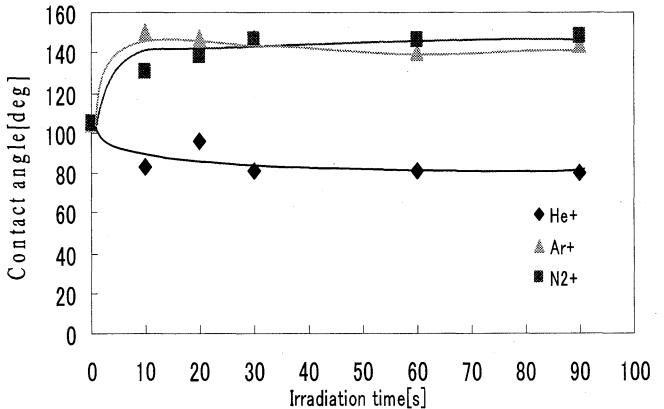


Fig.7 Contact angle of 3M-PTFE irradiated by He^+ , N_2^+ or Ar^+ ion beam

される段階のように見え、他の2種類とは全く異なる様相を示しており、これにより親水性が生じていると考えられるが、XPSによる化学状態の測定からは、表面での官能基の増加に由来することが推測される。また、各試料とも照射エネルギーは 24J/cm^2 が投入されている。一方、イオンが表面に及ぼす注入イオンの飛程は、 He^+ イオンが最も深く、次に N_2^+ イオン、 Ar^+ イオンの順に浅くなる。言いかえると、単位体積当たりの付与エネルギーは Ar^+ イオンが最も大きく、次に N_2^+ イオン、そして He^+ イオンの順となる。もし熱だけが変化の過程に関与するならば、 He^+ イオン、 N_2^+ イオンの表面形態のあとに Ar^+ イオンの状態が来ることになる。しかし、 He^+ イオンのような水接触角が低下する状態は他のイオンでは確認されておらず、 He^+ イオン特有の表面形態と考える方が正しい。従って、今回の実験では熱的影響の他にイオン種の影響も関与していることは明らかとなり、イオン種やエネルギーによって詳細な表面形態のコントロールが可能であることが確認された。

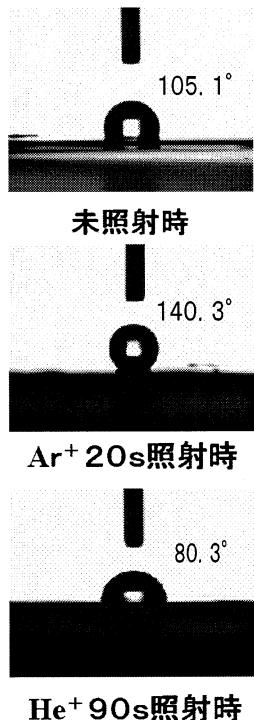


Fig.8 Photographs of contact angle measurement

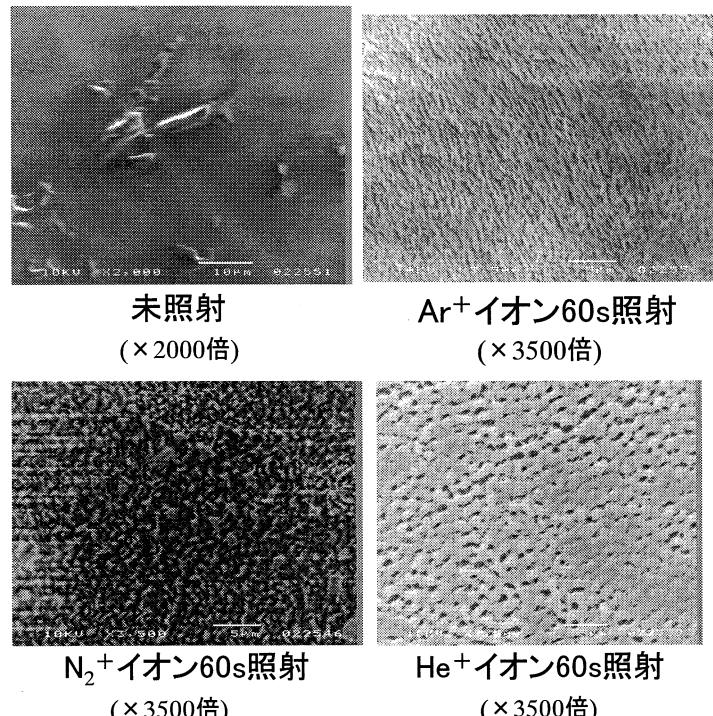


Fig.9 The surface morphology of 3M-PTFE irradiated by Ar^+ , N_2^+ or He^+ ion beam

5. 結言

PTFEに対するイオン照射により、表面形態に大きな変化が得られ、異なる製品でもほぼ同様の効果が得られた。表面形態変化のメカニズムにおいても、基板温度などを計算により求め、その変化を説明することができた。さらに、イオン種については安全性や扱い易さなどから不活性ガスや窒素、炭素などのイオンが使われるが多く、特に生体への応用を考えた場合、窒素などのガスイオンを用いることは生体への影響を小さく抑えることができ、安全性の面からは不活性ガスを使うことが良いと言える。本研究では、所期の目的をほぼ達成することができたため、今後は応用面での研究を行いたいと考えている。

参考文献

- 1) 笠義人編“高分子表面の基礎と応用”化学同人(1986)
- 2) 鷹野一朗, 表面技術, **52**, 12 (2001) 9
- 3) 井上陽一, 吉村保廣, 池田由紀子, 河野顕臣, 表面技術, **51** (2000) 512
- 4) 鈴木嘉昭, 村上 泰, 中尾愛子, 岩木正哉, 貝原 真, 神尾正巳, IONICS, **25** (1999) 47
- 5) 鈴木嘉昭, 岩木正哉, 貝原 真, 谷 論, 大橋元一郎, 神尾正巳, IONICS, **27** (1999) 3
- 6) 鷹野一朗, 他;“高分子材料へのイオンビーム照射による表面機能評価”日本真空協会・真空に関する連合講演会(2007.11)
- 7) 佐々木道子, 他;“低エネルギー Ar^+ イオン照射による PTFE の表面改質”表面技術協会・第 116 回講演大会(2007.9)

2. 4 ポーラス構造を持つ薄膜材料を用いた新規ナノデバイスの開発

Fabrication of novel nano-devices based on thin solid films with porous structure

小野幸子, 阿相英孝, 安川雪子*

工学院大学工学部応用化学科

*工学院大学総合研究所

Sachiko ONO, Hidetaka ASOH and Yukiko YASUKAWA*

Department of Applied Chemistry, Kogakuin University

* Res. Inst. Sci. Tchnol., Kogakuin University

Nanostructured materials not only have potential technological applications in various fields but are also of fundamental interest in that the properties and functions of a material can change with the transition between the bulk and atomic/molecular scales. We have studied mainly on four themes for the fabrication of several types of nanomaterial based on the principles of electrochemistry:

- (1) Control of structure of porous oxide films formed on various valve metals by anodizing,
- (2) Dielectric properties of barrier-type anodic oxide films,
- (3) Nano-/micro-fabrication of semiconductors based on a relatively easy chemical treatment,
- (4) Biocompatibility of Ti and Mg substrates coated with hydroxyapatite.

In particular, we focus on our attempts to fabricate various porous structures, as described below.

Keywords: Self-organization, Anodizing, Oxide film, Nanoporous structure, Colloidal spheres

1. はじめに

平成17年度のプロジェクト発足から現在に至る研究内容を分類すると、対象とする物質に応じて大まかに4項に分かれる。すなわち、1) アノード酸化によってAlおよび各種金属(Ti, Sn, Zn, Nb, Taなど)上に生成するポーラス構造を持つ酸化膜の成長メカニズムの解明と構造制御、2) 電解コンデンサを主目的としたバリヤー型アノード酸化誘電体皮膜の構造と特性、3) SiやGaAsなど半導体の表面微細加工、4) TiおよびMgのアパタイト化による生体親和性付与と高機能化である。また、研究のキーワードとなる構造制御技術として、単分散微粒子やポーラス皮膜の孔の自発的秩序構造、すなわち自己組織化構造を利用した表面の微細加工を導入したことがひとつの特徴と言える。以下に、各項目において得られた代表的な結果を挙げる。

2. アノード酸化を利用した金属のポーラス酸化膜の構造制御

2.1 アノード酸化ポーラスアルミナの自己規則化

アノード酸化の代名詞とも言えるAlのアノード酸化法は、サッシやカーテンウォールに代表されるように、その優れた防食性と装飾性によってAlの優れた表面処理法として工業的に用いられている。また酸化皮膜のアルミナとしての電気絶縁特性が着目され、安価で大容量を持つ電解コンデンサの誘電体やエレクトロニクス分野でのゲート絶縁膜としても利用されている。さらに今日では、ナノスケールの規則的な微細構造を写し取り、付加価値の高い機能性材料を創製する鋳型(テンプレート)として利用する技術が様々な分野において開発され、世界的に高い関心を集めている。

著者らはAlのアノード酸化における孔配列の自己規則化に関し、いずれも焼け(burning)の起る直前のような高電流密度、すなわち高電場下での電解が自己規則化のキーファクターであることを見出した^{1,2)}。その後、有機酸を初め様々な電解液を用い、孔配列の自己規則化に及ぼす電解条件の影響を検討し、焼けの発生を抑えつつ高電流密度を保つことで、様々な電解液を用いた種々の電圧での自己規則化条件を見出し、孔間隔の選択任意性を高めることができた(図1)³⁾。これらナノスケールの規則構造を持つ素材は多くの分野での応用が可能であり、種々のデバイスを創製する際の出発材料として研究が進められている。自己規則化した皮膜の特徴のひとつは、バリヤー層の均一性の高さであり、例えば孔中への金属電析において、析出が顕著に均一化することが確認されている。

2.2 チタン, 亜鉛, スズ, ニオブ, タンタルのアノード酸化ポーラス皮膜の作製と応用

著者らは光触媒など酸化物半導体としての機能が活用可能な Ti, Zn, Sn, および新規な誘電体材料としての期待が持てる Ta, Nb のポーラス皮膜の厚膜化と生成挙動の検討を行った。図 2 にそれぞれの皮膜構造を示すが、Al においては大電流下でのみ見られるチューブ構造が Ti の場合はフッ化物イオンの効果で常に生成されること、Zn や Nb では電解条件を最適化することで結晶性の酸化物から成る厚い皮膜を生成できることを見出した^{4,6)}。アノード酸化で形成したナノポーラス ZnO 皮膜に関しては、UV 照射下においてメチレンブルーの分解試験を実施し、TiO₂ と同等以上の光触媒特性を持つことを確認した。TiO₂ や ZnO に代表される酸化物半導体のナノ構造を利用し、金属酸化物多孔体を基材とした有機-無機複合型太陽電池の開発を現在行っている。

Zn や Nb, Ta においては数百ミクロンに達する厚膜化により、高比表面積の微粒状酸化物も形成できた。酸化物が結晶性である場合は、長時間電解を続けても電解液に対する溶解性が低い為に、電解条件の最適化によって超厚膜化が可能となった。

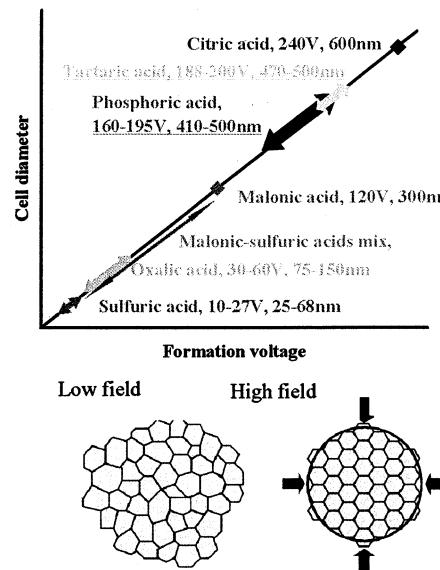


図 1 (上) 開拓されたポーラスアルミナ皮膜の自己規則化条件をセル径と生成電圧の関係と共に示す。(下) 高電場下でのセルの自己規則化のメカニズム

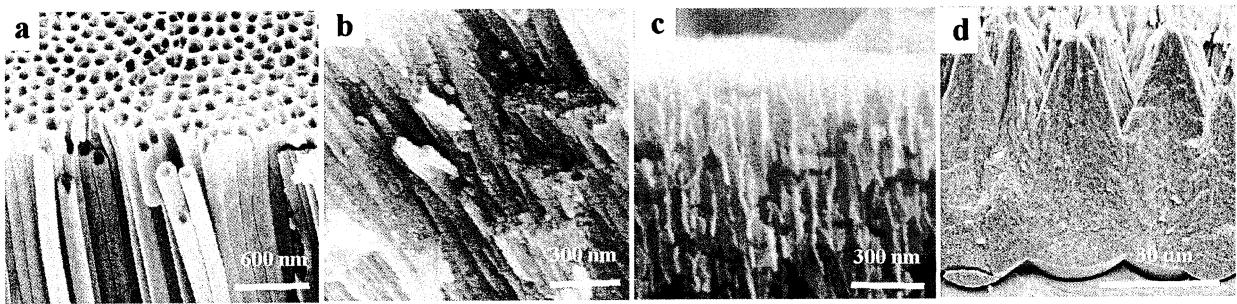


図 2 アノード酸化を用いて生成した種々の金属のポーラス酸化皮膜 (a) TiO₂, (b) ZnO, (c) SnO₂, (d) Nb₂O₅

3. 金属表面の酸化膜の構造と特性制御

3.1 ニオブアノード酸化誘電体皮膜の高容量化

リン酸や有機酸電解液をアンモニア水でアルカリにして生成したアノード酸化誘電体皮膜の静電容量は、図 3 に示すように顕著に増加した。インピーダンス測定と皮膜の深さ方向の元素分布分析から、高容量を示す皮膜は、皮膜内に封入された窒素の位置にほぼ一致する電気抵抗が低い外層と、高い内層の二層構造を持つことを明らかにした⁷⁻⁹⁾。また皮膜は光応答性を持ち、XPS 測定から Nb 窒化酸化物が検出された。光电流測定によるバンドギャップの低下が見積もられ、皮膜は窒素をドープすることでアモルファス半導体としての特性を発現することがわかった。電解液から皮膜内への N 取り込み以外にも、2. 3 鷹野グループとの共同研究においてイオンビームにより N を打ち込んだ皮膜の誘電特性に関して現在検討中であり、本プロジェクト終了後も学内外の研究者と高容量化のメカニズム解明に向け研究を継続する予定である。

4. 自発的秩序構造を利用した半導体のナノ構造制御

近年、自己組織化単分子膜、ミセル、ブロックコポリマーなど自発的秩序構造を利用した固体基板の微細加工技術が注目されている。著者らは自発的秩序構造としてアノード酸化ポーラスアルミナやポリスチレン(PS)あるいはシリカ微粒子の自己集積体に着目し、その自己組織化構造をマスクあるいは鋳型として利用した構造転写プロセスを検討してきた。これらを応用した基板の微細加工技術は、いわゆるナチュラルリソグラフィーであり、特別な装置・設備を用いずに大面積でナノ/マイクロ構造を作製することを特徴とし、大幅な低コスト化も望める技術である。

4.1 ポーラスアルミナを利用した Si の微細加工
 図 4 に Si 上へのホール/カラムアレイの作製プロセスと得られた表面の AFM 像を示す。エッチャントと酸化物の溶解性の違いを利用して、Si の局所アノード酸化により生成した SiO_2 を HF で除去してホールアレイが、逆に SiO_2 をマスクとして KOH で Si を溶解することでカラムアレイが得られた^{10,11)}。Si 基板上に形成されるパターンの周期は、マスクとして用いたポーラスアルミナの孔周期に対応することから、硫酸電解液中で生成したアルミナマスクを用いることで 60 nm 周期の Si ホールアレイの作製にも成功した¹²⁾。

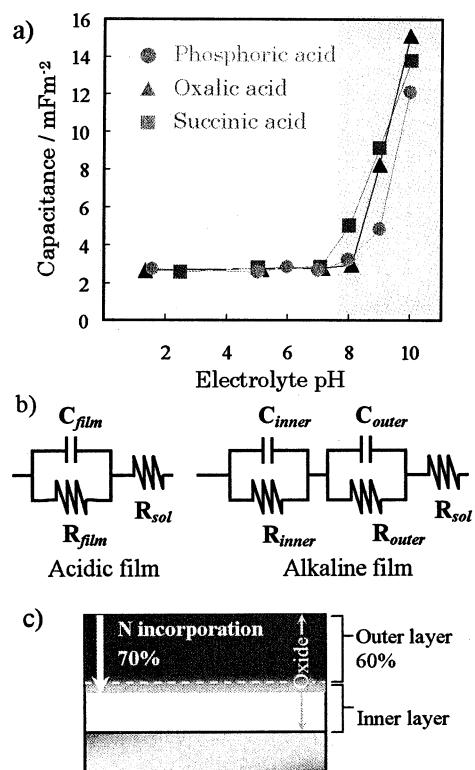


図3 (a)種々の電解液で生成した皮膜の静電容量に対する電解液pHの影響、(b)酸性およびアルカリ性で生成した皮膜の等価回路、(c)アルカリ皮膜の2層構造とN混入層の断面モデル図

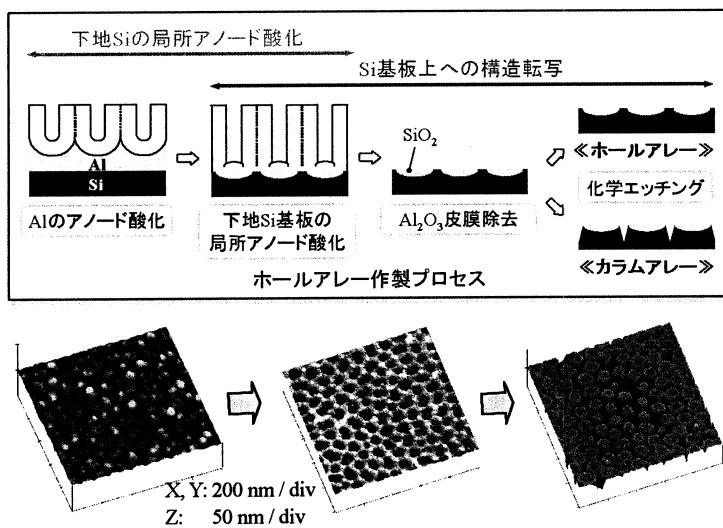


図4 ポーラスアルミナによる Si のホール/カラムアレイ作製

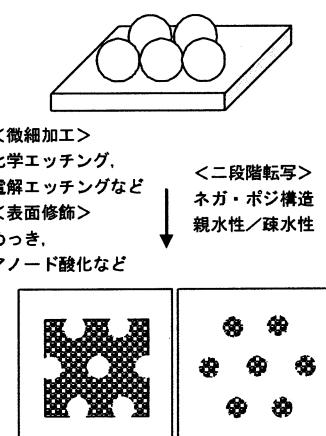


図5 二次元パターンの制御プロセス

4.2 PS 微粒子による自己集積構造を利用した各種基板表面の構造制御

図5に2次元パターンの作製・制御プロセスをモデル的に示す。図6には基板に配列した微粒子を1次マスクとしてハニカム状アノード酸化皮膜を形成し、微粒子を除去後にその酸化皮膜を2次マスクとしてエッティングを行い、ピット発生位置を選択的に制御した例を示す^{13,14)}。微粒子マスクと化学エッティングの組み合わせ、あるいは微粒子マスクと金属めつき、貴金属触媒などを組み合わせることで、アスペクト比の高いホールアレイやピラーアレイなど多様な形態を持つナノ構造を基板に付与でき、パターンの基本周期は微粒子径を変えることで容易に制御可能であった¹⁵⁻¹⁷⁾。図7に銅ドット配列の例を示す¹⁸⁾。また、金属触媒エッティングを用いてSi基板上に形成したホールアレイの一例を図8に示す。いずれも既存のリソグラフィー技術を用いることなく規則的な構造を得ることができることを実証した。

4.3 GaAsに形成されたホール構造

図9に基板としてGaAsを使用し、Au触媒を付与しエッティングを行った場合のホール構造を示す。エッティング速度は異なるが、Siと同様に六方配列したホールアレイを得ることが出来た。また、GaAs基板の結晶面による溶解速度の差を利用して、異方性を持つパターンの制御にも成功した^{19,20)}。

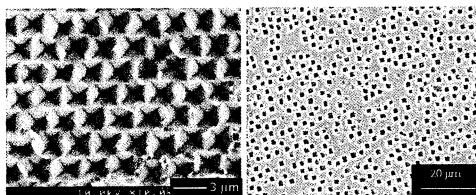


図6 PS微粒子集積体(コロイド結晶)を付与して形成したハニカム状アノード酸化膜をマスクとし、エッティングにより得られた(左)Siおよび(右)Alのピット構造

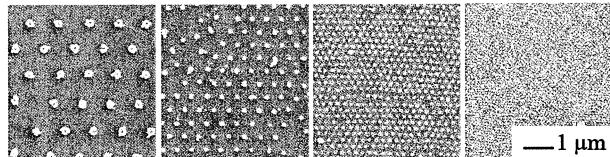


図7 微粒子サイズ選択による銅のメタルドットパターンのダウンサイジング

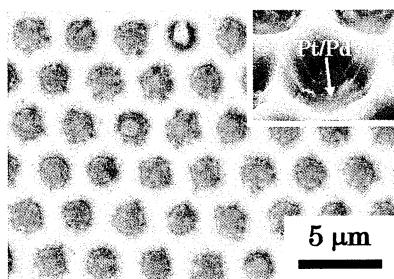


図8 Pt-Pdを触媒とした化学エッティングにより形成した3ミクロン周期のSiホールアレイ

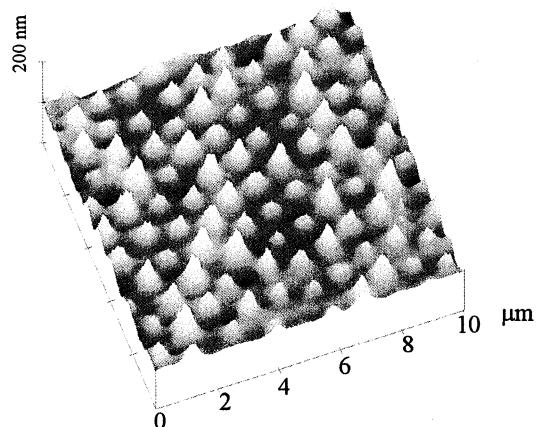


図9 金属触媒エッティングにより形成したGaAsピラーアレイ

5. TiおよびMgのアパタイト化による生体親和性付与と高機能化

著者らはこれまでに比較的簡便な手法でアパタイト付与が可能なカソード電解による電解析出(電着法)を用い、チタン基板上へのHApの電着に対する電解条件および素地表面形態の影響を検討してきた。その結果、平滑なチタン表面に比べアルカリ処理等で凹凸構造を持つ酸化物層を付与したチタン基板においてHApの電解析出が顕著に促進され、析出分布・接着強度が改善されることを報告した^{21, 22)}。また、金属表面へのアパタイトコーティングのために、交互浸漬法を用いた場合、アノード酸化によりポーラス皮膜を付与したAl²³⁾およびTi²⁴⁾ではナノメータスケールの孔径がHApの析出量と形態に顕著に影響することを示した。また、Tiとは異なり体内で分解・吸収される生体吸収性金属材料として医療応用研究が再注目されているMg合金に関しても、Mg合金を表面処理後、カソード電着法あるいは交互浸漬法によって析出するHApの形態、析出量、析出分布に及ぼすMg合金の表面形態の影響など現在検討を進めている。

6. おわりに

本プロジェクトにおいては、1) アノード酸化によって生成するポーラス構造を持つ酸化膜の成長メカニズムの解明と構造制御、2) バリヤー型アノード酸化誘電体皮膜の構造と特性、3) 半導体の表面微細加工、4) アパタイト化による軽金属材料への生体親和性付与の4項目を中心に研究を遂行し、多くの知見を得ると同時に独自の実験技術、評価方法を確立した。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の発表、学術論文の投稿だけに留まらず、実用化に向けた生産技術の開発を各専門企業との共同研究を通じて積極的に展開してきた。

本研究で対象とした材料は、いずれも微細な構造を制御することで多くの機能を発現するものであり、工業的な応用の観点からは、例えば太陽電池、燃料電池、光触媒、光学デバイス、ゲート絶縁膜、誘電体、分離膜、生体材料、耐食性素材、耐環境素材、軽量材料、腐食防食、エッチング、などに分類され、様々な分野において活用が可能なものである。事実、本プロジェクトで遂行した研究の多くが、国内外の教育機関や企業の研究者・技術者との共同研究に発展しており、本プロジェクト終了後も継続して研究を推進する予定である。

参考文献

1. S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Electrochim. Solid-State Lett.*, **7**, B21 (2004).
2. S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B473 (2004).
3. S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Electrochimica Acta*, **51**, 827, (2005).
4. S. Ono, Y. Kobayashi and H. Asoh, *ECS Transactions*, **13**, 183 (2008).
5. S. Ono, Y. Kobayashi, R. Kobayashi and H. Asoh, *ECS Transactions*, **16**, 353 (2008).
6. 小林勇太、阿相英孝、小野幸子、表面技術, **60**, 202 (2009).
7. 小野幸子、阿相英孝、工業材料, **55**, 62 (2007).
8. 西村和子、板谷浩丘、長原和宏、高橋英明、阿相英孝、小野幸子、表面技術, **60**, 195 (2009).
9. S. Ono, K. Kuramochi and H. Asoh, *Corrosion Science*, **51**, 1513 (2009).
10. A. Oide, H. Asoh and S. Ono, *Electrochim. Solid-State Lett.*, **8**, G172 (2005).
11. 生出章彦、阿相英孝、小野幸子, *Electrochemistry*, **74**, 379 (2006).
12. H. Asoh, A. Oide and S. Ono, *Applied Surface Science*, **252**, 1668, (2005).
13. H. Asoh, K. Uchibori and S. Ono, *Corrosion Science*, **51**, 1496 (2009).
14. S. Ono, K. Uchibori and H. Asoh, *Surface and Interface Analysis* (in press)
15. H. Asoh, F. Arai and S. Ono, *Electrochemistry Communications*, **9**, 535 (2007),
16. S. Sakamoto, L. Philippe, M. Bechelany, J. Michler, H. Asoh and S. Ono, *Nanotechnology*, **19**, 405304/1 (2008).
17. H. Asoh, F. Arai and S. Ono, *Electrochimica Acta*, **54**, 5142 (2009).
18. H. Asoh, S. Sakamoto and S. Ono, *J. Colloid and Interface Science*, **316**, 547 (2007).
19. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono, *Electrochemistry Communications*, **10**, 757 (2008).
20. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono, *J. Electrochemical Society*, **156**, H777, (2009).
21. 小野幸子、児玉アニタ、阿相英孝、軽金属, **58**, 593 (2008).
22. 阿相英孝、川目達也、柴田稚子、小野幸子、無機マテリアル学会会誌, **16**, 28 (2009).
23. S. Ono, A. Kiyotake and H. Asoh, *ECS Transactions*, **11**, 1 (2008).
24. A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono and P. Schmuki, *Acta Biomaterialia*, **5**, 2322 (2009).

超音速フリージェット PVD による
ナノ組織・ナノコンポジット膜の形成

Development of Nanostructure and Nanocomposite Coatings
with Supersonic Free-Jet PVD

丹羽 直毅・廣木 富士男・湯本 敦史・藤江 裕道*・桑折 仁**
山本 剛久***・塩田 一路****・大杉 功****・加藤 雅彦****・鈴木 敏之*****
工学院大学工学部機械システム工学科

*工学院大学工学部機械工学科・**工学院大学工学部環境エネルギー化学科
東京大学大学院新領域創成科学研究科・*サレジオ高専・*****ASIC 研究員

Naotake Niwa, Fujio Hiroki, Atsushi Yumoto
Hiromichi Fujie*, Hitoshi Kohri**, Takahisa Yamamoto***
Ichiro Shiota****, Isao Osugi****, Masahiko Kato****, Toshiyuki Suzuki*****
Department of Mechanical Systems Engineering, Kogakuin University
*Department of Mechanical Engineering, Kogakuin University
**Department of Environmental and Energy Chemistry, Kogakuin University
***Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo
****Salesian Polytechnic, *****ASIC

Compositional graduation is produced by depositing nanoparticles with supersonic free-jet PVD (SFJ-PVD). The SFJ-PVD has been developed as a new coating method in which a coating film is formed by depositing nanoparticles with very high velocity onto a substrate. The high velocity of nanoparticles is produced by the supersonic gas flow of inert gas. Graded Al/AlTi films, graded Ti/TiAl films and graded Al/Al-Si films are produced by depositing nanoparticles of Al, Ti or Si formed in different evaporation chambers with controlling evaporation rate. A smooth, compact and defect-free microstructure is formed both at the interface between substrates and coating films and inside the coating films. It is confirmed from nano-indentation hardness testing that the hardness of the graded coatings corresponds to the compositional graduation.

Keywords: nano-particle, graded coating, nano-indentation hardness, supersonic gas flow

1. 緒言 基材に不足する特性の補完を目的としたコーティング技術に注目が集まるなか、更なる皮膜特質の向上と共に遮熱・耐熱、耐摩耗など一部の用途では、基材保護の観点から数十から数百 μm の膜厚を確保する必要性が高まっている。特に熱遮蔽コーティング（Thermal Barrier Coatings: TBC）においては、熱効率向上に伴うタービンブレードの高温化はブレードの基材となる Ni 基超合金をイットリア部分安定化ジルコニアによる TBC によって数 100K の温度低下が求められており、200~300 μm の膜厚が必要だと言われている¹⁾。

現在、これら要請の下、高い成膜速度で良好な皮膜特性および密着性を有する皮膜が得られるプロセスが模索されている。しかし、高い成膜速度を有する既存のコーティング技術には、個々のプロセスに起因する種々の技術的課題や制約が存在し、次世代コーティングとして高い性能を達成する新しい原理によるコーティング法の開発が切望されている²⁾。

傾斜機能材料は、異種材料間の組成を連続的に変化させることにより異種材料間の物性差を連続的に変化させることができあり³⁾、本材料設計を用いた傾斜組成膜（Functionally Graded Coatings: FGC）は、基材と皮膜間の熱応力の緩和など、基材からの皮膜の剥離を抑制するのに有效であることが知られている^{4,5)}。

著者らは、高い成膜速度で緻密な皮膜形成を達成する新しいコーティング技術として、超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD; SFJ-PVD) を提案、開発している。本法は、不活性ガス雰囲気中で皮膜となる原料を加熱蒸発させることにより生成される nm サイズの粒子（ナノ粒子）を超音速のガス流により加速、基板上にナノ粒子を堆積させることにより皮膜形成させる新しい原理による技術である。本法を用い、膜厚数百 μm の Ti および Al 金属膜⁶⁾、Ti と Al の

ナノ粒子を基板上で混合させることにより TiAl 金属間化合物をその場合成させた皮膜⁷⁾、本法に活性金属-プラズマ反応⁸⁻¹³⁾を組み込み Ti/TiN 膜¹⁴⁾の形成に成功している。

Fig. 1¹⁵⁾は、Ti 基板上に Ti と Al のナノ粒子を 1 : 1 の割合で混合、形成させた TiAl 膜断面写真である。Fig. 1 より Ti 基板上に約 320 μm の膜厚の緻密な皮膜が形成されていること、また、本法により Ti と Al のナノ粒子を均一に混合させることができることが明らかとなっている。

一般的に高い成膜速度を有する溶射法や Cold Spray などによる皮膜では、成膜プロセスが起因した積層組織と呼ばれる皮膜組織を呈することや膜中のき裂、空隙の存在により膜特性の不足が懸念されている。Fig. 1 および既報の研究成果は、本法が高い成膜速度と緻密な膜形成を両立すること、および金属、金属間化合物、窒化物セラミックスなど幅広い素材の成膜に対応できることを示しており、新しいコーティング技術として本法の優れた可能性を示唆している。

本研究は、超音速フリージェット PVD により、基板上に堆積させる異種ナノ粒子の混合比を連続的に変化させることにより、基材成分から連続的に組成が傾斜した Al/AlTi、Ti/TiAl、Al/Al-Si 傾斜組成皮膜の形成を試みた。

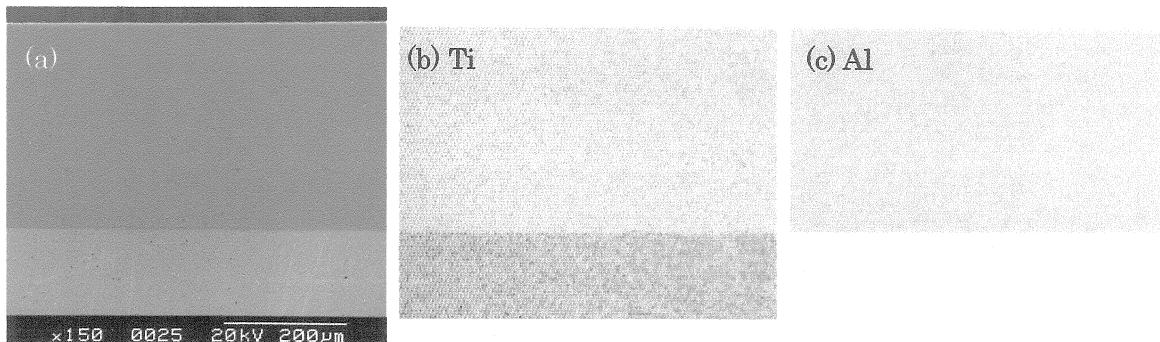


Fig. 1 SEM image of TiAl coating film on Ti substrate and the corresponding X-ray mappings of Ti and Al elements.

2. 実験方法 Fig. 2 に超音速フリージェット PVD 装置の概略図を示す。本装置は二つのナノ粒子生成室と一つの膜形成室、合計三つのチャンバ、および排気システムで構成されている。各ナノ粒子生成室は膜形成室と搬送管によって連結されている。

あらかじめ全てのチャンバを真空排気し、その後チャンバ内に不活性ガスを導入する。不活性ガス雰囲気に置換させたナノ粒子生成室内では、膜素材となる材料の加熱による蒸発およびそれに伴いナノ粒子の生成がおこなわれる。生成室 1 (Fig. 2 右下のチャンバ) は抵抗加熱方式、生成室 2 (左のチャンバ) はアーク加熱方式を採用している。抵抗加熱方式は加熱量の制御性に優れ、アーク加熱方式は高融点の素材を蒸発させることができる。

各々の生成室で生成させたナノ粒子は、生成室と膜形成室（右上のチャンバ）の圧力差により発生するガスの流れにより搬送管を通じ膜形成室内に搬送される。搬送管の先端にはガスの流れをマッハ数 3.6 の超音速に加速するノズルが接続されており、ナノ粒子は高速に加速されたガスの流れによって基板上に堆積され、基板を固定している X-Y ステージの移動により、任意のパターンに皮膜を形成する。超音速ノズルによって加速されたガス流はノズル内の急激な断熱膨張によりガス温度が低下、ガス流速の低下を招く。そのため、本装置ではノズル外周にヒータが設けられており、ノズル内のガスを間接加熱することでガス温度を制御している。

基板は 20mm 角、板厚 1mm の Ti 基板 (JIS-1 種純チタン)、Al 基板 (Al1050) を使用し、皮膜原料は純 Al、純 Ti および純 Si を使用した。基板の前処理はアセトン中で 1 分間超音波洗浄のみおこなった。原料の Al はグラファイト坩堝に入れ生成室 1 に設置し、Ta ヒータによって加熱した。また、Ti もしくは Si は水冷銅ハース上に設置、W 電極によるアーク加熱により蒸発させた。皮膜の組成制御は、生成室内の皮膜原料を加熱する電力量のみを制御することにより試みた。なお、他の成膜条件は、既報^{6,7,14,15)}と同様とした。

形成させた皮膜は断面切断後、機械研磨し、SEM 観察および皮膜組成を分析した。また、皮膜の硬度は対稜角 115° のダイヤモンド圧子を装着したエリオニクス製ナノインデンテーション (ENT-1040a) 装置、荷重 9.8mN で測定した。

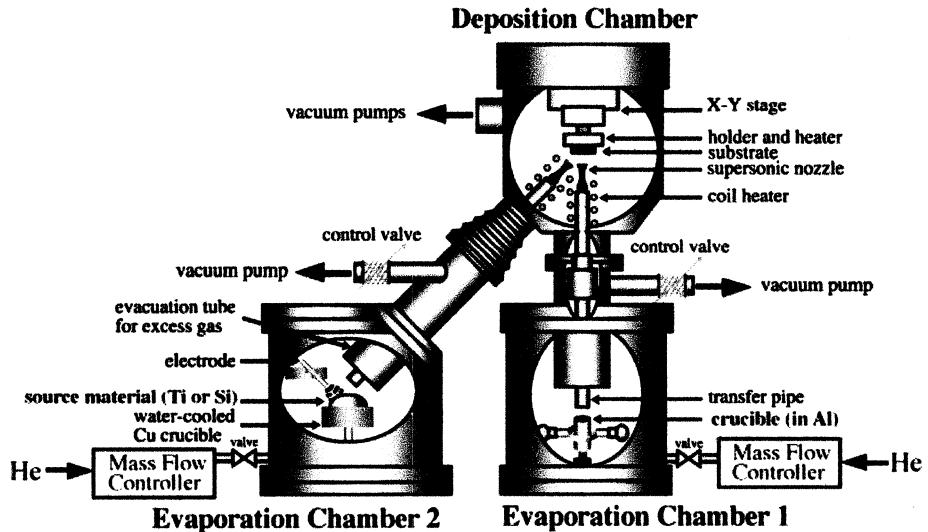


Fig. 2. Schematic diagram of a supersonic free-jet PVD apparatus.

3. 結 果

3.1. 傾斜組成 TiAl 膜の形成

基板を Al とし連続的に Ti 組成を増加させた傾斜組成 Al/AlTi 膜と、基板を Ti とし皮膜中の Al 組成を連続的に増加させた傾斜組成 Ti/TiAl 膜を形成させた。皮膜組成の制御は、生成室 1 の Al の加熱電力量と生成室 2 の Ti の加熱電力量を制御することにより基板上での Al および Ti の混合比を連続的に制御した。傾斜組成 Al/AlTi 膜は、生成室 1 の Al 加熱電力量を 4.0~3.5kW、生成室 2 の Ti の 0~0.4kW に、Ti/TiAl 膜は、Al の加熱電力量を 0.8~3.1kW、Ti の加熱電力量を 0.7kW 一定とした。

Fig. 3(a)および(c)の SEM 写真から皮膜中にき裂やボイドなどの欠陥は確認されず緻密な皮膜が形成されていること、また Fig. 3 (b) および(d)の組成分析結果から、Al/AlTi 膜および Ti/TiAl 膜の表面組成はそれぞれ Ti-43.7at%Al、Ti-52.2at%Al であり、基板から皮膜表面に向かって Al および Ti 組成が連続的に傾斜化していることが明らかとなった。

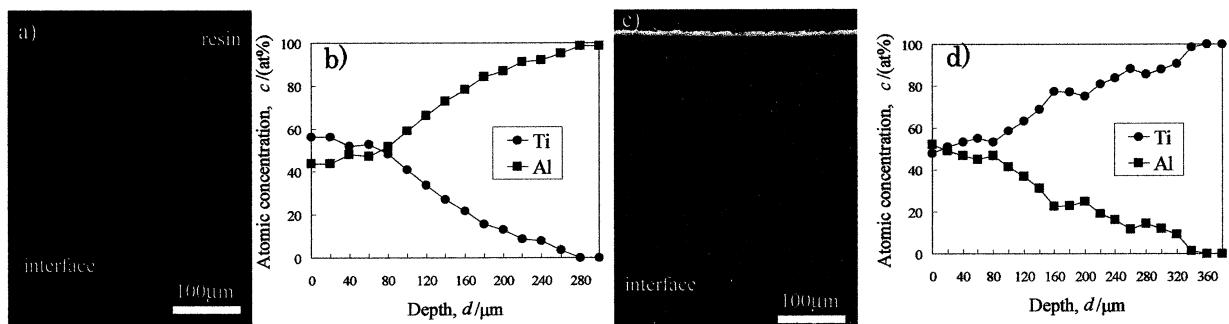


Fig. 3. SEM image and EDX analysis of cross-sections of a) and b) the graded Al/AlTi film on the A1050 substrate, c) and d) the graded Ti/TiAl film on the Ti substrate.

3.2. 傾斜組成 Al-Si 膜の形成

Al の加熱電力量を 3.8~3.1kW、Si の加熱電力量を 0~0.4kW とし、A1050 基板から連続的に Si 組成を増加させた傾斜組成 Al/Al-Si 膜を形成させた。Fig. 4 および Fig. 5 は、形成させた皮膜断面の SEM-EDX と TEM 写真である。Fig. 4(a)の SEM 写真から皮膜中にき裂やボイドなどの欠陥は確認されず緻密な皮膜が形成されていること、また界面にも欠陥が無く基板-皮膜間界面において明瞭なコントラストの差も無いため良好な界面性状であると判断された。さらに皮膜中に肥大した Si 粒は確認されず TEM 観察の結果、Al マトリックス中に 10~20nm の Si 粒が分散されていることが確認された。

Fig. 4(b)からは、皮膜表面の Si 組成は 57.8at% であり、基板から連続的に Si 組成が傾斜化して

いることが明らかとなった。

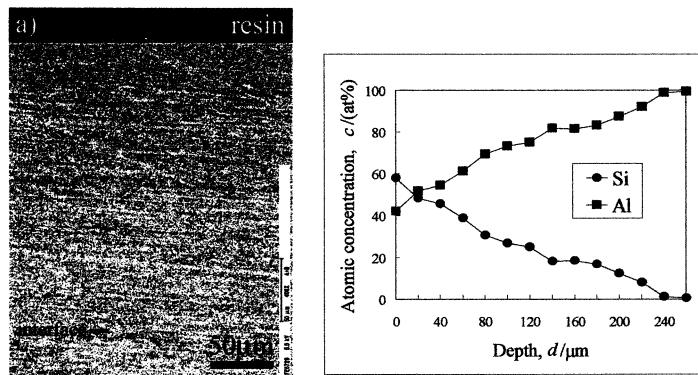


Fig. 4. SEM image and EDX analysis of cross-sections of a) and b) the graded Al/Al-Si film on the A1050 substrate.



Fig. 5. TEM microstructure of the graded Al/Al-Si coating film.

3.3. ナノインデンテーション硬さ

皮膜組成の変化に伴う硬度の変化を測定するため、皮膜断面を基板から表面に向かって 10 μm 間隔で硬さ測定した。基準試料として純 Ti (JIS-1 種) と A1050 を同測定装置、同条件で測定した結果、それぞれ 3.14GPa と 0.63GPa であった。Fig. 6 は、Al/Al-Si 膜の断面の圧痕 FE-SEM 写真である。Fig. 6 より、基板から皮膜表面に向かい圧痕の大きさが連続的に小さくなっていることが判り、硬度は 0.65GPa から 5.9GPa まで連続的に変化していた。なお、Ti/TiAl 膜、Ti/TiN 膜も同様に測定し、皮膜断面の組成分析結果と対応させ各皮膜組成と硬度の関係をまとめたものが Fig. 7 である。Fig. 7 より、各々の傾斜組成皮膜は、組成の変化に対応し、硬度が変化していることが明らかとなった。

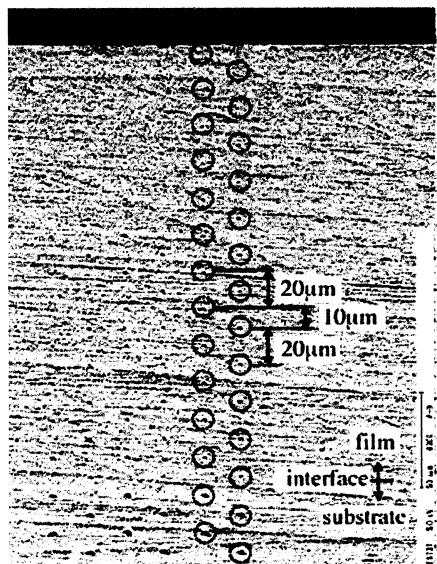


Fig. 6. Cross-sectional micrograph of Al/Al-Si film with the indents of nano-indentation.

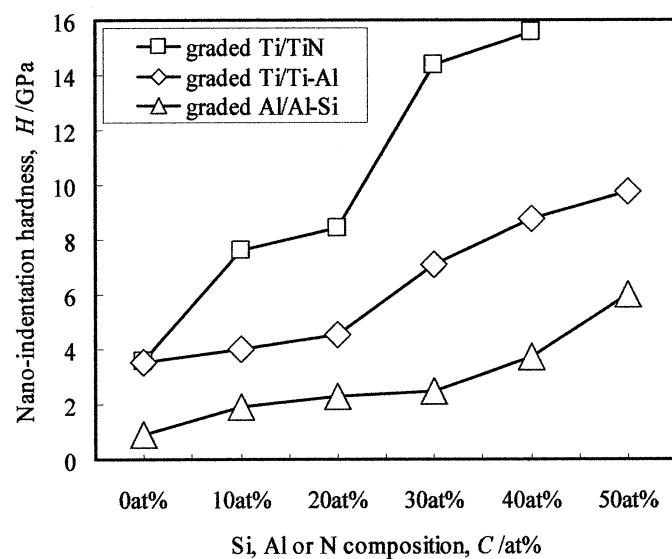


Fig. 7. Nano-indentation hardness variation with gradation of content in the graded composite coating films.

4. 結 言 超音速フリージェット PVD により、基板上に混合させる異種ナノ粒子の混合比を連続的に制御することにより傾斜組成皮膜の形成を試み、以下の知見が得られた

- 1) 本法を用い、皮膜原料の蒸発加熱電力を連続的に変化させることにより、皮膜原料の蒸発量を制御することで、皮膜組成を傾斜化させた皮膜が得られた。

- 2) Al/AlTi 膜, Ti/TiAl 膜, Al/Al-Si 膜中および界面においてき裂やボイドなどの欠陥は確認されず緻密な皮膜が得られた.
- 3) Al/Al-Si 膜を TEM 観察した結果, 皮膜の Al マトリックス中に 10~20nm の微細 Si 粒が分散していることが確認された.
- 4) 皮膜硬度をナノインデンテーションにより測定した結果, 皮膜組成の変化に対応し, 硬度が連続的に変化していることが明らかとなった.

謝 辞

ナノインデンテーション硬さ測定は, 株式会社エリオニクスの伊藤拓嗣氏, 植松卓彦氏にご協力いただいた. ここに深く謝意を表する.

文 献

- 1) 後藤孝, まてりあ, 43, p.585(2004).
- 2) 吉田豊信, まてりあ, 40, p.322(2001).
- 3) C. Lei, H. Jiandong, G. Zuoxing, L. Qihong and W. Zhijiang, Mater. Trans., 45, p.2791(2004).
- 4) 未踏科学技術協会編, 傾斜機能材料, 工業調査会, p.1(1993).
- 5) A. Kawasaki, R. Watanabe, M. Yuki, Y. Nakanishi and H. Onabe, Mater. Trans. JIM, 37, p.788(1996).
- 6) 湯本敦史, 廣木富士男, 塩田一路, 丹羽直毅, 日本金属学会誌, 65, p.635(2001).
- 7) A. Yumoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa, Surf. Coat. Technol., 169-170, p.499(2003).
- 8) 宇田雅広, 大野悟, 日本化学会誌, 6, p.862(1984).
- 9) 宇田雅広, 大野悟, 表面科学, 5, p.426(1984).
- 10) 宇田雅広, 日本金属学会会報, 22, p.412(1983).
- 11) 宇田雅広, 化学と工業, 36, p.72(1983).
- 12) 大野悟, 宇田雅広, 日本金属学会誌, 48, p.640(1984).
- 13) 大野悟, 奥山秀男, 本間一廣, 高木一徳, 本庄俊夫, 尾澤正也, 日本金属学会誌, 59, p.408(1995).
- 14) A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa, Mater. Trans., 43, p.2932(2002).
- 15) A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa, Trans. Mater. Res. Soc. jpn, 29, p.1889(2004).

Development of Transparent Thin-Film Solar-Cell
Responsive to Visible Light

佐藤光史・永井裕己^{*}・望月千尋

工学院大学工学部共通課程

^{*}工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻

Mitsunobu Sato, Hiroki Nagai^{*} and Chihiro Mochizuki

Department of Chemistry, Fundamental Education Division, Kogakuin University

^{*}Graduate School of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kogakuin University

The relationship between photoluminescence and photoreactivity of phase-oriented rutile thin films fabricated by molecular precursor method was examined. The visible-light-responsive rutile thin film with high photoreactivity was post-annealed in air. The original rutile thin film did not show any emission band, although the emission bands of the post-annealed films were observed at 800 nm. The photoreactivity of the post-annealed thin films was lower than that before annealing. Thus, the correlation between photoluminescence and photoreactivity of phase-oriented rutile thin films were clarified and discussed in relation with the presence of O-defect sites. In addition, copper oxide thin films were fabricated on a Na-free glass substrate by heat-treating of the spin-coated precursor films, which involves EDTA complex of Cu(II) in air or in Ar gas flow. The crystal and electronic structures, optical and electrical properties of copper oxide thin films were examined with XRD, XPS, UV-vis and Hall-effect measurement. Hall-effect measurements indicated that the single-phase Cu₂O film is the p-type semiconductor with the carrier concentration of $4.385 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Thin film formation of p-type Cu₂O was thus attained by molecular precursor method which is one of wet processes. The fabrication and characterization of both n-type and p-type oxide thin films were attained for the thin-film solar-cell responsive to visible light on the basis of new concept.

Keywords: Solar Cell, Thin film fabrication, Titania, Cuprous oxide, Molecular Precursor Method

1. 緒言 太陽エネルギーを直接電力に変換する太陽電池は、環境負荷を軽減する将来の人類活動においてますます重要である。現在、効率改善を中心に開発研究が盛んな太陽電池は、（1）シリコン（単結晶、多結晶、アモルファス各型）、（2）化合物半導体型、（3）色素増感型に大別できる。各特徴を生かした利用方法により、今後の発展が期待されるものの、いずれも発電原理と関わる本質的な問題点をもつ。（1）では、実績に基づく確実さの一方、原料である Si の製造に伴うエネルギー消費の大きさ、（2）では、高効率への魅力の一方、原料が希少資源であることに依存する将来への不安、（3）のチタニア電極は安価で安全であるが、有機色素や高温時のシーリングなどの電池全体の耐久性、などの問題点を解消、解決する必要がある。

本研究では、これらの欠点を補う新たな可能性を求め、資源として確保が容易な化合物半導体による太陽電池を提案している。発電方法は、上記（1）で原理が明らかな p-n 接合型としつつ、原料は（3）型と同様で、製造工程のコストを格段に抑制できる化学的プロセスを用いる。すなわち、金属錯体を原料とする成膜方法で、独自に開発した分子プレカーサー法を用いることが特徴である。^[1]

すでに、n 型半導体としてのチタニアについては、通常紫外光のみに応答する性質を、可視光に応答させる 2 種類の異なる方法を開発し、報告した。その一つは、アナターゼ型チタニア膜形成時に 2 種類の配位子からなる分子プレカーサー膜を交互積層する方法で、熱処理段階で顔料成分を自発的に生成させる可視光応答膜形成方法である。^[2] もう一つは、通常は耐光性が高く、光励起型半導体として捉えられることのないルチル型チタニア膜に高活性な光励起性を付与し、その吸収端波長が可視光域にあることを活用した可視光応答膜形成方法である。^[3] 後者は、高温加熱水素による表面改質以外としては、光励起型ルチル薄膜を形成できる唯一の方法である。

本稿では、このように特徴的な光励起型ルチル薄膜の光励起発光挙動を検討した結果得られた重要な知見について、第2項に「可視光応答酸素欠損ルチル配向薄膜の光反応活性と光励起発光挙動相関」として記載した。また、n型半導体と接合させ得るp型半導体薄膜の化学的形成に関する最新の成果について、第3項に「湿式法によるp型酸化銅(I)薄膜の形成」として記載し、総括を第4項に記した。

2. 可視光応答酸素欠損ルチル配向薄膜の光反応活性と光励起発光挙動相関

2-1. 序論

EDTA配位子のTi錯体を含むプレカーサー膜をAr気流中で熱処理することによって、UV照射下で、ゾルゲル法で形成したアナターゼ薄膜(**A**)よりも、光反応活性の高い可視光応答ルチル薄膜(**R**)が形成できることを既に報告した。^[3]このような**R**と**A**の特徴を、Table 1に示した。この事実は、一般にルチルの光応答性がアナターゼに比較して極端に小さいとされてきたことと逆転した結果であり、その原因を解明することは、高効率なn型半導体膜を形成するために重要なだけでなく、チタニアの光応答性の起源を探る上で興味深い。緒言に述べたように、**R**の吸収端は可視光領域(3.1 eV)にある。

Table 1 O/Ti ratios, optical properties and mechanical strength of the rutile (**R**) and the anatase (**A**) thin films.

Films	O/Ti	Refractive index	Optical Band edge (eV)	Scratch test ^{a)} (GPa)
R	1.78	2.2	3.1	1.75
A	1.93	2.5	3.6	0.69

a) Scratch test was examined by using a load of 0.50 kg with a scanning rate of 10.5 N min⁻¹.

Table 1に示されているように、XPSで測定した**R**のO/Ti比は、**A**よりも著しく小さい。すなわち、**R**は典型的な二酸化チタンのO/Ti化学量論比と比較して、酸素が大きく欠損していることが分かり、異常に高い光反応活性との相関が予測される。光半導体の反応活性の起源は、表面に生じた電子とホールの反応性である。一方、光励起による薄膜表面の発光現象(フォトルミネッセンス(PL))は、生じた電子-ホール対の再結合に大きく依存することが知られている。そこで、酸素欠損に富む**R**の表面に酸素を供給してO/Ti比を順次増大させた薄膜を新たに形成し、それらの薄膜が示すフォトルミネッセンス(PL)と光反応活性の相関を検討し、酸素欠損量の異なる結晶構造をモデル化して性質を議論した。

2-2. 実験と測定

既報にしたがって、EDTAとペルオキソ基がチタンに配位した錯体を含むプレカーサー溶液を合成した。その50 μLを石英ガラス基板上にスピンドルコートし、得られたプレカーサー膜を700°CでAr気流(100 mL/min)中、30分間熱処理して**R**(膜厚: 100 nm)を形成した。

さらに、**R**を空気中700°Cで15, 30, 60分間アニールして**R-PA_n**, **n; 15, 30, 60**の各薄膜を得た。PLスペクトルは、325 nmのHe/Ne LASERを励起光として、190~850 nmの波長範囲で測定した。各薄膜の光反応活性は、メチレンブルー水溶液の退色速度測定で、O/Ti比はXPSで求めた。結晶構造と配向性はXRDで測定した。

2-3. 結果と考察

Fig.1に**R**と**R-PA_n**のXRDパターンを示した。Lotgering係数は0.35(**R**)~0.75(**R-PA60**)に達し^[5]、ルチル構造の主ピークである27.5°に観測される(110)面への高い結晶配向が明らかとなった。基板は表面研磨した石英ガラスであり、成膜時に自発的な結晶配向が起きたことを示すと

共に、分子プレカーサー法は結晶配向を制御できる成膜方法であることが明らかとなった。また、700°Cでのポストアニール後も、構造全体の高い配向性は維持されていた。

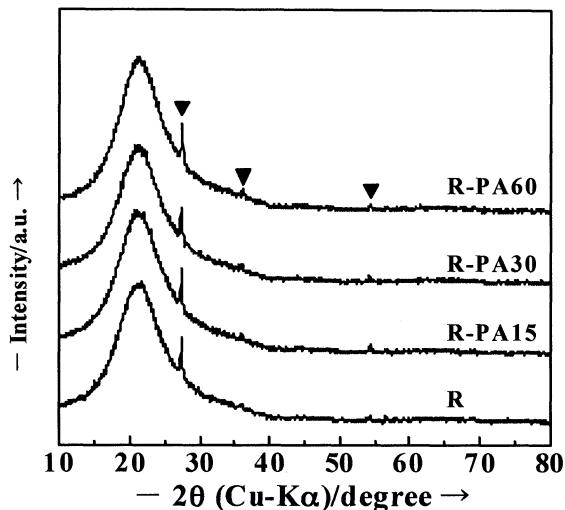


Fig. 1 XRD patterns of the thin film **R**, and those of **R-PAn** ($n = 15, 30, 60$). The thin film **R** was fabricated by heat treating the precursor film at 700°C in an Ar gas flow and the thin films **R-PAn** were obtained by post-annealing the thin film **R** at 700°C in an air for 15, 30, 60 min, respectively. The peaks assignable to the rutile phase are shown by the indicator ▼.

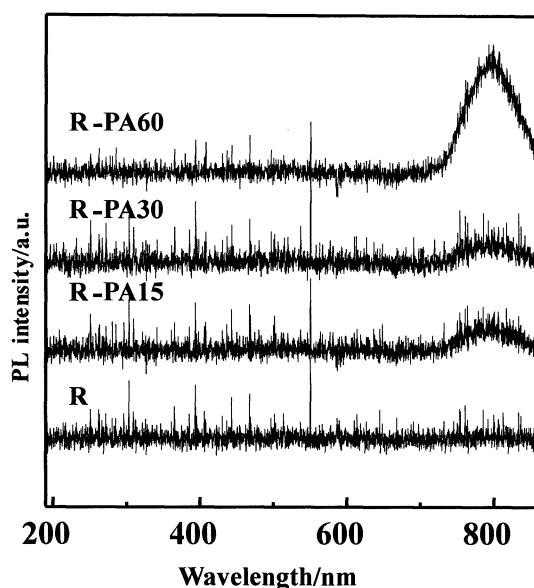


Fig. 2 The photoluminescence emission spectra of the thin films, **R** and **R-PAn** ($n = 15, 30, 60$). The spectra were examined in the wavelength range 190-850 nm at room temperature.

Fig. 2 に各薄膜の PL スペクトルを示した。一般に、結晶構造がルチルの場合の発光は 450 nm に観察されるが、**R** は全域で発光していないことが分かる。一方、**R-PAn** は、単結晶の(110)面からと同じ 800 nm に発光バンドを示し[6]、その相対的な強度はポストアニール時間を長くすると増大する傾向を示した。

Table 2 に、ポストアニール前後の膜による紫外光照射下と可視光照射下での光反応活性を示した。暗所では色素吸着と自己分解による小さな値である一方、光照射下で高い反応活性をもつことが分かる。特に、可視光照射による活性の高さは特筆に値する。

Table 2 The ν [nmol L⁻¹ min⁻¹] of decoloration rate of 0.01 mol L⁻¹ MB solution by the photoreaction with each thin film under UV or vis light irradiation. The decoloration rate was measured by the decrease of absorption value at 664 nm of each test solution. Those obtained from the data measured under dark are also indicated. Calculated

Film	ν ^{a)} / nmol L ⁻¹ min ⁻¹		
	UV	vis	Dark
R	25(1)	17(1)	3(1)
R-PA15	20(1)	15(1)	3(1)
R-PA30	21(1)	16(1)	3(1)
R-PA60	20(1)	15(1)	3(1)

a) The estimated standard deviations are presented in parentheses.

ポストアニール前後の O/Ti 比は、表面部で 1.74 (R) から 1.94 (R-PA60) に、内部では 1.75 (R) から 1.85 (R-PA60) に増大し、ポストアニールによる酸素充填率は、表面部が内部よりも高くなる合理的な結果が得られた。Table 2 に示したように、ポストアニールによって反応活性は低下する。しかし、表面での酸素充填率と単純比例の関係にはない。これは、薄膜の光反応活性が表面近傍の電子-ホール対だけでなく、深部で生じた光励起粒子も強い関わりをもつ我々が提案した IPET 効果を指示する結果である。^[4] これらを含めて重要なことは、ルチル表面近傍の格子酸素が、電子とホールの再結合を促進する要因の一つであることが証明された点である。これらの結果を基に Fig. 2 に示すように、配向した酸素欠損ルチル膜 R の表面近傍の結晶モデルを提案することができる。ポストアニールによって得た膜 R-PAn では、これらの欠損部が徐々に酸素充填されて、表面部分からより完全な結晶に変化し、これに伴って PL 発光強度の増大と、光反応性の低下が観測されたことが分かる。なお、上述のポストアニールに伴う Lotgering 係数の増大は、酸素が充填されて電子密度が上昇したことを反映している。

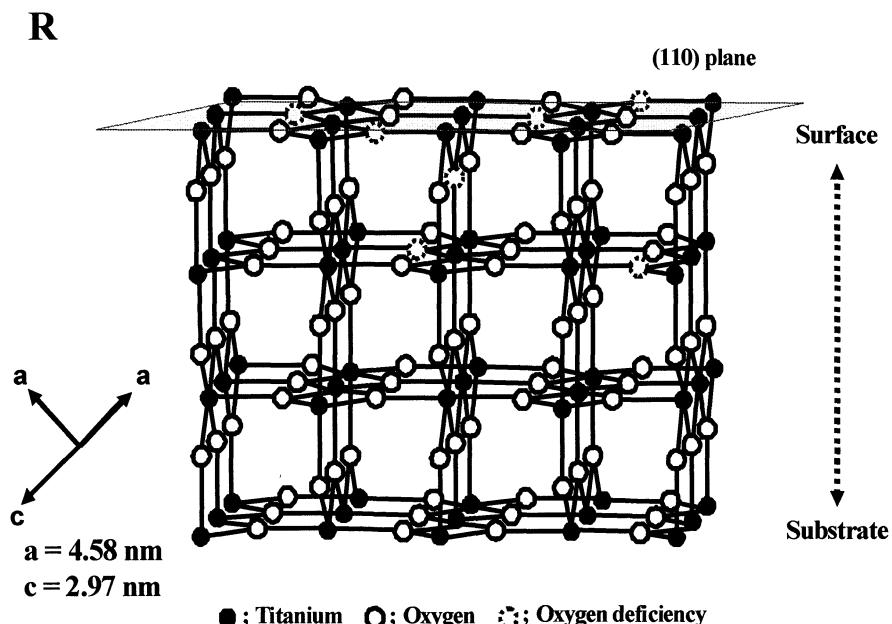


Fig. 2 Plausible structure of the (110) plane-orientated O-deficient R thin film. Cell parameters were refined by a least square method.

従来、チタニアを高温の水素で還元処理して脱酸素し、結晶表面の導電性に着目した研究は行われていたが、光反応活性は検討されていなかった。^[7, 8] 本研究において、酸素欠損が活性と直接関わることを明らかにできた。ルチル型構造は、アナターゼ型構造よりも熱力学的に安定なことは、ルチルがより酸素欠損を生じ難い可能性を示唆しており、いわゆる光触媒と言われるアナターゼの活性の本質を議論する上でも重要な知見と考えられる。

3. 湿式法による p 型酸化銅(I)薄膜の形成

3-1. 序論

p 型半導体は、太陽電池をはじめとする半導体素子として重要で、主に物理的乾式法で形成されている。^[9, 10] 一方、p 型半導体の酸化物薄膜形成は、太陽電池への応用を目指しつつも、大面积化に適切な化学的湿式法による研究例は限られており、特に穏和な条件で純粋かつ密着した膜形成例は知られていない。^[11-13] 本研究では、分子プレカーサー法を適用して、無アルカリガラス基板を使用できる温度範囲内で、純粋かつ密着した Cu₂O の p 型半導体薄膜形成を検討し、わずかに失透しているものの、純粋で密着した膜形成を達成した。

3-2. 実験と測定

酢酸銅(II)を原料として、Cu(II)のEDTA錯体を得た。得られた錯体をエタノールに懸濁し、ジブチルアンモニウムとの反応で均一溶液 (Cu^{2+} 濃度; 0.5 mmol/g) を合成した。このプレカーサー溶液を無アルカリガラス基板 ($20 \times 20 \text{ mm}^2$) 上に滴下し、スピンドルコート法 (1st step 500 rpm/5sec, 2nd step 2000 rpm/30sec) で塗布してプレカーサー膜を形成した。プレカーサー膜を 500°C で、空気中または Ar 気流中 (流量; 1.0 L/min) で 30 分間熱処理した。形成薄膜の XRD、深さ方向分析を含む XPS、膜厚、ホール効果を測定した。

3-3. 結果と考察

空気中(a)、または Ar 気流中(b)で熱処理して形成した薄膜の XRD パターン (Fig. 3) は、それぞれ単斜晶系の CuO と立方晶系の Cu_2O の單一相に帰属できた。

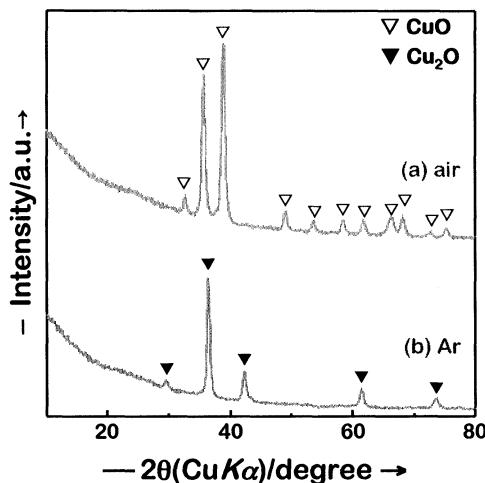


Fig. 3 The XRD patterns of the thin films fabricated on a Na-free glass; (a) in air and (b) under Ar gas flow.

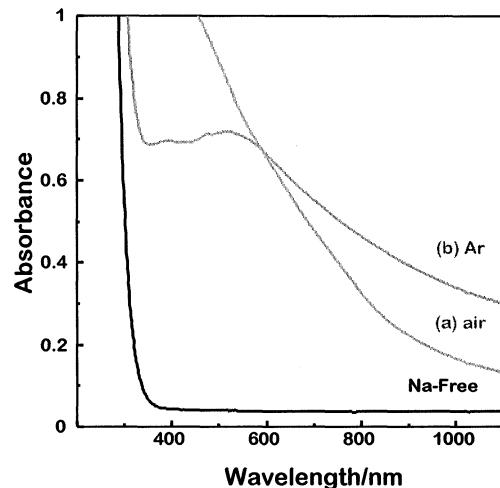


Fig. 4 The absorption spectra of the thin films fabricated on a Na-free glass; (a) in air and (b) under Ar gas flow.

各膜の吸収スペクトルを Fig. 4 に示した。いずれもわずかな失透を反映して吸収率が高く、 Cu_2O では、可視部に特徴的な吸収バンドが観測された。

XPSによる各膜の深さ方向分析は、Cuの電荷が均一なことを示し、 Cu_2O の $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ ピークは CuO の同ピークよりも 1 eV 高エネルギーシフトしており、相互の電荷の関係が明らかとなった。膜中の炭素量は、空気中で熱処理した CuO が、 Cu_2O よりも多く、後者はごく微量であった。

Table 3 に、膜厚とホール効果測定結果をまとめた。(a)のホール効果は電導率が低いために測定不能だった一方、(b)のホール効果測定により、キャリアが正電荷で、p型半導体であることが分かった。

Table 3 Film thicknesses and the results of Hall effect measurement on the thin films.

Film	Thickness nm	Concentration cm^{-3}	Mobility $\text{cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$	Resistivity Ωcm
CuO	90	—	—	—
Cu_2O	180	4.385×10^{14}	4.298×10^1	3.312×10^2

このように、Cu(II)のEDTA錯体をプレカーサーとする湿式法によって、ガラス基板上へのp型酸化物半導体薄膜の形成を達成した。

4. 総括と謝辞

上述のとおり、本研究の目的である可視光応答型透明薄膜太陽電池を形成するために、n型半導体としてチタニア透明薄膜を、またp型透明半導体として酸化銅(I)薄膜の形成を達成した。すでに、当該のチタニア透明薄膜をp型シリコン上に形成した接合体で、光発電が可能なことを確認した。このように、本研究で提案している新たな太陽電池の構成に関して不可欠な基礎的知見を蓄積できた。なお、わずかに失透しているものの純粋で密着した酸化銅(I)薄膜の形成を化学的に初めて達成し、そのp型半導体性を確認したことの意義は十分に高いと考える。今後、失透の原因を探索すると共に、n型半導体膜と接合させて、光発電挙動に関して検討を継続する。膜が失透する現象は、微細なクラックなどのモルフォロジーによることが多く、表面積の大きさと関連する。このような膜を用いたp-n接合を形成した場合、その界面の面積を増加させる可能性もあり、興味がもたれる。

本研究の推進に当たって、多大なご協力を頂いた本学の鷹野一朗教授、本田徹教授、馬場則夫教授に深く感謝する。

5. 文献

- [1] M. Sato, H. Hara, T. Nishide, H. Kuritani, Y. Sawada, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1767 (1996).
- [2] H. Nagai, C. Mochizuki, H. Hara, I. Takano, M. Sato, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 1136 (2008).
- [3] H. Nagai, M. Hasegawa, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, M. Sato, *J. Mater. Sci.* **43**, 6902 (2008).
- [4] H. Nagai, S. Aoyama, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, N. Baba, M. Sato, *J. Mater. Sci.* **44**, 861 (2009).
- [5] F. K. Lotgering, *J. Inorg Nucl. Chem.*, **9**, 113 (1959).
- [6] R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12975 (2005).
- [7] K. Y. Jung, S. B. Park, *J. Photochem. Photobiol. A*, **127**, 117 (1999).
- [8] L. A. Linsebigler, G. Lu, T. J. Yates, Jr. *Chemical Reviews*, **95**, 735 (1995).
- [9] C-L. Chu, H-C. Lu, C-Y. Lo, C-Y. Lai, Y-H. Wang, *Physica B: Condensed Matter*, **404**, 4831 (2009).
- [10] H-C. Lu, C-L. Chu, C-Y. Lai and Y-H. Wang, *Thin Solid Films*, **517**, 4408 (2009).
- [11] A. O. Musa, T. Akomolafe, M. J. Carter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51**, 305 (1998).
- [12] J. A. Switzer, C-J. Hung, L-Y. Huang, E. R. Switzer, D. R. Kammler, T. D. Golden, E. W. Bohannan, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3530 (1998).
- [13] V. Georgieva, M. Ristov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73**, 67 (2002).

3. 1. 1 ナノ機能表面を有する生物規範型ロボットの開発研究

Development of Biomimetic Robots with Nano-Functional Surfaces

鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文*

工学院大学工学部機械システム工学科

*工学院大学顧問

Kenji Suzuki, Hideaki Takanobu and Hirofumi Miura *

Department of Mechanical Systems Engineering, Kogakuin University

*Adviser, Kogakuin University

Two kinds of insect-inspired miniaturized robots with micro- and nano-functional surfaces have been studied. One is a wall-climbing robot based on adhesive mechanism of ants. Adhesive pads made of glass and PDMS were fabricated using MEMS processes and adhesive properties were investigated. Then, a hexapod robot with glass and PDMS pads was developed. The robot successfully walked on vertical and inverted glass surfaces. The other robot water strider robot that is able to stay and move on the surface of water using surface tension force. Various kinds of supporting legs with hydrophobic microstructures were developed utilizing MEMS techniques. The lift, pull-off and thrust forces of these legs on the surface of water were investigated experimentally. Then, two kinds of autonomous water strider robots with hydrophobic legs were developed. Actuation utilizing resonant vibration and “origami structure” that is assembled by folding a flat plate were proposed. The robots successfully moved forward and also made left/right turns on the surface of water.

Keywords: Biomimetics, Insect-inspired Robot, Surface Tension Force, MEMS, Microstructured Surface

1. 緒言 本研究課題は、生物の表面の構造と機能を規範として、ナノ・マイクロ加工技術により表面構造を再現することにより、生物と同様の機能を持つ小型ロボットを開発することを目的とする。昆虫などの微小な生物では、スケールの効果により、重力などに比べて表面間の相互作用の影響が顕著に現れるため、表面の機能を積極的に利用して行動を行っている。このような表面機能を工学的に解明し、小型ロボットに応用することによって、従来にはない新しいロボットの設計指針が得られると考えられる。本研究では、身近な昆虫であるアメンボの水面移動と、アリの壁面歩行に着目した。アメンボは、脚表面の多数の毛の構造と、撥水性のワックスの分泌により表面を超撥水化することによって、水面上を移動することができる¹⁾。また、アリは、脚の先端にある柔軟な付着パッドと、そこから分泌される液体を利用して垂直面や天井面に付着していることが知られている²⁾³⁾。これらはいずれも表面間の相互作用を利用したもので、微小な昆虫に特有の能力であり、スケールの効果を生かした移動形態であると考えられる。これらの微細構造と機能を小型ロボットに付与し水面や壁面での移動を実現することにより、ロボットの活動領域が大幅に拡大され応用の可能性が広がるだけではなく、昆虫の運動機能のメカニズムの解明にもつながることが期待される。

2. アリを規範とした付着パッドの製作 アリの付着パッドを規範として、ロボットの足底に装着する付着パッドをMEMS技術を用いて製作した。アリが平滑な壁面を歩行する際には、Fig. 1に示すように脚先の2本の爪の間からaroliumと呼ばれる柔軟な付着パッドを出して壁面に密着させ、さらに付着パッドから液体を分泌しており、液体の表面張力や粘性力、パッドの摩擦力などを利用して付着していると考えられている³⁾。本研究では、親水性材料でメニスカス力の利用が期待できるガラスパッドと、柔軟で壁面との密着性が高く、大きな摩擦力が期待できるPDMS(Polydimethylsiloxane)パッドの2種類を製作した。メニスカス力とは、2平面間にわずかな液体が存在するときに、表面張力の作用で働く力のことであり、平面が親水性の場合は吸引力、撥水性の場合は斥力となる。

付着パッドは二層に分けて製作した。1層目の付着面にはガラスまたはPDMSを用い、液体を吐出するための直径0.15mmの穴を6個形成した。2層目にはPDMSを用いて液体を流すため

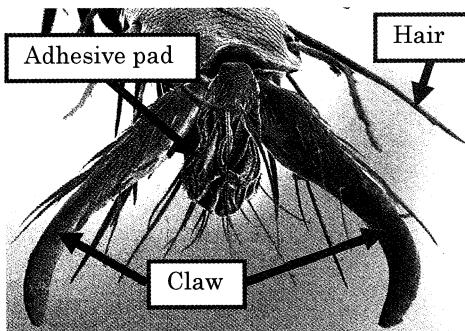


Fig.1 Adhesive pad of ant

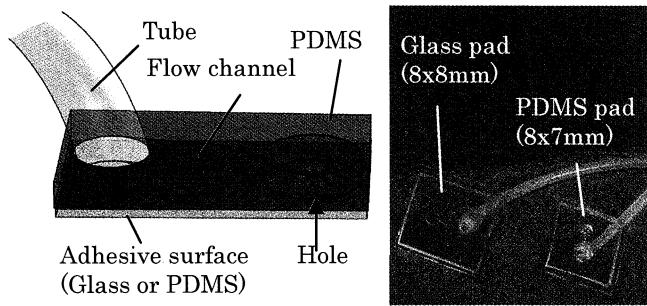


Fig.2 Adhesive pad fabricated with MEMS process

の流路を形成した。シリコンウェーハ上に厚膜フォトトレジスト(SU8)を現像・露光して型をつくり、PDMSを流し込んで形状を転写した。2つの層を接着し、流路にチューブを接続することにより、チューブから供給した液体を表面の穴から出せるようにした。

3. 付着パッドの付着特性評価 製作した2種類の付着パッドを用いて、ガラスウェーハ表面での垂直方向、接線方向の付着力を測定した。平行平板ばねの先端にガラスウェーハを固定し、ウェーハ表面に付着パッドを垂直に押しつけて引き離すときの板ばねの変位をレーザー変位計で測定し、力を求めた。パッドがウェーハ表面から離れる瞬間の力を垂直方向の付着力とした。また、付着パッドをガラスウェーハに押し付け接線方向に引っ張るときの垂直方向、接線方向の力をそれぞれ2つの板ばねを用いて測定し、パッドがすべり出した瞬間の力(静止摩擦力)を接線方向の付着力とした。またすべっているときの動摩擦力も測定した。ガラスパッドの付着力の測定では、液体として純水を用い、ピペットを用いて外部からウェーハ表面に供給して実験を行った。

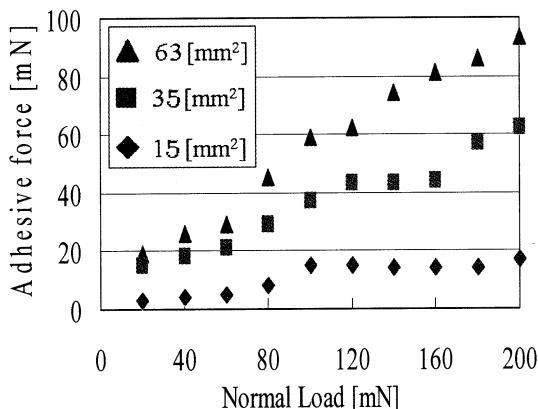


Fig. 3 Normal adhesive force of PDMS pad

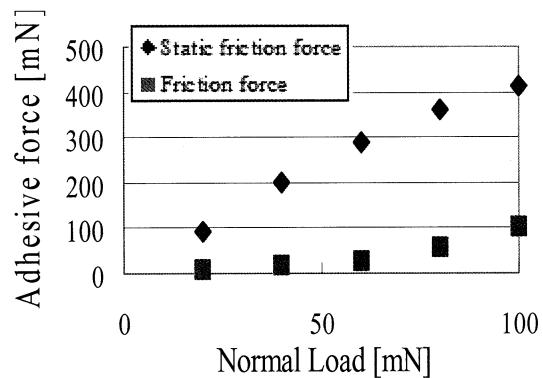


Fig. 4 Tangential adhesive force of PDMS pad

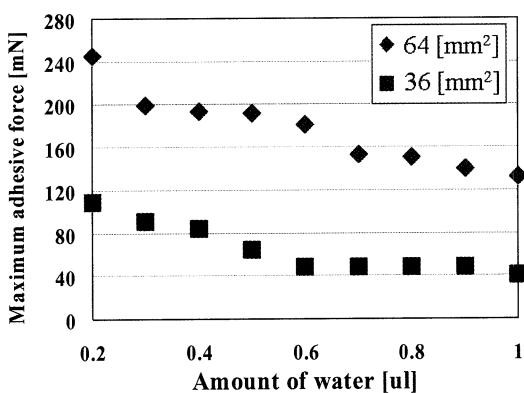


Fig. 5 Normal adhesive force of glass pad

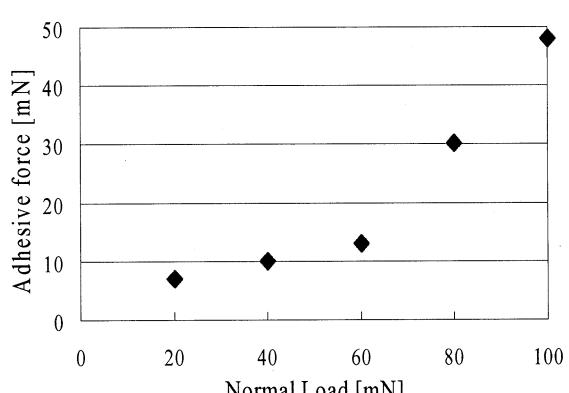


Fig. 6 Tangential adhesive force of glass pad

Fig. 3 は、PDMS パッドの垂直方向の付着力の測定結果を示している。パッド面積、押し付け力の増加とともに付着力が増加していることがわかる。また、Fig.4 は面積 35mm^2 の PDMS パッドの接線方向の静止摩擦力、動摩擦力を示したものである。いずれも押し付け力にほぼ比例して付着力が増加している。また、静止摩擦力は動摩擦力に比べて非常に大きく、静止摩擦係数は約 4.6、動摩擦係数は約 0.6 となった。以上の結果より PDMS の付着の主原因是、真実接触面における分子間の引力と考えられ、押し付けによって PDMS が変形し真実接触面積が増加することにより付着力も増加すると考えられる。垂直方向の付着力に比べ接線方向の付着力（静止摩擦力）が大きいのが特徴である。

Fig.5 はガラスパッドに供給する水の量と垂直方向の付着力の関係を示している。ガラスパッドでは、水を供給しない場合ほとんど付着力は働かないが、水を $0.2\mu\text{l}$ 与えると大きな付着力が発生し、水の量を増加させると付着力は減少する。また、付着力は押し付け力にはよらず、パッド面積にはほぼ比例して増加する。Fig.6 は、パッド面積 36mm^2 、水の量 $0.2\mu\text{l}$ の場合の押し付け力に対する接線方向の付着力を示したものである。ガラスの場合、静止摩擦力と動摩擦力の差はほとんどなく、摩擦係数は押し付け力 60mN まで約 0.25 と非常に小さい値を示した。以上の結果より、ガラスに水を供給したときの付着力はメニスカス力が主原因と考えられ、押し付け力にはよらず、水の膜が薄いほど垂直方向に大きな付着力が得られる。また接線方向の付着力は垂直方向に比べて小さいのが特徴である。

4. 壁面歩行ロボットの開発 前節の測定により得られた 2 種類の付着パッドの特性を生かして、壁面および天井面を歩行する 6 脚歩行ロボットを製作した。接線方向の付着のために各脚の先端に PDMS パッドを配置し、垂直方向の付着のために腹部にガラスパッドを 1 枚搭載した。ガラスパッドには $0.3\mu\text{l}$ の水を外部から供給し、接線力が小さいことを利用して歩行中は壁面上に接触させたまますべらせるようにした。脚の機構には Fig.7 のようなリンク機構を用い、DC モータでクラランク軸を回転させることにより脚の先端が直角三角形に近い軌道を描くようにした。また、昆虫の歩行と同様に、対角の 3 本の脚を同時に上げる「交互三脚歩行」を行わせるように各脚の間の位相差を決定した。各脚を直角三角形の軌道の斜辺に沿って斜めに上げることにより、脚の引き離しに必要な力を小さくすることができる。接地している 3 つの PDMS パッドの接線方向の摩擦力でロボットを支持できるように、ロボットの質量はモータを含めて 9.5 g とした。垂直な壁面では、重力により壁から離れようとする後脚まわりのモーメントが働くため、ガラスパッドを前方に配置し、付着力による逆向きのモーメントを発生させた。一方、天井面を歩行する際には、重力と付着力を釣り合わせるために、ガラスパッドの位置を重心位置に変更した。ガラスパッドにあらかじめ純水を $0.3\mu\text{l}$ 付け、ロボットをガラス面に付着させた状態から垂直面、天井面での歩行実験を行った。その結果、どちらの面においても交互三脚による歩行に成功した。歩行の様子を Fig.8 に示す。

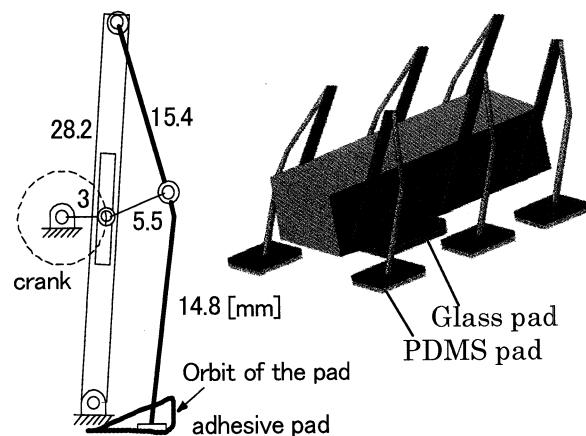


Fig. 7 Mechanism of the robot

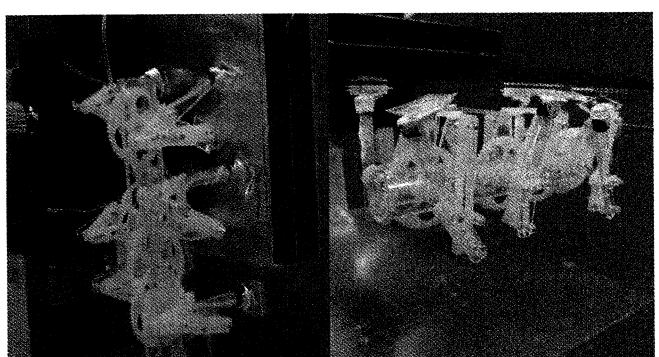


Fig.8 Photographs of hexapod robot walking on vertical and inverted glass surfaces

5. 水面移動ロボットの支持脚モデル 本課題では壁面歩行ロボットと並行して、アメンボを規範とし、表面張力により水面を移動するロボットの開発を行った。アメンボの脚には細かい毛が密集しており、さらに脚表面に口ウのように水をはじく物質を分泌している。材料の化学的性質と表面の形状の効果により、高い撥水性を得ている⁽¹⁾。また、毛と毛の間に入り込んだ空気が水をはじくことにより、水と脚の接触角をさらに高めている。このため支持脚が水面を破ることなく表面張力をを利用して水面に浮かぶことができる。

支持脚の2次元モデルをFig.9に示す⁽⁴⁾⁽⁵⁾。脚は半径 r の長く一様な円柱と仮定し、表面の接触角を θ_c とする。支持脚に作用する単位長さあたりの支持力 F は、表面張力 F_S と、円柱の下面に接する水から受ける浮力 F_B の和となり、 F_B, F_S は、それぞれ円柱の上部 (S_1) と周囲 (S_2) において排除された水の重量に等しいことが知られている。

表面張力 F_S の最大値は、脚が撥水性であれば、水の表面張 γ の2倍 ($2\gamma = 0.146 \text{ N/m}$) となる。

脚を水から引き上げるときには、水面が盛り上がり Fig. 9 と同様な曲線が x 軸に対して対称な位置に現れる。脚に働く引き離し力は、下向きの表面張力 F_S と浮力 F_B の和となる。

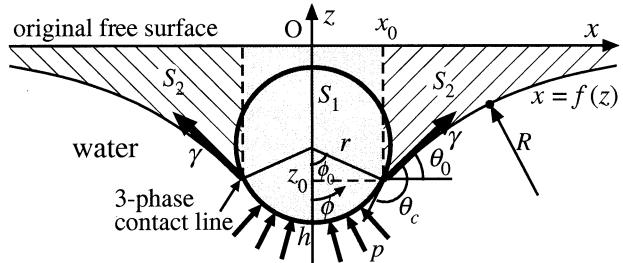


Fig. 9 支持脚の2次元モデル

6. 表面に微細構造を持つ撥水性支持脚の開発

撥水性の物質は、表面に凹凸構造を設けることにより撥水性が強められることが知られている。

アメンボの脚の表面も、多数の毛で覆われていることで撥水性が強化されている⁽¹⁾。そこで、MEMS 技術を用いて、表面に凹凸構造を持つ以下の4種類の撥水性支持脚を開発した。

①櫛形構造の巻きつけによる細毛の加工 [Fig.1(a)]

シリコンウエハ上に厚膜フォトレジスト SU-8 で鋳型を作製し、PDMS(Polydimethylsiloxane) を流し込み櫛型の構造を製作する。これを $\phi 0.5\text{mm}$ の黄銅線に巻き付け撥水剤 FS-1010 を塗布することによって、アメンボの毛のような構造が得られる。

②SU-8 を使用した円筒面への凹凸加工 [Fig.1(b)]

SU-8 を浸漬により $\phi 1.0\text{mm}$ の黄銅線に塗布し、円筒面を5回に分けて露光し、現像することで凹凸面を製作する。マスクパターンは直径 $100\text{ }\mu\text{m}$ の円形で、間隔は $50\text{ }\mu\text{m}$ である。

③金属ワイヤのエッチングによる凹凸加工 [Fig.1(c) (d)]

紫外線フォトレジストの OFPR を浸漬により金属ワイヤに塗布し、円筒面を5回に分けてパターンを露光し、現像する。その後、金属ワイヤのウットエッティングにより凹凸面を製作する。金属材料は、アルミと真鍮を用いた。マスクパターンは直径 $100\text{ }\mu\text{m}$ の円形で、間隔は $80\text{ }\mu\text{m}$ である。

④真鍮ワイヤ上に PTFE 微粒子を含む撥水剤をスプレー塗布したもの [Fig.1(e)]

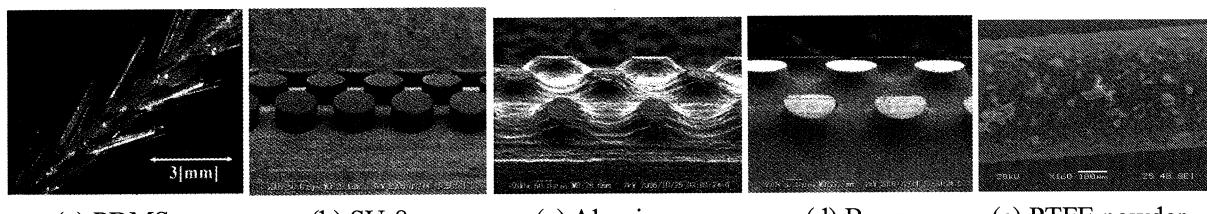


Fig.10 Supporting legs with microfabricated structured surfaces.

7. 支持力、推進力の測定 真鍮ワイヤのエッティングにより凹凸を加工した長さ 30mm の支持脚 (Fig.10 (d)) を用いて、水面からの高さ、深さと、支持力、引き離し力の関係を調べた。測定結果を Fig. 11 に示す。支持力は、支持脚の深さが増すにつれて増加し、最大値に達するとわずかに減少する。支持脚が水面を破り水没すると、支持力はほぼゼロになる。支持力の理論値は実験値と良く一致しており、1m 当たり約 0.2N (20gw) が得られることがわかる。一方、引き離し力は水面からの高さの増加とともに増加するが、引き離し力の最大値は、理論値よりも実験値の方が小さい値となった。これは、理論では水面形状を2次元と仮定しているのに対し、実験では脚が水から離れる際に水面が3次元の円錐形状となるためである。

Fig. 12 は、PTFE 微粒子を含む撥水剤を塗布した長さ 50mm の支持脚 (Fig.10 (e)) を、水面に対して水平に動かしたときの水の反力 (=推進力) の測定結果である。脚の深さは 1~5mm、移動速度は 50~400 mm/s の範囲とした。水面上での推進力は水没時より大きくなることが示された。また、支持脚が水面上にあるとき、脚の速度が同じならば推進力は深さにほぼ比例して増加し、深さが同じならば推進力は速度が速いほど増加することが確認された。また、脚の速度が速いほど水没する深さが減少する。ロボットを駆動する際には、推進用の脚を水没させずに深い位置で高速に駆動し、支持脚は浅い位置で支持して水の抵抗を減らすことが有効である。

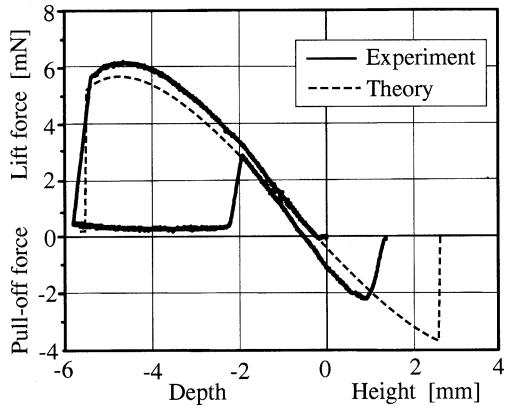


Fig. 11 Lift and pull-off forces (Length: 30mm)

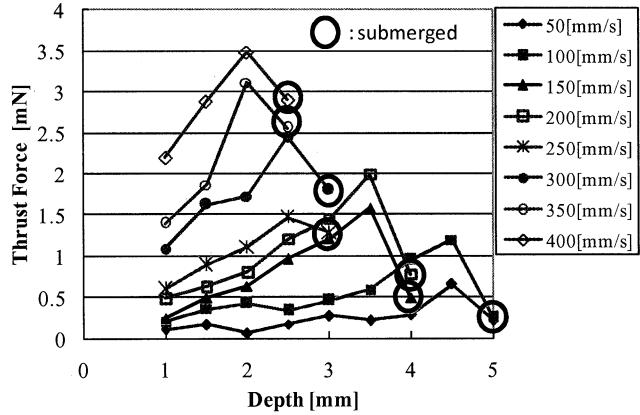


Fig. 12 Thrust force (Length: 50mm)

8. 水面移動ロボットの開発 表面に微細な凹凸を加工した撥水性支持脚を用いて、表面張力で水面に浮き、自立的に移動する 2 種類のロボットを作成した。一つは、12 本の放射状の脚を持ち、脚の振動を利用して移動するものである。ロボットの外観を Fig. 13 に示す。脚には、真鍮ワイヤのエッティングにより凹凸加工を施したもの用いた。アクチュエータには偏心質量を持つ振動モータを用い、PWM (Pulse Width Modulation) 制御により振動数を制御した。振動モータの回転により支持脚に 2 次モードの共振が発生し、円軌道を描いて振動し、水面を蹴ることでロボットが移動する。また、Table 1 に示すように各脚の長さが異なっており、振動数によって共振する脚が変化し、109Hz で直進、115Hz で右旋回、132Hz で左旋回が可能である。リチウムポリマー電池とモータ、制御回路を搭載し、質量は 7.85g である。脚の長さの合計は 1m であり、最大 20gf の支持力が得られるように設計されている。屋外で水面移動実験を行った結果、プログラムに従って自立的に振動数を変化させ、水面上で直進、右旋回、左旋回を順次行わせることに成功した。移動速度は直進が 70mm/s、旋回が 50mm/s であった。

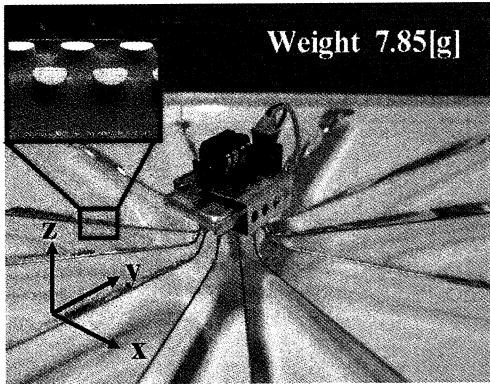


Fig. 13 Water strider robot with a vibration motor

Table 1 Roles and resonant frequencies of the legs

Leg No.	Role	Length	Resonant frequency	Duty factor
L-1,6, R-1,6	Support	85mm	—	—
L-3,4, R-3,4	Forward	90mm	109Hz	32%
R-2,5	Left turn	80mm	115Hz	34%
L-2,5	Right turn	70mm	132Hz	39%

もう一種類のロボットとして、6 本の脚にそれぞれ 2 自由度のアクチュエータを配置し、表面張力による水面移動と陸上歩行が可能なロボットを作成した。ロボットの写真を Fig. 14 に示す。胴体と支持脚の間の基節は 2 自由度のジンバル機構を採用し、2 本の BMF (トキ・コーポレーション社製: Bio Metal Fiber) により機能駆動を行った。BMF は電圧を印加し加熱、冷却することで

伸縮を繰り返す形状記憶アクチュエータである。水面を移動する際には6本の脚を同時に駆動し、陸上を歩行する際は常に安定な姿勢を保つように対角の位置にある3本の足を交互に上げる「交互三脚歩行」を行った。各支持脚には、PTFE微粒子を含む撥水剤を塗布したワイヤを細長いループ状に曲げたものを取り付け、全長1060mm、最大支持力16gfとなるようにした。ロボットの質量は10.28gである。脚の先端部にはパッシブな回転自由度を設け、揺れる水面に対して足先を平行に保つようにした。また、軽量化のため、一枚の真鍮の薄板を用いて、ロボット本体を展開した形状をMEMSプロセス（フォトリソグラフィーとエッチング）により加工し、これを折り曲げることにより立体的な機構を作成した（Fig. 15）。この「折り紙構造」は、一つの平面部材から立体機構が得られ、可動部は材料の弾性変形を利用することにより摩擦のない運動が実現できる。この構造により、ねじや軸受を使用せず機械の一体化を図り、加工精度の向上と軽量化を実現することができた。

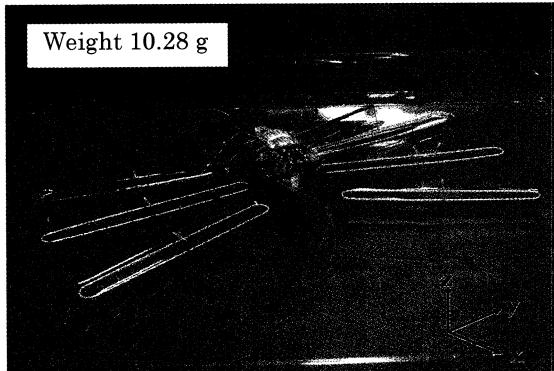


Fig. 14 Hexapod waterstrider robot

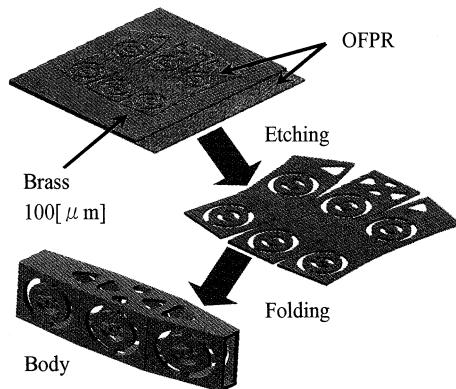


Fig. 15 "Origami structure"

9. 結言

本研究では、アリの壁面歩行、およびアメンボの水面移動と脚の表面構造の関係を調査し、MEMS技術により昆虫と同様な機能を持つ表面構造を作成し、性能評価を行った。また、これらの表面構造をロボットの脚に用いることにより、壁面移動ロボット、水面移動ロボットの開発を行った。壁面歩行ロボットに関する以下の成果が得られた。

- (1) アリの付着パッドを規範として、ガラスとPDMSのパッドをMEMS技術により製作した。
- (2) 付着パッドの付着力を測定し、ガラスパッドはメニスカス力による垂直方向の付着力が大きく、PDMSは接線方向の付着力が大きいことを確認した。
- (3) 2種類のパッドの特性を生かしたロボットを製作し、壁面、天井面での歩行に成功した。

水面移動ロボットに関する以下の成果が得られた。

- (1) MEMS技術を用いて表面に様々なマイクロ構造を持つ撥水性支持脚を開発した。
- (2) 開発した脚の水面における支持力と引き離し力、推進力を測定した。支持力は理論値とよく一致した。また、水面での推進力は水中よりも大きく、深く高速になるほど増加する。
- (3) 開発した支持脚を用いて2種類の水面移動ロボットを製作した。脚の共振を利用したロボットでは、一つのモータにより直進、左右の旋回動作を実現した。折り紙構造を用いたロボットでは、本体の機構を一体化し、各脚2自由度の運動により水陸両用の移動を実現した。

参考文献

- 1) Davld L. Hu, et al., "The hydrodynamics Water Strider locomotion" Nature, Vol.424, 2003, pp. 663-666.
- 2) Kellar Autumn, et al.: Adhesive force of a single gecko foot-hair, Nature, Vol.405, 2002, pp.681-685.
- 3) Walter Federle, et al.: Biomechanics of ant adhesive pads: frictional forces are rate- and temperature-dependent, Journal of Experimental Biology, 207, 2004, pp.67-74.
- 4) Y. S. Song and M. Sitti, IEEE Trans. on Robotics, Vol. 23, No. 3 2007, pp.578-589.
- 5) Y. S. Song and M. Sitti., Proc. of IEEE Int. Conf. on Robotics and Automation, 2007, 980-984

3. 燃料電池デバイスへの応用

3. 1. 2 作動温度低温化を目指した固体酸化物形燃料電池の 電極・電解質材料開発と界面構造の制御

Development of SOFCs Working at Lower Temperatures by Controlling Interfacial Nano-Structures

長本英俊・大友順一郎*

工学院大学工学部環境化学工学科

*東京大学大学院新領域創成科学研究科

Hidetoshi Nagamoto and Junichiro Otomo*

Department of Environmental Chemical Engineering, Kogakuin University

*Department of Environment Systems, The University of Tokyo

To propose next future fuel cell technologies, we have developed new electrolyte and electrode materials. Lowering operation temperature can guarantee the construction of reliable Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) systems. At the same time, however, we have to satisfy higher efficiency of the systems. To solve the contradictory requirements (i.e., higher efficiency and low temperature operation (or reliability)), high ionic conductors and/or high efficient electrode materials should be developed. We report new approaches to enhancing cathode reactions in terms of controlling microstructures of electrode materials. $[(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}]_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ electrolytes exhibited the ionic conductivity higher at the temperatures under 650°C than YSZ and its electronic conductivity could be controlled practically. The addition of Ag particles increased the amount of the oxygen atoms adsorbed and the amount of oxide ion over the electrode surface.

Keywords: SOFC, Low working temperature, Interfacial nano-structure

1. 緒言 固体酸化物形燃料電池(SOFC)の研究開発は、発電時の信頼性・耐久性向上の観点から、現在 800 °C程度まで作動低温化が進んでいるが、依然として経時劣化や材料の制限などの問題を抱えており、さらに作動温度を下げる検討が進められている。我々は、従来の材料よりも高いイオン伝導率を有する電解質材料や反応過電圧の低い電極材料の開発を検討することで、作動温度の低温化を検討してきた。本研究では、特に、電解質および電極の微構造制御に着目し、特に界面の構造制御によるイオン導電率の向上および空気極と燃料極に発生する電極の反応過電圧の低減について検討してきた^{[1][2]}。平成 19 年度以前の初期の検討では、特に中温域(150–300 °C)で作動する新規固体電解質形燃料電池の開発を目的とし、電解質の微構造制御およびプロトン伝導性酸素酸塩（リン酸二水素セシウム (CsH_2PO_4) 等）の評価を行ってきた。平成 20 年度および最終年度（平成 21 年度）は、SOFC の作動温度の低温化のための材料開発（SOFC 電解質材料およびカソード材料の開発）を行った。

ナノスケールの界面ではイオン輸送現象に関わる特異な現象が期待される。SOFC の電解質材料や電極材料においても、界面における結晶の不規則化や酸素空孔濃度の変化によるイオン導電

率への影響が予想される。固体電解質の開発では、セリア系の電解質として $(\text{CeO}_2)_y[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x]_{1-y}$ を採り上げ、セリア系電解質の特徴である低酸素分圧での電子導電性発現の抑制と高イオン導電率を達成することが目的となる^[3]。電解質の薄膜化や粒径制御による抵抗過電圧減少の研究は進んでいるが、一方で、電極の微構造(特に粒径や粒界)に着目した研究例は比較的少なく、粒界が影響を与える反応素過程も明らかではない。特に今年度(最終年度)では、昨年度のカソード材料の検討を引き続き実施した。一つは従来型材料である $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)と $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)に着目し、緻密薄膜の粒径制御を行うことにより空気極のバルク内部分と粒界部分が反応に与える影響について検討した。また、粒径制御を行うことにより、SOFCの低温化への指針を得ることを目的とした。もう一つは、電子導電性の高いコバルト・フェライト系ペロブスカイトに着目し^[4]、それに銀粒子を添加することによる効果について検討した。ここでは、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)および $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)緻密薄膜空気極の導電率評価、 $(\text{CeO}_2)_y[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x]_{1-y}$ 系電解質の導電率評価、および銀修飾コバルト・フェライト系ペロブスカイト電極の導電率評価について述べる。

2. 実験方法

2.1. 紹密薄膜空気極 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$)

電解質材料として錠剤成型器でプレス成形した $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)基板(直径10 mm、厚み1~1.2 mm)を用いた。その上に空気極材料である $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)粉末と $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)粉末をRFマグネットロンスパッタ装置を用いて基板温度400 °Cで成膜した。成膜後、空气中で600 °Cまたは1000 °Cの熱処理による粒径制御を行うことで、粒界の体積分率を変化させた。試料のキャラクタリゼーションはX線回折(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

電気化学測定には直流法および交流インピーダンス法を用いて三端子法で測定を行った。作用極には空気極薄膜を成膜した試料を用いた。対極にはPtペーストを用いた。参照極には電解質の側面にPt線を巻きつけて使用した。測定温度は400~600 °C、測定周波数は10 mHz~10 MHz、測定雰囲気は空气中または0.1~100 %O₂とした。

2.2. $(\text{CeO}_2)_y[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x]_{1-y}$ 系電解質

① $(\text{CeO}_2)_x[(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}]_{1-x}$ 、②ドーパントの値数を変えた試料、③ $(\text{ZrO}_2)_x[(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.2}]_{1-x}$ において①と③はx = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9となるように、②は①と③以外の組成で、①のx = 0.8を基に3成分のうち一つの成分を固定させて、残り2つの割合が変わるように、酢酸塩を用いた共沈法にて調製し、1050°Cで固相反応させたものを1550°Cで焼成し、粉末試料とした。1050°Cで固相反応させた粉末を2.5 t/cm²で1 min間、ブロック状に加圧成型し、1050°Cで仮焼後、1550°Cで焼結させた。焼結ブロックにPtペーストにより、Pt線を電極として取り付けたものを測定用試料とした。

粉末試料をXRD測定にて構造解析を行ない、結晶系を同定し格子定数を算出した。焼結ブロックの導電率を交流四端子法によって、600~900°Cで、還元雰囲気から酸素雰囲気下(P_{O₂} = 1~10⁻²⁶ atm)で測定した。

2.3. 銀修飾コバルト・フェライト系ペロブスカイト電極

酢酸塩を用い $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (SCC粉末)(x = 0~0.2)に、LSCF粉末は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の組成、CZY電解質粉末は $(\text{CeO}_2)_{0.81}(\text{ZrO}_2)_{0.09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ の組成、SDC粉末は $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.20}(\text{CeO}_2)_{0.80}$

の組成に共沈法で調製した。CZY 粉末を ϕ 10mm の錠剤成型器にて $2\text{t}/\text{cm}^2$ で圧縮成型後、 1450°C 、 2h で焼結させたものを測定用電解質とした。空気極は LSCF、SCC をそれぞれ質量比 7:3 で CZY 粉末と混合し、これをバインダー(α -テルピネオール:エチルセルロース=質量比 4:1)と 1:1 の質量比になるよう混合し、ドクターブレード法により電極面積が 0.15cm^2 になるように CZY 電解質ペレット上に塗布した。これを空气中 1150°C 、 2h で焼成し、その後、電極上に AgNO_3 水溶液(20wt%)を塗布し、 400°C 熱分解、 800°C で 3h 焼成し電極を得た。その後、作用極、対極、参照極それぞれに Pt 網を Pt ペーストで接着後、 800°C 、 1h で焼成し、測定用の半電池を作製した。また半電池作製後、電極表面の SEM 観察を行った。電極性能は、Current Interruption 法を用い、空气中、 $600\sim850^\circ\text{C}$ (50°C 刻み)で行い、電極過電圧を電流密度で微分して電極抵抗を算出した。算出された電極抵抗をアレニスウプロットし活性化エネルギー E_a を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1. LSM および LSC 紹密薄膜のキャラクタリゼーション

得られた薄膜の同定を行った結果、菱面体晶の LSC 薄膜と単斜晶の LSM 薄膜が成膜していることが確認された。また、SEM 画像より紹密薄膜が形成されており、膜厚は約 $1\ \mu\text{m}$ であることを確認した。シェラー式と SEM 画像より粒径を求めた結果、 600°C で熱処理を行った試料では $10\sim16\ \text{nm}$ であり、 1000°C で熱処理を行った試料では $300\sim1000\ \text{nm}$ 程度であった。典型的な表面 SEM 写真(LSC)を Fig.1 に示す。熱処理によって粒径の制御が可能である。

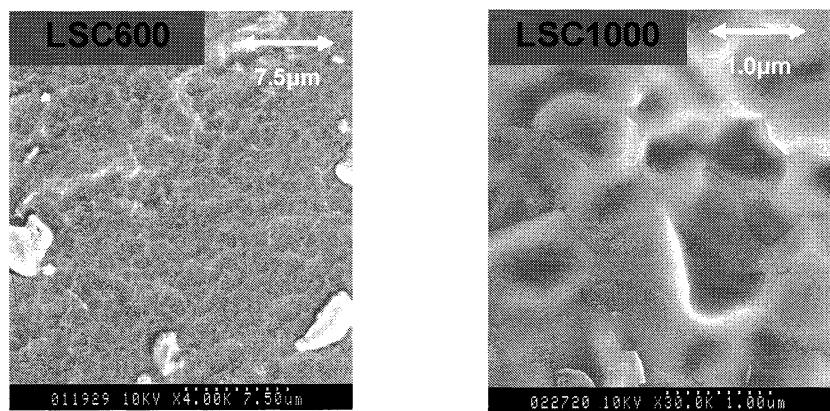


Fig. 1. LSC の表面 SEM 写真 (アニール温度 : 左 600°C 、右 1000°C)

交流インピーダンス測定から得られた Cole-Cole プロットにおいて 3 つの半円が観測された。周波数の高い界面抵抗から順に R_H 、 R_M 、 R_L として、それらの値から界面導電率、 σ_H 、 σ_M 、 σ_L を求めた。カソードにおける電極電位を変化させた場合に σ_H 、 σ_M の値は電極電位に依存しなかった。一方、 σ_L の値は電極電位に対する依存性が確認された。従って、 σ_L は酸素還元反応に由来することが示唆され、以降 σ_L に着目して解析を行った。

測定温度 600°C で直流法により測定した I-V 測定結果を Fig.2 に示す。また、界面導電率 σ_L の温度依存性を Fig.3 に示す。Fig. 2, 3 の結果より、LSC 薄膜(熱処理温度 600°C)では微粒子化によって界面導電率の顕著な上昇が確認され、粒界の寄与によるものであることが示唆された。一方、LSM 薄膜では、粒子の大きいほうがむしろ界面導電率が上昇する結果が得られた。

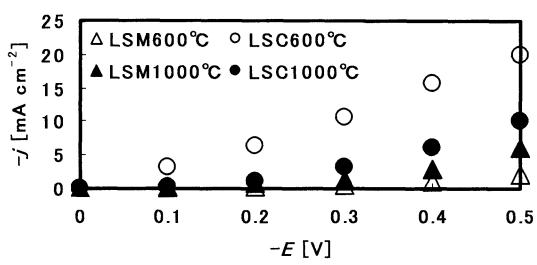


Fig. 2. 直流分極曲線 (測定温度 600 °C)

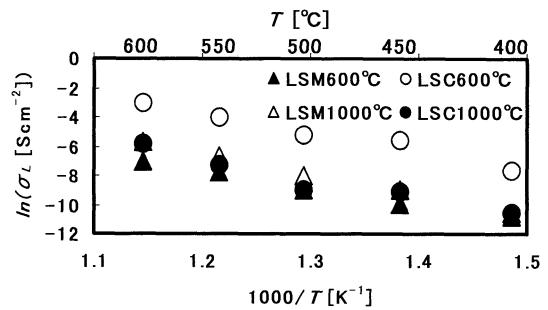


Fig. 3. 界面導電率 σ_L 温度依存性

界面導電率の O_2 分圧依存性の実験結果より、LSM 薄膜の場合には σ_H は P_{O_2} の 0.03 次(\approx 0 次)に依存し、この結果から σ_H は電解質抵抗に由来すると考えた。同様に、 σ_M は P_{O_2} の 0.08~0.13 次(\approx 1/8 次)であり電極内での酸化物イオン伝導過程に由来すると考えた。また、 σ_L は P_{O_2} の 0.26 次(\approx 1/4 次)であり吸着酸素の電極表面拡散に由来すると考えた。一方、LSC 薄膜においての O_2 分圧依存性を調べたところ、反応過程に依存する σ_L は負の依存性を示すことが確認された。これは LSC 薄膜においては酸素空孔(V_{O}^-)濃度が高いほど吸着 O_{ad} の取り込み反応速度が増加するため、粒界中の V_{O}^- 濃度がバルクのそれよりも高いことによって反応が促進されたと考えられる。さらに、 σ_L について、CPE(Constant Phase Element) Q_L の値から、 $Q_L = Y_L(j\omega)^n$ の関係式を用いて、アドミタンス Y_L の値を評価した。Fig. 4 に Y_L の値の値を酸素分圧に対してプロットした。この結果より、LSC (熱処理温度 600 °C) の Y_L の値が今回測定したすべての酸素分圧の領域で、大きい値を示すことがわかった。

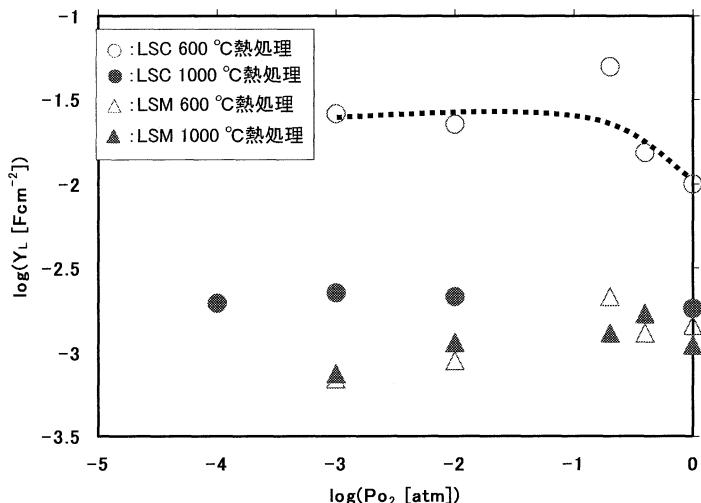


Fig. 4 アドミッタンスの酸素分圧依存性

ここで、 Y の値が概ねキャパシタンス C の値を反映していると判断すると (本研究において $n = 0.6 \sim 0.8$)、 V_{O}^- 濃度が以下の式から C と関連づけられる^[5]。

$$C = \frac{2F^2[V_o^\bullet]AL}{RT} \quad (1)$$

従って、LSC (熱処理温度 600 °C) の V_{O}^- 濃度が他の試料に比べ大きいことが示唆された。この結果は、LSC では微粒子化に伴う V_{O}^- 濃度の上昇によって、カソード反応特性の向上する可能性を

示唆している。

3.2. $(\text{CeO}_2)_y[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x]_{1-y}$ 系の導電率

試料 $y=0$ の回折パターンは YSZ の立方晶を示し、 CeO_2 ドープ量により正方晶へ転移した。 (111) 面のピークはドープ量増加とともに低角度側にシフトした。正方晶の格子定数の比 c/a は立方晶で $\sqrt{2}$ と考えられるが、20 mol% ドープで急に低下し、60 mol% から上昇した。横川らが理論計算して求めた状態図^[6]と異なり、單一相であった。

700°C の導電率の結果の一部を Fig. 5 に示す。酸素分圧が 10^{-20} atm 以下において、10 mol% ドープでは導電率がイオン導電率を下回ったが、20 mol% を超えると上回り、電子導電率が勝ることを示した。700°C、 $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ で測定したイオン導電率を Fig. 6 に示す。20 mol% まではほとんど変わらなかつたが、それ以上のドープで低下した。イオン導電率の活性化エネルギーは、YSZ の 140 kJ/mol から 10~20 mol% の 134 kJ/mol で最小値を取り、それ以上の濃度で増加した。以上の点から、10~20 mol% のドーパント CeO_2 濃度が低温化には有利であることが分かつた。

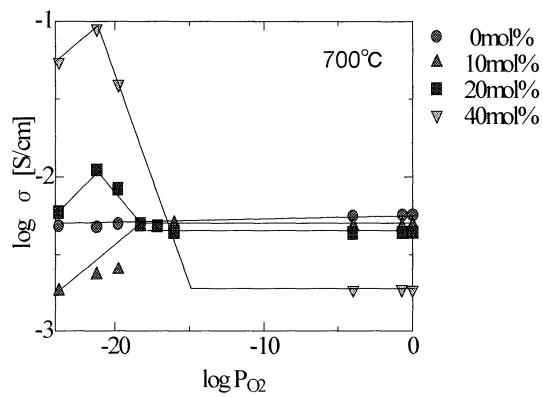


Fig. 5 700°Cにおける導電率の組成変化

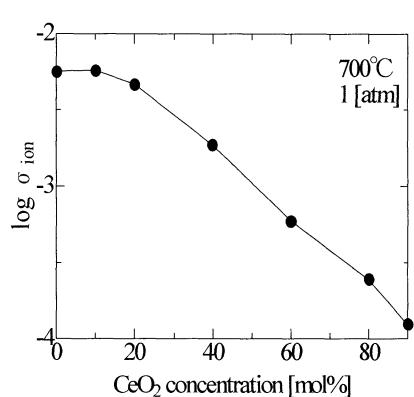


Fig. 6 CeO_2 ドープ量とイオン導電率の関係

3.3 銀修飾コバルト・フェライト系ペロブスカイト電極

電極材料に固体電解質と Ag を添加すると電極抵抗が大きく低減することが示されていたので、ここでは LSCF および SCC を電極材料、CZY および SDC(Sm-doped Ceria)を電解質とした場合について検討した。Fig. 7 に LSCF、LSCF-CZY-Ag、LSCF-SDC-Ag の電極過電圧から算出した電極抵抗の結果を示す。いずれの温度でも、LSCF-SDC-Ag の電極抵抗は、LSCF-CZY-Ag よりも小さく、最大で 75% の低減効果を示した。また、Fig. 8 に SCC、SCC-CZY-Ag、SCC-SDC-Ag の電極過電圧から算出した電極抵抗の結果を示す。いずれの温度においても LSCF と同様に、SCC-SDC-Ag の電極抵抗は、SCC-CZY-Ag よりも小さい値となり、最大で 83% の低減効果を示した。

CZY より更にイオン導電性の高い SDC を電極材料に添加することで、CZY 添加と比較しよりイオン導電性の高い LSCF-SDC 電極や、SCC-SDC 電極を電極内部において形成し、Air/cathode/Ag 界面や電極表面で生成する酸化物イオンの電極内部での拡散・浸透を一層活性化することができたためと考えられる^[7]。今後、この酸化物イオンの移動機構を実証することが必要であろう。

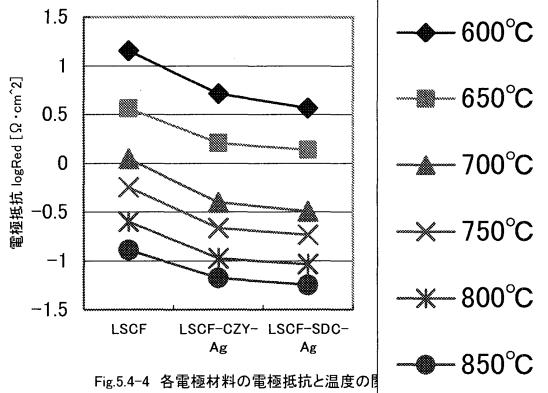


Fig. 5.4-4 各電極材料の電極抵抗と温度の関係

Fig. 7 LSCF 混合電極の電極抵抗の温度依存性

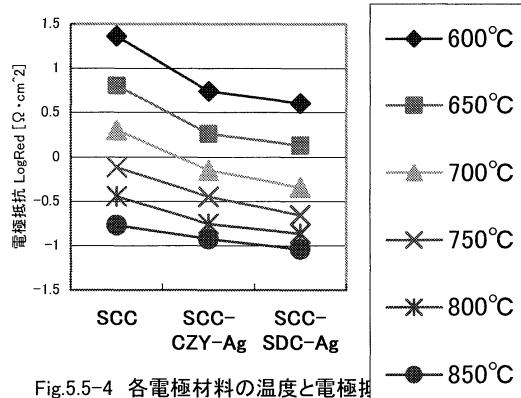


Fig. 5.5-4 各電極材料の温度と電極抵抗

Fig. 8 SCC 混合電極の電極抵抗の温度依存性

4. 結言

- 1) カソード薄膜 LSM, LSC の検討を行った。特筆すべき結果として、LSC 薄膜において、600 °C ~ 400 °C の中低温域で微構造を制御することにより、粒径の寄与と考えられる界面導電率の上昇が確認された。微粒子化に伴う V_O 濃度の上昇がカソード反応特性の向上に影響を及ぼした可能性があり、微構造制御が SOFC の低温作動化に有効な手段であることが示唆された。
- 2) Y_2O_3 10 mol% の YSZ に CeO_2 をドープしたところ、10~20 mol% のドープにより高温でのイオン導電率を保ったまま、電子導電率の発現を制御できた。また導電率の活性化エネルギーを YSZ より小さくさせることができ、低温作動に適することが分かった。
- 3) LSCF, SCC 空気極に CZY 電解質、Ag を添加することで電極抵抗が大幅に低減し、低温化が可能なことが示された。また混合する電解質材料をより酸化物イオン導電性の高い SDC にすることで、更に電極抵抗が低減し、空気極の高効率化には電解質、Ag 添加後の電極全体のイオン導電性が重要であることが示された。

引用文献

- [1] J. Otomo, S. Wang, H. Takahashi and H. Nagamoto, *J. Membr Sci.*, **279** (1-2), 256-265 (2006).
- [2] J. Otomo, R. Kurokawa, H. Takahashi and H. Nagamoto, *Vacuum*, **81** (8), 1003-1011, (2007).
- [3] J.-Lee et al., *Solid State Ionics*, **166**, 45 (2004).
- [4] H. Ullmann, N. Trofimienko, F. Tietzb, D. Stoverb, A. Ahmad-Khanloub, *Solid States Ionics* **138**, 79-80, (2000).
- [5] G. Reinhardt et al. *Ionics*, **1**, 504-513 (1995).
- [6] H. Yokokawa et al., *Denki Kagaku*, **64**, 690 (1996)
- [7] B.C.H Steele, J.-M. Bae, *Solid States Ionics* **106**, 255 (1998).

3. 1. 3 ナノコンポジットの結晶化挙動に及ぼす充填材の影響について

工学部 機械工学科 佐 藤 貞 雄

西 谷 要 介

Influence of Filler on Kinetic Crystallization Behavior of Nanocomposites

Dept. of Mech. Eng., Faculty of Engineering

Sadao Sato, Yosuke Nishitani

1. 緒 言

プラスチック材料固有の特性を損なはず機械的、物理的性質の向上を図る方法はこれまで多種多様な手法がによって試みられている。特にポピュラーな手法としてはフィラーとの複合化あるいは異種既存ポリマーまたはエラストマーとのブレンド、すなわちポリマー・アロイ化である。今日、要求される製品特性、機能はIT産業において見られる様に微小化された高精度電子デバイスとその高性能化及び物性の向上である。それらの要求に応える一つの方法として成形されたポリマー自体の結晶状態(結晶サイズ、結晶の数、結晶化速度)のコントロールと無機質ナノフィラーを充填したナノコンポジット化がある。

本研究の前半(2005-2007)ではポリプロピレン (Polypropylene : PP) と生分解性高分子 (Polylactic Acid : PLA) にナノサイズフィラーのモンモリロナイト (Montmorillonite : MMT)、マイクロサイズフィラーの雲母 (Mica : Mi) をそれぞれ5wt%充填 PP 及び MMT 3wt%充填 PLA ナノコンポジットの溶融域から固体域に至るまでの結晶化挙動に及ぼす充填材の影響について小澤理論に基づく非等温結晶化挙動を CCD (Charge Coupled Device) カメラによる新規解析法の開発を、後半(2007-2009)では、耐熱性新規素材、特に耐熱微小電子デバイスあるいはオイルレストライボマテリアルの開発を目指して融点の高いナイロン 66 (Polyamide66 : PA66)、ポリブチレンテレフタレート (Poly Butylene Terephthalate : PBT) をベースポリマーとする気相成長ナノカーボン纖維 (Vapor-Grown -nanoCarbon-Fiber : VGCF)、汎用の炭素纖維 (Carbon Fibber : CF) 充填 PBT 及び PA66 ナノコンポジットを中心とした新規素材の開発を目的として実験的に検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

結晶化挙動の実験に供した試料は、母材に出光興産(株)のポリプロピレン PP (J-900GP、 $M_w = 35 \times 10^4$ 、 $T_m = 164^\circ\text{C}$ 、 $\rho = 0.901 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)、三井化学(株)の生分解性ポリマーPLA (LACEA H-100) を、充填材にはホージュン(株)の層間距離 5nm の有機変性モンモリロナイト MMT (S-BEM NX, Size: 0.3~15 μm) を 3~5wt%充填したものと山口雲母(株)の白雲母 Mi(A-11、 $d = 0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $\rho = 1.92 \sim 2.20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) 5wt%

充填した PP/MMT、PP/Mi および PLA/MMT ナノコンポジットである。

一方、電子デバイス、オイルレストライボマテリアルの開発を目指した試料は耐熱性の高い東レ(株)のポリブチレンテレフタレート PBT(Torecon 1100P) 及び宇部興産(株)のポリアミド 66 (Ube Nylon P2020) である。また充填材としては、昭和電工(株)の気相成長ナノカーボン纖維 VGCF($L=10 \mu m$, $d=0.10 \mu m$ and $0.15 \mu m$)、汎用 CF は東邦テナックス(株)の PAN-CF(HTA-C6-NR $L=6mm$, $d=7 \mu m$)と大阪ガス化学(株)の Pitch-CF (SG-244 $L=700 \mu m$, $d=13 \mu m$) をそれぞれ 1~10vol% 充填した PBT or PA66/VGCF、PBT or PA66/PAN-CF or Pitch ナノコンポジット試料である。Table 1 に本研究で用いたベースポリマーとフィラー及びその SEM 像を Fig.1 に示す。

Table 1 Matrix and Filler used in the present experiment

Matrix	Filler	content	Note
PP	MMT	5 wt%	Idemitsu Kosan Co., Ltd (J -900GP)
	Mi		Hojun Co., Ltd (S-BEN-NX)
PLA	MMT	3 wt%	Idemitsu Kosan Co., Ltd (J -900GP)
PBT	VGCF		Showa Denko Co., Ltd)
PA6	PAN-CF	1~10 vol.%	Toho Tenax Co., Ltd (HTA-C6-NR)
PA66	Pitch-CF		Osaka Gas Chemicals Co., Ltd (SG-244)

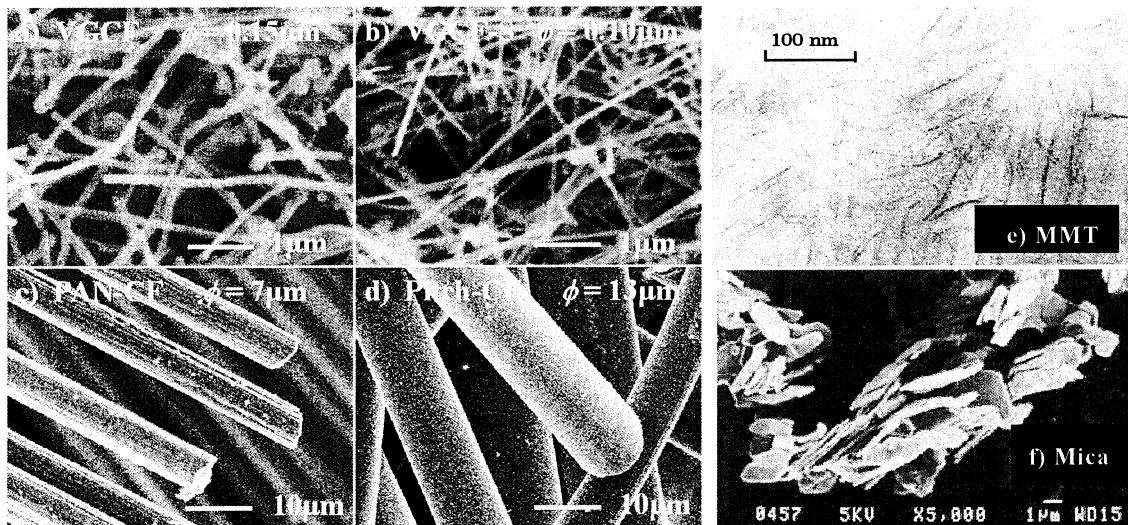


Fig.1 SEM images of various filler used in this study

2.2 実験装置

2.2.1 結晶化挙動の観察装置と解析

結晶化挙動の観察に用いた装置は筆者らが独自にアレンジしたもので、Fig.2 に示したオリンパス(株)の光学偏光顕微鏡 (BX50)、ジャパンハイテク(株)のフィルム状試料加熱・冷却温度コントロール装置 (LK-600PH,L-600 A) と CCD カメラで構成されている。(詳細については研究成果リスト No. 1 or 7 参照)

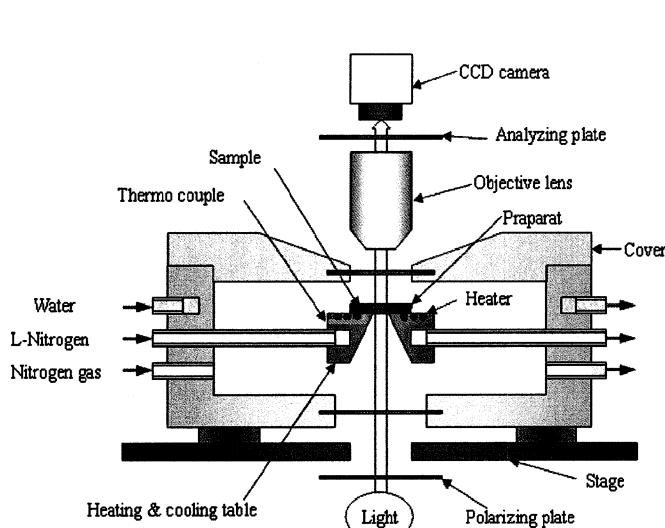


Fig.2 Heating and cooling device for film specimen

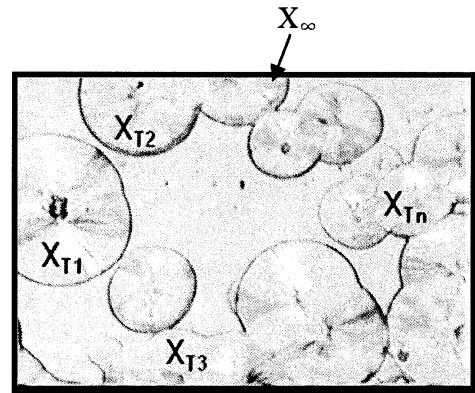


Fig.3 Spherulite images of neat PP observed by CCD camera at temperature T.

$X_{T1}, X_{T2} \cdots X_{Tn}$ are individual a spherulite areas.

小澤理論に基づく結晶化挙動の評価は、従来、DSC (Differential scanning calorimeter)による結晶化曲線を用いていた。しかし、筆者らは Fig.3 に示すような所定の試料温度下で CCD カメラから得られる定面積 X_∞ 画像中に占める球晶結晶の面積

$X_T = \sum_{i=1}^n X_{Ti}$ を求め、相対結晶化度 $R_C = X_T/X_\infty$ を求めの式 (1) に代入して解析した。

$$\log \left[-\ln \left(1 - \frac{X_T}{X_\infty} \right) \right] = n \log \left(\frac{1}{\phi} \right) + \log \kappa(T) \quad (1)$$

ここで、 n は $R_C - \phi$ 線図の傾きで結晶の形態を示す。 ϕ は冷却速度、 κ は結晶化速度で温度の関数である。

2.2.2 トライボロジー特性

トライボロジー特性の測定は JIS K7218-A 法に準じ Fig.4 に示す (a) ボールオンディスク型とオリエンテック (EFM-III-E) (株)の (b) リングオンプレート型滑り摩擦/摩耗試験装置によった。(詳細については研究成果リスト No.26、27、28 参照)

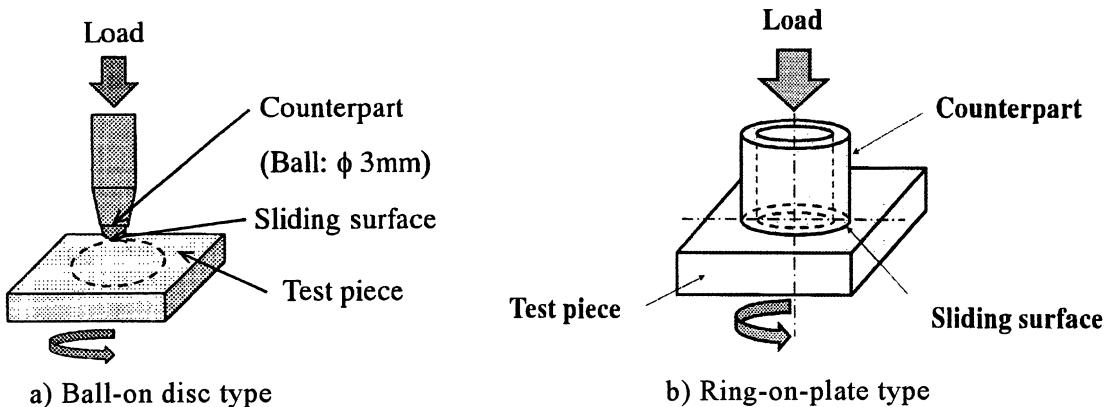


Fig.4 Schematic drawing of sliding friction/wear testing machine

実験は相手材に S45C (機械構造用炭素鋼) を用い、滑り速度 0.3m/s、垂直荷重 150N、

(面圧：約 0.75Mpa) の条件下で、滑り距離 350~1500mにおける平均摩擦係数 μ 及び比摩耗量 V_s を測定した。

3. 結果と考察

3.1 CCD カメラ法と DSC 法による相対結晶化度と結晶化挙動解析

3.2.1 相対結晶化度

CCD 法と DSC 法によって求めた相対結晶化度 R_c は試料の冷却速度に依存して逆 S 字曲線は低温側にシフトし S 字曲線と、 $R_c = 0.5$ の横軸との交点は結晶化温度 T_c に相当するもので、両者の逆 S 字曲線を合わせて Fig.5 に示す。同図から PP/MMT5 複合材の逆 S 字曲線は DSC によるものより高温側にシフトし、結晶化温度 ($R_c=0.5$ 横軸との交点の読み)) は 3~5%程度高い温度域に現れる。

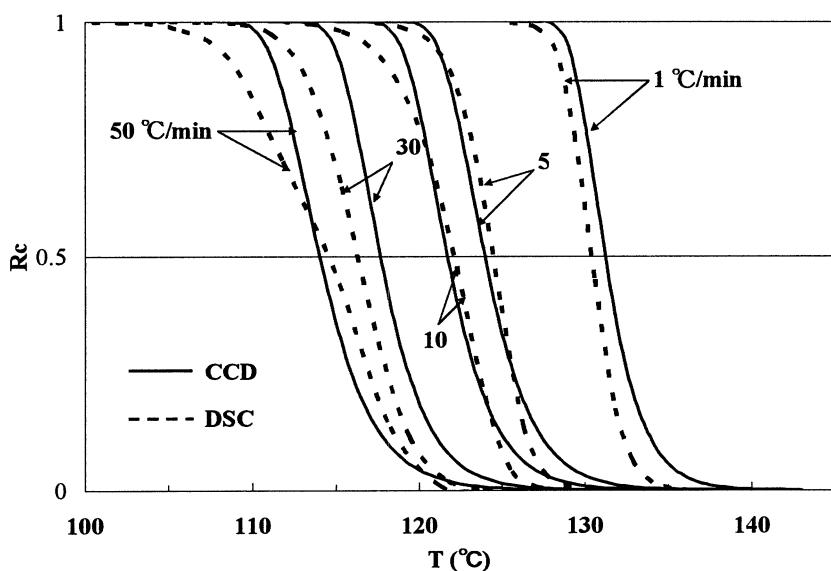


Fig.5 Relationship between relative crystallization degree and temperature
For PP /MMT5composites obtained by DSC and CCD camera.

3.2.2 結晶化挙動の解析

Fig.6 は非等温下における生分解性高分子 PLA の結晶化挙動を小澤理論により解析した。（詳細は研究成果リスト No.1 参照）

溶融域から固化域に至るまでの各温度における相対結晶化度 $R_c = X_T/X_\infty$ と冷却速度 ϕ を式（1）に代入し試料温度 T をパラメータに $R_c - \phi$ の関係線図を示した。これから両者の関係は直線で示され、直線の傾き n は小澤指数（Avrami 指数に準じる）と呼ばれるもので $n = 1 \sim 4.5$ 程度の値で球晶の形態を現わす。すなわち、 n の値が 1、2、3、と大きくなるに従って線状晶、板状晶、球晶を示すとされているが、ここでは $n = 2.5 \sim 4$ 程度の値を示した。また、 $1/\phi = 0$ (or $\phi = 1$) における縦軸と直線との交点の読みはパラメータの試料温度 T における相対結晶化度を示す。

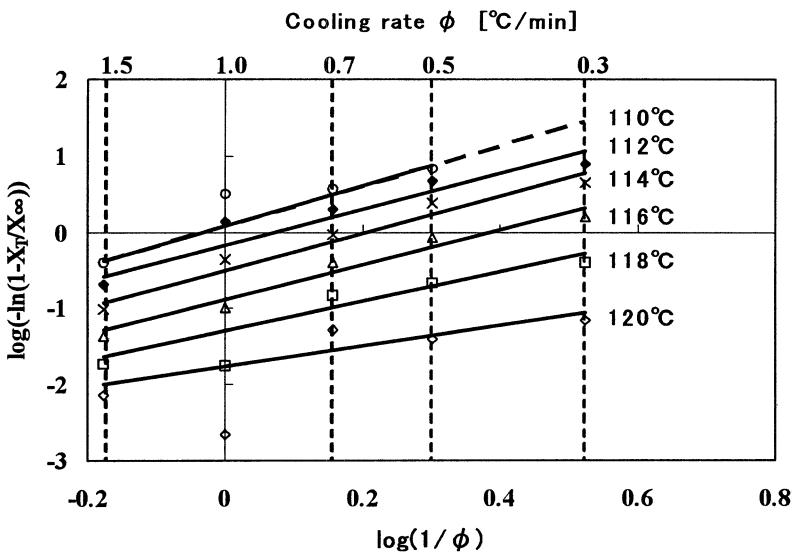


Fig. 6 Relationship between relative crystallinity and cooling rate for PLA/MMT composite at various temperatures.

3.3 炭素繊維 CF 充填 PBT と PA66 複合材料のトライボロジー特性と機械的性質

3.3.1 トライボロジー特性

PBT/VGCF 複合材の比摩耗量 V_s を減少させるためゴムとポリマーの中間的な性質を示す各種エラストマー TPE (Elastomer) 20wt% 添加した。(詳細は研究成果 No.28 参照) いわゆる PBT/VGCF/TPE の 3 元系複合材の比摩耗量 V_s を Fig.7 に示す。比摩耗量 V_s は TPE の添加によって無添加のものに比べて減少し、特に SEEPS-OH 添加のものが著しい減少を示す。このことは耐摩耗性に優れた材料であることを示唆している。さらに Fig.8 は滑り速度をパラメータに PA66/VGCF 複合材の限界 PV 値に及ぼす充填量依存性を示す。同図から明らかなように PV 値は滑り速度が大きくなると相手材との摩擦面において炭化相が出現し摩擦係数が小さくなると同時に耐熱性の高い PA66 は VGCF 5vol.%充填することで最大になる。

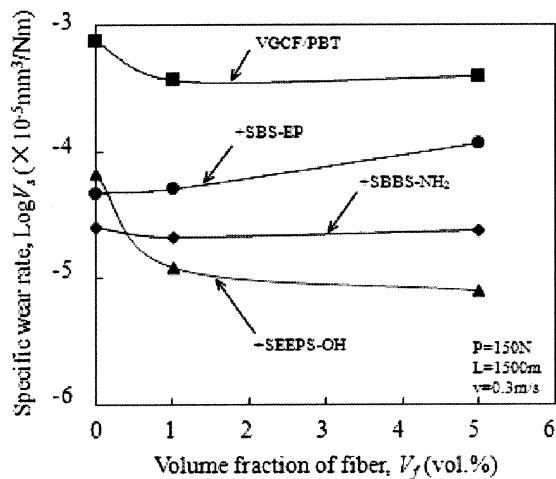


Fig. 7 Volume fraction dependence of TPE on specific wear rate for PBT/VGCF composites

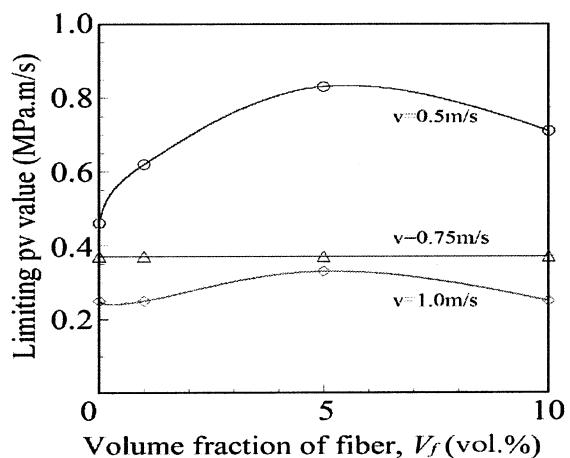


Fig. 8 Volume fraction dependence of VGCF on limiting PV value for PA66 composites.

4. 結 言

ナノサイズ及びマイクロサイズのフィラーを充填した複合材の結晶化挙動と数種のエラストマー添加のポリマーアロイ化複合材の耐熱性オイルレス新規トライボマテリアル、マイクロマシーン及び電子機器部材の開発を目的に実験的に検討した結果、次のような知見を得た。

- 1) DSCによる従来の結晶化挙動の解析法に代わる解析法としてCCDカメラによる結晶化挙動の新たな解析法を開発した。
- 2) PP/MMT複合材のCCDカメラによる画像の球晶占有面積から得た相対結晶化度はDSCによるものにほぼ一致し、結晶化温度は3~5%の誤差範囲で一致する。
- 3) 小澤理論に基づく非等温結晶化挙動解析におけるPLA/MMT複合材の結晶化速度 κ は温度が高くなるにつれて減少する。
- 4) PP、PLA及びそれら複合材の結晶化挙動において、冷却速度は「球晶サイズ」を支配し、フィラーは結晶核生成の核材として作用するため「球晶の数」を支配する。また、球晶の線成長速度はフィラーの充填よって増大する。
- 5) VGCF充填PBT/VGCFおよびTPE添加PBT/VGCF/TPE系複合材は5vol.%程度の少量充填によって比摩耗量はTPEの添加効果が顕著に見られ14~28%減少し、SEEPS-OHエラスとマー添加のものでは48%減少する。すなわち、耐摩耗性が向上し摺動として適した材料に改質された。
- 6) VGCF5vol.%充填のPA66/VGCF複合材は0.8MPa·m/sの高い限界PV値を示す。
- 7) 耐熱性の高いPBTとPA66をベースポリマーとするナノフィラー及びエラストマーとの3元系複合材は摩擦係数を減少させ耐摩耗性と限界PV値を向上させる。

3.1.4

コポリマーブラシを用いたナノ相分離構造薄膜の創製 Creation of thin films with nano-structure by intermolecular phase-separation of copolymer brush.

川井忠智、寺町信哉、伊藤雄三
工学院大学工学部応用化学科

Tadatomo KAWAI, Shinya TERAMACHI, Yuzo ITOH
Department of Applied Chemistry, Kogakuin University

Hetero-arm cylindrical copolymer brushes were synthesized by free radical copolymerization of two kinds of macromonomers. Utilized macromonomers were polydimethylsiloxane, polystyrene, poly(methyl methacrylate) and poly(ethylene oxide) macromonomer. These macromonomers were copolymerized in the benzene solution. In the much combination system, there was the phase separation. The copolymer brushes were analyzed by dual detection size-exclusion chromatography, eluent gradient HPLC and FT-IR.

Keywords: molecular brushes, macromonomer copolymerization,

1. はじめに

ポリマクロモノマーは、末端に反応性基を持つ高分子(マクロモノマー)を重合することにより得られるブラシ状高分子で、側鎖間の排除体積効果により棒状分子としてふるまい液晶性を示すことが知られている。この棒の太さは、マクロモノマーの分子量により nm～数 10nm オーダーに調整できる。一方で、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーは、それぞれの同じブロック鎖が集合し、ミクロ相分離構造を作ることがよく知られている。これらの性質を利用すれば、異種マクロモノマーの共重合により生成したブラシ状のコポリマクロモノマー、すなわちコポリマーブラシは、分子内相分離により自己組織化能を発揮し、配向したナノスケールの幅を調節できる縞状構造の表面を有する、ナノ相分離構造薄膜を創製することが期待できる。両ポリマクロモノマーの種類、主鎖および枝の分子量、などを調節することにより、こうした異種高分子によるナノスケールの縞状構造の実現は可能と考えられる。

本研究では、種々のマクロモノマーの組み合わせによる共重合を行いコポリマーブラシを合成し、その分子構造の解析を行う。それらのコポリマーブラシから薄膜を調製し、ナノ相分離構造薄膜の、分子構造と機能性の関係を明らかにすることを目的としている。

現在までに、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリスチレン(PS)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリエチレンオキシド(PEO)のマクロモノマー間の各組み合わせについて共重合を行い、共重合性について検討してきたが大部分の組み合わせは、異種ポリマー、共通溶媒系に特有の液-液相分離を示し、各々の相中で共重合が起こることが明らかとなった。本報告では、その主要な点を述べることとする。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、ポリジメチルシロキサン-マクロモノマー(PDMS-m, MW 5,000, チツソ社提供)、ポリスチレン-マクロモノマー(PS-m, MW 6,000, 東亞合成社提供)、ポリメタクリル酸メチル-マクロモノマー(PMMA-m, MW 5,000, 東亞合成社提供)、ポリエチレンオキシド-マクロモノマー(PEO-m, MW 2,080 と MW 1,100, シグマアルドリッヂ社製)を使用した。末端反応基は、いずれもメタクリル基である。なお示した分子量はカタログ値である。

2.2 共重合系での相状態の確認

マクロモノマー(1)/マクロモノマー(2)/ベンゼン系の相状態を、反応温度と同じ 60°C で確認した。

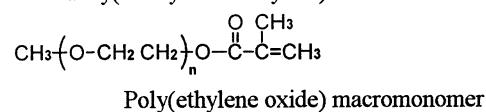
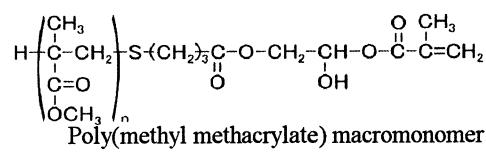
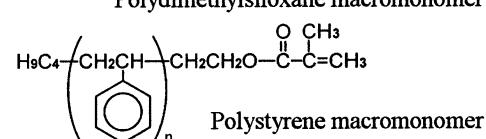
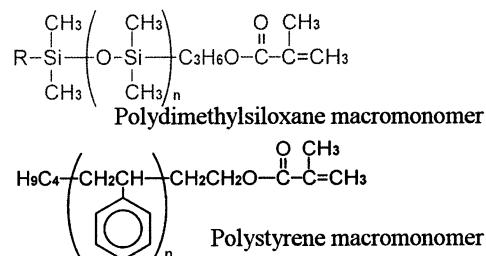


Fig.-1. Sample of macromonomers

2.3 共重合

種々のマクロモノマーの仕込み組成において、溶媒にベンゼン、開始剤に AIBN を用い、60°C にてラジカル共重合を行った。共重合後、巨視的に 2 相分離状態が認められた系は、それぞれの相を分取しポリマー成分を回収した。

2.3 分子構造解析

コポリマーの生成確認には、SEC を用いた。平均組成は、¹H NMR により求めた。また、溶離液グラジェント HPLC により組成分布の解析を、FT-IR により高次構造の解析を、それぞれ試みた。

3. 結果と考察

3.1 Macromonomer 1/Macromonomer 2/Benzene 系の相状態

相状態の確認は、Fig.-1 に示したマクロモノマーを組み合わせ行った。特徴的な組み合わせの擬三成分系相図を Fig.-2 に示す。

Fig.-2(a)には、PDMS-m/PS-m/Benzene 系の相図を示した。溶媒約 80%付近に相分離曲線が認められ、広い組成範囲で相分離することがわかった。さらに仕込み組成にかかわらず巨視的に相分離を起こし、相分離したそれぞれの相の組成が非常に偏り、上相は下相に比べ著しくスチレン含率が低かった。同様の結果は、PDMS-m/PMMA-m/Benzene 系、PDMS-m/PEO-m/Benzene 系、でも得られた。

Fig.-2(b)には、PS-m/PMMA-m/Benzene 系の相図を示した。溶媒約 50%付近に相分離曲線が認められ、若干曖昧さがあるものの巨視的に相分離を起こした。また、PS-m/PEO-m/Benzene 系においても溶媒約 50%付近に相分離曲線が認められたが、この系では、巨視的な相分離は起きず系全体が白濁した相分離状態であった。

Fig.-2(c) には、PEO-m/PMMA-m/Benzene 系の相図を示した。この系では、60°Cにおいて広い組成範囲で均一相となることが見出された。

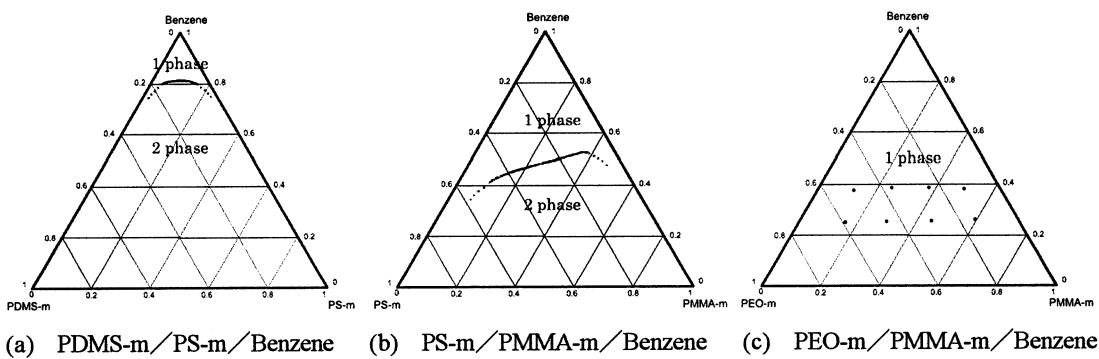


Fig.-2 Cloud points curves of Macromonomer 1/Macromonomer 2/Benzene at 60°C

3.2 コポリマーブラシの合成と解析

コポリマーブラシの合成は、Fig.-1 に示したマクロモノマーの組み合わせで行った。そのうち PS-m/PDMS-m、PS-m/PMMA-m、PS-m/PEO-m について示す。

3.2.1 PS-m/PDMS-m/Benzene 系

PS-m/PDMS-m/Benzene 系は、均一系ではマクロモノマー濃度が低いため、相分離系でラジカル共重合を行った。

まず共重合に先立ち、溶媒 75%での未反応の両相を分取しその組成を決定した。相分離したそれぞれの相の組成は非常に偏り、上相は下相に比べ著しくスチレン含率が低かった。

共重合は、種々のマクロモノマー仕込組成で、溶媒 75%、開始剤に AIBN を用い 60°C で 48 時間行った。共重合後も巨視的に 2 相分離状態が維持されていたので、それぞれの相を分取し、ボ

Table 1. Preparation of Poly(PS-*co*-PDMS) by radical copolymerization in benzene at 60°C for 48h.

Sample Code	Feed (g)				phase	Styrene Content (wt.%) ¹⁾	
	PS-m	PDMS-m	Benzene	AIBN		Composition in the respective phase	Fractionated Copolymer ²⁾
PSPDMSS28	0.6876	2.6730	8.6881	0.0504	Upper Lower	3.33 75.67	3.20 79.03
PSPDMSS46	1.3316	2.0195	5.6994	0.0494		8.06 92.07	3.82 88.13
PSPDMSS64	2.0191	1.4158	8.7458	0.0508	Upper Lower	8.44 82.78	5.24 88.70
PSPDMSS82	2.7406	0.7020	8.9234	0.0511		5.36 88.72	16.19 90.20

1) Determined by ¹H NMR; JEOL EX270, CDCl₃

2) Fractionated by SEC

リマー成分を回収した。それぞれの相から得られたコポリマー組成は、上相はスチレン含率が低く、下相はスチレン含率が高く、概ね未反応系のそれぞれの相の組成に対応していることが明らかとなった。

この系では、未反応マクロモノマーとコポリマーが SEC により分離可能であったため、コポリマーを分別し、紫外吸収検出器(UV)一示差屈折検出器(RI)二重検出 SEC により見かけの分子量に対する組成を調べた。二重検出 SEC は、RI 検出器によりコポリマーの、UV 検出器によりスチレンユニットのそれぞれの濃度を見積もる方法で、鎖状ホモポリマーにおいては溶液中での分子サイズから分子量を見積もることが可能で、二重検出 SEC により分子量に対するスチレンユニットの組成を求めることができる。コポリマーブラシでは、分子サイズがそのまま分子量へ変換できないが、コポリマーと未反応マクロモノマーの区別には有効である。二重検出 SEC の結果もコポリマー部分のスチレン含率が未反応の各相に対応していた。この系においては、それぞれの相で共重合が起こり、大きく組成の異なるコポリマーが生成することが、明らかとなった。

また粗共重合体を用いグラジェント HPLC による組成分布の解析を試みた。グラジェント HPLC は、極性の異なる 2 種の溶離液の組成を漸次変化させることにより組成の異なるポリマー分子を分離する方法で、統計コポリマーやグラフトコポリマーの組成分布の決定に適用されてきた。本法をコポリマーブラシの組成分布の解析に適用し解析を試みた。しかし、多岐にわたる分離条件の検討にもかかわらず、未反応マクロモノマーとコポリマーの明瞭な分離が得られず、また、組成に応じた溶出位置とは異なる溶出順のクロマトグラムとなり組成分布を明らかにすることはできなかった。本法での解析が困難なのは、コポリマーブラシという特徴的な分子構造に由来することが示唆された。

以上より、PS-m/PDMS-m/Benzene 系では、均一系の組成範囲が狭く任意の組成のコポリマーブラシを合成することが困難であること、これらコポリマーブラシの分子特性解析に至るまでに多くの困難さが明らかとなった。

3.2.2 PS-m/PMMA-m/Benzene 系

PS-m/PMMA-m/Benzene 系では、均一系と相分離系で共重合を行った。

まず共重合に先立ち、溶媒 50%での未反応の両相を分取しその組成を決定した。各相の組成は

Table 2. Preparation of Poly(PS-*co*-PMMA) by radical copolymerization in benzene at 60°C for 48h.

Sample Code	Feed (g)				phase	Styrene Content (wt.%) ¹⁾	
	PS-m	PMMA-m	Benzene	AIBN		Composition in the respective phase	Fractionated Copolymer ²⁾
PSPMMA731	1.0507	0.4520	2.8198	0.0067	Upper Lower	70.2 44.9	57.0 44.0
PSPMMA551	0.7750	0.7506	2.8100	0.0066		55.6 31.8	41.3 21.6
PSPMMA371	0.4497	1.0501	2.8306	0.0066	Upper Lower	24.1 23.7	21.7 21.6
PSPMMA732	1.0575	0.4610	1.5252	0.0045		65.8 44.0	28.9 21.6
PSPMMA552	0.7540	0.7590	1.5179	0.0045	Upper Lower	45.9 21.6	
PSPMMA372	0.4532	1.0640	1.5096	0.0047		21.6	

1) Determined by ¹H NMR; JEOL ECX400, CDCl₃

2) Fractionated by SEC

偏りがあり、上相は下相に比ベスチレン含率が高かった。

共重合は、種々のマクロモノマー仕込組成で、溶媒 65% の均一系と溶媒 50% の相分離系とで、開始剤に AIBN を用い 60°C で 48 時間行った。均一系では重合終了まで均一 1 相で進行し、粗共重合体の回収率はほぼ 100% であった。一方、相分離系では、重合の進行に伴い溶液の粘性が上昇した。重合後は、曖昧さはあるものの巨視的な 2 相分離状態であったため、それぞれの相を分取しポリマー成分を回収した。しかし粘性が高く回収に困難を伴ったため、回収率は 85% から 95% であった。回収した各試料の組成は、上相はスチレン含率が高く下相はスチレン含率が低く、概ね未反応系の各相の組成に対応していた。これは、重合過程において相分離した各々の相でマクロモノマーはその相の組成比で反応し、重合の進行に伴う各相の間での物質移動はあまり起こらないといえる。

SECにおいて、未反応マクロモノマーより高分子量側にコポリマーと考えられるピークが認められたため、SECによりコポリマーを分別し UV-RI 二重検出 SECにより見かけの分子量に対する組成を調べた。結果は、コポリマーパーティクルのスチレン含率が未反応の各相に対応していた。相分離系では、それぞれの相で共重合が起り、仕込み組成とは異なる組成のコポリマーが生成することが明らかとなった。また、これらの高分子量溶出域では、スチレン組成が下がる傾向が見られたため、SEC 分取試料でも再度検討を行った。

SEC 分取したコポリマーを用い、UV-RI 二重検出 SEC により解析を行ったところ、より高分子量のコポリマー領域のスチレン含率が低下する傾向が認められた。今回用いているマクロモノマーの末端反応性基はメタクリロイル基であり、化学反応律速であれば両者のモノマー反応性比は共に 1 に近い値であると予想される。しかし、高分子量領域ではスチレン含率が下がることから、コポリマーブラシの組成変化はマクロモノマーの共重合反応における末端反応性だけではなく、なんらかの高分子間の相互作用が働くことが予想された。また、分取コポリマーの HPLC による組成分布の解析を試みたが、種々の分離条件での検討にもかかわらず、組成に応じた溶出位置とは異なる溶出のクロマトグラムが得られ、また、カラムへの試料残留が強く起り、定量的な組成分布を明らかにすることはできなかった。コポリマーのカラムへの強い残留は、コポリマーブラシという特徴的な分子構造に由来することが示唆された。

これらコポリマーブラシについて高次構造の解析を、FT-IR にて試みた。ベンゼン環由来のシグナルのシフトと強度比変化が認められ、スチレン含率が下がると 1493cm^{-1} ベンゼン環骨格振動が低波数側にシフトし、さらに 756 cm^{-1} と 699 cm^{-1} C-H 面外変角振動のピーク強度比も低下した。これらの変化は、マクロモノマーを混ぜ合わせたものでは観察されず、コポリマーブラシの構造に起因することが示唆された。なお、PMMA 由来のシグナルには変化が認められなかった。これらについて、ラマンによる解析を行い高次構造の詳細を検討している。

さらに、原子間力顕微鏡によりコポリマーブラシの形態観察を試み、棒状の分子形態が観察された。しかし、最適観察条件がまだ見いだされていないため、さらなる検討を行っている。

以上より、PS-m/PMMA-m/Benzene 系では、未反応の組成と粗共重合体の組成および分別コポリマクロモノマーの平均組成はあまり変化していないことから、相分離した各々の相での重合反応は、重合の進行に伴う各相の間での物質移動はあまり起こらないと考えて良い。不均一系においても仕込み組成を検討することによりある程度任意の組成のコポリマーブラシを合成することは可能であると考えられる。なお、より高分子量領域のコポリマーブラシでは組成変化が起こることは、興味深いことである。

3.2.3 PS-m/PEO-m/Benzene 系

PS-m/PEO-m/Benzene 系では、PS-m と PEO-m の仕込組成は、3:7、5:5、7:3 とし、溶媒 65% の系と溶媒 55% で重合の進行に伴い相分離する可能性のある系とで、開始剤に AIBN を用い 60°C で 24 時間行った。共重合開始直後は、均一相であったが重合の進行に伴い溶液の粘性が上昇し、すべての試料で白濁が認められたが、マクロな相分離は起こらなかった。また、溶媒 55% とした試料の多くにゲル成分を生じた。各試料は、凍結乾燥により回収した。

回収した粗共重合体の組成は、 $^1\text{H NMR}$ により求めたが、試料は、ゲル成分を含んだ状態で測定した。

この系では、未反応マクロモノマーとコポリマーは、SEC 的に分離が不可能であったため、透析により未反応 PEO-m を溶媒抽出法により未反応 PS-m の除去を試みた。未反応マクロモノマー

の除去確認は、SEC と、統計コポリマーの組成別に有効である HPLC を用い試みた。しかし、今回の試料は、ゲル成分の存在によりその解析ができなかった。なお PEO-m の単独重合も行い、
ゲルの生成を確認したことから、PEO-m 中に 2 官能性モノマーが混在し架橋ゲルを生成した可能性があり、¹H NMR による組成解析からも可能性が示唆された。

これらコポリマーブラシについて高次構造の解析を、FT-IR にて試みた。粗共重合体と透析後のコポリマーブラシを比較すると、PEO 鎖-CH₂-由来のシグナルのシフトと強度比変化が認められた。主鎖構造となる PMMA 由来 C=O シグナルには変化が認められないことから、未反応 PEO-M が除去されることによりコポリマーブラシの側鎖構造が変化し、結果として PEO 鎖由来のシグナル変化が認められたと思われる。これらの変化が、どのような高次構造を示しているのかは、今後さらなる解析が必要である。

3.2.5 その他の系

PDMS-m/PEO-m/Benzene 系と PDMS-m/PMMA-m/Benzene 系は、均一系ではマクロモノマー濃度が低いため、相分離系でラジカル共重合を行った。これらの系は均一相がきわめて狭く、このため極端に偏ったコポリマーブラシが合成された。PMMA-m/PEO-m/Benzene 系は、広い組成範囲で均一相となつたため、種々のマクロモノマー濃度における共重合を検討した。結果、高 PEO-m 組成においてゲル化が起り多官能性 PEO-m の混在も疑われた。この系でも、FT-IR による高次構造解析を試みた。現在その構造を解析中である。

4. まとめ

以上より、低マクロモノマー濃度領域では、反応性末端濃度が極端に低いため共重合が起りにくい。重合が起こるためにには、末端基濃度を上げる、すなわちマクロモノマー濃度を上げる必要がある。このため、マクロモノマーの組み合わせによって相分離した系となるが、均一相がきわめて狭い相分離系でなければ、ある程度はコポリマーブラシの組成を任意に調節することが可能であることが、PS-m/PMMA-m/Benzene 系により明らかとなった。

これらコポリマーブラシについて、FT-IR にて高次構造の解析を行った。PS 含率のみならず重合度の変化においても、ベンゼン環由来のシグナルのシフトと強度比変化が認められた。現在、詳細な高次構造解析を進めており薄膜表面構造との相関も検討している。

さらに、原子間力顯微鏡によりコポリマーブラシの形態観察を試み、棒状の分子形態が観察された。

Table 3. Preparation of Poly(PS-co-PEO) by radical copolymerization.¹⁾

Sample Code	Feed (g)				Styrene Content (wt.%) ²⁾
	PS-m	PEO-m	Benzene	AIBN	
PSPEO(2)731	1.401	0.600	3.710	0.014	71.0
PSPEO(2)551	1.001	1.006	3.720	0.014	49.3
PSPEO(2)371	0.600	1.400	3.727	0.014	27.5
PSPEO(2)732	1.400	0.600	2.452	0.007	69.3
PSPEO(2)552	1.352	1.350	3.308	0.008	50.7
PSPEO(2)372	0.600	1.399	2.462	0.007	30.0

1) PEO macromonomer molecular weight: 2080, Solvent: benzene, Temp.: 60°C Reaction Time: 24h.

2) Determined by ¹H NMR; JEOL ECX400, CDCl₃

Table 4. Preparation of Poly(PS-co-PEO) by radical copolymerization.¹⁾

Sample Code	Feed (g)				Styrene Content (wt.%) ²⁾
	PS-m	PEO-m	Benzene	AIBN	
PSPEO(1)731	0.702	0.303	1.860	0.007	—
PSPEO(1)551	0.501	0.501	1.860	0.007	31.3
PSPEO(1)371	0.303	0.700	1.859	0.007	30.5
PSPEO(1)732	0.701	0.299	1.237	0.004	73.1
PSPEO(1)552	0.497	0.500	1.242	0.003	66.4
PSPEO(1)372	0.302	0.703	1.227	0.003	71.5

1) PEO macromonomer molecular weight: 1100, Solvent: benzene, Temp.: 60°C Reaction Time: 24h.

2) Determined by ¹H NMR; JEOL ECX400, CDCl₃

溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御

Control of Nucleation and Size Distribution of Crystals from Solution

環境化学工学科 加藤 尚武
 環境化学工学科 長谷部 拓
 環境化学工学科 後藤 雄一
 環境化学工学科 仲田 努
 早稲田大学 平沢 泉

Department of Environmental Chemical Engineering Naotake Katoh
 Department of Environmental Chemical Engineering Tsutomu Nakata
 Waseda University Izumi Hirasawa

In order to generate nano-size crystals, we attempted to irradiate ultrasonic wave into a batch cooling crystallizer. In case of usual batch cooling operation, nucleation did not occurred at saturation concentration and occurred at supersaturation condition. Conversely, in case of batch cooling operation with ultrasonic wave, nucleation occurred at undersaturation concentration. Experimental results showed that KNO_3 crystal size of order 1 micrometer was obtained at undersaturation concentration by use of ultrasonic wave. Furthermore, we attempted to irradiate ultrasonic wave into a batch reactive crystallizer. Experimental results showed that by use of ultrasonic wave reaction and nucleation process were strongly influenced whereas crystal growth process was not influenced and CaCO_3 crystal size of order of 3 micrometer was obtained.

Keywords:batch cooling crystallization, nucleation, ultrasonic wave

1. 緒言

最近注目されている技術にナノレベルでの超微粒子の製造がある。超微粒子は通常の結晶では見られない、量子サイズ効果、面積効果、化学結合効果、体積効果などの多くの性質を有しており、その用途は医薬品や機能化用品、食品や触媒など多岐にわたって期待されている。

本研究では、まず、晶析操作の中で最も基本的な冷却回分晶析をとり上げ、これまでの種晶添加操作に加え超音波照射という新たな操作、さらにそれらをオンライン粒度分布測定装置(FBRM)によって観察した。そこから超音波照射を伴う晶析現象の理解、さらに操作条件の影響を把握し、最終的に超微粒子結晶の生成を目指すことを目的とした。

実験は硝酸カリウム (KNO_3) の冷却回分晶析を用いた。

次に、反応晶析に対して、超音波放射がどのような影響を与えるか、とくに反応物と生成物への超音波の影響そして核発生や結晶粒径およびその分布への影響を検討した。

実験は、塩化カルシウム(CaCl_2)と炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)から炭酸カルシウム(CaCO_3)の結晶を生成する反応晶析を用いた。

2. 理論

結晶成長が起こるためには溶液中に存在する溶質分子が脱水和を起こし、結晶の界面に拡散・吸着する必要がある¹⁾。すなわち、界面に存在する溶媒分子を押しのけて、溶質分子が吸着しなければならない。一方、平沢らは、超音波照射により生成する気泡が壊れるときに周辺が非常に高圧になり、この圧力差を推進力として一次核化が起こり、そして結晶が生成するとしている²⁾。

このように、核発生、結晶成長への超音波の影響について諸説があるが、実験的に十分検討されているわけではない。

3. 実験装置および方法3.1 実験装置

実験装置の概略を Fig.1 に示す。

本実験の特長は、①のオンライン粒度分布測定装置（米国レーザンテック社製）を用いて晶析槽内の結晶生成の刻々の変化を観察できることである。この装置の原理は、レーザービームが粒子を横切る時間と粒子径とが比例するということにもとづく。

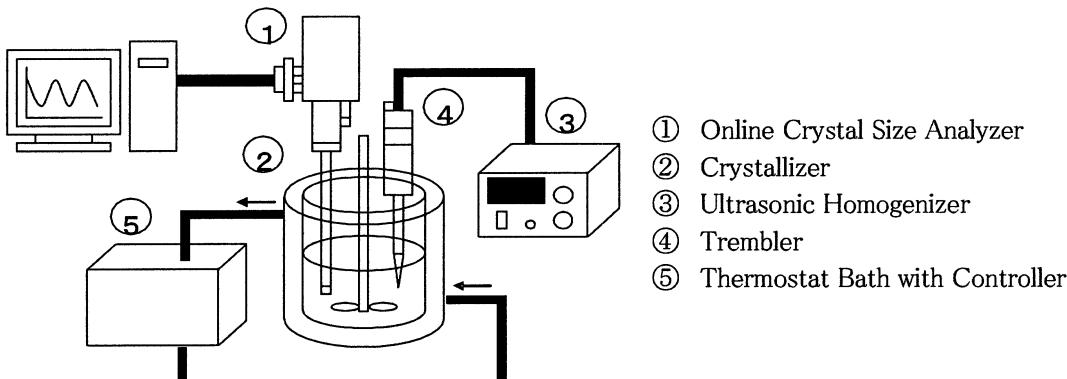


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

3.2 実験方法

3.2.1 冷却晶析

実験手順の概略を Fig.2 に示す。純水 200 [mL]を容量 500 [mL]のジャケット付晶析槽②に入れ、冷却水をジャケットに流し、純水を 35 [°C]程度にする。次に硝酸カリウム(KNO₃)を 75.68[g]純水に投入し、完全に溶かす。この 75.68 [g]は、純水 25 [°C]、200 [mL]での硝酸カリウムの溶解度に対応する。温度を測定開始温度 28 [°C]まで下げ、FBRM①による核発生および結晶成長の測定を開始し、プログラムバス⑤(東京理器機械社 PCC-7000)によって 40 [min]かけて 20[°C]まで冷却した。超音波発生装置③(エスエムティー UH-50)は周波数 20 [kHz]、出力 50 [W]で測定開始とともに照射し、測定終了まで照射し続けた。前述したように本実験の特長は、回分冷却晶析における結晶成長の様子が FBRM①により、オンラインで測定できること、したがって、超音波の核発生、結晶成長への影響を刻々知ることができることである。また、FBRM は 0.5 μm から 1000 μm までの粒径を測定することができる。

超音波により晶析槽内に気泡が発生することは十分考えられる。そこで、結晶の有無、粒径は光学顕微鏡（オリンパス製、BX51）によっても測定した。このとき、サンプルの温度と室温がほぼ同じになるようにしてサンプル中の結晶の生成や溶解を防ぐために、温度範囲を 20°Cから 28°Cとした。

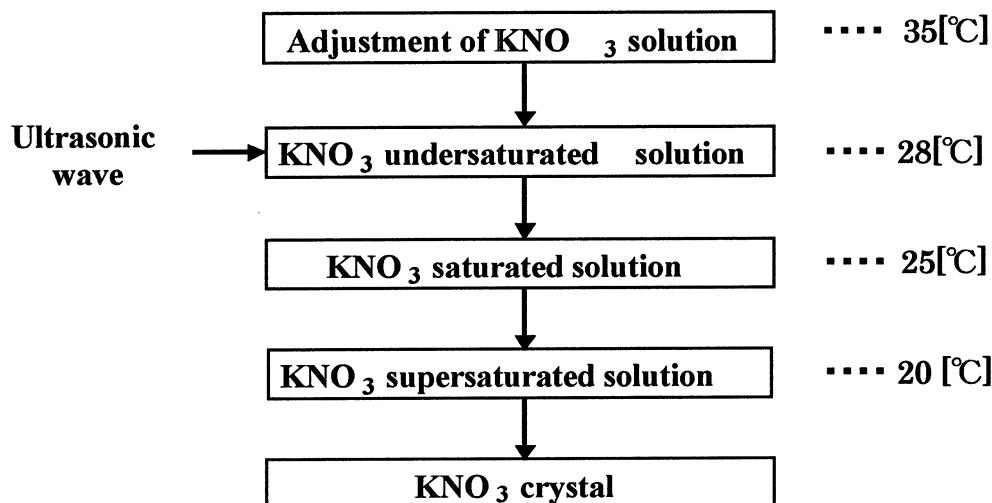


Fig.2 Experimental scheme

3.2.2 反応晶析

実験装置はほぼ Fig.1 と同様である。300mL の晶析槽に塩化カルシウム水溶液 100mL を投入、次に炭

酸ナトリウム水溶液を一気に供給すると同時に FBRM による核発生および結晶成長の観察、イオンメーターによる Ca^{2+} イオン濃度の測定を行なった。

4.結果及び考察

4.1 冷却晶析

超音波照射の核化、結晶成長および晶析槽内温度への影響を検討した。

超音波無照射の場合の実験結果を Fig.3 に示す。縦軸のカウント数はレーザー光線が粒子に当たり、その反射光を計数したもので、結晶個数に対応する。Fig.3 の通常の回分冷却晶析では、槽内温度が飽和温度 25°C に下がっても、結晶は観測されず、10 分ほど遅れて、約 23.3°C で結晶の生成が認められる。そして晶析熱により 2 分ほど温度が低下せず一定になっていることが認められる。実験開始から約 27 分までは FBRM のカウント数はゼロであり、光学顕微鏡による観察でも結晶は認められなかった。実験終了時, $t=40$ 分における結晶粒径分布 (CSD) を光学顕微鏡で観察した結果も Fig.3 に示す。このと FBRM によるカウント数の結果を比較すると両者の測定結果は大体一致している。

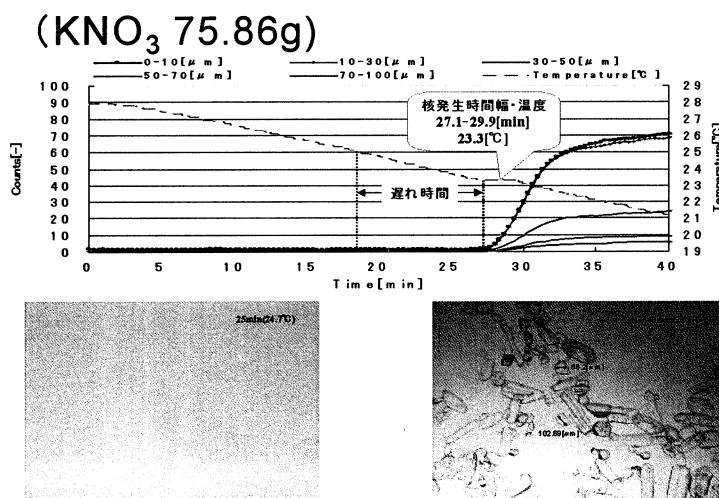


Fig.3 CSD and Temperature transients (without irradiation)

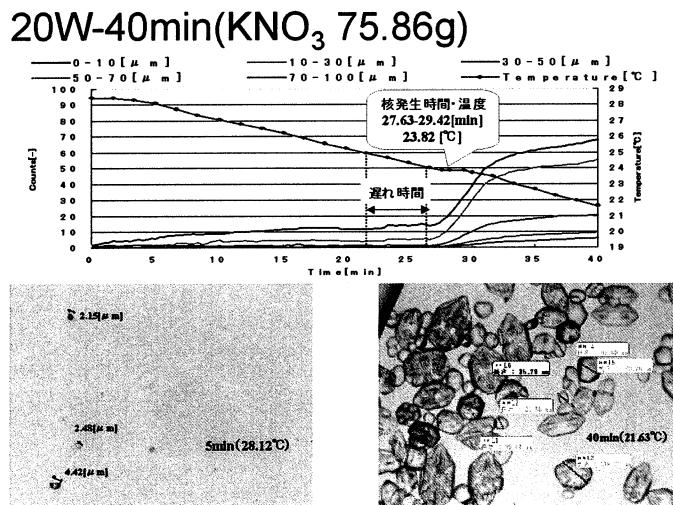


Fig.4 CSD and temperature transients (with irradiation)

Fig.4 は、槽内温度が 28°C になったときに超音波を照射したときの結果である。超音波のないときに比べて冷却による核発生の温度が 23.8°C と, Fig.3 の場合よりやや高い温度になっているがそれほどの差はない。興味深いのは、実験開始から冷却による急激な核発生にいたるまで、粒径 0~10 μm および 10~30 μm の微細結晶のカウント数がすこしづつ増加していることである。このカウント数は超音波による気泡の発生の影響を受けている可能性もあるので、晶析槽内の溶液を約 0.1mL サンプリングし、すばやく光学顕微鏡で観察した。その結果も Fig.4 に示す。 $t=5\text{min}$ の場合は飽和温度 25°C 以上の未飽和領域であり、それでも 1~5 μm の範囲の結晶が生成している点が注目される。 超音波により、局所的に過飽和領域が実現された

ものと推測される。

4.2 反応晶析

超音波を照射しない場合の結果を Fig.5 に、照射した場合の結果を Fig.6 に示す。

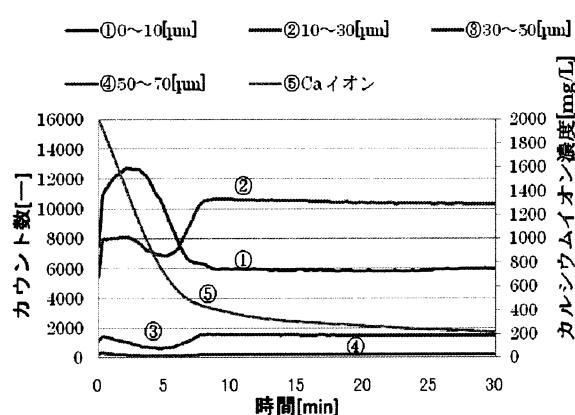


Fig.5 Experimental results (without irradiation)

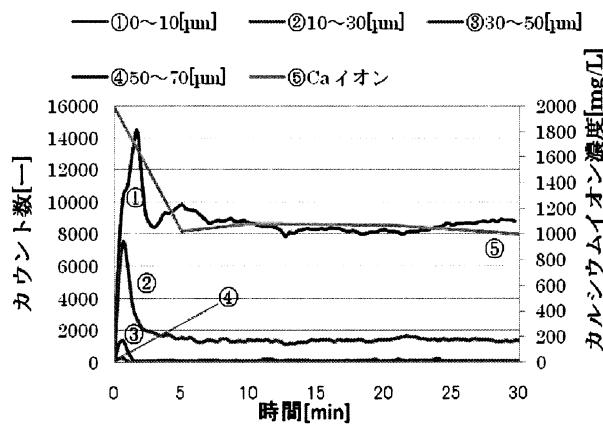


Fig.6 Experimental results (with irradiation)

Fig.5 では実験開始後約 7 分で①の微粒子結晶個数（カウント数）が減少し、②の $10\text{ }\mu\text{m}$ の大きな結晶個数が上まわっている。Ca²⁺イオン濃度は 30 分後にはほぼ 90%が消費されている。典型的な逐次反応の形を示している。Fig.6 では、①と②の個数の逆転現象は起こらず、Ca²⁺イオン濃度は 30 分後でも 50%しか消費されていない。これは超音波照射によって、①の微細結晶が再溶解する現象が起きていると考えることにより説明できる。

Fig.5, Fig.6 に対応して生成した結晶の顕微鏡写真をそれぞれ Fig.7, Fig.8 に示す。超音波を照射しない Fig.7 では、CaCO₃ 結晶の平均粒径は約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、また結晶の形状は丸い形であることがわかる。超音波を照射した Fig.8 では、結晶の平均粒径は約 $3\text{ }\mu\text{m}$ となっており、超音波効果により生成結晶が微細化していることがわかる。結晶形状は歪になっておりこれも超音波効果によるものと考えられる。すなわち、超音波効果により、反応・核発生過程の促進、結晶成長過程の抑制が起きていることがわかる。



Fig.7 Crystal picture ($t=30\text{ min}$)
(without irradiation)



Fig.8 Crystal picture ($t=30\text{ min}$)
(with irradiation)

5. 結言

KNO₃ を用いた回分冷却晶析操作に超音波を照射する実験を行い次の知見を得た。

- (1) 未飽和領域で $1\text{ }-\text{ }4\text{ }\mu\text{m}$ の微細結晶が生成していることを FBRM, 光学顕微鏡で確認した。
- (2) 超音波は冷却による結晶成長にはほとんど影響しないことがわかった。

CaCl₂ と NaCO₃ から CaCO₃ を生成する反応晶析操作に超音波を照射する実験を行い次の知見を得た。

- (3) 反応・核発生過程では核発生を促進するが、再溶解により反応を抑制する効果を示した。
- (4) 結晶成長過程では超音波効果は認められなかった。

引用文献 1) 佐藤 清隆他：溶液からの結晶成長,p95、共立出版 (2002) 2) 小寺、黒谷、平沢：化学工学会第 39 回秋季大会 (2007)

研究業績 1. 長谷部 拓、加藤 尚武、平沢 泉：化学工学会第 72 回年会、福岡 (2007) 2. 後藤 雄一、加藤 尚武、平沢 泉：化学工学会第 40 回秋季大会(2007) 3. 長谷部 拓：工学院大学修士論文 (2007) 4. 後藤 雄一：工学院大学修士論文 (2008) 5. 仲田 努：工学院大学修士論文(2009)

3. 2. 2 ナノ表面制御による白金族触媒の白金族使用量の低減または代替

Reduction in platinum use or substitution of platinum by nano surface control for platinum-based catalyst

五十嵐 哲・飯田 肇
工学院大学工学部応用化学科

Akira Igarashi and Hajime Iida
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University

In order to reduce in the amount of Pt use in Pt-based catalysts for water gas shift reaction at low-temperature (LT-WGS), the effects of supports, Re addition, Pt precursors, and the drying conditions in the catalyst preparation on the catalytic properties and activities of Pt-based catalysts were examined. The Pt-Re/TiO₂ (R: Rutile) had superior catalytic activity for LT-WGS among the prepared Pt-based catalysts. In addition, the sub-critical drying (SubCD) with Pt (C₅H₇O₂)₂ precursor was an effective preparation method for the reduction of the amount of Pt use by the increase in the Pt dispersion and catalytic activity of Pt-Re/TiO₂ (R).

Keywords: Water gas shift reaction, Pt-Re/TiO₂ catalyst, Sub-critical drying

1. 緒言 白金族触媒は、石油化学工業における重質ナフサの改質やオレフィンの水素化を始めとして、自動車の排ガス浄化や揮発性有機化合物(VOC)の分解などの、さまざまな触媒反応に使用されている。通常、白金族触媒は、担体とよばれる高比表面積をもつ活性炭や無機酸化物などの表面上に金属を分散させた担持金属触媒として使用される。白金族は、資源量の制約があり高価であるにもかかわらず、最近では環境保全触媒としての利用が急増しており、これらの触媒の白金族使用量の低減あるいは白金族代替触媒の開発が切望されている。

さて、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のための炭化水素の水蒸気改質による水素製造プロセスでは、PEFC の燃料極を被毒する CO の低減のために、改質工程に続いて低温水性ガスシフト (LT-WGS) 反応が行なわれる。通常、LT-WGS 反応に用いられる Cu-Zn 系触媒は低温ですぐれた活性を示すものの、酸化雰囲気下での耐久性に問題があることから、白金族触媒を適用する試みがある。しかし、白金族触媒は Cu-Zn 系触媒と比べて低温活性が低いことから、触媒反応器の小型化および白金族使用量の低減のために、すぐれた触媒活性を示す担持白金族触媒の開発が必要とされている。

そこで本研究では、白金族のなかでも LT-WGS 反応にすぐれた触媒活性を示す担持 Pt 触媒¹⁾の活性向上および Pt 使用量の低減のために、担体の種類、Re 添加、および Pt 出発原料の種類が Pt 分散度や触媒活性に与える影響について検討を加えることにした。さらに、担体上への Pt の高分散担持のために、触媒調製法について検討を加え、担持 Pt 触媒の一層の高機能化による Pt 使用量の低減を図ることを目的とした。

2. 実験 担持 Pt 触媒は、蒸発乾固法、熱乾燥法 (TD)、高温超臨界乾燥法 (HTSCD)、および亜臨界乾燥法 (SubCD) によって調製した。Table 1 に、担体の出発原料を示した。これらの出発原料に、焼成処理 (500 °C, 1 h 昇温, 同温度, 1 h 保持, 空気気流中) を施して担体とした。Pt の出発原料には Table 2 に示した 5 種類の Pt 化合物を、Re のそれには過レニウム酸アンモニウムを使用した。蒸発乾固法による触媒調製では、担持順序を変えて 3 種類の触媒を調製した。予め Re を担持してから Pt を担持した触媒 (Re→Pt)、逆に Pt を担持してから Re を担持した触媒 (Pt→Re)、および Pt と Re を同時に含浸して調製した触媒 (Pt・Re) である。

HTSCD および SubCD 触媒は、以下の手順で調製した。まず、焼成 (500 °C, 1 h 昇温, 1 h 保持, 空気気流中) した TiO₂ 担体 (触媒学会参考触媒 JRC-TIO-6, 細孔容積 0.5 ml/g) に、過レニウム酸アンモニウムエタノール溶液を Re 仕込み量 0.67 wt% となるように含浸し、同条件で焼成して Re/TiO₂ (R) を得た。つぎに、ビスアセチルアセトナト白金 (Pt(C₅H₇O₂)₂) または塩化白金酸六水和物

Table 1 Support source

Support	Support source	Manufacturer
ZrO ₂	ZrO ₂ ·xH ₂ O	Mitsuwa chemicals
Al ₂ O ₃	JRC-ALO-6	
TiO ₂ (A: Anatase)	JRC-TIO-1	Reference catalyst of the catalysis society of Japan
TiO ₂ (R: Rutile)	JRC-TIO-3 JRC-TIO-6	

Table 2 Pt precursor

Precursor	Purity (%)	Manufacturer	Solvent
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	min. 98.5	Nacalai Tesque Inc.	Water
Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	97	Aldrich Chem. Co. Ltd.	Ethanol
[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	min. 98	Tanaka Kikinzoku Kougyo K. K.	Water
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	98	Aldrich Chem. Co. Ltd.	Water
cis-[Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂]	min. 98	Tanaka Kikinzoku Kougyo K. K.	Water

(H₂PtCl₆·6H₂O)トルエン溶液を Pt 仕込み量 1.0 wt% となるように含浸 (溶媒/細孔容積比 = 2.3, 室温 24 h 放置)した後、n-ペンタン (臨界温度: 196.8 °C, 臨界圧力: 3.32 MPa)を乾燥溶媒として SubCD (150 °C, 3.0, 15.0, 20.0 MPa, 0.5 h)、または HTSCD (300 °C, 20.0 MPa, 0.5 h)を行ない、同条件で焼成して SubCD 触媒と HTSCD 触媒を得た。また、熱乾燥 (TD)触媒は、同様に含浸した後、TD (100 °C, 0.1 MPa, 12 h)を施して調製した。なお、比較触媒として市販の Cu-ZnO 触媒 (C18-7, ズードケミー触媒)を使用した。

触媒性能試験には、常圧固定床流通式反応装置を使用した。まず、触媒 0.5ml をパイレックスガラス製の反応管に充填し、触媒に還元処理 (500 °C, 1 h 昇温, 同温度, 1 h 保持, H₂気流中)を施した。つぎに、N₂雰囲気下で 175 °Cまで降温した後、H₂O、原料ガスの順で供給を開始した。原料ガスには CO (99.95 %)あるいは擬似改質ガス (CO: 10 %, CO₂: 15 %, H₂: 75 %)を使用した。反応温度は 175 °Cから 275 °C、空間速度は 9,500 h⁻¹ (CO 基準)または 40,000 h⁻¹ (total)である。

反応後触媒の TEM 観察には、JEM-2010F (JEOL)を使用した。CO 化学吸着量の測定には、定容型自動吸着装置 (ASAP2010C; Micromeritics)を用いた。その際、触媒には予め脱気処理 (200 °C, 8 h, 真空排気)と加熱処理 (300 °C, 0.5 h, He 気流中)を施し、35 °Cで吸着等温線を得た。なお、Pt 分散度は、CO がすべて Pt 上に Pt / CO = 1 の量論比で吸着したと仮定して、CO 化学吸着量から算出した。また、ターンオーバー頻度 (TOF)、すなわち活性サイトである Pt 露出表面積当たりの活性は、以下のように定義した。

$$\text{TOF} = F_{\text{CO}} \times X_{\text{CO}} / (V_{\text{CO}} \times M / 0.0224) \quad (1)$$

ここで、F_{CO} は供給した CO モル流量 (mol s⁻¹)、X_{CO} は CO 転化率 (-)、V_{CO} は CO 化学吸着量 (m³-STP/g-cat)、そして M は触媒量 (g)である。

3. 結果と考察 まず、担体の種類が担持 Pt 触媒の触媒活性や Pt 分散度に与える影響について検討を加えた。Table 3 に担持 Pt 触媒の触媒活性と物性を示したが、Pt/TiO₂ (R)や Pt/TiO₂ (A: Anatase) は、Pt/ZrO₂ や Pt/Al₂O₃ よりも BET 表面積や CO 化学吸着量が小さいにもかかわらず、触媒活性が高いことがわかる。これは、Pt 粒子の微細化による活性点の増加よりも Pt と担体の相互作用による活性点の質的な変化が触媒活性の向上に大きく影響していることを示唆している。また、Pt/TiO₂ (R)は Pt/TiO₂ (A)よりも BET 表面積が低いにもかかわらず触媒活性が高いが、これは Pt/TiO₂ (R) の Pt 分散度が Pt/TiO₂ (A)のそれよりも大きいためであると考えられる。Pt 1g 当たりの触媒活性を比較すると、Pt/TiO₂ (R)のそれは Pt/Al₂O₃ の約 20 倍であり、TiO₂ (R)の使用が大幅な触媒活性の向上と Pt 使用量の低減に効果があることが示された。

つぎに、第二金属の添加について検討を加えた。担持金属触媒に第二金属を添加した二元金属触媒の代表的な触媒として、ナフサ改質用レニフォーミング触媒がある。Pt/Al₂O₃ 触媒への Re 添加が Pt 粒子の微細化をもたらし、結果としてパラフィンの水素化分解を抑制して、芳香族炭化水素を主成分とする高オクタン価ガソリンの収率の向上をもたらすことが報告されている²⁾。そこ

Table 3 Effect of support on the catalytic properties and activities of supported Pt catalysts

Catalyst ¹⁾	BET surface area (m ² /g)	Pt particle size ²⁾ (nm)	Pt dispersion ²⁾ (%)	CO conversion ³⁾	Catalytic activity per unit mass of Pt (mol h ⁻¹ g _{Pt} ⁻¹)
Pt/Al ₂ O ₃	180	2.2	50.5	1.7	0.30
Pt/ZrO ₂	75	2.4	47.6	16.9	1.76
Pt/TiO ₂ (A)	74	4.0	28.1	33.0	3.82
Pt/TiO ₂ (R)	44	2.9	38.6	52.3	6.05

1) Pt 3 wt%, Pt precursor: H₂PtCl₆·6H₂O.

2) After LT-WGS.

3) Feed gas: CO(99.95%), Reaction temperature: 250°C, H₂O/CO = 1.5, S.V. (on the basis of CO) = 9,500 h⁻¹.

で、Pt/TiO₂ (R)に対するRe添加が触媒活性に与える効果について調べた。Fig. 1は、PtとReの担持比率と担持順序を変えて調製した触媒の触媒活性である。図から、Pt担持量が3.0 wt%、Re担持量が2.0 wt%のときに、もっとも触媒活性が高いことがわかる。一方、担持順序を変えて調製した触媒の触媒活性を比較すると、触媒活性に与える影響はPtとReの担持比率ほど大きくないが、もっとも高い触媒活性を示したのは、PtとReを同時に担持した触媒であり、市販のCu-ZnO触媒を超える触媒活性を示すことがわかる。なお、どの触媒も250 °C以上で微量のメタンの副生が認められたが、CO₂選択率は99 %以上であった。Table 4に、Pt/TiO₂ (R)とPt-Re/TiO₂ (R)のTEM像から得られたPt粒子の平均径(メジアン径)とCO転化率、それらから算出したTOF、Pt 1g当たりの触媒を示した。表から、Pt/TiO₂ (R)へのRe添加がPt粒子の微細化をもたらし、それが触媒活性の向上に寄与していることがわかる。また、Pt 1g当たりの触媒活性は、Reの添加によって約2倍に増加し、Reの添加がPt使用量の低減をもたらすことが示唆された。

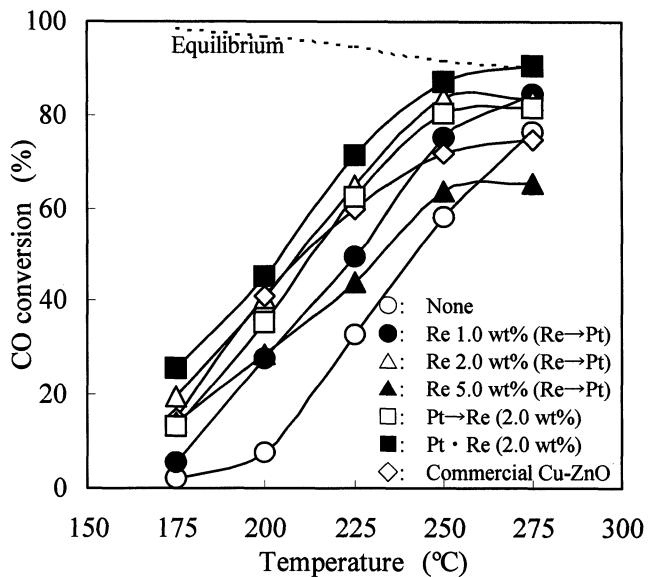


Fig. 1 Effect of Re addition to Pt/TiO₂ (R) on catalytic activity.

Pt content : 3.0 wt%, Pt precursor : H₂PtCl₆·6H₂O, Feed gas: Quasi reformed gas (CO (10 %) - CO₂ (15 %) - H₂ (75 %), S.V.: 40,000 h⁻¹, H₂O / CO = 5.0.

Table 4 Catalytic activities and properties of Pt and Pt-Re catalysts

Pt particle size (nm)	CO conversion ¹⁾ (%)	TOF ^{1), 2)} × 10 ² (s ⁻¹)	Catalytic activity per unit mass of Pt (mol h ⁻¹ g _{Pt} ⁻¹)
Pt/TiO ₂ (R)	3.2	16.9	1.11
Pt-Re/TiO ₂ (R) ³⁾	2.1	21.6	2.18

1) Reaction temperature: 225 °C.

2) TOF was calculated from the Pt particle size on TEM micrograph.

3) Pt : 3.0 wt%, Re : 2.0 wt%, Impregnation procedure : Re → Pt.

さらに、Ptの出発原料について検討を加えた。活性金属の分散状態は、担体の表面積や活性金

属の担持方法、および金属の出発原料に大きく依存する。これは、活性金属種の触媒担体に対する吸着特性や分解温度、あるいはそれらに由来する不純物の残留などの様々な要因が活性金属の分散状態に影響を与えるためである。そこで、種々の Pt 出発原料を用いて Pt-Re/TiO₂ (R)を調製し、触媒活性に与える影響について検討を加えた。Fig. 2 は、それらの触媒の触媒活性である。なお、Pt 担持量は 1.0 wt%、Re 担持量は 0.67 wt%である。触媒活性の序列は、Pt(C₅H₇O₂)₂ > H₂PtCl₆ · 6H₂O > [Pt(NH₃)₄]Cl₂ > [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ > cis-[Pt(NO₂)₂(NH₃)₂]であった。

Table 5 に、種々の Pt 出発原料から調製した Pt-Re/TiO₂ (R)触媒の触媒活性と物性をまとめた。表から、Pt(C₅H₇O₂)₂ から調製した触媒の Pt 分散度がもっとも高いことがわかる。したがって、同触媒のすぐれた触媒活性は、Pt(C₅H₇O₂)₂ の使用による Pt の高分散化に起因すると考えられる。また、Pt 1g 当たりの触媒活性は、従来の H₂PtCl₆ · 6H₂O から調製した触媒のその約 1.3 倍であった。さらに、同触媒の触媒活性は、反応温度 250 °Cで市販の Cu-ZnO 触媒を超えていくことから、Pt(C₅H₇O₂)₂ の使用によって Pt 使用量を 1.0 wt%以下に低減できることが示唆された。

Table 5 Catalytic activities and properties of Pt-Re/TiO₂ (R) catalysts prepared from various Pt precursors

Precursor	CO conversion ¹⁾ (%)	Pt dispersion ²⁾ (%)	TOF (s ⁻¹)	Catalytic activity per unit mass of Pt (mol h ⁻¹ g-Pt ⁻¹)
Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	59.7	52.5	2.2	21.4
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	48.6	38.5	2.3	16.6
[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	46.4	27.6	3.2	16.3
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	36.8	24.5	2.9	13.0
cis-[Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂]	26.9	11.0	4.8	9.7

1) Reaction temperature: 225 °C, 2) After reaction.

最後に、Pt の高分散担持のために触媒調製法について検討を加えた。当研究室では、高温超臨界乾燥法 (HTSCD) が活性金属の高分散化による担持金属触媒の高機能化に有効であることを見いだしている³⁾ことから、HTSCD あるいは乾燥溶媒の臨界温度以下の条件で乾燥させる亜臨界乾燥法 (SubCD) により触媒を調製し、調製条件が Pt 分散度や触媒活性に与える影響について検討を加えた。Table 6 に乾燥方法が Pt 担持量と Pt 分散度に与える影響を示した。まず、Pt(C₅H₇O₂)₂ から調製した触媒については、HTSCD 触媒の Pt 担持量は 0.8wt%であるのに対して、SubCD 触媒と TD 触媒のそれは、仕込み量である 1wt%であることがわかる。このことから、HTSCD では乾燥過程における Pt の流失が問題となることが明らかとなった。また、SubCD 触媒の Pt 分散度は、TD 触媒や HTSCD 触媒のそれよりも高い。一方、H₂PtCl₆ · 6H₂O から調製した触媒については、SubCD 触媒は TD 触媒よりも Pt 担持量、Pt 分散度ともに低いことがわかる。このことから、Pt(C₅H₇O₂)₂ を用いた SubCD が Pt を損なうことなく、触媒上に高分散担持させる方法として有効であることが明らかとなった。Fig. 3 に、Pt(C₅H₇O₂)₂ を用いて種々の乾燥法により調製した触媒の Pt 分散度と触媒活性の関係を示した。乾燥過程での Pt の流失が認められた HTSCD 触媒を除い

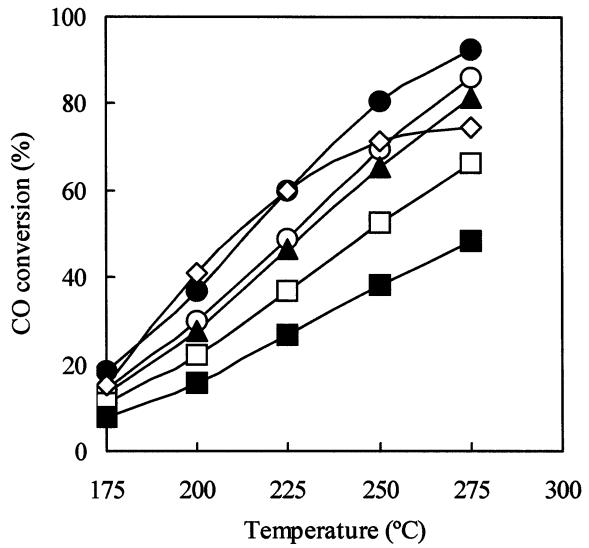


Fig. 2 Catalytic activities and properties of Pt-Re/TiO₂ (R) catalysts prepared from various Pt precursors.
Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,
Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),
S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO = 1.5.

catalysts prepared from various Pt precursors.

Pt content: 1.0 wt%, Re content: 0.67 wt%,

Impregnation procedure: Pt-Re, Feed gas : CO(99.95 %),

S.V. = 9,500 h⁻¹, H₂O / CO

て、Pt 分散度と CO 転化率の間には直線の相関が認められた。これは、乾燥法によらず比活性（活性サイトである Pt の露出表面積あたりの活性）が一定であり、触媒活性が Pt 分散度に依存していることを示している。調製した触媒のなかで、高い Pt 分散度をもつ SubCD 触媒は、TD 触媒や

Table 6 Effect of drying method on catalytic properties of Pt-Re/TiO₂ (R)

Drying method	Pt precursor	Drying temperature	Pt content	Amount of CO chemisorbed ²⁾	Pt dispersion ²⁾
		(°C)	(%)	(cm ³ -STP/g-cat.)	(%)
TD	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	100	1.0	0.51	46.8
	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	100	1.0	0.46	38.1
HT-SCD ¹⁾	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	350	0.8	0.37	42.5
	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	300	0.8	0.43	46.3
SubCD ¹⁾	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	200	1.0	0.48	40.6
	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	150	1.0	0.56	49.1

1) 20 MPa, S/P ratio = 2.3.

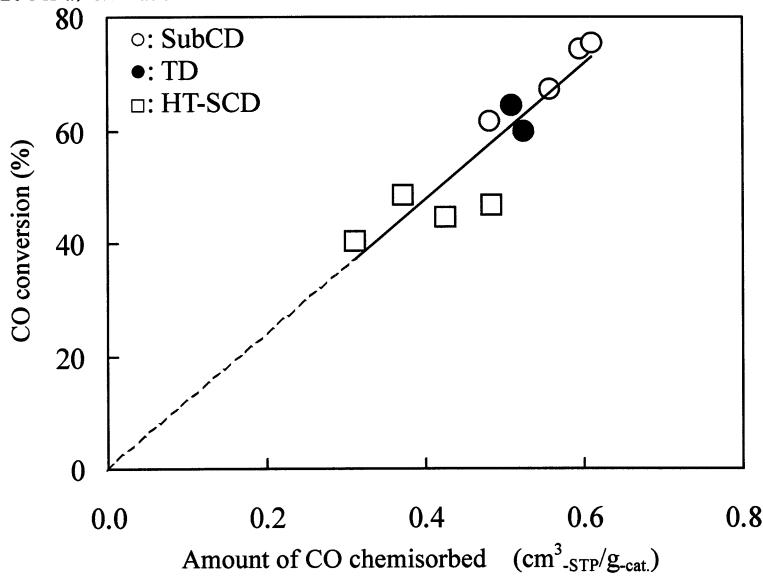


Fig. 3 Relation between the amount of CO chemisorbed and the CO conversion.

Feed gas: Quasi reformed gas (CO(10%)-CO₂(15%)-H₂(75%)),
Reaction temperature: 250 °C H₂O/CO = 5.0,
S.V.(Total) = 40,000h⁻¹.

HTSCD 触媒よりもすぐれた触媒活性を示している。以上のことから、Pt(C₅H₇O₂)₂ を用いた SubCD が Pt-Re/TiO₂(R)の活性向上および Pt 使用量の低減に有効であることが示された。

4. 総括 LT-WGS 反応にすぐれた触媒活性を示す担持 Pt 触媒の活性向上および Pt 使用量の低減のために、担体の種類、Re 添加、および Pt 出発原料の種類や触媒調製法について検討を加えたところ、Pt(C₅H₇O₂)₂ を用いて SubCD により調製した Pt-Re/TiO₂(R)触媒が Pt 担持量 1wt%で市販の Cu/Zn 触媒を超える触媒活性を示すことを見いだした。

引用文献

- 1) H. Iida, K. Tahara, H. Higashi, and A. Igarashi, *Adv. Technol. Mater. Mater. Process. J.*, **4**, 62(2002).
- 2) 斎藤 泰和ら, 日本化学会編, “化学総説 No. 34, 触媒設計”, 学会出版センター, 55(1982).
- 3) S. Sugita, M. Ohta, and A. Igarashi, *2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2000)*, INOR 540(2000).

3. 2. 3 触媒活性を有する遷移金属ナノクラスターの合成と応用

Synthesis of Novel Transition-Metal Nano-Clusters and Their Application to Organic Synthesis

河野博之[†], 南雲紳史[‡]

[†]工学院大学 工学部 共通課程

[‡]工学院大学 工学部 応用化学科

Hiroyuki Kawano[†] and Shinji Nagumo[‡]

[†]General Education, Faculty of Engineering, Kogakuin University

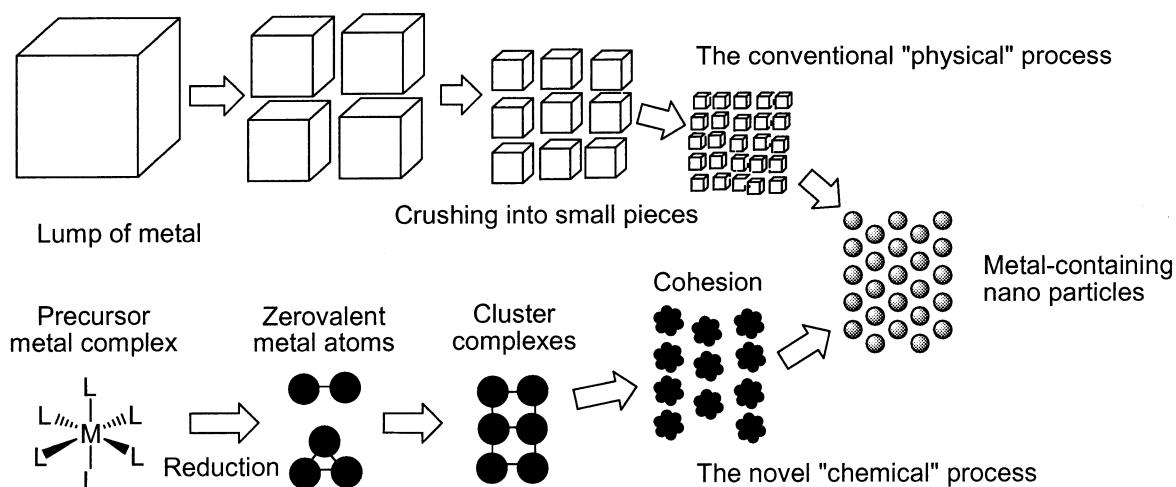
[‡]Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University

A dihydridoruthenium complex $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ is a good starting material for generating a zerovalent ruthenium atom. The generation of the zerovalent ruthenium atom proceeds under very mild conditions. The zerovalent ruthenium atom combines with each other to form a novel ruthenium-metal particle with diameters less than 1000 nm. On the other hand, the active zerovalent ruthenium atom reacts with another metal complex to form Ru/Rh-, Ru/Pt-, Ru/Pd-mixed metal nano-sized particles. These processes to the nano-sized particle are totally chemical. During the formation of the Ru/Rh-mixed metal particle, a Ru/Rh-mixed dinuclear complex is generated as an intermediary species in the reaction mixture. Trials to isolate the intermediary Ru/Rh-mixed dinuclear complex, however, have resulted in failure because of its instability. The Ru/Rh-mixed metal nano-sized particle shows a moderate activity depending on the particle size in catalytic hydrogenation and oxidation in which neither the mononuclear ruthenium complex nor the rhodium complex has the similar catalytic activity.

Keywords: Inorganic and organometallic chemistry, Ruthenium-containing nano-sized particles, Chemical process for nano-particles, Catalytic activity of nano-particles.

1. 緒言 金属ナノ粒子の化学的合成法：金属ナノ粒子とは、直径がナノメートル($\text{nm}, 10^{-6}\text{-}10^{-9}\text{ m}$)サイズの金属微粒子のことであり、原子数にして数十から千個程度の金属原子から構成されている微粒子である。この大きさの金属微粒子には、高い比表面積効果や量子サイズ効果が期待されること、生体細胞の細胞膜を傷つけずに通過できる特性をもつことなどから、金属ナノ粒子は、近年ナノサイエンスあるいはナノテクノロジーの分野における重要な素材として注目されている。

このような金属ナノ粒子の従来の調製方法は、バルクの金属塊を粉碎して微粒子にする「物理的」な方法であった。(Scheme 1)。しかし、物理的な微粒子調製法では、生成する粒子のサイズを一様にコントロールすることが困難であり、最終製品の単分散金属ナノ粒子を得るために、最終的に粒子サイズごとの分離が必要である。したがって、原料金属の利用ならびに分離に要する



Scheme 1. The "physical" process vs. the "chemical" process for the metal-containing nano particles.

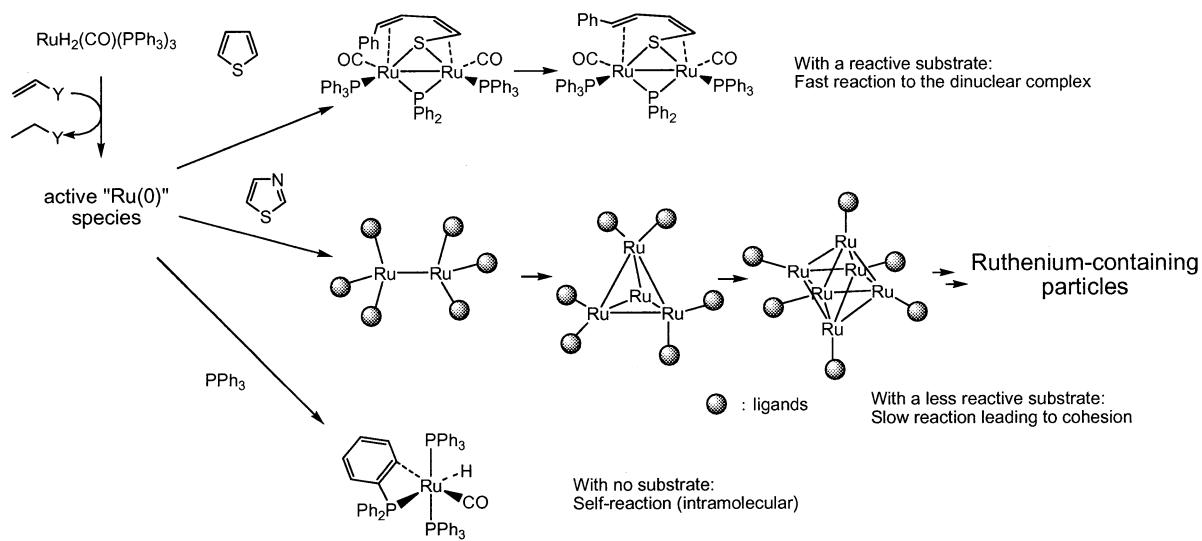
エネルギーのどちらの観点からも、物理的な調製方法は非効率的であるといわざるをえない。これに対し、近年では金属イオンを「化学的」に還元して電荷をもたない単独の金属原子を発生させる金属ナノ粒子合成法が精力的に研究されている。化学的金属ナノ粒子合成法では、制御された条件下で凝集をコントロールすることでき、ナノメートルサイズの金属微粒子を大量に得ることができる。

化学的金属ナノ粒子合成法の出発物質としては金属錯体がよく利用される。一般に裸の金属原子や金属イオンは不安定で、多くの場合はただちに酸化されたり凝集したりして単独では存在できないが、配位子と錯形成させることで安定化され、一個の金属中心を持つ錯体分子となる。一方、金属ナノ粒子も、通常は保護剤とよばれる分子でナノ粒子の周囲を囲むことで凝集を防ぎ、安定化している。したがって、金属錯体分子にとっての配位子と金属ナノ粒子にとっての保護剤の作用は共通であり、このことから金属錯体の配位子を一部取り除き、制御した条件下で凝集させれば金属ナノ粒子が生成すると予想できる。この考えが本研究課題の動機である。

遷移金属錯体とナノマテリアルの関係：遷移元素を中心金属とする遷移金属錯体の特徴は、複数の配位子が、遷移金属原子の周囲に多面体型の構造をかたちづくるように結合していることと、それら配位子の種類と配列が制御されることで中心金属の反応性が多様に変化することである。遷移金属錯体が有するこれらの特徴は、金属錯体を利用するナノマテリアルへの応用と密接に関連している。

本研究課題の対象の中心となるルテニウム錯体の場合、ルテニウムの酸化状態は-2から+8までのあらゆる状態を取ることができ、それに結合している配位子数も4から7までとバラエティに富んでいるので、様々な構造のルテニウム錯体が形成される。また、ルテニウム原子間で結合し、ルテニウム中心を複数有する多核錯体をしばしば形成することも特徴の一つであり、このことはルテニウム原子が凝集したルテニウム含有ナノ粒子が容易に生成する可能性を示している。ルテニウム多核錯体がその複数の金属中心の協同効果によって、単核のルテニウム錯体と異なる触媒活性を有すること、特に単核錯体が活性化できない構造の有機化合物を捕捉・活性化できることはよく知られている。

また、化学的金属ナノ粒子合成法では、異種金属を一つのナノ粒子中に含む混合金属ナノ粒子を合成できることが利点である。ナノ粒子合成の際に異種の金属錯体を共存させることで、混合金属ナノ粒子を比較的簡単に得ることができる。ここでは金属錯体間の自己組織化を利用しているので、組成や構造が良く揃った混合金属ナノ粒子が生成する。触媒反応への展開を考える場合、このような混合金属ナノ粒子は、異種金属それぞれが異なる機能を分担することで、より効率的な触媒となる可能性がある。例えば、一方の金属は主として基質分子の捕捉に関与し、もう一方の金属が基質の変換を担当するといったことが考えられる。したがって、混合金属ナノ粒子のもつ触媒反応活性の研究は、既に工業的に利用されている多元系不均一系触媒の研究モデルとして重要であると同時に、異種金属を含む特徴を利用した新反応の開発につながるものである。



Scheme 2. A possible route to the nano-sized ruthenium-containing particles.

2. 研究成果 ルテニウム錯体触媒からルテニウム金属ナノ粒子への展開：ルテニウム(0)錯体触媒を用いる芳香環 C-H 結合のオレフィンへの付加反応[1, 2]は、通常活性化されにくい有機化合物の C-H 結合や C-C 結合をルテニウム(0)錯体で直接活性化・切断することを鍵反応としており、低原子価ルテニウム錯体が不活性な結合を効果的に活性化できることを証明した。

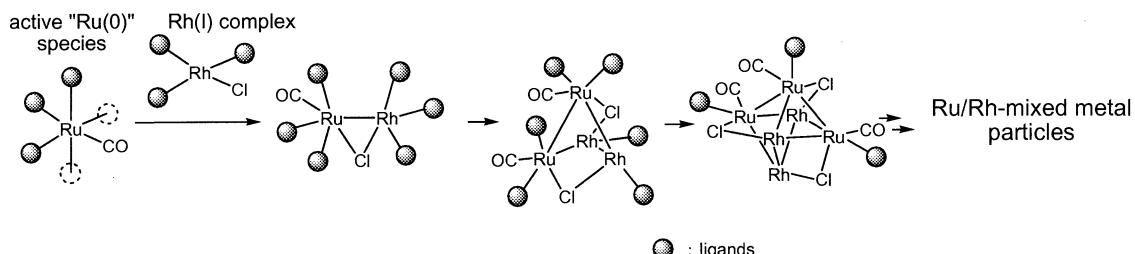
この分野において、我々はジヒドリドルテニウム(II)錯体、 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ とオレフィンとの反応で反応溶液中に発生する活性ルテニウム(0)錯体種(現時点では組成は $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_n]$ ($n = 2$ or 3)と推定されている)が、芳香環上の C-H 結合やメチル基の C-H 結合を活性化できることを明らかにしてきた。また、ルテニウム(0)錯体種が生成した後、直ちに反応する有機化合物が周囲に存在しない場合には、自分自身に結合した PPh_3 配位子の C-H 結合まで切断してしまうことが明らかとなつた[3]。

このことは、芳香環 C-H 結合を有する化合物よりも活性ルテニウム(0)錯体との反応が遅い化合物を利用すれば、分子内での PPh_3 配位子 C-H 結合切断を抑えつつ、ルテニウム錯体分子間の凝集を制御できる可能性を示している(Scheme 2)。本研究課題以前の取り組みでは、チオフェンを活性ルテニウム(0)錯体と反応させた場合に、チオフェン 1 分子に対しルテニウム錯体が 2 分子反応した二核錯体が得られた[4]。

そこで、活性ルテニウム(0)錯体に、より反応しにくいチアゾールを接触させたところ、予想通り単核あるいは二核のルテニウム錯体種の生成は確認できず、ルテニウム(0)錯体、すなわち配位子をまとったルテニウム原子の凝集が進み、多核クラスターを経て 1000 ナノメートル未満の粒径のものを含むルテニウム金属微粒子が生成した。同様の微粒子は、ルテニウム(0)錯体とベンゾフランとの反応でも生成した。これらの微粒子の粒径はさらなる配位子 PPh_3 の添加で制御可能であり、配位子 PPh_3 が微粒子表面のルテニウム原子に配位して凝集による粒径の増大を抑えていることがわかった。

ルテニウム含有混合金属微粒子の合成：ルテニウム(0)錯体の凝集を制御することでルテニウム金属微粒子を合成できることが明らかになったので、さらに混合金属微粒子の合成にこの手法を応用した。主として、ルテニウム(0)錯体とロジウム(I)錯体との組み合わせを検討したが、ルテニウム(0)錯体と酸化状態の異なるルテニウム(II)錯体およびパラジウム(II)錯体あるいは白金(II)錯体などを共存させての混合金属微粒子合成も試みた。

ルテニウム(0)錯体に等しい物質量のロジウム(I)錯体 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 、二種のルテニウム(II)錯体、 $[\text{RuCl}_2(1,5\text{-cyclooctadiene})]_n$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、パラジウム(II)錯体 $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、および白金(II)錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ を反応させたところ、いずれの場合にもルテニウム(0)原子と異種金属イオンが 1 : 1 で反応した組成の生成物が再現性良く得られた。生成物を溶媒に再分散させて粒径を測定したところ、数 10 ないし数 100 ナノメートルの粒径をもつ混合金属微粒子であることが判った。ここでルテニウム(0)錯体との反応用いた金属錯体には、いずれにも塩化物イオン(Cl^-)が配位子として含まれている。生成した微粒子には、すべて塩化物イオンが含まれていた。すなわち、これらの微粒子は単純な金属微粒子ではなく金属塩化物からなる化合物微粒子であることが明らかになった。再分散させたこれらの微粒子の凝集挙動は出発物質に用いた遷移金属錯体の種類により異なっていたが、一般に凝集しやすく配位子 PPh_3 を添加しても微粒子の凝集を完全に制御することはできなかった。



Scheme 3. Formation of the Ru/Rh(1:1)-mixed metal particles.

ルテニウム(0)錯体とロジウム(I)錯体の混合比を変え、ロジウムが過剰の条件で反応を試みると、過剰分に相当する量のロジウム二核錯体[Rh₂Cl₂(PPh₃)₄]が、オレンジ色の沈殿として反応溶液中に生成した。反応溶液から得られた Ru/Rh 混合金属微粒子の組成は、ルテニウムとロジウムの混合比率にかかわらず、ほぼ RhRuCl(PPh₃)_{1.5} であった。このことから、ルテニウムとロジウムが混合金属微粒子を生成する際には、まず、ルテニウム(0)錯体とロジウム(I)錯体との間で、Ru/Rh 二核錯体が生成し、この錯体が自己組織化することで Ru/Rh 混合金属微粒子が生成していると考えられる(Scheme 3)。

そこで、中間体として生成する Ru/Rh 二核錯体の単離と同定を目指し、ルテニウム(0)錯体とロジウム(I)錯体の反応系内に、二核錯体を安定化させる配位子を共存させることを試み、反応の進行や生成物の推定に FT-NMR 装置を用いて検討した。まず、ルテニウム二核カルボニル錯体[Ru₂(CO)₉]のカルボニル配位子を置換し、二核構造を架橋することが知られているアズレン C₁₀H₈ を架橋配位子として共存させてみた。この場合反応後に生じた固体を洗浄したところ、残った固体にはアズレンが含まれていなかつたことから、芳香族炭化水素のアズレンのような弱い配位子では二核構造を架橋安定化できないと考えられた。

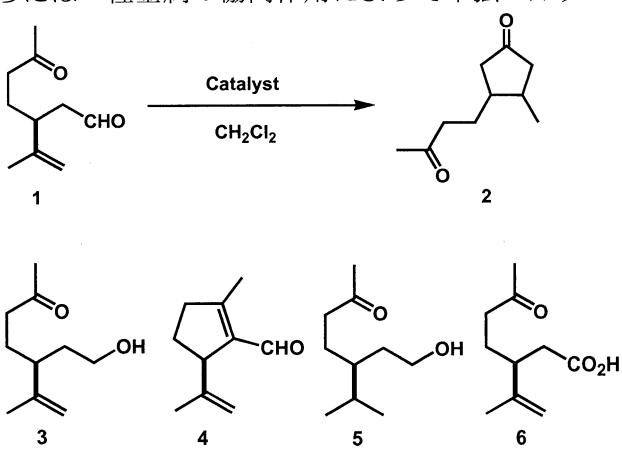
そこで、ルテニウムやロジウムに対して強く配位でき、しかも二つの金属間を架橋できる二座ホスフィン配位子 DPPE (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)を用いて Ru/Rh 二核錯体の単離を試みた。しかし、反応の進行を追跡すると、DPPE はロジウムと主に反応して Rh-dppe 錯体となり、系内で発生させたルテニウム(0)錯体はそれ自身でルテニウム二核錯体を生成していることが明らかになった。

また、シクロオクタジエンを配位子にもつロジウム錯体[RhCl(C₈H₁₂)₂]をルテニウム(0)錯体と反応させた場合には、NMR スペクトルから何らかの二核錯体が生成していると推定されたが、生成した錯体を単離することが困難で、単離操作の際に二核錯体が凝集し、Ru/Rh 混合金属微粒子が得られたのみであった。

以上のことから、Ru/Rh 混合金属微粒子が生成する際に、中間体として Ru/Rh 二核錯体が一旦生成していることはほぼ正しいと考えられる。しかし、残念ながら Ru/Rh 二核錯体が安定な化合物として単離されていないので、なぜその二核錯体が凝集して Ru/Rh 混合金属微粒子に容易に変化するのかについての答えを得るには至っていない。混合金属二核錯体の単離のためには、むしろ混合金属微粒子が生成しにくく、二核（ないしはそれらが再結合した四核、六核）錯体の生成が有利になる出発物質と反応条件を検討する必要があると思われる。

Ru/Rh 混合金属微粒子の触媒作用の検討：ここで得られた Ru/Rh 混合金属微粒子は、粒径測定からそのサイズが 100 ナノメートル程度以下であった。微粒子の詳細な構造は未だ不明であるが、この大きさの金属粒子には高い比表面積の効果や量子サイズ効果が期待される。また、本研究課題に関連して研究分担者の南雲は、コバルト二核カルボニル錯体[Co₂(CO)₆]にアルキンを架橋配位させることでアルキン炭素の結合角度を変化させ、通常の反応条件では合成が困難な大員環化合物の選択的合成が可能になることを示した[5]。以上のことから、ルテニウムとロジウムという二種の金属を 1 : 1 の比率で含む Ru/Rh 混合金属ナノ粒子表面において、有機化合物がどのように結合、活性化されるかには興味がもたれる。さらには二種金属の協同作用によって単独のルテニウム錯体あるいはロジウム錯体とは異なる反応性を示すことも考えられる。そこで、ロジウム(I)錯体を触媒とする、化合物 **1** の分子内付加環化反応[6, 7]をモデルに、触媒活性の検討を行なった(Table 1)。

Ru/Rh 混合金属ナノ粒子を触媒に用いたところ、当初想定した分子内環化生成物 **2** は生成せず、官能基の酸化還元反応が進行することが明らかになった。まず、Ru/Rh 混合金属ナノ粒子単独の場合には、アルデヒドの還元体 **3** と、アルドール反応生成物 **4** が生成した。そこで反応を促進させるため、水素気流下で行ったところ、二重結合も還元され **5** が生成することが確



認された。また配位子の PPh_3 を添加したところアルデヒドの酸化が起こり、酸素の有無にかかわらずカルボン酸 **6** が生成した。 PPh_3 の添加は、ナノ粒子のサイズないし凝集状態を制御すると考えられるので、Ru/Rh 混合金属ナノ粒子は、粒子サイズによって異なる反応を触媒する、非常に特異な作用を示すことが明らかになった。

Table 1. Catalytic activity of the Ru/Rh-mixed metal nano particle.

Entry	Catalyst	Solvent	Additive	Gas	Time	Product
1	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	CH_2Cl_2	-	Ar	20 h	2 (quant.)
2	$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	CH_2Cl_2	-	Ar	6 days	3 (22%)
3	$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	CH_2Cl_2	-	H_2	10 days	3 (47%)
4	Ru/Rh ナノ粒子	CH_2Cl_2	-	Ar	38 days	3 (3%), 4 (6%)
5	Ru/Rh ナノ粒子	CH_2Cl_2	-	H_2	8 days	5 (39%)
6	Ru/Rh ナノ粒子	CH_2Cl_2	PPh_3	Ar	5 days	6 (26%)
7	Ru/Rh ナノ粒子	CH_2Cl_2	PPh_3	O_2	11 days	6 (29%)

結論

以上に述べたように、ルテニウム(0)錯体種をルテニウム原子の供給源とする化学的金属ナノ粒子合成法で、ルテニウム金属ナノ粒子および混合金属化合物微粒子を合成できることと、中間体の単離と同定には至らなかったものの、成分金属比が 1 : 1 の二核金属錯体を経て混合金属微粒子が生成する機構が明らかとなった。また、混合金属微粒子は、それらの成分金属が持たない特異な触媒作用を示すことも明らかになった。この成果は、精密触媒機能など高付加価値を有するナノ粒子の設計と合成を可能にするものであるといえる。

引用文献

- [1] The first report on the synthetic use of the active ruthenium species: S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature*, **366**, 529 (1993).
- [2] F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, S. Murai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 62 (1995).
- [3] K. Hiraki, S. Kira, H. Kawano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1583 (1997).
- [4] H. Kawano, H. Narimatsu, D. Yamamoto, K. Tanaka, K. Hiraki, M. Onishi, *Organometallics*, **21**, 5526 (2002),
- [5] S. Nagumo, Y. Ishii, G. Sato, M. Mizukami, M. Imai, N. Kawahara, H. Akita, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 26 (2009).
- [6] Y. Taura, M. Tanaka, K. Funakoshi, K. Sakai, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6349 (1989).
- [7] Y. Taura, M. Tanaka, X.-M. Wu, K. Funakoshi, K. Sakai, *Tetrahedron*, **47**, 4879 (1991).

関連する研究業績

- [1] 年会特別企画「化学的金属ナノ粒子合成法の進歩」, 日本化学会第 87 春季年会（関西大学）2007 年 3 月 ; 上記シンポジウムの企画・開催・趣旨説明。
- [2] Yusuke Ishii, Shinji Nagumo, Takayuki Arai, Masami Akuzawa, Norio Kawahara and Hiroyuki Akita, “Synthetic Study of Tautomycin. Part 2: Synthesis of Ichihara’s Fragment Based on Regioselective Enzymatic Acetylation of Complex Molecule,” *Tetrahedron*, **62**, 716-725, **2006**.
- [3] Masanori Imai, Masakazu Tanaka, Shinji Nagumo, Norio Kawahara and Hiroshi Suemune, “Nitrile-Promoted Rh-Catalyzed Intermolecular Hydroacylation of Olefins with Salicylaldehyde,” *J. Org. Chem.*, **72**, 2543-2546, **2007**.
- [4] Megumi Mizukami, Hiroshi Saito, Toshio Higuchi, Masanori Imai, Hideo Bando, Norio Kawahara and Shinji Nagumo, “Facile synthesis of medium-sized cyclic amines based on Friedel–Crafts reaction via iminium cation by use of acetylene dicobalt complex,” *Tetrahedron Lett.*, **48**, 7228-7231, **2007**.
- [5] Shinji Nagumo, Megumi Mizukami, Koji Wada, Toshie Miura, Hideo Bando, Norio Kawahara, Yasunori Hashimoto, Masaaki Miyashita and Hiroyuki Akita, “Novel construction of hydro-2-benzazepines based on 7-endo selective Friedel–Crafts-type reaction of vinyloxiranes,” *Tetrahedron Lett.*, **48**, 8558-8561, **2007**.
- [6] Shinji Nagumo, Yusuke Ishii, Gen Sato, Megumi Mizukami, Masanori Imai, Norio Kawahara, and Hiroyuki Akita, “8-Endo Selective Friedel–Crafts Cyclization of Vinyloxiranes with $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Complexed Acetylene,” *Tetrahedron Lett.*, **50**, 26-28, **2009**.
- [7] Shinji Nagumo, Toshie Miura, Megumi Mizukami, Irie Miyoshi, Masanori Imai, Norio Kawahara, and Hiroyuki Akita, “Intramolecular FriedelCrafts type reaction of vinyloxiranes linked to an ester group,” *Tetrahedron*, **65**, 9884-9896, **2009**.
- [8] Shinji Nagumo, Taeko Nakano, Kyomi Hata, Megumi Mizukami, and Masaaki Miyashita, “Stereoselective Synthesis of the C25–C36 Segment of Arenicolides A and B: Determination of the Configuration of the Trisubstituted Epoxide,” *Organic Letters*, **12**, 908-911, **2010**.

3. 2. 4 高分散性セラミックナノ粒子・ナノポア構造体の創製とキャラクタリゼーション

Development and Characterization of Nano-porous Ceramics and High-dispersive Ceramic Nano-particles

大倉 利典・門間 英毅・川副 博司*

工学院大学工学部マテリアル科学科

*川副フロンティアテクノロジー株式会社

Toshinori Okura, Hideki Monma and Hiroshi Kawazoe

Department of Materials Science and Technology, Kogakuin University

*Kawazoe Frontier Technology Co. Ltd.

Firstly, a low crystalline silicoaluminophosphate with the chabazite-type nano-pore-containing structure was clarified to be easily subject to change from crystalline into amorphous by evacuation at 200°C. Such a structural change seemed to correspond to the loss of structural OH and H₂O. A similar change was observed around 1055°C on furnace heating, and also by mechanical grinding. Secondly, magnesium phosphate (MP) glasses with a nano-order network structure were demonstrated to be superior for the immobilization of Simulated High Level Nuclear Wastes (SHLW), compared to currently used borosilicate (BS) glasses. The introducible amount of SHLW was much more in MP glasses than in BS glasses. The water-leaching rate of a MP glass with 50 mass% SHLW was in the order of 10⁻⁶ g/cm²·day at 90°C, which is lower than that of BS glasses. These properties could be discussed from the standpoint of isolated ions such as dimeric (P₂O₇)⁴⁻ and monomeric (PO₄)³⁻. Thirdly, Na₅YSi₄O₁₂-type glass-ceramic Na⁺-superionic conductors (Na₅YXSi) were prepared by crystallization of glasses. Polycrystalline Na₅YXSi glass-ceramics have been obtained with X = B, Al, Ti, Te, Ge, P, V and Mo. The effects of X elements on the crystallization of the phase and the microstructural effects on the conduction properties of the glass-ceramics were discussed, and the crystallization kinetics of the glasses was examined by DTA analysis. The conductivity of the glass-ceramic Na₅YBSi with the Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O₉ composition was 4.31 × 10⁻² S/cm at 300°C, and the activation energy of the specimen was 17.0 kJ/mol.

Keywords: SAPO-CHA, SHLW, Phosphate glasses, Glass-ceramics, Na⁺-superionic conductors

1. はじめに

環境保全およびバイオ系新素材としての非晶質リン酸カルシウム (ACP) コロイド粒子、および環境・エネルギー関連基礎素材としてのアルミナ系ナノポアセラミックス (NPC) 構造体、それぞれの創製と組成・構造・モルフォロジー制御を追究する。約 6 nm の一次粒子径をもつ ACP に関しては、沈殿合成では凝集粒子として沈殿てしまい、高分散安定化技術はまだ達成できていない。アルミナ系 NPC 構造体については、ケイ酸、リン酸、各種希土類元素の組成系で構造設計の指針を考え、ガラス化法およびガラス結晶化法を採用して、超イオン伝導性のナノポア分散構造体の合成条件を明らかにした。現在、ナノポアをイオン伝導パスとした固体電解質、ナノオーダーネットワーク構造を利用した高レベル放射線廃棄物固定化ガラスといった機能材料への展開を図っている。これらの研究成果は材料化学技術、資源・環境・エネルギー関連分野の発展に大きく寄与するものである。以下、これら成果の概要を報告する。

2. Chabazite 型ナノポーラス SAPO の合成とアモルファス化現象

(Synthesis of Chabazite-type Nano-porous SAPO and its Change from Crystalline into Amorphous)

<研究の背景と目的>

Silicoaluminophosphate (SAPO) は、Si、Al および P の混合酸化物ネットワーク構造を持ち、これらの組成比により、ナノオーダーの細孔径と骨格上に局在した過剰電荷を制御できる特徴がある。骨格上の過剰電荷を補償するために細孔内に対イオンが包摂される。また、含アルカリ・アルカリ土類 silicoaluminate であるゼオライトは、環構造中に含まれる酸素原子の数で構造の分類がなされ、Chabazite 構造は酸素原子数が 8 の環構造を有し、ゼオライトの中で最も小さい細孔径

をもつ。当研究室ではこれまでに、中温動作固体電解質などとしての応用が期待される Chabazite 型 SAPO (SAPO-CHA) の吸脱着等温線において、同一の N_2 平衡圧での吸着量が、「吸着過程 > 脱着過程」のように一般的な大小関係と逆転することを観察した。その要因として、窒素吸着測定における脱ガス（前処理）後の試料の構造変化（非晶質化）が考えられる。本研究では、この新現象に関して、脱ガス処理、熱処理および摩碎処理による構造変化の有無から検討を行った。

＜実験方法＞

モル比で $0.60 (SiO_2) : 1.0 (Al_2O_3) : 0.80 (P_2O_5) : 1.70 (C_6H_{11}NH_2) : 1.0 (HF) : 80 (H_2O)$ のように配合した分散液を攪拌・混合し、オートクレーブ中 $180^\circ C$ で 192 時間静置して生成物をろ過・乾燥後、 $560^\circ C$ で 24 時間仮焼し、SAPO-CHA を得た。この生成物について、脱ガス処理、熱処理および摩碎処理による構造変化（アモルファス化）を検討した。

＜結果と考察＞

図 1 と図 3 に仮焼後の試料の XRD パターンを示す。これらの結果から、籠型の Chabazite 構造を持つ SAPO-CHA が合成されたことがわかった。

XRD 測定より、SAPO-CHA は窒素吸着測定の脱ガス（前処理）の時点で構造変化していることがわかった。これによって脱ガス処理の際に比表面積が減少し、その結果、等温線が吸脱着の際に逆転したものであることがわかった。脱ガス処理のどの時点で構造変化しているかを調べるため、窒素吸着測定における脱ガスの時間を変化させた実験を行った。結果を図 1 に示す。これより、窒素吸着測定の脱ガス時間を見るとともに XRD のピーク強度は弱くなっていくことがわかった。

次に SAPO-CHA と脱ガス後の各試料の FT-IR スペクトルを図 2 に示す。脱ガス時間の増加により 3400cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動のピークと 1650cm^{-1} 付近の H_2O の変角振動のピークの減少が観察された。SAPO-CHA の構造内の H_2O の量が減少することで構造変化することが考えられる。

図 3 に $700 \sim 1500^\circ C$ の各温度で熱処理した試料の XRD パターンを示す。熱処理により $900^\circ C$ 付近から非晶質特有のハローが現れ、 $1055^\circ C$ 付近で非晶質になった。 $1070^\circ C$ 付近から再び結晶化し SAPO-CHA とは異なる結晶パターンが見られた。

次に SAPO-CHA と熱処理後の各試料の FT-IR スペクトルを図 4 に示す。 $1055^\circ C$ 付近から 3400cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動のピークの減少が観察された。試料は $1000^\circ C$ においてもなお構造内に水を捕捉し、OH 群として存在していることがわかった。これらの結果は XRD の結果と対応している。

上記のような非晶質化の傾向は摩碎処理によっても同様に確認された。摩碎時間を長くするとともに、XRD ピーク強度は弱くなり、非晶質化することがわかった。

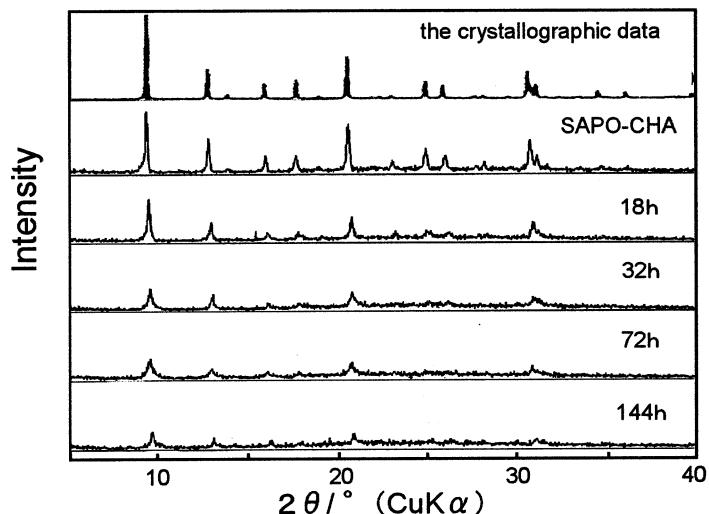


図 1 窒素吸着測定における脱ガス時間を変化させた試料の XRD パターン

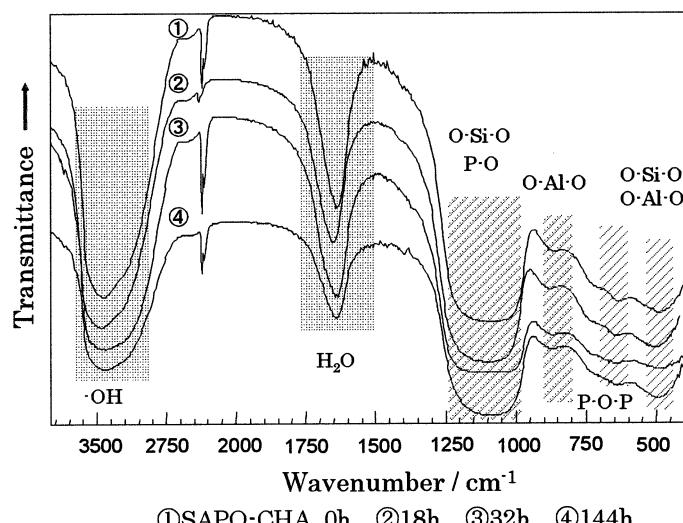


図 2 窒素吸着測定における脱ガス時間を変化させた試料の FT-IR スペクトル

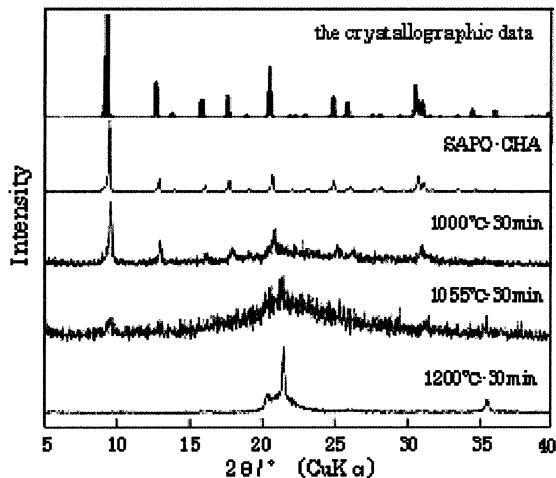


図3 热処理後の試料のXRDパターン

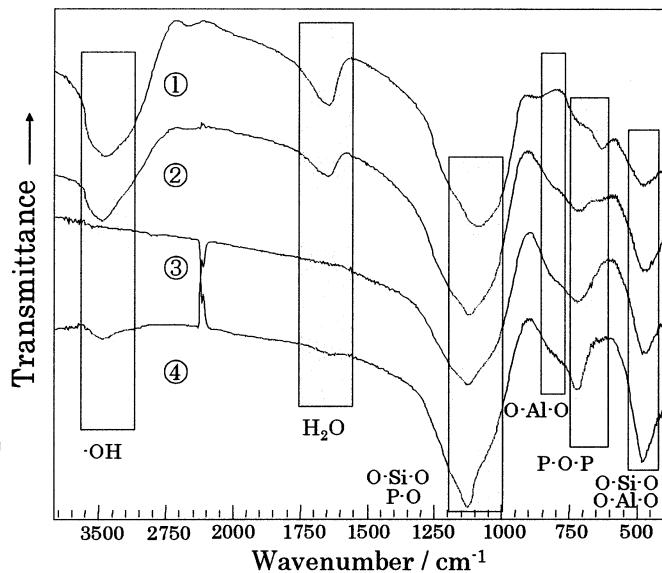


図4 热処理後の試料のFT-IRスペクトル

3. リン酸塩ガラスによる模擬高レベル放射性廃棄物（SHLW）の固定化

(Immobilization of Simulated High Level Nuclear Wastes with Phosphate Glasses)

<研究の背景と目的>

原子力発電所から発生する使用済核燃料の再処理工程で、高レベル放射性廃液（HLW）が分離される。この高レベル放射性廃液は、ガラスと混ぜて溶かし、「キャニスター」と呼ばれるステンレス製の容器に注入したあと、冷やして固める（ガラス固化体）。現在、固化ガラスにはホウケイ酸塩ガラスが使用されており、HLW含有量は最大で25mass%となっている。しかし、このガラスは P_2O_5 の濃度が増加すると分相してしまうことが報告されている。HLW成分の中には分相傾向を一層増大するようなモリブデンなどの元素も存在する。本研究では、HLW固化ガラスのベースガラスとして、融点が低く、より多く様々な種類の元素を取り込める特性を持つリン酸塩ガラスに着目した。中でも、リン酸マグネシウムガラスは、メタ組成（モル比で $MgO/P_2O_5=1$ ）付近で組成・物性間にリン酸異常現象と呼ばれる非線形性を示し、anomalousタイプに分類されている。多くのリン酸塩ガラスは鎖状構造を有することが知られているが、リン酸マグネシウムガラスは組成により二つのタイプの構造を含むと考えられ、一つは $MgO/P_2O_5 < 1$ のときでテトラメタリン酸構造を含むもの、もう一つは $MgO/P_2O_5 > 1$ のときでピロリン酸構造を含むものである。この構造変化が異常現象を引き起こしていると考えられる。本研究では、リン酸マグネシウムガラスを用いて、模擬 HLW を固化させたガラス固化体について、熱的安定性や耐水性の評価、振動スペクトルを用いた構造変化の検討を行い、さらに γ 線を照射させたときの影響についても検討した。

<実験方法>

ガラス固化体の作製

母体ガラスとした $MgO-P_2O_5$ (M-P) 系ガラスおよび $CaO-P_2O_5$ (C-P) 系ガラスは、 $MgO:P_2O_5 = 40:60, 47:53, 50:50, 55:45$ および $CaO:P_2O_5 = 40:60, 50:50, 55:45$ (モル比) になるように秤量・混合し、600°Cで3時間加熱後、さらに1250°Cで1時間溶融し、急冷して得た。模擬 HLW 固化ガラスは、M-P ガラスあるいは C-P ガラスを粉碎し、表1に示した模擬 HLW 含有率が 25 および 45 mass %になるようにそれぞれ混合し、1250°Cで2時間溶融後、急冷して得た。得られたガラスについて、密度測定、DTA による「ガラス転移点 (T_g) - 結晶化開始温度 (T_c)」を指標としたガラス（固化体）安定性、500°Cで2時間加熱した試料の結晶化の有無、模擬 HLW 含有量の増加によるガラスのFT-IR および Laser Raman からみた構造変化、粉碎試料の水中 90°Cでの20日間保持後の質量減少率からみた水中浸出性 (MCC 法)、を評価した。加えて、ガラス固化体が放射線を常に照射される状態を考え、 γ 線 (Co-60、全線量 10 μ R) を照射したガラス固化体についての構造・物性も検討した。

<結果と考察>

得られたガラス固化体に対する各実験結果を表2に示す。M-Pガラスでは廃棄物含有量が増加しても均一なガラス状態の試料を作製することができたのに対し、C-Pガラスでは廃棄物を含有させるとすべての組成において結晶化した。

T_gおよびT_cは廃棄物含有量が増加すると低下する傾向にあった。ガラスの安定性は廃棄物含有量が増加すると低下したが、MgO:P₂O₅=40:60以外のM-PガラスとCaO:P₂O₅=50:50のC-Pガラスは、廃棄物含有量にあまり影響を受けないことがわかった。M-Pガラスにおいては、ピロリン酸構造を多く含む組成のほうが安定性は高くなるのではないかと考えられる。

水に対する浸出試験の結果から、M-PおよびC-Pガラスのどちらの場合も、模擬廃棄物を含まない場合はそれほど値に変化はなく、耐水性も悪いが、模擬廃棄物含有量が増加するにつれ、耐水性は高くなった。全体的に比較して、M-PガラスのほうがC-Pガラスよりも明らかに浸出率が低い結果になった。M-Pガラスにおいては、MgO:P₂O₅=47:53で模擬廃棄物含有量が45mass%の固化ガラスの浸出率は10⁻⁶g/cm²·dayオーダーとなり、現在使用されているホウケイ酸塩ガラス固化体(廃棄物含有量25 mass%)の浸出率2.5×10⁻⁵g/cm²·dayと比べてかなり低い値となった。この結果から、今回の実験においては、この組成が固化ガラスとして適していると考えられる。C-Pガラスにおいては、CaO:P₂O₅=50:50で模擬廃棄物含有量が45mass%の固化ガラスの浸出率が比較的低い値を示したが、6.85×10⁻⁵g/cm²·dayとホウケイ酸塩ガラス固化体よりも高い値となった。

ガラス固化体のFT-IRスペクトルを図5と図6に、FT-IR測定およびLaser Raman測定の結果を表3と表4にまとめて示す。Laser Raman測定の結果から、M-PおよびC-Pガラスのどちらにおいても、環状や鎖状の構造が模擬廃棄物元素によって切断されるために、P₂O₇⁴⁻やPO₄³⁻などのピークの増加が観察された。しかし、FT-IRスペクトルにおいては、M-PガラスではPO₃やPO₄³⁻の吸収ピークは減少していた。これは、模擬廃棄物含有量が増加すると環状構造や鎖状構造は切断され、PO₃やPO₄³⁻の構造単位は増加するが、非対称の架橋酸素M-O-P(M=廃棄物元素)の構造が増加したため、見かけ上吸収ピークは減少したものと考えられる。このような構造が増加するとガラスネットワーク中のクロス・リンクエージの密度が増加したことになり、このことが固化ガラスの耐水性を向上させたものと考えられる。しかし、C-Pガラスにおいては、PO₃やPO₄³⁻も増加していたため、ガラスネットワーク中のクロス・リンクエージの密度が耐水性に大きく影響するのではないかと考えられる。

γ線を照射することによって、浸出率は一桁近く悪くなつたが、FT-IR、Laser Ramanどちらのスペクトルにも照射前後に変化が見られず、大きな構造的変化は起きないことが分かった。

Table 1 Composition of simulated nuclear wastes.

廃棄物元素	原料	mass%
Na	NaNO ₃	64.8
Sr	SrO	2.9
La	La ₂ O ₃	16.1
Mo	MoO ₃	7.5
Mn	MnO ₂	1.2
Fe	Fe ₂ O ₃	6.6
Te	TeO ₂	0.9

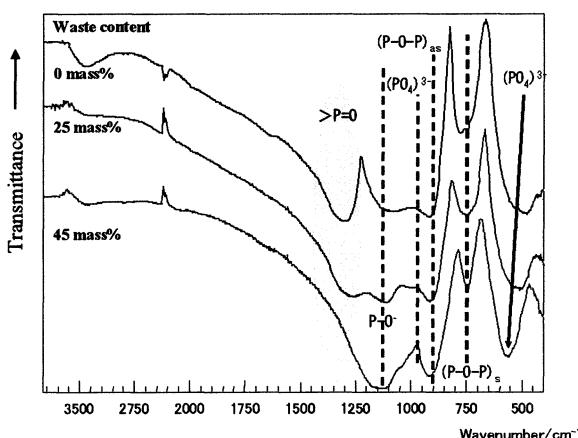


Fig. 5 FT-IR spectra of M-P glass waste forms.

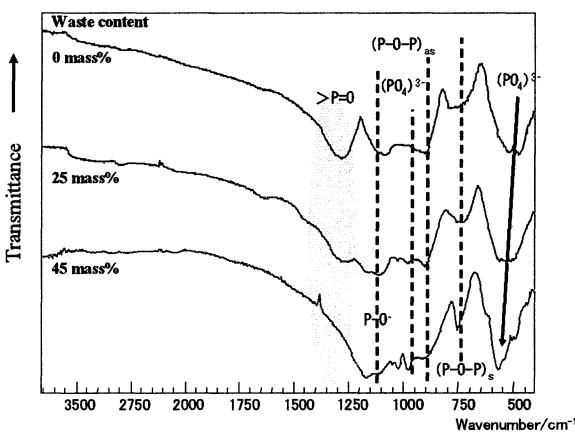


Fig. 6 FT-IR spectra of C-P glass waste forms.

Table 2 Properties of obtained glass waste forms.

組成比 (mol 比)	廃棄物含有量 (mass%)	密度 (g/cm ³)	XRD 結果		ガラスの安定性 (Tg-Tc/ °C)	浸出率 (g/cm ² ·day)
			加熱前	加熱後		
$\text{MgO:P}_2\text{O}_5=40:60$	0	2.454	○	○	235	4.69×10^{-4}
	25	2.670	○	○	166	2.06×10^{-4}
	45	2.913	○	○	119	1.11×10^{-5}
$\text{MgO:P}_2\text{O}_5=47:53$	0	2.247	○	○	244	5.90×10^{-4}
	25	2.725	○	×	129	1.44×10^{-4}
	45	2.890	○	×	132	6.85×10^{-6}
$\text{MgO:P}_2\text{O}_5=50:50$	0	2.465	○	○	151	6.26×10^{-4}
	25	2.734	○	×	110	2.18×10^{-4}
	45	2.946	○	×	108	3.81×10^{-5}
$\text{MgO:P}_2\text{O}_5=55:45$	0	2.507	○	○	136	4.08×10^{-4}
	25	2.750	×	×	109	2.01×10^{-4}
	45	3.017	○	×	106	3.24×10^{-5}
$\text{CaO:P}_2\text{O}_5=40:60$	0	2.671	○	×	170	1.42×10^{-3}
	25	2.856	○	×	170	9.18×10^{-4}
	45	2.992	×	×	91	2.99×10^{-4}
$\text{CaO:P}_2\text{O}_5=50:50$	0	2.755	○	×	83	1.23×10^{-3}
	25	2.936	×	×	106	4.07×10^{-4}
	45	3.044	×	×	98	6.85×10^{-5}
$\text{CaO:P}_2\text{O}_5=55:45$	0	2.911	○	×	77	1.01×10^{-3}
	25	2.963	×	×	140	5.00×10^{-4}
	45	3.141	×	×	105	2.73×10^{-4}

○ : 非晶質 × : 結晶質

Table 3 Results of FT-IR measurements.

波数 (cm ⁻¹)	帰属	廃棄物含有量の増加に対する影響	
		M-P ガラス	C-P ガラス
1300	(P=O)	(stretching)	減少
1200	(PO ₂) _{asym}	Q2 (stretching)	増加
1100	(P-O) ⁻		増加
1050	(PO ₃)	Q1	減少
980	(PO ₄) ³⁻	Q0 (stretching)	減少
920	(P-O-P) _{asym}	(stretching)	高波数側にシフト
720-790	(P-O-P) _{sym}	(stretching)	減少
480-570	(PO ₄) ³⁻	Q0 (deformation)	高波数側にシフト
			高波数側にシフト

Table 4 Results of Laser Raman measurements.

波数 (cm ⁻¹)	帰属	廃棄物含有量の増加に対する影響	
		M-P ガラス	C-P ガラス
1300	(P=O)	(stretching)	減少
1200	(PO ₂) _{asym}	(stretching) (P ₂ O ₇) ⁴⁻	減少
1050	(PO) _{sym}	(stretching) (PO ₄) ³⁻	増加
950	(PO ₄) ³⁻		増加
760	(P-O-P) _{sym}	(stretching) (PO ₄) ³⁻	増加
700	(P-O-P) _{sym}	(stretching) (P ₂ O ₇) ⁴⁻	減少

4. $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型 Na^+ 導電性結晶化ガラスの作製と Si 置換効果

(Synthesis and Effects of Si Substitution on Various Properties of $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ -type Glass-ceramic Na^+ -Superionic Conductors)

<研究の背景と目的>

$\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (R:希土類元素) 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。なかでも 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導電性をもつ。これまで R を Y とし、Si の一部をイオン半径および価数の異なる元素で置換した結晶化ガラスを作製し、電気的評価を行ってきた。これらの化合物は 300°C で 10^{-2} S/cm

程度の高い電導度を示した。本研究では R を Y とし、Si の一部を B、P、V、Mo、Ti、Te で一部置換した一般組成式 $[Na_{3+3x+y}Y_{1-x}B_ySi_{3-y}O_9]$ ($NaYBSi$)、 $[Na_{3+3x}Y_{1-x}Ti_{y}Si_{3-y}O_9]$ ($NaYTiSi$, $NaYTeSi$)、 $[Na_{3+3x+y}Y_{1-x}(P, V)_{y}Si_{3-y}O_9]$ ($NaYPSi$, $NaYVSi$)、 $[Na_{3+3x-2y}Y_{1-x}Mo_ySi_{3-y}O_9]$ ($NaYMoSi$) からなる N5 型単一相の結晶化ガラスを作製し、Si を置換する元素の違いによる結晶化の活性化エネルギーの変化、格子定数の変化、電導度および電導の活性化エネルギーの変化、SEM による観察から微構造の違いを調べた。

<実験>

ガラスの作製には溶融急冷法を用いた。出発原料として Na_2CO_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 および Si を置換する元素として H_3BO_3 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiO_2 、 TeO_2 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、1350°Cで1時間溶融した。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。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 のデータをもとに修正 Kissinger の式 (1) を用いて結晶化(結晶成長)の活性化エネルギー (E) を算出した。

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_2^2}\right) = -\frac{mE}{RT_2} + \text{const.} \quad (1)$$

得られた結晶化ガラスに対し、XRD によって結晶相を同定し、格子定数を算出した。SEM を用いて微構造の観察を行った。また、交流二端子法による複素アドミッタンス測定から電導度を求め、アレニウスプロットの傾きから電導の活性化エネルギーを算出した。

<結果および考察>

Si の一部を他の元素で置換した場合でも目的とした N5 型単一相が得られた。 a 軸と単位格子体積において 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、格子定数 a と単位格子体積は大きくなつた。 c 軸では Si を一部置換する元素のイオン半径に依らず、傾向を示さなかつた。

本試料は3次元体積核生成とし、(1) 式において $m=3$ 、 $n=4$ を用いて計算を行つた。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、結晶化の活性化エネルギーが増大した。しかし、P で一部置換した場合はこれに当てはまらず、結晶化の活性化エネルギーはイオン半径が最も小さい B よりも小さな値を示した。これはケイ酸塩ガラスに P を添加することで結晶化温度が低下するという報告があり、本試料においても P を添加したことで結晶化温度が低下し、その影響で結晶化の活性化エネルギーも小さくなつたものと考えられる。

$Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ 組成の結晶化ガラスの複素アドミッタンス軌跡を図 7 に、アレニウスプロットを図 8 にそれぞれ示す。150°Cでは二つの円弧を描き、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に、見かけ上一つの円弧になつたと考えられる。 $Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ 組成の結晶化ガラスの電導度は 300°Cで 4.31×10^{-2} S/cm、活性化エネルギーは 17.0 kJ/mol の値を得た。

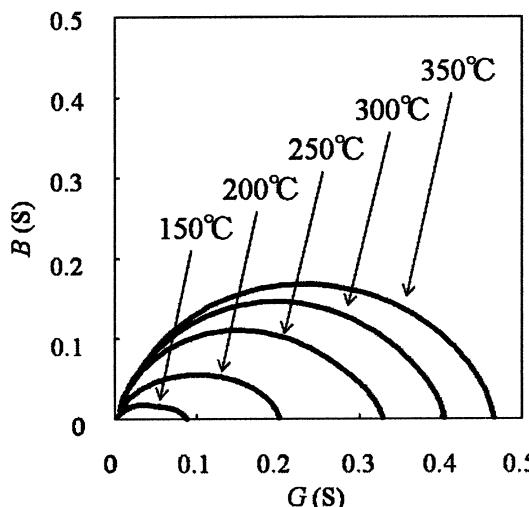


Fig. 7 Complex admittance diagrams of $Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ glass-ceramics.

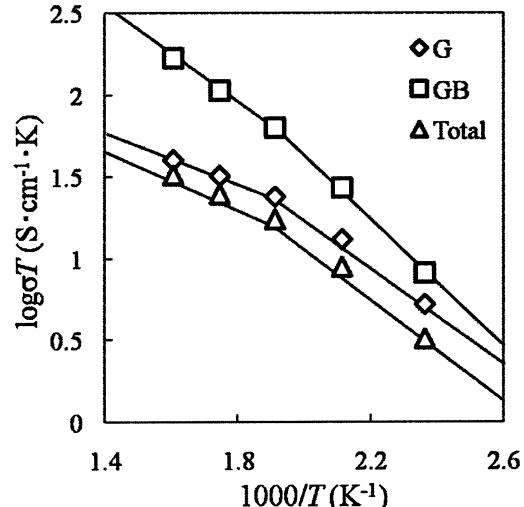


Fig. 8 Arrhenius plots of conductivities of $Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ glass-ceramics.

4. 電子・光学デバイスへの応用

4.1

電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価

Evaluation of Solder Joint Reliability of Electronic Package System under Thermal Loading

立野 昌義・後藤 芳樹・小久保 邦雄*

工学院大学工学部機械工学科

Gotoh Yoshiki, Tateno Msayoshi and Kokubo Kunio

Department of Mechanical Engineering, Kogakuen University

This research project aims to develop micro-materials evaluation systems and technologies. Mechanical behaviors such as deformation, fracture in micro scale structures are not well understood. When a size of a structure approaches the micro scale, mechanical behavior can change dramatically. The project studies how mechanical behavior changes at the micro-scale for structural materials such as electronic package system, and small devices.

This study appears the relationship between singularity stress near edge of the interface and the mechanical reliability of bonded dissimilar materials. It also provides Young's Modulus E of small lead free solder by means of load-unload-reloading curve under room temperature. The fatigue and strength evaluation testers for micro-sized materials are designed and developed in this project. Fatigue and strength properties of aluminum fine wire are evaluated by the developed testers. These results are to contribute to establish the optimum structural design for micron sized machines.

Keywords : Micro-sized materials, Interface, Solder joint, Tensile test, Stress singularity

1. 緒言

本研究では電子デバイス微細接合部の力学的評価を行い、微細材料およびその接合部における信頼性評価手法を確立することを目的とする。あわせてマイクロおよびナノ界面の信頼性評価技術の基盤技術を構築する。

機械・電子部品のマイクロ化は各種薄膜技術ならびに微細配線技術により実現されている。今後も電子デバイスは微細化および高速度化が進み、従来まで用いられていない特性を有する材料を適用する可能性も指摘されている。部材の微細化に伴い、結晶粒度、不純物介在物、マイクロポイド、表面微小きさ劣の有無の影響が顕著になり、これまで適用してきた材料評価技術や電子デバイスの信頼性技術が微小材料や構造体への適用が困難になることも予想される。今後様々な産業分野における技術の高度化を実現するためには、これらの問題を解決する必要がある。

本研究課題では、電子デバイスにおける信頼性や強度評価上の課題を取り上げ、電子デバイス微細接合部の力学的信頼性評価を行った。主な取り組み内容は下記のとおりである。

(1) 電子デバイス構成材料（はんだ合金）の機械的特性評価

微細接合部を構成する材料の信頼性評価を行う。特に低耐力材料であるはんだ合金の強度特性を評価する。

(2) 電子デバイス微細接合部における基礎検討

微細はんだ接合部を含む電子デバイス部品の接合部の応力・ひずみ解析を行い、マイクロ接合部の力学的挙動を把握する。異なる材料による接合界面近傍に応力集中が生じる問題に対して、適切な界面端幾何条件の設計手法を検討する。

(3) 微細材料における力学的特性評価試験機の開発とそれに基づく力学的評価

0.1 μm の変位精度を制御可能な強度評価試験機(引張強度試験機と疲労試験機)の開発を行う。結晶粒度、表面微小きさ劣の有無の影響が顕著になる微小な材料における力学的特性を明らかにする。(機械工学科 後藤芳樹先生による報告参照)

本報告では、主なテーマの結論を中心に報告する。

2. はんだ合金の力学的特性評価

2.1 はじめに

電子デバイスの小型化・高密度実装化に伴いはんだ接合部には力学的な問題が顕著になる。はんだ接続部ならびにはんだ合金材料における温度変化の繰り返しによる熱サイクル負荷や荷重に対する力学的な信頼性を確保することが重要な課題となる^{(1)~(4)}。鉛フリーはんだ合金の弾性、塑性、クリープなど力学特性を求めるために必要となる材料試験は多岐にわたり多大の労力を必要する。はんだ合金材料を含む電子デバイスの各要素形状は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ m程度の微細な形状となるが、評価の基礎となるはんだ合金の力学特性を評価する標準試験片は 10^{-1} mの大きさである。結晶粒度、表面微小きずの有無の影響が顕著になる微小な材料の力学的特性は小型化した試験片での評価が必要であると考えられる。またはんだ合金は一般には低耐力材料であるため、応力-ひずみ曲線から耐力を求めることが困難である。しがって、弾性領域を拡大する方法として塑性変形後に徐荷および再載荷することにより得られる弾性領域から弾性係数を求ることを試みた。

本研究では、小型板状試験形状のはんだ合金を対象としてはんだ合金の力学的特性を引張試験機を用いた載荷・除荷・再載荷曲線に基づき算出した。さらに超微小押し込み硬さ試験および超音波試験による弾性係数評価結果と比較し、載荷・除荷・再載荷曲線に基づく弾性特性評価の可能性を検討した。

2.2 供試材および実験方法

実験に用いた材料は市販の Sn-Ag-Cu 系はんだ(ニホンハンダ(株)製, PF-305)であり、化学成分(mass%)がそれぞれ Sn:96.5 wt%, Ag:3.0 wt%, Cu: 0.5 wt% (融点: 217°C) である。力学的評価を行う前にはんだ合金板材を 120°Cにて 120 分間加熱炉内にて保持し、その後加熱炉内で徐冷した。

引張試験に用いたはんだ合金の試験片形状を Fig.1 に示す。この試験片平行部の幅を 2 mmと一定にしたまま試験片厚さを 1, 2, 3mm と変え、強度特性に及ぼす試験片寸法の影響を明らかにする。圧子圧入法による弾性係数評価に用いた短冊状試験片は長さ 8mm × 幅 22mm × 厚さ 3mm とした。各試験片ははんだ合金板(幅 22mm × 長さ 300mm × 8mm)からワイヤーカット放電加工機を用いた二次元輪郭加工により切り出した。

矩形小型はんだ合金試験片を対象とした弾性率計測には島津製作所(株)製、EZ-L Test 型を用いた。

試験片平行部のひずみ測定にはひずみゲージ(共和電業(株)製 KFG-1N-120-C1-11L1M2R)を用いた。ロードセルから出力される荷重を試験片最小断面積で除した値(応力)とひずみゲージからの計測値とを同期させて得られる載荷・除荷・再載荷曲線に基づき弾性係数を求める。

本実験では再載荷時における負荷応力を 4MPa と一定にした条件で、徐荷開始応力を 3 水準(40 MPa, 30 MPa, 20MPa: 降伏応力から引張強度まで強度範囲)に変更して実験を行った。応力-ひずみ曲線における再載荷に対しては微小なヒステリシスループが描かれるが、実験結果から応力とひずみの関係には線形性が認められる。この領域における応力-ひずみ関係から得られる直線の傾きを最小二乗法にて求め、本実験における弾性係数と定義した。

圧子圧入法ではエリオニクス製超微小硬さ試験機 ENT-1100a 型にダイヤモンド製四角錐圧子(ビックアース圧子)を取りつけて、保持時間 1s、試験荷重 24.5~196mN の条件で弾性係数の計測を行った。本試験の試験片表面はエメリー紙(~#2500)で研磨した後、電解研磨によって表面を仕上げた。上記以外の力学的特性評価においては軸方向荷重負荷試験機(東京試験機(株)製、MSC-10/500 型)を用い、はんだ合金の引張強度に及ぼす断面形状および引張速度の影響を明らかにした。

2.3. 実験結果および考察

引張強度試験結果に及ぼす試験片形状依存性を評価した。引張強度 σ の試験片断面積および引張速度の依存性を Fig.2 に示す。図内点線は室温条件下における Sn-Ag-Cu 系はんだ合金標準試験片を対象として得たの引張強度結果(引張速度 1mm/min)を示す。

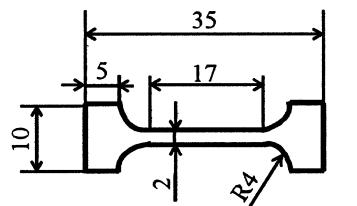


Fig.1 Configuration of tensile test specimen

この結果から小型強度試験より得た引張強度は標準試験片より得た引張強度結果と同様な結果を示し、引張強度は断面積によらずほぼ一定となる。小型はんだ合金試験片で得た結果は標準試験片で得られる結果とほぼ同様な傾向を示す。ただし引張強度 σ は荷重(ひずみ)速度に依存する。

島津製作所(株)製、EZ-L Test 型を用いて得た載荷・除荷・再載荷における応力 σ - ひずみ ε 曲線を Fig.3 に示す。はんだ合金試験片に引張荷重を負荷し塑性変形を与えた後除荷させ、再び引張荷重を負荷(再載荷)を与えることにより得た図である。除荷経路と再載荷経路で形成されるヒステリシスループから、応力とひずみとの関係には線形性が認められる。この徐荷 - 再載荷サイクルにおける直線の傾きを最小二乗法によって求め、弾性係数と定義した。

得られた弾性率 E と除荷開始応力 σ との関係を Fig.4 に示す。除荷開始応力を 30MPa 以上に設定することで弾性率 E はほぼ一定となる。ただし、除荷開始応力を 20MPa と低く設定すると、徐荷経路と再載荷経路とで構成されるループの計測対象データ数が少なくなり弾性係数が見かけ上高くなる。弾性係数を測定する際には適切な徐荷開始応力および再載荷応力の条件を選択すれば、徐荷 - 再載荷サイクルにおける応力 - ひずみ関係から弾性係数を計測することが可能となる。これらの弾性係数は、圧子圧入法により得られた結果とほぼ同等であることが明らかになった。

2. 4. 結論

載荷・除荷・再載荷曲線に基づく弾性率測定法および圧子圧入法による力学的評価を行った。その結果、載荷・除荷・再載荷曲線に基づく弾性率測定法により得られるヒステリシスループは弾性挙動を示す。さらに、この領域における応力 - ひずみ関係から得る弾性係数を圧子圧入法により得られる弾性係数と比較することで、信頼性の高い結果を得ることができる。今後本研究で得た弾性係数に基づき、クリープ特性評価を試みることが可能となる。

3. 電子デバイス微細接合部における基礎検討

3. 1 はじめに

サイズにかかわらず構造体を設計・製造する際には、接合界面端に生じる応力集中を適切に評価し、これらを十分に低減させる必要がある⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾。界面端には応力特異性(応力が無限大となる特性)が生じるため、界面端の強さは非破壊検査から得られる有限の応力値で評価できない。微小な構造体を設計・製造する技術を確立するためには、理論弾性論に基づいた力学的パラメータの導出とこれらと実際の接合体との強度とを対応させて、強度評価を行う必要がある。

本研究課題では、実際に接合界面形状を操作した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 接合体の引張強度結果と界面端特

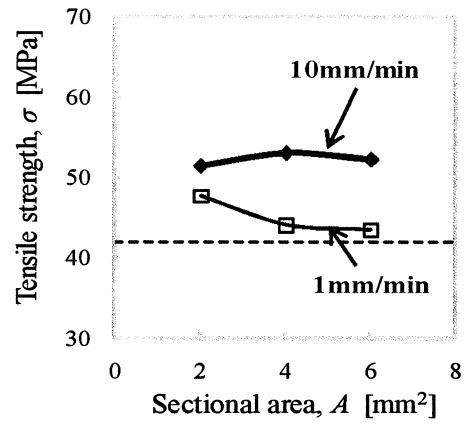


Fig.2 Relationship between tensile strength and cross sectional area each cross-head speed condition.

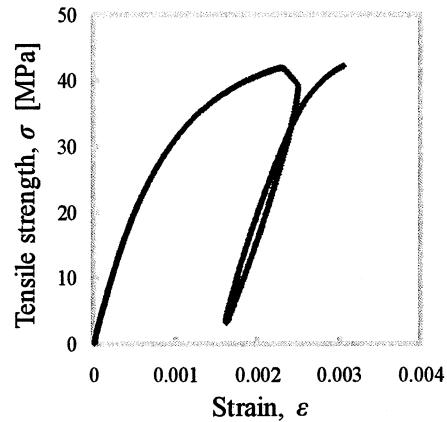


Fig.3 Load-unload-reloading curve of solder

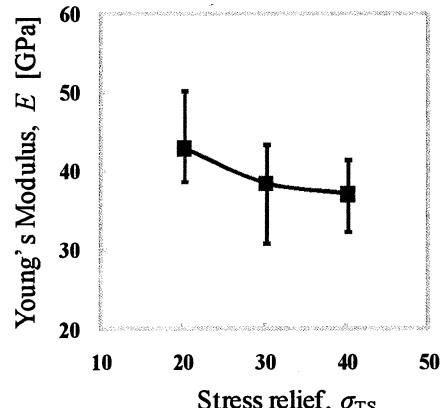


Fig.4 Effects of reduction of stress on Young's Modulus of solder

異場パラメータとを対応させた。この結果に基づき、特異場パラメータに基づく異種材料接合界面の設計手法の可能性についての検討を行った。

3.2 異材接合体モデルおよび特異場パラメータ

異材接合界面の力学的なパラメータは Fig.5 に示す半無限平面の異種材料接合体モデルを基礎にして導出される。異なる材料定数を有する二種類の均質・等方性材料が接合界面で完全に固定され、無応力・無ひずみの状態のまま一様に温度変化($T \rightarrow T - \Delta T$)した異材接合体モデルを仮定する。この状態における界面端の応力は Mellin 変換した Airy の応力関数を用いて導

出される。界面端応力場の特徴を示す応力特異性指数は、Bogy が導いた特性方程式⁽⁶⁾を満足する根 p を導くことにより決まる。すなわち応力特異性の次数($\lambda=p-1$)を応力特異性指数 λ と定義する。ここで、 p は界面上における変位の連続性の条件から $0 < \text{Re}(p) < 1$ の範囲に存在する特性方程式の実数根である。異材界面端近傍における熱応力は特性方程式の j 番目の根を $p_j (j=1, 2, \dots, n)$ とする特性方程式の根 p_j に対応した解の一次結合の形で表される⁽⁶⁾。この応力は熱応力パラメータを用いて無次元化される。

K は応力強さの尺度を示すパラメータとなる。 E_2, α_2 は領域 2 の弾性係数および熱膨張係数であり、 ρ は接合端からごく近傍の距離 r を接合体形状の基準長さ $a (r \ll a)$ で除した無次元長さである。ここで、第一項目の特性方程式の根が $0 < \text{Re}(p) < 1$ にあるときは、べき関数型(r^{p-1})の特異性 $O(r^{\lambda})$ を示す。 $\text{Re}(p) > 1$ のときは、べき関数型の特異性が消失 $O(1)$ する。特性方程式の解が重根である場合対数型特異性 $O(\log r)$ を示す。

応力特異場を特徴付けする因子は、応力特異性指数($\lambda=p-1$)、応力強さ K_{hj} 、および熱応力の定数項(特解) K_{hpa} である。これらのパラメータは限定された幾何条件($K_{hj} : \varphi_1 = \varphi_2 = 90^\circ$, $K_{hpa} : \varphi_1 + \varphi_2 = 180^\circ$)でのみ導出されているが、任意の界面幾何条件下においては明らかにされていない。本研究では、平面ひずみ状態を想定し、 $\lambda(p-1)$ や K_{hj}, K_{hpa} に及ぼす界面端幾何学形状の影響を明らかにした。(方向成分 h を $h=rr, r\theta, \theta\theta$ と定義している。)

3.3 界面端幾何学条件変更による特異性消失

応力特異性指数の大きさや特異性のタイプは界面端幾何条件(φ_1, φ_2)に依存する。Fig.6 には解析結果の一例として、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ を組み合わせたときの材料定数の組み合せを $E_2/E_1=0.5, \nu_1=0.27, \nu_2=0.30$ と設定し、 $\varphi_1 + \varphi_2 = 180^\circ$ 一定条件下における $\lambda(p-1)$ に及ぼす φ_1 の影響を示す。この図から、重根の条件式を満足する根 $p \rightarrow 1$ を示す幾何条件が明らかになり、特異性の種類($O(r^{\lambda}); 0 < \text{Re}(p) < 1$, $O(1); \text{Re}(p) > 1$)を判別できる。 $O(\log r)$ が出現する界面幾何条件、特異性消失条件 $O(1)$ ($55.02^\circ < \varphi_1 \leq 77.79^\circ, 124.98^\circ < \varphi_1 < 180^\circ$) を明らかにした。

3.4 界面端の応力強さ

結果の一例(平面ひずみ $E_2/E_1=0.5, \nu_1=0.27, \nu_2=0.30, \varphi_1 + \varphi_2 = 180^\circ$ 一定条件下における特異応力場の強さに及ぼす φ_1 の影響)を Fig.7 に示す。端部角度を変化させた際の応力強さ K_{hj} , K_{hpa} の

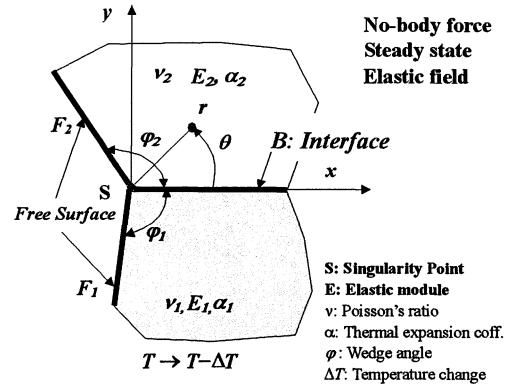


Fig.5 Model of bonded dissimilar materials

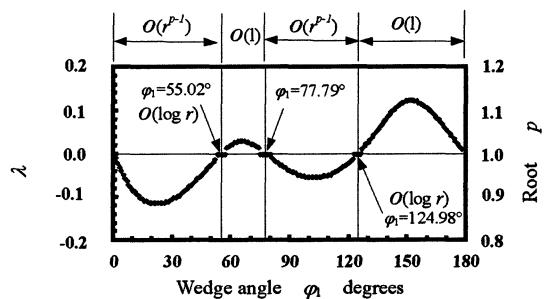


Fig.6 Effect of φ_1 on stress singularity index λ
 $E_2/E_1=0.5, \nu_1=0.27, \nu_2=0.3$

界面端形状依存性に基づき、セラミック材料 1 側の自由表面における $\rho=0.00001$ における特異応力場の強さ ($K_{hrr}\rho^{p-1}+K_{par}$) に及ぼす φ_1 の影響を求めた。この図の縦軸には熱膨張係数に依存しない強 $K_h/(n_1\alpha_1/\alpha_2-n_2)$, $K_{hpa}/(n_1\alpha_1/\alpha_2-n_2)$ を表示する。ここで、 $n=(1+\nu)$, α は熱膨張係数を示す。図内における $\varphi_1=77.45^\circ$ では、応力特異場強さ(縦軸)が 0 となり応力集中が生じない界面幾何条件となる。この幾何条件を境にして正の領域が引張の応力場を、負の領域が圧縮応力場となる。重根となる界面幾何条件 $\varphi_1=56.8^\circ, 77.45^\circ, 123.2^\circ$ で特異応力場の界面端角度依存性を示す曲線が不連続となる個所が見られるが、重根 $p \rightarrow 1$ の条件で応力強さと特解が無限大となることによる解析精度の低下である。本結果に基づくと特異場の強さを簡易に評価でき、材料の最適な組み合せや強度向上に有効な界面幾何条件の予測や接合体の残留応力低減技術の開発の基礎となる。

4. 4 界面端形状と接合体強度との関係

導電性セラミック Si_3N_4 (日本タンクステン製, ソデックニューマテリアル製)用いて放電加工することにより界面形状を自由に変更できる。実験結果の一例として、1173K で接合処理した円弧状界面を有する $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 接合体の引張強度に及ぼす界面端形状の影響を Fig.8 に示す。ここで、試験片形状は $\varphi_1+\varphi_2=180^\circ$ 一定条件下として、 φ_1 を $30^\circ < \varphi_1 < 150^\circ$ に設定している。図内には、セラミック側界面端から破壊した様式を示した接合体には●印で示し、それ以外の様式で破壊した試験片には別記号($\varphi_1 < 70^\circ$ ではセラミック側自由表面を基点とした破壊(図中△, $\varphi_1 > 130^\circ$ では界面から剥離を伴う破壊様式□)で示した。 $75^\circ < \varphi_1 < 135^\circ$ では、 $\varphi_1=90^\circ$ より φ_1 の減少および増大に伴い、接合体強度が増大する。最大接合体強度は $\varphi_1 < 90^\circ$ においては $\varphi_1=75^\circ$ で、 $\varphi_1 > 90^\circ$ では $\varphi_1=142^\circ$ で確認できる。

この結果と λ の φ_1 依存性(Fig.7)とを対応させると、 λ の減少に伴い接合体強度は上昇する傾向が確認できる。さらに、特異場強さ ($K_{hrr}\rho^{p-1}+K_{par}$) の φ_1 依存性(Fig.8)とを対応させると、特異場強さの減少に伴い、接合体強度が上昇する。 $\varphi_1 < 90^\circ$ において、最大接合体強度が出現する界面端角度は重根が発生する界面幾何条件 $\varphi_1=77.5^\circ$ 付近(応力集中が発生しない条件)に対応する。これらの結果から、特異場パラメータに基づいて、最大接合体強度を得る界面形状が推定可能となる。

4. 5 まとめ

適切な界面形状に設定することにより強度が向上し、この界面形状を理論解析結果に基づき推定できる可能性を示した。

提案する最適界面設計手法は構造体に適用する上で展開可能な技術として期待できる。今後は、

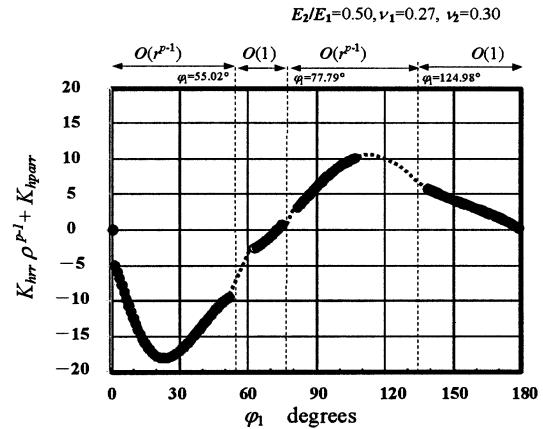


Fig.7
Effect of wedge angle on intensity of singularity field ($K_{hrr}\rho^{p-1}+K_{par}$), $\rho=0.00001$

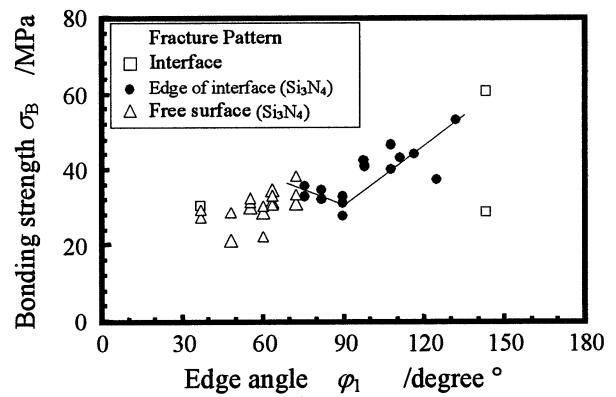


Fig.8
Effect of interface geometry φ_1 on bonding strength of Si_3N_4 to Ni joint bonded at 1173K

特異場パラメータを用いた解析結果や界面強度とを対応させた結果を蓄積し、特異場のパラメータに基づく界面形状の選択方法を確立する。

5. 結言と今後の課題

試験片の小型化に伴う強度特性評価結果および微細はんだ接合部を含む電子デバイス部品の接合部の応力・ひずみ解析結果に基づき、微小材料およびその接合部の力学的挙動を把握できた。さらに、適切な界面端幾何条件の設計手法についての知見を得た。

あわせて $0.1 \mu\text{m}$ の変位精度を制御可能な引張強度試験機と疲労試験機を開発し、それに基づく力学的特性を明らかにできた。

今後は、微小な構造物の最適化・設計を実現するためには、使用環境下での繰り返し荷重に対する疲労特性などを明らかにし、微小界面構造の信頼性向上に取り組む方針である。

参考文献

- (1) 宮本輝・他 2名, 材料, Vol.51 No.4 ,pp.455-450,2002
- (2) MUELLER W. H.,・他 4名, Microsyst Technol ,Vol.15 No.1 pp.45-55,2009
- (3) 高橋浩之・他 2名, 日本機械学会年次大会講演論文 Vol.2006, No. Vol.1, pp.729-730 ,2006
- (4) ZHU Fulong・他 5名, J Alloy Compd ,Vol.438, No.1-2, pp.100-105 ,2007.
- (5) 結城良治：界面の力学，東京，培風館, p.1-48, p.62-63 (1993).
- (6) 井上ほか：材料, Vol.48, No.4, p.365-375 (1999).
- (7) 立野ほか：材料試験技術協会, Vol.50, No.1, p.14-20 (2005).

Fatigue Properties of Micro-sized Materials

後藤芳樹・立野昌義*
工学院大学工学部機械工学科

Gotoh Yoshiki and Tateno Masayoshi
Department of Mechanical Engineering, Kogakuin University

The evaluation of mechanical properties including static and fatigue behavior is essential issue for developing a reliable micro-sized machine in service operation. But there has been an absence of the standard test procedure for micro-sized materials. Therefore, the evaluation of mechanical properties including reliability and durability has not been performed.

In the present study, we have designed and manufactured the fatigue tester for micro-sized materials. Fatigue tests have been performed for aluminum fine wire with $25\mu\text{m}$ diameter and the S-N diagram has been obtained. It was investigated that the number of cycles to failure showed wide distribution on each cyclic stress level. Also, the SEM observation showed that the necking was observed at the failure part of specimen, and the morphology of fracture specimen was similar to that of tensile test.

Keywords : Micro-sized materials, Fatigue Properties, Fatigue test, Aluminum bonding wire

1. 緒 言

近年、電子機器の進化に伴い、機器の小型化により集積回路の微細化・高密度化が進んでいる。従来から IC チップとパッケージの接続にはボンディングワイヤーが使用されているが、電子デバイスの信頼性の向上のためには、このような接合部に使用されている極細線の機械的性質の評価が必要である。しかし、現状では、このような微小寸法材料を評価するための標準的な試験方法は確立されていないため、機器が高い信頼性を得るためにには微小寸法材料の試験方法の標準化が不可欠である。微小寸法の細線の引張試験においては、これまでにいくつかの研究^{1) 2)}が行われている。また、プラスチックタブに細線を接着して引張試験を行う方法も研究されており、タブを用いる試験の有効性が報告されている³⁾。また、タブを用いた疲労試験では、光ファイバー⁴⁾、Cu 細線⁵⁾、アルミ細線⁶⁾についての報告があるが、まだまだデータの少ないのが現状である。

我々は、本プロジェクトにおいて、電子デバイス接合部の信頼性の評価のためには、細線の耐久性を調べる試験方法の確立が急務であると考え、プラスチックタブを用いた細線の疲労試験方法の確立を目指した。

まず、細線の疲労試験を実施するための疲労試験機の製作に取り掛かった。試験機は、一定繰返し変位を加えるタイプの簡易疲労試験機で、市販の電磁式加振機をアクチュエータとして用いて自作した。この試験機を用いて、直径 $25\mu\text{m}$ のアルミニウムボンディングワイヤーをプラスチックタブに接着し、疲労試験を実施した。その結果、このような細線の疲労試験が可能であり、S-N 曲線を作成することができることを示した⁷⁾。

その後、信頼性の高い疲労試験データを得るために、最大荷重一定の制御、細線のタブへの取り付け方の改良、プラスチックタブ材料の変更、レーザー加工によるタブの製作、試験温度を一定に保つこと、が必要であり、これらの疲労試験データのばらつきの原因となる因子を一つずつ取り除いていくことの必要性に迫られた。

本報告では、自作した簡易疲労試験機を用いて、プラスチックタブの材料やその加工方法の変更、試験荷重や温度の制御を行い、プラスチックタブを用いたアルミニウム細線の疲労試験を 6 段階の応力レベルで実施し、アルミニウム細線の S-N 曲線を作成し、疲労限度をもとめた。また、各応力レベルにおける疲労強度のばらつきや、破断面の SEM 觀察の結果から、プラスチックタブを用いた直径 $25\mu\text{m}$ のアルミニウム細線の疲労試験方法の妥当性について検討を加えたので報告する。

2. 試験方法

2.1 疲労試験機

疲労試験には小型の疲労試験機 (Fig.1) を用いた。試験機は、アクチュエータ (有旭製作所製、容量 9.8N、周波数 1.0 ~ 2000Hz) に電磁式加振機を用いている。繰返し変位の測定はレーザー変位センサー ((株)KEYENCE) を用い、荷重はロードセル (㈱共和電業製、容量 500mN) で測定した。疲労試験は加振機で一定変位の正弦波を加え、片振り引張りの繰返し荷重を負荷した試験を行った。疲労試験システムを Fig.2 に示す。この疲労試験機は最大荷重一定の制御を行つ

ている。試験中に、最大荷重が設定値よりも低下すると、ロードセル上部に設置されたリニアアクチュエータ (㈱ハーモニック・ドライブ・システムズ) は、1回の作動で試験片を引張速度 $1.0 \mu\text{m/s}$ で $1.0 \mu\text{m}$ の変位を与え、試験片に引張りの変位を加えることにより、最大荷重を一定に保持するように制御している。このリニアアクチュエータの試験中に作動した引張り変位データは PC に保存される。また、試験中における温度や風の影響を考慮し、試験機全体を恒温容器の中に設置し、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の一定温度で疲労試験を行つた。

2.2 供試材料および試験片

試験片には田中貴金属 (株) 製の直径 $25 \mu\text{m}$ のアルミニウムボンディングワイヤー (Al: 97%, Si: 3%) を用いた。この Al 線を所定の長さに切断して試験片とし、これをプラスチックタブに接着した。タブの形状を Fig.3 に示す。標点間距離は 1mm とした。

タブの素材は、加工のしやすさから、これまで熱可塑性樹脂を用いていたが、今回の試験では温度変化の影響が少ない熱硬化性樹脂のポリイミドに変更した。タブの加工にはコンピュータ制御のレーザー加工機を使用し、加工精度の向上を図り、タブ加工時に発生するタブの寸法のバラツキを少なくすることで、試験結果に与える影響を少なくしている。タブと試験片の接着にはシアノアクリレート系瞬間接着剤を用いた。

タブへの試験片の固定方法については、試験片のねじれを除くために、試験片を Fig.3 に示すタブの補助穴に通し、その後 0.1g の重りを試験片の両端部に取り付けた後、接着する方法をとっている。試験片を接着剤

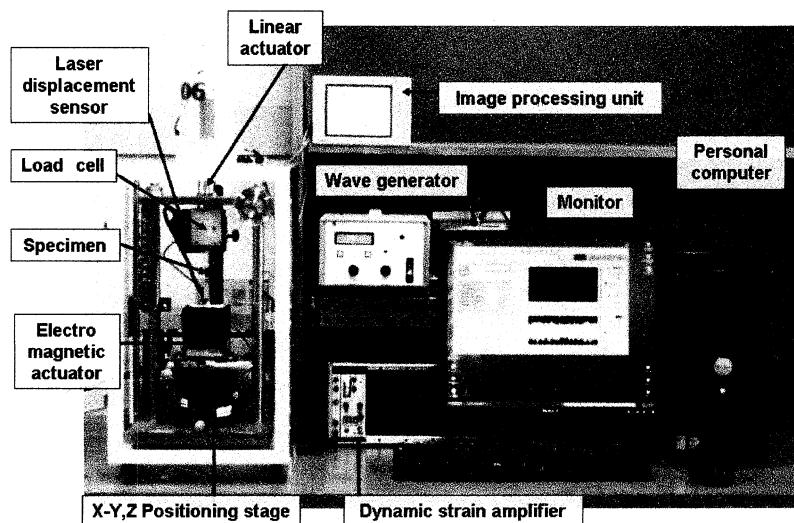


Fig.1. Fatigue Tester

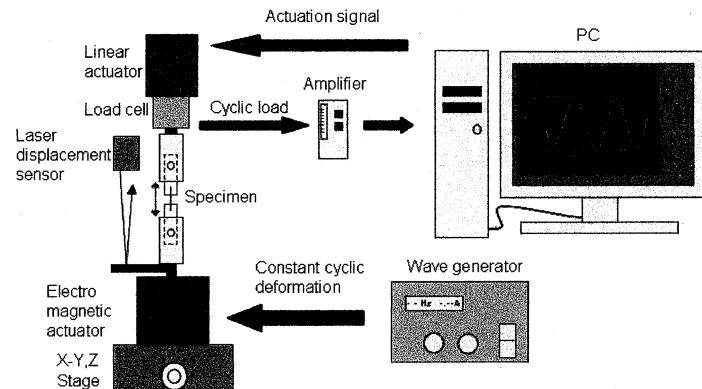


Fig.2. Schematic diagram of fatigue test system

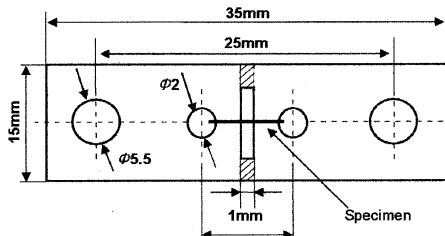


Fig.3 Draft of PI Tub

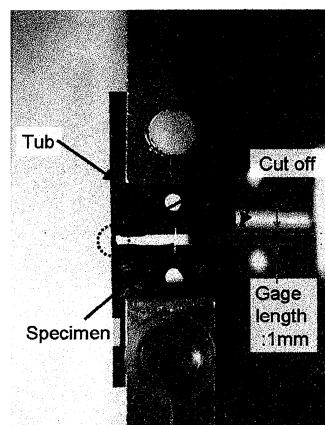


Fig.4 Tub and Specimen

でタブに固定し、試験片が固定されたタブを試験機に取り付けた後、Fig.3 のタブの斜線部を切り離し、試験片にのみ荷重が加わる状態で試験に供した (Fig.4)。

2.3 試験方法

疲労試験は片振り引張り、繰返し速度 25Hz で行い、繰返し数が 10^7 cycle に達しても破断しなかった場合はその時点での試験を終了した。試験片には、前述のように一定の繰返し変位を与え、繰返し最大荷重を一定にしている。最大荷重の制御は、試験荷重が設定荷重値を 10 秒間下まわった時に、リニアアクチュエータで $1.0 \mu\text{m}$ の引張り変位を与えていた。繰返し最大荷重は 330MPa, 320MPa, 310MPa, 300MPa,

290MPa, 280MPa まで 10 MPa きざみで 6 段階の応力レベルとし、330MPa から 290MPa の各応力レベルで 7 本ずつの試験を行い、280MPa の応力レベルでは 3 本試験を行った。また、疲労試験終了後、走査型電子顕微鏡 ((株)KEYENCE 製 VE-8800S) を用いて破断面の観察を行った。

3. 実験結果および考察

Fig.5 に疲労試験結果を示す。我々が、これまで行った疲労試験結果と比較すると、破断繰返し数のばらつきは少なくはなっているが、それでも、通常寸法材の疲労試験に比べれば破断繰り返し数のばらつきが大きいという結果となった。280MPa では試験を行った 3 本全ての試験片が 10^7 で未破断となっており、 10^7 回の疲労限度は 280MPa となった。この Al 細線の引張り強さはカタログ値では 330MPa 付近にあるので、疲労限度は引張り強さの 85% 程度である。

Fig.6 は、これらの試験結果をワイブル確率紙上にプロットしたものである。疲労試験において、通常の大きさの試験片では繰返し応力が大きいほど寿命のばらつきが小さくなる傾向があるが、本試験においては、繰返し応力の高いところでも寿命のばらつきが大きいという結果が得られた。

Fig.7 に、疲労試験中に発生したそれぞれの試験片の破断ひずみについて各種応力レベルごとにまとめたものを示す。Fig.7 より、繰返し最大応力が低いほど、破断ひずみが大きくなるという傾向がみられるが、発生する破断ひずみのばらつきも大きくなるという結果が得られた。これらの破断ひずみのばらつきの原因については、試験片とタブを接着する際に、接

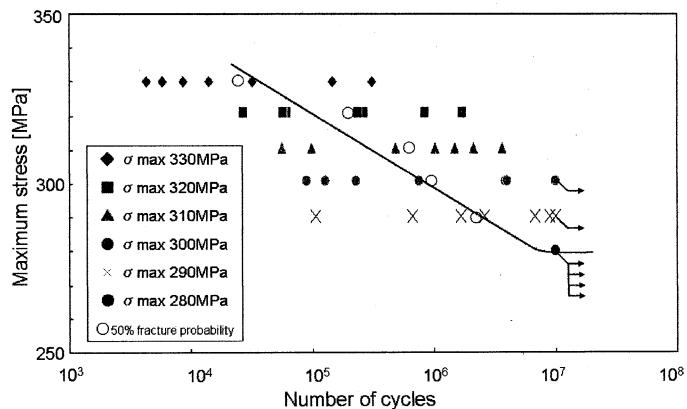


Fig.5 S-N curves

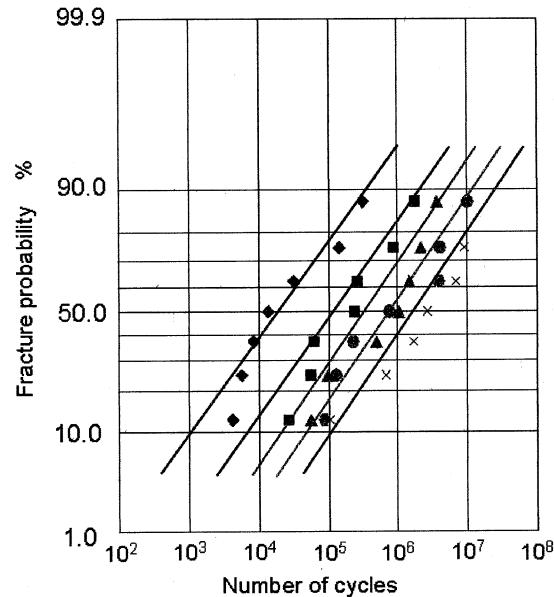


Fig.6 Weibull plots of number of cycles at fatigue failure

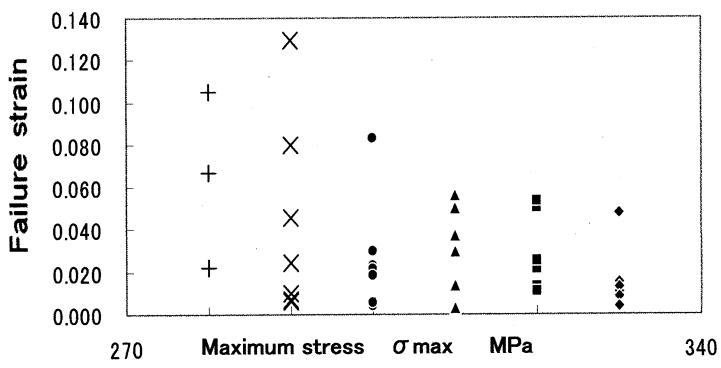


Fig.7 Failure strain of each stress level

着具合によって標点距離に微小な差が生じていることも考えられ、このような標点距離の違いが寿命のばらつきの原因とも考えられるので、試験片のタブへの取り付け方法のさらなる検討が必要と思われる。

各種応力レベルで試験して得られた破断面の SEM 写真を Fig.8 の(a)～(e)に示す。これらの試験片が破断したときの繰り返し最大応力 σ_{max} と破断繰り返し数 N はそれぞれ、(a) $\sigma_{max}=330\text{ MPa}$, $N=1.40\times 10^4$, (b) $\sigma_{max}=320\text{ MPa}$, $N=2.68\times 10^4$, (c) $\sigma_{max}=310\text{ MPa}$, $N=1.03\times 10^6$, (d) $\sigma_{max}=300\text{ MPa}$, $N=7.50\times 10^5$, (e) $\sigma_{max}=290\text{ MPa}$, $N=1.40\times 10^6$ である。これら全ての破断面において破断部にくびれを生じており、ネッキングを起こした後、き裂の進展がほとんどないまま不安定破断に至ったと推定され、破断形態はせん断破壊を起こしているものが多い。このようなネッキングによる破断は微小寸法材料において起こりやすい^{10) 11)} と言われており、引張試験における破断面の様相に酷似していることがわかった。

また、Fig.8 の SEM 画像より、これらの試験片の最終破断面の面積を算出したところ、繰り返し最大応力が大きいほどネッキングが強く表れ、最終破断面積が小さくなる傾向が見られた。

4. 結 論

電子デバイス接合部の信頼性の評価のためには、細線の耐久性を調べる試験方法を確立するために、直径 $25\mu\text{m}$ のアルミニウム細線を用いて、プラスチックタブを用いた疲労試験方法の妥当性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) プラスチックタブタブの材料を熱硬化性樹脂に変更、レーザー加工機を使用した加工精度の向上、繰り返し最大荷重の制御および試験温度の制御を行うことにより、プラスチックタブを用いて直径 $25\mu\text{m}$ のアルミニウム細線の疲労試験を行うことが可能となり、S-N 曲線を作成することができた。
- 2) 繰り返し数 10^7 回の疲労限度は 280 MPa となり、静的引張り強さのおよそ 85% になった。
- 3) 試験の結果、各繰り返し応力レベルにおける破断繰り返し数のばらつきは大きく、繰り返し応力が高いところでもばらつきが大きいという結果になった。
- 4) 破断面を観察した結果、試験片はネッキングを起こして破断しており、引張試験における破断面の様相に酷似していることがわかった。

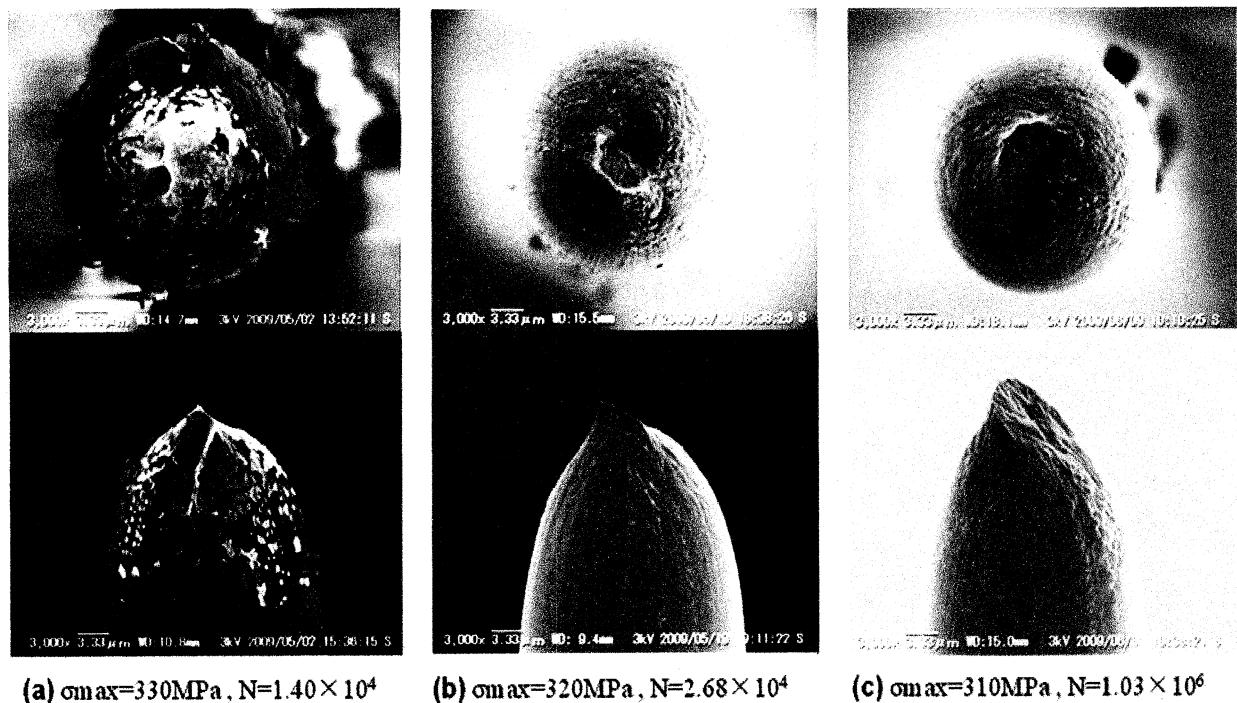
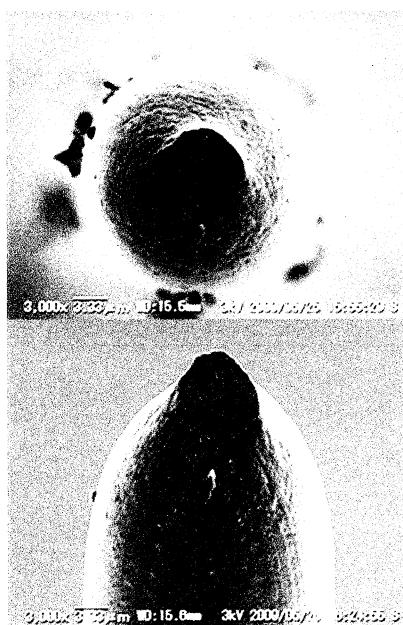
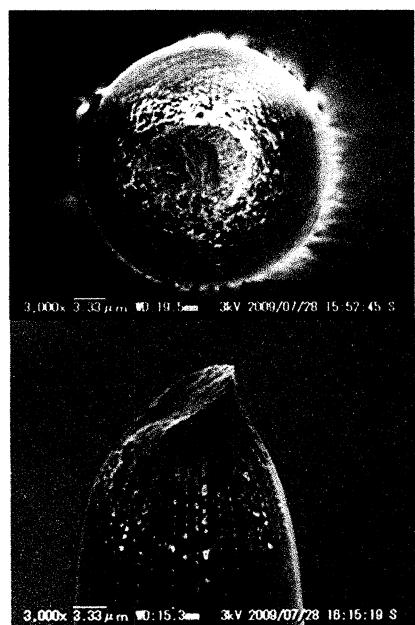


Fig.8 SEM images of failure surface for aluminum bonding wire



(d) $\sigma_{max}=300\text{ MPa}$, $N=7.50 \times 10^5$



(e) $\sigma_{max}=290\text{ MPa}$, $N=6.74 \times 10^6$

参考文献

- 1) 小川, 石川, 北原 : 機械技術研究所所報, Vol.49, No.2, pp.57-62(1995)
- 2) H.Ogawa, K.Suzuki, S.Kaneko, Y.Nakano, Y.Ishikawa and T.Kitahara : Pro IEEE Micro Electro Mechanical Systems'97, pp430-435(1997)
- 3) 砂田, 松村, 浅田, 木之本, 越智, 政木 : 日本機械学会 2005 年次大会講演論文集 (1), pp.315 - 316 (2005-9)
- 4) 篠島, 田中, 石田 : 日本材料学会 第 269 回疲労部門委員会 第 27 回マイクロマテリアル部門委員会研究討論資料, pp.44-45(2004-5)
- 5) 原, 足立, 松村, 越智 : 第 4 回マイクロマテリアルシンポジウム講演論文集, pp.18 - 23(2008)
- 6) 足立, 原, 松村, 越智 : 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集 (8), No.09-1, pp.27-28 (2009-9)
- 7) 井口, 上杉, 後藤, 立野, 小林, 小久保 : 材料試験技術, Vol.54, No.1, pp.47-49(2009)
- 8) 井口, 岡本, 後藤, 小林, 八戸, 小久保 : 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集 (8), No.09-1, pp.39-40 (2009-9)
- 9) 井口, 岡本, 後藤, 小林, 八戸, 小久保 : 材料試験技術, Vol.55, No.1, pp.24-28(2010)
- 10) 中井, 橋本, 竹中 : 材料, Vol.54, No.3, pp.284-289(2005)
- 11) 中村, 宮部, 田中, 中井 : 第 4 回マイクロマテリアルシンポジウム講演論文集, pp.12 - 17(2008)

4.2 原子レベルで界面を制御したヘテロエピタキシ半導体による 新機能発光・電子デバイスの開発研究

川西 英雄
Hideo Kawanishi

工学院大学 工学部
Faculty of Engineering, Kogakuin University

Abstract

We have interest and are studying on lasing operation from infra-red to deep ultra-violet spectral region by semiconductor lasers. BA_1GaN or AlGaN semiconductor has high potential on the lasing operation in the Ultra-Violet of 350nm down to Deep Ultra-Violet of about 220nm spectral region. In this report, current status and recent prospect of the AlGaN Deep-UV semiconductor laser and crystal quality of AlGaN compound semiconductors are discussed.

1. はじめに

AlN 、 GaN 、 BN 、 InN 及びそれらの混晶半導体である BA_1GaN や GaInN など窒化物系半導体は、220nm の深紫外から $1.5\mu\text{m}$ の近赤外域までカバーする光デバイスに適合するだけでなく、今後、大電力・超高周波で動作するパワーデバイスの実現に必要不可欠で、魅力にあふれた半導体であることから、各研究機関が活発に研究を進めている。これらの窒化物系混晶半導体を成長する基板（ただし、格子整合系基板ではない）としてサファイアが利用され、現在、高輝度白色 LED（蛍光灯に置き換わる、省電力型照明装置として実用化が進み、広く生活の中に入ってきてている。また、最近では、液晶テレビなどのバックライトとして注目され、この分野の産業活動が活発である。

しかしながら、発光波長を、青色・薄紫色を除いた紫外・深紫外域、緑、赤、と他の波長域まで拡大した波長域に対応する光デバイスや、次世代対応の省電力型パワーデバイスを実現しようとすると、格子不整合に起因し基板と窒化物系半導体とのヘテロ界面にミスフィット転位が発生、これが、エピタキシャル成長層内に到達する「貫通転位」となり、様々な不都合を産む。例えば、光デバイスの場合は、その発光効率やデバイスの寿命を、またパワーデバイスでは、その到達性能・特性、寿命・信頼性をそれぞれ著しく劣化させる。

これに対し、結晶品質の向上を目指した「格子整合系の基板」の研究が、進められていた。

例えば、疑似バルク結晶（サファイア、 Si や GaAs 基板上に高品質な GaN 厚膜を構成したもの）、水晶の結晶成長法と同じ「水熱合成法」による GaN バルク結晶、 AlN 自立基板の成長、「アマノ・サーマル法（アンモニアを溶液とした「水熱合成法」）による AlN バルク結晶の成長法の研究などがあった。しかし、現在、過渡的な段階であり、疑似 GaN 基板を除き、現在でも、その実現の目処は立っていない。

この様な現状の認識の下で、次の二点の視点の下で本研究を実施した。

第一の視点は、

- ① 窒化物半導体に格子整合しない「 SiC 」や「サファイア基板」の上に、高品質な窒化物のエピタキシャル層を、ヘテロ結晶界面における原子レベルでの工夫を加えることで、どのような方法で、何処まで高品質化が達成できるか？

第二の視点は、

- ② 高品質化した窒化物系混晶半導体結晶を利用して、紫外域から深紫外域の波長帯に限定し、光デバイスの実現可能性が何処まであるのか？

尚、本研究の対象とした窒化物系混晶半導体は、紫外から深紫外域に発光波長を有する AlGaN 混晶半導体である。

以下、本研究をどのように実施し、どのような研究成果を得たのかをその主なものをまとめると。

2. 結晶品質の解析手法の確立

半導体結晶の品質を議論するに当たり、本研究では、結晶内の転位・欠陥を分析・解析する方法を確立した。転位・欠陥の分析と解析には、

- ① 透過電子顕微鏡による方法
- ② X線解析法による方法

の両方方法を確立した。

以下に、これらの方法と、得た知見をまとめる。

2-1. 透過電子顕微鏡による転位の評価方法

半導体結晶内の転位の直接的な評価として、TEM断面観測（透過型電子顕微鏡：日本電子製 JEM-2100 型、科学研究費・基盤研究 S の補助金にて導入）が最も有効である事は良く知られていたが、研究開始の当時、その分析手法は未知であり、

確立されていなかった。

本研究では、そこから整備した。

結晶内に含まれる代表的な転位としては、「らせん転位」、「刃状転位」及びそれらが複合した「混合転位」とがあるが、これらを分離し、結晶内の転位密度を算出する必要がある。

そのために、次の手法を用いた。すなわち、TEM観測では、試料を透過してきた電子の回折スポットを利用しTEM像を作成する。この電子線回折スポットの種類を選択し、転位の種類を分離・選択し観測することとした。

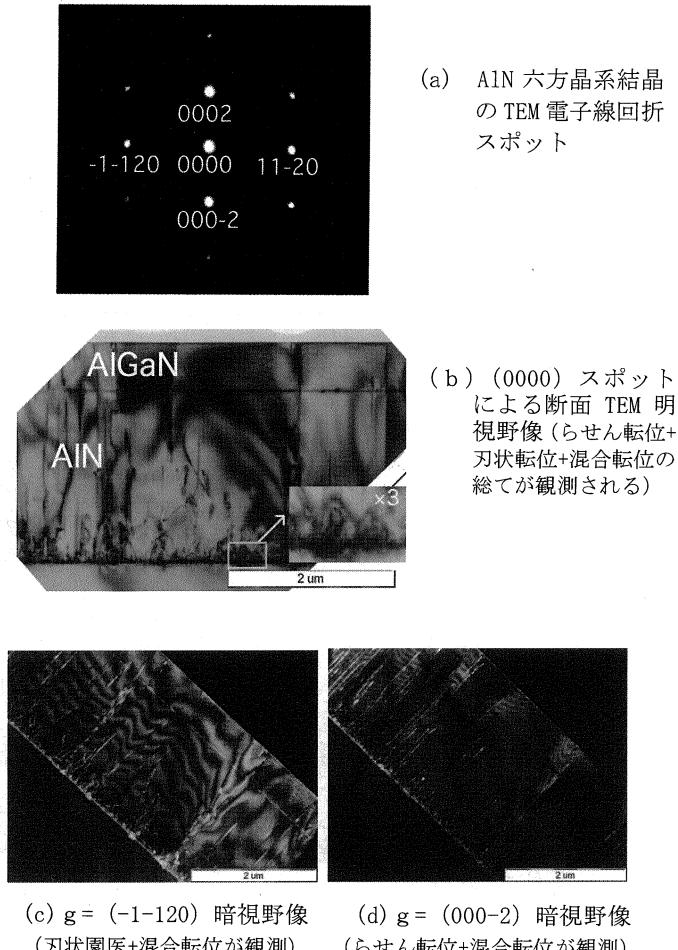


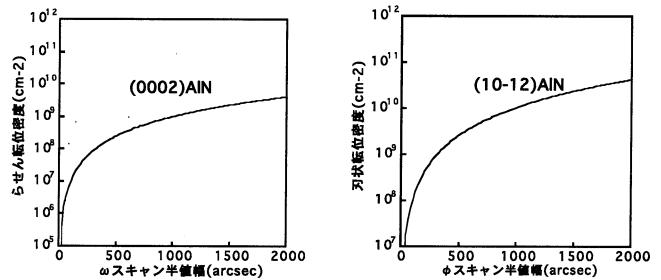
図.1 透過型電子顕微鏡による転位の直接観測と転位密度の分類と転位密度の算出

図.1は、その様子を示したものである。本研究では、転位の解析には、(0000)ダイレクトスポット(らせん転位、刃状転位及び混合転位の総てが、明視野像中の黒い領域として現れてくる)、(000-2)回折スポット(らせん転位及び混合転位が、暗視野像中の白い領域として現れてくる)、(-1-120)回折スポット(刃状転位及び混合転位が、暗視野像中の白い領域として現れてくる)の、三種類のスポットを利用、これら総てのスポットに対する画像を撮影・記録し、それらを組み合わせ解析することで、転位の種類と密度とを同時に決定、算出した。

2-2. X線回折装置による転位の評価方法

TEMによる半導体試料の断面の観測で、その結晶内の転位を直接観測できるのは大変に魅力的で、説得力あるデータとなる。すなわち、どこから転位が発生し、どこで転位消滅しているか(実は、転位が曲がっているだけ)を分析するには不可欠である。しかし、試料作成はやっかいで、この点では工夫が必要である。

そこで、本研究では、試料を加工・破壊することなく、しかも簡便な方法による転位密度の評価法



(a) (0002) ω -スキャン半値幅 (b) (10-12) ϕ -スキャン半値幅
図.2-(a)、-(b) : XRC 半値幅によるらせん転位密度、及び、刃状転位密度の算出法

を模索した。それに最も適合するのが、X線回折装置(極薄膜X線評価装置:リガク製ATX-E型、指定研究費、及び、文科省・私立大学学術研究高度化推進事業(社会連携研究推進事業)補助金の合算予算にて導入)であり、その時の「ロッキング曲線の半値幅」から、らせん転位密度、刃状転位密度を見積もる方法である。最終的には、TEMにより算出した転位密度と照会し、校正した。

本法は以下の通りである。

- ① らせん転位は、結晶軸の「チルト角」のばらつきとして観測される事から、結晶のチルト角の「ばらつきの広さ」を ω -スキャンの半値幅として評価する。
- ② 刃状転位は、結晶軸を中心とした「結晶のツイスト」のばらつきとして観測される事から、結晶のツイストのばらつきの広さを ϕ -スキャンの半値幅として評価する。

図.2は、この方法により半導体試料の ω -及び ϕ -スキャンの半値幅かららせん転位密度、刃状転位密度を算出する為の関係を求めた計算結果である。半値幅が、それぞれの転位密度と関係し、半値幅が狭くなるほど、転位密度は減少している事になる。

3. 実験結果

3-1. 結晶成長法と試料構造

AlN、AlGaNの結晶成長には、減圧MOCVD法を用いた。

成長条件は、雰囲気として50~100mbar、成長温度は1100~1200°Cとした。成長法には、通常の

「同時供給法」と、発光層及びその下地となる、クラッド層、ガイド層の成長には、「ASFE 交互供給法」を用いた。これら二種類の結晶成長法を単独に用いた成長層では、X線回折 (ω 半値幅、 ϕ 半値幅による比較) 及び断面 TEM 観測の観点からの結晶品質には、明らかな差違は認められていない。

しかしながら、後に述べるように、レーザ発振の発振閾値の違いに大きく現れていた。また、これらの二つの方法を併用し成長した半導体結晶では結晶品質が大幅に改善されたことは後で詳しく述べる。

結晶成長で用いる材料は、TMA1、TMGa、高純度アンモニアで、これらを、主に水素キャリアで運び成長した。基板には、4H-、或いは6H-SiC 基板を用いた。

この時、これらの結晶成長用基板では、4H-SiC に比べ、6H-SiC 基板の方が、室温に於いてより多くの残留歪みを加えられた。この差違は、主に、基板と AlN 或いは AlGaN の熱膨張係数の僅かな差違に起因していると考えている。

高品質化を目指す AlN、AlGaN 結晶における残留歪み量は、基板との間に挿入した「(AlN/GaN) 多重バッファ層」の層構造を原子レベルで変化し制御した。

代表的な試料構造は、図.3 に示した通りである。

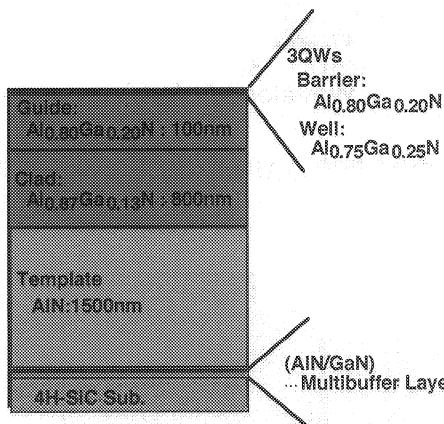


図.3 本研究で用いた(AlGaN)多重量子井戸構造半導体レーザの断面構造図。

3-2. (AlN/GaN) 多重バッファ層構造による高品質化（結晶構造による高品質化）

AlGaN 系窒化物半導体結晶の高品質化を、構造の観点から目指した。このため、本研究では、図.3 に示すように、

- ① 「AlN テンプレート」の導入、
- ② 「(AlN/GaN) 多重バッファ層構造」の導入の、二つの構造を導入し、これを目指した。

すなわち、AlN の高品質な半導体基板が現時点では安価に得られない事から、深紫外域での発光デバイスを、格子歪みの少ない形で構成するために AlN テンプレートを積極的に用い、その結晶品質を向上し、その上に発光デバイス構造を構成する

事が現実的であり、その際、AlN テンプレートの結晶品質をいかに高品質化をするかが重要となる。

更に、この AlN テンプレートと基板との間に「(AlN/GaN) 多重バッファ層構造」を挿入した。この「(AlN/GaN) 多重バッファ層構造」には、二つ「機構」により結晶品質を大きく向上させていく事が確認できた。

それらは、次に述べる二つの機構である。

- i) (AlN/GaN)超格子のヘテロ界面で、転位を停止・曲げる機構
- ii) その上に成長する AlN 層内に、僅かな a 軸方向の引っ張り歪みを導入し、AlN 結晶内で転位を停止・曲げる機構

(i) の機構は、図.1-(b) のダイレクトスポットによる断面 TEM 明視野像写真の観測から明確に確認できる（ここでは、らせん転位、刃状転位、混合転位の総てが黒い領域として現れている）。

すなわち、基板と AlN テンプレートの間には、原子レベルでの構造である「(AlN/GaN) 多重バッファ層構造」があるが、図中に示した 3 倍拡大写真（図中に X3 と表記した挿入図）がこれである。

この写真に見られるように、基板と AlN テンプレートの格子定数の違いで発生した「ミスフィット転位」が、この(AlN/GaN) 多重バッファ層構造の中で急激に減少している。

(ii) の機構は次に示すデータから確認できる。

c 面 6H-SiC 基板上に「(AlN/GaN) 多重バッファ層」を介して成長した AlN の ω スキャン及び ϕ スキャンの X 線回折半値幅と、この AlN の室温での残留歪みとの関係をまとめたものが図.4 である。但し、通常の数平方 mm 程度の X 線ビームサイズの装置によるデータであり、この範囲内での半値幅を示したものである事を断っておく。ここに横

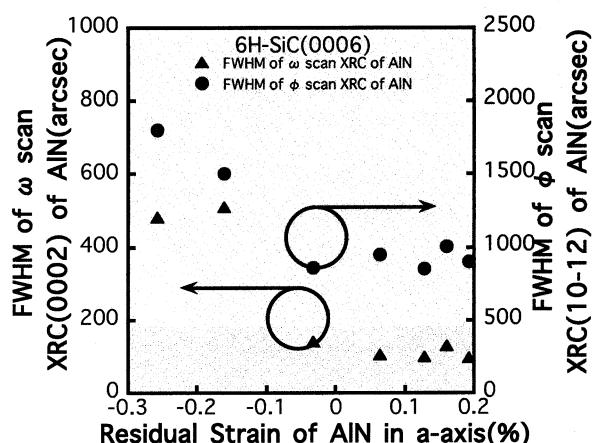


図.4 a 軸方向の歪み量変化による結晶品質の向上。

a 軸方向に僅かの引っ張り歪みを加えることで、らせん転位密度、刃状転位密度を大幅に減少できることを示している。

軸は、a 軸方向の残留歪みであり正の値を示している領域で、 ω 及び ϕ スキャン、それぞれの半値幅が狭くなっている。すなわち、フリースタンデ

イング AlN の格子定数に比べ、大きいさ領域であり、 a 軸方向に伸びていることを意味している。

このことから、 a 軸方向に引っ張り歪みが加わったとき、 ω 及び ϕ スキヤンの半値幅がともに減少したことになる。特に、残留歪み-0.05%以上で急激に減少し、 ω スキヤンの最も狭い半値幅は 76arcsec を得た。最近では、この方法で 40-50arcsec のものが通常得られている。

一方、 ϕ スキヤン半値幅は、最も狭いものでも 835arcsec と約一桁大きい。ここでは割愛するが、 ϕ スキヤンは ω スキヤンに対し線形の関係で減少するのではなく、 ω スキヤン半値幅が約 150arcsec より狭くなる付近から急激に減少した。更なる ω 半値幅の改良によって改善できるものと予想している。

このことから、結晶内の「らせん転位」は引っ張り歪みを加えることで大幅に減少できるが、これに対し「刃状転位」は、減少できるが、らせん

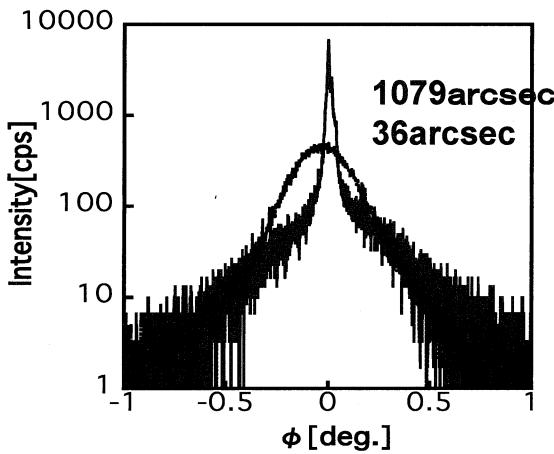
の半値幅も合わせて狭くすることができることは変わりがない。

3-3. 刃状転位の低減法に関する新しい方法

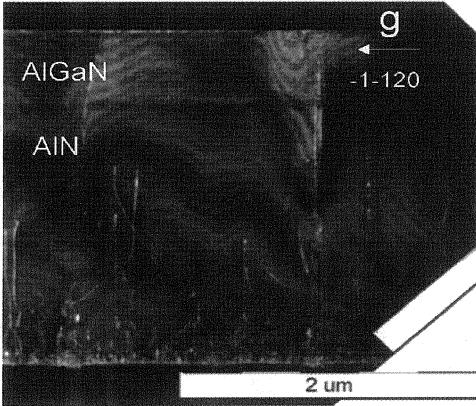
最新の本研究成果として、この刃状転位も減少できる方法を見出した。これが、第三の機構であるが、この機構の詳細な解析は、現時点では、終了していない。ここでは、その結果のみ述べることとする。今後その機構詳細な解明が望まれる。

すなわち、構造によるものではなく、「交互供給法 (Alternate Source-Feeding Epitaxy: ASFE と省略して記す)」と名付けた、新規な結晶成長法の導入である。これまで、AlN テンプレートの成長には、通常の MOCVD 法による結晶成長である「同時供給法」を用いてきたが、間欠的にこ

Lasing Spectra from 354 nm to 241.5 nm
@ Room Temperature of AlGaN-MQW Lasers.



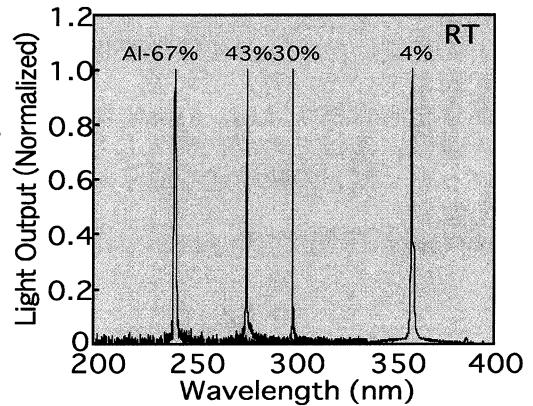
(a) 交互供給法の導入による ϕ スキヤン半値幅の変化の様子。
交互供給を導入することで 36arcsec の半値幅を達成した。



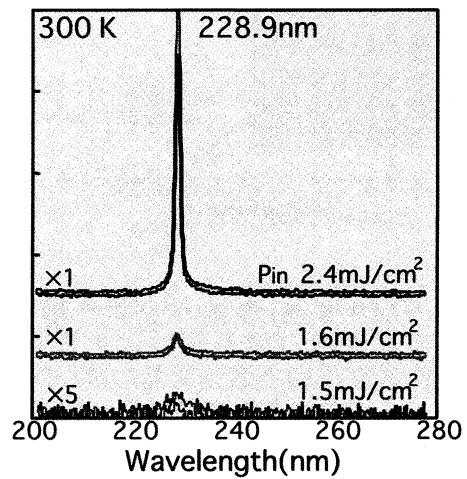
(b) 交互供給法を導入した試料の断面 TEM 暗視野像 (尚、 $g = (-1-120)$ であり、刃状転位と混合転位とが白い領域として現れている。途中で貫通転位が停止している)

図. 5-(a), (b) 交互供給法を導入した試料の XRC と TEM 観測結果

転位ほど改良できない事を意味している。何れにしろ、 ω 半値幅を狭くすることによって ϕ スキヤ



(a) 様々な Al 組成の AlGaN により、レーザ発振を達成



(b) 本研究で達成した、最短波長レーザ発振スペクトル

図. 6-(a), (b) AlGaN 多重量子井戸構造紫外・深紫外半導体レーザの室温レーザ発振のレーザ発振スペクトル。228.9nm は世界最短波長のレーザ発振波長である。

こに「ASFE 法」を挿入した。

図.5は、AlN テンプレートに、間欠的に 5 層からなるの交互供給成長層を挿入した場合の試料に対する ϕ スキャン測定結果と、その試料に対する断面 TEM 写真である。

その結果、 ϕ 半値幅は、導入前の約 1079arcsec に対し、導入後は、36arcsec と大幅に狭くなつた。このことは、刃状転位密度が、 10^{10} [1/cm³] 台から、約 4×10^7 [1/cm³] まで急減に減少した。

本研究で達成したこの値は、現時点では、最高水準にまで減少した刃状転位密度であり、交互供給法を間欠的に挿入することで、刃状転位密度を制御できる手法を見出しそう事が出来た。

4. 高品質化した半導体をによる光デバイスの実現

4-1. AlGaN 多重量子井戸構造紫外・深紫外半導体レーザによるレーザ発振の達成

この手法・技術により高品質化した AlN テンプレート上に、AlGaN を利用した半導体光デバイスを構成した。ここでは、本研究の目的の一つである紫外・深紫外半導体レーザの実現に向けた研究結果をまとめた。ただし、今後の発表に譲るが、発光層の成長には、「交互供給法」を利用し、高品質 AlGaN を成長した。

この「交互供給法」で成長し、実現した AlGaN 深紫外半導体レーザの発振閾値は、通常の同時供給法の場合に比べ、約 1/10 程度まで減少できている事から、これらに関係しない結晶欠陥、特に発光と密接に関連すると予想されている「点欠陥」の減少に、大きく寄与すると予想している。今後、これに関連する研究へと発展できたら幸いである。

図.6 は、本研究で達成できた、AlGaN 多重量子井戸構造半導体レーザのレーザ発振波長の代表的なものをまとめたものである。355nm から 240nm の深紫外域波長の総ての波長域で室温におけるレーザ発振が達成できた（ただし、電流注入型半導体レーザの達成が最終目的であるが、現時点では光励起によるレーザ発振に止まっている）。

これにより、GaN からほぼ AlN に近い発光波長の全領域で室温レーザ発振が本研究によって達成された。

本研究により、原子レベルで、結晶の構造を制御すると言う新しい手法により、AlGaN 系窒化物半導体の結晶品質を向上できることを示すことが出来た。この結果、AlGaN 系窒化物半導体の有する「バンドギャップ」としてのポテンシャルを有効に利用し、深紫外域を含む短波長域でのレーザ発振が達成できる事を示すことが出来た。

今後は、電流注入型の実現に向け、現在、AlGaN 系半導体の不純物添加の方法を精力的に進めていく事が必要となる。現在は p 型不純物として使用されているが、おおよそ 20%以上の Al 組成の AlGaN 半導体では、世界的なレベルで考えてもほとんど困難な状況であることは、良く知られているが、新しい p 型不純物の発見など、今後の進展

を見守る必要があろう。本研究でも、電流注入型深紫外半導体レーザの実現に向け、この点に焦点を絞り、現在研究を進めているところである。

4-2. 紫外・深紫外半導体レーザにおける光学異方特性の発見

本研究の結果、AlGaN を利用し、紫外から深紫外域の広い波長域で、室温、レーザ発振が達成できたことから、その発振特性を調べた。

図.7 は、紫外及び深紫外域でレーザ発振した AlGaN 多重量子井戸半導体レーザの偏波特性を調べたものである。測定は室温で行った。

尚、これらの半導体レーザの発振波長は、それぞ

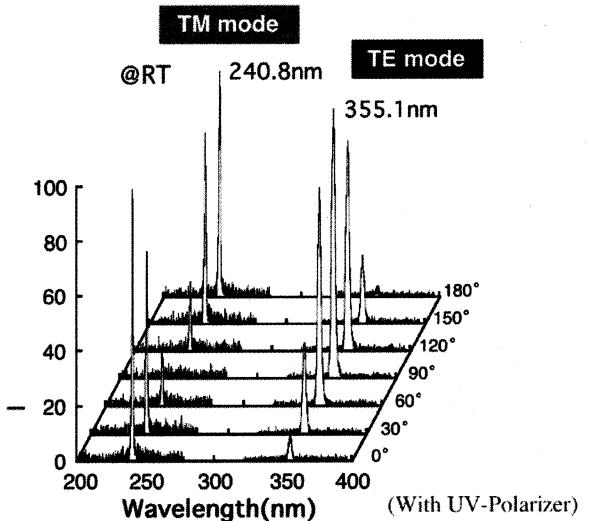


図.7 発振波長の違いにより、レーザ発振モードが異なる。紫外域では TE モード、深紫外域では TM モード発振であった。

れ、深紫外域の 240nm 及び紫外域の 355nm であった。図に見られるように、発振光の偏波方向は、紫外域レーザ発振では、TE モード（偏波方向が、c 軸に垂直）であり、これは通常の半導体レーザの発振モード及びその選択則によることが理解できる（TE モードに対する発振閾値は、端面の反射率が僅かに高いことから（TE モードに対する有効屈折率が僅かに高い事による））。

一方、240nm の深紫外域では、TM モード（偏波方向が c 軸に平行）になっていた。この原因は、詳しく調べた結果、六方晶系半導体のバンド構造に由来すると判断した。すなわち、レーザ発振を実現するために必要な「光学利得」が、バンド構造の影響を受け（価電子帯の 3 つからなる微細構造中の、CH バンド（結晶場バンドと呼ばれ、c 軸方向の偏波特性を示す）により、c 軸に平行な光学利得のみしか無いことによる）。

これは、本研究による新しい現象の発見である。

これを確認するために、c 面基板に成長した Al 組成の異なる複数の AlGaN 試料からの表面発光（c 面からの発光強度観測）及び、端面発光（m 面からの発光強度観測で、m 面は、c 面に垂直な方向の関係にある）発光強度の変化を観測した。その結果を、図.8 にまとめた。

観測結果は次のようにまとめられる。すなわち、Al組成の増加（発光波長は、短波長側にシフトする）とともに、表面発光強度は、極端に微弱になる。

これに対し、同一試料のm面側からの発光では、その強度は、ほとんど変化していない。すなわち、このm面方向には十分強い発光が保証されることになる。

これらの現象は、本研究を通して初めて発見するとともに、これをAlGaN結晶の光学異方特性と命名した。この現象は、レーザ発振のみならず、紫外・深紫外LEDの発光強度にも大きく影響があることが容易に推測できる。2009年には、京大のグループから、量子井戸の歪みを制御することで、この偏波特性も変化できるとともに、表面発光強度も深紫外域でも改善できることなどが報告されるなど、関連する研究が現在も進められている。

5. 結論

本研究では、原子レベルでヘテロ界面における結晶構造を制御することでAlGaN系窒化物半導体結晶の高品質化を目指し、それを実現、その半導体用いた紫外・深紫外半導体レーザの実現を目指し研究を進めた。その結果、次のような研究結果を得た。

先ず、結晶品質を評価する方法を確立した。次に、基板とAlNエピタキシャル層の間に「(AlN/GaN)多重バッファ層」を挿入し、AlN内の残留歪みを制御、あるいは、ヘテロ界面における転位の曲がりを利用し、高品質化を実現した。

更に、結晶成長法に「交互供給法」と名付けた独自の方法を提案、刃状転位を大幅に減少させるとともに、半導体レーザをこの方法で成長することで、閾値を低減、世界で最短波長230nmの深紫外域でのレーザ発振を達成した。

AlNエピタキシャル層のらせん転位、刃状転位、混合転位などの転位を減少する方法を検討し、X

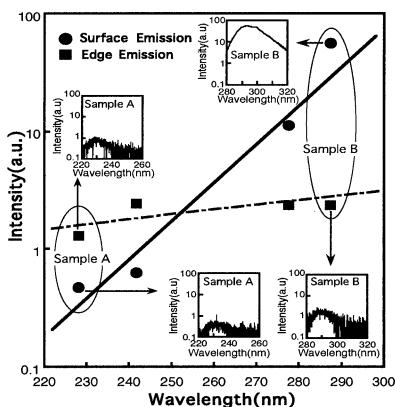


図.8 c面成長したAlGaN結晶の表面発光及び端面発光のAl組成依存性（注：高Al組成試料では、短波長側の発光となる）

線回折法及び、試料の断面TEMによる直接観察により、転位の減少が困難と考えられてきたAlNでも、これらの転位量を大幅に減少させ、深紫外発光デバイスに利用するAlN、AlGaN（高Al組成）エピタキシャル層の結晶品質を改善できることを明らかにした。

謝辞：本研究で有意義なコメントや議論を頂いている本学・長谷川文夫教授に感謝する。また、本学・修士課程に在籍した新倉栄一郎君（現・ローム）、村川浩一君（現・NECエレクトロニクス）、瀬沼正憲君（現・フジクラ）、貫井猛晶（現・日立製作所）、山本真魚君（現・内藤電気）、須田圭介（現・東芝）、大瀧康幸君（現・サンケン電気）、成田好伸君（現・日立電線）、堀内明彦（現・本田技研）、若宮優君（現・本田技術工業）、竹田祥一郎君（現・デンソウ）、立石健君（現・スズキ自動車）、和光昌志君（現・三洋電機）修士に在学している武田智仁君（H22年4月より東芝）、安斎秀晃君（現・修士1年在学）を含む多くの研究室に在籍した大学院生諸君の多大な協力によるものであり、ここに感謝する。

<本研究による主な研究成果>

- [1] 川西英雄、「AlGaN系深紫外半導体レーザの現状と課題」、Microoptics News, Vol. 28, No. 1, pp.7-11(2010).
- [2] H. Kawanishi, "Structure and Properties of Deep-UV AlGaN MQW Laser", Proceedings of i-NOW 2009, to be published.
- [3] Y. Wakamiya, F. Hasegawa, and H. Kawanishi, "Investigation on Conductivity at the GaN/AlN/SiC substrate interface for Vertical Nitride Power FETs", Pyhs. Status Solidi (C), Vol.5, Issue 6, pp. 1505-1507(2008. 3),
- [4] K. Isono, E. Niikura, K. Murakawa, F. Hasegawa, and H. Kawanishi, "Reduction of Threading Dislocation in AlGaN/AlN/SiC Epitaxial Layers by Controlled Strain with (AlN/GaN) Multibuffer-Layer Structure, Japan. J. Appl. Phys., Vol.46, No.9A, pp.5711(2007.9),
- [5] H. Kawanishi, M. Senuma, and Takeaki Nukui, "Tm-mode lasing and anisotropic polarization properties of AlGaN multiple quantum well lasers in deep-ultraviolet spectral region", Proceeding of SPIE Photonics West 2007, Vol.6473, 64731D (2007. 2),
- [6] H. Kawanishi, E. Niikura, M. Yamamoto, and S. Takeda, "Experimental energy difference between heavy- or light-hole valence band and crystal-field split-off-hole valence band in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ", Appl. Phys. Lett., Vol.89, No.25, pp. 251107-1 - 251107-3(2006.12),
- [7] H. Kawanishi, M. Senuma, M. Yamamoto, E. Niikura, and T. Nukui, "Extremely weak surface emission from (0001) c-plane AlGaN multiple quantum well structure in deep-ultraviolet spectral region", Appl. Phys. Lett., Vol.89, No.8, 081121-1 - 081121-3 (2006.8) ,
- [8] H. Kawanishi, M. Senuma, and T. Nukui, "Anisotropic polarization characteristics of lasing and spontaneous surface and edge emissions from deep-ultraviolet ($\lambda \approx 240$ nm) AlGaN multiple-quantum-well lasers", Appl. Phys. Lett., Vol.89, No.4, 041126-1 - 041126-3 (2006.7),
- [9] 川西英雄、瀬沼正憲、貫井猛晶、「深紫外AlGaN多重量子井戸半導体レーザー光の光学的異方特性」、日本光学会（応用物理学会）光学、35巻、5号、265-267（2006. 05）
- [10] 川西英雄、高野隆好、瀬沼正憲、貫井猛晶、「光励起によるAlGaN多重量子井戸型深紫外レーザーの発振特性 -発振波長域240～360nm」応用物理、第74巻、第11号、1458-1462（2005）

4.3 液晶分子に対して双安定な配向特性をもつ基板表面の形成とそのLCDへの応用

Formation of Substrate Surface Exhibiting Bi-stable Alignment Properties for Liquid Crystals

高橋 泰樹、齊藤 進
工学院大学工学部情報通信工学科

Taiju Takahashi and Susumu Saito
Department of Information and Communication Engineering, Kogakuin University

Novel five methods are proposed to adapt bi-stable anchoring properties on the substrate surface for liquid crystal cells. In the first method, a mixed solution of PVCi and PI in same weight was used as an alignment material and a conventional unidirectional rubbing was conducted on the alignment film. In the second method, aluminum film was evaporated in vacuum on substrate surfaces was etched in a stripe pattern using the photolithography techniques, and the stripes of aluminum were anodized. In the third method, the periodical groove structure was formed on the substrate surface by copying the structure on the grating film on the market to the photo curable resin coated on the substrate surface, and the substrate surface with groove structure was rubbed along the direction perpendicular to the grooves. In the fourth method, a mixed solution of two kinds of photo-alignment materials was used as the alignment material. Those two materials makes LC molecules align parallel or perpendicular to the polarization direction of UV light according as the expose energy of UV light. Using the two step irradiation method of a polarized UV light through the micro stripe photo mask, the patterns with a period of 5 μm were formed by stripes of alternating parallel and orthogonal alignments to the polarization direction of UV light. The fifth method utilized the exposed UV light energy dependence of the alignment direction for LC director on a photo alignment material.

In this report, experimental results on alignment properties are presented for sample cells prepared by those methods.

Keywords: Bi-stable Liquid Crystal Display, Alignment Materials, Photo Alignment Materials

1. はじめに

近年、パーマネントなメモリー性を有する双安定型液晶ディスプレイ（LCD）が幾つか提案され注目されている。パーマネントなメモリー性があると、それらを電子ペーパーとして応用できる可能性もあるからである。双安定型LCDは、バルク双安定型と表面双安定型に分類される。バルク双安定型では、配向層に单安定な配向特性を付与するだけではなく、エネルギー的に等しい二つの分子配向状態を用いる方式であり、表面双安定型は、配向層に双安定な配向特性を付与し、すなわち、配向層に2つの配向易軸を生じる様な処理を施すことによって、表面の双安定性によって液晶分子配列に二つの状態を発現させる方式である。前者については、既に幾つかの方式の物が実用化されている¹⁾⁻⁶⁾。後者的方式として、SiOの斜方蒸着法⁷⁾⁸⁾、AFMの探針によるナノラビング法⁹⁾⁻¹¹⁾、配向層表面に微細な表面形状を形成するナノインプリント法¹²⁾⁻¹⁴⁾等が提案され注目されている。しかし、これらの方法は現在のところ製法に問題があり、によって大面積のディスプレイを作製することは極めて困難であり、それぞれ、現象としての面白さから研究室レベルでの研究に止まっているのが現状である。そこで、本研究では、大面積に再現性良く、双安定界面を形成する新しい方法を確立することを目標にした研究を行ってきた。以下にその結果を報告する。

2. 本研究で提案した各方法についての概要

2-1. ラビング方向に垂直方向と平行方向に液晶分子を配向させる二種類の配向材を混合した配

向材を塗布後、一方向ラビングする方法

ラビング方向と平行な方向に液晶分子を配向させるポリイミド系配向材 PI-C(日産化学工業)と、ラビング方向に直交する方向に配向させるポリビニルシンアメ-ト PVCi (アルドリッヂ) を 2:1 の重量比で 2-6 シンナー (日産化学工業) 溶かしたものを作成した。スピンコート法によって基板表面に塗布し、250°Cで 60min. 焼成することで成膜した。成膜後その表面にラビング処理を施した基板とポリイミド系垂直配向材 PI-A(日産化学工業)を塗布後、ラビング処理を施した基板をそれらのラビング方向がアンチパラレルになるように貼り合わせたセルを作製した。ギャップ材には直径 6μm の真絲球(触媒化成工業)を使用した。液晶材料には、単体ネマティック液晶である 5CB(Merck)を用いた。セルに液晶を注入後、偏光板を用いクロスニコル下での目視、及び偏光顕微鏡による配向状態の観測を行なった。その結果、ダイレクターがラビング方向から方位角方向に ±45 度ずれた方向に配向している二つの領域が混在していることが観測され、これによって双安定な界面が形成されたことが確認された。一方の基板に双安定性が付与された基板を用い、他方に垂直配向処理した基板および平行配向処理した基板を用いたセルに於ける液晶分子の配向方向のラビング方向からのずれ角を測定し、それらの値を基にして双安定な配向状態間の表面自由エネルギーを与える実験式を求める方法を提案した。

2-II. 微細なストライプ状に形成したアルミニウムの陽極酸化膜の垂直配向力と、溝構造の水平配向力を応用する方法

洗浄した ITO 付きガラス基板にアルミニウムを真空蒸着し、フォトリソグラフィ工程により 830nm ピッチのアルミニウム膜の有無によるストライプ状の溝を形成した。その後、0.5mol/l しゅう酸水溶液中で陰極にアルミニウム板、陽極に上記の溝構造を形成した基板を用いて 12.5μA/cm² で定電流陽極酸化¹⁵⁾を行った。この基板と対向基板として水平配向処理基板を貼り合わせ、ネマティック液晶 5CB($\Delta\epsilon>0$)を等方相注入した。作製した試料セルにおける液晶の配向状態を偏光顕微鏡によって観察した。図 1 に示すように右 45° ツイスト配向(チルト 2 方向)と左 45° ツイスト配向(チルト 2 方向)の合計 4 つの異なる配向が混在することが確認された。

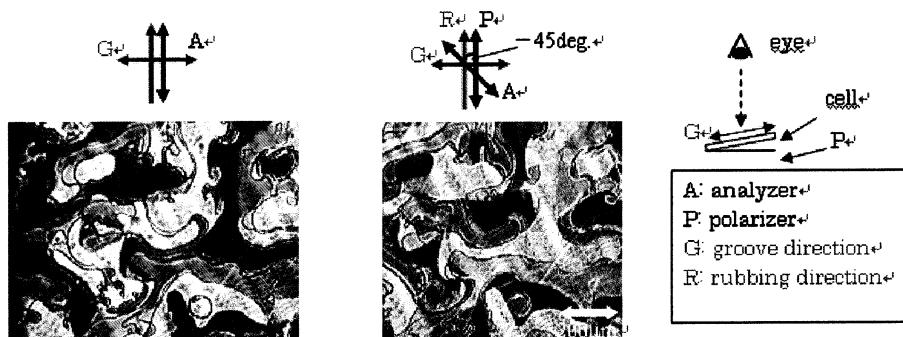


図 1 溝構造を有するアルミナ膜を用いたセルの偏光顕微鏡写真

このような四つの配向状態が共存することは、以下のように解釈できる。多孔質アルミナ部分と溝部分がそれぞれ単独である場合、対向基板に水平配向処理基板を用いると、多孔質アルミナ部分ではハイブリッド配向(チルト 2 方向)、溝部分では 90° ツイスト配向(左右ねじれ)が得られると考えられる。実際には多孔質アルミナ部分と溝部分が交互に配列しているので、このハイブリッド配向と 90° ツイスト配向の組み合わせ方によって、右 45° ツイスト配向 × 2 (チルト 2 方向)、左 45° ツイスト配向 × 2 (チルト 2 方向) の合計 4 つの異なる配向が得られると予想される(図 2 参照)。

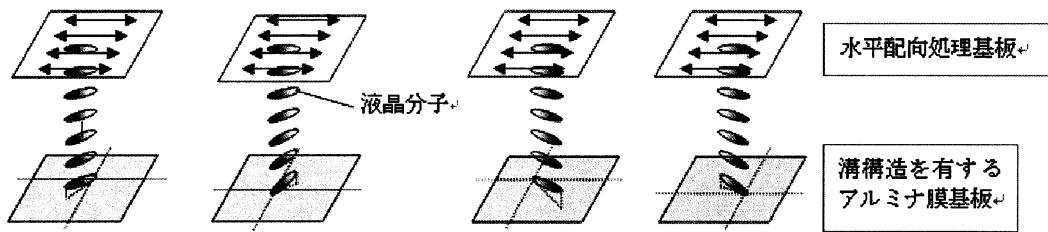
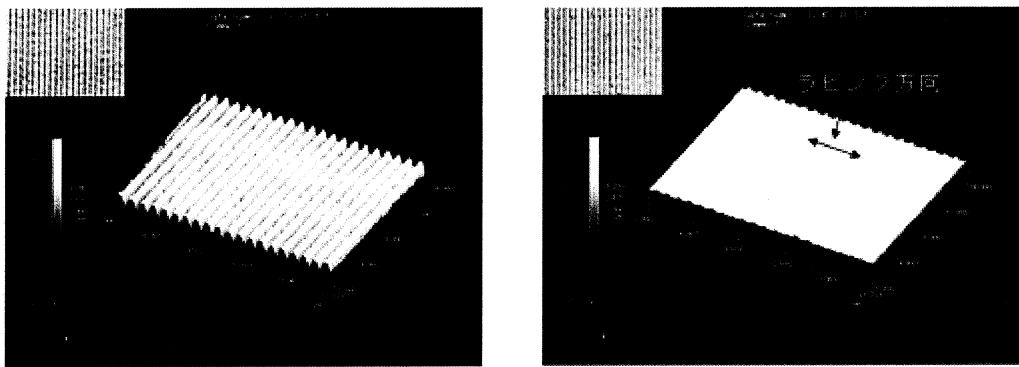


図2 溝構造を有するアルミナ膜を用いた双安定配向モデル

2-III. 感光性樹脂によって形成した微細グレーティングの表面を溝と直交する方向にラビングする方法

溝構造は、櫛歯電極付きガラス基板（電極幅 53μm、電極間距離 120μm）に感光性樹脂(テクノビット 2000LC) (Heraeus Kulzer GmbH&Co.KG) を塗布した後、回折格子フィルムの溝構造を転写し作製した。紫外線照射エネルギーは 7 J/cm²、回折格子フィルムは、ピッチが 1μm のものを使用した。その後作製した溝構造に対して、直交するようにラビング処理を 3 回行い、垂直配向処理を施した基板と貼り合せ試料セルを作製した。垂直配向材には SE-1211(日産化学工業)、液晶材料には単体ネマティック液晶 5CB(Merck)を使用した。セル厚保は約 6μm であった。

図3に回折格子フィルムから基板上の感光性樹脂に転写された溝構造のラビング処理前後のレーザ顕微鏡写真を示す。溝構造が綺麗に転写されており、それをラビングすることによって山の高さが減少していることが分かる。図4に試料セルの偏光顕微鏡写真を示す。液晶分子ダイレクターがラビング方向から方位角方向に+55 度と-59 度ずれた方向に配向している双安定な 2 領域が混在していることが確認できる。溝構造が形成されている基板上では、液晶分子ダイレクターがラビング方向からはずれた 2 方向に配向さてると同時に、ラビング方向に立ち上がるようプレティルト角を生じていることが分かったが、これはグレーティングの山の前後でラビング布が山肌に接触する部分に差がある、すなわちラビングされる幅に差があることによると思われる。



ラビング前の溝構造

ラビング後の溝構造

図3 ラビング処理前後の溝構造のレーザ顕微鏡写真

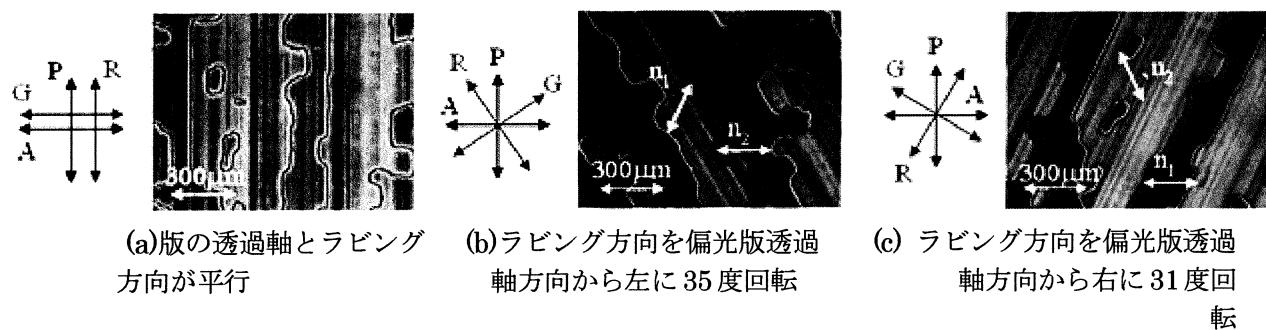


図4 溝構造へのラビング処理によるネマティック液晶の配向

2-IV. 照射偏光UV光の偏光方向に対して液晶分子を平行に配向させる二量化反応型光配向材と垂直方向に配向させる分解反応型光配向材配向を混合したものを配向材として塗布後、ストライプ状光マスクを用いたUV光の2段階照射によってマイクロパターンングする方法

偏光UV光照射による二量化反応によって液晶分子を偏光方向と平行に配向させる配向材であるPMI-15(JSR)と分解反応によって液晶分子を偏光方向と直交方向に配向させる配向材であるPI-A(日産化学工業)を重量比1:1で混合した混合光配向材を用いた。その配向材をITO付基板にスピンドルコートし、190°Cで60min.焼成後、210°Cに加熱しながら500~6000 mJ/cm²の範囲で偏光UV光を照射を行なった。光源の波長は365 nmである。また、対向基板に垂直配向材SE-1211(日産化学工業)をスピンドルコートし、190°Cで60 min.間焼成した物を用いてセル組を行った。その後ネマティック液晶である5CB(Merck)を等方相で注入した。

クロスニコル下で試料セルの光配向処理時のUV光偏光方向を偏光板の透過軸方向が平行になるように配置し配向状態を目視により観察した。図5に試料セルの目視による観察結果を示す。液晶分子は、UV照射エネルギーが500~2000 mJ/cm²のときにはUV光の偏光方向に配向し、3500~6000 mJ/cm²のときはUV光の偏光方向に対して直交方向に配向する結果が得られた。しかし2500~3000 mJ/cm²のとき消光位は観測されず、複屈折効果による色付きが観測された。

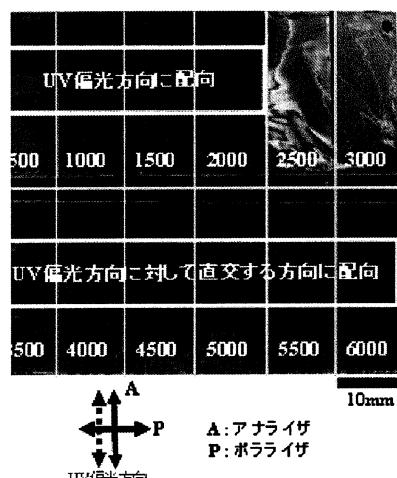


図5 偏光UV光照射エネルギー量に伴う液晶分子ダイレクターの配向方向の変化
数字は偏光UV光照射エネルギー量[mJ/cm²]

双安定界面を形成するため、PMI-15とPI-Aを重量比1:1で混合した混合光配向材を前述の条件で基板に成膜後、照射方法を二段階に分け、ピッチ10 μm [5μm(Line/Space)]のストライプパターンのマスクを用いて光配向処理を行った。図6の様に、マスクを重ねて3500 mJ/cm²の高エネルギーの偏光UV光照射を行い、マスクされない部分をUV光偏光方向に対して直交方向に配向させ、次に配向層全面に500 mJ/cm²の低エネルギーの偏光UV光照射を行い、マスクされていた部分をUV光の偏光方向に配向させた。その際、基板を210°Cに加熱しながら行った。対向基板に垂直配向材を成膜した基板に20 μmのスペーサーを用いて貼り合わせて試料セルを作製した。液晶材料として単体ネマティック液晶である5CBを等方相で注入した。

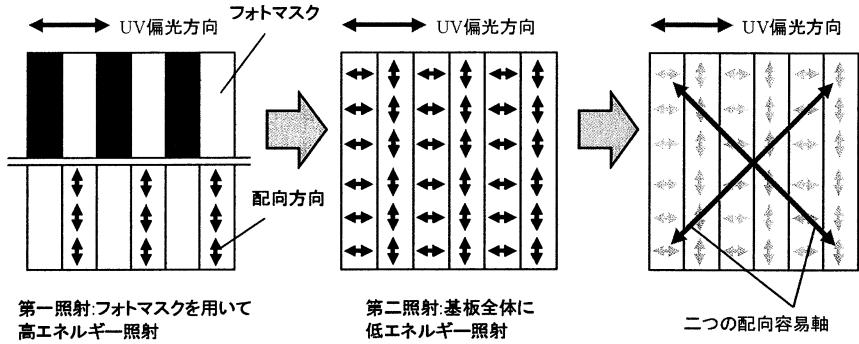


図 6 マイクロパターンニング処理方法

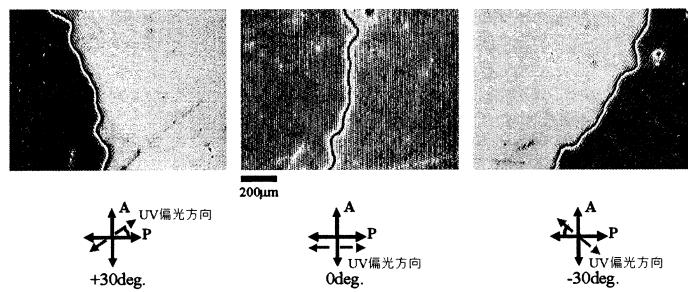


図 7 偏光顕微鏡によるマイクロパターンニング処理を施した試料セルの配向状態観測結果

図 7 に偏光顕微鏡による試料セルの配向状態の観測結果を示す。クロスニコル下で試料セルの UV 光偏光方向を透過軸に対して平行に配置した状態から、UV 光偏光方向を方位角方向に $\pm 30\text{deg}$.回転させた時にディスクリネーションラインを境界に消光位が観測された。これにより、PMI-15 と PI-A の混合光配向材を用いた場合には液晶分子は偏光方向には配向せず、UV 光偏光方向から方位角方向に $\pm 30\text{deg}$.ずれた 2 方向に配向していることが確認できた。

2-V. 偏光 UV の照射エネルギーの違いにより液晶分子配向方向が異なる二量化反応型光配向材のマイクロパターンニングによる方法

PMI-15 (JSR) の成膜時の焼成温度を変化させた基板を用いて作製したセルに注入したネマティック液晶の配向秩序度を測定し、各焼成温度に対する液晶分子配向を確認した。PMI-15 を ITO 付基板にスピンドルコートし、焼成温度を $150\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させ 60 min .焼成することにより配向膜を成膜した。成膜後、基板を加熱しながら偏光 UV 光照射を行った。UV 光照射時に基板加熱をすることで二量化反応を促進させる作用があることが報告されている¹⁾。また、その際の基板加熱は材料のガラス転移点以上の温度にする必要がある。PMI-15 のガラス転移点は $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近²⁾であることが知られているので、本実験では基板加熱温度を $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。基板加熱をしながら偏光 UV 光の照射エネルギー量を 500 mJ/cm^2 及び 6000 mJ/cm^2 (at 365 nm) として光配向処理を行なった (PMI-15 は光ラビング用として開発された材料であるが、本実験では通常の光配向処理を行っている)。なお、光源には超高压水銀キセノンランプを使用した。液晶材料として SI-497 (Mitsui Chemical) が 2 wt\% 添加されたネマティック液晶である 5CB (Merck) を等方相注入した。その後、液晶分子配向状態を評価するため配向秩序度を測定した。配向秩序度の測定は、二色性色素を添加した液晶を用いる一般的に良く知られている手法により測定した。

図 8 に UV 照射エネルギーが 500 mJ/cm^2 及び 6000 mJ/cm^2 のときの配向秩序度の測定結果を示す。配向秩序度 S に関しては、UV 偏光方向に液晶分子が配向している場合は $S > 0$ で表し、UV 偏光方向に対して直交方向に液晶分子が配向している場合は $S < 0$ で表すと定義する。UV 照射エネルギーが 500 mJ/cm^2 のとき焼成温度が $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ までは UV 偏光方向に配向していることがわかる。なお、 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ で UV 偏光方向に対して直交方向に配向した要因として、通常 PMI-15 は $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ で焼成するが、それよりも $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高い温度で焼成したことでも PMI-15 の分子構造が変化したと考えられる。また、UV 照射エネルギー

が 6000 mJ/cm^2 のときは焼成温度に関係なく UV 偏光方向に対して直交方向に配向している。PMI-15 は本来、偏光 UV 光照射による二量化反応によって液晶分子を偏光方向に配向させる配向材であるが、UV 照射エネルギー量を多くしたことで分解反応が促進され、UV 偏光方向に対して直交方向に配向したのではないかと考えられる。

前述の結果を踏まえ、PMI-15 を $25 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の ITO 付基板にスピンドルコートし、成膜時の焼成温度を 190°C 一定として、UV 照射エネルギーを $500 \sim 6000 \text{ mJ/cm}^2$ (at 365 nm) の範囲で変化させ光配向処理を施し試料セルを作製した。液晶材料は前述と同様の物を使用し、各 UV 照射エネルギーに対する配向秩序度を測定した。

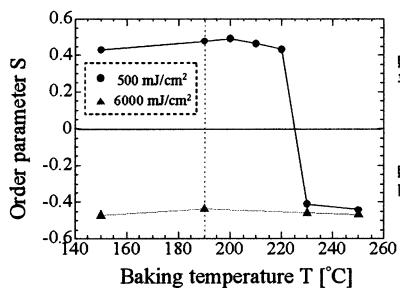


図 8 PMI-15 を成膜したセルの配向秩序度
測定結果

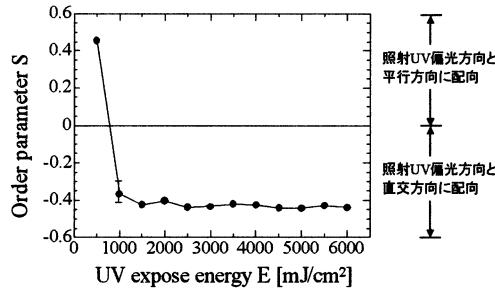


図 9 PMI-15 を成膜したセルの配向秩序度測定結果
※焼成温度の 190°C 一低

図 9 に UV 照射エネルギーを $500 \sim 6000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲で変化させたときの配向秩序度の測定結果を示す。UV 照射エネルギーが 500 mJ/cm^2 のときは UV 偏光方向に配向し、UV 照射エネルギーが $1000 \sim 6000 \text{ mJ/cm}^2$ のときは UV 偏光方向に対して直交方向に配向することがわかる。また、UV 照射エネルギーが 1000 mJ/cm^2 のときのみ配向秩序度が変化し、不均一な配向が存在することがわかる。

前述の実験結果から、PMI-15 配向膜を用いて光配向処理を施すことによって UV 照射エネルギーが 500 mJ/cm^2 (at 365 nm) のときは UV 偏光方向に配向し、UV 照射エネルギーが $1000 \sim 6000 \text{ mJ/cm}^2$ のときは UV 偏光方向に対して直交方向に配向する結果が得られた。この特性を利用し、照射方法を二段階に分けストライプパターンのフォトマスクを用いてマイクロパターンニング処理を施すことで双安定界面の形成に成功した (図 10 参照)。

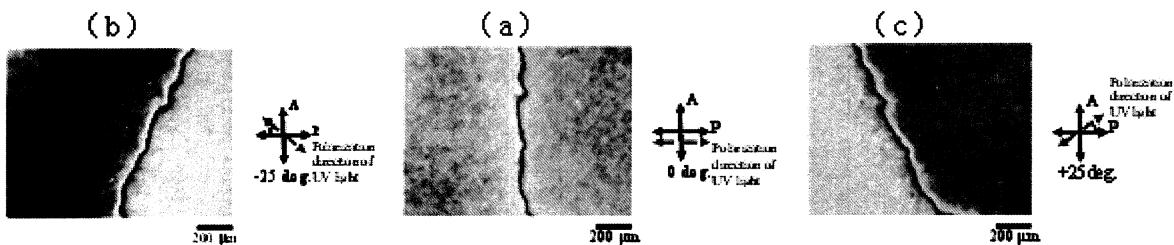


図 10 偏光顕微鏡によるマイクロパターンニング処理を施した試料セルの配向状態観測結果
(a) UV 偏光方向を透過軸に対して平行に配置 (b) UV 偏光方向を透過軸に対して -25° 方位角方向に回転 (c) UV 偏光方向を透過軸に対して $+25^\circ$ 方位角方向に回転

3. 結論

大面積に亘って再現性良く、双安定界面を形成する五つの新しい方法提案し、双安定界面になつてゐることを実験的に確認した。表面双安定型 LCD を実現する為には、電圧印加によって双安定な 2 状態を相互とスイッチング出来なければならない。今後は、この問題に関する研究を推進しなければならない。

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり実験に協力してくれた下山和則君、今井恵二君、椎名哲也君、塚田和成君に深く感謝します。また、配向材を提供して下さった日産化学工業株式会社、日本合成ゴム（J S R）株式会社、ならびに液晶材料を提供して下さったメルク株式会社に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Ph. Martinot-Lagarde, I. Dozov, E. Polossat, M. Giocondo, I. Lelidis, G. Durand, J. Angel, B. Pecound and A. Boissler, *Appl. Phys. Lett.*, 70,(1997)1179
- 2) I. Dozov, Ph. Martinot-Lagarde, E. Polossat, I. Lelidis, M. Giocondo and G. Durand; *Proc. SPIE* 3015 (1997) p.61
- 3) I. Dozov, M. Nobili and G. Durand : *Appl. Phys. Lett.*, 70, (1997)1179
- 4) S. Saito, T. Takahashi, T. Chiba and S. Tsuchida; *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.41, (2002) pp.3841-3845
- 5) M. Okada, T. Hatano and K. Hashimoto; *SID Dig.*, (1997) p.101
- 6) K. Hashimoto, M. Okada, K. Nishiguchi, M. Masazumi, E. Yamakawa and T. Taniguchi, *J. SID* 6(1998) 239
- 7) M. Nobili and G. Durand *Europhys. Lett.*, 25, (1994) 523
- 8) R. Barberi, M. Giocondo, M. Iovane, I. Dodov and E. Polossat, *Liquid Crystals*, 25,(1998),23
- 9) J. H. Kim, M. Yoneya, J. Yamamoto and H. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* 78,3055(2001)
- 10) J. H. Kim, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Nature(London)* 420, 159 (2002)
- 11) J. Niitsuma, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* 92, 241120(2008)
- 12) J. S. Gwag, M. Oh-e, M. Yoneya and H. Yokoyama, H. Satou and S. Itami, *J. Appl. Phys.*, 102, 063501 (2007)
- 13) J. S. Gwag, J. Kim, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 153110(2008)
- 14) T. N. Oo, R. Bansho, N. Tanaka, M. Kimura and T. Akahane: *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, (2006) 4176
- 15) T. Maeda and K. Hiroshima: *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 8A, (2004) L1004