

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

第1回 NASIC 研究成果報告会

平成18年7月

工学院大学総合研究所

目 次

I	生体機能とナノテクノロジー		
I-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	川喜田 正夫	1
I-2	光合成細胞小器官の <i>in vitro</i> における分子構築とその利用	平野 盛雄	3
I-3	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の開発	阿部 克也	5
I-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	7
I-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	9
II	ナノ薄膜		
II-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	11
II-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	13
II-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	15
II-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	17
II-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	19
II-6	可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発	佐藤 光史	21
III-A	ナノ界面		
III-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	23
III-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	25
III-1-3	ナノコンポジットの結晶化学動に及ぼす充填材の影響について	佐藤 貞雄	27
III-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	寺町 信哉	29
III-B	ナノ粒子		
III-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	31
III-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	33
III-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	35
III-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	門間 英毅	37
IV	デバイスへの応用		
IV-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	39
IV-2	原子レベルで界面を制御したヘテロエピタキシャル 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	41
IV-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	43

【課題 I】 生体機能とナノテクノロジー

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

工学院大学工学部応用化学科 川喜田正夫

東京都臨床医学総合研究所がん治療プロジェクト 平松 恭子

都立駒込病院外科 高橋 慶一

HPLC 分析と固定化酵素リアクターを用いる検出系を組み合わせて発見された尿中微量ポリアミン成分、 N^1, N^{12} -ジアセチルスペルミン (DiAcSpm) は、がん患者の尿中で著明に上昇する。DiAcSpm を新規腫瘍マーカーとして実用化するために、DiAcSpm 特異抗体を用いた ELISA 法による測定系を開発し、がん患者の尿中 DiAcSpm 濃度を測定した結果、DiAcSpm が早期大腸がんを感度よく検出すること、その他の癌に対しても高い感度を示すことが明らかになった。

【研究の背景】

プトレッシン、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。ポリアミン合成欠損細胞はポリアミンを培地に加えてやらないと増殖することができず²⁾、また、ポリアミン合成の律速酵素であるオルニチンデカルボキシラーゼ (ODC) を過剰発現させると細胞のトランスフォーメーションが起こることが知られている³⁾。これらの事実はポリアミンが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ることを示している。細胞の中で役割を果たしたポリアミンの一部はアセチル体として尿中に排泄される。したがって、がん組織のような活発に増殖する組織が体内にあると、ポリアミンの排泄量は増加することが期待される。事実、1971年に Russell は、がん患者の尿中ポリアミン排泄量が増加することを報告し、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示唆した⁴⁾。これを契機として多くの研究が行われる中で、1980年代には酵素的定量法による尿中総ポリアミン測定キットが開発され、腫瘍マーカーへの期待をこめて一時は広く利用された。しかし、多数のデータが蓄積されるにつれて、「尿中総ポリアミン」は感度、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るという評価が定着するようになり、1990年代になると実用的な意味ではほとんどその地位を失ってしまった⁵⁾。一方、我々は、尿中ポリアミン成分の HPLC による一斉分画と固定化酵素リアクターを用いたポリアミンの特異的定量法の組み合わせによる新たな測定法を開発し、新規の微量尿中ポリアミン成分 N^1, N^{12} -ジアセチルスペルミン (DiAcSpm) が存在することを見出した (図 1)⁶⁾。そして、その尿中レベルが、従来測定の対象であった各種の主要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を明らかにして⁷⁾、引き続き DiAcSpm を新規腫瘍マーカーとして臨床検査に利用するための研究を進めている。

【研究の経過】

HPLC による一斉分析は感度および正確さの点ではきわめて優れているが、検体の前処理も含めると1検体あたりの測定所要時間は数時間となり、多数の検体を短時間で処理することが求められる臨床検査の方法としては検体処理能力の点で大きな欠点をもつことが明らかであった。我々は、DiAcSpm 検査の実用化のためにはこの欠点を克服することができる、より簡便な測定法を開発することが不可欠であると考え、DiAcSpm 特

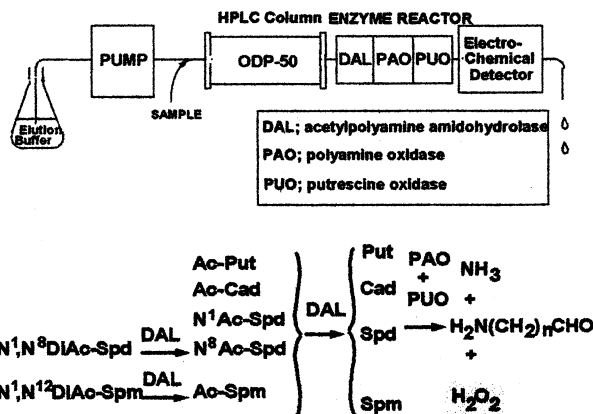


図 1. HPLC による分画と固定化酵素リアクターの組み合わせによる尿中ポリアミンの一斉分画分析系

異的抗体を用いた免疫学的測定系の開発に取り組み、DiAcSpm に高度に特異的な選択的結合性を示す抗体の作成に成功して酵素免疫測定法 (ELISA 法) による DiAcSpm の高感度簡便測定系の開発に成功した (図 2) ⑧。このような経過をふまえて我々は、独自に開発したこの ELISA 法による測定系を用いて、多数のがん患者の尿中 DiAcSpm レベルの測定を進め、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、以下のような結果を得ている。

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、術前血清 CEA 値との比較を行った。DiAcSpm および CEA のカットオフ値として $0.25\mu\text{mol/g creatinine}$ (健常者 53 名についての平均 $\pm 2\text{S.D.}$) および 5ng/ml をそれぞれ採用し、陽性率を比較したところ、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: 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。特に、stage 0 および stage I の比較的早期の癌に対しては DiAcSpm の陽性率は CEA の 6 倍であった ($p < 0.0001$) ⑨。ここで得られた DiAcSpm の陽性率は便潜血検査の感度とほぼ匹敵する値である。

これまでの研究は、大腸がんを中心として進められてきた。しかし、ポリアミン代謝の活性化が細胞増殖の活性化に伴うものであることを考慮すれば、DiAcSpm の上昇が癌の種類に大きく依存しない可能性があることは容易に想像できる。事実、乳癌、肺癌、脳腫瘍、肝細胞癌など、調べた限り大部分の癌において、DiAcSpm は既存の多くのマーカーを凌ぐ、あるいは少なくともそれらと遜色のない陽性率を示すことが明らかになってきている。今後は、汎用腫瘍マーカーとしての観点から DiAcSpm の臨床的意義をさらに明らかにするとともに、現行の ELISA 法よりもさらに簡便な測定系の開発を目指して研究を進めたいと考えている。

【参考文献】

1. Tabor CW, Tabor H. Polyamines. *Ann Rev Biochem* 1984; 53: 749-90.
2. Pohjanpelto P, Hölttä E, Jänne OA. Mutant strain of Chinese hamster ovary cells with no detectable ornithine decarboxylase activity. *Mol Cell Biol* 1985; 5: 1385-90.
3. Auvinen M, Paasinen A, Andersson LC, Hölttä E. Ornithine decarboxylase activity is critical for cell transformation. *Nature* 1992; 360: 355-8.
4. Russell DH. Increased polyamine concentrations in the urine of human cancer patients. *Nature New Biol* 1971; 233: 144-5.
5. Bachrach U. Polyamines as markers of malignancy. *Prog Drug Res* 1992; 39: 9-33.
6. Hiramatsu K, Sugimoto M, Kamei S, Hoshino M, Kinoshita K, Iwasaki K et al. Determination of amounts of polyamines excreted in urine: demonstration of N^1, N^8 -diacetylspermidine and $\text{N}^1, \text{N}^{12}$ -diacetylspermine as components commonly occurring in normal human urine. *J Biochem* 1995; 117: 107-12.
7. Sugimoto M, Hiramatsu K, Kamei S, Kinoshita K, Hoshino M, Iwasaki K et al. Significance of urinary N^1, N^8 -diacetylspermidine and $\text{N}^1, \text{N}^{12}$ -diacetylspermine as indicators of neoplastic diseases. *J Cancer Res Clin Oncol* 1995; 121: 317-9.
8. 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 $\text{N}^1, \text{N}^{12}$ -diacetylspermine in human urine. *J Biochem* 1998; 124: 231-6.
9. Hiramatsu K, Takahashi K, Yamaguchi T, et al. (2005) $\text{N}^1, \text{N}^{12}$ -Diacetylspermine as a sensitive and specific novel marker for early- and late-stage colorectal and breast cancers. *Clin Cancer Res*, 11, 2986-90.

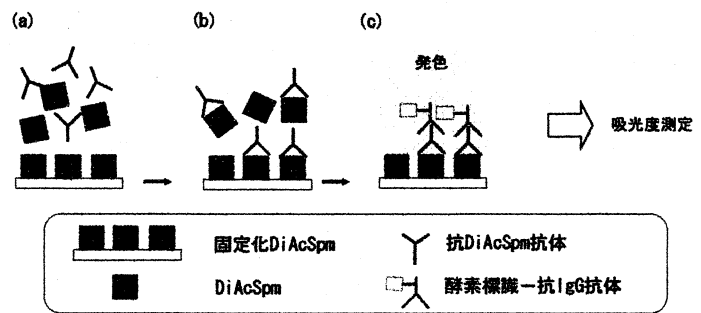


図 2. 高選択性抗 DiAcSpm 抗体を用いた酵素免疫測定法 (ELISA 法) による DiAcSpm 測定系

光合成細胞小器官の *in vitro* における分子構築とその利用

応用化学科 平野盛雄

1. 光合成は光エネルギーから化学エネルギーへの変換反応、およびそこにおいて得られた化学エネルギーを用いた炭酸固定反応からなる。前者を光合成電子伝達系と呼び、葉緑体中のチラコイドにおいて行われる反応系である。光合成電子伝達系は水の酸化分解によって得られる電子がチラコイドに存在する各種の酸化還元物質の相互作用によって移動し、最終的にニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリリン酸 (NADP⁺) を還元する。また、その過程において、高エネルギー化合物であるアデノシン三リン酸(ATP)を生成する。光合成電子伝達反応系において得られた NADPH および ATP は、その後、二酸化炭素を炭素源とした糖合成に用いられる。

本研究においては、*Spirulina platensis* (*S. platensis*) から単離した単離チラコイド、および単離チラコイドをアルギン酸ゲルに固定化した固定化チラコイドを用い、それらの光酸化還元反応の特性を、基質に Brilliant cresyl blue (BCB)、Benzoquinone (BQ)、Methylene blue (MB)、および Phenazinemethosulfate (PMS) を用いて比較検討した。さらに、固定化チラコイドの保存安定性を単離チラコイドの場合と比較検討した。そして、それらの結果をもとに、固定化チラコイドをバッチ式あるいは連続式光酸化還元バイオリクターの光酸化還元反応中心として用いることの可能性について検討した。

2. *S. platensis* の培養は SOT 培地を用いて、培養温度 25 ± 2 °C、光強度 $40 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ の条件において、1 L 三角フラスコ中で通気培養を行った。チラコイドの単離は、生育定常期の *S. platensis* に 100mM Tricine-KOH 緩衝液 (pH7.2, 100mM NaCl, 5mM MgCl₂, 0.2% アスコルビン酸ナトリウム, 0.2% ポリビニルピロリドン, 1mM アミノベンズアミジンを含む) を 2 倍量加え、超音波ホモジナイザーを用いて、28 kHz で 5 分間処理したのち、3000×g、4 分間の遠心分離を行った。得られた上澄みを、さらに 75000×g、4°C において 30 分間遠心分離することによってペレット状のチラコイドを得た。チラコイドの量的評価は、チラコイドに含有されるクロロフィル a 量によって行った。チラコイドの固定化は、単離チラコイドを 30mM Tricine-KOH 緩衝液 (pH7.2) に懸濁後、2% アルギン酸ナトリウム水溶液と混合し、それを 50mM CaCl₂ 水溶液中に滴下し、暗所、4°C において 30 分間静置することによって行い、固定化チラコイドを得た。次に、単離チラコイドの光酸化還元反応は、単離チラコイドを一定量の基質に添加し、pH7.0、反応温度 25 ± 1 °C において、光強度 $700 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ の光を連続照射したときの基質溶液の光還元反応に伴う特性吸収波長の吸光度変化より求めた。また、固定化チラコイドの場合は、チラコイド 0.22 μmol に対して、基質を 0.3 μmol 使用し、その他は単離チラコイドの場合と同様の条件において行った。単離および固定化チラコイドの保存安定性は、それぞれのチラコイドを暗所、4°C において 35 日間保存した場合の BCB の光還元能を経時的に測定することによって評価した。

3. 単離および固定化チラコイドによる各基質の光還元反応の結果、単離および固定化チラコイドのいずれのチラコイドにおいても、BCB および MB における光還元反応の進行が認められた (Table 1)。各基質における光還元反応初速度を比較したところ、チラコイドの活性評価に最も適切な基質は BCB であった。この場合、光照射 90 分後における BCB 光還元量は、固定化チラコイドの場合、0.3 $\mu\text{mol} / \text{mg Chl}$ に達し、単離チラコイドの場合の約 3 倍の値を示した。このことより、チラコイドを固定化することによって、より高い光還元反応能を発現することが示された。チラコイドには、電子伝達反応に関わる多くの酸化還元物質、酵素系、および光合成色素系が存在し、それらが一定の膜系空間において秩序正しく存在している。単離チラコイドに比べ、固定化チラコイドの活性がより高い値を示した理由として、チラコイドをアルギン酸ゲル中に固定化することによって、その膜系空間が比較的安定に維持されることを示している。この結果は、固定化チラコイ

ドを、バッチ式および連続式光酸化還元バイオリアクターの光酸化還元反応中心として用いることの可能性を示していると判断された。

さて、従来、葉緑体に存在するチラコイドの *in vitro* における反応性の評価には、基質として一般に 2,6-Dichlorophenolindophenol (DCIP) が用いられてきた。しかし今回、著者らの詳細な実験過程において、チラコイドによる DCIP の自然還元が認められた。その原因として、チラコイドの光化学系 II の安定化に用いるアスコルビン酸が影響していることが示唆された。そこで、以下の研究においては、アスコルビン酸によって直接還元されない BCB を基質に選んだ。

単離および固定化チラコイドの BCB 光還元反応初速度を比較した結果、固定化チラコイドの場合、単離チラコイドの場合に比べて約 20% 高い値であった。一般に酵素反応においては、酵素を固定化した場合、酵素と基質の相互作用が減少し、その反応初速度が減少する。固定化チラコイドの場合においても同様の結果が得られることが容易に考えられたが、チラコイドによる BCB の光還元反応においては、チラコイドに存在する複合酵素系の相互作用が重要であり、その複合酵素系の構造維持に対して、固定化という手段が有効に働いた結果、このような結果が得られたものと考えられた。

次に、単離および固定化チラコイドの保存安定性について検討した。単離および固定化チラコイドの保存安定性は、それぞれのチラコイドを暗所、4°C において 35 日間保存した場合の BCB の光還元能によって評価した。その結果、保存 7 日目において、単離および固定化チラコイドともに、その活性は調製直後のその約 50% を維持していることが示された。しかしその後、単離チラコイドの場合、その活性は急激に減少し、保存 28 日目には BCB の光還元反応活性を全く示さなかった。一方、チラコイドを固定化した場合は、保存 35 日目においても、その活性が約 16% 残存した。この現象は、一般の固定化酵素の場合と同様に、単独の酵素あるいは複合酵素系の立体構造あるいは反応場の維持に、固定化という手段が有効であることを示している。

4. 本研究の結果、*S. platensis* の葉緑体から単離したチラコイドを、固定化という手段を用いることによって、より安定に、また、より高い活性を維持したまま、*in vitro* において利用可能であることが明らかになった。今後、*in vitro* における、チラコイドのより高い活性化、および安定化に関する研究を続けるとともに、バイオリアクターを用いた光酸化還元反応の反応中心素子としての固定化チラコイドの利用研究を進めたいと考えている。

Table 1. Photo-redox reaction of some substrates by immobilized thylakoid membrane.

Substrate	M.W.	Redox potential (V vs. NHE)	Initial velocity ($\times 10^2 \mu\text{mol}/\text{min. mg chl}$)
BQ	108.1	0.699	0.0
PMS	306.3	0.080	0.0
BCB	317.8	0.047	1.5
MB	319.9	0.011	0.3

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の開発

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

応用化学科 阿部克也

本研究では、分子を基板上に順序よく配列させることが可能であり、生体分子の選択や静電的相互作用に基づいた積層構造の設計が容易である交互積層膜法に着目し、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の開発について検討した。細胞内小胞体の機能を利用した環境センサ、バイオマス資源を燃料としたエコバッテリーを設計・作製した結果、それらのバイオデバイスを開発するための基礎的な知見が得られた。

【1】研究背景

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、優れた生物機能が発揮されている。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、生体分子をどの様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させ、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、自己組織化単分子膜法、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。ピンセットとピ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ことで、さらに同じ現象が起こり、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（ポリエチレンイミンやポリチオフェンなど）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、“ピンセットとピーカーを持って”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、生物機能を利用した環境センサ、バイオマス資源を燃料としたエコバッテリー、臨床診断としての酵素積層型分析スライドなどの開発について検討することを目的とした。

【2】研究成果

生物機能を利用した環境センサの開発

植物やシアノバクテリアなどの光合成生物に存在するチラコイド膜は、様々な機能性タンパク質が脂質二分子膜内に決まった方向性をもって組織化され、ナノオーダーサイズで超分子複合体を形成している小胞体である。この様な構造をもつチラコイド膜は、光合成初期過程の反応を進行させる光エネルギー変換機構が備わっているために周囲の環境変化に対して敏感な反応を示す特徴がある。本研究では、静電的相互作用を利用した交互積層法により光合成初期過程の反応場であるチラコイド膜を電極上に固定化し、周囲の環境変化に敏感な光応答性を示すバイオデバイスの開発について検討した。シアノバクテリアから単離したチラコイド膜とカチオン性のポリイオンであるポリエチレンイミン (PEI) との交互積層膜の形成過程を QCM 測定により監視した結果、積層回数に伴い著しい振動数の減少が見られた。Fig. 1 に電子顕微鏡による金電極上のチラコイド膜と PEI の交互積層膜 (積層回数: 10 回) の断面および表面の観察結果を示す。この結果、薄膜が多層構造になっている様子が観察され、チラコイド交互積層膜が静電的相互作用により電極上に形成可能であることが示された。この時の膜厚は約 650 nm であった。次に、作製したチラコイド交互積層膜電極に光照射したところ、敏感な光応答性を示すことが分かった。その応答性は、温度や pH などの環境変化によって著しく異なることも示された。さらに、光合成初期過程における電子伝達系を阻害する尿素系化合物によるチラコイド交互積層膜電極の光応答性への影響について検討した。この結果、環境汚染物質になり得る尿素系化合物の濃度が高くなるにしたがい、チラコイド積層膜電極の光応答性が顕著に低下することが分かった。したがって、尿素系化合物による電子伝達系の阻害効果が認められたことは、光合成初期過程の反応場であるチラコイド膜が静電的相互作用を利用した交互積層法により電極上に固定化されたことを意味している。おそらく、チラコイド膜に比較的多く含有するタンパク質がアニオン性の電荷を十分帯びた結果、カチオン性 PEI と安定に積層されたものと推察される。以上、生物機能を利用した環境センサを開発するための基礎的な知見が得られた。

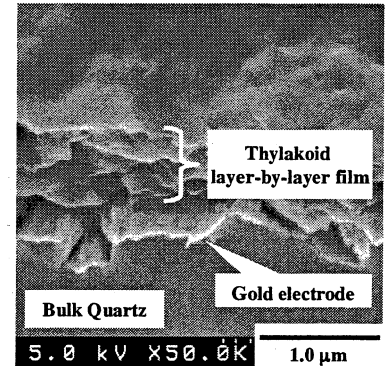


Fig. 1 SEM image of (thylakoid membrane/PEI)10 film deposited onto gold electrode.

バイオマス資源を燃料と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、“エココロ” から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. 2 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。今回燃料としてデンプンを利用したため、まず、電極上に電子メディエーター (フェロセン修飾 PEI: Fe-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アノードを、そして、電極上に PEI およびペルオキシダーゼ (POD) の積層構造からなるカソードを設計した。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。現在、電極上に積層した GA のデンプン分解活性、出力電位に及ぼす電子メディエーターの種類の影響などについて検討中である。

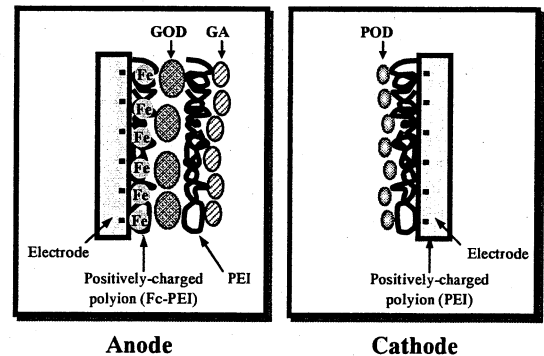


Fig. 2 Illustration of anode and cathode of ecobattery. GOD: glucose oxidase, GA: glucoamylase, POD: peroxidase.

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。現在、電極上に積層した GA のデンプン分解活性、出力電位に及ぼす電子メディエーターの種類の影響などについて検討中である。

以上、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の基礎的な研究成果について報告した。今後、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特徴を活かし、臨床診断としての酵素積層型分析スライドなどの開発も検討する予定である。

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

応用化学科 菅原康里、 応用化学科 坂口政吉

要旨

キチンはカニやエビなどのクチクラ(甲殻、外骨格)から、脱灰、除タンパク、脂質および色素の除去により単離されている。近年、キチン、キトサンオリゴ糖が生理活性を持つことが見出され、研究が盛んに行われるようになった。それに伴い、これらオリゴ糖の簡便な調製法にも関心がもたれるようになってきている。一般に、これらオリゴ糖を得るには酸および酵素による加水分解が考えられるが、今回は、酸による加水分解について報告する。

実験方法

キチン試料：東京化成工業製キチンをウイリーミルで 60mesh に粉砕した後、使用した。使用したキチンの分子量は 320000、脱アセチル化度は 3.2%であった。

加水分解反応：キチン 0.2g に濃塩酸 8mL を加え、40℃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 200mL 中に投入して、4℃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、遠心分離、ろ過、アセトン洗浄を繰り返した。沈殿に水を加え、25℃で、12 時間以上攪拌することでオリゴ糖を抽出した(第一段階)。加水分解後の残渣は、再度、同様の条件で加水分解を行って、オリゴ糖を抽出した(第二段階)。

オリゴ糖の分析：得られたオリゴ糖は GPC カラム(GS220HQ、Shodex)で分析した。

結果と考察

第一段階加水分解：キチンを濃塩酸で反応時間を変え、加水分解を行った。図 1 は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示したものである。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。

水抽出後の残渣の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、反応時間に関わらず、ほぼ一定であった。現在、キチンの塩酸加水分解は、加水分解後、水酸化ナトリウムで中和し、中和液を直接活性炭-セライト(1:1)カラムクロマトグラフィーに供し、十分に洗浄後、吸着したオリゴ糖を 0~50%エタノールにより、2~6 量体を順次溶出させている。この操作だと、カラムが大容量となり、作業効率が悪いという欠点がある。本法のようにアセトンで吸着した酸を除去後に、水抽出によりオリゴマーを回収する操作は、非常に簡便で有利な方法といえる。

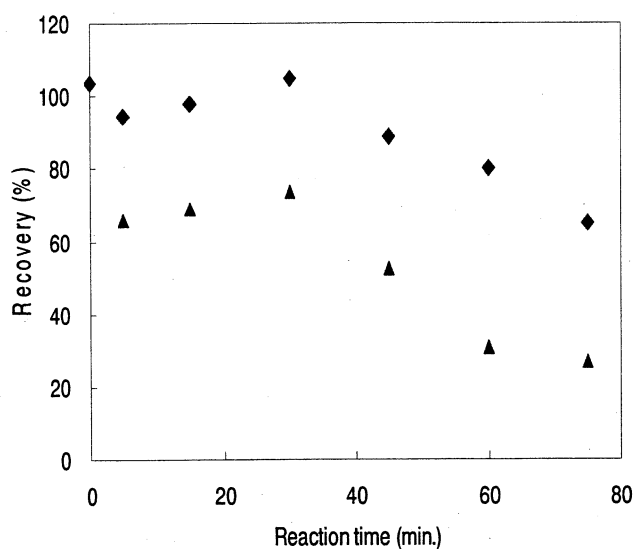


Fig.1 Effect of reaction time on acetone precipitate and residue after extraction of water.

◆ acetone precipitate ▲ residue after extraction

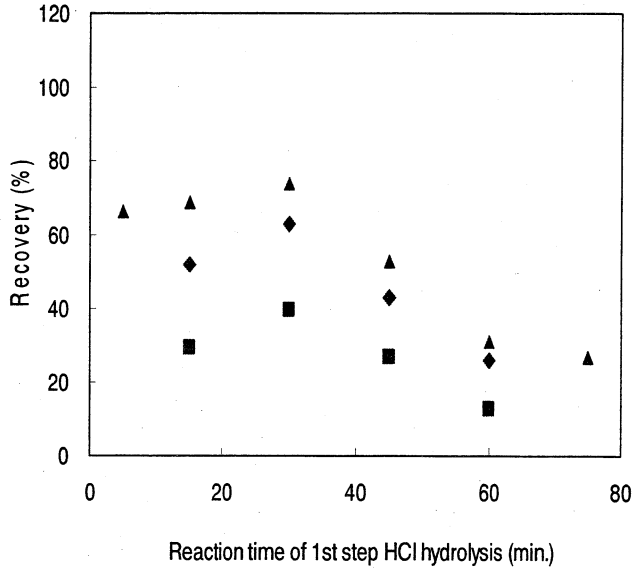


Fig.2 Effect of first hydrolysis time on second hydrolysis.

▲ H2O Extract (1st step) ◆ 2nd Hydrolysis
 ■ H2O Extract (2nd step)

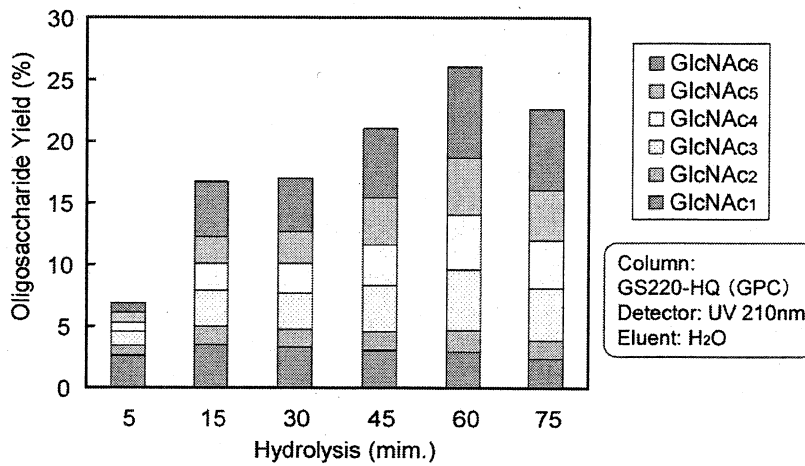


Fig. 3 Oligosaccharides obtained in the 1st step hydrolysis

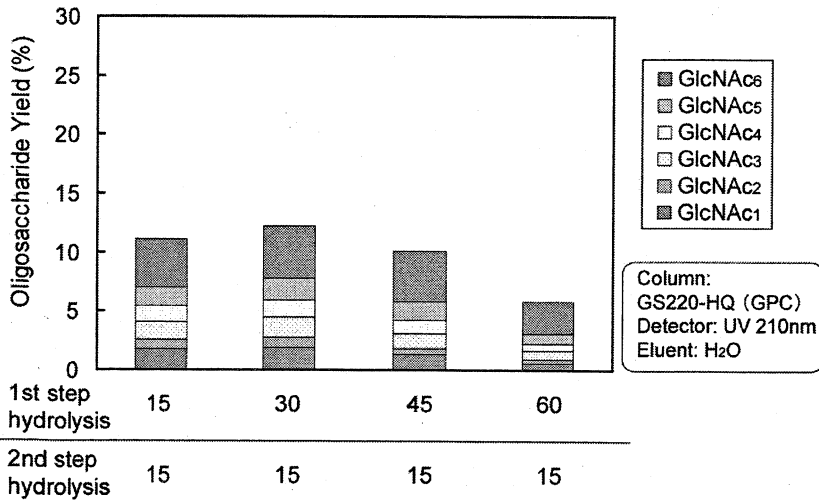


Fig.4 Oligosaccharides obtained in the 2nd step hydrolysis

第二段階加水分解：40℃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℃で 15 分加水分解し、再びオリゴ糖を水抽出した。図 2 に示したように、第一段階での加水分解と同様の重量減が見られた。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。

水抽出分の分析：得られた水抽出分を GS-220HQ カラムを使って分析を行った。RI、UV いずれの検出器を用いても同様のクロマトグラムが得られた。UV 検出器の方が感度も高く、ベースライン

の乱れが少ないため、オリゴ糖の定量計算には UV 検出器における面積を用いた。

図 3 は第一段階加水分解のオリゴ糖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。加水分解の進行に伴って、4~6 量体の生成量が多くなっている事がわかる。

図 4 に第二段階加水分解のオリゴ糖分析結果について示した。第一段階加水分解を行った試料を再度、加水分解することで、オリゴ糖を抽出できた。第二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、2 段階加水分解で得られた糖の 50% 以上を占めた。

結論：キチンを塩酸で加水分解後、アセトンに沈殿させ、その沈殿物を水で処理することでオリゴ糖を抽出する方法を確立した。以後、酵素を用いる加水分解について、引き続き研究を進める予定である。

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

マテリアル科学科 ○橋本 和彦
マテリアル科学科 大川 春樹

要旨 六単糖、五単糖、および四単糖に対応する糖酸、グルカル酸、キシラル酸、および酒石酸単位を側鎖にもつスチレンを設計合成し、これとアクリルアミドとのラジカル共重合により、3種の水溶性高分子 (**1**, **2**, **3**) を合成した。得られた高分子はいずれも、酵素β-グルクロニダーゼの活性を阻害することを分光学的に明らかにし、その阻害機構を考察した。

1. はじめに

高分子化学が発展するにつれて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、地球にやさしい新規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ン酸や糖酸に注目した。まず、これらのラクトンジオールとアミノ酸の一種であるリジン由来のジイソシアナートとから、容易に新規ポリウレタンが生成することを見出した。得られたポリウレタンは、中性のリン酸緩衝溶液中でも容易に元の糖酸、ジアミン(アミノ酸)および二酸化炭素に分解した。用いる糖誘導体の種類により分解速度を制御できるので、研究を続行している¹⁾。一方、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にも注目した。すなわち、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が、小腸にはこれを分解するβ-グルクロニダーゼが存在し、遊離した異物は腸管から再吸収されて肝臓に戻る。それ故、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D-グルカル酸誘導体を効率よく小腸に送り込むことができれば、生体異物の排出を促進できると考えられる。そこでD-グルカル酸部位を側鎖にもつ新規高分子 (**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²⁾。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**) を合成し、それらの酵素阻害機能を比較検討した³⁾。

2. 実験

まず、D-キシロース、D-およびL-酒石酸から、それぞれ2,3,4-トリ-O-アセチルキシラル酸無水物および2,3-ジ-O-アセチル酒石酸無水物を合成した。それらへのp-ビニルベンジルアミンの開環付加を経て対応するスチレン誘導体を合成した。こ

Naturally Occurring Polysaccharides and Their Composites for Biodegradable and Biomedical Materials

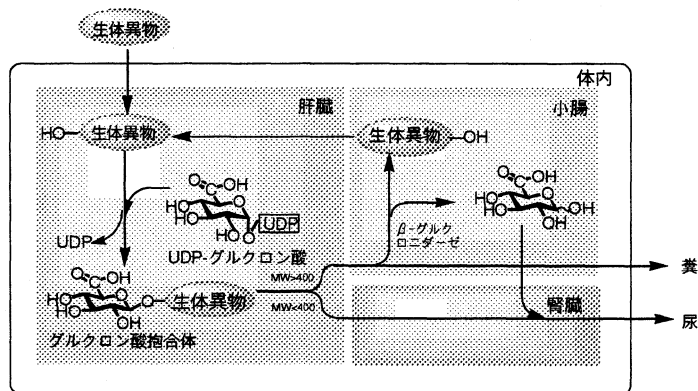
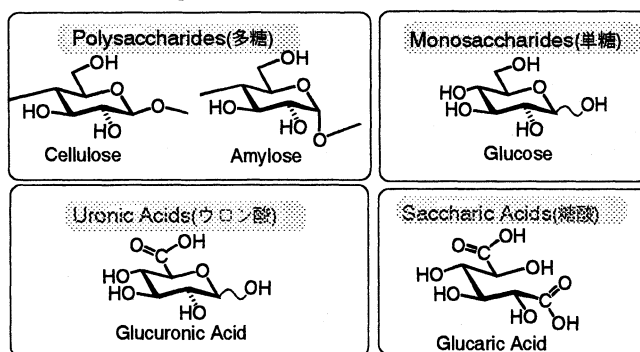
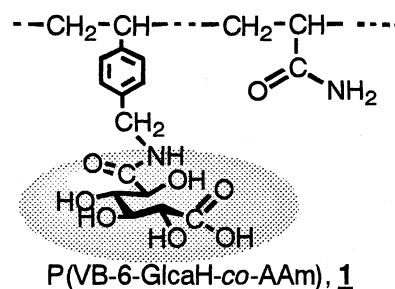
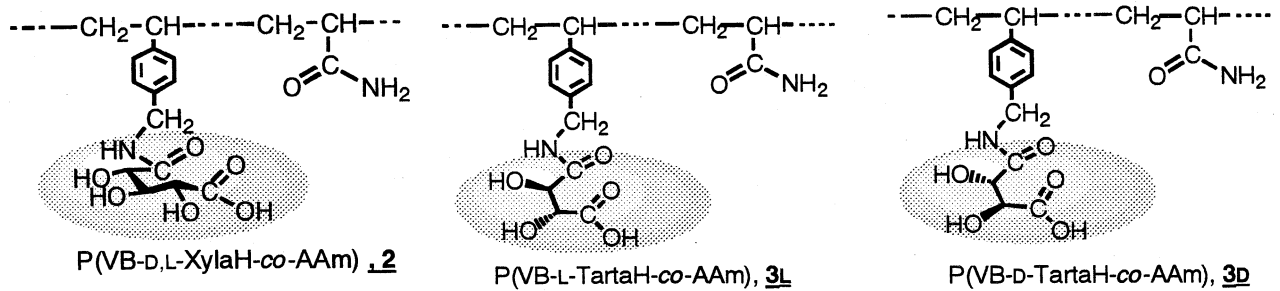


Fig.1 Metabolic Pathway & Enterohepatic Circulation of Xenobiotics





れらとアクリルアミドとのラジカル共重合をDMF中60°Cで行い、キシラル酸および酒石酸部位を側鎖にもつ高分子 (**2**, **3**) を得た。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。合成した高分子を添加した場合の分解速度の低下を、高分子無添加の場合の分解速度を基準として評価し、阻害率を算出した。また高分子阻害剤量、酵素量を一定とし、基質濃度を変化させ、Lineweaver-Burk プロットも試みた。

3. 結果および考察

合成したキシラル酸および酒石酸のそれぞれを側鎖にもつ高分子 (**2**, **3**) の構造解析および共重合体組成は主として $^1\text{H-NMR}$ 解析により行った。合成した高分子 **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。しかし、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** の糖酸部位であるキシラル酸、酒石酸よりも、基質である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フォメーションをとり得るためと思われる。

次に、高分子阻害剤の濃度の阻害率に及ぼす影響を調べたところ、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。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。

高分子阻害剤と酵素 β -グルクロニダーゼの相互作用を Lineweaver-Burk プロットを用いて調べた結果、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** では拮抗阻害よりもむしろ非拮抗阻害型作用を有していることを示す結果を得た。

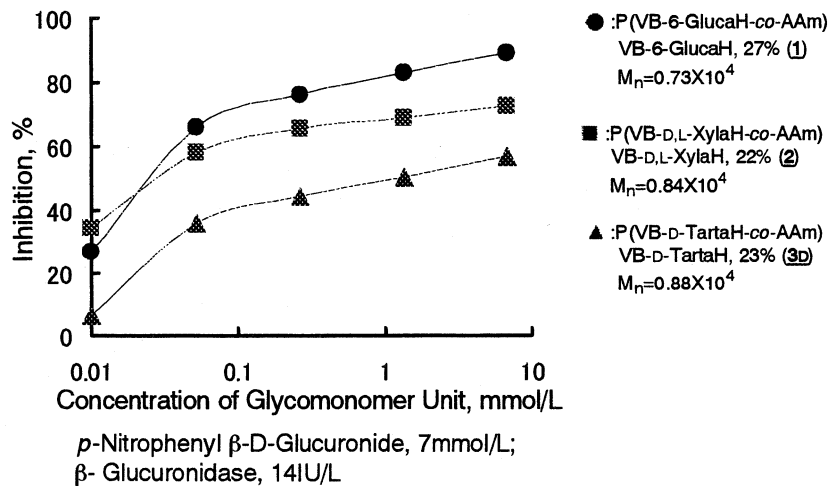


Fig. 2 Inhibition on β -Glucuronidase Activity by Copolymers Containing Different Glycomonomer Units at 37°C

文献 1. a) *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*: **33**, 1495 (1995). b) *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*: **40**, 4158 (2002). c) *Polym. J.*, **37**, 384 (2005) 他。 2. a) *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*: **37**, 303 (1999) 他。 3. a) *Preprints of Eighth SPSJ International Polymer Conference (IPC2005)*, 316 (Jul., 26-29, 2005). b) 第54回高分子討論会, 高分子学会予稿集, **54**(2), 4893-4894 (2005).

【課題 II】 ナノ薄膜

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
Organic Thin-Film Deposition Method using Supercritical Fluids and
Its Application to Light Emitting Electronic Devices

工学院大学 工学部 電気システム工学科 坂本 哲夫
東京大学 環境安全研究センター・生産技術研究所 尾張 真則

有機電子素子を作製する新しい方法を開発する。超臨界流体という特殊な流体に、材料の有機物を溶解し、これを減圧若しくは急速膨張させて基板上に薄膜として堆積させる。本方法では超臨界流体の物性を圧力・温度で自由に制御できるため、有機素子に必要な種々の有機物を扱うことができる点が特徴的である。また、室温付近で作製できるというメリットもある。素子の作製方法の開発と素子表面の解析を通じて新しい製造プロセスを構築する。

1. はじめに

有機薄膜の作成は、発光 (EL) 素子・トランジスタ・太陽電池など今後著しい発展が期待される分野の基礎である。有機薄膜の作成方法には蒸着法と塗布法が利用されているが、それぞれ、適用できる有機物質に大幅な制限がある。また、とくに蒸着法の場合は装置が大型でエネルギー消費量も多い。塗布法の場合はインクジェットプリンターと同様に印刷によってパターンを作ることができ、将来有望であるが、やはり溶解できる材料に制限がある。本研究ではどちらかとい

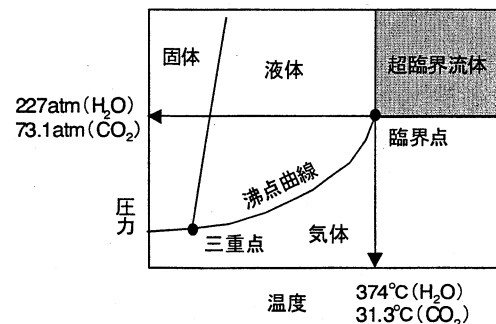


図1: 物質の状態図 (CO₂を用いる)

えば塗布法に類似するが、溶媒として超臨界流体を用いる点が特徴的である。超臨界流体は図1に示すように高圧の流体であり、気体と液体の両方の性質をもつ。そのため、気体のように拡散する一方、液体のように物質を溶かす性質がある。超臨界流体(CO₂)を用い、材料(有機および有機金属)を一度溶解させ、減圧または急速膨張により析出させることにより、有機膜を形成する。超臨界流体への材料の溶解度、および析出した膜の表面・基板との界面の構造を評価・最適化することを目的とする。

2. 研究計画

H17年度: 有機物を超臨界流体へ溶解させる実験を行う。とくに、溶解状態を解析するための飛行時間型質量分析計(TOF-MS)を立ち上げる。TOF-MSについては超臨界流体導入部を自作する。

H18年度: 成膜について検討する。超臨界流体を僅かに減圧し、溶解度を下げて析出させる方法および極細ノズルから高圧噴射させ、基板の上に吹き付ける急速膨張法を検討する。

H19年度: 膜質の評価を行う。表面の平坦性、下地との密着性などを電子顕微鏡、二次イオン質量分析法を用いる。

以降: 多層膜を形成させる。成膜プロセスでは順次材料を切り替えて堆積させることで対応する。また、有機金属を材料とした成膜を試み、有機物・無機物(金属)が混在した実在デバイスに対応できる方法へと発展させる。

3. 進捗状況

有機材料の超臨界 CO₂ への溶解度はもっとも基礎的データとなるが、現状では溶解度は一部の物質についてのみ知られている程度である。また、これまで得られている溶解度は平衡状態におけるものであり、過飽和状態やダイナミックな変化に関する知見は殆どない。そこで、本研究では有機物を溶解した超臨界 CO₂ を直接、質量分析装置に導入し、その場でリアルタイムに溶解状態を把握することを目指している。そのため、プロジェクト設備として飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) を導入した。

但し、通常の TOF-MS は例えばガスクロマトグラフのような数気圧程度のガス導入しか前提としていないため、本研究のように 73 気圧以上の超臨界 CO₂ を直接導入できない。そこで、高圧と真空を結ぶインターフェイスについては独自に開発することとした。具体的には、流路に内径 5 ミクロンまたは 30 ミクロンの溶融シリカキャピラリーを用い、超臨界 CO₂ と真空の圧力差を保持する。図 3 に、装置ベース真空度、および CO₂ を約 60 気圧で導入したときの質量スペクトルを示す。CO₂ 導入時も装置真空は 1 桁程度の低下に留まり、導入ガス成分が正常に検出できることを確認した。現在は、より高圧に耐えうるように、キャピラリー先端を先細加工する工夫を行っている。

一方、成膜方法については 2 種類の方法を試行している。超臨界流体の圧力または温度を僅かに下げ、溶解度を意図的に下げる析出方法では、析出速度の制御が可能であり、条件によっては図 4 (左図) のように結晶粒として成長していくことがわかった。また、キャピラリーノズルから超臨界流体を噴出させる急速膨張法では、数ミクロン以下の比較的粒度の揃った微粒子が基板の上に堆積した (図 4 右)。現在、これら二つの方法について実験条件と析出形態の関連性を系統的に調査している段階である。

4. 今年度の予定

超臨界流体装置と TOF-MS を結ぶインターフェイスを完成させ、溶解中の有機材料を直接検出することを目指す。これにより、最適な溶解条件・析出条件を把握し、薄膜・微粒子・結晶など本方法で作製し得る有機材料の析出形態を選択できるようにする。

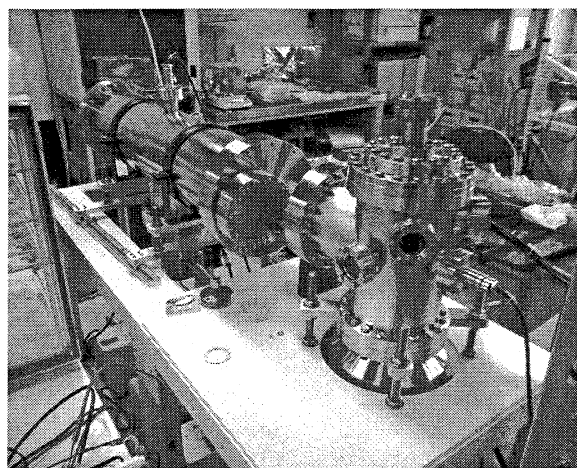


図 2: 電子衝撃イオン化飛行時間型質量分析装置 (EI-TOF-MS)

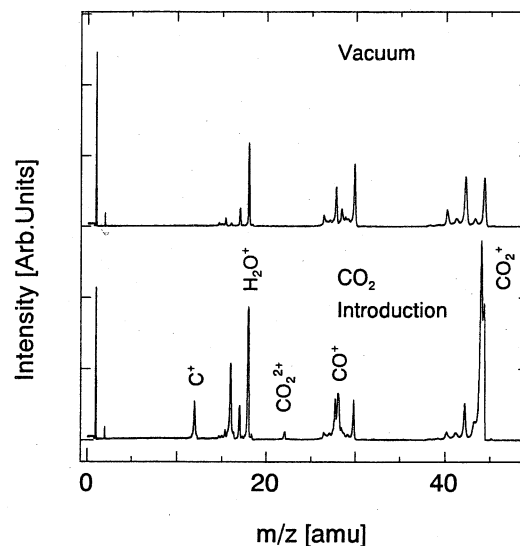


図 3: 真空および CO₂ 導入時の質量スペクトル

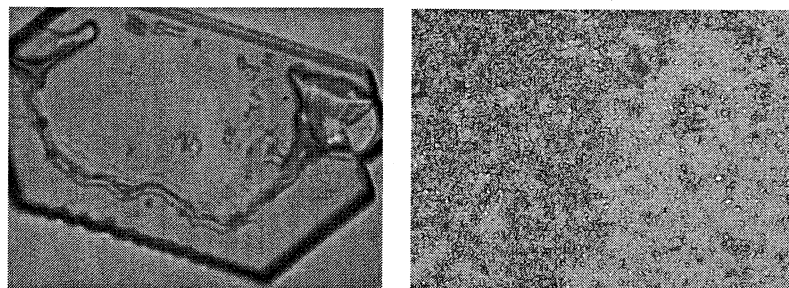


図 4: 減圧析出法によるアントラセンの結晶粒子 (左)、急速膨張法による微粒子 (右)。視野は約 1 ミリ。

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 on Biodegradable Resins Through Forming Thin Films by Ion Beam Mixing Method

マテリアル科学科 矢ヶ崎隆義

Abstract 環境低負荷型材料の創製を目的に、生分解性樹脂表面への気相凝縮制御法による各種薄膜付与を試み、各種機能を有する Ti、Cu 薄膜付与材料の創製条件等を明らかにしてきた。これらより得られた結果を基に、現在、生体内適用材料等としての可能性を有する機能性材料を実現するために、金属薄膜に代わる DLC (Diamond Like Carbon) 薄膜付与材料の創製を試み、薄膜付与条件の精査および得られた同材料の評価等を試みている。

1. 緒言

電気・電子部材料および医療・福祉支援材料等への適用を目的とした環境低負荷型機能性材料の実現のために、生分解性樹脂材料の表面への気相凝縮制御法を用いた各種薄膜の付与に関わる研究を遂行している。その第1段階として、既に、電気・電子部材料に適用する基板を想定した生分解性樹脂表面に、イオンビームミキシング法による Ti、Cu 薄膜付与を試み、耐熱性の低い生分解性樹脂であってもその表面に安定且つ各種機能を有する Ti、Cu 薄膜を付与することが出来ること、およびその創製条件等の詳細を明らかにしてきた。現在、これらより得られた結果を基に、さらに薄膜部分の環境負荷低減をも考慮し且つ医療支援材料として生体内材料としての適用をも可能とするために、金属に替えた DLC (Diamond Like Carbon) を薄膜とする薄膜付与材料の創製に着手、DLC 薄膜付与材料の創製条件の精査および得られた DLC 薄膜付与材料の評価等を試みている。

2. 供試材料及び実験方法

2.1 供試材料

供試材料には、電気・電子部材料および医療支援用材料に適用する環境低負荷型樹脂基板を想定して、加水分解および微生物により分解が励起され得る環境中で炭酸ガスと水とに分解され得る生分解性樹脂を用いることとした。特に本研究では、将来に向け汎用性の可能性が最も高いとされている化学合成法によるポリ乳酸 (PLA) 系樹脂より LACEA (三井化学株) を選択した。他方、耐熱性が低い生分解性樹脂に対し耐熱性の異なる比較対象材料として、既に実用材料として実績のあるスーパーエンジニアリングプラスチックとしてのポリエーテルイミド (PEI) 樹脂である ULTEM (GE プラスチック株) と変性ポリフェニルエーテル (PPE) 樹脂である NORYL (GE プラスチック株) とを用いることにした。前者は高い耐熱性および透磁性等を有することから、電子・電気用部材料や医療器具材料等に適用されている材料である。一方、後者は自動車・電気電子部材料として適用されており、高い耐熱性に加え医療支援材料として多用されている塩化ビニル (PVC) 樹脂の代替材料としての可能性をも有する材料である。

本研究では、これら PLA、PEI および PPE 樹脂基板の各表面に、気相凝縮制御法を用いて DLC で構成された薄膜の付与を試みることにした。因みに DLC とは Diamond-Like-Carbon の略称であり、その薄膜を構成する化学結合の 90%以上が sp^3 混成軌道で構成されることから、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 結合を主体とするアモルファスな硬質炭素型薄膜となる。すなわち、この DLC 薄膜は長距離秩序を有さず非晶質ではあるが三次元的な結合を含有していることに起因して、高硬度による優れた耐摩耗性と低い摩擦係数を特徴とするダイヤモンドと似た性質を有することになる。一方、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 結合に対してグラファイト構造に対応する sp^2 結合の存在割合を増加させるなど調整することにより、薄膜の物性を制御することが可能となるはずである。さらに製膜手法により、水素を殆ど含まない無定形炭素薄膜 (a-C) から水素化された無定形炭素薄膜 (a-C:H) とが生成出来ることも併せ、薄膜の諸物性を連続的且つ多様に変化させ得ることが可能になるものとも考えられる。

したがって本研究では、DLC 薄膜に占めるダイヤモンド構造/グラファイト構造の割合および水素含有量とを積極的に変化させることを通して、薄膜が有する性質を変化させることにより新しい物性等を有する薄膜付与材料の実現について検討することとした。

2.2 実験方法

電気・電子部材料および医療支援材料として適用する基板を想定した生分解性樹脂の表面への DLC 薄膜の付与には、主としてイオンビームミキシング装置を用いることとした。本研究では、

- (1) イオンビームミキシング装置を用いたイオンビーム照射下で、炭化水素ガスを導入することにより DLC 混合層を形成した後基板表面に DLC 薄膜を堆積させる方法
- (2) イオンビームミキシング装置を用いて、イオンビーム照射効果により、樹脂基板の表面部自体を炭化して炭化膜を生成させる方法

の2通りの製膜方法を主として用いることとした。因みに、イオンビームミキシング装置内でのイオンビームの照射作用については、金属およびセラミックス材料に対して概ね1 eV から数百 eV のエネルギー領域で薄膜形成が、数 keV から数十 keV のエネルギー領域でスパッタリングが、5 keV から数 MeV のエネルギー領域でイオン注入が可能となるとされている。したがって、生分解性樹脂上に DLC 薄膜を形成させるためには、最適なイオン照射エネルギーを決定する必要がある。

前者は、生分解性樹脂等の基板の上に DLC 薄膜を形成し且つ不活性ガス元素をイオン注入することから、薄膜の結晶性や基板との密着性を制御出来る方法である。また、樹脂基板の構成元素と注入イオンとが相互に侵入・拡散しあったミキシング層が形成されるために、生分解性樹脂/DLC 薄膜の界面がなく互いに濃度傾斜化することから薄膜と基板との接着性が向上することが期待される。また、このミキシング層の形成後は、蒸着速度、イオンエネルギーおよび照射量等を制御することにより DLC 薄膜をミキシング層の上に堆積することが出来ることになる。

後者は、イオンビームの照射効果を用いて基板とする生分解性樹脂等の表面部自体を照射エネルギーにより直接炭化する方法である。イオンビームのエネルギーは印加電圧を変化させることにより容易に調整することが可能であり、その範囲は数 eV から数 MeV である。現在、樹脂の自体炭化に適するエネルギー領域を求めている。

尚、生分解樹脂等を基板とする薄膜付与操作では、イオンビーム照射による樹脂の熱変性が問題になる。そこで先の生分解性樹脂表面への金属薄膜付与の実験結果より、イオンビーム照射に際して

- (1) 照射するイオンエネルギーの加速電圧を出来る限り下げる
- (2) 供試材料（樹脂基板）を保持するホルダーを水冷する

などの処置に効果のあることを確認していることから薄膜形成時にこれを施すこととした。

さらに、薄膜の創製に用いる装置の違いが異なる水素含有量をもたし、これが物性等に影響を及ぼすか否かを確認するため等のために、RF スパッタリング装置による DLC 薄膜の形成をも検討している。

2.3 評価方法

基板とする各種樹脂の表面上に形成した DLC 薄膜の微細構造の観察および機能性を評価するために、次の装置を用いている。イオンビーム照射による樹脂の劣化の同定には FT-IR（フーリエ変換型赤外線吸収分析装置）を、薄膜の微細構造等の観察と薄膜形成の有無の確認には FE-SEM（電解放出型走査型電子顕微鏡）と STM（原子間引力測定装置）とを、薄膜の組成の分析には RSA（ラマン分光分析装置）を、薄膜表面部の深さ方向の元素組成分布の測定には ESCA（X 線電子分光分析装置）を、薄膜の結晶構造の解析には XRD（X 線回折装置）を、薄膜の電気抵抗（表面抵抗率、体積抵抗率）の測定には抵抗計および極超絶縁計を、薄膜の密着性の評価はスクラッチ試験装置を用いて実施、これらを実験した。尚、薄膜付与材料の防磁（消磁）性の評価については、現在その測定方法を検討している。

3. 現在の進展状況

現在、(1) イオンビームミキシング装置を用いたイオンビーム照射下で、炭化水素ガスを導入することにより DLC 混合膜を形成した後同混合膜上に DLC 薄膜を堆積させる方法、(2) 同装置を用いてイオンビーム照射効果により、樹脂基板表面部の樹脂自体を炭化して炭化膜を生成させる方法、の2通りの方法を用いて DLC 薄膜の形成を試みるなど、薄膜形成条件の精査を実施する準備実験を展開している。また、併せ、RF スパッタリング装置を用いた DLC 薄膜の創製実験を実施している。

4. 今後の展開

上述の成膜法を用いて、3種の樹脂基板の表面に条件を変化させながらそれぞれナノオーダーの DLC 膜付与を試み、製膜条件を精査することを試みる。併せ、創製した薄膜付与材料に対して各種分析法を用いて機能性の確認を行い、最終的に DLC 薄膜の結晶構造 (sp^2 、 sp^3) の相対量および H 含有量の変化による機能の変化を精査すること等を通して成膜条件の確定を目指す。また、DLC 薄膜を付与した生分解性樹脂については、系統的な機能性の評価を実施する。

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

電気システム工学科 鷹野一朗
理化学研究所 佐々木道子

材料の表面形状をナノレベルで制御すると、同じ成分からなる材料でもその表面の特性が変化する。例えば、水をはじく植物の葉の表面は微細な凹凸形状からできている。このように形状を変えることで、撥水という優れた性質を得ることができる。本課題では、イオンビームを材料の表面に照射することで、表面の形状をナノレベルで変化させ、撥水性や親水性、表面に付与する薄膜の密着性を制御し、材料表面の機能化を目的とする。

1. はじめに

イオンビームを材料の表面に照射するとスパッタリング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っき膜等）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。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、一様なエネルギーを持つイオンビームを利用することに意義があり、既存のイオン照射装置と AFM 等の表面観察装置を用いてナノレベルでの表面モルフォロジー制御を行う。

イオン注入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。この技術は核物理学加速装置を使った初期の実験で、エネルギーをもったイオンが多種類の材料表面特性を変える力のあることが確認されたことから始まっている。半導体へのドーピングの場合、注入量は通常 0.0001at% 程度であるが、表面改質を目的として金属へイオン注入を行う場合、半導体と同程度の注入量では顕著な物性的変化を起こさない場合が多い。ところが、高輝度のイオン源が開発されてくると、金属材料の特性を変えうるに十分なイオン照射量を得ることができるようになり、金属をターゲットとした多くの研究が行われるようになった。1970 年代初頭には、イオン注入技術を金属表面あるいは表層の改質に応用しようという試みが英国 Harwell 原子力研究所などを中心に行われた¹⁾。これによって、イオン照射によるスパッタも顕著な効果が得られるようになり、イオンビームスパッタリングやミリング装置などの開発につながった。

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。一方、イオンを照射するターゲットの材質に注目すると、初期の半導体そして金属から、近年では炭素系材料や高分子材料へと応用範囲が広がっている²⁾。

2. イオン照射装置

一般に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区別され、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なイオン源が開発されている³⁾。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ある。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。

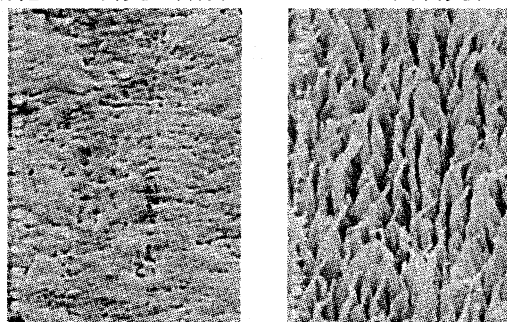
本研究では、直進型のマルチアパーチャータイプの電極を持つ大電流イオン照射装置と質量分離器を備えた

マルチプロセスコーティング装置を用いる。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 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ が照射可能である。マルチプロセスコーティング装置ではイオンエネルギー500eV から 30keV まで、電流密度は最大 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ が照射可能である。イオンとして不活性ガスを用いる場合には大きな違いは無いが、窒素や酸素イオンを用いる際にはイオン種が問題となるため質量分離を行えるマルチプロセスコーティング装置を用いる。

3. 表面モルフォロジーの制御

高分子材料へのイオン照射についての研究報告は金属に比べると少ないが、基材となる高分子材料の開発によってさらに広がりを見せる可能性がある。高分子材料において、金属をターゲットとした場合と大きく異なる点は、炭素を主骨格とした共有結合から成る構造であることから密度が低く、総じて耐熱性が低いことや絶縁性であることなどである。高分子材料のうち耐熱性が比較的高いテフロン(PTFE)を対象としたイオン照射の研究が多く、井上ら⁵⁾が報告しているように、テフロンに様々なエネルギーや電流でアルゴンイオンを照射した場合、図1のようにその表面形態は大きく変化し、テフロン[®]の撥水性に強く影響する。さらに、鈴木らは生体への使用が認可されたテフロンである 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⁶⁾。ヘリウムやネオンイオンを様々な条件で照射した結果、エネルギー150keV のネオンイオンを電流 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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、さらなる実用化への研究が期待されている。同研究者はこの他にも人工血管などへのイオン照射も試みており、照射層のアモルファスカーボン化も細胞接着機構を担っていると報告している。

以上のように高分子材料へのイオン照射は、表面層の形態変化へ強い影響を与える。イオンビームを生体材料に用いた研究は窒素を用いた人工関節などの耐摩耗性の改善⁸⁾が最初といわれており、生体材料に関しては生体と無関係な元素を加えることは極力避けるべきである。そのため、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でき、安全性の面から考えれば不活性ガスやカルシウムイオンなどを使った生体材料への応用は有効な手法であるといえよう。



未照射

アルゴンイオン照射

図1 PTFE へのイオンビーム照射⁵⁾

4. おわりに

表面モルフォロジーの制御を目的としたイオン照射ではイオン種、イオンエネルギーなどが重要なパラメーターとなっている。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ことが多い。一方、材料の種類が異なれば最適なイオン照射電圧及び照射電流量も異なり、一意的に最適値を決めることはできないため、表面の形状が直接的に作用する親水性や撥水性、さらにはめっき等による金属コーティングによる密着性については実験的に調査するしかないと考えられる。特に密着性についての表面モルフォロジーの制御はプラスチック類のみならず、アルミニウムやマグネシウムと言った材料を扱うめっき産業界において重要な課題であり、最適なめっきを施すために前処理が様々な手法で試みられている。本研究はドライプロセスとウェットプロセスを組み合わせた新プロセスを提案するものであり、広く産業界に寄与できるものとする。

参考文献

- 1) S.T.Picraux, E.P.EerNisse, and F.L.Vook, Applications of ion beams to Metals (Plenum Press, New York, 1973)
- 2) J.F.Ziegler, New Use of Ion Accelerators (Plenum Press, New York, 1975)
- 3) 鷹野一朗, 表面技術, 52, 12, p9(2001)
- 4) 石川順三; イオン源工学, アイオニクス, p397(1987)
- 5) 井上陽一, 吉村保廣, 池田由紀子, 河野顕臣, 表面技術, 51, 512(2000)
- 6) 鈴木嘉昭, 村上 泰, 中尾愛子, 岩木正哉, 貝原 真, 神尾正巳, IONICS, 25, 47(1999)
- 7) 鈴木嘉昭, 岩木正哉, 貝原 真, 谷 論, 大橋元一郎, 神尾正巳, IONICS, 27, 3(1999)

ポ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

工学部応用化学科 阿相英孝, 小野幸子

Abstract: Titanium disk arrays with a close-packed configuration having an ordered periodicity were fabricated by the anodization of a titanium substrate through colloidal crystals used as a mask. The colloidal crystals were directly prepared by the self-assembly of polystyrene particles on a titanium substrate. The transfer of a two-dimensional hexagonal array of colloidal crystals to the titanium substrate could be achieved by the selective anodization of the exposed titanium surfaces, which were located in voids among adjacent particles.

1. はじめに

半導体あるいは金属基板上に作製したナノ規則構造体はバルク材料にない電子的, 光学的, 磁気的特性を持つため注目を集めている。従来, ナノメートルオーダーで規則構造体を高精度に作製するための手法として, フォトリソグラフィと種々のエッチングを組み合わせたパターン形成が用いられてきたが, 近年では, 電解・無電解めっき法に代表される湿式プロセスやボトムアップテクノロジーの代表的な製造法として期待の高い自己組織化技術などの併用で, トップダウン技術のみでは実現が困難とされるナノ規則構造体を, より簡便に作製する種々の手法が提案されている。特に自己組織化技術をベースとした微細加工技術は, 既存のリソグラフィ法に比べて, パターンの多様性や加工精度には劣るものの, 量産面, コスト面での優れた利便性が評価され, 次世代の材料・デバイス開発を実用化するキープロセスとして期待されている。

2. アノード酸化プロセスを利用したナチュラルリソグラフィ

アノード酸化プロセスは金属表面に耐食性あるいは装飾性を付与する重要な技術として古くから工業的に利用されてきたが, 近年では電解条件等によりナノメートルオーダーで酸化皮膜の構造・物性を制御できることから, ナノテクノロジーを支える技術の一つとして注目されている。我々はこれまでに, アノード酸化ポラスアルミナの規則的な孔配列やポリスチレン(PS)微粒子の自己集積構造をマスクとし, 水溶液中でのアノード酸化プロセスと化学エッチングを組み合わせることで, Si 基板上におけるナノ/マイクロパターンニング技術を開発してきた。言い換えれば本手法は, アノード酸化によるパターン描画と化学エッチングによる構造転写の二工程からなるリソグラフィと考えることができる。本手法のパターンニング原理を応用することで既存のリソグラフィ技術では形成困難な様々なナノ規則構造体の作製が可能になると期待される。

3. 微粒子の自己組織化構造 (コロイド結晶) —マスク/テンプレート材料への応用—

“コロイド結晶”を利用した応用研究としては, PS ビーズあるいはシリカ微粒子の自己組織化構造, すなわち“人工オパール”をテンプレートとして用いた, 有機材料や無機材料との多種多様なコンポジット化が挙げられる。またコロイド結晶と種々の材料とのコンポジットを形成後, テンプレートとして用いたコロイド結晶を選択的に除去することで得られるインパースオパール構造はフォトニック結晶をはじめとする光学デバイスへの応用が期待されている。我々は, 従来

の研究例とは異なり下地基板の微細加工用のマスクとしてコロイド結晶を利用し、SiあるいはAl、Ti基板などの表面に規則的なナノ/マイクロパターンの形成を検討してきた。

4. コロイド結晶をマスクとした湿式プロセスによるチタン上への構造転写

バルブ金属の一種であるチタンを下地基板として用い、コロイド結晶をマスクとした化学エッチングあるいはアノード酸化プロセスによる構造転写の結果を示す。下地基板として硝酸-ふっ酸混合溶液中で化学研磨し平滑性を付与したチタン板（純度 99.5%）を用いた。前処理後、基板上に直径 $3\mu\text{m}$ のポリスチレン微粒子の懸濁液を展開しマスクとなるコロイド結晶を形成した。その後、下地基板とマスクの接着性を向上させるためポリスチレンのガラス転移点 ($T_g=93^\circ\text{C}$) を考慮し 100°C にて加熱処理を行った。構造転写は、 $5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム水溶液 (60°C) 中の化学エッチングを用いた簡易法に加え、アノード酸化による構造転写についても検討を行った。種々の処理を施した後、マスクとして用いたポリスチレン微粒子をトルエン中で溶解除去し、チタン基板上に得られた規則構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

コロイド結晶をチタン表面に被覆した試料を水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、化学溶解により構造転写を検討した結果を図 1 に示す。チタンは耐食性に優れた金属であるが、高温、高濃度の水酸化ナトリウムには溶解するため、微粒子配列の間隙部に位置する露出したチタン表面のみが化学エッチングされ網目状のテクスチャーを形成した。一方、同様の試料を同条件下の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、電流密度 6Am^{-2} で定電流アノード酸化した結果を図 2 に示す。

SEM 像上部は、マスクとして用いたポリスチレン微粒子の自己組織化構造であり直径 $3\mu\text{m}$ の微粒子が最密充填配列している様子がわかる。SEM 像下部はマスクが除去された部分であり、下地基板であるチタン表面には $3\mu\text{m}$ 周期で規則的な円盤状の突起構造が観察され、その突起構造の周囲には網目状のテクスチャーは観察されなかった。アノード酸化を施した場合、図 1 に示す化学溶解条件とは異なり、電場により促進された電気化学溶解が進行するため、長時間の電解では網目状のテクスチャーは消失し、突起構造を形成したと考えられる。

本手法の利点は使用する微粒子径を変えることで容易に得られるパターンの周期を制御できる点であり、一括して広範囲に微細加工が施せる。また無電解めっきなどを組み合わせることで固体基板の表面修飾が可能であり、異種材料の接した界面において新たな物性の発現も期待できる。本系は古くから利用されてきた材料、実験技術あるいは様々な知見を応用し新たな研究領域を開発した一例であり、パターンニング精度の改善及び異種材料とのコンポジット化など応用研究を展開中である。

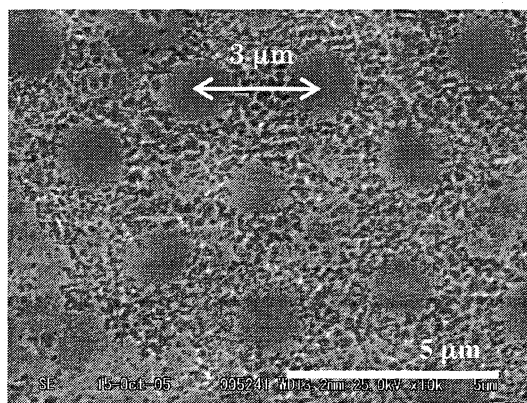


図 1 アルカリエッチング後のチタン表面 SEM 像 (5M NaOH , 60°C , 160min)

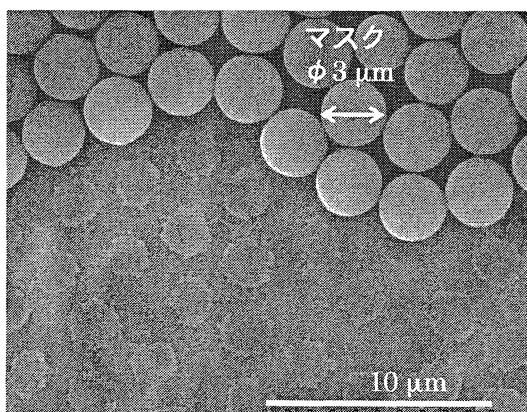


図 2 アノード酸化後のチタン表面 SEM 像 (5M NaOH , 6Am^{-2} , 60°C , 160min)

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

ナノ微粒子固体潤滑剤を用いた軸受け用複合材料 Composite bearing materials with nano-size solid lubricant

機械システム工学科教授	丹羽 直毅
機械システム工学科教授	廣木 富士男
マテリアル科学科教授	塩田 一路
マテリアル科学科講師	桑折 仁
機械システム工学科講師	湯本 敦史
NASIC 客員研究員	山本 剛久 (東京大学大学院助教授)
NASIC 客員研究員	鈴木 敏之
NASIC 客員研究員	大杉 功 (サレジオ高専教授)
NASIC 客員研究員	加藤 雅彦 (サレジオ高専助教授)

要 旨

高温、高真空中で用いる機器用の軸受けを目的として表面処理による対応が試みられているが、高荷重では剥離が懸念されている。本研究では、汎用されている軸受け材料である Babbitt metal、あるいは銅に固体潤滑剤微粒子 (BN, MoS₂) を分散させた剥離の懸念のない新規の複合材料の作製を試みた。得られた複合材料について常温・常圧中での摩擦係数、比摩耗量を測定したところ、摩擦係数については著しい改善が認められた。

目的

近年の技術の進展に伴い、高温、高真空下での機器使用に対する要求が高まっている。従来の軸受けは、潤滑油を用いることにより、その性能を維持している。しかし、高温では潤滑油が分解し、高真空では蒸発・消失するという問題がある。この問題に対し、摺動面となるセラミックスや金属の表面を超音速フリージェット PVD 法による固体潤滑剤で被覆する方法が検討されている。この方法は、軽荷重用の軸受けを作製するには優れた方法である。他方、大荷重の場合には表面に被覆した潤滑剤の剥離などが懸念される。

一方、著者らは繊維状固体潤滑剤を含む複合材料についての検討を行った経緯がある。この複合材料では、軸受け材料の表面のみではなく、内部にも潤滑剤を分散しており、表面が摩耗しても常に摺動面に潤滑剤が供給される。しかし、繊維状にできる固体潤滑剤の種類は限定されるという問題がある。

本研究では、超音速フリージェット PVD 法と並行して、固体潤滑剤として微粒子 (BN, MoS₂) を分散させた剥離の懸念のない新規の複合材料の作製を試み、その摺動特性を検討することを目的とした。

実験方法

固体潤滑剤としては MoS₂、BN を用いた。それぞれの特性を Table 1 に示す。

Table 1 Properties of Lubricants

Lubricant	Crystal	Density (g/cm ³)	Friction Coefficient	Melting Point	Max.Tep.	
	Structure			or Subl.Temp.	in air	in vacuum
MoS ₂	hexagonal	4.8	0.04	>1180 °C	350 °C	1200 °C
BN	hexagonal	2.26	0.05-0.06	3000 °C	900 °C	2000 °C

複合材料の母材としては、軸受け材として汎用されている Babbitt metal (以下、BM と略記) を用いた。

複合材料の製造には、BM の場合は固体潤滑剤粉末に溶解した BM を高圧含浸した。また Cu の場合は固体潤滑剤粉末に無電解被覆で Cu を被覆し、それを高温加圧で塊状に成形した。また、比較のため、固体潤滑剤を含まない BM, Cu および Cu に Sn を拡散させた青銅を用いた。試験片表面は #3000 まで研磨した。

摩擦特性の測定には、ball-on-disc 型の試験機を用いた。ボールの材質は SUJ-2 で、ボール直径は 5 mm のものを用いた。摺動直径は約 10 mm、摺動速度は約 26 mm/s、荷重 0.3 N の条件で静摩擦係数、動摩擦係

数を求め、また、摩耗痕幅から摩耗体積を求め、摩擦荷重および摩擦距離から比摩耗量を求めた。摩擦試験は、常温、大気中、無潤滑油で行った。

結果と考察

BNを分散させたBMの断面をFig.1に示す。外周はCu製の坩堝である。坩堝内の明るい部分はBMで、暗灰色の部分は複合材料である。この結果に見られるように、BN潤滑剤はBMの含浸とともに圧縮され、また、溶湯はBNの間隙に十分含浸され、空隙は認められない。複合材料のBNの体積含有率は約30%である。得られた複合材料の強度は著しく小さかった。破断面の観察から、強度の小さい潤滑剤が複合材料内で連続しており、それに沿って亀裂が容易に伝播するゆえと考えられる。この改良には、潤滑剤の体積含有率を小さくすることが望まれるが、高圧含浸法では実施が困難である。

Fig.2はMoS₂を分散させたCu複合材料の断面である。複合材料中の針状の灰色部分はMoS₂であり、その体積含有率は約15%である。MoS₂はわずかに絡み合っている部分(左上○内)が認められるが、大部分は分散しており、針状結晶の方位は無配向である。外形と重量から求めた見かけ密度は約90%であるが、写真にはほとんど空隙が認められない。複合材料の強度は大きい。これは高圧含浸法と異なり、強度の小さい潤滑剤が無電解被覆により強度の高い金属で覆われており、亀裂の伝播が起こらないゆえであると考えられる。また、この方法では、無電解被覆の時間の制御により、潤滑剤の体積含有率の制御も容易と考えられる。

Table 2に摩擦特性をまとめて示す。複合材料の静摩擦係数は、金属のみの場合の1/5程度となり、動摩擦係数は1/3程度となって、大幅な改善が認められた。比摩耗量については前述のように摩耗痕から求めた値であり、大越式試験機などで定義されている方法と異なるので、同列の比較はできない。本実験で用いたball-on-disc型の試験機に合う定義について検討する必要がある。

Table 2 Wear Properties of Metals and Composites (load:0.3 N, sliding speed:approx.26 mm/s)

	Coefficient of Static Friction	Coefficient of Dynamical Friction	Wear rate mm ³ /kgm
Babbitt	0.515	0.225	7.60×10^{-10}
Cu	0.354	0.271	4.12×10^{-11}
Bronze	0.311	0.170	3.18×10^{-10}
BN/BM	0.057	0.0445	3.24×10^{-9}
MoS ₂ /BM	0.089	0.0489	1.03×10^{-9}
MoS ₂ /Cu	0.085	0.0613	3.92×10^{-10}

まとめ

固体潤滑剤を含有した新規なBM、Cu複合材料を、高圧含浸法、無電解被覆・高温加圧法によって作製した。得られた複合材料について常温・常圧中での摩擦係数、比摩耗量を測定したところ、摩擦係数については著しい改善が認められた。

展望

複合材料の作製方法についての見通しを得たので、今後は固体潤滑剤の体積含有率を変えた複合材料を作成し、その影響を検討する。得られた複合材料について、真空中での摩擦特性の測定を行う。また、今回は試験機のボールにSUJ-2を用いたが、摺動特性についてはこの相手材の材質も重要である。この軸受けに適した摺動部の検討を行い、想定される条件を考慮した材質の選択も検討すべきである。

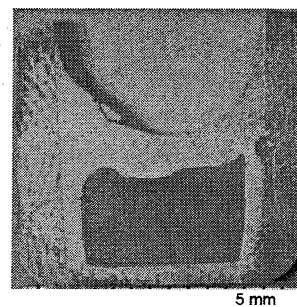


Fig. 1 the cross section of the BN dispersed Babbitt composite in Cu crucible.

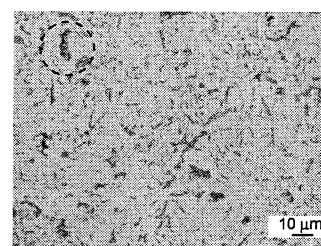


Fig. 2 OM photograph of a MoS₂ dispersed Cu composite.

Development of VIS-responsive Transparent Thin Film Solar Cell

Mitsunobu Sato, Department of Chemistry, Kogakauin Univ.

Hiroki Nagai, Graduate School of Applied Chemistry, Kogakauin Univ.

Chihiro S. Mochizuki, Department of Chemistry, Kogakauin Univ.

Ichiro Takano, Department of Electronic Engineering, Kogakauin Univ.

The formation reaction of the VIS-responsive anatase film was examined by applying a modified sol-gel solution involving a reductive aldehyde, formaldehyde, onto the 2nd layer fabricated by molecular precursor method. The photocatalytic property of VIS-responsive 3-layer thin film was confirmed by the decomposition of a dye in an aqueous solution. It was elucidated that the reductive reagents in the precursor films on the upper layer of the N-substituted anatase is important to enable anatase responsive to VIS light.

1. Introduction

Anatase (TiO₂), a candidate for n-type semiconductor thin film for solar cell, is an important photocatalytic material¹, although it can act as a photocatalyst only under UV irradiation because of its wide band gap. Therefore, the modification of the electronic properties of TiO₂ is being investigated in order to respond anatase to VIS light, by the implantation of transition metal ions², and methods for substituting some oxide ions with nitrogen³, and for substituting Ti sites with carbon⁴ or sulfur⁵.

Molecular precursor method is one of the chemical procedures for thin film fabrication. In order to fabricate the layer-structured thin films, two ethanol solutions involving Ti complex of oxalate (OX) ligand S_A or ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetate (EDTA) ligand S_B were prepared. Two types of 3-layer films 3a and 3b were formed on an ITO-precoated glass, by coating and heat-treating in Ar gas flow the precursor films, by S_A-S_A-S_A for 3a and by S_A-S_B-S_A for 3b, respectively in the order. Overall amount of the heat-treated molecular precursor, energy consumed, and film area and thickness were kept constant. The 1st layer of 100 nm thickness was formed by applying S_A. The 2nd and 3rd layers were 50 nm thicknesses. The 3rd layer of 3a was fabricated as a reference by applying only S_A, although the corresponding layer of 3b was fabricated on the 1st layer by using S_B, and then the 3rd layers were formed by using S_A. It is important that 3b responds to VIS, although 3a can not act as a photocatalyst under VIS. In addition, the absorption edge of 3b does not shift to longer wave region.

Another film 3c was fabricated by using a conventional sol-gel method for the formation of the 3rd layer instead of S_A for 3b, in order to examine the effect of oxalato ligand in the 3rd layer. As a result, it was found that 3c can not work as a photocatalyst under VIS. These results indicate that the interface formed between the 2nd layer, consisting of partially nitrated anatase, and the 3rd layer derived from the precursor complex containing oxalic acid, is essential to enable anatase to respond to VIS. On the assumption that the reductive nature of oxalic acid in the complexes may be related to the formation of the available interfaces, we examined the formation of 3c α by the addition of formaldehyde into the sol-gel solution for 3c. As a result, we could confirm the important role of oxalato ligand for the formation of VIS-responsive multilayered TiO₂ thin films, by the photocatalytic ability evaluated by decomposition of methylene blue in its aqueous solution under VIS-light irradiation.

2. Experimental procedures

Preparation of sol-gel solution containing formaldehyde

The solution S_{c α} and S_c were prepared by applying a modified sol-gel method, with or without formaldehyde aqueous solution to a reacted solution of Ti(O \cdot Pr)₄ with nitric acid in ethanol.

Coating and heat treatment. The spin coating in a double-step mode: first at 500 rpm and next at

2000 rpm, and heat treatment in an Ar gas flow (0.1 L/min) by the application of two coating solutions S_A and S_B was employed to fabricate the 2-layer films. For forming 3rd layer, the 1st layer of 100 nm thickness just on an ITO electrode by applying the solution S_A and the 2nd layer on the layer were always formed by using the solution S_B . The 3rd layer of 3c or 3c α was formed by applying the solutions, Sc or Sc α , respectively. Each layer was formed by heat treating the precursor films for 30 min.

3. Results and discussion

Preparation of precursor solutions The solutions S_A and S_B , whose ligand is EDTA and oxalic acid respectively, were facily prepared. Well-adhered and transparent films devoid of cracks and pinholes were formed by heat-treating the precursor films by applying both solutions. The solution was stable more than 1 week, reproducing the film thickness once its concentration was adjusted.

Absorption spectra of 3c and 3c α films are shown in Fig. 1. The absorption spectrum of 3c α indicates a characteristic absorption band at around 450 nm, though 3c does not show such clear absorption in the visible region. Their photocatalytic activity was examined by the decomposition rate of methylene blue (M. B.) in its aqueous solution (0.01mmol/L)⁵, under VIS light alone (Fig. 2). Only in the case of 3c α , decomposition of M. B. by these films was observed by irradiating VIS light alone. It was found that 3c α can act as a photocatalyst under VIS irradiation, as well as 3b. Formation of the VIS-responsive film is attributable to formaldehyde in the third layer on the N-substituted anatase one, because 3c could not work under the same condition. It was thus elucidated that reductive nature of formaldehyde is significantly related to the formation of the VIS-responsive interface between the second and third layers.

4. Conclusion

These results suggest that during heat treatment, components in the 2nd layer of N-substituted anatase reacted with the oxalate complex or the aldehyde in the upper layer, which produced an interface responsive to VIS. The current methods for alternate layering and heat treatment of precursor films of complexes with and without Ti-N bonds in an Ar gas flow are extremely simple. It was elucidated by this study that oxalic acid and formaldehyde, which are effective reductants, on the N-substituted anatase film formed by heat-treating the molecular precursor involving EDTA under Ar are strongly related to the formation of VIS-responsive interfaces in the multilayered anatase system.

References and notes

- (1) K. Honda, A. Fujishima, *Nature* **238**, 37 (1972).
- (2) (a) M. Anpo, et. al., *Res. Chem. Intermed.* **27**, 459 (2001). (b) M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **77**, 1427 (2004).
(c) J. W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **22**, 115 (2001).
- (3) (a) S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 126 (1986). (b) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).
- (4) H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **32**, 8, 772 (2003)
- (5) T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.* **32**, 4, 330 (2003).

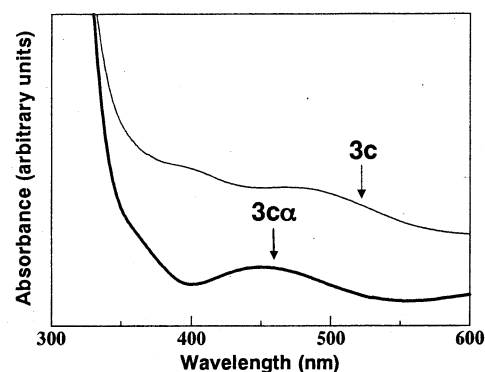


Fig. 1 Absorption spectra of 3-layered films, 3c and 3c α

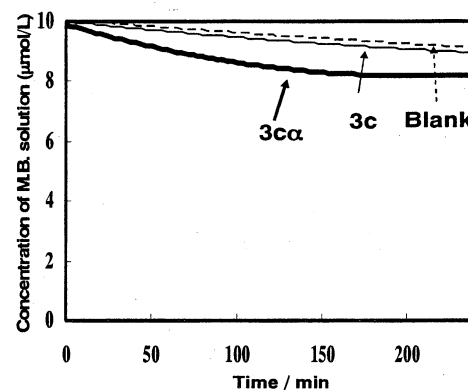


Fig. 2 Decomposition rates of M. B. under VIS light irradiation

【課題 III-A】 ナノ界面

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

機械システム工学科 鈴木健司
機械システム工学科 三浦宏文
機械システム工学科 高信英明

要旨：生物の機能表面の例として、アリの脚表面の付着機能に着目し、その表面構造を規範とした壁面付着ロボットの開発を行った。まず、アリの脚表面の観察により、付着には脚先端から分泌される液体の表面張力が利用されていることを示し、微量の液体を吐出する人工の付着表面をマイクロ加工技術により製作した。次にこの表面を足の先端に用いた数 cm 程度の 6 足歩行ロボットを製作し、垂直な壁面上で歩行動作を行わせることに成功した。

1. 緒言

本研究は、生物の表面の優れた機能を規範として、表面の微細構造をナノ・マイクロ加工技術により製作し、ロボットの表面に応用することを目的とする。特に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、表面の機能が巧みに利用されていると考えられる。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、身近な微小生物であるアリの壁面歩行機能に着目した。アリは、脚の先端から液体（脂質）を分泌し、その表面張力によって壁面に付着していると考えられている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。そこで、アリの足裏の微細構造と、液体を分泌する機構を詳細に調べ、これをマイクロ・ナノ加工技術を用いて人工的に再現することにより付着力を発生する表面を製作し、付着性能の評価を行った。さらにこの表面をマイクロロボットの脚に組み込むことにより、6 足壁面歩行ロボットの製作を行った。

2 アリの付着機構の解明

アリの壁面への付着機構を調べるため、アリを平滑なガラスの鉛直面上で歩行させ、脚の表面を顕微鏡で観察した。その結果、Fig.1 に示すように、付着の際に脚先端から柔軟な「付着パッド」を出し、さらにその表面から液体を分泌している様子が観察された。また、テフロンの上を歩行させたところ、同様に液体を分泌したが足が滑って歩行できなかった。一般に、2 平面間に微量の液体が存在すると、表面張力の作用により「メニスカス力」と呼ばれる力が働き、親水面上では引力、撥水面上では斥力となる。アリは、このメニスカス引力を利用して付着していると考えられる。

3. 付着パッドの製作

アリの付着パッドは、液体を吐出するための穴、種々の面に対して密着する柔軟な表面、および液体を供給するための流路から構成されている。これらの構造を模倣した人工の「付着パッド」を設計・製作した。パッドの材料には、シリコンゴム的一种である PDMS (PolyDimethyl Siloxane) を用い、半導体プロセスにより加工を行った。付着パッドは二層に分けて製作し、1 層目には液体を吐出する多数の穴、2 層目には流路を形成した。それぞれシリコンウェハ上に厚膜レジスト SU8 をパターニングして型をつくり、PDMS を塗布して形状を転写した。最後に 2 枚の PDMS を貼り合わせ、液体を供給するチューブを接続し、液体が流路から穴へと流れるようにした。Fig.2 に、製作した付着パッドの写真を示す。パッドの大きさは 4mm×7mm、液体を出す穴の直径は 0.1mm である。

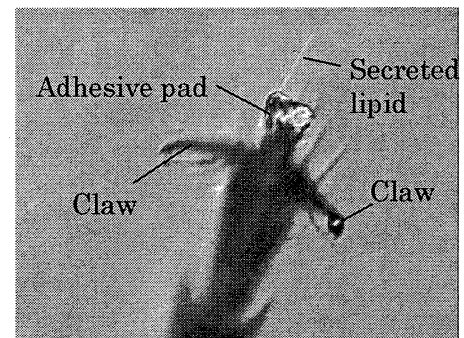


Fig.1 Adhesive pad of ant

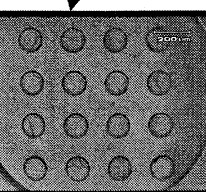
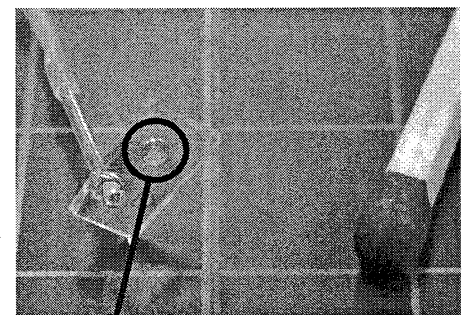


Fig.2 Fabricated adhesive pad

4. 引き剥がし力の測定

製作した付着パッドを石英ガラスの鉛直面に付着させ、引き剥がすために必要な力を測定した。測定には平行板ばねを用い、板ばねの変位をレーザ変位計で計測し、ばね定数を乗じて引き剥がし力を求めた。液体は純水を使用し、付着面全体に液体が広がるように液体を供給して計測を行った。パッドを引き剥がす方法として、Fig.3 に示すようにチューブを下向きに引きA点を支点としてモーメントを与える方法と、チューブを上向きに引きB点を支点としてモーメントを与える方法の2種類を行った。その結果、モーメントの支点がA点の場合には引き剥がし力は408mN、B点の場合には46.2mNとなり、大きな差が生じた。この現象には、表面の接触状態、液体の分布、パッドの変形等が関与していると考えられるが、詳細なメカニズムの解明は今後の課題である。また、穴の数を一定にして直径を大きくすると引き剥がし力が減少した。これは穴によりパッドとガラス面の接触面積が減少したためと考えられる。また液体の種類を表面張力の小さいエタノールに変えると、引き剥がし力は減少した。

5. 壁面付着ロボットの製作

前節で示した付着パッドを足裏に用いて、Fig. 4 に示すような壁面に付着する6足歩行ロボットを製作した。大きさは35mm×25mm×25mm、質量は11gである。脚部の構造をFig.5に示す。脚の先端に付着パッドを取り付け、チューブは足の内側を通して上部から液体を供給できるようにした。脚を駆動するアクチュエータとして形状記憶合金 (Shape Memory Alloy: SMA) を前後に1本ずつ配置し、復元力を得るために中央にはばねを配置した。SMAに電流を流すと、熱により収縮し脚が離れる。電流を切るとSMAが冷却され、ばねの復元力により脚が接地する。このロボットを鉛直面に付着させ、実際のアリの動作と同様に、足を3本ずつ交互に上げる「交互三脚歩行」により歩行実験を行った。接地している脚には、ロボットの自重がFig.3(i)の方向に加わるため、大きな付着力が得られる。一方、脚を離すときには後ろ側のSMAを先に加熱し、かかとから剥がすことによって、Fig.3(ii)の方向にトルクが働き、小さな力で脚を離せるようにした。SMAに与える電流を制御することにより、垂直な壁面上で歩行動作を行うことに成功した。

6. 結言

アリの脚先端の付着機構を規範とし、マイクロ加工技術を利用して付着パッドを製作した。パッドの引き剥がし力を測定し、モーメントの与え方により引き剥がし力が大きく変化すること示した。また、製作した付着パッドを利用して6足の壁面付着ロボットを製作し、垂直の壁面に付着させた状態で、歩行動作を行わせることに成功した。

参考文献

- (1) N. E. Stork, "Experimental Analysis of Adhesion of *Chrysolina Polita* (Chrysomelidae: Coleoptera) on a Variety of Surfaces," *J. exp. Biol.* 88 (1980) pp.91-107.
- (2) G. Walker, A. B. Yule and J. Ratcliffe, "The Adhesive Organ of the Blowfly, *Calliphora Vomitoria*: a functional approach (Diptera: Calliphoridae)," *J. Zoological Society of London, (A)* 205 (1985) pp.297-307.
- (3) 石井象二郎, "昆虫がガラス窓に止まれるわけ," *日本接着協会誌*, 24, 11 (1988) pp.444-450.
- (4) M. Scherge, S.Gorb, *Biological Micro- and Nano- tribology*, Nature's Solutions, Springer (2001).

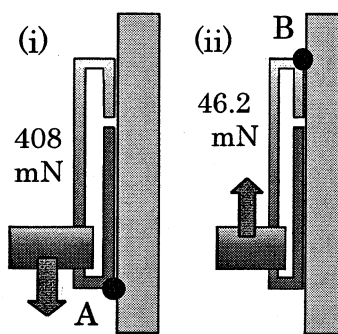


Fig.3 Pull-off force

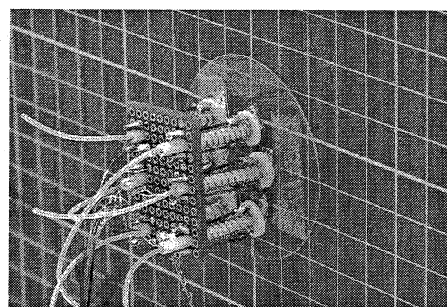


Fig.4 Adhesive robot

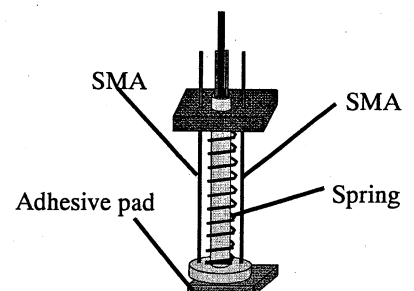


Fig.5 Structure of a leg

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 Interface Nano-Structure

長本英俊・大友順一郎

工学院大学工学部環境化学工学科

Abstract

中温域 (600-800°C) および低温域 (250-300°C) で動作する固体酸化物形燃料電池の開発を目的とし、セリア系酸化物 ((CeO₂)_{1-x}y(ZrO₂)_x(Y₂O₃)_y) と酸素酸塩 (CsH₂PO₄ (CDP)) を用いた電解質材料開発を行い、それらの導電率の評価を行った。セリア系酸化物では、ジルコニア添加による電子伝導性の抑制効果が確認された。CDP については、メソ多孔質シリカ粒子と CDP を複合化させることによりプロトン導電率の上昇が観測された。この特異な現象は、シリカメソ細孔中にナノメートルのオーダーで形成される界面相(CDP の微結晶相もしくはアモルファス相)に由来していると考えられる。

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)) は、高温作動のため高品位の排熱が利用可能であり 80%以上の高い総合効率が期待できる。一方で、高温作動による材料劣化や起動時間に長時間要するなどの欠点を有し、実用化において作動温度の低温化が大きな課題となっている。本研究では、SOFC の電解質・電極材料の候補として、(1) 酸化物イオン (O²⁻) 伝導体であるセリア系酸化物 (作動温度 800-600°Cを想定)、(2) プロトン(H⁺)伝導体である無機酸素酸塩 (作動温度 250-300°Cを想定) の 2つの材料について検討を行ったので報告する。(1)のセリア系酸化物については、イオン導電率が既存のイットリア安定化ジルコニア (YSZ(Y₂O₃ 8~10mol%添加)) より優れているために低温化が期待できる。しかし、セリア系酸化物は燃料極側での還元により電子導電性が現れ、電池性能が低下してしまう点が問題となっている。本研究では、CeO₂-Y₂O₃に ZrO₂を複合化させることによる低酸素分圧下での電子導電性の抑制効果について検討を行った。すなわち、(CeO₂)_{1-x}y(ZrO₂)_x(Y₂O₃)_y 電解質の混合比を変化させ、酸化還元雰囲気での導電率を評価し、中温域 (800-600°C) における SOFC 用電解質として利用可能性について検討した。(2)については、低温域で作動する SOFC の開発に向けて、プロトン伝導性を有する酸素酸塩の一種であるリン酸二水素セシウム (CsH₂PO₄, 以下 CDP と略記する) に着目し、導電率測定を中心に検討を行った。CDP は 230°Cで構造相転移に伴いプロトン導電率が著しく上昇し、超プロトン伝導性を発現する特徴を有する。従って、250-300°Cで動作する低温 SOFC への利用が期待できる。本研究では CDP と多孔質シリカの複合電解質のプロトン伝導特性について検討した。後に詳述するが、メソスケールのシリカ細孔内に充填された CDP は特異的なプロトン伝導の挙動を示す。

2. 実験方法

2-1. 試料作製 (CeO₂)_{1-x}y(ZrO₂)_x(Y₂O₃)_y 電解質: Ce、Y の酢酸塩の水溶液を混合し、共沈法により得られた沈殿物を乾燥した後、ZrO₂を加え湿式で混合した。得られた混合物を 900°C焼成させ、(CeO₂)_{1-x}y(ZrO₂)_x(Y₂O₃)_y の試料粉体を得た。その後 1100°C、1300°C、1450°Cの各々の温度で焼成を行った。CDP/SiO₂ 電解質: CDP 水溶液中に多孔質シリカ粉末を減圧下で添加した後に乾燥させる方法 (蒸

発乾固法) で作製した。使用した多孔質シリカ粉末の平均細孔径は 16 nm である。

2-2. 導電率測定

$(\text{CeO}_2)_{1-x-y}(\text{ZrO}_2)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ 試料粉末をブロック状に圧縮成型後、1450°C で焼結後 Pt 線を固定し、1050°C、2 時間両面加熱したものを測定用のペレットとした。直流四端子法にて抵抗値を測定し、導電率を算出した。CDP/SiO₂ 複合体はペレット状(直径:13 mmφ; 厚み:約 1.5 mm)に成形した後、密封した状態で 260°C、1 時間熱処理を行った。ペレット両面に Ag を蒸着させ導電率測定用試料を得た。導電率は交流インピーダンス法により求めた。

3. 結果及び考察

$(\text{CeO}_2)_{1-x-y}(\text{ZrO}_2)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ 電解質: XRD 測定で固溶が確認された電解質試料による導電率測定の結果について述べる。 $(\text{CeO}_2)_{0.81}(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ 、 $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{ZrO}_2)_{0.08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$ 、および $(\text{CeO}_2)_{0.774}(\text{ZrO}_2)_{0.086}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}$ の各組成において低酸素分圧下で導電率が大きく上昇した。還元雰囲気において、Ce⁴⁺の還元による電子伝導が現れたためだと考えられる。Fig.1 に示すように $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{ZrO}_2)_{0.05}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15}$ の組成では、低酸素分圧下においても導電率の上昇は確認されず 10⁻²⁰ atm 以下の酸素分圧下においても導電率が変化しなかった。ただし、その導電率は 10⁻² S/cm 以下であった。今後、結晶状態の観察と制御が必要である。

CDP/SiO₂ 電解質: Fig.2 に CDP/SiO₂ 複合体の導電率測定結果を示す。CDP 単体の場合に比べ、CDP/SiO₂ 複合体の導電率は相転移以下の温度において特に降温時に顕著な導電率上昇が観測された。単体と比較すると構造相転移以下の温度域 (230°C 以下) において、導電率が約 3 桁上昇した結果が得られた。さらに、昇・降温時におけるプロトン導電率に対する顕著なヒステリシスが観測された。酸素酸塩と多孔質シリカとの複合体の導電率上昇効果については、主にシリカメソ細孔内での CDP とシリカの間に形成される界面相(CDP の微結晶相もしくはアモルファス相)に由来していると考えられる。CDP/SiO₂ 複合体の X 線回析測定を行ったところ、ピークのブロードニングが観測された。そのため、多孔質シリカの界面部分の寄与により導電率が上昇したと考えられる。一方、温度変化に伴う導電率のヒステリシスの発現に関しては、CDP のバルク相(CDP の多結晶相)がシリカ粒子間にあることによって、体積膨張・収縮を伴う構造相転移が阻害されたためと考えられる。従って、導電率の上昇とヒステリシスの発現は、CDP の結晶化した部分と界面の部分の二相における導電率の寄与によって決められると考えられる。

4. まとめ

$(\text{CeO}_2)_{1-x-y}(\text{ZrO}_2)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ 電解質では、混合比を適切に制御することにより電子伝導性の抑制に成功した。しかし、そのイオン導電率は 10⁻³ S/cm 程度であることから、結晶構造制御を通じた導電率の改善が必要である。CDP/SiO₂ 電解質については、CDP とシリカの間に形成される界面相の影響による導電率の上昇効果、および昇・降温時における導電率のヒステリシスの発現が観測された。この特異な現象を利用することにより高導電率を有する複合電解質材料の開発が期待できる。

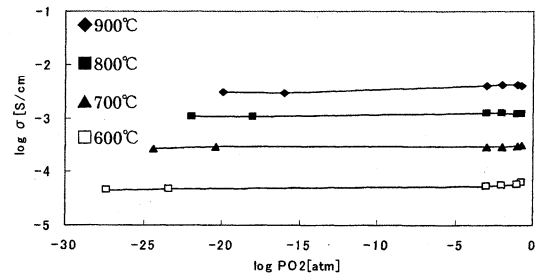


Fig.1. O₂ partial pressure dependence of the conductivities of $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{ZrO}_2)_{0.05}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15}$.

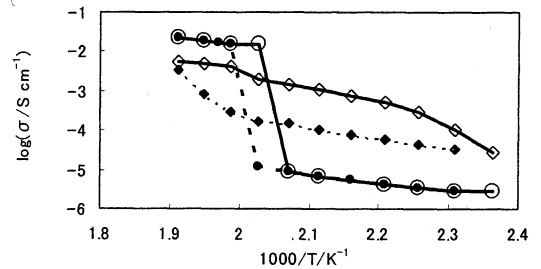


Fig.2. Temperature dependence of the conductivities of pure CDP and CDP/SiO₂ in 30mol% H₂O/70mol% Ar. Filled symbols: heating process; open symbols: cooling process. ○, ●: pure CDP; ◇, ◆: CDP/SiO₂ composite (molar ratio of CDP:SiO₂ silica powder=0.41:0.59).

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

Effect of Filler on Crystallization Behavior of Nanocomposites

機械工学科 佐藤 貞雄
機械工学科 (院)井上 遼平

要旨 ポリプロピレン (PP) に雲母 (Mi) モンモリロナイト (MMT) を充填した複合材について、CCD カメラ画像から結晶化挙動を解析する新手法を開発し、小澤理論により考察した。その結果、新手法と DSC 手法から得た相対結晶化温度を比べると、10°C/min 越える冷却速度ではほぼマッチングする。また、複合材の小澤指数は 2.16~3.06 であるため主に円板晶が形成されていると思われる。物性では金型温度 80°C で射出成形した PP/Mi において伸び率、耐衝撃性が向上した。

1. 緒言

高分子材料の結晶化度と球晶サイズは機械的物性に影響を与えることが知られている。また成形加工における樹脂の冷却速度や微細充填材添加の有無は球晶サイズに影響と結晶化度に影響する。一般的には、高温の金型に射出された樹脂はゆっくりと冷却されることで球晶サイズが大きくなり、剛性が増す。また、核生成剤や微細フィラーの充填によって伸び率、耐衝撃性が改善できるといわれている。

本研究では微細粒子のモンモリロナイト (MMT)、雲母 (Mi) をそれぞれ 5wt% 充填したポリプロピレン (PP) 複合材の結晶化挙動を偏光顕微鏡に設置した CCD カメラによりリアルタイムで観察し、従来の DSC 結晶化曲線によらない CCD 画像における結晶占有面積から相対結晶化度を求め、Ozawa 理論により結晶化挙動に及ぼす充填材の影響について検討した。併せて、ポリプロピレン複合材の結晶状態と機械的物性の相関性について実験的に検討した。

2. 実験

2.1 試料

Table.1 に本実験に供したマトリクス材とフィラー材を示す。各フィラーは PP に 5wt% 加え (株) 東洋精機製作所製の二軸混練押出機ラボプラストミル μ を用いて 220°C、15rpm で熔融混練してペレットとした。結晶化挙動観察試料は厚さ 0.05mm のフィルムに成形し、 $\phi 7$ mm の円形に打ち抜き試料とした。引張試験及び衝撃試験では射出温度 220°C、金型温度 80、100 及び 120°C でダンベル形、短冊形に射出成形し試験片とした。

2.2 実験装置及び

実験手順は Fig.1 にジャパンハイテック(株)製 (LK-600) の試料セル部を示す。フィルム試料は 2

枚の耐熱ガラスにはさみ、過熱・冷却テーブル上に載せ、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で、加熱・冷却をコントロールした。また、この装置は CCD カメラを装着した偏光顕微鏡のステージ上に設置することで、試料の結晶化過程をリアルタイムで録画観察できるようになっている。試料の冷却速度は 1、5、10、30、50°C/min とした。

2.3 相対結晶化度

録画された CCD 結晶化映像のある温度 T における画像の結晶部占有面積 X_T とし、これを画像全体の面積 X_∞ との比 $R_c = X_T / X_\infty$ を相対結晶化度とした。

Table.1 Matrix and filler used in this experiment.

Material	Symbol	Note
Polypropylene	PP	Idemitsu Kosan Co., Ltd (J-900GP)
Montmorillonite (5wt% Content)	MMT5	HOJUN Co., Ltd. (S-BEN NX)
Mica (5wt% Content)	Mi5	Yamaguchi Mica Co., Ltd. (A-11)

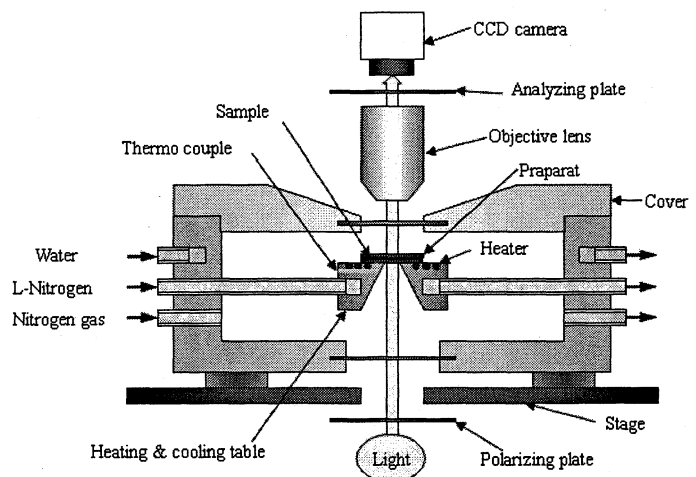


Fig.1 Details of heating and cooling cell for sample.

3. 結果と考察

3.1 結晶化挙動

球晶径の時間変化から得た PP/MMT5 の線成長速度は $0.12 \mu\text{m/s}$ で PP の $0.16 \mu\text{m/s}$ 、PP/Mi の $0.17 \mu\text{m/s}$ と比べて低いことがわかった。これらは MMT が Mi に比べサイズが微細なため核材として作用し、充填材間の距離が短いため PP の分子鎖運動が阻害されたためと考えられる。

3.2 相対結晶化度と小澤理論

Table.2 に CCD カメラと DSC 結晶化曲線から求めた結晶化温度を示す。冷却速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ においては DSC 手法に比べて CCD 手法のほうが 4.4% (5.7°C) 低温側にシフトする。このことは試料温度のコントロール精度に依存する。しかし、これらの冷却速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ を超えるとほぼ一致した。 $1\sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度下で求めた相対結晶化度 (X_T/X_∞) と冷却速度 (ϕ) の関係について Ozawa 理論を用いて整理すると次のようになる。

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

ここで、 $\kappa(T)$: 結晶化速度で、温度の関数、 n : 小澤指数 (Avrami 指数に相当) である。

式(1)を用いて温度をパラメータにとり、相対結晶化度と冷却速度の関係を PP/MMT5 の場合について示すと Fig.2 のようになる。これから、Ozawa 理論はニート PP のみならず PP 複合材においても成り立つことが明らかである。また Fig.2 の各温度の直線の傾きは Ozawa 指数 n を示す。ニート PP の n 値は $3.54\sim 3.88$ であることから、均一核と不均一核の両者が混在する球晶を形成する。一方 PP 複合材においては $2.16\sim 3.06$ の値であることから主に均一核と不均一核が混在する円板晶を形成すると思われる。局部的には球晶が点在している。

3.3 機械的性質と結晶化

各試験片の内部の球晶状態を観察したところ、何れの材料においても表面から内部方向に $100\sim 200 \mu\text{m}$ の位置に微細な球晶があり、 $300 \mu\text{m}$ のコア層では成長した球晶が見られる。

そこで、射出成形試料の両表面から 200 及び $300 \mu\text{m}$ 除去したコア層部分の試料の伸び率を、Fig.3 に示す。

これから伸び率は、金型温度 80°C において射出した PP/Mi5 が最も高く PP/MMT は全体的に低い。また、結晶状態の観察からスキン層付近の微小球晶組織が伸び率を増加させていることがわかった。

Table.2 Crystallization temperature of neat PP

	$1^\circ\text{C}/\text{min}$	$5^\circ\text{C}/\text{min}$	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	$30^\circ\text{C}/\text{min}$	$50^\circ\text{C}/\text{min}$
CCD	123.9	123.2	122.5	120.4	118.0
DSC	129.6	124.5	122.1	117.3	117.2

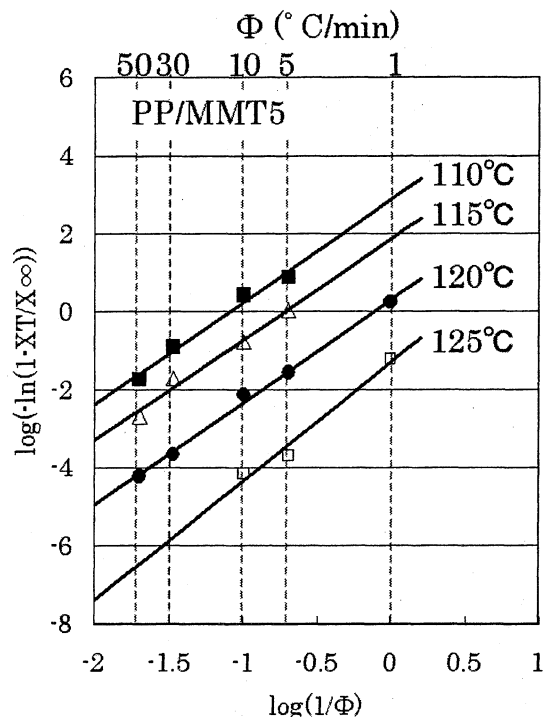


Fig.2 Relationship between relative crystallization degree and cooling rate for PP/MMT5 composites.

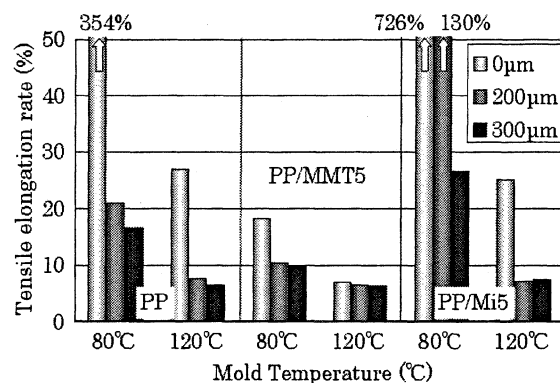


Fig.3 Tensile elongation rate of specimen that removed $0\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ and $30\mu\text{m}$ to direction of thickness from surface for various PP composites.

4. 結論

CCD カメラにより観察した画像の結晶占有面積から得た相対結晶化度曲線は従来の DSC によるものに対応し、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ を超える各冷却速度下の結晶化温度はほぼ一致した。また層状の MMT 及び Mi の無機質充填材は核材としての作用により結晶数が多く発生し、分子鎖運動の阻害により球晶の成長は抑えられる。複合材の Ozawa 指数は $2.16\sim 3.06$ で、定義により円板晶を形成する。スキン層付近は非晶部とナノフィラーによる微細球晶が混在し、高い伸び率を示すことが分かった。

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.

マテリアル科学科 寺町信哉

マテリアル科学科 川井忠智

要旨： 異種マクロモノマーの共重合により生成するコポリマーブラシは、ナノスケールで構造制御した機能性表面としての利用が期待できる。本報告では、PS-m と PDMS-m の系について報告する。まず、PS-m/PDMS-m/Benzene 系の相分離状態を調べ、この結果に基づき溶液共重合を行った。この系ではマクロな相分離を示し、共重合後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

〔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の高分子で、側鎖間の排除体積効果により棒状分子として振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 LB 膜（2 次元）あるいはスピコート膜（3 次元）などの薄膜になることが出来よう。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、①種々のマクロモノマーの組合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い、②それらのコポリマーブラシから種々の薄膜を調製し、それらの構造を解析し、③様々な機能性表面としての利用が期待できるナノ相分離構造薄膜の創製を目指す。

現在までに、市販のポリスチレン(PS)、ポリジメチルシロキサン(PDMS)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溶液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、重合系の相分離がマクロなレベルで進行したポリスチレンマクロモノマー(PS-m)とポリジメチルシロキサンマクロモノマー(PDMS-m)の系について、その主要な点を述べることにする。

〔実験〕

試料には、PS-m (MW 12,000: シグマアルドリッチ社製) と PDMS-m (MW 5,000: チッソ社製) を用いた。末端反応基は、いずれもメタクリル基である。溶媒にベンゼンを用いた系の相状態を、反応温度と同じ 60°C で確認し、未反応の両相を分取しその組成を決定した。

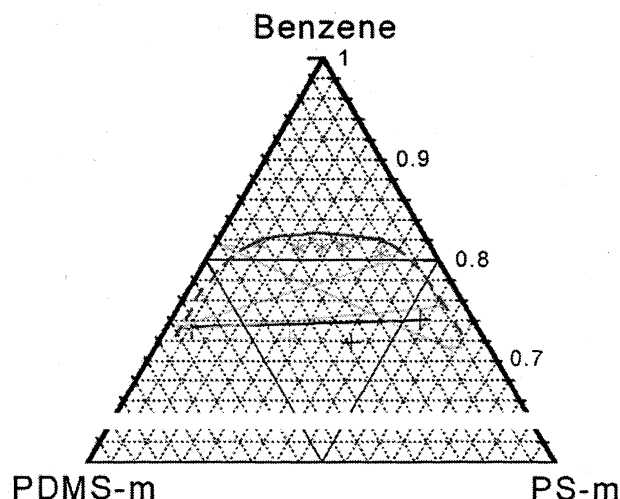
表に示したようにマクロモノマーの仕込組成を変え開始剤に AIBN を用い、相分離系でラジカル共重合を行った。共重合後もマクロな 2 相分離状態が維持されていたので、それぞれの相を分取し、ポリマー成分を回収した。

未反応マクロモノマーとコポリマーは、SEC により分離し、コポリマーについて、¹H NMR により組成を、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。

[結果と考察]

PS-m/PDMS-m/Benzene 系の相図を図に示す。溶媒約 82%付近に相分離曲線が認められ、表に示したように仕込み組成にかかわらず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。

共重合は、溶媒 75%で行った。結果を表に示す。共重合後、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(表)。また、二重検出 SEC の結果もコポリマー部分のスチレン含率がこれに対応していた。



[まとめ]

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。

またこれ以外の系でも、PS-m/PMMA-m, PS-m/PEO-m, PDMS-m/PMMA-m, PDMS-m/PEO-m, のベンゼン溶液で広い範囲で相分離が起こることが明らかとなり、今回の PS-m/PDMS-m 系と同様のことが起こっているものと推測される。

こうした結果は、コポリマーブラシの組成を任意に調節することの困難さを示すものである。しかし最近、PMMA-m/PEO-m/Benzene 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ので、当初の目標に向かって努力したい。

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

Sample Code	Feed (g) ^{a)}				Phase	Composition in the respective phase	
	PS-m	PDMS-m	Benzene	AIBN		Styrene Content (wt.%) ^{c)}	Fractionated Copolymer ^{b)} Styrene Content (wt.%) ^{c)}
S20	0.6876	2.6730	8.6881	0.0504	Upper	3.33	3.20
					Lower	75.67	79.03
S40	1.3316	2.0195	8.6994	0.0494	Upper	8.06	3.82
					Lower	92.07	88.13
S60	2.0191	1.4158	8.7458	0.0508	Upper	8.44	5.24
					Lower	82.78	88.70
S80	2.7406	0.7020	8.9234	0.0511	Upper	5.36	16.19
					Lower	88.72	90.20

a) PS macromonomer MW: 12,000, PDMS macromonomer MW: 5,000.

b) Fractionated by SEC.

c) Determined by ¹H NMR: JEOL Ex270, CDCl₃.

【課題 III-B】 ナノ粒子

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
早稲田大学 平沢 泉

(要旨)硝酸カリウムの冷却回分晶析に対して、周波数 23kHz、出力 50Wの超音波を照射したところ、核発生までの時間が短縮された。また、生成する結晶の粒径が 1 から 10 μm までのものが圧倒的に多く、単分散に近い粒径分布を示した。超音波の照射条件、すなわち、照射時間、周波数、出力などを選択することにより結晶粒径およびその分布の制御の可能性のあることがわかった。この方法は、反応晶析にも有効と考えられる。

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放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によって観察した。そこから晶析現象の理解、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、とくに核発生や結晶粒径およびその分布への影響を検討する。

実験は、硫酸亜鉛と炭酸ナトリウムから炭酸亜鉛の結晶を生成する反応晶析を用いる。

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つけて、溶質分子が吸着しなければならない。Fig.1は超音波を照射することにより、溶質分子が結晶の界面に吸着する様子を示している²⁾。

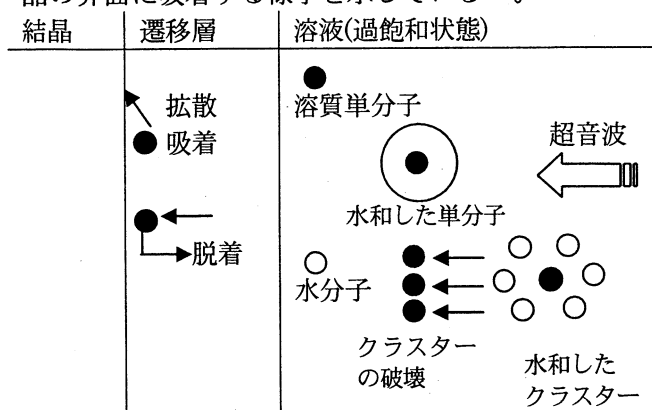
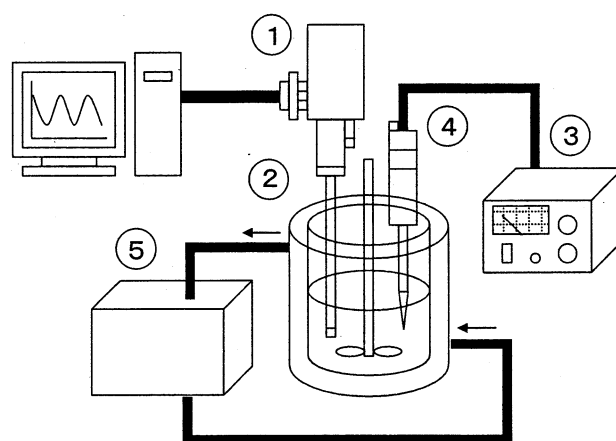


Fig.1 超音波の結晶成長への影響

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.2 に示す。



①オンライン粒度分布測定装置 (FBRM) ②晶析槽
③超音波発生装置 ④振動子 ⑤プログラムバス

Fig.2 実験装置

3.2 実験方法

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 45 [°C]程度にする。次に硝酸カリウム(KNO_3)を 127.8 [g]純水に投入し、完全に溶かす。この 127.8 [g]は、純水 40 [°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 43 [°C]まで下げ、FBRM①(レーゼンテック)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(東京理科器械社 PCC-7000)によって 80 [min]かけて 30 [°C]まで冷却した。超音波③(エスエムテー UH-50)は周波数 23 [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。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。

4.結果及び考察

超音波無照射時(Fig.4)については核発生までにかかる時間が測定開始後 32 分前後、また温度が約 37.5 [°C]付近と核発生の遅れ時間が観測されたのに対し、超音波を照射した場合(Fig.3)は、飽和に達するより前、超音波を照射すると同時に核の生成が見られた。図の①の曲線の立ち上がりが実験開始とともに始まっていることからわかる。また、主に 30 [μm]以下の粒子の増加について観測することができた。また、核発生後のそれぞれの粒径におけるカウント数(粒子数に比例)を比較したところ、超音波無照射のものに関しては、核が発生した後の各粒径における粒子数はほぼ一定であり、さらに 10 [μm]以下の微細結晶についてはカウント数が他に比べて非常に少なかった。一方超音波を照射したものは、30 [μm]以上の粒子のカウント数は少なく、かつほぼ一定であったのに対し、それ以下の粒子は実験終了時まで常に増加し続けた。

これらの結果から見ても、核発生の遅れ時間の短縮、また微細結晶の生成に関して、超音波が何らかの効果をもたらす、有効に働いているものと考えられる。すなわち、核発生の促進については、超音波による溶質分子の脱水和と関連があるものと推察される。また、微粒子結晶のみが生成するのは、引き続き照射している超音波と関連があるのではないかと考えている。

Fig.5 には、80 分後における超音波を照射したときとしないときの結晶粒径分布を示す。超音波を照射したときは 10 μm以下の結晶が圧倒的に多く生成し、30~50 μmのものがこれに次ぐ。これに対して超音波を照射しない冷却回分操作のときは 10 μm以下の結晶がほとんど存在しないのが特徴である。超音波ありに比べて超音波なしのときの方が総カウント数が少ないのは、大きな粒径の結晶が十分かくはんできず沈殿していることによるものと考えられる。

4.結言

硝酸カリウムを用いた冷却回分晶析において、超音波を照射することにより、核発生の促進、及び生成結晶の微細化が可能であることがわかった。今後は、超音波照射条件を変えて、さらに微細かつ単分散の結晶生成をめざす。また、冷却晶析による知見を反応晶析に適用したい。

謝辞：FBRM 使用にあたりご指導いただいた、メトラ・トレード株式会社、藤森勢津子氏に深く感謝いたします。

<参考文献>

1) 門田和紀、下坂厚子、白川善幸、日高重助：分子動力学による結晶析出粒子形成過程での脱水和挙動に関する検討、R120、化学工学会第 71 年会

(2006)

2) 佐藤清隆編：溶液からの結晶成長、pp91-96、シリーズ結晶成長のダイナミクス 6 巻、共立出版 (2002)

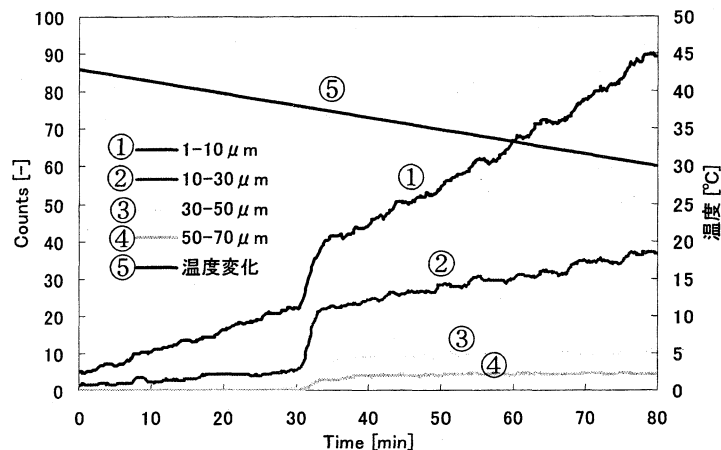


Fig. 3 超音波照射時における粒度分布

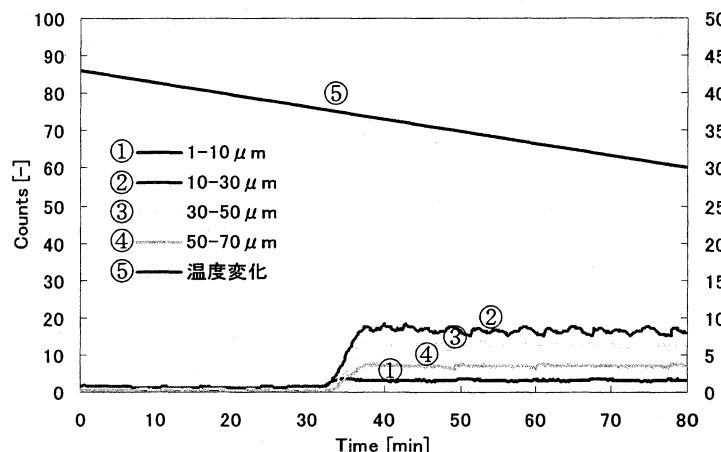


Fig. 4 超音波無照射時における粒度分布

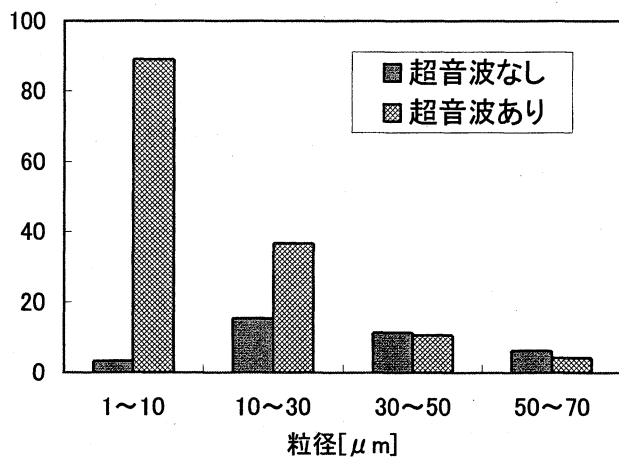


Fig.5 結晶粒径分布の比較

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

工学院大学 工学部 環境化学工学科 五十嵐 哲、飯田 肇

低温水性ガスシフト反応のための担持 Pt 触媒の活性向上および Pt 使用量低減のために、担体の種類が Pt 分散度および触媒活性に与える影響について調べた。その結果、Pt/TiO₂(R:ルチル)は Pt/ZrO₂ や Pt/Al₂O₃ よりも Pt 分散度が低いにもかかわらず、すぐれた触媒活性を示した。Pt/TiO₂(R)の Pt 1g 当たりの触媒活性は、Pt/Al₂O₃ の約 20 倍であり、TiO₂(R)担体の使用が Pt 使用量の低減に効果があることが明らかとなった。

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はじめとして、自動車の排ガス浄化や揮発性有機化合物 (VOC) の分解など、さまざまな化学反応に使用されている。通常、白金族触媒は、担体とよばれる高表面積をもつ活性炭および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、資源量の制約があることと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、高分子電解質形燃料電池 (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、白金族の中でも 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、担体上への Pt ナノ粒子の高分散担持による高機能化を目的として、担体や添加成分および触媒調製方法について検討する。まず、本年度は担体の種類が Pt 分散度および触媒活性に与える影響について検討を加えた。

2. 実験

すべての触媒は、含浸法によって調製した。担体である Al₂O₃、TiO₂(R)、およびアナターゼ型 TiO₂ (以下、TiO₂(A)) は触媒学会参照触媒である JRC-ALO-6、JRC-TIO-3、および JRC-TIO-1 を、ZrO₂ は水酸化ジルコニウム (三津和化学薬品製) を、それぞれ、焼成処理 (500°C、1h 昇温、同温度、1h 保持、空気気流中) を施して得た。Pt の出発原料には、塩化白金酸 6 水和物 (98.5% 和光純薬製) を使用した。そして、Pt 担持量が 3wt% となるように塩化物水溶液を担体と混合し、湯浴上で蒸発乾固した。その後、得られた乾固物に乾燥 (100°C、15h)、焼成 (500°C、1h 昇温、同温度、1h 保持、空気気流中) を施して、触媒とした。

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、1h 昇温、同温度、1h 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、CO の順で供給を開始した。反応温度は 175°C から 275°C、空間速度は 9,500h⁻¹ (CO 基準)、H₂O/CO=1.5 (molar ratio) である。

反応後触媒の TEM 観察には JEM-2010F (JEOL 製) 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 製) を用いた。その際、触媒には予め脱気処理 (200°C、8h、真空排気) と加熱処理 (300°C、0.5h、He 気流中) を施し、35°C で吸着等温線を得た。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250°CにおけるCO転化率 (-)、 V_{CO} はCO化学吸着量 ($\text{m}^3\text{-STP/g-cat}$)、そしてMは触媒量 (g)である。

3. 結果と考察

Table 1は、担持Pt触媒の触媒活性とBET表面積、Pt分散度などの触媒物性値である。表から、CO化

Table 1 担体の種類が担持Pt触媒の触媒活性および触媒物性に与える影響²⁾

触媒	BET 表面積 (m^2/g)	CO化学 吸着量 ¹⁾ ($\text{cm}^3\text{-STP/g-cat}$)	Pt粒子径 ¹⁾ (nm)		Pt分散度 ^{1) 2)} (%)		CO 転化率 ²⁾ (%)	TOF ³⁾ (s^{-1})		Pt1g当 りの触媒 活性 ($\text{mol}_{\text{CO}}/\text{h g}_{\text{Pt}}$)
			CO化学 吸着	TEM	CO化学 吸着	TEM		CO化学 吸着	TEM	
Pt/Al ₂ O ₃	180	1.74	2.24	-	50.5	-	1.7	3.2	-	0.30
Pt/ZrO ₂	75	1.64	2.38	1.82	47.6	62.3	16.9	20.0	15.3	1.76
Pt/TiO ₂ (R)	44	1.33	2.94	3.20	38.6	35.4	52.3	84.9	92.5	6.05
Pt/TiO ₂ (A)	74	0.97	4.03	3.75	28.1	30.2	33.0	82.4	76.7	4.28

1) 反応後, 2) Pt/CO = 1.0, 3) 反応温度: 250°C

学吸着量とTEM像からそれぞれ求めたPt粒子径およびPt分散度は、各触媒について同様な傾向を示していることがわかる。これらの触媒のなかで、Pt/Al₂O₃はもっともPt分散度が高く(Pt粒子径が小さく)、ついでPt/ZrO₂、Pt/TiO₂(R)、Pt/TiO₂(A)の順である。このように、Al₂O₃のような高いBET表面積をもつ酸化物を担体を使用することによって、Pt粒子の微細化によりPt分散度が向上することがわかる。しかし、CO転化率をみると、Pt粒子径の大きなPt/TiO₂(R)やPt/TiO₂(A)が、Pt粒子径が小さなPt/ZrO₂やPt/Al₂O₃のそれらよりも高く、Pt粒子の微細化が必ずしも触媒活性の向上に寄与していない。

一方、触媒表面に露出したPtの表面積当たりの触媒活性を示すTOFをみると、Pt/TiO₂(R)とPt/TiO₂(A)がもっとも大きく、ついでPt/ZrO₂、Pt/Al₂O₃の順である。これらのことから、Pt/TiO₂(R)やPt/TiO₂(A)ではPtと担体の相互作用が強く、触媒活性に大きな影響を与えていると考えられる。

つぎに、TiO₂の結晶構造がPt分散度および触媒活性に与える影響については、Pt/TiO₂(A)のBET表面積はPt/TiO₂(R)のそれよりも高いにもかかわらず、Pt分散度が低く(Pt粒子径が大きく)、CO転化率も低いことがわかる。両者のTOFに大きな違いが認められないことから、両者の触媒活性の違いは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。

最後に、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倍である。これは、担体にTiO₂(R)を使用することによって、大幅な触媒活性の向上およびPt使用量の低減が可能であることを示している。

今後、高いBET表面積を有するTiO₂(R)として用いることによって、一層の触媒活性の向上およびPt使用量の低減が期待される。

参考文献

- 1) H. Iida, K. Tahara, H. Higashi, and A. Igarashi, *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.*, **4** (2002) 62.
- 2) H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal. A: Gen.*, **298** (2006) 152.

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

工学院大学 共通課程 河野博之
工学院大学 応用化学科 南雲紳史

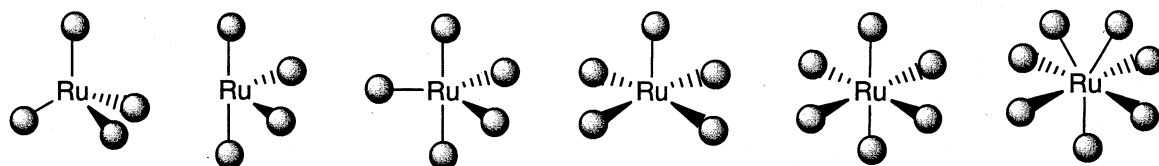
要旨：ジヒドリドルテニウム錯体 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ とオレフィンから誘導される反応活性ルテニウム(0)錯体種から新規なルテニウム二核錯体を合成・単離し、その構造とその生成機構について検討した。その知見を基に、活性ルテニウム(0)錯体種の凝集を制御することで、1000 ナノメートル未満の粒径のものを含むルテニウム微粒子粉末を得ることに成功した。さらに、ルテニウム微粒子の有機合成反応への応用を検討する。

1：金属錯体とナノマテリアル

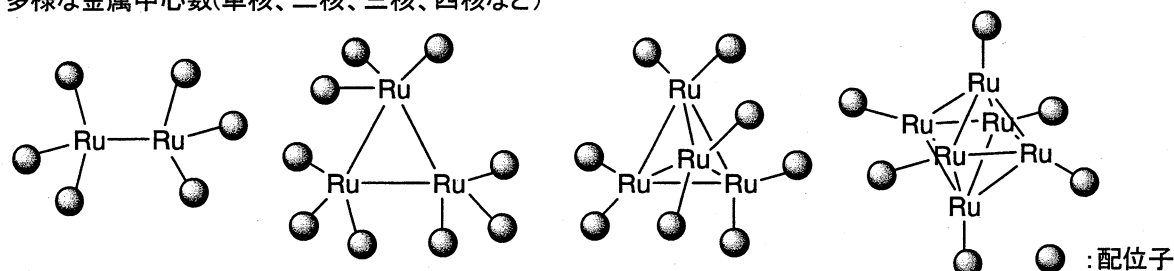
金属錯体とは、金属原子または金属イオンの周囲に、配位子と呼ばれる種々の陰イオンや中性分子が結合した分子である。一般に裸の金属原子や金属イオンは不安定で、多くの場合はただちに酸化されたり凝集したりして単独では存在できないが、配位子で周囲を取り囲むことで安定化されて一個の金属中心を持つ分子として存在しうる。

遷移元素を中心とする遷移金属錯体の特徴は、有機物や無機イオンを含む複数の配位子が、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。本課題の研究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る。

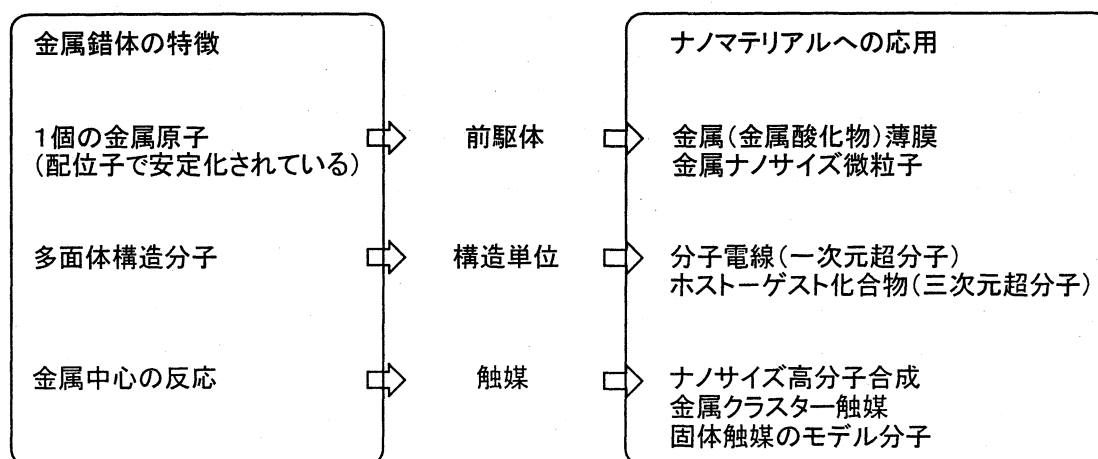
多様な構造(四配位、五配位、六配位、七配位)



多様な金属中心数(単核、二核、三核、四核など)



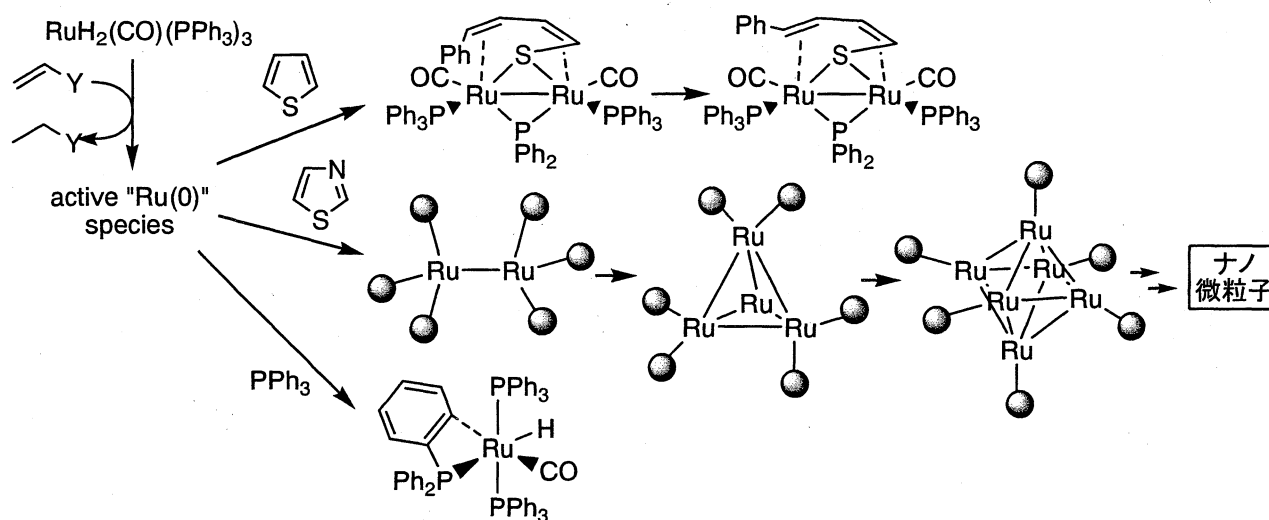
ルテニウム錯体に代表される遷移金属錯体が有するこれらの特徴は、次のページに示すように、金属錯体を利用するナノマテリアルへの応用と密接に関連している。金属錯体の中心にある一個の金属原子は配位子によって安定化されているが、配位子を適当な手段で取り除くことでそれら金属原子をある程度意図的に凝集させることができる。この手法で、金属錯体を金属あるいは金属酸化物の薄膜やナノサイズ微粒子の合成前駆体として利用することができる。また、金属錯体の持つ多面体構造を基本構造単位として、それらを一定の秩序で配列させた超分子もナノマテリアルの一種と考えることができ、金属錯体を直線状(一次元)に配列した分子電線や、立体的に配列した三次元超分子のホスト-ゲスト化合物などに関する研究が数多く行なわれている。



2: ルテニウム錯体触媒からナノクラスター微粒子への展開

低原子価のルテニウム錯体は、有機合成反応の均一系触媒(分子触媒)としての応用例が数多く報告されており、実用化に至った高活性で高選択的な反応も知られている。それらのうちでも、野依らによるルテニウム錯体を触媒とする一連の光学活性化合物の立体選択的合成反応や、村井らによるルテニウム(0)錯体を触媒に用いての芳香環 C-H 結合のオレフィンへの付加反応などは大きな成功を収めた例であり、多くの類似の反応が開発される契機となった。特に後者は、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(現時点で組成は $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_n]$ ($n = 2 \text{ or } 3$)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った。



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。実際、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は、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。さらに、活性ルテニウム(0)錯体とチアゾールとの反応では、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微粒子が生成した。この微粒子の粒径は配位子の添加で制御可能であり、配位子が微粒子表面のルテニウム原子に配位してさらなる凝集を抑えていることがわかった。

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

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

(工学院大学工学部マテリアル科学科) 門間 英毅

(工学院大学工学部マテリアル科学科) 大倉 利典

(川副フロンティアテクノロジー株式会社) 川副 博司

Chabazite 型 silicoaluminophosphate (SAPO-CHA) を合成し、窒素吸着測定における脱ガスや熱処理などによる構造変化 (非晶質化) を検討した。その結果、脱ガスにより構造変化が起こることがわかった。また、熱処理の結果から、1055°C 付近ではほぼ非晶質となり、その後再び結晶化することがわかった。FT-IR スペクトルの結果から、構造内の OH 基、H₂O の量が減少することで構造変化することがわかった。

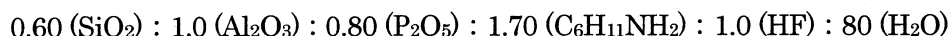
1. 緒言

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 (以下 SAPO-CHA) の吸脱着等温線において、同一の N₂ 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。その要因の一つとして、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、熱処理および摩砕処理による構造変化の有無から検討を行った。

2. 実験方法

Si 源に二酸化ケイ素 (SILICA, FUMED)、Al 源に水酸化アルミニウム、P 源にリン酸を用い、シクロヘキシルアミンとフッ化水素を混合、攪拌した。試薬の配合 (モル比) は以下のようにした。



この混合物を 180°C で 192 時間、オートクレーブ中で静置して生成物を得た。この生成物を純水でろ過して乾燥後、560°C で 24 時間仮焼し、窒素吸着測定、XRD、FT-IR などにより試料のキャラクタリゼーションを行った。また、脱ガス処理、熱処理および摩砕処理を行い、構造変化 (非晶質化) の検討を行った。

3. 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

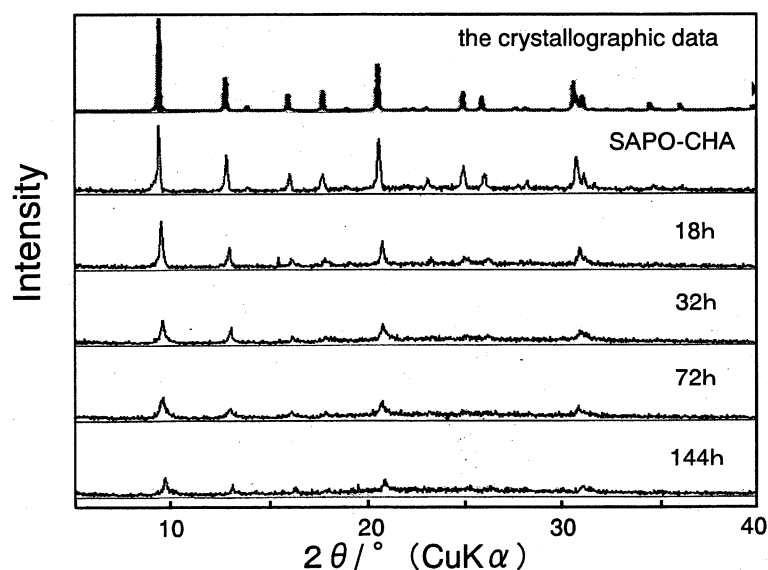


図 1 窒素吸着測定における脱ガス時間を変化させた試料の XRD パターン

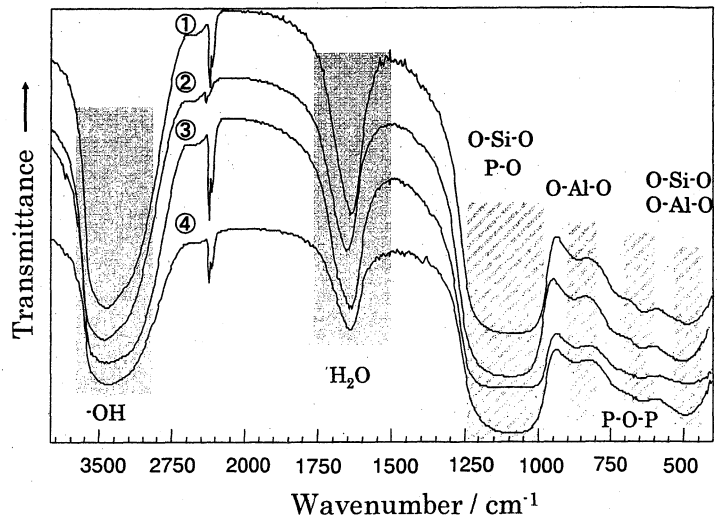
吸着測定の前処理（脱ガス）の時点で構造変化していることがわかった。これによって、脱ガス処理の際に比表面積が減少し、その結果、等温線が吸脱着の際に逆転したものであることがわかった。脱ガス処理のどの時点で構造変化しているかを調べるために、窒素吸着測定における脱ガスの時間を変化させた実験を行った。結果を図1に示す。これより、窒素吸着測定の前処理時間を長くするとともにXRDのピーク強度は弱くなっていくことがわかった。

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。このことから、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 $700\sim 1500^\circ\text{C}$ 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°C 付近から非晶質特有のハローが現れ、 1055°C 付近で非晶質になった。 1070°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°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。これらの結果から、試料は 1000°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ことがわかった。

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



①SAPO-CHA, 0h ②18h ③32h ④144h

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

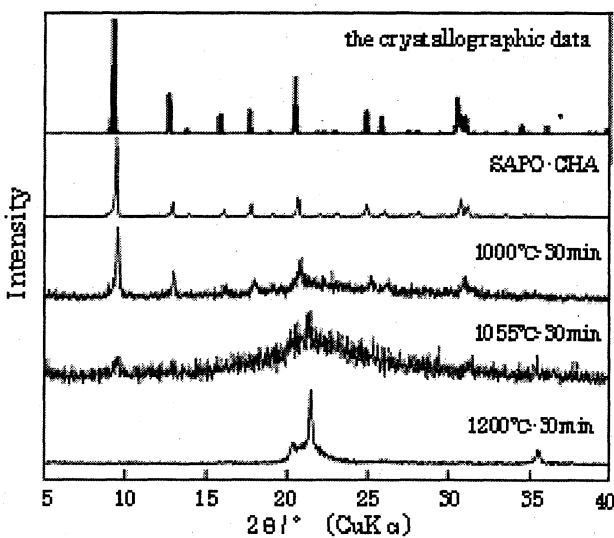
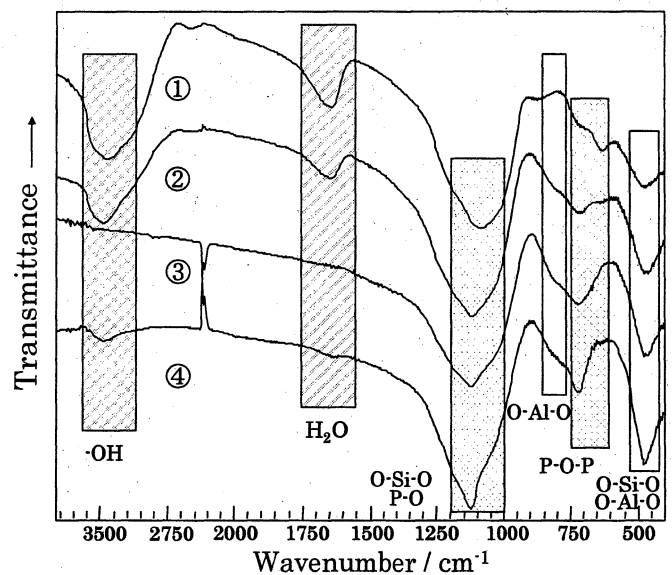


図3 熱処理後の試料のXRDパターン



① SAPO-CHA ② 1000°C -30min
③ 1055°C -30min ④ 1100°C -30min

図4 熱処理後の試料のFT-IRスペクトル

【課題 IV】 デバイスへの応用

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

工学院大学 工学部機械工学科 立野 昌義 (大学院生 山村丈雄, 家田一徳)
工学院大学 工学部機械工学科 後藤 芳樹
工学院大学 工学部機械工学科 小久保邦雄

要旨

電子デバイスはんだ接合部の熱疲労信頼性や力学的な信頼性評価の確保が重要な問題の一つとなる。本研究では、電子デバイス微細接合部の力学的評価に必要な鉛フリーはんだの材料特性を取得し、熱サイクル信頼性を確保することを目的としている。本年度の実験では、鉛フリーはんだ接合部の形状予測や接合形状制御の基礎データとなる微小溶融はんだ (Sn-Ag-Cu 系合金) の溶融時の表面張力と接触角の温度依存性を静滴法により測定した。不活性ガス雰囲気中において所定の温度に制御された銅平板上で鉛フリーはんだを溶融させ、CCD カメラにより液滴輪郭を計測した。画像を基にして得られた液滴輪郭から導出される表面張力や接触角をラプラス理論に基づき測定した。得られた結果は、電子デバイス構造や接合部をモデル化する際の間接的パラメータとして有効なデータとなる。

1. はじめに

近年、電子機器の発達は目覚しく、これに対応する実装方法も多様化している¹⁾。小型化、高集積化に伴いデバイスの発熱密度の増大、設計期間の短縮などの複雑化も進み、信頼性技術を確立する重要性がますます認識されるようになってきた。デバイスとプリント基板とを機械的に接合し、電気的に接続する手段として鉛フリーはんだが用いられる。ところが、実装密度の高集積化が加速されれば、電源投入一切断時における半導体に発生するジュール熱およびその放出に起因する温度変化の繰り返しにより、はんだ接合部にき裂が生じて、断線が生じる可能性が高くなる¹⁾²⁾。そのため、微細化する電子デバイスのはんだ接合部における熱疲労および力学的信頼性評価は今後も重要な力学的な課題の一つと位置づけられる。

はんだ接合部の外力負荷による信頼性は、実際の機器に温度変化を繰り返し与える温度サイクル試験によって評価されている。この試験は実際の機器の信頼性を確保できるという点で有効であるが、製品開発初期段階から試作と試験を繰り返し行うという点で開発期間が長くなる²⁾³⁾。このような理由から、微小なはんだ接合部の信頼性を設計の段階で予測する手法を確立する上では、有限要素法などの数値解析などが有効となってくる。しかしながら、電子デバイスの構造が複雑であることや構成材料に対する材料試験は多大の労力を要する³⁾ことから、信頼性評価解析に必要な材料力学特性の詳細 (はんだ接合部の詳細なモデリングや材料構成式の間接パラメータ) を有限要素法解析に考慮することが現段階では難しい。これまでに、鉛フリーはんだ接合部の熱疲労特性を向上させる方策には、はんだ接合形状を適正に設定することが有効であると指摘されているが、溶融状態からはんだ接合形状や結晶粒径を制御する手法およびはんだ力学的特性の結晶粒依存性を総合的に予測する手法は確立されていない。

そこで本研究では、まず溶融鉛フリーはんだの濡れ特性や表面張力を把握することを試みた。その結果に基づいて、電子部品の接合に用いられる鉛フリーはんだ (Sn-Ag-Cu 系合金) における表面張力および濡れ特性に及ぼす体積および溶融温度の影響を明らかにした。

2. 実験方法

はんだの形状を予測・制御には、表面張力や濡れ特性などが重要である。これらの特性を評価する方法として、平板上に滴下された液滴輪郭とラプラスの式を基にして液滴の表面張力を計測する静滴法を用いた。

本実験に用いた供試材には、HOZAN 製鉛フリーはんだ (HS-302, Sn : 96.5%, Ag : 3%, Cu : 0.5%, 溶融温度 : 217°C) を使用し、板厚 0.3mm の燐青銅板上に供試材料のはんだを乗せた。

本実験における溶融はんだの表面張力は窒素雰囲気中で行うことを基本としている。しかし、はんだを加熱炉大気中雰囲気内でも溶融が行われる。この際、はんだの酸化を防止するためのフラックスが用いられる。本実験にて

窒素雰囲気中および大気中で測定した溶融はんだの表面張力とを相互に比較するため、加熱炉大気中雰囲気内で鉛フリーはんだを溶融する際、太洋電気産業株式会社製フラックス（BS-10、ホワイトワセリン：83%、塩化亜鉛：8%）を使用した。

液滴形状の計測システムは、CCDカメラ(スカラ株式会社製ビデオマイクロスコープ：VMS1900、画素数：90万画素)・水平保持機能付き加熱炉(ジャパンハイテック社製：LK-600PH)およびPC/AT互換機で構成される。ここで、各種溶融時における表面張力と濡れ特性を評価する際、はんだ表面上を被覆するフラックスにより、はんだの輪郭や固液界面との境界を画像解析で把握するのは困難であり、溶融はんだの表面張力と濡れ特性を同時計測できない。このため、溶融はんだの溶融前後の液滴輪郭や不活性化雰囲気中における溶融はんだ輪郭を精度良く計測して、その結果から導出される表面張力や接触角を相互比較する必要がある。そこで、溶融前後の溶融はんだ液滴輪郭を計測し、溶融はんだの表面張力や接触角を求めた。

3. 実験結果

銅板温度 210～240℃の範囲における溶融はんだの表面張力および濡れ特性の温度依存性を試みた。この結果から、鉛フリーはんだの表面張力や濡れ特性を評価した。溶融はんだの溶融前後の液滴輪郭や不活性化雰囲気中における溶融はんだ輪郭を精度良く計測して、その結果から導出される表面張力や接触角を相互比較した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 溶融鉛フリーはんだの溶融形状は、昇温速度および昇温パターンに依存する。
- (2) 溶融状態のはんだ表面張力 ν (N/m)は、保持温度 T (K) を変数とする以下の式で予測できる。

$$\nu = -9.8 \times 10^{-3} \cdot T + 0.5887 \quad (1)$$

- (3) 表面張力およびはんだ濡れ接触角の温度依存性を体積毎に示した。
- (4) フラックスを用いて溶融させた溶融はんだ形状から表面張力および接触角を予測可能であることを確認した。
- (5) フラックス有条件と窒素ガス雰囲気による表面張力の差異を明らかにした。

4. まとめ

鉛フリーはんだ接合部の形状予測や接合形状制御の基礎データとなる微小溶融はんだ (Sn-Ag-Cu 系合金) の溶融時の表面張力と接触角の温度依存性を静滴法により測定した。これらの結果より、はんだの形状モデリングの際の基本となる溶融はんだの表面張力および濡れ特性の温度依存性を明らかにした。

これらの結果は、電子デバイス構造や接合部をモデル化する際の間接的パラメータとして有効なデータとなる。

5. 今後の方針

今後は、はんだ表面張力および濡れ特性に及ぼすはんだ体積や平板材料種類の影響を明確にする。

はんだ部材の微細化に伴い、結晶粒度、不純物介在物、表面微小き裂の有無の影響が顕著になる。バルク材料で得られた機械的特性が微細部材の強度に適用できるかは明らかではない。したがって、鉛フリーはんだ接合部の信頼性試験は、従来慣例的に行われてきた標準試験片 (バルク材) を用いる以外に実構造の機械的評価および上記をパラメータに含めた状態での強度特性評価を行い、微細材料の力学的特性を評価する方針である。最適はんだ接続部の形状設計や微細接合設計指針を得ることを目的として、溶融鉛フリーはんだの表面張力に及ぼす溶融加熱温度による接合部形状の制御および結晶粒形の制御などの可能性を追求する。

参考文献

- 1) 干 強, 加賀靖久, 白鳥正樹, 木船 学, “BGA パッケージはんだ接合部の熱疲労信頼性簡易評価”, 日本機化学会論文集 (A 編), 67 巻 654 号 p.216-224, (2001-2).
- 2) 山田春彦, 小川一義, “電子部品はんだ接合部の熱疲労寿命解析”, 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.31, No.4, p.43-52, (1996-12).
- 3) 宮本 輝, 小川武志, 大澤 直, “圧子圧入法による鉛フリーはんだの力学特性の予測”, 材料, 51 巻 4 号 p.445-450, (2002-8).

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

工学院大学

川西 英雄、 長谷川 文夫、 本田 徹

(要旨)

GaN, AlN 及び AlGaIn など代表とする窒化物半導体の有するワイドバンドギャップの特性を利用し、210nm の深紫外域から青色の可視域までを含む半導体発光デバイスや、超高周波及び電力制御用電子デバイスを実現するためには、結晶内に存在する「残留歪み」や「格子欠陥」を制御する必要がある。本研究では、格子整合を取りにくいこの窒化物半導体によるヘテロ界面を原子レベルで観測、それを制御し、高品質な窒化物半導体を得るための手法と、高品質化した結晶を用い半導体発光デバイス・電子デバイスを実現しようとするものである。

1. まえがき

GaN, AlN 及びその混晶半導体である AlGaIn は、3.5 ~ 6.2 eV の範囲でバンドギャップが変化することができ、その結果、青色、紫外及び 210 nm の深紫外域を含む発光波長域を網羅できることから、この波長域に対応する半導体発光デバイスへの応用が期待されている。一方、ワイドバンドギャップ半導体であること、および、絶縁破壊電圧を大きくできることから、超高周波電力制御用半導体デバイス及び省力化に適する大電力制御用電子デバイスへの応用が期待され、国内外の各研究機関では基礎研究とともに開発研究が極めて活発に行われている。

我々は、2004年11月、241.8 nm の深紫外波長域で「AlGaIn 多重量子井戸構造半導体レーザー」の、室温でのレーザー発振に、世界に先駆けて成功した(発光ダイオード、半導体レーザーの最短波長に関する最新の状況は、文献 1, 2 にまとめたのでそれを参照頂きたい) [1-3]。その後、2006 年度には記録を更新し、228.9 nm のレーザー発振も実現した。これらの記録は、国際的に見ても現在まで破られていない。更に、この AlGaIn 量子井戸型深紫外半導体レーザーの高性能化と高効率化のためには、より一層のエピタキシャル結晶の高品質化、すなわち原子レベルで半導体を制御し、格子欠陥を激減させ、発光効率の高い半導体を達成する必要がある。

ここでは、原子レベルでこれらの半導体を観測・解析するために確立した基礎技術のまとめと、その方法で解析してきた半導体結晶の高品質化に関する最近のわれわれの研究成果を紹介する。

2. 透過電子顕微鏡による半導体ヘテロ界面の極微観測

半導体結晶の原子レベルでの観測には、透過型電子顕微鏡による観測が一つの有力な手法である。本研究で利用した透過型電子顕微鏡は、JEOL 社製(型式名: JEM-2100 型、加速電圧: 200KV、点分解能: 0.19 nm)であり、半導体試料断面を直接観測出来る性能をかりうじて有している。

図.1 は、半導体試料に電子線を入射したときの電子線回折パターンである。従って、これらの中の適当な回折電子線を選択すると、結晶

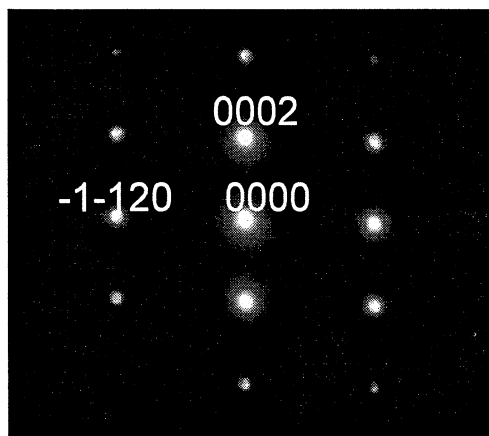
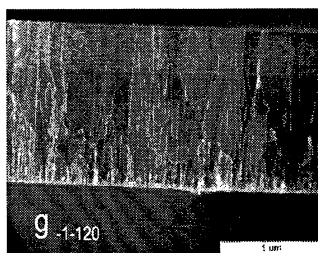
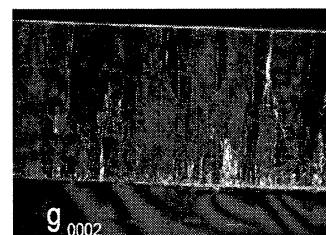


図.1 (1-100)面電子入射に対する電子回折像

内の「らせん転位」、「刃状転位」及びそれらが混在した「混合転位」を分離、解析できる。今、(1-100) m 面方向に電子顕微鏡の電子線を入射させたとき、(0002) 及び (-1-120) の回折スポットを用い TEM 像をそれぞれ結像すると、それぞれの TEM 像には、(らせん転位+混合転位) 及び (刃状転位+混合転位) が鮮明に現れる。この結果、これら二つの TEM 像から、らせん転位、刃状転位、及び混合転位が分離し現れることとなる。この技術を利用し、目的とする半導体内の転位の挙動が分析できる。



(a) $g = (-1-120)$ 暗視野



(b) $g = (0002)$ 暗視野

図.2-(a)、(b) 各回折スポットに対する TEM 断面写真

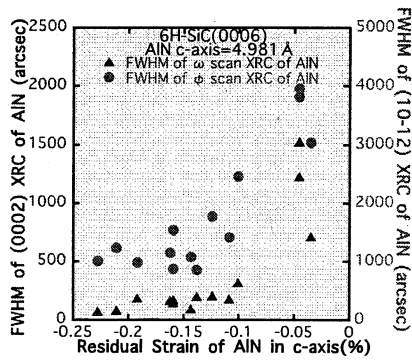


図.3 (AlN/GaN)多重バッファ層構造上に成長した AlN の ω 、 ϕ スキャン半値幅

図.2 (a), (b)は我々が提案してきた (AlN/GaN) 多重バッファ層構造 ((AlN/GaN) の超格子構造) 上に成長した AlN の結晶の断面 TEM 像を示している。基板の SiC とその上の AlN、GaN の間には、格子不整合が存在するために、そのヘテロ界面に極めて沢山の転位が界面で発生していることが分かる。しかしながら、図.2- (b) に示すように、(AlN/GaN) 多重バッファ層構造の内容を変化させ、最適な歪みをヘテロ界面に加えると、転位、特に、らせん転位が急激に減少出来た。この結果、その後成長した、AlGaN 結晶内の転位も急激に減少し、結晶の品質が改善出来た。

3. X線解析法による半導体結晶の品質評価

半導体結晶内の欠陥の様子は、X線回折によっても解析できる。結晶の格子定数のバラツキの程度は、X線回折 (XRD: X-Ray Diffraction) のうち ($\omega-2\theta$) スキャンの半値幅で評価出来る。一方、結晶軸の振れ (「チルト」と呼ぶ) は X線ロックイン曲線 (XRC: X-ray Rocking Curve) のうち、 ω スキャンによる半値幅により、また、その結晶軸を中心とした結晶の回転 (「ツイスト」と呼ぶ) の程度は、XRC における ϕ スキャンの半値幅によってそれぞれ詳細に分析することができる。この時、 ω スキャンの半値幅は、「らせん転位」の密度に、又、 ϕ スキャンの半値幅は「刃状転位」の密度に、それぞれ関係していることから、それらの振る舞い及び結晶内における密度が、マクロな観点から評価出来る。本研究では、 ω スキャンに対しては (0002) 面の回折を、 ϕ スキャンには (10-12) 面の回折 (非対称散乱) によりそれぞれ行った。

図.3は (AlN/GaN) 多重バッファ層構造上に成長した (0001) c 面を有する六方晶 AlN の ω 、 ϕ 各スキャン半値幅及び ϕ スキャン半値幅と AlN の残留歪みとの関係をそれぞれまとめたものである。すなわち結晶表面は (0001) c 面が現れており、それに垂直な方向に結晶の c 軸がある。また、この c 軸に垂直な方向に、もう一つの結晶軸である a 軸が存在している (すなわち c 面内)。従って、「ツイスト」とは、c 軸を中心にして回転し、a 軸の方向が c 面内で変化することを示す。図.3の実験結果は、 ω スキャンでは、この c 軸の方向がどの程度ばらついているか、また、 ϕ スキャンではこの c 軸を中心に a 軸の方向がどの程度ばらついているかを、残留歪みとの関係でまとめたものである。この時の残留歪みは、その前 (下層側) に成長した (AlN/GaN) 多重バッファ層構造の組み合わせを、原子レベルの厚さで変

化・制御したものである。

この結果、c 軸方向に負の残留歪み、すなわち a 軸方向に「引っ張り歪み」を加えることで、結晶内の「らせん転位」密度を減少出来ることを示している。また、図には ϕ スキャンの半値幅も同時にまとめているが、 ω スキャン半値幅を狭くすることで、 ϕ スキャンの半値幅の狭くなり、ツイストのパラツキが小さく、従って、結晶内の「刃状転位」も減少させることができることを示している。

この方法で、現在までに実現出来た半値幅の最も狭いもので、 ω 半値幅で約 70 arcsec、 ϕ 半値幅で一桁多い 760 arcsec まで改善出来た (改善前では、それぞれは 1000 arcsec 及び 4000 arcsec)。

4. まとめ

今回の報告では、ワイドバンドギャップ半導体内の転位を原子レベルで観測・解析するための技術を確認した。その手法を用い、結晶内のらせん転位、刃状転位、混合転位を分離し観測できるようになった。一方マクロな手法として、X線回折法も同様に利用した。その結果、格子整合しない窒化物半導体で、歪みを制御することで転位を制御。減少出来ることを確認、これらの確認したこれらの技術を利用し、我々は、現時点で、228.9 nm の世界最短波長の深紫外半導体レーザーのレーザー発振に成功した。

参考文献

1. T. Takano, Y. Narita, A. Horiuchi, H. Kawanishi, "Room-temperature deep-ultraviolet lasing at 241.5nm of AlGaIn multiple-quantum-well laser" Applied Physics Letters, vol.84, num.18, pp.3567-3569, 2005.
2. T. Takano, Y. Ohtaki, Y. Narita, H. Kawanishi, "Improvement of Crystal Quality of AlGaIn Multi Quantum Well Structure by Combination of Flow-Rate Modulation Epitaxy and AlN/GaN Multi-Buffer Layer and Resultant Lasing at Deep Ultra-Violet region," Japan. J. Appl. Phys. Vol.43 No.10A, pp.L1258-L1260, 2005.
3. H. Kawanishi, M. Senuma, T. Nukui, Y. Ohtaki and M. Yamamoto, "Extended Shortest Wavelength (228.9nm) Lasing of AlGaIn MQW Laser Grown by Improved Alternate Source-Feeding Epitaxy under Optical Pumping," 6th International Conference on Nitride Semiconductors, 2005, Aug. 28, Bremen, Germany.

(本研究に関する主な発表)

1. 川西、高野、瀬沼、貫井、「光励起による AlGaIn 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 pp.1458-1461, 2005.
2. 川西、瀬沼、貫井、「深紫外 AlGaIn 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, 2006.
3. H. Kawanishi, M. Senuma, M. Yamamoto, E. Niikura, and T. Nukui, "Extremely weak surface emission from (0001) c-plane AlGaIn multiple quantum well structure in deep-ultraviolet spectral region", accepted for publication, Appl. Phys. Lett, 2006
4. 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) AlGaIn multiple-quantum-well lasers", accepted for publication, Appl Phys. Lett, 2006

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 Orientation for Liquid Crystal and Its Application to Bi-stable LCDs

工学院大学 工学部 情報通信工学科 齊藤 進

工学院大学 工学部 情報通信工学科 高橋 泰樹

配向層と液晶の界面が双安定な配向特性を示す(2つ以上の配向容易軸が存在する)配向層を用いる双安定型LCDを実現するために、SiO₂斜方蒸着膜における双安定性発現と膜構造の関係、および、その他の双安定配向特性を発現する界面形成法に関する実験の進捗状況を報告する。

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)の表示モードが幾つか提案され、注目されている。パーマネントなメモリー性を有することから、それらを電子ペーパーとして応用することも考えられている。双安定LCDには安定な2つの状態を発現させるために、配向層と液晶の界面が単安定な配向特性を示すだけでよい場合(すなわち、配向容易軸は1つであり、バルクの液晶分子配列の違いにより双安定を発現させる)と、配向層と液晶の界面が双安定な配向特性を有する場合(すなわち、2つ以上の配向容易軸に対し、どの容易軸を用いて液晶分子を配列させるかを選択)がある。前者の例としてはBi-Nem(Bistable Nematic)型、Ch-N(Cholesteric-Nematic)相転移型が、後者の例としてはZBD(Zenithal Bistable Device)型、SCNB(Surface-Controlled Nematic Bistability)型が知られている。前者については既に実用化されているが、後者については界面に双安定配向特性を大面積に渡り均一に再現性良く付与するのが困難なことから、一部を除き実用化には至っていない。ZBD型では液晶配向のために基板表面に特定の厚さと間隔を持ったサブミクロンオーダーの溝構造を大面積に渡り形成する必要がある。また、SCNB型は液晶配向のために特定の条件でSiO₂を斜方蒸着することが必要であるが、斜方蒸着条件を再現性良く制御し、かつ大面積に渡り均一に製膜することはきわめて困難である。また、この場合には特定の条件で得られる液晶分子サイズに近い数十ナノメートル前後の柱状構造あるいは島状構造の形成物が、液晶の配向特性の発現に関与していることは知られているが、具体的にどのような界面形状が双安定性を誘起させるのかなど、基本的なことは未だに解明されていない。

これら後者のタイプは、現在作製に関し困難な部分もあるが、双安定スイッチングの際に配向容易軸を直接切り替えるので、LCDとして応用する際、温度変化や経時変化に対し前者のタイプより安定な表示保持特性を示すことが予想される。また、上述したように未知な部分も多く、動作や配向特性に関し今後の解析が待たれており、新たな現象発見や新規動作モードの提案なども期待される。

2. 本研究の目的

本研究では、液晶に対して双安定な配向特性を示す界面の形成と、それを用いたLCDへの検討・実現を目指す。

3. 具体的研究課題

I : SiO₂の斜方蒸着膜に関して

- SiO₂ ナノスケール表面構造と双安定配向の関係を解明

II : グレーティング構造の形成に関して

- 大面積に適した形成法の検討
- 感光性樹脂によるナノオーダーの微細表面構造形成とその配向特性との関係を検討
- 新規LCDモードの提案・検討

Ⅲ：ラビング配向処理により配向容易軸が異なる平行配向材を混合したときの配向特性の検討

- ・PVCi とポリイミド系高プレティルトの混合配向材による配向膜のラビング処理

Ⅳ：UV 硬化型液晶性モノマーの光重合で形成されるポリマーネットを用いる表面構造修飾と配向特性の関係検討

- ・光重合時の諸条件により界面にポリマーネットを析出させる手法の検討

Ⅴ：双安定界面を用いる双安定型 LCD に適した液晶材料の検討

- ・フレクソ係数の大きな液晶材料を探求

4. 研究の進捗状況

Ⅰ：SiO の斜方蒸着に関して

- ・斜方蒸着角と膜厚によって液晶のプレティルト角、蒸着方向に対する配向方位、配向秩序パラメータ、方位角アンカリングエネルギーがどのように変化するかを詳細に検討し、双安定性が発現する蒸着条件を絞り込み、その条件範囲における液晶の配向特性を詳細に検討した。

Ⅱ：グレーティング構造の形成に関して

- ・UV 光感光性樹脂を ITO 電極付きガラスの表面に塗布し、市販の安価なグレーティングシートを圧接した状態で UV 光を照射し、樹脂を硬化させる手法により基板表面にグレーティング構造を再現性良く、かつ均一に転写形成できるようになった。大面積への応用も比較的簡単と思われる。
- ・今後、形成されたグレーティング表面への垂直配向材の塗布を行い、ZBD モードとしての特性の確認、改良をする予定である。

Ⅲ：ラビング配向処理により配向容易軸が異なる平行配向材を混合したときの配向特性の検討

- ・PVCi を配向膜とする場合、ラビング方向と直交した方向に液晶分子が配向すると言われているが、液晶を等方相注入するとラビング方向に配向し、液晶相で注入するとラビング方向に直交して配向することを見いだした。また、方位角アンカリングエネルギーは 10^4 J/m^2 のオーダーであった。
- ・PVCi を $100^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ の間で熱処理をしたが、上述の傾向に変化がないことが分かった。

Ⅳ：UV 硬化型液晶性モノマーの光重合で形成されるポリマーネットを用いる表面構造修飾と配向特性の関係検討

- ・UV 硬化型液晶性モノマーをネマティック液晶に微量添加したものをセルに注入後、UV 光を照射することにより、ある特定の分子配向形態を安定化できることを π 型セル 1)、および、TN セル 3) で確認した。
- ・UV を照射するとき、基板電極間に十分高い（界面の極角アンカリングを断ち切る程度の）電圧を印加することにより、定常状態で 45° を越えるプレティルト角が得られることを見いだした。
- ・今後、ポリマーネットの形成状況を電子顕微鏡で観測することを予定している。

Ⅴ：双安定界面を用いる双安定型 LCD に適した液晶材料の検討

- ・近年、バナナ型形状の液晶材料の開発が活発に行われているので、フレクソ係数が大きな液晶材料が入手できる可能性が有ると思われる。現在、測定系を構築中である。

参考文献

- 1) Y.Asakawa, K.Yokota, M.Nanaumu, N.Takatsuka, T.Takahashi, S.Saito: Jpn.J.Appl. Phys., 45, No.7 (2006) pp.5878-5884
- 2) Y.Asakawa, N.Takatsuka, T.Takahashi, S.Saito: 21st Int'l Liquid Crystal Conference, 2006, Abstract p.760
- 3) M.Kamio, M.Nanaumi, T.Takahashi, S.Saito: Proc. of The 11th Int'l Display Workshops, 2004, pp.219-222