ナノ表面・界面の創製と応用

平成17年度～平成21年度
私立大学学術研究高度化推進事業
（ハイテク・リサーチ・センター整備事業）

研 究 成 果 報 告 書

平成22年5月

学校法人名　学校法人工学院大学
大　学　名　工学院大学
研究組織名　工学院大学総合研究所
ナノ表面・界面研究センター
（NASIC）
研究代表者　長本　英俊
（工学院大学工学部教授）

は じ め に

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）などの最新鋭分析装置を備えている。

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々の研究について、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３１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

はじめに　　ナノ表面・界面研究センター長　長本 英俊

1．研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要……1
2．前期及び後期研究組織……6
3．研究施設・設備等……11
4．研究活動の経過と外部評価……13
4.1 研究会及び研究成果報告会……13
4.2 外部評価……41
5．研究成果……45
5.1 研究成果の概要……45
5.2 大課題別研究成果……51
(1) 大課題Ⅰ［生体分子の表面・界面改変によるデバイス］……53
(2) 大課題Ⅱ［表面の創製と改変による機能性付与技術］……75
(3) 大課題Ⅲ［燃料電池デバイスへの応用］……116
(4) 大課題Ⅳ［電子・光学デバイスへの応用］……154
5.3 研究発表の状況……179
5.4 その他の研究成果の公開状況……271
6．研究費の支出状況（実績概要）……273

１．研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

＜目的と意義＞

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あり、21 世紀の最重要の技術と捉えられる。これを現実のものとするためには、(1)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，(2)所望の性質を持つ材料、所望の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，(3)所望の内容およびその目標の明確化、などの課題を克服することが必要である。課題(1)は分子エピタキシー等いくつか技術があるが、課題(2)、(3)となると知識の蓄積が十分でなく、非常に困難なことになっている。

このプロジェクト研究では「ナノ表面とナノ界面」の領域に対象を絞り、生物化学から電子デバイスの研究者が3年目までに各々の研究について、課題(1)および(2)の基礎的成果をまとめ、課題(3)に結びつけることとしている。ただ、対象とする分野が広いためにプロジェクト研究としての具体的な研究課題間の連携に注意を払う必要があり、連携する上での問題点の発掘と解決法の発見も研究の目的の一つとなる。従って、ナノテクノロジー開発研究の一つのやり方を社会に示すとともに、ナノ表面・界面を通じて開発した応用技術を社会に役立てることが可能となろう。

＜計画の概要＞

前記の目的を達成するために、プロジェクト研究開始より3年目までの期間（前期と呼ぶ）とそれ以降の期間（後期）と研究組織に変化を加え、後期では実用化に近い研究テーマを重点課題として研究の推進を図った。開始時のプロジェクトを構成するテーマ（大課題）は、ナノテクノロジーの研究分野を示す次の４つの大課題とし、それぞれの大テーマの下に小テーマを配置した。

１．　生体分子のナノ表面

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

1.2　光合成の細胞小器官の *in vitro* における分子構築とその利用

1.3　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

1.4　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

1.5　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

２．　ナノ薄膜

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

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

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

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

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

2.6　可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発

３．　ナノ界面・粒子

３．１　ナノ界面

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

3.1-2　作動温度の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

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

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

３．２　ナノ粒子

3.2.1　溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御

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

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

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

４．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

4.2　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

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

3年間の前期研究期間の成果を基に実用化に近いテーマを選び出すことになった。この際、大課題の

題目を検討するとともに、小テーマも実用化に近い重点課題と普通一般のテーマに分けることとした。プロジェクトの中間評価で評価委員により、研究課題間の「連携」の希薄さについての指摘が有ったため、更に大幅な研究体制の検討を行い、より豊かな成果を挙げるべく、研究の重心を小課題間および大課題間の「連携」に置くとともに研究課題や組織構成を変えた。この改善は、評価委員による実地調査により十分に評価された。以下に検討後の後期研究テーマを示す。

後期研究テーマ（大課題と小課題）

Ⅰ. 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（**重点課題**）

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（**重点課題**）

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（**重点課題**）

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

Ⅱ. 表面の創製と改変による機能性付与技術

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（**重点課題**）

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（**重点課題**）

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（**重点課題**）

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

2.2　イオンビームミキシング法等を用いた各種生分解性樹脂への薄膜付与による機能化

2.6　可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発

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

Ⅲ. 燃料電池デバイスへの応用

3.1.2　作動温度の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（**重点課題**）

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（**重点課題**）

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（**重点課題**）

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

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

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

Ⅳ. 電子・光学デバイスへの応用

4.2　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（**重点課題**）

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（**重点課題**）

4.1　電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価

研究の達成目標

基本的に次のような目標で、プロジェクトを進めて行く。

・ ３年目までに、基礎技術の研究や開発を終え、応用展開に関しての道筋をつける。また、各大テーマ内での個々の成果を構造化・体系化を目的としてまとめる。
・ ５年目までに応用展開を成し遂げると共に、１．から４．までの大テーマで挙げる成果を相互に利用し得る技術体系にまとめ上げる。詳細は、以下の研究概要に記されている。
・ プロジェクトの進行内容を参加研究者に知らせるため、毎年研究成果発表会を開催する。各テーマの達成度の評価を学内・学外の研究者によって構成された評価委員会をプロジェクトティームとは独立に編成して、評価してもらい、各研究者にフィードバックする。

期待される効果

・ 広範な産業基盤をカバーする所謂ナノテクノロジーは、それぞれの分野で別々に研究され、蓄積されてきた。この研究プロジェクトでは「ナノ表面とナノ界面」の領域に研究対象を絞るが、その作製技術の開発、作製物の分子構造と機能発現、デバイスなどへの応用技術というように、知識や技術の基礎から応用までを俯瞰できる構成になっている。従って、ここで対象になっている研究領域だけでなく、広範な領域に対して、ある意味で手本になることが期待される。
・ 研究の実施される八王子校地近辺には多くの産業・企業が控え、また大学も多数存在する。これらに対し、この研究により新たに得られる技術情報を供給すると共に技術サービスを提供することにより、地域の技術発展に貢献できる。
・ 本学学生に対しては、これらの研究成果が直接学生教育に生かされる。次世代を担うことになる学生たちは、広範な分野の研究に接し、また参加することにより独創的、萌芽的な研究・技術を開拓する能力を育む、ひいては科学技術の発展へ貢献することになろう。

学内の他の研究機関等との協力体制

当研究組織には、東京大学、青山学院大学などに属する研究者がメンバーとして入っているが、当該研究分野の大学や研究機関とは随時連携して研究を進める予定である。

学内においては、平成１５年～平成１９年の研究期間で「ハイテク・リサーチ・センター整備事業」に係る研究プロジェクトが進行している「マイクロ先進スマート機械・マイクロバイオシステム実現に向けてのテクノロジー開発」研究グループとは、内容は異なるもののオーダーでは近い領域の研究なので、合同の研究発表会などを通して、密な連携をとりつつ、研究を進めて行く。

また、地域の大学や公共団体、企業の研究組織とも連絡を密にして研究を進める予定である。

研究成果の公表の計画

・ 研究者個人により、それぞれの研究がまとまり次第、随時国内外の学会、学術論文集、学術著書などにおいて成果の発表を行う。
・ 毎年本プロジェクトの研究発表会を開催し、関係研究機関、大学、企業、地域産業界等の研

究者等を招き、研究成果を公表する計画である。この研究発表会の時に、当該の研究設備・装置の見学会を実施する。

- 研究期間３年目および５年目には、海外および国内の当該研究領域の研究者・関係者を招き、国際的研究発表会を開催する。
- 本研究組織が所属することになる工学院大学総合研究所では、総合研究所報を定期的に発行して国内外の関係機関に送付している。本研究プロジェクトの成果を随時この総合研究所報にて公開してゆく。併せて、工学院大学総合研究所ホームページ上に研究成果を随時公開してゆく。
- 特に顕著な成果に関しては、報道機関を招きプレスリリースを行う。

研究の責任体制

各大課題には研究運営を円滑に進めるための幹事と副幹事がおり、定期的にグループ会議を開き、属する研究者が小課題間の情報交換などを行い、課題間の連携を容易にしている。また、センター長（プロジェクト研究責任者）と各大課題の幹事と副幹事が集まった幹事会をほぼ毎月開催して、各大課題の研究進捗状況の把握が容易となるようにした。その上で、大課題間の連携も容易に取れることとなり、幹事会が実質的なプロジェクトの研究責任を担うことになる。センター長が学内研究組織を統括する総合研究所運営委員会（年10回開催）において研究の遂行状況を報告する。プロジェクト研究の内容および遂行状況の評価については、学外評価委員を含む NASIC 評価委員会が、毎年3月に開催されるプロジェクトの中間報告会に出席することにより評価を行う。評価結果はセンター長を通して、幹事・副幹事および各小課題研究責任者に伝えられるとともに、総合研究所長を通して学長に報告される。

プロジェクトに関連する研究会、報告会、出版物

各研究課題間の連携を取るために、複数の大課題から出たテーマを基に研究会を年3回の頻度で開催し、情報の交換を行った。研究成果の中間期における発表会を、中間成果報告書の発行とともに原則として年1回開催した。

２．前期及び後期研究組織

本研究プロジェクトは、研究代表者をナノ表面・界面研究センター長とし、各大課題の幹事と副幹事が集まった幹事会をほぼ毎月開催して、プロジェクトの研究進捗状況の把握を行うとともに、円滑な研究遂行に関して大課題間の連携が容易となるようにした。大課題の幹事、副幹事は大課題内でグループ会議を開き大課題内の研究進捗状況の把握と大課題の円滑な研究遂行、特に小課題間の研究協力や内容の連携に留意して当たった。小課題では、研究責任者が研究の統括を行うが、専門分野で研究や大学院生の指導を分担研究者と研究を支える大学院生を構成員としている。

大学内での研究支援については、先年のハイテク・リサーチ・センター事業の課題との連携による施設及び分析装置の使用を始め、大学の総合研究所のバックアップがなされた。共同研究機関に属する研究者との連携では、共同研究機関の設備・装置の使用の他、研究グループとの非定期的なディスカッションを通じてなされた。

以下に後期２年間の研究組織について述べるが、前期研究組織についてはこの項末の組織図を見られたい。

ナノ表面・界面研究センター

センター長（研究代表者）：長本英俊（環境化学工学科・教授）

幹事会を通してプロジェクトの研究進捗状況の把握し、円滑な研究遂行ができるよう問題解決を行い、各課題間の連携を調整して、プロジェクトの統括を行う。

大課題Ｉ［生体分子の表面・界面改変によるデバイス］

幹事：橋本和彦（マテリアル科学科・教授）、副幹事：阿部克也（応用化学科・准教授）

○重点課題 1.1　研究責任者：今村保忠（応用化学科・教授）

研究分担者：川喜田正夫（応用化学科・教授）、平松　恭子（東京都臨床医学総合研究所がん治療プロジェクト）、高橋　慶一（都立駒込病院外科）

大学院生：修士2名

○重点課題 1.3　研究責任者：阿部克也（応用化学科・准教授）

研究分担者：小野擴邦（応用化学科・教授）

大学院生：修士2名

○重点課題 1.5　研究責任者：橋本和彦（マテリアル科学科・教授）

研究分担者：大川春樹（マテリアル科学科・准教授）

大学院生：修士3名、博士修了1名

○課題 1.2　研究責任者：平野盛雄（応用化学科・教授）

大学院生：修士２名

○課題 1.4　研究責任者：菅原康里（応用化学科・准教授）

研究分担者：坂口政吉（応用化学科・助手）

大学院生：修士4名

連携状況：用いる素材は異なるが、高分子の表面・界面の改変（1.3 と 1.5）や基板表面や細胞表層との相互作用を考慮した技術提供（1.1 と 1.5）、生体内代謝物の微量分析法（1.1 と 1.2, 1.3, 1.4）について、

大課題内で連携している。

大課題Ⅱ［表面の創製と改変による機能性付与技術］

幹事：鷹野一朗（マテリアル科学科・教授）、副幹事：阿相英孝（応用化学科・准教授）

○重点課題 2.3　研究責任者：鷹野一朗（電気システム工学科・教授）

研究分担者：佐々木道子（理化学研究所）

大学院生：修士1名、博士1名（課題 2.6 との連携）

○重点課題 2.4　研究責任者：小野幸子（応用化学科・教授）

研究分担者：阿相英孝（応用化学科・准教授）

ポスト・ドクター：安川雪子（NASIC 博士研究員）

大学院生：修士10名（延べ人数）

○重点課題 2.5　研究責任者：丹羽直毅（機械システム工学科・教授）

研究分担者：廣木富士夫（機械システム工学科・教授），塩田一路（マテリアル科学科・教授），桑折仁（マテリアル科学科・講師），湯本敦史（機械システム工学科・）；山本剛久，鈴木敏之，大杉功，加藤雅彦（NASIC 客員研究所員）

大学院生：修士3名

○課題 2.1　研究責任者：坂本哲夫（電気システム工学科・准教授）

研究分担者：尾張真則（東京大学環境安全研究センター・教授）

大学院生：修士1名

○課題 2.2　研究責任者：矢ケ崎隆義（マテリアル科学科・教授）

連携研究者：鷹野一朗（電気システム工学科・教授；重点課題 2.3）

研究分担者：片平理子（東京家政学院大学・准教授）、佐藤利雄（共立工業㈱・研究員）

大学院生：修士2名

○課題 2.6　研究責任者：佐藤光史（共通課程化学・教授）

研究分担者：望月千尋（共通課程・非常勤職員）

連携研究者：鷹野一朗（電気システム工学科・教授；重点課題 2.3）

大学院生：博士終了1名

○課題 3.1.1　研究責任者：鈴木健司（機械システム工学科・准教授）

研究分担者：三浦宏文（機械システム工学科・教授）、高信英明（機械システム工学科・准教授）

大学院生：修士2名

連携状況：重点課題を中心に材料提供や技術提供を行い、研究資源を最大に活用できるよう連携している。イオンビーム照射（2.3と2.2）や表面制御（2.3、2.4と2.6）が顕著なものであろう。上に連携研究者として示した課題は、雑誌論文中に共著者ないしは謝辞に触れられているものである。

大課題Ⅲ［燃料電池デバイスへの応用］

幹事：大倉利典（マテリアル科学科・准教授）、副幹事：鈴木健司（機械システム工学科・准教授）

○重点課題 3.1.2　研究責任者：長本英俊（環境化学工学科・教授）

研究分担者：大友順一郎（東京大学大学院・准教授）

大学院生:修士5名

○重点課題 3.2.2　研究責任者:五十嵐　哲(環境化学工学科・教授)

研究分担者:飯田　肇(環境化学工学科・講師)

大学院生:修士2名

○重点課題 3.2.4　研究責任者:門間英毅(マテリアル科学科・教授)

研究分担者:大倉利典(マテリアル科学科・准教授)、川副博司(川副フロンティアテクノロジー㈱・代表取締役)

大学院生:修士2名

○課題 3.1.3　研究責任者:佐藤貞雄(機械工学科・准教授)

研究分担者:西谷要介(機械工学科・講師)

大学院生:修士1名

○課題 3.1.4　研究責任者:伊藤雄三(マテリアル科学科・教授)

研究分担者:川井忠智(マテリアル科学科・講師)

大学院生:修士2名

○課題 3.2.1　研究責任者:加藤尚武(環境化学工学科・教授)

研究分担者:平沢　泉(早稲田大学・教授)

大学院生:修士3名

○課題 3.2.3　研究責任者:河野博之(共通課程化学・准教授)

研究分担者:南雲紳史(応用化学科・准教授)

連携状況:この大課題で用いられる手法は共通性が高く、重点課題となった小課題間で特に重要となっているもので、固相反応法(3.1.2 と 3.2.4)や金属クラスター合成法(3.2.2 と 3.2.3)がそれである。適用する際の条件選択の検討において役立っている。

大課題Ⅳ[電子・光学デバイスへの応用]

幹事:齊藤　進(情報通信工学科・教授)、副幹事:高橋泰樹(情報通信工学科・准教授)

○重点課題 4.2　研究責任者:川西英雄(電気システム工学科・教授)

研究分担者:本田　徹(情報通信工学科)

大学院生:修士3名

○重点課題 4.3　研究責任者:齊藤　進(情報通信工学科・教授)

研究分担者:高橋泰樹(情報通信工学科・准教授)

大学院生:修士2名

○課題 4.1　研究責任者:立野昌義(機械工学科・教授)

研究分担者:後藤芳樹(機械工学科・教授), 小久保邦雄(機械工学科・教授)

連携状況:重点課題間で新規ディスプレイの実現が検討されるようになった。この大課題では、他の大課題との連携で、分子プレカーサーZnO の光デバイスへの応用(4.2 と 2.6)、新規液晶配向膜の創製(4.3 と大課題2および3)が検討されている。

研究プロジェクト名:　ナノ表面・界面の創製と応用
研究期間:　平成17年度～平成21年度
[前期]　センター長＝長本英俊　◎＝大課題幹事　○＝副幹事

				研究担当者	共同研究者	所　属
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 今村保忠	平松恭子 高橋慶一	東京都臨床医学研 都立駒込病院外科
	Ⅰ-2	光合成の細胞小器官の*in vitro*における分子構築とその利用		平野盛雄		
	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 小野擴邦		
	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 坂口政吉		
	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 大川春樹		
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	尾張真則	東京大学環境安全研究センター
	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		矢ケ崎隆義		
	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	佐々木道子	理化学研究所
	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	○	阿相英孝 小野幸子		
	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 廣木富士男 塩田一路 桑折　仁 湯本敦史	山本剛久 鈴木敏之 大杉功 加藤雅彦	NASIC客員研究所員 NASIC客員研究所員　NASIC客員研究所員　NASIC客員研究所員
	Ⅱ-6	可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発		佐藤光史 鷹野一朗	望月千尋	
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 三浦宏文 高信英明		
	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	大友順一郎	東京大学
	Ⅲ-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 西谷要介		
	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 川井忠智		
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	平沢泉	早稲田大学
	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 飯田　肇		
	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 南雲紳史		
	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 大倉利典	川副博司	川副フロンティアテクノロジー㈱
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 後藤芳樹 小久保邦雄		
	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 長谷川文夫 本田　徹		
	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	◎	齋藤　進 高橋泰樹		

ナノ表面・界面研究センター／NASIC
後期（平成20年度、21年度）は重点課題と普通課題に区分け

44名　　14名　　合計 58名

研究プロジェクト名：　ナノ表面・界面の創製と応用
研究期間：　平成17年度～平成21年度
センター長＝長本英俊　　◎＝大課題幹事　○＝副幹事

［後期］　　＊＝課題研究責任者

				研究担当者	共同研究者	所　属
Ⅰ	生体分子の表面・界面改変によるデバイス					
重点	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 今村保忠＊	平松恭子 高橋慶一	東京都臨床医学研 都立駒込病院外科
重点	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＊ 小野擴邦		
重点	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＊ 大川春樹		
終了	Ⅰ-2	光合成の細胞小器官の*in vitro*における分子構築とその利用		平野盛雄＊		
普通	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＊ 坂口政吉		
Ⅱ	表面の創製と改変による機能性付与技術					
重点	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＊	佐々木道子	理化学研究所
重点	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	○	阿相英孝 小野幸子＊ 安川雪子		
重点	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＊ 廣木富士男 塩田一路 桑折　仁 湯本敦史	山本剛久 鈴木敏之 大杉功 加藤雅彦	NASIC客員研究所員 NASIC客員研究所員　NASIC客員研究所員　NASIC客員研究所員
普通	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＊	尾張真則	東京大学環境安全研究センター
普通	Ⅱ-2	イオンビームミキシング法等を用いた各種生分解性樹脂への薄膜付与による機能化		矢ケ崎隆義＊	片平理子 佐藤利男	
普通	Ⅱ-6	可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発		佐藤光史＊ 鷹野一朗	望月千尋	
普通	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＊ 三浦宏文 髙信英明		
Ⅲ	燃料電池デバイスへの応用					
重点	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＊	大友順一郎	東京大学
重点	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＊ 飯田　肇		
重点	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 大倉利典＊	川副博司	川副フロンティアテクノロジー㈱
普通	Ⅲ-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＊ 西谷要介		
普通	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		伊藤雄三＊ 川井忠智		
終了	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	平沢泉	早稲田大学
普通	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＊ 南雲紳史		
Ⅳ	電子・光学デバイスへの応用					
重点	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＊ 本田　徹 長谷川文夫		
重点	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	◎ ○	齋藤　進＊ 高橋泰樹		
普通	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＊ 後藤芳樹 小久保邦雄		

３．研究施設・設備等

【施設】

・名称：八王子校舎１３号館　ＡＭＣ棟（ｱﾄﾞﾊﾞﾝｽﾄﾏﾃﾘｱﾙｽｾﾝﾀｰ）

・面積：２，０７３．００㎡　　鉄筋コンクリート造　４階建

・使用者数：約５０名

【主な研究装置】

・ＦＴ－ＮＭＲ装置：１０研究室の大学院生、教員が使用。年々使用時間が増加した。
　２００６年度１６２０時間、２００７年度２１７０時間、２００８年度７０１０時間

・微細構造評価システム：フリージェット PVD 薄膜の評価に使用。
　年間使用時間は 800 時間。

【主な研究設備】

・ＡＦＭ（原子間力顕微鏡）：５研究室の大学院生、教員が使用。２００６年度４００時間、
　２００７年度４８０時間、２００８年度４８０時間。

・エリプソメーター：薄膜の膜厚および屈折率測定に使用。
　年間平均使用時間は３００時間

・ＦＥ－ＳＥＭ（電界放射型走査電子顕微鏡）：ナノスケールレベルで半導体ヘテロ界面の観測を行う。
　年間平均使用時間は１０００時間。

・元素分析装置：各大課題における元素分析に幅広く使用。
　年間使用時間は 1000 時間。

・超遠心分離機：生体成分の分離・精製を中心に使用。
　２００６年度４００分、２００７年度７００分、２００８年度４００分

・バイオＨＰＬＣシステム：２研究室の大学院生、教員が使用。
　年間平均使用時間は２０００時間。

・ＤＮＡシーケンサー：大課題Ｉで使用。
　２００６年度４８８時間、２００７年度５３４時間、２００８年度８２時間。

・Ｂｉｏｒｅａｃｔｏｒ（植物用ﾊﾞｲｵﾘｱｸﾀｰ）：課題 1.2 で使用。
　２００６年度１００時間、２００７年度２４００時間、２００８年度２４００時間。

・二軸混錬機：課題 3.1.3 で使用。
　年間平均２３００時間。

・ＴＯＦ－ＭＳ：課題 2.2 において、超臨界流体に溶解した有機材料の濃度測定に使用。
　年間平均使用時間は３００時間。

＜ 施設・装置・設備の整備状況＞

《施　設》

施設の名称	整備年度	研究施設面積	研究室等数	使用者数	事業経費	補助金額	補助主体
総合研究所アドバンストマテリアルスセンター	平成9年度	2,073.00 ㎡	33	50	560,317 千円	280,158 千円	私学助成

《装置・設備》　（千円）

装置・設備の名称	整備年度	型　番	台　数	稼働時間数	事業経費	補助金額	補助主体
(研究装置)							
FT－NMR装置	H17	JNM－ECX400	一式	7010h/年	63,500	31,750	私学助成
微細構造評価システム	H17	JSM－6380LA	一式	800h/年	42,000	21,000	私学助成
(研究設備)							
AFM（原子間力顕微鏡）	H17	SPM－9500J	一式	480h/年	6,300	4,200	私学助成
エリプソメーター	H17	MARY－102FH－P	一式	300h/年	5,999	3,999	私学助成
FE－SEM（電界放射走査顕微鏡）	H17	JSM－6700F	一式	1000h/年	24,900	16,600	私学助成
元素分析装置	H17	KJP121002	一式	1000h/年	9,450	6,300	私学助成
超遠心分離機	H17	CP70MX	一式	12h/年	13,104	8,736	私学助成
バイオHPLCシステム	H17	DP8020、PEEK	一式	2000h/年	6,700	4,466	私学助成
DNAシーケンサー	H17	PRISM3130	一式	534h/年	15,876	10,584	私学助成
Bioreactor（植物用バイオリアクター）	H17	特注品	一式	2400h/年	8,000	5,333	私学助成
二軸混練機	H17	2D15W、MPS	一式	2300h/年	9,754	6,503	私学助成
TOF-MS	H17	特注品	一式	300h/年	10,000	6,666	私学助成

４．研究活動の経過と外部評価

4.1 研究会及び研究成果報告会

（NASIC 研究会）

研究会は年間３回を原則として、４つの大課題の内２つから話題提供して開催された。内容を以下に示す。

第１回

日　時：　平成１７年１１月９日（水）　１６時３０分～１８時３０分

場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

Ⅰ　「超臨界流体の特性と物質輸送への応用」

○坂本　哲夫（電子工学科助教授）

Ⅱ　「新規尿中腫瘍マーカーN1、N12－diacetylspermine：発見、分析、今後の展望」

○川喜田　正夫（応用化学科教授）

第２回

日　時：　平成１８年１月２７日（金）　１５時００分～１７時００分

場　所：　八王子校舎　１３号館（ＡＭＣ棟）セミナー室（３階）

Ⅰ　「原子レベルでの歪み制御による窒化物半導体のヘテロエピタキシャル層の高品質化（転位制御）と深紫外半導体レーザ」

◎川西　英雄（電子工学科教授）・新倉　栄一郎（電子工学科４年）・村川　浩一（電子工学科４年）・貫井　猛晶（電子工学科修士１年）・瀬沼　正憲（電子工学科修士１年）

Ⅱ　「昆虫規範型壁面付着機構に関する研究」

○相澤　知成（機械システム工学科修士２年）

Ⅲ　「生体エネルギーを利用したマイクロデバイスの研究」

○渡邉　恭成（機械システム工学科修士２年）

Ⅳ　「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（共通課程助教授）・南雲　紳史（応用化学科助教授）

第３回

日　時：　平成１８年５月１７日（水）　１５時３０分～１７時３０分

場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

Ⅰ　「コロイド結晶を用いた固体基板の表面修飾」

○ 阿相　英孝（応用化学科　講師）

Ⅱ　「酸性糖質化合物を用いる新規高分子の精密設計」

○ 橋本　和彦（マテリアル科学科教授）

第４回

日　時：　平成１８年１０月２５日（水）　１６時～１８時

場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「マイクロサイズ材料の引張りおよび疲労試験」
　○後藤　芳樹（機械工学科　助教授）
Ⅱ　「鉛フリーはんだの表面張力と濡れ性」
　○家田　一徳・山村　丈雄（大学院機械工学専攻修士課程）
Ⅲ　「微小構造用材料の破壊靭性」
　○小川　直志・野村　聡　（大学院機械工学専攻修士課程）
Ⅳ　「リン酸塩ガラスによる高レベル放射性廃棄物の固定化」
　○大倉　利典（マテリアル科学科　助教授）

第５回
日　時：　平成１８年１２月１３日（水）　１６時～１７時４０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「キチンオリゴマー調製法の検討」
　○ 菅原　康里（応用化学科　助教授）
Ⅱ　「超音速フリージェット PVD によるナノ構造膜の形成と密着性評価」
　◎湯本　敦史（機械システム工学科　講師）、塩田　一路（マテリアル科学科　教授）
　丹羽　直毅（機械システム工学科　教授）

第６回
日　時：　平成１９年３月２３日（水）　１５時００分～１７時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「マクロモノマーによるコポリマーブラシの合成」
　○川井　忠智（マテリアル科学科　講師）寺町　信哉（マテリアル科学科　教授）
Ⅱ　「溶液からの核発生および結晶成長への超音波効果の検討」
　長谷部　拓（化学応用学専攻修士２年）、○加藤　尚武（環境化学工学科　教授）、
　平沢　泉（早稲田大学　教授）
Ⅲ　「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－－結晶品質の改善の可能性－－」
　○川西　英雄（電気システム工学科 教授）

第７回
日　時：　平成１９年７月２５日（水）　１６時００分～１８時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「海洋性微細藻類による高度不飽和脂肪酸の生産」
　○平野　盛雄（応用化学科　教授）
Ⅱ　「電極表面上での静電的相互作用による生体分子の組織化とバイオデバイスへの応用」
　○阿部　克也（応用化学科　准教授）

第８回
日　時：　平成１９年１１月２１日（水）　１６時３０分～１８時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「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（電気システム工学科　教授）
Ⅱ　「微粒子自己集積構造をマスクとした化合物半導体表面の形態制御」
　○安川　雪子（総合研究所 PD（NASIC））

第９回
日　時：　平成２０年7月３０日（水）　１６時３０分～１８時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「ナノ表面制御による白金族触媒の白金族使用量の低減」
　○飯田　肇　（環境化学工学科　講師）、五十嵐　哲（環境化学工学科　教授）
Ⅱ　「界面におけるイオン伝導現象と燃料電池への応用」
　○大友順一郎（東京大学大学院　准教授）

第１０回
日　時：　平成２０年１１月２６日（水）　１６時３０分～１８時１０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御」
○加藤　尚武（環境化学工学科　教授）
Ⅱ-①「双安定型 LCD の現状と本研究の目的」　○高橋　泰樹（情報通信工学科　准教授）
　②「溝構造を有するアルミナ膜により作製した双安定界面におけるネマティック液晶の配向特性」
　　○今井 恵二（大学院電気・電子工学専攻修士課程）
　③「紫外線硬化樹脂膜により形成した溝構造による双安定界面におけるネマティック液晶の配向特性」
　　○椎名 哲也（大学院電気・電子工学専攻修士課程）

第１１回
日　時：　平成２１年１０月２８日（水）　１６時３０分～１８時１０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）
Ⅰ　「新規尿中腫瘍マーカー、ジアセチルスペルミンの分析法の開発と臨床への応用」
　○川喜田　正夫（応用化学科　名誉教授）
Ⅱ-①「イオンビームを用いた生分解性プラスチックと PTFE の機能」
　　○鷹野　一朗（電気システム工学科　教授）
　②「イオンビームを用いたアモルファス炭素ナノ薄膜の形成による生分解性プラスチック

の多機能化」

○矢ケ崎　隆義（マテリアル科学科　教授）

第１２回

日　時：　平成２１年１２月１６日（水）　１６時３０分～１８時１０分

場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

Ⅰ-①「超イオン導電性ケイリン酸塩結晶化ガラスの開発」

○大倉　利典（環境エネルギー化学科　准教授）

②「Na_2O-Y_2O_3-X_2O_3-SiO_2 (X=B, Al, Ga)系 Na+導電性結晶化ガラスの作製と Si 置換効果」

○川田　耕司（大学院化学応用学専攻修士課程）

③「Na_2O-Y_2O_3-P_2O_5-SiO_2 系結晶化ガラスの微構造制御と液体透過性」

○加藤　広大（大学院化学応用学専攻修士課程）

Ⅱ-①「液晶に対して双安定な配向性を持つ基板表面の形成とＬＣＤへの応用に関する研究動向」

○齊藤　進（情報通信工学科　教授）

②「光配向法を用いた双安定配向界面の形成」

○塚田　和成（大学院電気・電子工学専攻修士課程）

③「エレクトロスプレイ法の液晶配向層形成への応用」

○遠藤　直樹（大学院電気・電子工学専攻修士課程）

（NASIC 研究成果報告会）

研究成果報告会は、研究の節目に開催され都合 4 回開催された。

［１］第１回研究成果報告会　２００６年７月２８日

［２］研究成果中間報告会　２００８年３月２１日

［３］第３回研究成果報告会　２００９年３月２５日

［４］研究成果最終報告会　２０１０年３月２４日

各々の報告会の目次とプログラムを次ページ以降に示す。

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（NASIC）

第１回研究会プログラム

日　時：　平成１７年１１月９日（水）　１６時３０分～１８時３０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

進　行：　松田　博

◎開会の挨拶と今後の研究会のあり方について
（１６：３０～１６：４５）
SMBC 長　長本　英俊（環境化学工学科教授）

研究発表

	時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ	１６：４５　～　１７：３５（質疑応答含む）	司会：　鷹野　一朗（電気工学科教授）	
		超臨界流体の特性と物質輸送への応用	坂本　哲夫（電子工学科助教授）
Ⅱ	１７：３５　～　１８：２５（質疑応答含む）	司会：　橋本　和彦（マテリアル科学科教授）	
		新規尿中腫瘍マーカーＮ１、Ｎ１２－diacetylspermine：発見、分析、今後の展望	川喜田　正夫（応用化学科教授）

◎閉会の辞（１８：２５　～　１８：３０）
斎藤　　進（電子工学科教授）

文部科学省　ハイテク・リサーチ・センター

工学院大学総合研究所「ナノ表面・界面研究センター」

第２回研究会プログラム

日　時：　平成１８年1月２７日（金）　１５時００分～１７時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（ＡＭＣ棟）セミナー室（３階）

進　行：　鷹野　一朗

研究発表

時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ　15：00 ～ 15：40（質疑応答含む）		司 会：齊藤　進（電子工学科教授）
	原子レベルでの歪み制御による窒化物半導体のヘテロエピタキシャル層の高品質化（転位制御）と深紫外半導体レーザ	・川西　英雄（電子工学科教授）・新倉　栄一郎（電子工学科４年） ・村川　浩一（電子工学科４年）・貫井　猛晶（電子工学科修士１年） ・瀬沼　正憲（電子工学科修士１年）
Ⅱ　15：40 ～ 16:00（質疑応答含む）		司 会：鈴木　健司（機械システム工学科助教授）
	昆虫規範型壁面付着機構に関する研究	・相澤　知成（機械システム工学科修士２年）
Ⅲ　16：00 ～ 16:20（質疑応答含む）		司 会：鈴木　健司（機械システム工学科助教授）
	生体エネルギーを利用したマイクロデバイスの研究	・渡邉　恭成（機械システム工学科修士２年）
Ⅳ　16：20 ～ 17:00（質疑応答含む）		司 会：門間　英毅（マテリカル科学科教授）
	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（共通課程助教授）・南雲　紳史（応用化学科助教授）

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第３回研究会プログラム

日　時：　平成１８年５月１７日（水）　１５時３０分～１７時３０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

	時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ	１５：３０　～　１６：３０（質疑応答含む）	司会：　安川　雪子（総合研究所／ＰＤ(ＮＡＳＩＣ)）	
		コロイド結晶を用いた固体基板の表面修飾	阿相　英孝（応用化学科　講師）
Ⅱ	１６：３０　～　１７：３０（質疑応答含む）	司会：　阿部　克也（応用化学科　助教授）	
		酸性糖質化合物を用いる新規高分子の精密設計	橋本　和彦（マテリアル科学科　教授）

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第４回研究会プログラム

日　時：　平成１８年１０月２５日（水）　１６時～１８時
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

	時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ	１６：００　～　１６：３０（質疑応答含む）		
		マイクロサイズ材料の引張りおよび疲労試験	後藤　芳樹（機械工学科　助教授）
Ⅱ	１６：３０　～　１７：００（質疑応答含む）		
		鉛フリーはんだの表面張力と濡れ性	家田　一徳・山村　丈雄（大学院機械工学専攻修士課程）
Ⅲ	１７：００　～　１７：３０（質疑応答含む）		
		微小構造用材料の破壊靭性	小川　直志・野村　聡　（大学院機械工学専攻修士課程）
Ⅳ	１７：３０　～　１８：００（質疑応答含む）		
		リン酸塩ガラスによる高レベル放射性廃棄物の固定化	大倉　利典（マテリアル科学科　助教授）
Ⅴ	１８：００　～　１８：１０		
		総合討論	

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第５回研究会プログラム

日　時：　平成１８年１２月１３日（水）　１６時～１７時４０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ　１６：００　～　１６：５０（質疑応答含む）	司会：　阿部　克也（応用化学科　助教授）	
	キチンオリゴマー調製法の検討	菅原　康里（応用化学科　助教授）
Ⅱ　１６：５０　～　１７：４０（質疑応答含む）	司会：　鷹野　一朗（電気システム工学科　教授）	
	超音速フリージェット PVD によるナノ構造膜の形成と密着性評価	◎湯本　敦史（機械システム工学科　講師） 塩田　一路（マテリアル科学科　教授） 丹羽　直毅（機械システム工学科　教授）

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第６回研究会プログラム

日　時：　平成１９年3月２３日（金）　１５時００分～１７時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

時　間　　課　題　　発　表　者

Ⅰ　１５：００　～　１５：４０（質疑応答含む）　司会：　長本 英俊（環境化学工学科　教授）

マクロモノマーによるコポリマーブラシの合成
○川井　忠智（マテリアル科学科　講師）
寺町　信哉（マテリアル科学科　教授）

Ⅱ　１５：４０　～　１６：２０（質疑応答含む）　司会：　門間 英毅（マテリアル科学科 教授）

溶液からの核発生および結晶成長への超音波効果の検討
長谷部　拓、○加藤　尚武（環境化学工学科　教授）
平沢　泉（早稲田大学　教授）

Ⅲ　１６：２０　～　１７：００（質疑応答含む）　司会：　齊藤　進（情報通信工学科　教授）

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－－結晶品質の改善の可能性－－

○川西　英雄（電気システム工学科 教授）

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第７回研究会プログラム

日　時：　平成１９年7月２５日（水）　１６時００分～１８時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

司会：　橋本 和彦（マテリアル科学科 教授）

時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ　１６：００　～　１７：００（質疑応答含む）		
	海洋性微細藻類による高度不飽和脂肪酸の生産	○平野　盛雄（応用化学科　教授）
Ⅱ　１７：００　～　１８：００（質疑応答含む）		
	電極表面上での静電的相互作用による生体分子の組織化とバイオデバイスへの応用	○阿部　克也（応用化学科　准教授）

※発表終了後、発表者を交えての懇親会（飲物、軽食付）を開きますので、引き続きご参加ください。

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第８回研究会プログラム

日　時：　平成１９年１１月２１日（水）　１６時３０分～１８時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

司会：　（未　定）

時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ　１６：３０　～　１７：１０（質疑応答含む）	（課題Ⅱ「ナノ薄膜」の概要説明） 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（電気システム工学科　教授）
Ⅱ　１７：２０　～　１８：００（質疑応答含む）	微粒子自己集積構造をマスクとした化合物半導体表面の形態制御	○安川　雪子（総合研究所 PD（NASIC））

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第９回研究会プログラム

日　時：　平成２０年７月３０日（水）　１６時３０分～１８時００分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

司会：　（未　定）

時　間	課　題	発　表　者
Ⅰ　１６：３０　～　１７：１０（質疑応答含む）		
	ナノ表面制御による白金族触媒の白金族使用量の低減	○飯田　肇（環境化学工学科　講師） 五十嵐　哲（環境化学工学科　教授）
Ⅱ　１７：２０　～　１８：００（質疑応答含む）		
	界面におけるイオン伝導現象と燃料電池への応用	○大友順一郎（東京大学大学院　准教授）)

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第１０回研究会プログラム

日　時：　平成２０年１１月２６日（水）　１６時３０分～１８時１０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

時　間　　課　題　　発　表　者

Ⅰ　１６：３０　～　１７：１０（質疑応答含む）　司会：　門間 英毅（マテリアル科学科 教授）

溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御

○加藤　尚武（環境化学工学科　教授）

Ⅱ　１７：２０　～　１８：１０（質疑応答含む）　司会：　未定

・双安定型 LCD の現状と本研究の目的

○ 高橋　泰樹（情報通信工学科　准教授）

・溝構造を有するアルミナ膜により作製した双安定界面におけるネマティック液晶の配向特性

○今井 恵二（大学院電気・電子工学専攻修士課程）

・ 紫外線硬化樹脂膜により形成した溝構造による双安定界面におけるネマティック液晶の配向特性

○椎名 哲也（大学院電気・電子工学専攻修士課程）

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第１１回研究会プログラム

日　時：　平成２１年１０月２８日（水）　１６時３０分～１８時１０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

時　間　　課　題　　発　表　者

Ⅰ　１６：３０　～　１７：１５（質疑応答含む）　司会：　橋本　和彦（マテリアル科学科　教授）

「新規尿中腫瘍マーカー、ジアセチルスペルミンの分析法の開発と臨床への応用」

○川喜田　正夫（応用化学科　名誉教授）

Ⅱ　１７：２０　～　１８：０５（質疑応答含む）　司会：阿相　英孝（マテリアル科学科　准教授）

①　-連携概要-　（１７：２０　～　１７：４０）

「イオンビームを用いた生分解性プラスチックと PTFE の機能」

○鷹野　一朗（電気システム工学科　教授）

（１７：４５　～　１８：０５）

②　「イオンビームを用いたアモルファス炭素ナノ薄膜の形成による生分解性プラスチックの多機能化」

○ 矢ケ崎　隆義（マテリアル科学科　教授）

工学院大学総合研究所　ハイテク・リサーチ・センター

「ナノ表面・界面研究センター」（ＮＡＳＩＣ）

第１２回研究会プログラム

日　時：　平成２１年１２月１６日（水）　１６時３０分～１８時１０分
場　所：　八王子校舎　１３号館（AMC 棟）セミナー室（３階）

研究発表

時　間　　課　題　　発　表　者

Ⅰ　１６：３０　～　１７：２０（質疑応答含む）　司会：　長本　英俊（環境エネルギー化学科 教授）

（１６：３０　～　１６：４０）

①．「超イオン導電性ケイリン酸塩結晶化ガラスの開発」

○大倉　利典（環境エネルギー化学科　准教授）

（１６：４５　～　１７：００）

②．「Na_2O-Y_2O_3-X_2O_3-SiO_2 (X=B, Al, Ga)系 Na^+導電性結晶化ガラスの作製と Si 置換効果」

○川田　耕司（大学院化学応用学専攻修士課程）

（１７：００　～　１７：２０）

③．「Na_2O-Y_2O_3-P_2O_5-SiO_2 系結晶化ガラスの微構造制御と液体透過性」

○加藤　広大（大学院化学応用学専攻修士課程）

Ⅱ　１７：２０　～　１８：１０（質疑応答含む）　司会：　高橋 泰樹（情報通信工学科　准教授）

（１７：２０　～　１７：３０）

①．「液晶に対して双安定な配向性を持つ基板表面の形成とＬＣＤへの応用に関する研究動向」

○齊藤　進（情報通信工学科　教授）

（１７：３５　～　１７：５０）

②．「光配向法を用いた双安定配向界面の形成」

○塚田　和成（大学院電気・電子工学専攻修士課程）

（１７：５０　～　１８：１０）

③．「エレクトロスプレイ法の液晶配向層形成への応用」

○遠藤　直樹（大学院電気・電子工学専攻修士課程）

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

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

プ　ロ　グ　ラ　ム

Ⅰ　開催日時：　平成１８年７月２８日（金）　13 時 00 分～17 時 10 分
Ⅱ　会　　場：　八王子校舎　１５号館（Ｃｷｭｰﾌﾞ）　２０８教室

司会：研究推進課　佐々木　一也

13：00～13：10	開会の挨拶	工学院大学学長	三浦　宏文
13：10～13：20	挨　　拶	総合研究所所長	木村　雄二
13：20～13：30	研究概要報告	NASIC 長	長本　英俊

報　告

13：30～14：10　【課題Ⅰ】生体機能とナノテクノロジー　　司会：マテリアル科学科教授　橋本　和彦

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	応用化学科教授	川喜田　正夫
光合成の細胞小器官の *in vitro* における分子構築とその利用	応用化学科教授	平野　盛雄
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	応用化学科助教授	阿部　克也
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	応用化学科助教授	菅原　康里
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	マテリアル科学科教授	橋本　和彦

14：10～14：50　【課題Ⅱ】　ナノ薄膜　　司会：電気システム工学科教授　鷹野　一朗

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	電気システム工学科助教授	坂本　哲夫
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	マテリアル科学科教授	矢ケ崎　隆義
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	電気システム工学科教授	鷹野　一朗
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	応用化学科教授	小野　幸子
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	機械システム工学科教授	丹羽　直毅
可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発	共通課程教授	佐藤　光史

14：50～15：00　　休　　憩

15：00～15：40　【課題Ⅲ－Ａ】ナノ界面　　**司会：機械システム工学科助教授　鈴木　健司**

ナノ機能表面を有する生物規範型ロボットの開発研究　　機械システム工学科助教授 鈴木　健司

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

環境化学工学科教授　長本　英俊

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　　機械工学科助教授　佐藤　貞雄

コポリマーブラシを用いたナノ相分離構造薄膜の創製　　マテリアル科学科教授　寺町　信哉

15：40～16：20　【課題Ⅲ－Ｂ】ナノ粒子　　**司会：マテリアル科学科教授　門間　英毅**

溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御　　環境化学工学科教授　加藤　尚武

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　　環境化学工学科教授　五十嵐　哲

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　　共通課程助教授　河野　博之

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

マテリアル科学科教授　門間　英毅

16：20～17：00　【課題Ⅳ】　デバイスへの応用　　**司会：情報通信工学科教授　齊藤　進**

電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価　　機械工学科助教授　立野　昌義

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

電気システム工学科教授　川西　英雄

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

情報通信工学科教授　齊藤　進

17：00～17：10　閉会の挨拶　マテリアル科学科教授　橋本　和彦

懇親懇談会　八王子校舎１５号館(Ｃキューブ)１５－１０６教室　(17時10分～18時30分)

進行：研究推進課　矢島　治夫

17:10～17:15	挨　拶	マテリアル科学科教授　門間　英毅
17:15～17:20	乾　杯	
17:20～18:25	歓　談	
18:25～18:30	中　締　め	

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 Stuctured Surfaces and Interfaces Research Center

NASIC 中間報告会

平成 20 年 3 月

工学院大学総合研究所

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研究成果中間報告会

プ　ロ　グ　ラ　ム

Ⅰ　開催日時：　平成２０年３月２１日（金）　13 時 00 分～17 時 10 分
Ⅱ　会　　場：　八王子校舎　１５号館（Ｃｷｭｰﾌﾞ）　２０８教室

司会：総合研究所　酒井　智晴

13：00～13：10	開会の挨拶	総合研究所所長	木村　雄二
13：10～13：20	研究概要報告	NASIC センター長	長本 英俊

報　告

13：20～14：00　【課題Ⅰ】生体機能とナノテクノロジー　　司会：マテリアル科学科教授　橋本　和彦

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	応用化学科教授	川喜田　正夫
光合成の細胞小器官の *in vitro* における分子構築とその利用	応用化学科教授	平野　盛雄
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	応用化学科准教授	阿部　克也
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	応用化学科准教授	菅原　康里
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	マテリアル科学科教授	橋本　和彦

14：00-～14：50　【課題Ⅱ】　ナノ薄膜　　司会：電気システム工学科教授　鷹野　一朗

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	電気システム工学科准教授	坂本　哲夫
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	マテリアル科学科教授	矢ケ﨑　隆義
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	電気システム工学科教授	鷹野　一朗
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	応用化学科教授	小野　幸子
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	機械システム工学科教授	丹羽　直毅
可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発	共通課程教授	佐藤　光史

14：50～15：00　　休　　憩

15：00〜15：40　【課題Ⅳ】 デバイスへの応用　　**司会：情報通信工学科教授　齊藤　進**

電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価　－マイクロサイズ材料の疲労特性－

機械工学科教授　後藤　芳樹

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

電気システム工学科教授　川西　英雄

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

情報通信工学科教授　齊藤　進

15：40〜16：20　【課題Ⅲ－Ａ】ナノ界面　　**司会：機械システム工学科准教授　鈴木　健司**

ナノ機能表面を有する生物規範型ロボットの開発研究　機械システム工学科准教授　鈴木　健司

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

環境化学工学科教授　長本　英俊

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　機械工学科准教授　佐藤　貞雄

コポリマーブラシを用いたナノ相分離構造薄膜の創製　マテリアル科学科教授　伊藤　雄三

16：20〜17：00　【課題Ⅲ－Ｂ】ナノ粒子　　**司会：マテリアル科学科教授　門間　英毅**

溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御　環境化学工学科教授　加藤　尚武

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　環境化学工学科教授　五十嵐　哲

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　共通課程准教授　河野　博之

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

マテリアル科学科准教授　大倉　利典

17：00〜17：10　閉会の挨拶　マテリアル科学科教授　門間　英毅

懇親懇談会　八王子校舎１５号館(Ｃキューブ)１０６教室　(17時10分〜18時30分)

進行：総合研究所　矢島　治夫

マテリアル科学科教授　橋本　和彦

17:10〜17:15	挨　拶
17:15〜17:20	乾　杯
17:20〜18:25	歓　談
18:25〜18:30	中　締　め

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 Stuctured Surfaces and Interfaces Research Center

NASIC 研究成果報告会

平成 21 年 3 月

工学院大学総合研究所

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３回ＮＡＳＩＣ研究成果報告会

プ　ロ　グ　ラ　ム

Ⅰ　開催日時：　平成２１年３月２５日（水）　13 時 00 分～17 時 10 分
Ⅱ　会　　場：　八王子校舎　１５号館（Ｃｷｭｰﾌﾞ）　２０８教室

司会：総合研究所　酒井　智晴

13：00～13：10	開会の挨拶	総合研究所所長	藤江　裕道
13：10～13：20	研究概要報告	NASIC センター長	長本　英俊

報　告

13：20～14：00　【課題Ⅰ】生体分子のナノ表面　　司会：マテリアル科学科教授　橋本　和彦

光合成の細胞小器官の *in vitro* における分子構築とその利用	応用化学科教授	平野　盛雄
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	応用化学科准教授	菅原　康里
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*	応用化学科教授	川喜田　正夫
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*	応用化学科准教授	阿部　克也
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*	マテリアル科学科教授	橋本　和彦

14：00-～14：50　【課題Ⅱ】　ナノ薄膜　　司会：電気システム工学科教授　鷹野　一朗

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	電気システム工学科准教授	坂本　哲夫
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	マテリアル科学科教授	矢ケ崎　隆義
可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発	共通課程教授	佐藤　光史
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*	電気システム工学科教授	鷹野　一朗
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*	応用化学科教授	小野　幸子
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*	機械システム工学科教授	丹羽　直毅

14：50～15：00　　休　　憩

15：00～16：20　【課題Ⅲ】ナノ界面・ナノ粒子　　**司会：マテリアル科学科教授　門間　英毅**

ナノ機能表面を有する生物規範型ロボットの開発研究　機械システム工学科准教授　鈴木　健司

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　機械工学科准教授　佐藤　貞雄

コポリマーブラシを用いたナノ相分離構造薄膜の創製　マテリアル科学科教授　伊藤　雄三

溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御　環境化学工学科教授　加藤　尚武

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　共通課程准教授　河野　博之

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*

東京大学大学院准教授　大友順一郎

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*　環境化学工学科教授　五十嵐　哲

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*

マテリアル科学科准教授　大倉　利典

16：20～17：00　【課題Ⅳ】　デバイスへの応用　　**司会：情報通信工学科教授　齊藤　進**

電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価　－マイクロサイズ材料の疲労特性－

機械工学科教授　後藤　芳樹

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*

電気システム工学科教授　川西　英雄

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*

情報通信工学科教授　齊藤　進

*：重点課題

17：00～17：10　閉会の挨拶　電気システム工学科教授　鷹野　一朗

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

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

プ　ロ　グ　ラ　ム

Ⅰ　開催日時：　平成２２年３月２４日（水）　13 時～17 時
Ⅱ　会　　場：　八王子校舎　１５号館（Ｃｷｭｰﾌﾞ）　２０８教室

司会：応用化学科教授　橋本　和彦

13：00～13：10	開会の挨拶、	総合研究所所長	藤江　裕道
13：10～13：20	研究概要報告	NASIC センター長	長本　英俊

報　告

13：20～14：00　【課題Ⅰ】生体分子の表面・界面改変によるデバイス　司会：応用化学科教授　橋本　和彦

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	応用化学科准教授	菅原　康里
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*	応用化学科教授	今村　保忠
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*	応用化学科准教授	阿部　克也
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*	応用化学科教授	橋本　和彦

14：00～15：10　【課題Ⅱ】表面の創製と改変による機能性付与技術

司会：電気システム工学科教授　鷹野　一朗

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	電気システム工学科准教授	坂本　哲夫
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	環境エネルギー化学科教授	矢ケ崎　隆義
可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発	共通課程教授	佐藤　光史
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*	電気システム工学科教授	鷹野　一朗
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*	応用化学科教授	小野　幸子
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*	機械システム工学科教授	丹羽　直毅
ナノ機能表面を有する生物規範型ロボットの開発研究	機械システム工学科教授	鈴木　健司

15：10～15：20　休　　憩

15：20〜16：20　【課題Ⅲ】燃料電池デバイスへの応用　司会：環境エネルギー化学科准教授　大倉　利典

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　機械工学科准教授　佐藤　貞雄

コポリマーブラシを用いたナノ相分離構造薄膜の創製　応用化学科教授　伊藤　雄三

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　共通課程准教授　河野　博之

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*

環境エネルギー化学科教授　長本　英俊

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*　応用化学科教授　五十嵐　哲

（代理）環境エネルギー化学科教授　長本　英俊

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*

環境エネルギー化学科准教授　大倉　利典

16：20〜16：50　【課題Ⅳ】電子・光学デバイスへの応用　司会：情報通信工学科教授　齊藤　進

電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価　－マイクロサイズ材料の疲労特性－

機械工学科教授　立野　昌義

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*

電気システム工学科教授　川西　英雄

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*

情報通信工学科教授　齊藤　進

＊：重点課題

16：50〜17：00　閉会の挨拶　電気システム工学科教授　鷹野　一朗

4.2 外部評価

自己評価に関しては、主として大課題内で行われるグループ会議で手法や結果の検討を通して行われるが、幹事会においてもグループ会議での内容を持ち寄り意見の交換が行われた。

プロジェクト研究の内容および遂行状況の評価については、学外評価委員を含むNASIC評価委員会が、原則毎年3月に開催されるプロジェクトの中間報告会に出席し、質疑を行うにより評価が行なわれた。前期には配分研究費は等分され、研究方法や研究結果に対する評価が中心であったが、3年終了時には研究成果により重点課題と(普通)課題に分けられ、後期での研究費配分が重点課題を中心として決められた。評価結果はセンター長を通して、幹事・副幹事および各小課題研究責任者に伝えられるとともに、総合研究所長を通して学長に報告された。

評価委員会の構成は以下の通りである。

(外部評価委員)

梅垣　高士(都立大学名誉教授;大課題Ⅲ主担当)

越　光男(東京大学大学院工学系研究科化学システム専攻　教授;大課題Ⅱ主担当)

大倉　一郎(東京工業大学大学院生命理工学研究科生物プロセス専攻　教授;大課題Ⅰ主担当)

中沢　叡一郎(工学院大学名誉教授;大課題Ⅳ主担当)

(学内評価委員、委員長)

岡村　浩(工学院大学共通課程物理学　教授)(平成17年4月～平成21年3月)

加藤　潔(工学院大学共通課程物理学　教授)(平成21年4月～平成22年3月)

(評価委員会開催時期)

第１回：平成１８年７月２８日（金）　　第２回：平成１９年１月２３日（火）

第３回：平成２０年３月２１日（金）　　第４回：平成２０年６月２日（月）

第５回：平成２１年３月２５日（水）　　第６回：平成２２年３月２４日（水）

4.3　中間評価

２００７年９月に文部科学省に提出したプロジェクトにおける研究進捗状況報告書に基づいて「私立大学戦略的研究基盤形成支援検討会」委員による評価結果、およびそこでの指摘に対してNASICが改善を行った内容に対する「私立大学戦略的研究基盤形成支援検討会」委員による実地調査結果を、次に示す。

別添

「私立大学学術研究高度化推進事業」に係る
研究進捗状況評価票（平成１７年度選定分）

大　学　名	研　究　組　織　名		研究代表者名
工学院大学	総合研究所ナノ表面・界面研究センター		長本　英俊
事業区分	ハイテク	ﾌﾟﾛｼﾞｪｸﾄ番号	H050041
研究ﾌﾟﾛｼﾞｪｸﾄ名	ナノ表面・界面の創製と応用		

【研究進捗状況報告書に対する評価】

1　研究組織について

研究遂行上のきめ細かな研究組織が形成されている。ただし、各組織間の連携をきちんととり、全体としての統一されて研究成果に結びつけて行けるのか心配される点もある。

2　研究施設・設備等について

施設・設備は研究推進上特に問題はない。

3　研究プロジェクトの進捗状況・研究成果等について

各大テーマ毎の研究の進捗状況は順調と思われるが、各大テーマ中の小テーマ間、及び大テーマ間の連携の状況が不明。

4　その他（選定時「留意事項」への対応状況等）

5　総合所見　（ A ・ (B) ・ C ）

研究全体の進捗状況は順調に推移していると思われるが、小テーマ間及び大テーマ間の相互の連携が十分とられているのか否かの状況が見えてこない。

別添

「私立大学学術研究高度化推進事業」に係る
研究進捗状況評価票（平成１７年度選定分）

大　学　名	研　究　組　織　名		研究代表者名
工学院大学	総合研究所ナノ表面・界面研究センター		長本　英俊
事業区分	ハイテク	ﾌﾟﾛｼﾞｪｸﾄ番号	H050041
研究ﾌﾟﾛｼﾞｪｸﾄ名	ナノ表面・界面の創製と応用		

【研究進捗状況報告書に対する評価】

1　研究組織について

大量の研究者の追加が理解できない。

2　研究施設・設備等について

成果との対応がわからない。

3　研究プロジェクトの進捗状況・研究成果等について

テーマ間の関連がない。独立のテーマの羅列と考えられる。
大テーマ１と３の成果がじゅうぶんではない。

4　その他（選定時「留意事項」への対応状況等）

5　総合所見　（ A ・ B ・ ◎ ）

いくつものテーマに分割しているが、その関連性およびプロジェクト全体としての統一性がめいかくではない。

（別添）

「私立大学学術研究高度化推進事業」に係る
実地調査評価票（平成１９年度実施）

大　学　名	事　業　名
工学院大学	ナノ表面・界面の創製と応用

【実地調査を通しての意見】

1　事業実施体制について

新規で追加された研究者が多いため、実地調査において質問したのち、回答書を作成依頼した。プロジェクトの進行に伴う必要不可欠な研究者の追加も認められるが、個々の課題設定と関連して研究者の選定方法に問題がないとは言えない。ただし、研究そのものは全体として比較的順当に進められているため、今回は「注意喚起」としておくのが妥当であると考える。

2　事業に必要な施設・設備等の活用状況について

以前からのプロジェクトと合わせて、整備が順調に進められていると考えられる。ただし、特定の研究室に配属される設備が多いように見受けられ、共用性に欠けている。運用面での今後の配慮を期待する。

3　事業の進捗状況・成果等について

個々の事業としては、進捗が認められる。

4　その他

プロジェクト終了後の発展性について、回答を求めた。本プロジェクトは幅の広い大きな課題であり、各方面への発展が期待でき、大学としても意欲的に発展を考えている姿勢が見受けられる。

5　総合所見

研究者数が多いこと、全体テーマが漠然としていて小テーマ間の関連性が明確ではないこと、設備の共用性が十分ではないこと、にみられるように、個々の研究室（研究小グループ）の寄せ集めの様相が見られる。本事業の趣旨から、プロジェクト全体として力が発揮できる統一的な研究体制が必要である。一方、以前のプロジェクト等と関連して着実な施設等の整備がなされており、個々の成果としてはプロジェクトの進展とみなすことができる。今回の実地調査をプロジェクト全体の運営を見直す注意喚起の機会として受け止めていただき、今後の発展を期待したい。

5. 研究成果

5.1 研究成果の概要

プロジェクト全体の計画は、前期の３年間で「ナノ表面とナノ界面」の領域の４つの分野での基礎研究を行い、得られた基礎的成果を検討し、それを基に課題が連携して応用技術へ展開しうる課題を重点課題として、プロジェクトとしての成果を得るというものであった。しかしながら、研究進捗状況の評価において、指摘されたように、連携の状況は十分なものとはなっていなかった。その後については、大課題を４つの研究分野から４つの応用研究の目的に変更し、大課題内の研究連携による成果の充実を意識して、研究を行ってきた。以下に、後期の４つの大課題毎に概要を述べる。

大課題Ｉ「生体分子の表面・界面改変によるデバイス」

大課題１においては、酵素・抗体・細胞小器官などの生体分子の構造や機能をナノレベルで解析し、これらを人間生活に有効に利用する種々の方法（バイオテクノロジー）を前期３年間で検討した。まず、小課題 1.1「抗体及び酵素を用いた微量生体成分の高感度分析法の確立」では、特異抗体の作製をはかり、抗体を利用した簡便かつ高精度の測定法を確立した。小課題 1.3「生体分子の静電的相互作用を用いた新規バイオデバイスの開発」では、生体分子や細胞小器官などを静電的相互作用に基づいて電極上に固定化し、バイオナノ多層膜を作製することにより、周囲の環境変化に敏感な光応答性バイオデバイスを開発した。小課題 1.5「糖酸部位を含む新規高分子の設計とそのナノ表面での機能発現」では、糖酸が腸に多量に存在する酵素 β－グルクロニダーゼの活性を阻害して、生体異物（毒物）の排出を促進することが知られていることに着目し、糖酸を腸に効率よく送り込むために、高分子の側鎖に導入する方法を考案し、スチレン単位を含む水溶性高分子の存在下で、生体異物（毒物）のモデル化合物の β－グルクロニダーゼによる加水分解を強く阻害することを分光学的に明らかにした。小課題 1.2「光合成生物の細胞小器官の *in vitro* における分子構築とその利用」では、光合成生物(*Spirulina platensis*)からチラコイド膜を大量に単離し、得られたチラコイド膜をアルギン酸ゲルに固定して、種々の基質に対して光還元能を示すことを明らかにした。小課題 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」では、大腸菌を用いて細菌 *Caulobacter crescentus* 由来グルコアミラーゼ様遺伝子（CCGA）の発現を検討した結果、微量ながら可溶性タンパク質にグルコアミラーゼ様式の活性を示すことが分かった。

研究後期では、生体分子を用いた「医療」と「バイオマス利用」への応用技術へ展開する計画を立て、大課題名を「生体分子の表面、界面改変によるデバイス」とし、三つの小課題を重点課題とした。重点課題 1.1 を、「金コロイド標識—抗体を用いたガンの早期発見に向けた簡易デバイスの開発」へシフトした。従来の ELISA 法より迅速、高精度である金コロイド凝集法を用いた DiAcSpm 測定系を開発した。測定試薬の開発に成功し、研究用試薬として発売した。上記のような病院、検査機関における高精度、迅速測定用の試薬とは別に、一般人が自己管理のために自宅で早期がん検出に利用できる簡易 DiAcSpm 検出法として、2008 年度より新たにイムノクロマト法の開発に着手し、2009 年度には精密測定法を補完する方法として確立する。重点課題 1.3 では小課題 1.2 及び 1.4 と連携し、「静電気相互作用による酵素分子の電子伝達系の構築および分子

積層型バイオデバイスの開発」とした。作製した分子積層型バイオ太陽電池は、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電子移動、3)色素分子積層膜の光励起反応と電子伝達系からの電子供与、を目的とした。検討した結果、①光照射下において、メタノール添加後に光電流の増加・減少が観察され、有機酸の生成が確認された。②種々の酵素タンパク質の分子層が電極上に上手く積層されたことで電子移動が容易に行える環境が生じ、電子伝達サイクルが駆動することが認められた。重点課題1.5を、「生体異物の排出を促進する高分子デバイスの設計およびその機能発現機構の解明」とし、β－グルクロニダーゼ活性に対して、D－グルカル酸型阻害剤は拮抗的に阻害するが、その他の糖酸の場合は阻害機構が異なることを明らかにした。3Dコンピューターグラフィックによる酵素分子のナノ表面の観察及び蛍光分析により、酵素活性部位近傍で、スチレン部位と酵素中のトリプトファン587残基とがπ－πスタッキングして、阻害機能発現を促進していると推測した。

＜優れた成果があがった点＞

重点課題1．1において、金コロイド凝集法を用いたDiAcSpm測定系の開発により、迅速、高精度の測定法が確立できた。さらに、臨床検査の場で実際に使用でき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、研究用試薬として発売した。重点課題1.3において、種々の色素分子やタンパク質分子を静電的相互作用によって数～数十nmオーダーの薄膜として電極上に作製することが可能となり、生体分子を用いた分子レベルでのデバイス設計が容易に行えることが示された。重点課題1.5において、本来β－グルクロニダーゼ活性に対する阻害能をもたない酒石酸のような安価な糖酸類からも高分子阻害剤を設計できること、キトサンのような天然高分子を糖酸部位の運搬に用いることができることが分かった。

＜問題点＞

小課題1.2では、光合成活性の比較的高い微生物を得ることが困難であった。また、単離した細胞小器官の保存安定性に問題があった。重点課題1.3では、基板上に配列した生体分子（特に細胞小器官）の機能が長期間保持されないことが挙げられる。そのため、タンパク質を主体とした分子積層型バイオデバイスの開発を行っている。小課題1.4では、CCGAが難可溶性酵素であることと、収量が低いことが挙げられる。重点課題1.5では、当初メタクリル基をもつモノマーを合成する予定であったが、合成が困難であったので、予定を変更して、より合成しやすい糖酸部位とポリスチレン鎖との距離（スペーサー）の効果を現在調べている。

＜研究期間終了後の展望＞

重点課題1．1においては、今後さらに、臨床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、実用化に向けた努力を継続する。　重点課題1.3においては、エネルギー生産や物質生産を目的とし、新しい動作原理をもつバイオ分子デバイスを開発していく予定である。今後、上記の研究開発を行っていく際、本プロジェクトで設置された装置や設備を有効利用する。重点課題1.5の実用化・企業化のためには、動物実験・臨床試験が欠かせないのでハードルが高いが、本プロジェクト終了後も、学術的観点から、酵素分子と各種糖酸部位との分子レベルでの相互作用を解明していく予定である。

＜研究成果の副次的効果＞

重点課題 1.1では、上述の分析法を活用し、学外共同研究者と連携してがん患者の尿中DiAcSpmの測定を進めた結果、尿中DiAcSpmの上昇は癌の種類に大きく依存せず、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た。また、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ことも明らかになった。

大課題Ⅱ［表面の創製と改変による機能性付与技術］

大課題Ⅱの各小課題は，その薄膜形成技術がドライプロセス（イオンビーム，PVDなど）からウエットプロセス（アノード酸化，分子プレカーサー法など）まで多岐にわたるが，各材料の特性，表面形態に応じた最適な薄膜作製条件及び評価技術を確立するために，プロジェクトの前期3年は担当者ごとに基礎的な技術の構築，基礎データの収集に努めてきた。

プロジェクト後期では，小課題2.3、2.4、2.5の3つを重点課題として研究組織を見直し、各課題間のさらなる連携強化を図った。重点課題2.3では、生分解性樹脂にイオンビーム照射を行い表面に紫外線を吸収除去する最適な炭化層を形成でき、生分解性樹脂の長寿命化を実現した。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）では、水接触角100度の範囲でPTFE表面を変化させることで撥水性が制御できることが分かった。重点課題2.4では、ナノスケールで規則的な細孔構造を持つAl_2O_3の他にTiO_2，SnO_2，ZnO，Nb_2O_5，Ta_2O_5など同手法の応用で様々なバルブ金属上にポーラス構造を持つ薄膜材料の作製方法を確立した。更に、湿式プロセスに基づく金属・半導体表面の微細構造制御を主とする一連の研究並びにその派生研究において当初の目標を上回る研究業績を残すことができた。特に本プロジェクトの博士研究員である安川氏との共同研究においては，化合物半導体（GaAs）の表面の微細加工に関する研究を遂行し，著名な学術雑誌に複数の論文が掲載されるなど着実に成果を挙げた。重要課題2.5では、超音速PVDにより ①傾斜組成TiN膜，②ハイドロキシアパタイト粒子分散Ti膜，③半導体膜，④軟磁性材料膜の以上4つの薄膜材料を用いて、①界面構造をナノオーダーで制御し、種々の基材材質に対して高い密着性を有するナノ結晶金属膜を形成することが可能，②生体硬組織代替材料として高い生体活性能を有する膜の形成が可能，③高飽和磁束密度と

低保持力を両立する軟磁性膜の形成が可能であることをみいだした。国内・国外特許の出願に加え，学会発表や論文発表を積極的に行った。

小課題2.1では、有機デバイスに利用されるような有機材料(Alq3, MEH-PPV)が超臨界流体に溶解することを実験的に見出し、溶解度が超臨界流体の操作パラメータにより大きく変化することを利用して、一度溶解した材料を基板上に析出させることに成功している。小課題2.2では、イオンビームアシスト法による炭素薄膜の堆積膜を試みた結果、耐熱性の低い生分解性樹脂であっても表面にアモルファス炭素ナノ薄膜を形成出来ることが確認された。また、同ナノ薄膜付与材料は、半導体領域の導電性を示すことが明らかとなった。小課題2.6では、2種類の分子プレカーサーを積層化する分子プレカーサー法によって、先ず可視光に応答するn型半導体チタニア（アナターゼ）薄膜の形成を達成した。また、その要因が、薄膜形成時の熱反応による多量の酸素欠損が膜内に生じるためであることを実証した。さらに、この活性化原理を、従来活性が著しく低いとされてきた結晶構造をもつルチル薄膜形成に応用し、単一層の膜でありながら可視光応

答性を発現させることに成功した。

＜優れた成果があがった点＞

重点課題 2.3 では、PTFE にイオン照射した場合、イオン種によって親水性が得られ、構造変化よりも表面の化学状態変化に強く影響を受けていることが分かり、表面制御の可能性が大きくなった。特許出願を考えている。重点課題 2.4 では、用いたアノード酸化に代表される湿式プロセスは，ナノメートルオーダーで構造寸法（膜厚，孔径など）の制御が可能であり，既存のドライプロセスに比べ簡易かつ高精度で薄膜を形成でき，下地基板の特性を活かしたデバイス応用として複数の派生研究を生み出した。小課題 2.6 で、分子プリカーサー法による薄膜は、p 型シリコン基板にも欠陥なく形成可能であり、p 型半導体透明薄膜（$GaCuO_2$）の結晶混合層形成が可能なことも確認しており、今後その単一結晶層と上記 n 型アナターゼおよびルチル薄膜の接合による太陽電池形成の可能性を高めた。

＜問題点＞

重点課題 2.4 で、電気化学的処理における電圧や電流の経時変化に加え，光触媒特性など基礎的なデータの収集，基本的な処理条件の最適化などに関しては当初の目標以上に達成できたが，デバイスとしての実用に向けた生産技術としての適応性，工業化に関しては検討が不十分であった。小課題 2.1 で、析出法ならびにスプレー法は本質的に微結晶の集合体としての膜が形成される。デバイス応用を考えればなるべく均質・平滑な膜が望ましいが、本方法では従来法にはない上記の利点はあるものの、膜質の面で実応用に対してはクリアすべき課題が残っている。この点についてはスプレー法を発展させ、微量の有機溶媒の添加により膜の平坦化を行う予定である。

＜研究期間終了後の展望＞

本プロジェクトの終了時には新規デバイスを共同開発し完成させることが目標であるが，プロジェクトを遂行する中で，種がまかれ芽生えてきた研究テーマも同時に存在する。それらの芽（例えば 2.3 や 2.6）を伸ばすべく，これまでの組織を改編し例え小規模であっても NASIC に近い形での継続的な研究体制を継続することを計画している。仮に研究支援が終了した場合でも，研究プロジェクト期間中に構築したグループ内での連携，協力体制は今後も維持し，必要に応じて他グループとの人的交流を図りながら，研究目的，研究組織，研究計画を再度見直した上で応用研究の方向性が明らかな研究に関して重点的に研究を継続する。

＜研究成果の副次的効果＞

重点課題のみならず、どの課題も基礎研究の段階を終え，実用化・企業化へ向け研究計画を見直している。学会発表，論文発表を通じて研究成果を広く公開することで，企業との共同研究につながった実績も多く，重点課題 2.4 では特許の申請・取得数が 8 件、2.5 では 7 件あった。

大課題Ⅲ［燃料電池デバイスへの応用］

大課題Ⅲでは、小課題 3.1.2 を固体電解質ナノ粒子間の相互作用や構造相転移といった基礎研究であるが応用範囲が広い、小課題 3.2.4 をリン酸塩ガラスの微細構造などの基礎的な知見を基に固体電解質への応用性を有している、小課題 3.2.2 を緊要な課題である低温燃料電池用貴金属触媒の使用量低減をナノ表面制御による成果として重点課題と位置づけた。

重点課題 3.1.2 では、中温域(150–300 ℃)で作動し、ヒステリシスをもつ CsH_2PO_4 電解質の導

電率がメソ細孔 SiO_2 と複合体を形成させることにより高導電率を維持できることを見出し、界面応力による CsH_2PO_4 の構造相転移の過冷却現象によるものと推論した。セリア系酸化物（$(CeO_2)_{1-x-y}(ZrO_2)_x(Y_2O_3)_y$）では、低温域で作動する固体電解質を見出し、さらに緻密薄膜空気極を用い酸素透過性材料の有効性を明らかにしている。しかしながら、単電池にまでには至っていない。重点課題 3.2.2 では、従来の担持 Pt 系触媒の高機能化のために、触媒担体の種類、第二金属成分としての Re 添加、含浸過程における担体表面への Pt 種の吸着特性を考慮した Pt 出発原料の最適化を行い低減化できている。また Pt の高分散担持のための触媒調製法を見出している。重点課題 3.2.4 では、Na_2O-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2（R=希土類元素）系超イオン導電性結晶化ガラスの開発を行い、Na_5YSiO_{12} 型構造を持つものが Na 超イオン導電性を示すことを見出している。$Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ 組成の結晶化ガラスの 300℃での導電度 4.31×10^{-2} S/cm、活性化エネルギー17.0 kJ/mol の値を得、微構造の違いを検討している。これらの値は実用化のレベルに入っている。

小課題 3.1.3 では、結晶化挙動を、非等温下で CCD カメラによる観察と結晶占有面積の算出により評価・検討したことに新規性があり、結晶化速度と結晶形態の予測の可能性を示している。小課題 3.1.4 では、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舞う液晶性を示すコポリマクロモノマーを合成することを目指したもので、4 種類のポリマクロモノマーを用いてスピンコート薄膜を作製し、組成や構造解析を行っている。小課題 3.2.1 では、冷却回分晶析に超音波照射という新たな操作を加え、超微粒子結晶の生成をめざすことを目的とした。冷却晶析と超音波操作の組合わせにより微細結晶生成に成功したが、反応晶析に対しては、反応・核発生過程では超音波は核発生を促進するが、再溶解により反応を抑制することおよび結晶成長過程では超音波効果は認められないことがわかった。2009 年の退職により終了した。小課題 3.2.3 では、当初の目的の $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ からの Ru(0)錯体生成を鍵反応として、Ru 含有ナノクラスター粒子の合成に成功した。もう一つの目的である触媒作用については、得意な触媒作用を見出したものの、反応効率の点で更なる進歩が必要であった。

＜優れた成果があがった点＞

重点課題 3.1.2 では、メソ細孔中において界面の応力誘起による超プロトン伝導性の発現効果が、中温域（150-300℃）で動作する新規燃料電池デバイスに有効であり、SOFC 空気極材料のナノメートルサイズへの微粒子化や電解質上のサブミクロンの銀薄膜コーティング SOFC の作動温度の低減に有効であった。重点課題 3.2.4 では、超イオン電導相の生成が得られたことにより、NAS 電池等に使用される新規固体電解質候補が提出できた。重点課題 3.2.2 では、開発された Pt-Re/TiO_2(Rutile)触媒の活性は汎用されている Pt/Al_2O_3 触媒の約 56 倍であり、大幅な Pt 使用量の低減につながった。小課題 3.2.3 では、Ru(0)錯体と $RhCl(PPh_3)_3$ との反応から得られた Ru/Rh 混合ナノクラスター粒子の生成機構に、自己組織化が寄与していることがわかり、将来展望を与えた。

＜問題点＞

重点課題 3.1.2 では、セリア系固体電解質のイオン導電率においては、実用的な値よりもやや小さい値となっており、これを増大させる工夫が必要である。重点課題 3.2.4 では、高いイオン導電性を有する材料を開発することができたが、実用化に向けたさらなる実験的検討が必要であ

る。重点課題 3.2.2 では、Pt および Re は資源の制約があり高価であることから、より一層の触媒活性の向上か卑金属触媒使用の検討が望ましい。小課題 3.2.3 では、合成された新規金属ナノクラスターおよび化合物ナノクラスターは、実験条件の僅かな差異が生成物に影響するため、生成物の再現性に問題を残していることなどが挙げられる。

＜研究期間終了後の展望＞

３つの重点課題は、プロジェクト終了後も継続の予定で、3.1.2 と 3.2.2 を組み合わせた中温形燃料電池デバイスを作製し、電池性能の評価研究を推進する。3.2.4 で培った技術を応用して、ガラス結晶化技術などを界面構造制御した固体電解質の作製への応用や燃料電池への応用を目的とする研究を並行して進める。

＜研究成果の副次的効果＞

重点課題 3 グループでは、セリア系固体電解質及び Na_2O-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2 系結晶化ガラスの組成や作製法について、特許申請の可能性を検討中である。普通課題においても、小課題 3.2.3 で用いた化学的ナノクラスター合成法が、単なる金属ナノ粒子の合成だけでなく、化合物ナノクラスター粒子や異種金属ナノクラスター粒子の合成にも適用可能であることが示されたことは、化学的ナノ粒子合成法の適用範囲を拡大したという点で重要である。今後この観点から、各分野での応用的展開が期待できる。

大課題Ⅳ［電子・光学デバイスへの応用］

前期に「デバイスへの応用」であったこの大課題は、重点課題として4.2「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」と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」の２つを選択した。

重点課題 4.2 では、工学院大学がこれまで提案してきた「(AlN/GaN)多重バッファ層構造（人工超格子構造)」により、原子レベルで半導体界面での制御を行うことで、特に、らせん転位、刃状転位、混合転位を低減し、結晶品質を国内外でも最高のレベルまで向上させた。その結果を窒化物系半導体による光半導体の製作に適用し、特に、深紫外半導体レーザの最短波長におけるレーザ発振に成功した。この研究成果は、世界のトップレベルにある。また、同時に工学院大学が提案した「交互供給法（ASFE 法)」は、結晶内の点欠陥の減少にも有効で有ることが明らかになり、現在、この技術は、世界標準の結晶技術となってきている。重点課題 4.3 では、一対の基板間において液晶分子を特定の方向に一定の規則性を持たせて配向させる技術は、液晶ディスプレイを実現する上で極めて重要な基礎技術である。本研究は、配向膜に双安定な配向性を付与することにより、新しい双安定型ＬＣＤを実現することを目標として行われた。その結果、配向膜に双安定な配向性を付与するための、複数の新しい方法を提案することができた。それらの研究の中で、双安定配向膜とネマティック液晶の界面における界面自由エネルギー関数を実験結果に基づいて決定する方法を確立し、得られた双安定配向性を有する配向層とネマティック液晶の界面における双安定配向状態間のエネルギーバリアを求めることができた。また、櫛歯状電極を用いる横電界法、または普通の垂直電界法で駆動することによって二つの配向容易軸間の遷移を確認している。小課題 4.1 では、マイクロサイズオーダの微小な試験片の力学的特性を評価できる試験機を開発し，電子デバイスを構成する材料の疲労特性特を明らかにした。これにより，微小材

料を対象とした力学的特性評価手法の基礎を構築できた。

＜優れた成果があがった点＞

重点課題 4.2 では、超格子構造の一つである「(AlN/GaN) 多重バッファ層構造」は、結晶界面における歪みを自由に制御できるものであり、結晶界面における歪み制御により、各種の転位を大幅に減少出来ることを証明した。この構造は、多くの研究引用を受けているだけでなく、光デバイスや電子デバイスの実現にも利用されてきており、「交互供給法」は、世界におけるこの分野の研究の標準技術となりつつある。重点課題 4.3 では、開発された手法が大面積化にも対応可能なことが、提案されている他の方法に比べて優れているところである。小課題 4.1 では、マイクロサイズの試験片に繰り返し引張負荷が作用する条件下における疲労寿命を評価できる試験機を開発し，これに基づく疲労特性特評価手法を確立したことであろう。

＜問題点＞

重点課題 4.2 では、X 線回折における ω スキャン半値幅として、20-26asec の半値幅となり、GaN 等々の転位密度まで改善された。しかしながら、φ スキャン半値幅は、400-500asec と未だに広く、このことは、刃状転位密度が今なお高く、改善の必要がある。発光デバイスでも、点欠陥の減少が問題となってきており、検討しなければならない。重点課題 4.3 では、電圧を印加することによる双安定な配向容易軸間での遷移の再現性と均一性は十分でなく、また、遷移後のメモリー性の再現性が良くない等、実用化するには改善すべき問題が残されている。小課題 4.1 では、微小材料の強度信頼性設計に必要となる実用強度に関する統計的検討はまだ十分ではない。温度変化の繰り返し負荷による耐久性および疲労特性に関する評価も十分行われていない。

＜研究期間終了後の展望＞

本研究により確立してきた技術や、研究過程で得た貴重な知識を更に発展させるため、全ての課題を継続する。重点課題 4.2 では、最終目的を、AlGaN のバンドギャップ資産を生かした、電流注入型半導体レーザの実現とし、AlGaN、特に、高 Al 組成 AlGaN の導電性制御、特に、p 型導電性制御に、研究を絞り込んでいる。重点課題 4.3 では、液晶を基板間で均一に配向させることは、液晶を研究する上では欠くことが出来ない技術であり、配向メカニズムの解明、新しい配向材の開発、新しい配向処理技術の開発など、今後も重要な課題になると思われるので継続したいと考えている。小課題 4.1 では、疲労寿命や疲労強度の信頼性を高めるため，微小材料を含んだ構造体を対象とした温度変化の繰り返し負荷が可能な試験機を開発し，静的力学的特性評価結果との関連を明らかにする方針である。

＜研究成果の副次的効果＞

重点課題 4.3 では、配向膜を基板表面に塗布するだけでなく、プレティルト角の付与や双安定性の付与にもエレクトロ・スプレイ法が有効であることが判り、これに関して発表した大学院生が、2008 年度の日本液晶学会で表彰された。今後、この方法がＬＣＤの製造工程に採用されることが期待される。小課題 4.1 では、微小材料を対象とした引張試験機および疲労試験機を他の材料や接合材料の力学的評価に適用できた。

5.2 大課題別研究成果

４つの大課題での研究成果を、次頁以降、小課題別に示す。

（1）大課題Ｉ「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 恭子*・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^1,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^1,N^{12}-ジアセチルスペルミン（DiAcSpm）が存在する事実を発見した [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は、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 N^1-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。

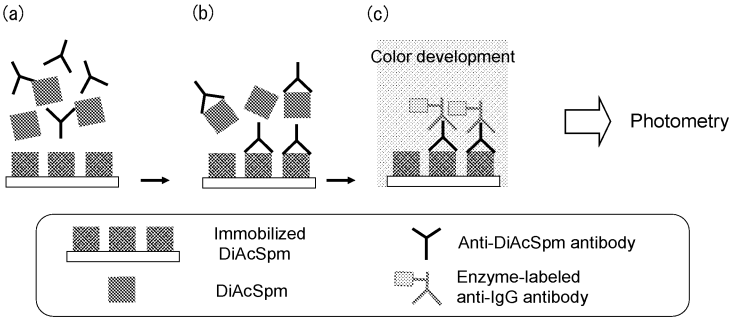


Fig. 1　An ELISA system for determination of DiAcSpm using antibodies highly specific for DiAcSpm

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ため、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にした。

【研 究 成 果】

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;

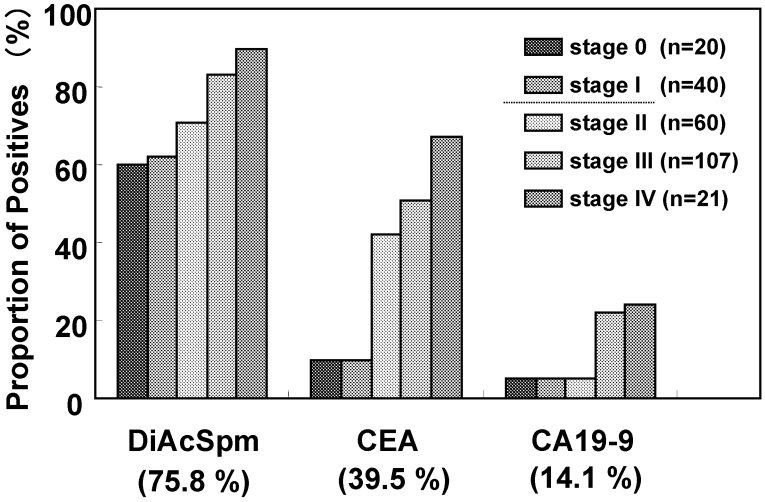


Fig. 2　Sensitivity of tumor markers for colon cancers at various clinical stages

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、

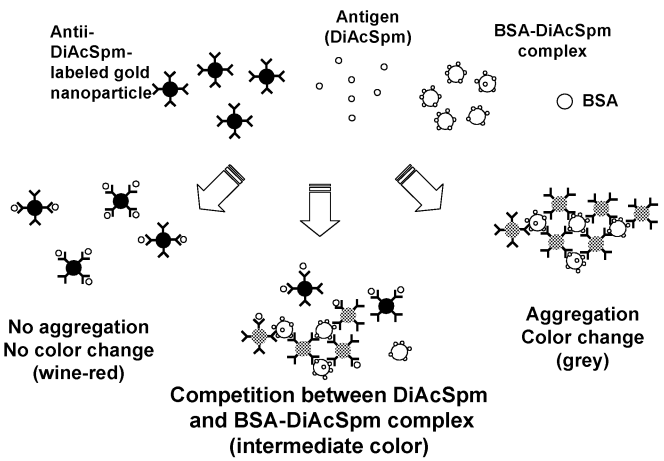


Fig. 3 Measurement of DiAcSpm utilizing aggregation of colloidal gold nanoparticles coated with anti-DiAcSpm antibody

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。

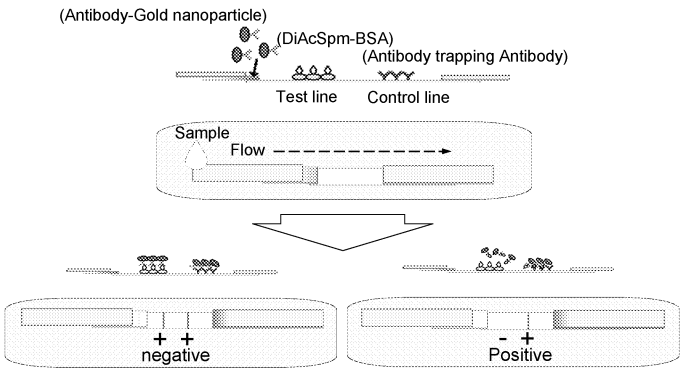


Fig. 4 Detection of DiAcSpm on immuno-chromatography strips

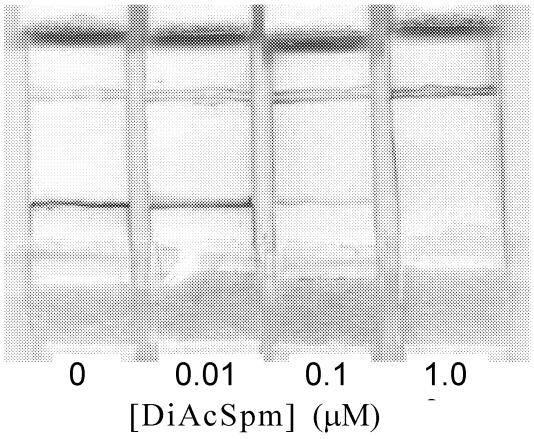


Fig. 5 Measurement of DiAcSpm by immuno-chromatography

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 0.1μM 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

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にした。

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 $Cys(3Hyp\text{-}4Hyp\text{-}Gly)_3$ 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 N^1,N^8-diacetylspermidine and N^1,N^{12}-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 N^1,N^8-diacetylspermidine and N^1,N^{12}-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 N^1,N^{12}-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) N^1,N^{12}-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N^1,N^{12}-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 $FADH_2/FAD^+$ 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: Biodeveice, 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・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。

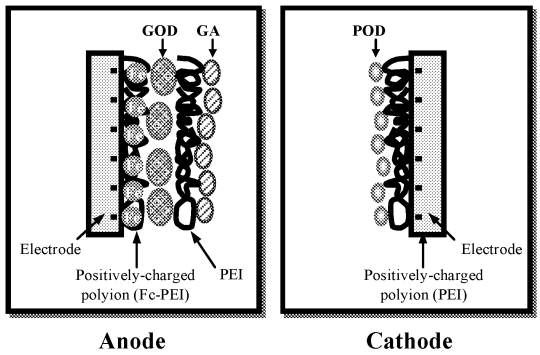


Fig. 1 Illustration of anode and cathode of ecobattery. GOD: glucose oxidase, GA: glucoamylase, POD: peroxidase.

＜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を防ぐことができるが、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

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（$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$）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、積層回数が増すにした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ったと考えられる。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った。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 50μg であったのに対して、(GOD/ Fc-PEI)積層膜には約 125μg 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。

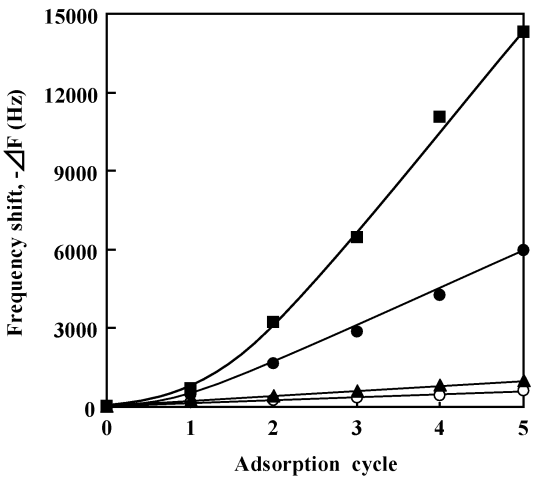
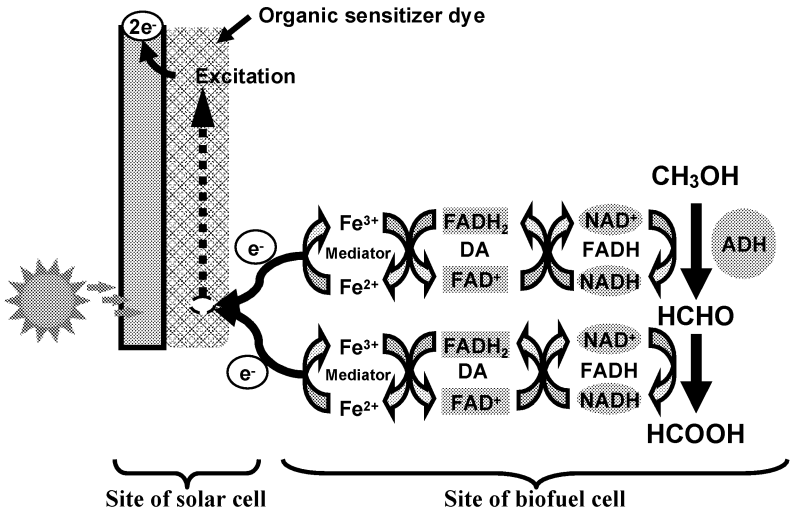


Fig. 2 Frequency shift in alternate adsorption of (GOD/Fc-PEI)n (■), {(GOD:Fc-PEI=1:1)/PSS]}n (●), {(GOD:Fc-PEI=1:20)/PSS]}n (▲), and (PSS/PEI) n (○) (n = number of bilayer) on Au electrode.

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

Multilayer film		Response current (μA/Glu μg)
$(GOD/Fc\text{-}PEI)_5$		**0.57**
$(GOD:Fc\text{-}PEI/PSS)_5$		
GOD : Fc-PEI	**1 : 1**	**0.68**
	1 : 2	**0.60**
	1 : 3	**0.52**
	1 : 4	**0.00**

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。



CuPc: CuPhthalocyanine.
DA: Diaphorase.
FADH: Formaldehyde dehydrogenase.
ADH: Alcohol dehydrogenase.
Mediator: Ferrocene-modified PEI (Fc-PEI).

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、λ_{max}＝612 nm）とコンゴーレッド（CR、λ_{max}＝510 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。$(CuPc/Fc\text{-}PEI)_n$ および$(CR/ Fc\text{-}PEI)_n$ 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 2.5nm 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$(CuPc/ Fc\text{-}PEI)_5$ および$(CR/ Fc\text{-}PEI)_5$ 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:ε = 7000、CR:ε = 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（$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$）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。

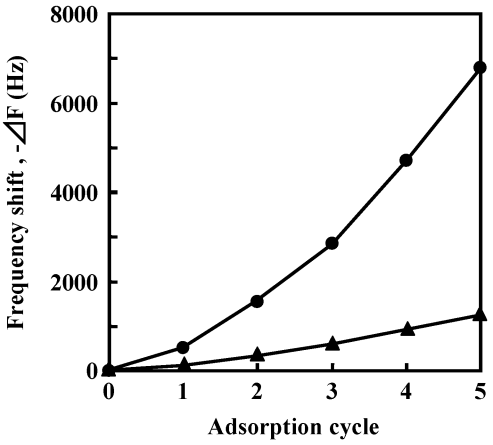


Fig. 4 Frequency shift in alternate adsorption of (CuPc/Fc-PEI)n (●) and (CR/Fc-PEI)n (▲) (n = number of bilayer) on Au electrode.

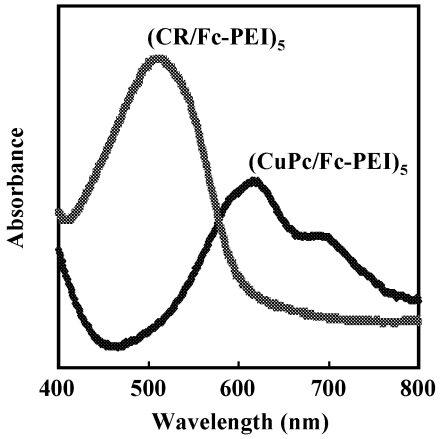


Fig. 5 Absorption spectra for (CuPc/Fc-PEI)5 and (CR/Fc-PEI)5 films deposited on ITO electrodes.

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 層でとした。

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〔$(CuPc/Fc\text{-}PEI)_5$/ITO および$(CR/Fc\text{-}PEI)_5$/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。$(CuPc/PEI)_5$/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、$(CR/Fc\text{-}PEI)_5$ 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$(CR/PEI)_n(DA/Fc\text{-}PEI)_m(FADH/Fc\text{-}PEI)_l(ADH/PEI)_k$（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。

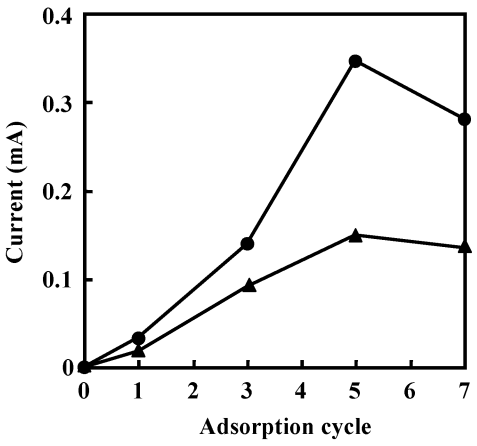


Fig. 6 Relationship between current and number of bilayers in (CuPc/Fc-PEI)n (●) and (CR/Fc-PEI)n (▲) films deposited on ITO electrodes.

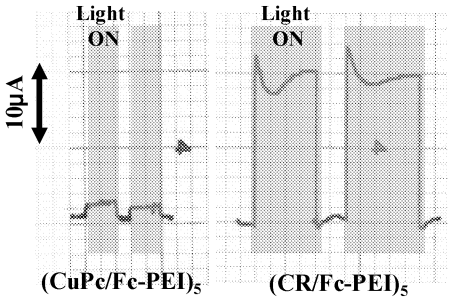


Fig.7 Current responses to illumination of (CuPc/Fc-PEI)5 and (CR/Fc-PEI)5/ITO electrodes.

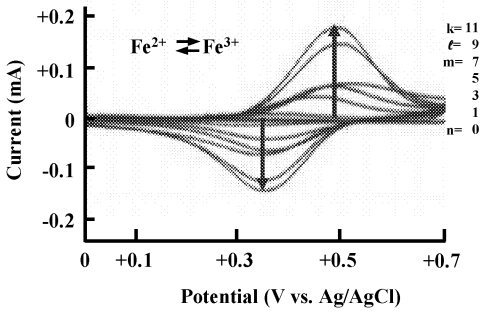


Fig.8 Cyclic voltammograms of (CR/Fc-PEI)n/(DA/Fc-PEI)m/(FADH/Fc-PEI)I/(ADH/Fc-PEI)k/ITO electrodes.

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

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ン酸や糖酸に注目し、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。

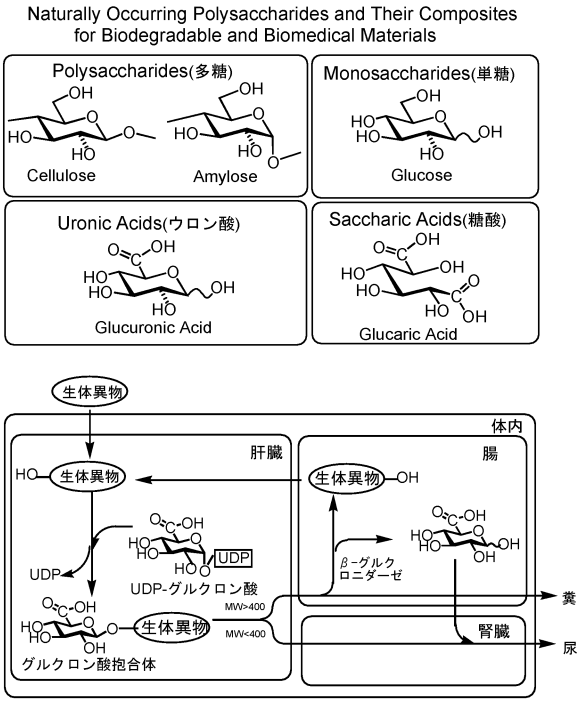
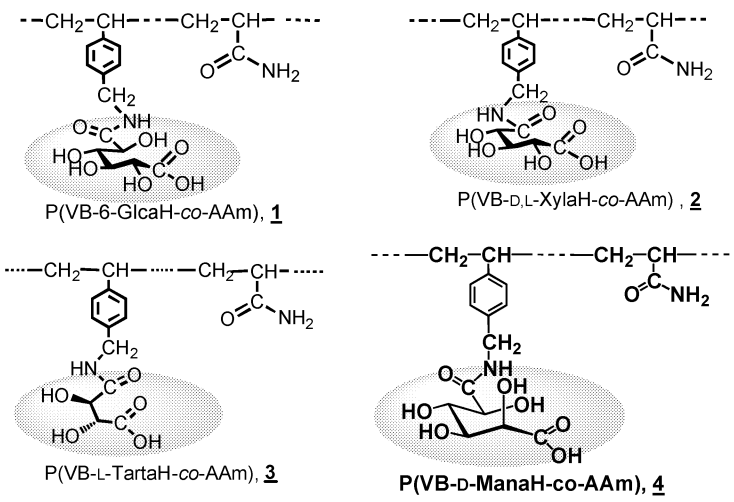


Fig.1 Metabolic Pathway & Enterohepatic Circulation of Xenobiotics

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が、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、モノマーのスチ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℃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）。

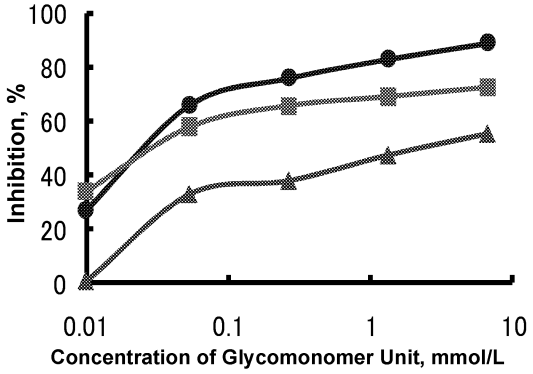


Fig. 2. Inhibition of β-glucuronidase activity by different glycopolymers at 37℃ .
● , P(VB-6-D-GlucaH-*co*-AAm) 1, 27%,;
■ , P(VB-D,L-XylarH-*co*-AAm) 2, 22%;
◆ , P(VB-L-TartaH-*co*-AAm) 3, 23%.

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

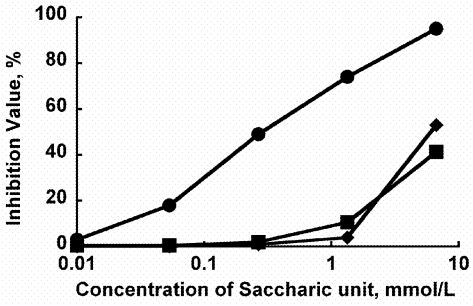
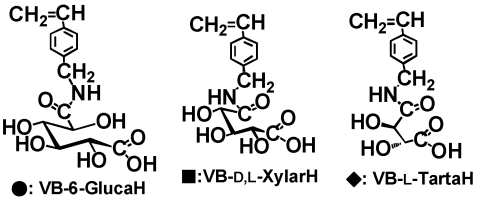


Fig. 3. Inhibition of β-glucuronidase activity by different glycomonomers at 37℃. .



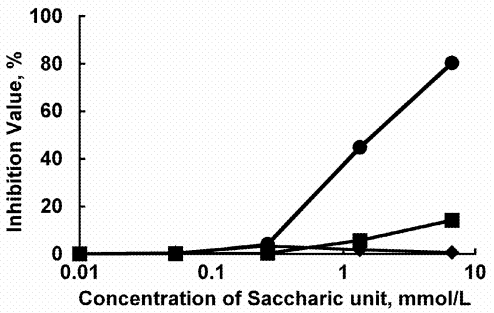
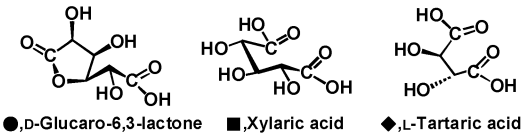


Fig. 4. Inhibition of β–glucuronidase activity by different saccharic derivatives at 37℃.



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。

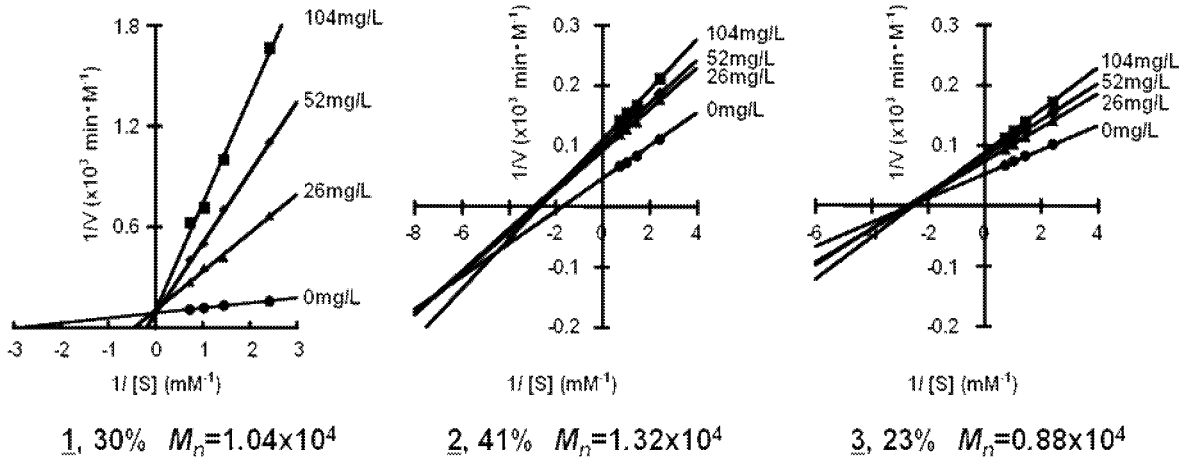


Fig. 5 Lineweaver-Burk plot for kinetic data on the hydrolysis of p-nitrophenyl β-D-glucuronide in the presence of different glycopolymers at 37℃.

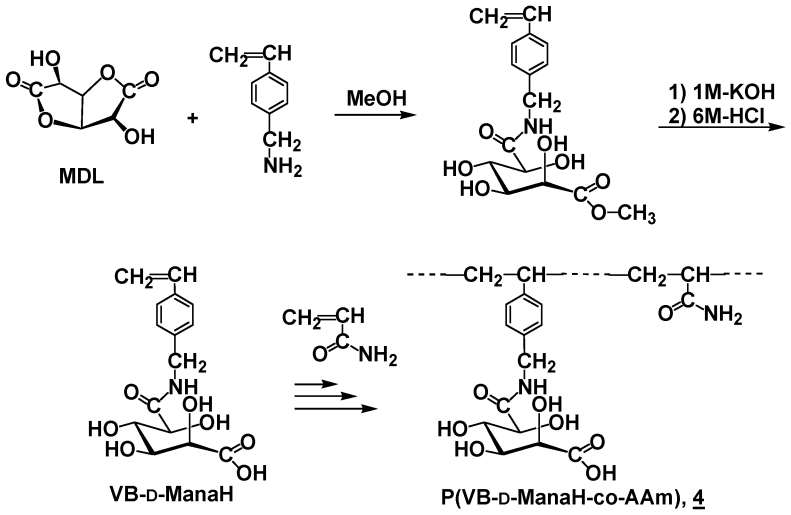
酵素β－グルクロニダーゼが分子量約７５０００の４つのサブユニットからなることが知られていることを考慮すれば、この実験結果は糖酸部位が高分子鎖に沿って存在することによるクラスター効果が発現したものと推測する。

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）。



Scheme 1 Synthesis of Glycopolymers Bearing D-Mannaric Moieties

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

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 mg	Copolymer Mole fraction of M_1	M_n $\times 10^{-4}$	M_w/M_n
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 M_1 in feed, 2.0; Solvent, Me_2SO; Temp., 60°C.

阻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）。

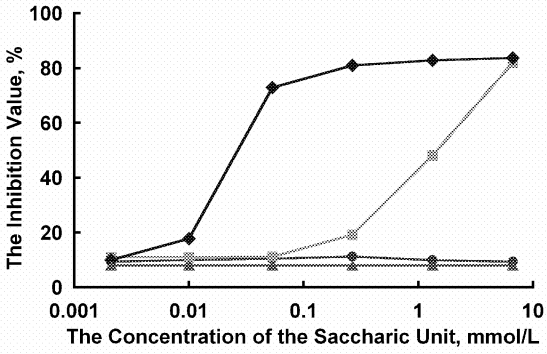


Fig. 6 The Inhibition of the β-Glucuronidase Activity by D-Mannaric Series Inhibitors at 37°C
◆, P(VB-ManaH-*co*-AAM) (**4**); ■, VB-ManaH; ●, MDL.

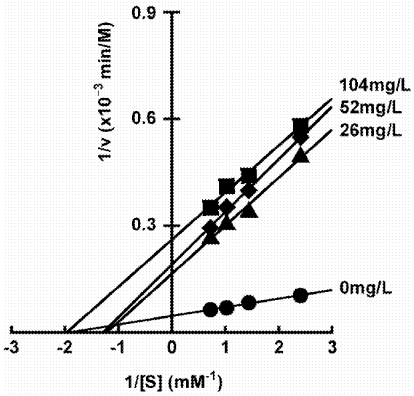
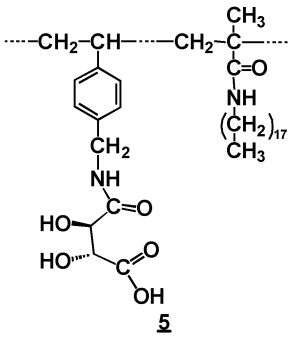


Fig. 7 Lineweaver-Burk plot for kinetic data on the hydrolysis of p-nitrophenyl β-D-glucuronide in the presence of glycopolymer(**4**) at 37°C.

また高分子**4**は、上記の高分子**1**, **2**, **3**と同様に低濃度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）。

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、その単分子膜を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。



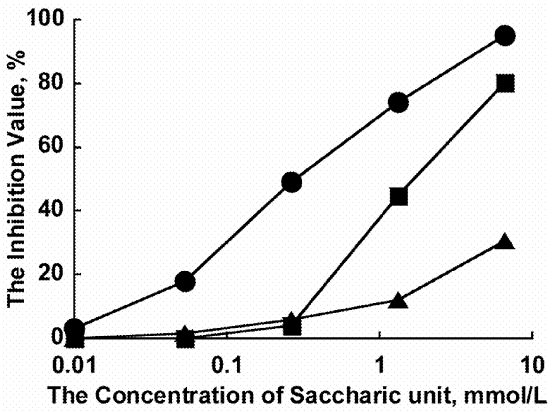
5

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5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。



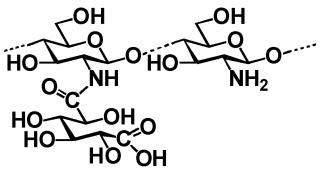
[a] *p*-Nitrophenyl β-D-Glucuronide, 7mmol/L; β-Glucuronidase, 14IU/L

Fig. 8. The Inhion 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):

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π-π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337.8nm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321.2nm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π-π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）。



9

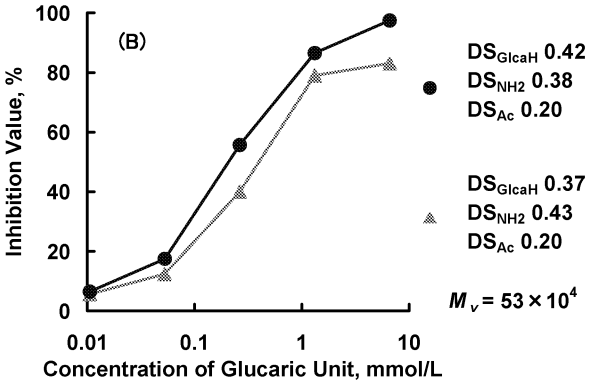


Fig. 9 Inhibition of β-glucuronidase activity by citosan derivative (9) with different amonuts of glucaric moiety at 37℃.

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言える。

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）。

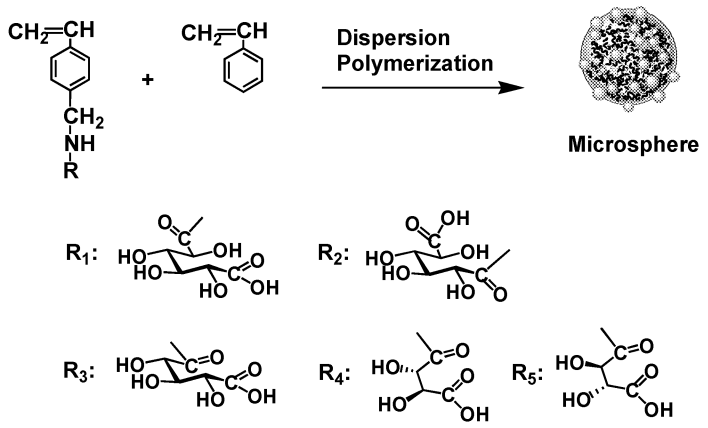


図 10 および表２に示したように、撹拌速度により得られるミクロスフェアの平均粒径が変化した。粒径分布を狭くするには、装置の改良が必要と思われる。

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、調製したミ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。

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

Expt. No.	R_1 monomer g (mmol)	Styrene g (mmol)	mol % of R_1 in feed	rpm[b)]	Polymer Yield g	Polymer Yield mol% of R_1[d)]	ϕ[c)] 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.

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。

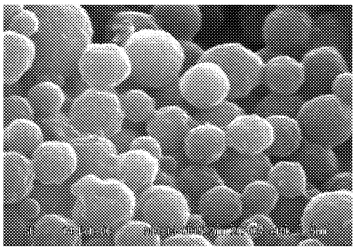


Fig. 10. SEM Image of Microsphere. mole% of R_1 monomer unit, 7%. ϕ_m; 1.4 μm

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し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π－π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（１０Ａ）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。

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 40ºC. 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 に粉砕したキチン(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、40ºC 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、4ºC 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-H_2O 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ラーで攪拌しながら20℃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-H_2O 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 ℃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。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

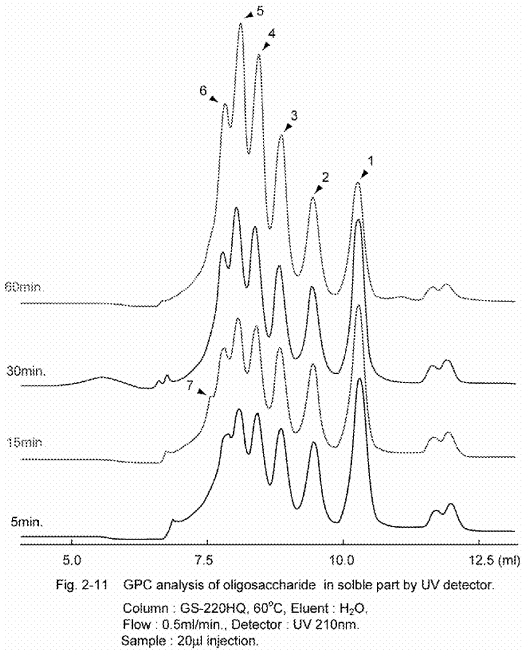


Fig.1 Chromatograms of oligosaccharides obtained in 1st step hydrolysis.

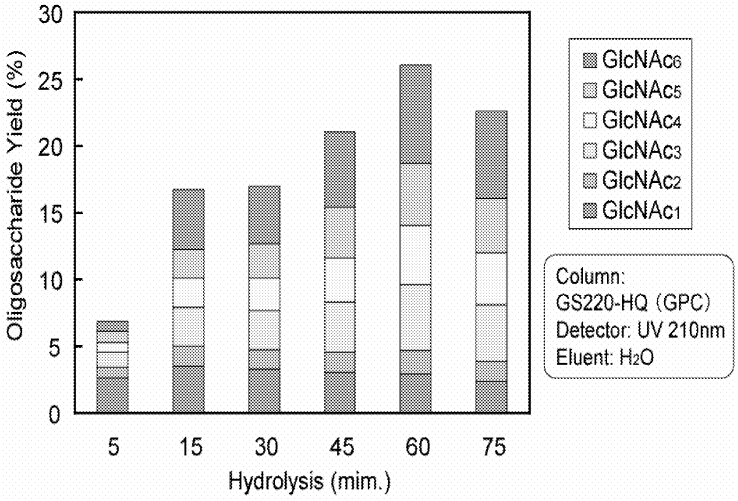


Fig.2　Oligosaccharides obtained in 1st step hydrolysis.

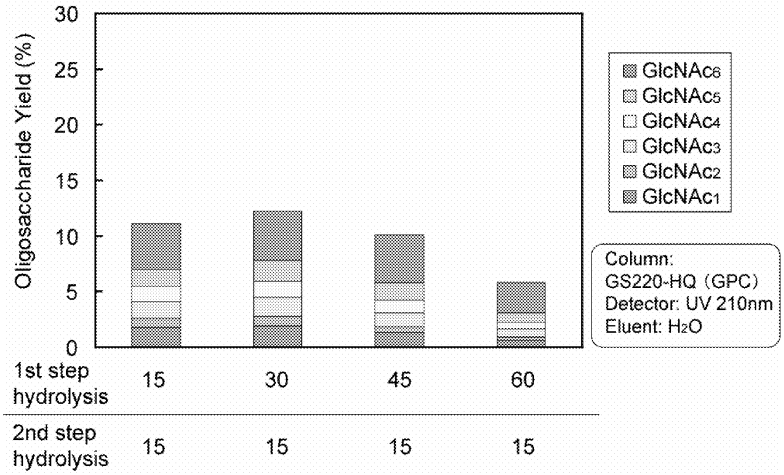


Fig.3　Oligosaccharides obtained in 2nd step hydrolysis.

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。

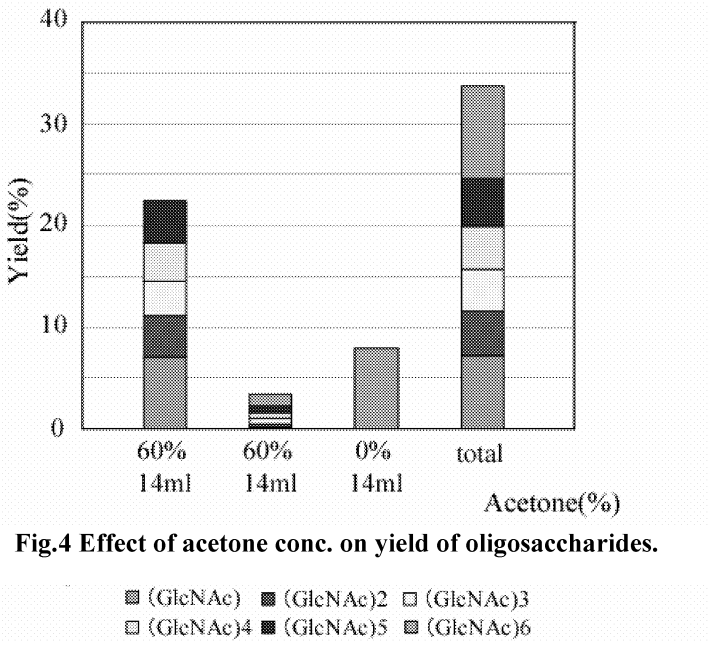


Fig.4 Effect of acetone conc. on yield of oligosaccharides.

3.2　分別溶解

3.2.1　アセトン濃度の影響

90%アセトン-H_2O 溶液 5ml を試料に加えて分別溶解を行った。以後、沈殿に H_2O 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-H_2O 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-H_2O 溶液から(GlcNAc)4 が抽出され、4 回目の 60%アセトン-H_2O 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-H_2O 溶液までで、(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 NH_4OH で中和する。生じた NH_4Cl 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 NH_4Cl が排出する。しかしこの NH_4Cl 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。

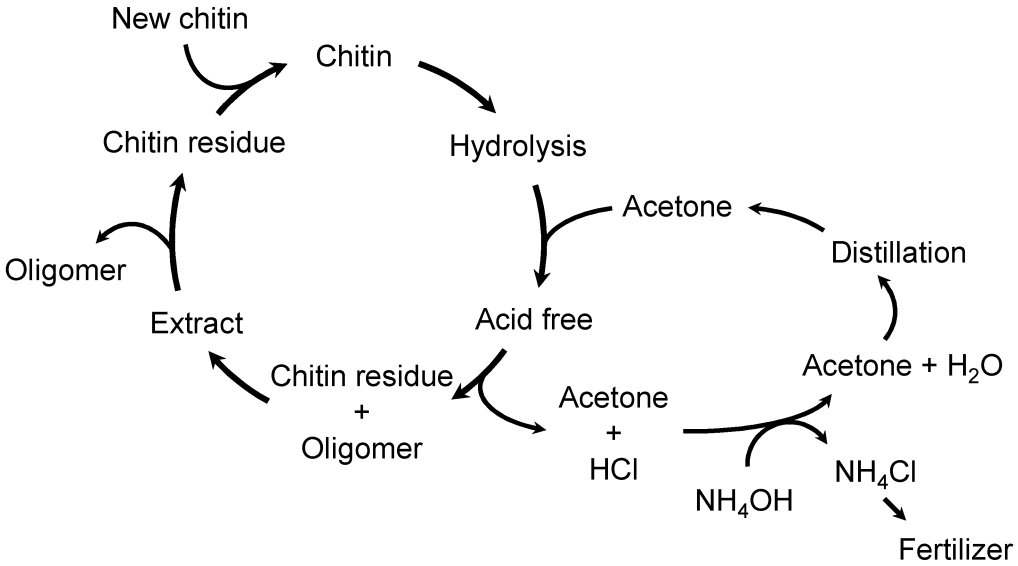


Fig.5　Proposed　Method　of　Chitin　Oligosaccharides　Preparation.

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。

（2）大課題Ⅱ［表面の創製と改変による機能性付与技術］

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 repellant 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, N_2 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。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 NH_2，O_2，N_2 などのプラズマによっても，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とつながる。

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，様々なエネルギーや照射電流で 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/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，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㈱）の物性は，溶解温度 357℃，密度 2.1g/cm^3，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㈱）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㈱）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区分けされ，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のイオン源が開発されている[6)]。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/cm^2 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㈱）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，N_2 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/cm^2 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㈱）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㈱）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 $\theta/2$ 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N_2^+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，N_2 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° 以上の場合は超撥水性となる。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 3，5，8，10keV 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 $1x10^{17}$ions/cm^2 で一定としているため，照射時間は 10μA/cm^2 で 1600s，50μA/cm^2 で 320s，100μA/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，⊿T 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3keV～8keV において，また照射電流密度 10μA/cm^2，50μA/cm，100μA/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 10μA/cm^2，50μA/cm^2，100μA/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，⊿T=363K となりこの温度は N-PTFE の溶解温度以

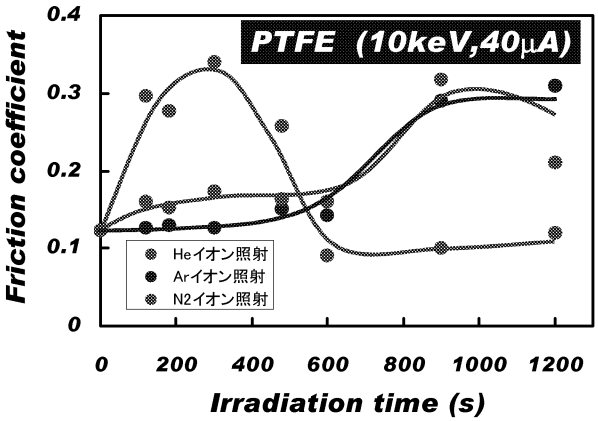


Fig.1 Friction coefficient of N-PTFE irradiated by He^+, N_2^+ or Ar^+ ion beam

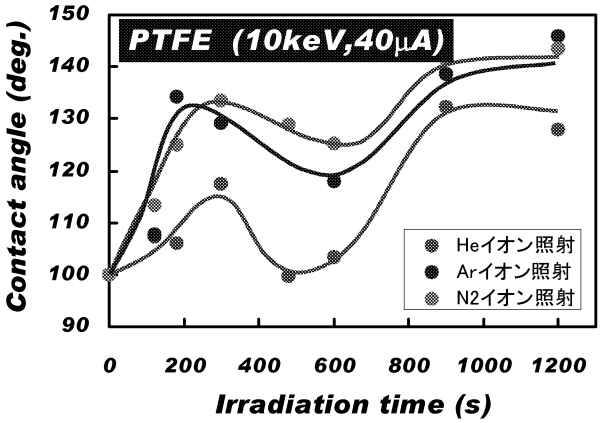


Fig.2 Contact angle of N-PTFE irradiated by He^+, N_2^+ or Ar^+ ion beam

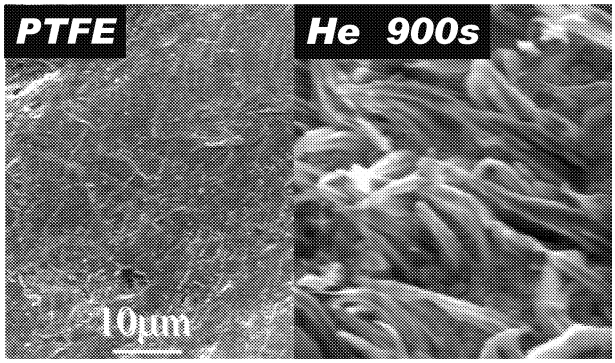


Fig.3 Surface morphologies of N-PTFE un-irradiated and irradiated by He^+ ion beam

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/cm^2 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/cm^2 ではgradT=-40K， 50μA/cm^2 ではgradT=-199K ，100μA/cm^2 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。

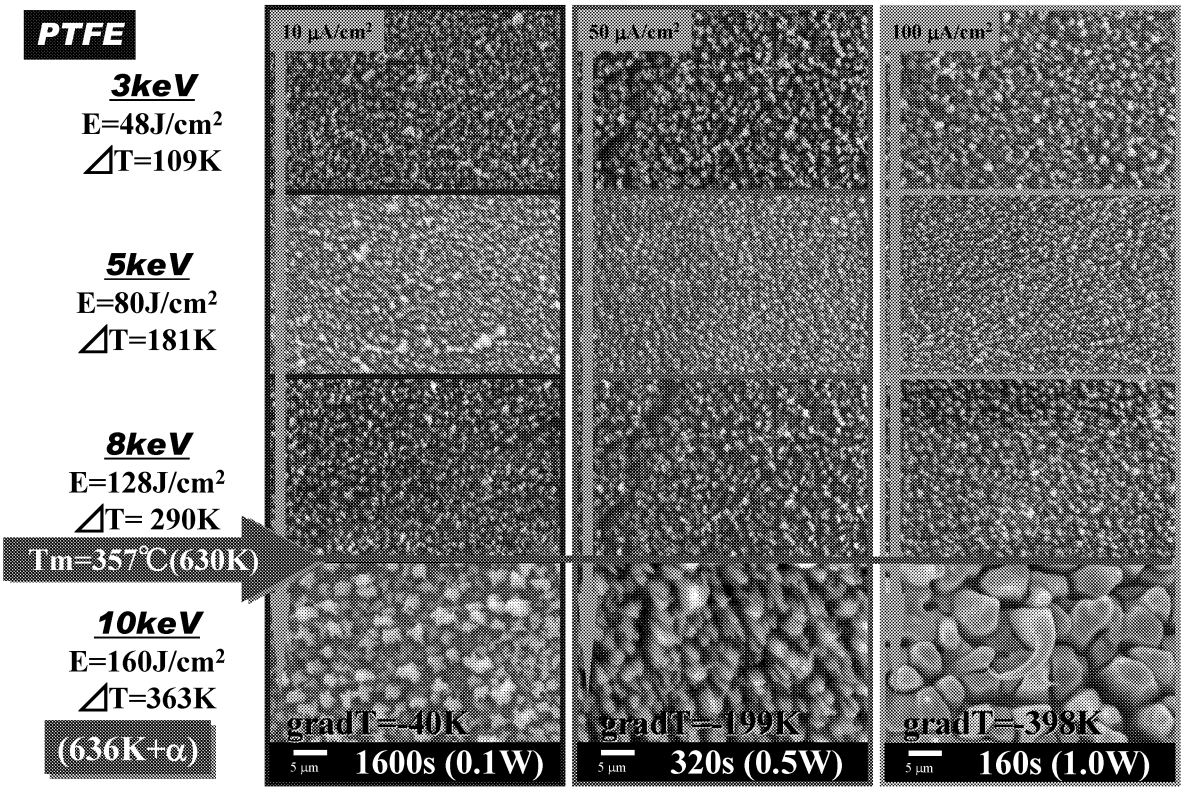


Fig.4 The surface morphology of N-PTFE irradiated by Ar^+ ion beam (1x10^{17} ions/cm^2)

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 N_2^+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，N_2^+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っ

た。

Ar^+イオン，He^+イオン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 の間で一定となった。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，表面形態度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っており，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

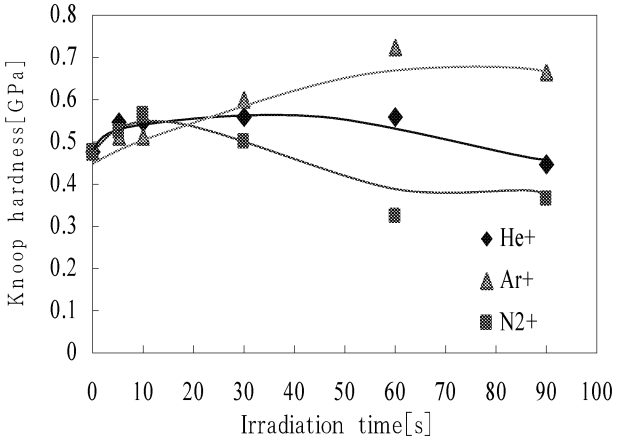


Fig.5 Knoop hardness of 3M-PTFE irradiated by He^+, N_2^+ or Ar^+ ion beam

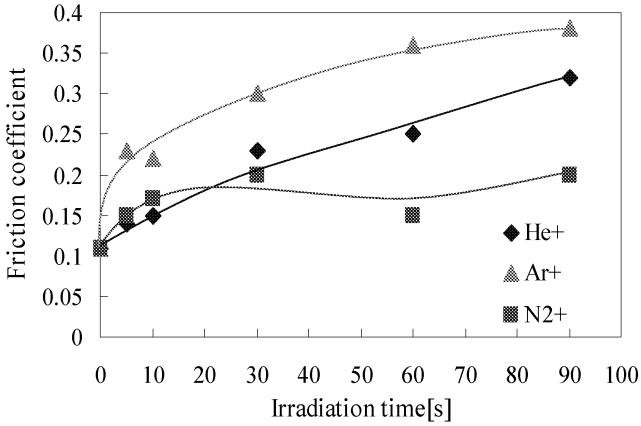


Fig.6 Friction coefficient of 3M-PTFE irradiated by He^+, N_2^+ or Ar^+ ion beam

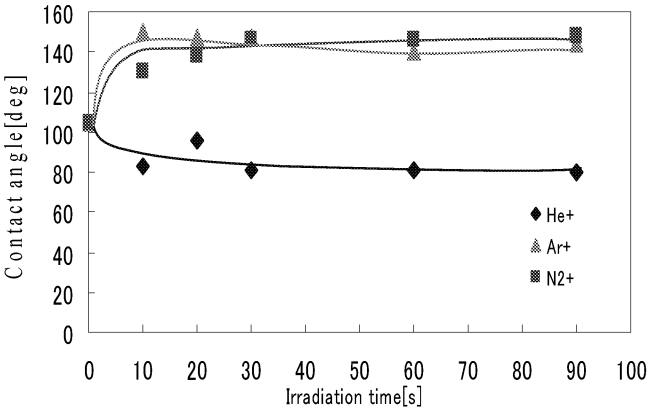


Fig.7 Contact angle of 3M-PTFE irradiated by He^+, N_2^+ or Ar^+ ion beam

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。

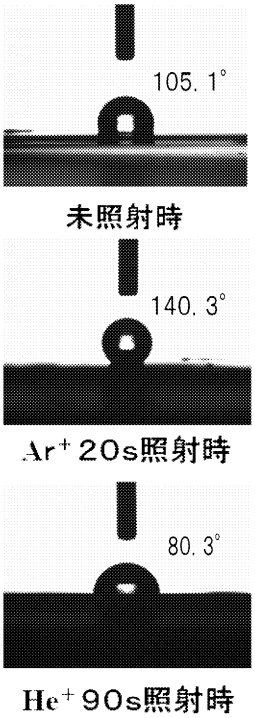


Fig.8 Photographs of contact angle measurement

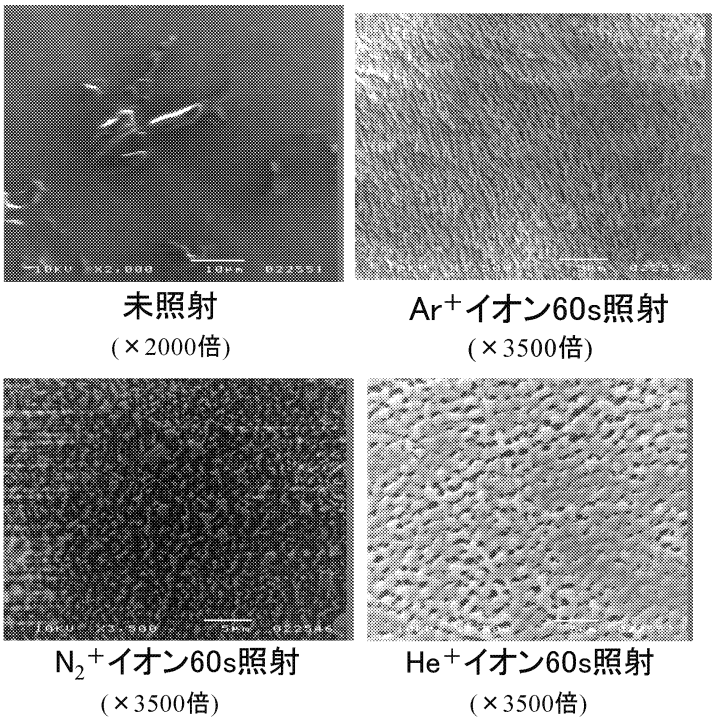


Fig.9 The surface morphology of 3M-PTFE irradiated by Ar^+ ,N_2^+ or He^+ ion beam

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ことが多く，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)筏義人編“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）の起こ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，TiO_2 と同等以上の光触媒特性を持つことを確認した。TiO_2 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。

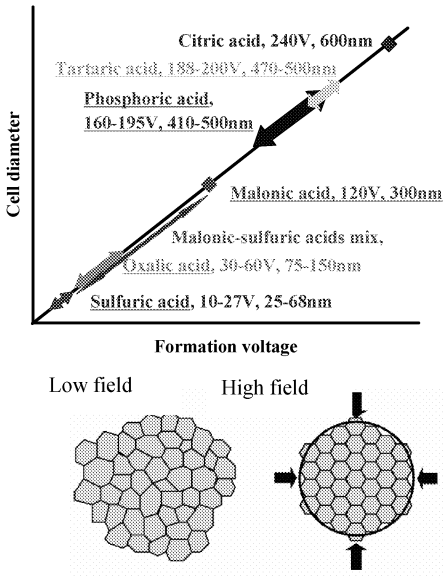


図 1　（上）開拓されたポーラスアルミナ皮膜の自己規則化条件をセル径と生成電圧の関係と共に示す。（下）高電場下でのセルの自己規則化のメカニズム

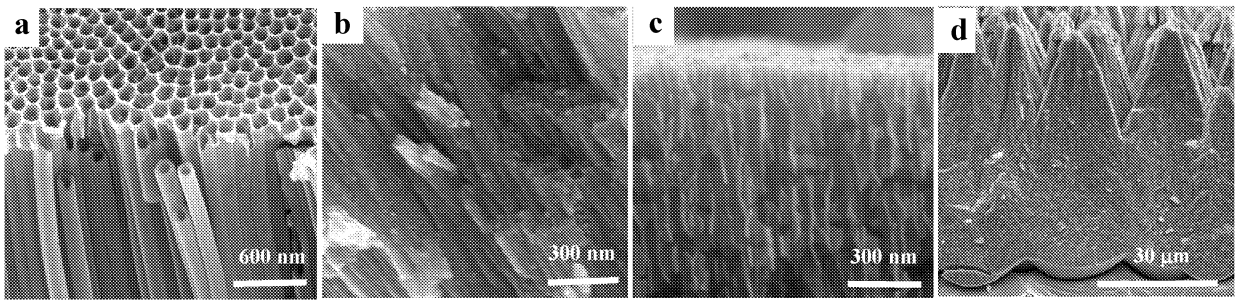


図 2　アノード酸化を用いて生成した種々の金属のポーラス酸化皮膜　(a) TiO_2，(b) ZnO，(c) SnO_2，(d) Nb_2O_5

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。光電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も現在検討中であり，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，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]。

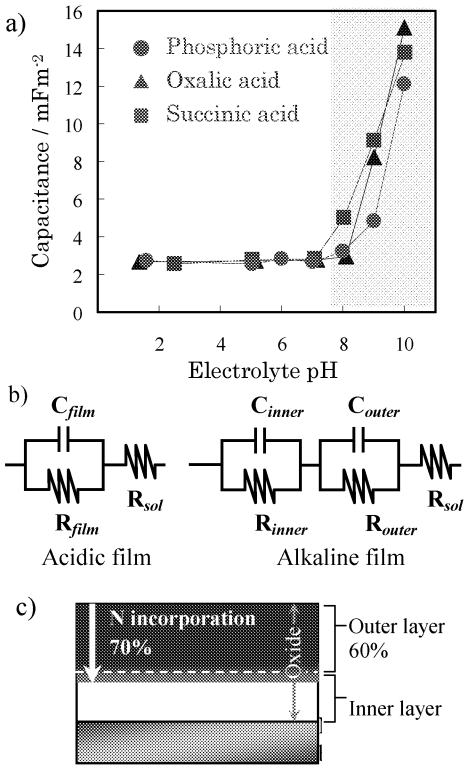


図3 (a)種々の電解液で生成した皮膜の静電容量に対する電解液pH の影響，(b) 酸性およびアルカリ性で生成した皮膜の等価回路，(c) アルカリ皮膜の2 層構造とN 混入層の断面モデル図

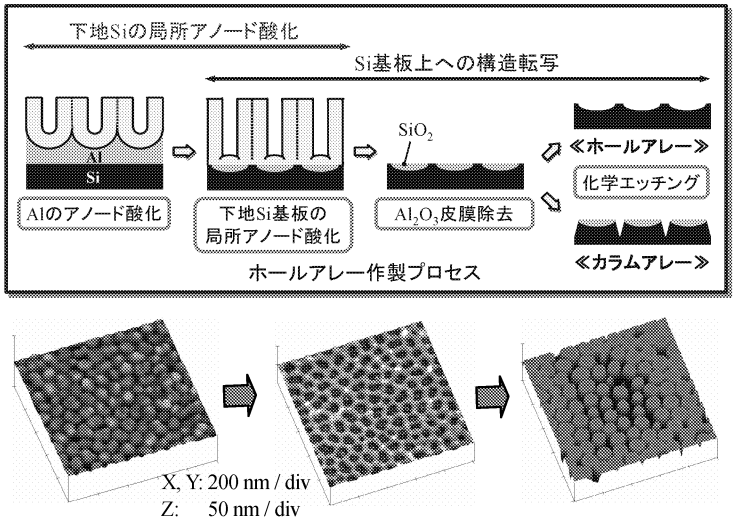


図 4 ポーラスアルミナによる Si のホール/カラムアレイ作製

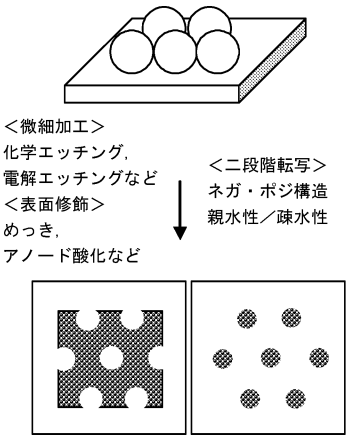


図 5 二次元パターンの制御プロセス

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チングを行い，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チングの組み合わせ，あるいは微粒子マスクと金属めっき，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，金属触媒エッチングを用いて 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触媒を付与しエッチングを行った場合のホール構造を示す。エッチ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，異方性を持つパターンの制御にも成功した[19,20]。

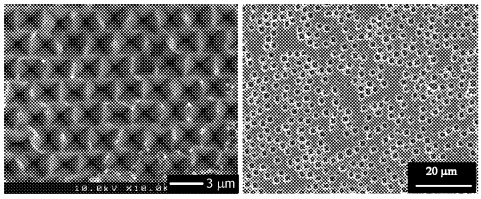


図 6　PS 微粒子集積体（コロイド結晶）を付与して形成したハニカム状アノード酸化膜をマスクとし，エッチングにより得られた（左）Si および（右）Al のピット構造

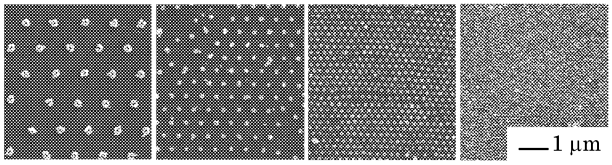


図 7　微粒子サイズ選択による銅のメタルドットパターンのダウンサイジング

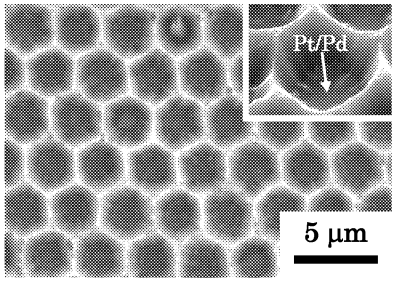


図 8　Pt-Pd を触媒とした化学エッチングにより形成した 3 ミクロン周期の Si ホールアレイ

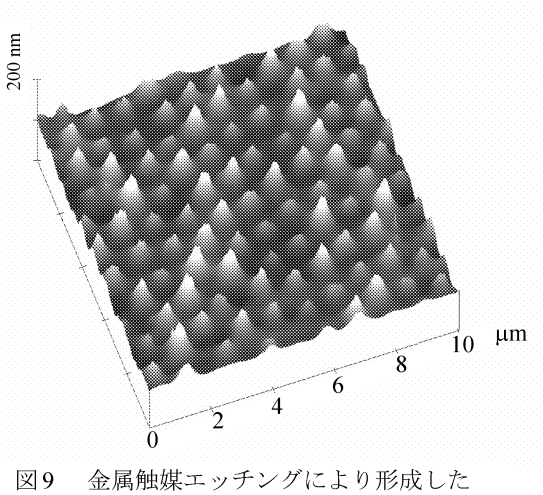


図 9　金属触媒エッチングにより形成した GaAs ピラーアレイ

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Al[23]およびTi[24]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，*Electrochem. 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，*Electrochem. 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).

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

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・*****NASIC 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 Polytecnic, ***** NASIC

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，200～300μm 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可能であり [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効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. 1[15]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 320μm 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可能であり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．

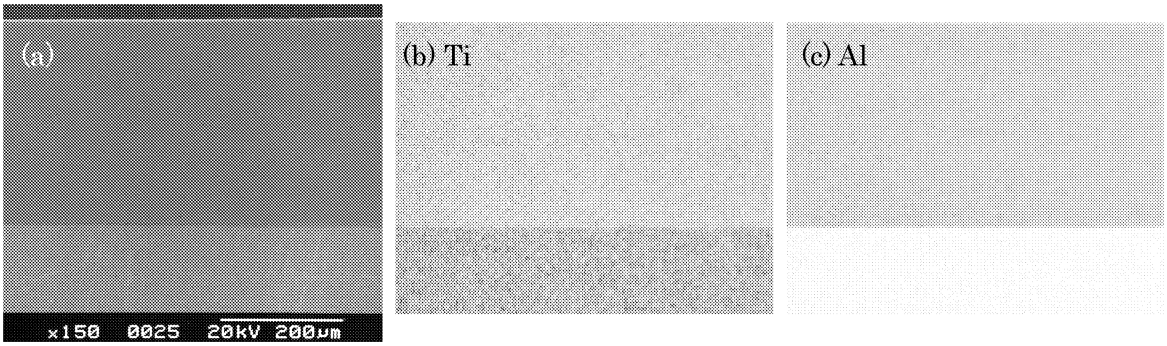


Fig. 1 SEM image of TiAl coating film on Ti substrate and the corresponding X-ray mappings of Ti and Al elements.

<u>2. 実験方法</u>　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可能である．

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（A1050）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．

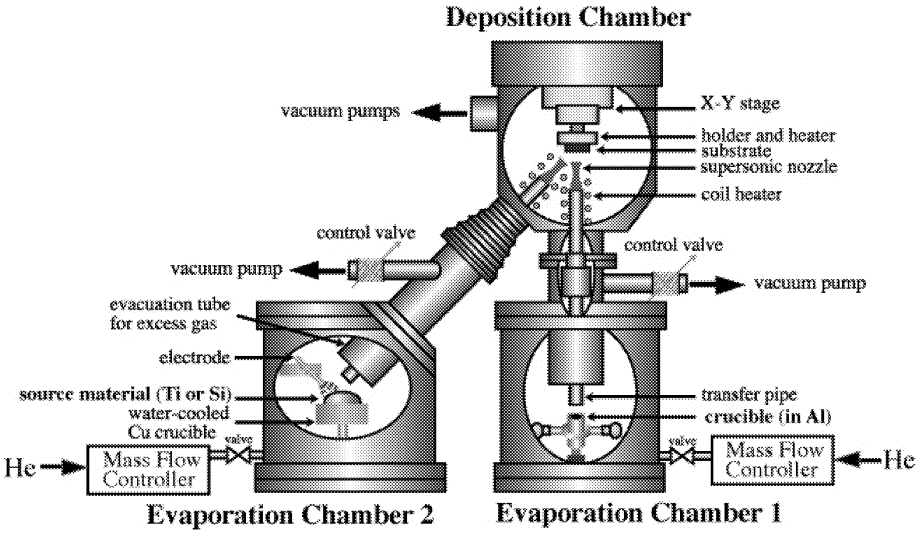


Fig. 2. Schematic diagram of a supersonic free-jet PVD apparatus.

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．

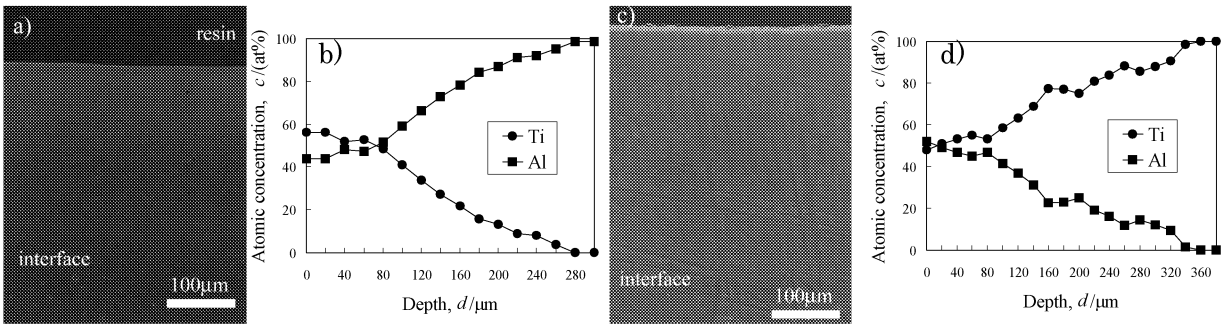


Fig. 3. SEM image and EDX analysis of cross-sections of a) and b) the graded Al/AlTi film on the A1050 substrate, c) and d) the graded Ti/TiAl film on the Ti substrate.

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．

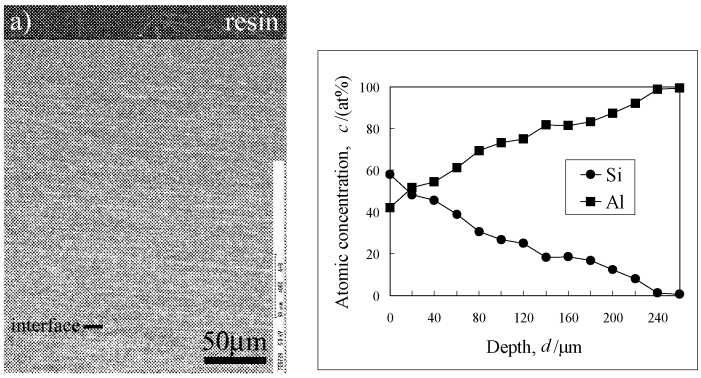


Fig. 4. SEM image and EDX analysis of cross-sections of a) and b) the graded Al/Al-Si film on the A1050 substrate.

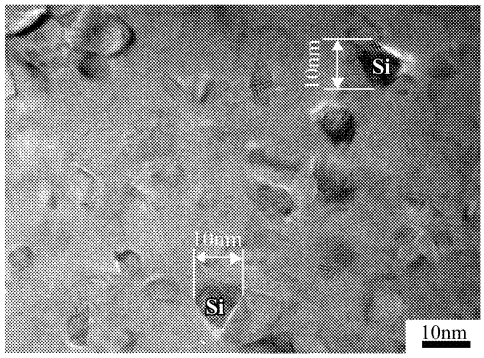


Fig. 5. TEM microstructure of the graded Al/Al-Si coating film.

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 10μm 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．

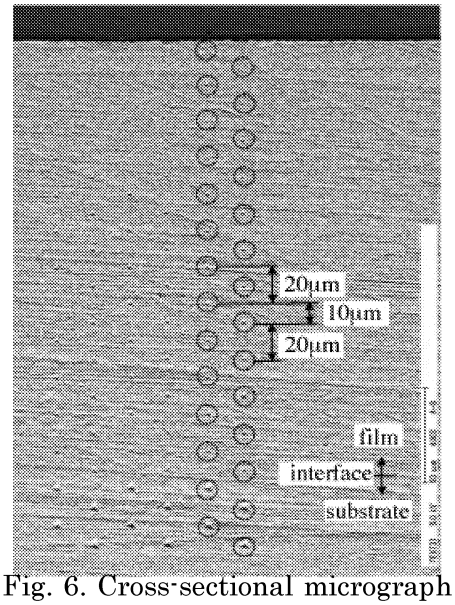


Fig. 6. Cross-sectional micrograph of Al/Al-Si film with the indents of nano-indentation.

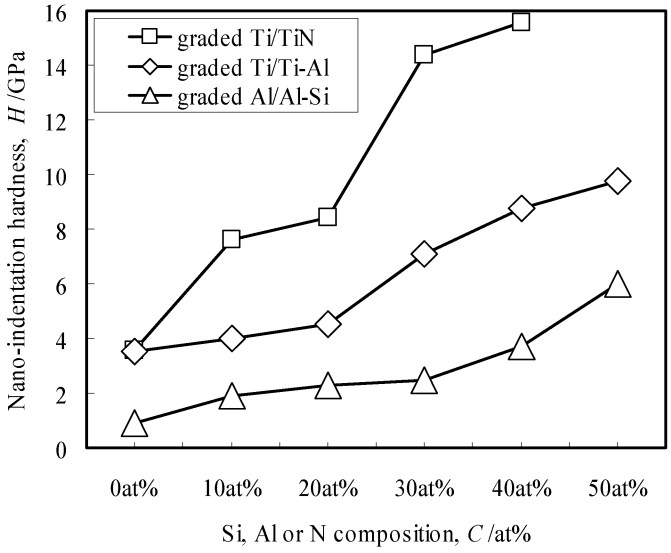


Fig. 7. Nano-indentation hardness variation with gradation of content in the graded composite coating films.

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).

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 electospray 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、いわゆるウエ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。しかしながらウエットプロセスでは、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の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、テイ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、テイ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－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、この帯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。この過程で微細な帯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）スピンコーティングでは難しいパターニングができる。

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。

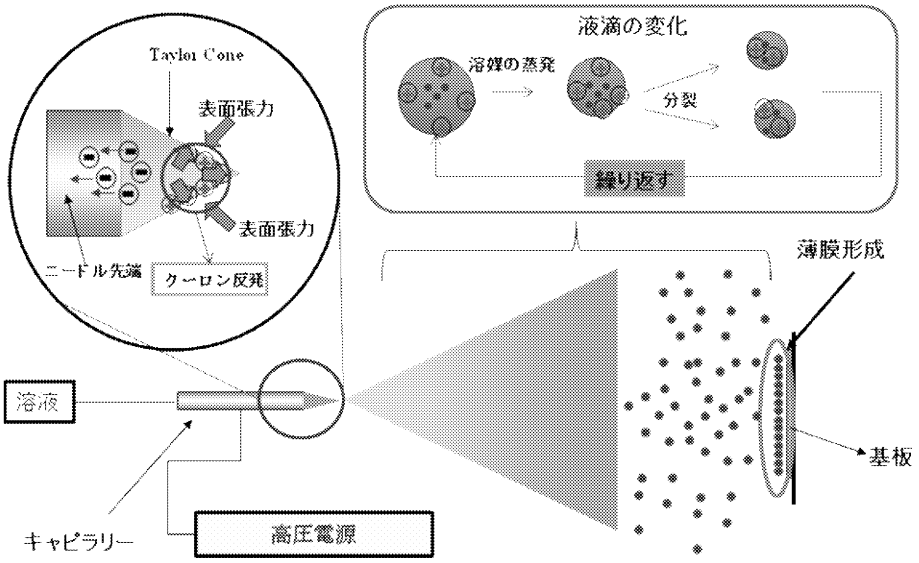


Fig.1 Schematic illustration depicting electrospray and thin film deposition process

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ンジポンプを接続した。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。シリンジポンプには kd Scientific 製のシリンジ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ンジをセットする事で、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。

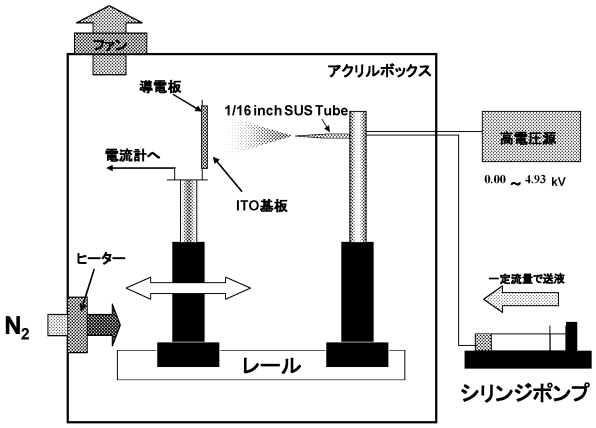


Fig.2 Illustration of ESD appartus

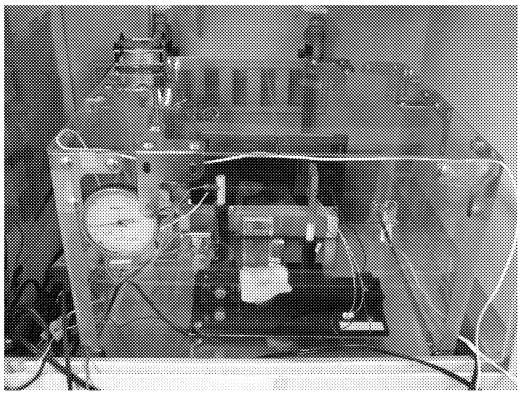


Fig.3 Photograph of the apparatus

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。溶媒としてスピンコートなどで使用せれている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、スプレーしやすくした。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。

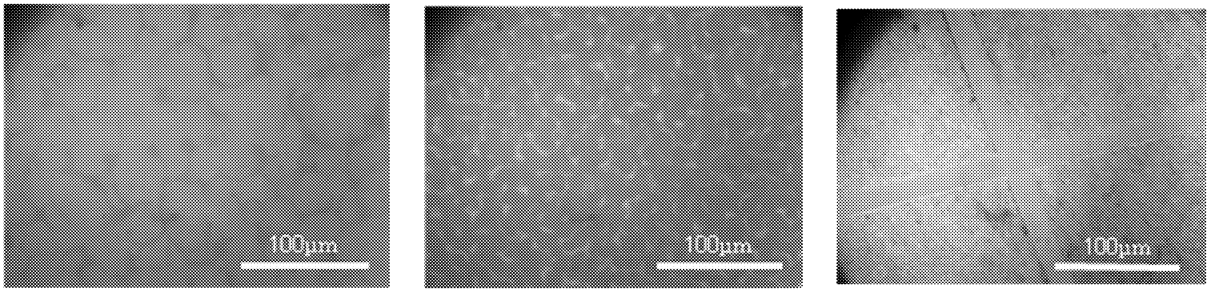


Fig.4 Optical micrographs of MEH-PPV surface fabricated at ambient temperatures of 20, 30 and 40 °C, respectively. (from left to right)

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℃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℃の時にも液滴のまま到達しているが、２０℃に比べると小さくなっていることがわかる。一方、40℃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分かる。

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コート法を用いて作成し、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、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 薄膜をスピンコート法で作製し、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。

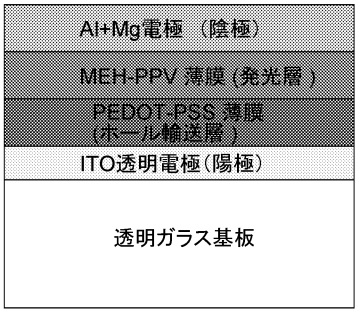


Fig.5 Structure of OLED

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 となるように希釈をし、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 ℃ 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)

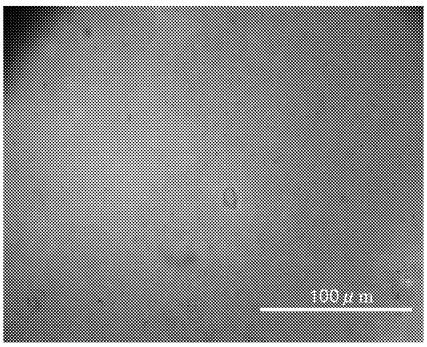


Fig.6 Micrograph of MEH-PPV thin film

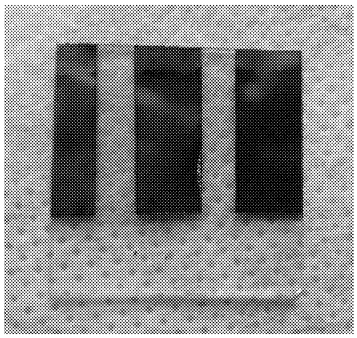


Fig.7 Photograph of the fabricated device.

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。

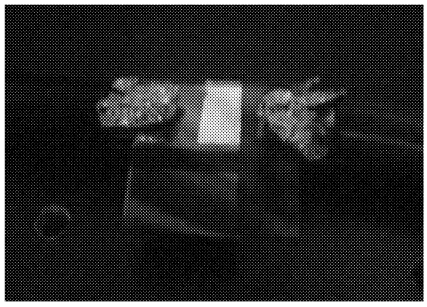


Fig.8 Photograph of the OLED during light emission

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。

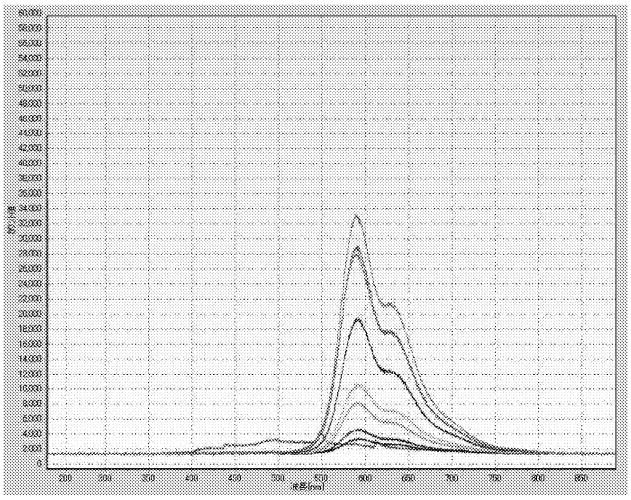


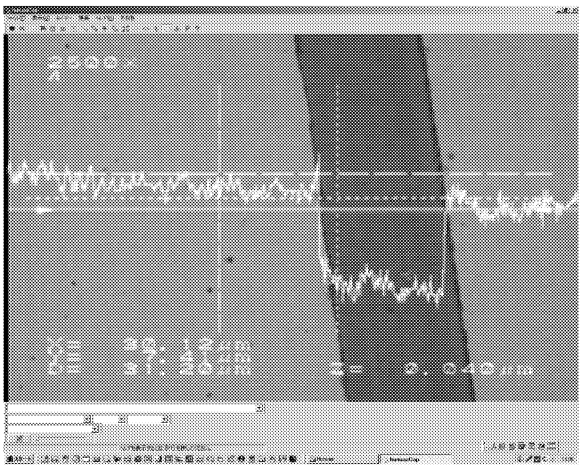
Fig.9 Emission spectrum of OLED

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。

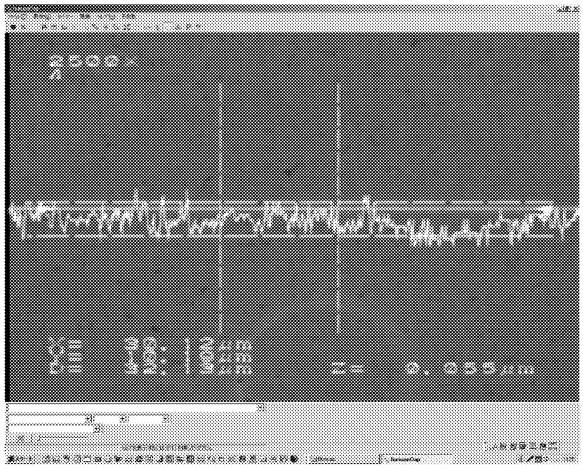
4.3 高分子膜表面の粗さについて

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 にスピンコートによる 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。スピンコート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、スピンコートが一番小さく、40 nm となっており、次に、ESD 0.01 wt%が 55 nm となっている。これはスピンコート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、300nm 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

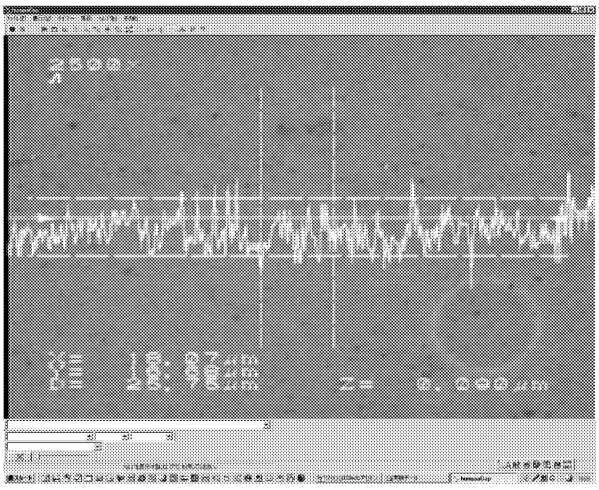
から、ESD による成膜では溶液濃度は低くすれば平坦性が増し、発光しやすくなることが分かった。



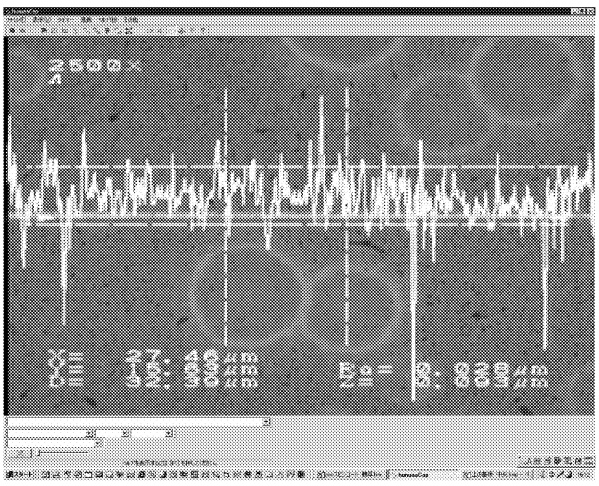
(a) Spin Coat



(b) ESD at MEH-PPV 0.01 wt%
(Strong Emission)



(c) ESD at MEH-PPV 0.02 wt%
(Weak Emission)



(d) ESD at MEH-PPV 0.04 wt%
(No Emission)

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

イオンビームミキシング法等を用いた 各種生分解性樹脂への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

矢ケ﨑 隆義 ・ 鷹野 一朗*[1] ・ 佐藤 利男*[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わる問題が採り上げられる中、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ス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ス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ス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ガス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

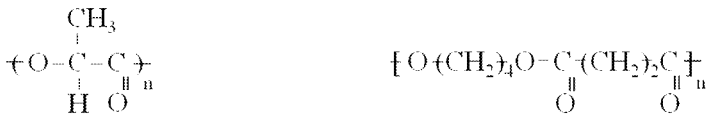
ーク構造中にほとんど水素を含まないアモルファス炭素薄膜が得られ、後者のそれによれば水素を含むアモルファス炭素ナノ薄膜が得られるはずである。因みに、薄膜中に含有される水素量は薄膜の物性（硬度、耐摩耗特性など）に大きな影響を及ぼし、さらに製膜時の印加電圧やガス流量などの製膜条件がアモルファス炭素の結合軌道に影響を与え構造を変化させ得ることが明らかとなっている。すなわち、炭素薄膜の構造の制御が可能となれば、物性や機能性を選択的に発現し得る可能性を有していることになる。しかしながら、生分解性プラスチックスへのこれら炭素改質膜及び薄膜の付与に関わる系統的な研究は未だほとんど為されてはいない現状にある。

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ス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とを試み、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ガス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ス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し、アモルファス炭素ナノ堆積薄膜の形成条件の精査およ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　基板材料および薄膜材料　薄膜を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㈱）およ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℃、融点が約170℃の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℃、融点が約110℃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



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

Fig. 1　Molecule chain of biodegradable resins.

えられる。ナフタレンガスは、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電子をトルエンガス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、ドデカンガスは、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ガス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

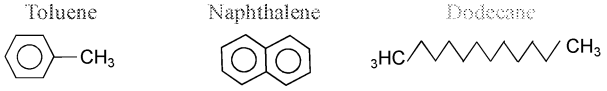


Fig. 2　Structures of source gas.

な構造となるものと考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を Fig.2 に示す。

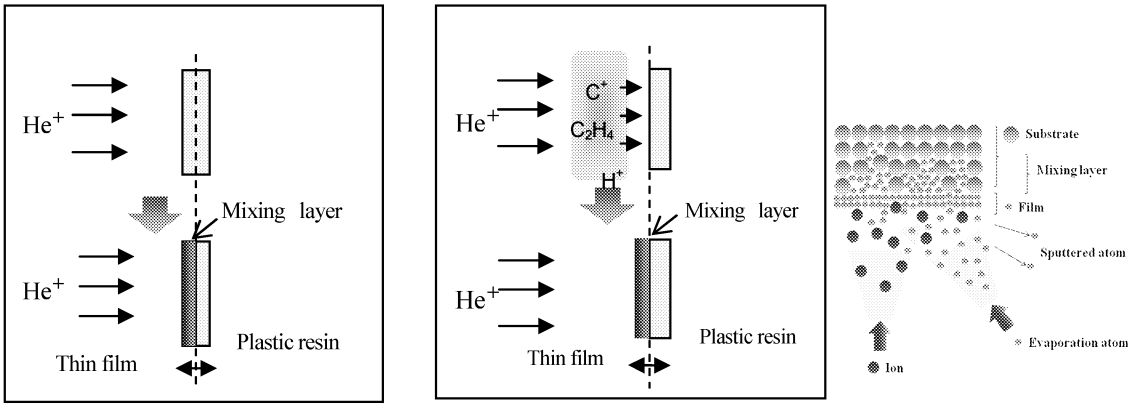
２．２　製膜方法および製膜条件、解析・評価方法　　薄膜の付与には大電流イオン注入装置（日立製作所：HIIB-200-B）を用い、研究の前半ではイオンビーム表面改質法とイオンビームアシスト法とにより Table 1 に示す条件にて生分解性プラスチック基板上に表面改質層あるいは堆積薄膜を形成、試験片とした。イオンビームアシスト法での原料ガスには、トルエンガスを用いた。また、研究の後半ではイオンビームアシスト法にてトルエン、ナフタレン、ドデカンの各ガスを原料として Table 2 の

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（μA/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 $C_{12}H_{26}$
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　(μA/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

条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およ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、レーザー顕微鏡およ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℃）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．　実験結果および考察

３．１　イオンビーム表面改質法による表面改質層およ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　表面改質層およ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、改質層および堆積薄膜の主体がアモルファス炭素で構成されていると判断した。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（10^4～10^{12} Ω）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およ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。

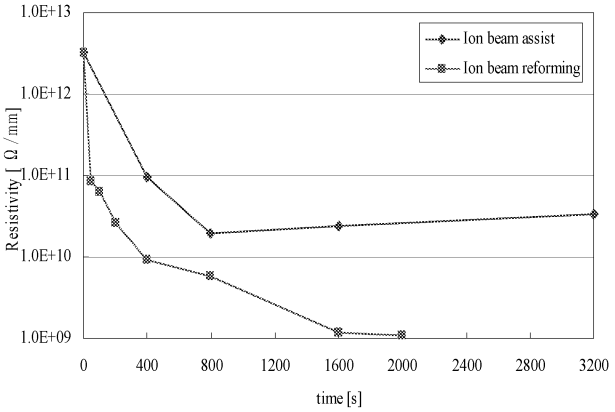


Figure 4　Results of measured surface resistivity of thin films（20μA/cm^2）

３．２　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て成形した薄膜の形態観察および膜厚の測定　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およ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

ナフタレンガスを原料とした薄膜は濃い褐色であった。また、トルエンガスを原料とした薄膜が平滑で均質であるのに比して、ナフタレンガス薄膜は厚く積層し表面粗さが目立っていた。また、ドデカンガスでの場合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、ナフタレンガスのそれは 500nm であった。また、ドデカンガス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に、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、ナフタレンガス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。

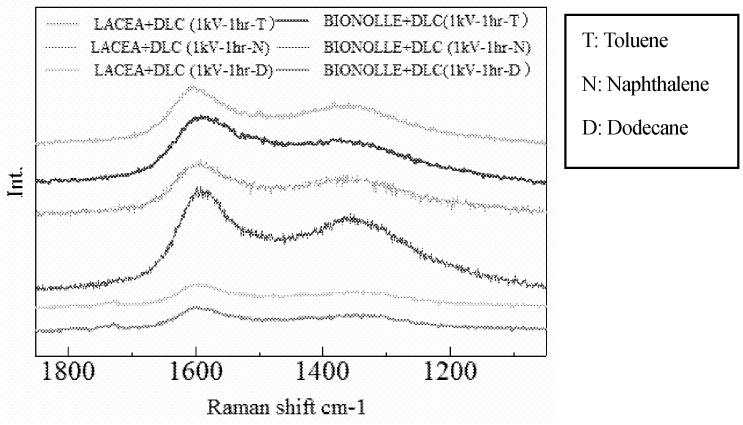


Fig.5　Raman spectrum of amorphous carbon thin film formed in different conditions.

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ガス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っ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。

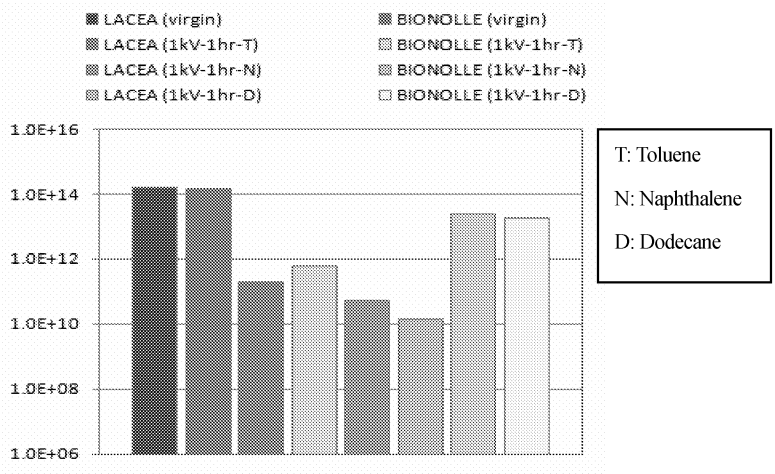


Fig.6　Surface resistance value of amorphous carbon thin film formed in different conditions.

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ス材料の創製が可能となるものと考えられる。

参 考 文 献

（1）矢ケ﨑隆義、木村雄二、材料、47、328-333（1996）.

（2）矢ケ﨑隆義、木村雄二、材料、47、84-89（1998）.

（3）山田香織、矢ケ﨑隆義、木村雄二、鷹野一朗、材料、54、79-84（2005）.

（4）大島和巳、矢ケ﨑隆義、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、矢ケ﨑隆義、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）矢ケ﨑隆義、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、矢ケ﨑隆義、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）矢ケ﨑隆義、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、矢ケ﨑隆義、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).

２．６　　可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発

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 Cu_2O film is the *p*-type semiconductor with the carrier concentration of 4.385×10^{14} cm^{-3}. Thin film formation of *p*-type Cu_2O 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コートし，得られたプレカーサー膜を 700℃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℃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℃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。

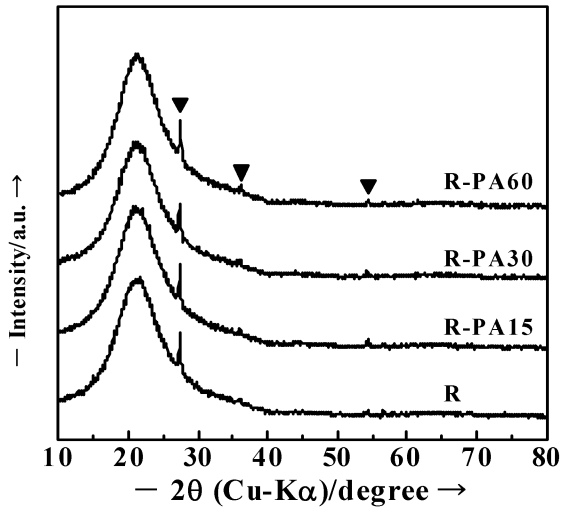


Fig. 1 XRD patterns of the thin film **R**, and those of **R-PA*n*** (***n*** = 15, 30, 60). The thin film **R** was fabricated by heat treating the precursor film at 700°C in an Ar gas flow and the thin films **R-PA*n*** were obtained by post-annealing the thin film **R** at 700°C in an air for 15,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

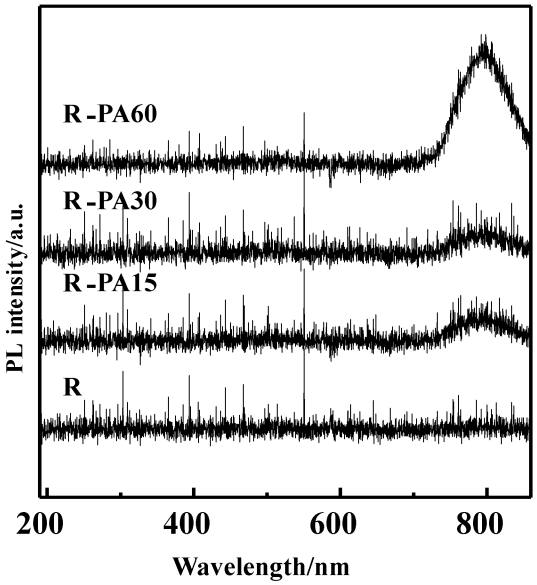


Fig. 2 The photoluminescence emission spectra of the thin films, **R** and **R-PA*n*** (***n*** = 15, 30, 60). The spectra were examined in the wavelength range 190-850 nm at room temperature.

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-PA*n*** 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 v [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	v [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-PA*n*** 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。

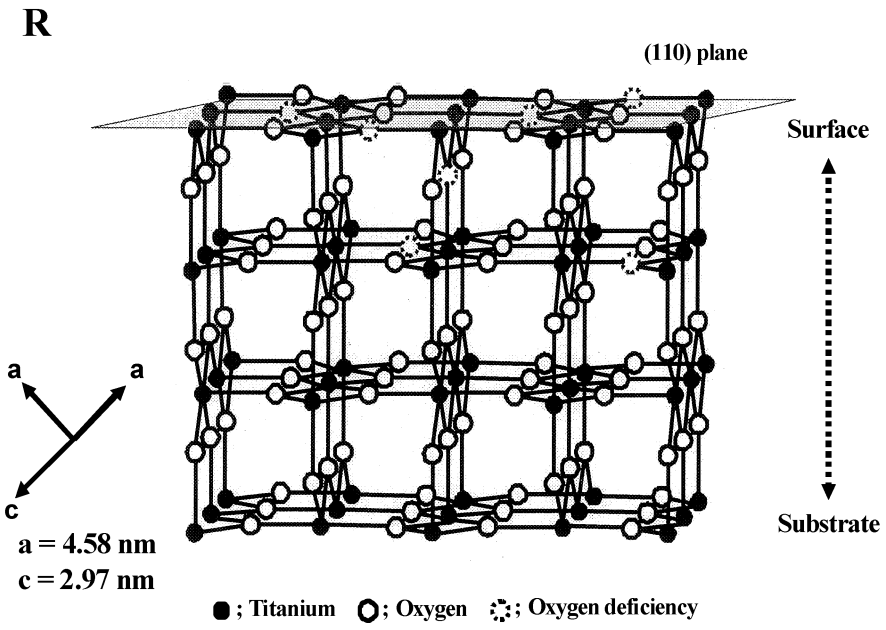


Fig. 2 Plausible structure of the (110) plane-orientated O-deficient **R** thin film. Cell parameters were refined by a least square method.

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、大面積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、純粋でかつ密着した Cu_2O 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 × 20 mm^2）上に滴下し，スピンコート法（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℃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 の単一相に帰属できた。

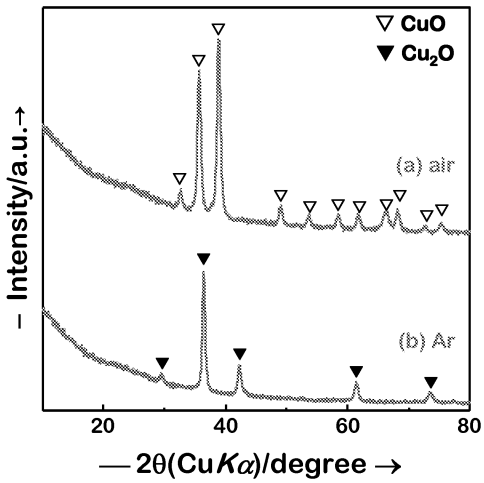


Fig. 3 The XRD patterns of the thin films fabricated on a Na-free glass; (a) in air and (b) under Ar gas flow.

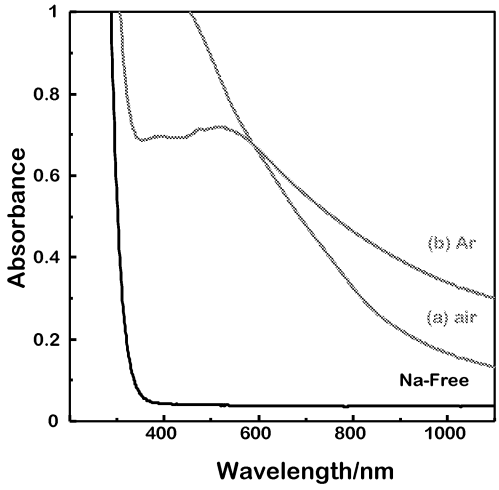


Fig. 4 The absorption spectra of the thin films fabricated on a Na-free glass; (a) in air and (b) under Ar gas flow.

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 Cu $2p_{3/2}$ 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 $cm^2 Vs^{-1}$	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，髙信英明，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 miniatrue 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

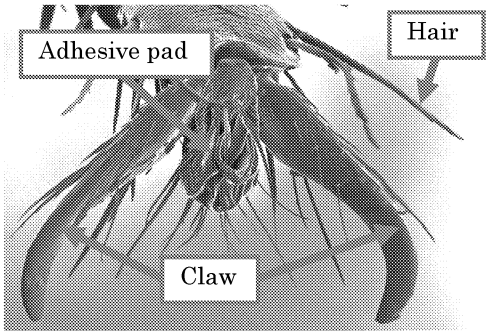


Fig.1 Adhesive pad of ant

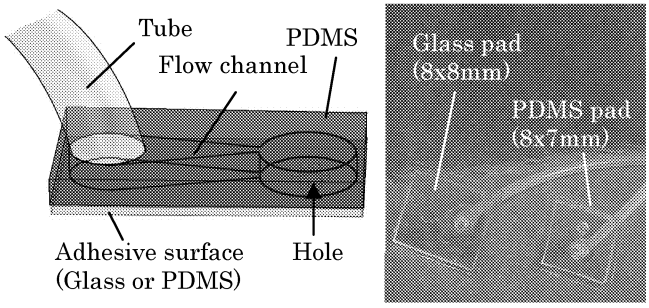


Fig.2 Adhesive pad fabricated with MEMS process

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．

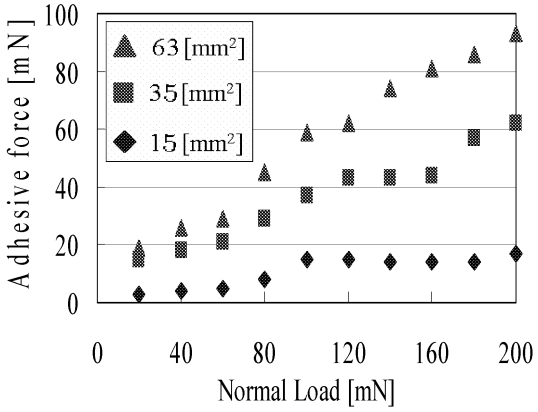


Fig. 3 Normal adhesive force of PDMS pad

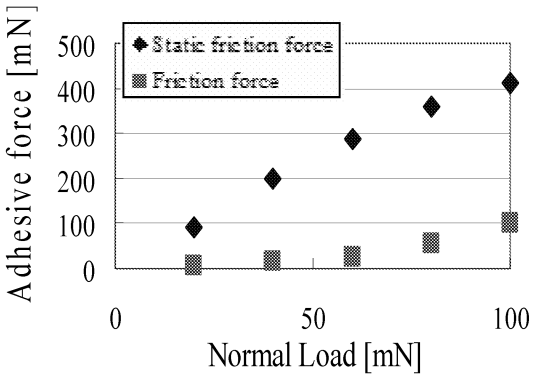


Fig. 4 Tangential adhesive force of PDMS pad

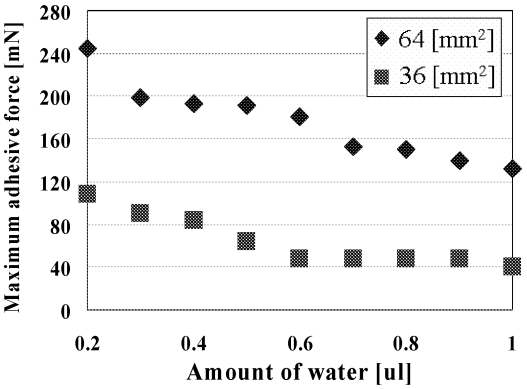


Fig. 5 Normal adhesive force of glass pad

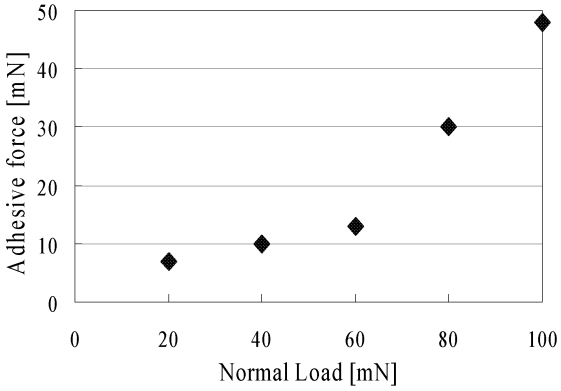


Fig. 6 Tangential adhesive force of glass pad

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，押し付け力の増加にともない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 の付着の主原因は，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 0.2μl 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 0.2μl 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 0.3μl 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，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 0.3μl 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.

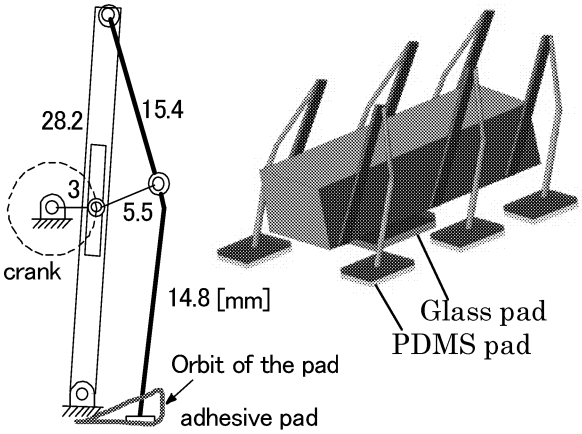


Fig. 7 Mechanism of the robot

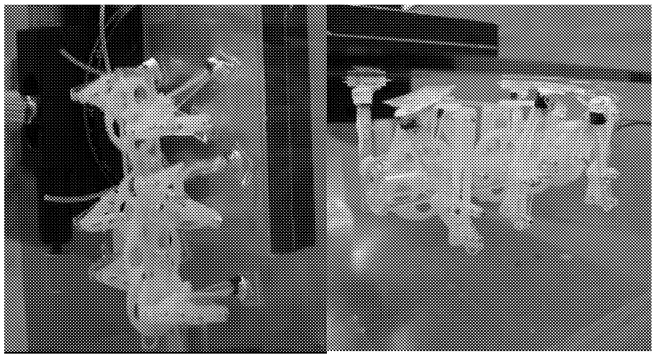


Fig.8 Photographs of hexapod robot walking on vertical and inverted glass surfaces

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，さらに脚表面にロ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 ($2\gamma = 0.146$ 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．

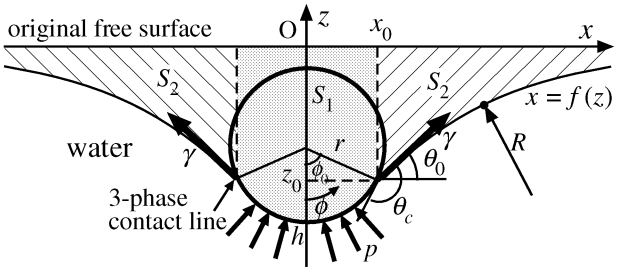


Fig. 9 Two-dimensional model of a supporting leg

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 ϕ0.5mm 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．

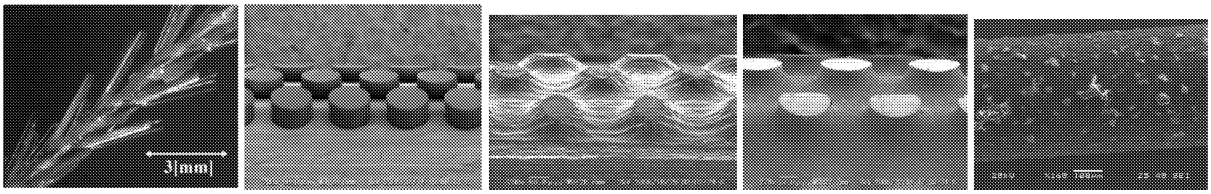
②SU-8 を使用した円筒面への凹凸加工 [Fig.1(b)]

SU-8 を浸漬により ϕ1.0mm 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 μm の円形で，間隔は 50 μm 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チ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 μm の円形で，間隔は 80 μm 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)]



(a) PDMS　(b) SU-8　(c) Aluminum　(d) Brass　(e) PTFE powder

Fig.10 Supporting legs with microfabricated structured surfaces.

7. 支持力，推進力の測定　真鍮ワイヤのエッチ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．

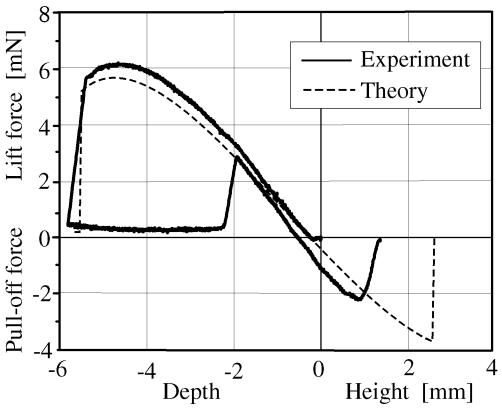


Fig. 11 Lift and pull-off forces (Length: 30mm)

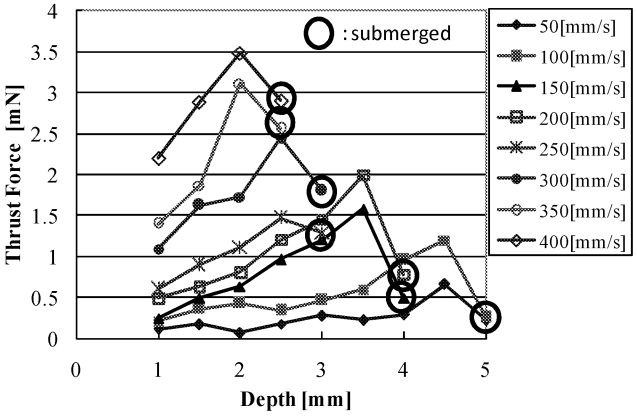


Fig.12 Thrust force (Length: 50mm)

<u>8. 水面移動ロボットの開発</u>　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種類のロボットを製作した．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，真鍮ワイヤのエッチングにより凹凸加工を施したものを用いた．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， Table1 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．

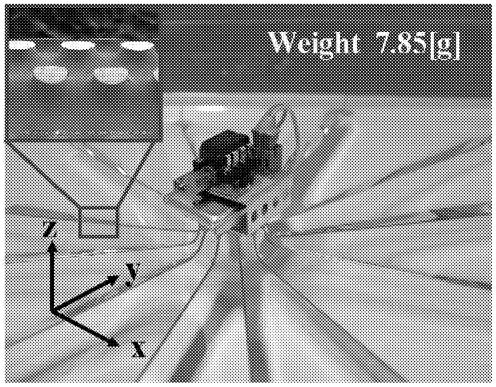


Fig. 13　Water strider robot with a vibration motor

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製作した．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）により楕円駆動を行った．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製作した（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構の一体化を図り，加工精度の向上と軽量化を実現することができた．

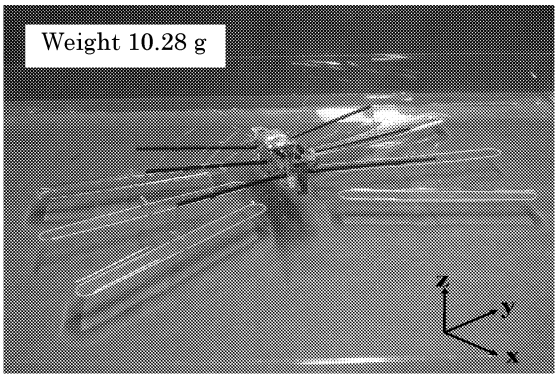


Fig. 14 Hexapod waterstrider robot

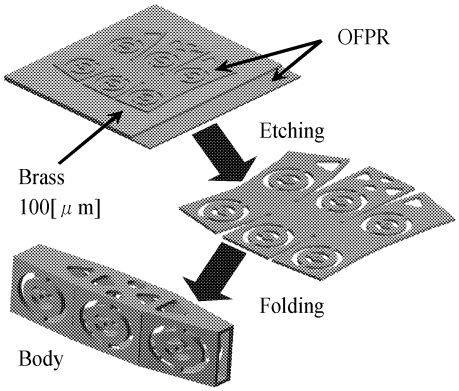


Fig. 15 "Origami structure"

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製作し、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して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して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）大課題Ⅲ［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. $[(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}]_{1-x}(CeO_2)_x$ 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 ℃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 ℃)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$(CeO_2)_y[(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x]_{1-y}$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 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$(LSC)と$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$(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、$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$(LSM)および $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$(LSC)緻密薄膜空気極の導電率評価、$(CeO_2)_y[(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x]_{1-y}$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. 緻密薄膜空気極（$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$）

電解質材料として錠剤成型器でプレス成形した $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$(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 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$(LSC)粉末と $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (LSM)粉末を RF マグネトロンスパッタ装置を用いて基板温度 400 ℃で成膜した。成膜後、空気中で 600 ℃または 1000 ℃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 ℃、測定周波数は 10 mHz～10 MHz、測定雰囲気は空気中または 0.1～100 %O_2 とした。

2.2. $(CeO_2)_y[(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x]_{1-y}$ 系電解質

①$(CeO_2)_x[(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}]_{1-x}$、②ドーパントの価数を変えた試料、③$(ZrO_2)_x[(CeO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.2}]_{1-x}$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℃で固相反応させたものを 1550℃で焼成し、粉末試料とした。1050℃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℃で仮焼後、1550℃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℃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 $Sr_{1-x}Ce_xCoO_{3-\delta}$ (SCC 粉末)は(x = 0～0.2)に、LSCF 粉末は $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ の組成、CZY 電解質粉末は$(CeO_2)_{0.81}(ZrO_2)_{0.09}(Y_2O_3)_{0.10}$ の組成、SDC 粉末は$(Sm_2O_3)_{0.20}(CeO_2)_{0.80}$

の組成に共沈法で調製した。CZY 粉末をφ10mm の錠剤成型器にて 2t/cm² で圧縮成型後、1450℃、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 0.15cm² になるように CZY 電解質ペレット上に塗布した。これを空気中 1150℃、2h で焼成し、その後、電極上に $AgNO_3$ 水溶液(20wt%)を塗布し、400℃熱分解、800℃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℃、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、空気中、600～850℃(50℃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 緻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 画像より緻密薄膜が形成されており、膜厚は約 1 μm 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 ℃で熱処理を行った試料では 10～16 nm であり、1000 ℃で熱処理を行った試料では 300～1000 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。

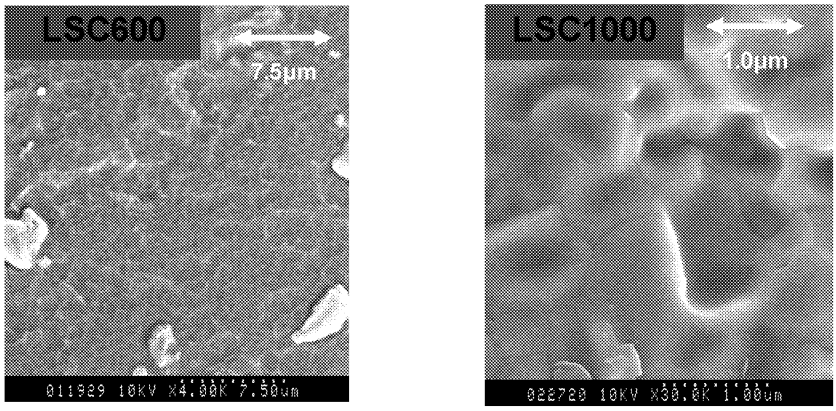


Fig. 1.　LSC の表面 SEM 写真 (アニール温度：左 600℃、右 1000℃)

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 ℃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 ℃）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。

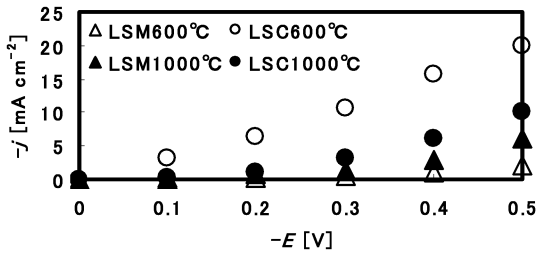


Fig. 2. 直流分極曲線（測定温度 600 ℃）

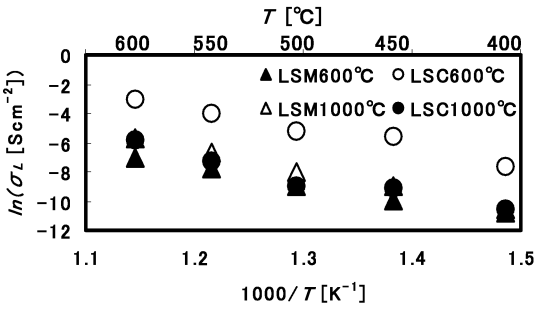


Fig. 3. 界面導電率 σ_L 温度依存性

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(≈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(≈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(≈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($V_O^{\cdot\cdot}$)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 $V_O^{\cdot\cdot}$ 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 ℃）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。

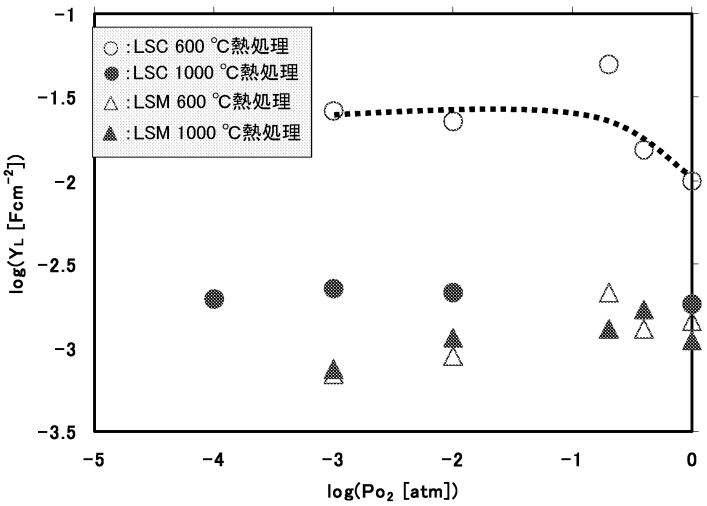


Fig. 4 アドミッタンスの酸素分圧依存性

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 = 0.6～0.8）、$V_O^{\cdot\cdot}$ 濃度が以下の式から C と関連づけられる[5]。

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

従って、LSC（熱処理温度 600 ℃）の $V_O^{\cdot\cdot}$ 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 $V_O^{\cdot\cdot}$ 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. $(CeO_2)_y[(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x]_{1-y}$ 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。(1 1 1)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、単一相であった。

700℃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℃、P_{O2} = 1 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ったが、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った。

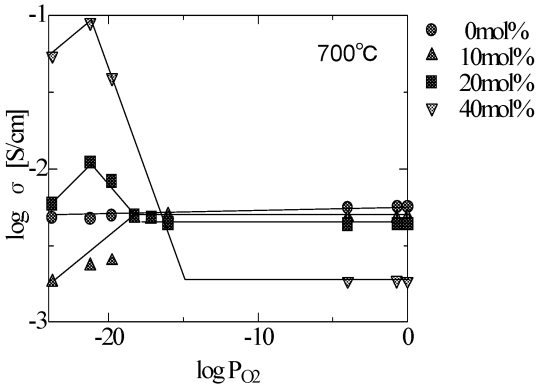


Fig. 5　700℃における導電率の組成変化

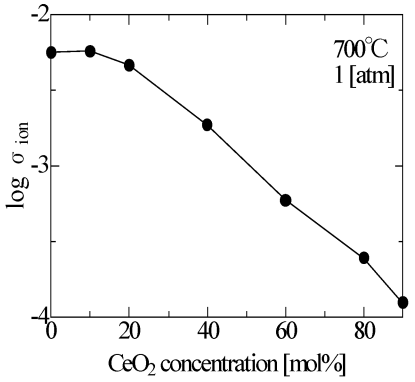


Fig. 6　CeO_2 ドープ量とイオン導電率の関係

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。

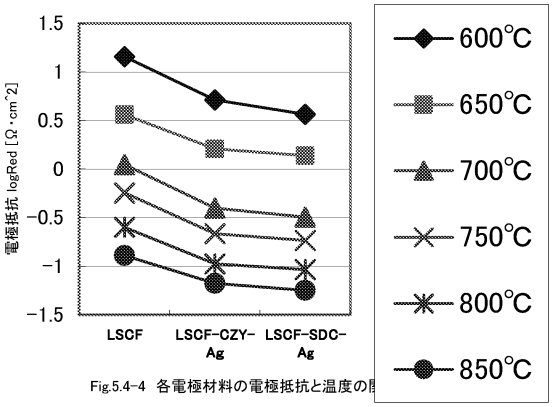


Fig. 7 LSCF 混合電極の電極抵抗の温度依存性

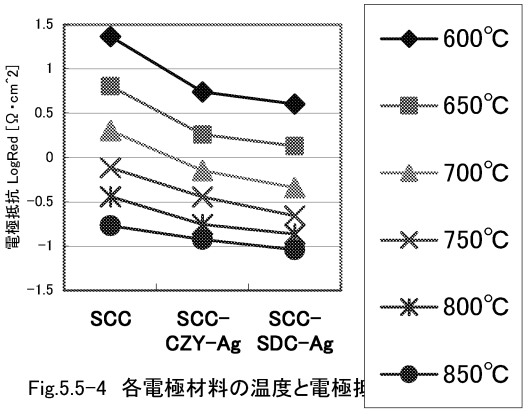


Fig. 8 SCC 混合電極の電極抵抗の温度依存性

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 ℃～400 ℃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 $V_O^{\cdot\cdot}$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. Trofimenko, 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).

３．２．２　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/TiO_2 (R: Rutile) had superior catalytic activity for LT-WGS among the prepared Pt-based catalysts. In addition, the sub-critical drying (SubCD) with Pt $(C_5H_7O_2)_2$ 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/TiO_2 (R).

Keywords: Water gas shift reaction, Pt-Re/TiO_2 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 ℃, 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 ℃, 1 h 昇温, 1 h 保持, 空気気流中)した TiO_2 担体 (触媒学会参照触媒 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/TiO_2 (R)を得た。つぎに、ビスアセチルアセトナト白金 ($Pt(C_5H_7O_2)_2$)または塩化白金酸六水和物

Table 1　Support source

Support	Support source	Manufacturer
ZrO_2	$ZrO_2 \cdot xH_2O$	Mitsuwa chemicals
Al_2O_3	JRC-ALO-6	Reference catalyst of the catalysis society of Japan
TiO_2 (A: Anatase)	JRC-TIO-1	
TiO_2 (R: Rutile)	JRC-TIO-3 JRC-TIO-6	

Table 2　Pt precursor

Precursor	Purity (%)	Manufacturer	Solvent
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	min. 98.5	Nacalai Tesque Inc.	Water
$Pt(C_5H_7O_2)_2$	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

($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)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 ℃, 臨界圧力: 3.32 MPa)を乾燥溶媒として SubCD (150 ℃, 3.0, 15.0, 20.0 MPa, 0.5 h)、または HTSCD (300 ℃, 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 ℃, 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 ℃, 1 h 昇温, 同温度, 1 h 保持, H_2 気流中)を施した。つぎに、N_2 雰囲気下で 175 ℃まで降温した後、H_2O、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 %, CO_2: 15 %, H_2: 75 %)を使用した。反応温度は 175 ℃から 275 ℃、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 ℃, 8 h, 真空排気)と加熱処理 (300 ℃, 0.5 h, He 気流中)を施し、35 ℃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。

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

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 (m^3-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/TiO_2 (R)や Pt/TiO_2 (A: Anatase)は、Pt/ZrO_2 や Pt/Al_2O_3 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/TiO_2 (R)は Pt/TiO_2 (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/TiO_2 (R)の Pt 分散度が Pt/TiO_2 (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/TiO_2 (R)のそれは Pt/Al_2O_3 の約 20 倍であり、TiO_2 (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/Al_2O_3 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_2O_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: $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.
2) After LT-WGS.
3) Feed gas: CO(99.95%), Reaction temperature: 250°C, H_2O/CO = 1.5, S.V. (on the basis of CO) = 9,500 h^{-1}.

で、Pt/TiO_2 (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 ℃以上で微量のメタンの副生が認められたが、CO_2選択率は 99 %以上であった。Table 4 に、Pt/TiO_2 (R)と $Pt\text{-}Re/TiO_2$ (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/TiO_2 (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。

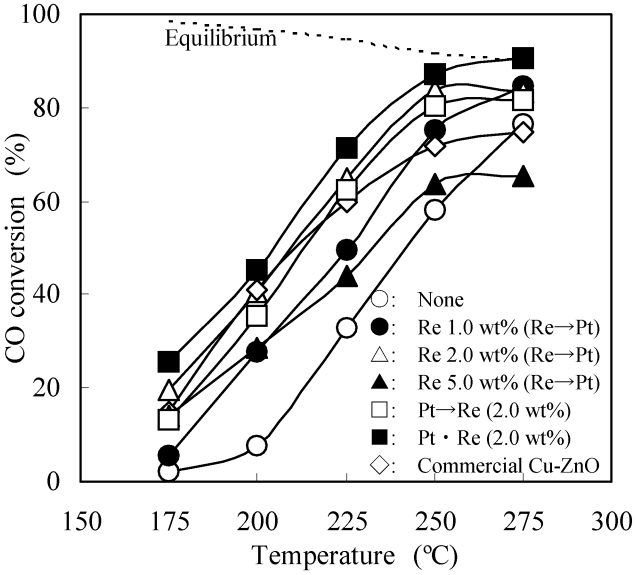


Fig. 1　Effect of Re addition to Pt/TiO_2 (R)on catalytic activity.
Pt content : 3.0 wt%, Pt precursor : $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, Feed gas: Quasi reformed gas (CO (10 %) - CO_2 (15 %) - H_2 (75 %), S.V.: 40,000 h^{-1}, H_2O / CO = 5.0.

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

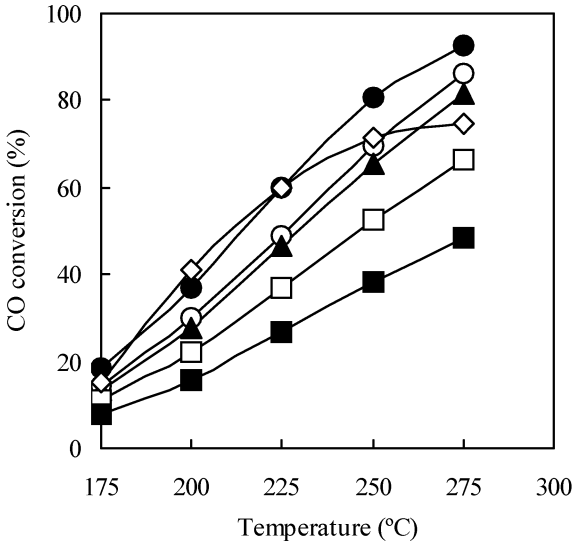
	Pt particle size (nm)	CO conversion[1)] (%)	TOF[1), 2)]×10^2 (s^{-1})	Catalytic activity per unit mass of Pt (mol h^{-1} g_{-Pt}^{-1})
Pt/TiO_2 (R)	3.2	33.0	16.9	1.11
$Pt\text{-}Re/TiO_2$ (R)[3)]	2.1	65.0	21.6	2.18

1) Reaction temperature: 225 ℃.
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/TiO_2 (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、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ > H_2PtCl_6・$6H_2O$ > $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ > $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ > cis-$[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$であった。

Table 5 に、種々の Pt 出発原料から調製した Pt-Re/TiO_2 (R)触媒の触媒活性と物性をまとめた。表から、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ 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、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ 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 H_2PtCl_6・$6H_2O$ から調製した触媒のそれの約 1.3 倍であった。さらに、同触媒の触媒活性は、反応温度 250 ℃で市販の Cu-ZnO 触媒を超えていることから、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ 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。



○: H_2PtCl_6•$6H_2O$, ●: $Pt(C_5H_7O_2)_2$, ▲: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$,
□: $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, ■: cis-$[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$,
◇: Commercial Cu-ZnO

Fig. 2 Catalytic activities and properties of Pt-Re/TiO_2 (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}, H_2O / CO = 1.5.

Table 5 Catalytic activities and properties of Pt-Re/TiO_2 (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})
$Pt(C_5H_7O_2)_2$	59.7	52.5	2.2	21.4
H_2PtCl_6・$6H_2O$	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 ºC, 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、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ 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、H_2PtCl_6・$6H_2O$ 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、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ 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、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ 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

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/TiO_2 (R)

Drying method	Pt precursor	Drying temperature (ºC)	Pt content (%)	Amount of CO chemisorbed[2] ($cm^3_{-STP}/g_{-cat.}$)	Pt dispersion[2] (%)
TD	$Pt(C_5H_7O_2)_2$	100	1.0	0.51	46.8
	$H_2PtCl_6\ 6H_2O$	100	1.0	0.46	38.1
HT-SCD[1]	$Pt(C_5H_7O_2)_2$	350	0.8	0.37	42.5
		300	0.8	0.43	46.3
	$H_2PtCl_6\ 6H_2O$		0.8	0.07	7.8
SubCD[1]	$Pt(C_5H_7O_2)_2$	200	1.0	0.48	40.6
		150	1.0	0.56	49.1
	$H_2PtCl_6\ 6H_2O$		0.7	0.09	10.9

1) 20 MPa，S/P ratio = 2.3.

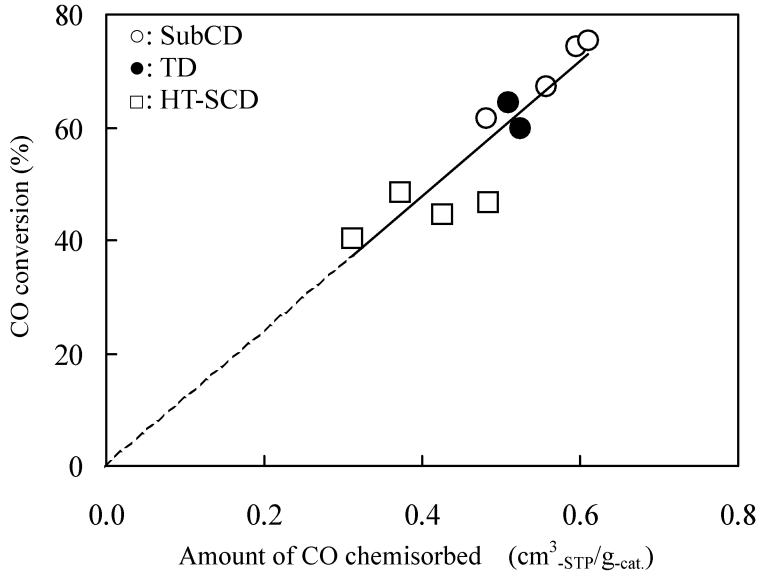


Fig. 3　Relation between the amount of CO chemisorbed and the CO conversion.
Feed gas: Quasi reformed gas (CO(10%)-CO_2(15%)-H_2(75%)),
Reaction temperature: 250 ºC H_2O/CO = 5.0,
S.V.(Total) =40,000h^{-1}.

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、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ を用いた SubCD が Pt-Re/TiO_2(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、$Pt(C_5H_7O_2)_2$ を用いて SubCD により調製した Pt-Re/TiO_2(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)　斉藤　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).

3．2．4　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 H_2O. 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/cm^2·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 $(P_2O_7)^{4-}$ and monomeric $(PO_4)^{3-}$. Thirdly, $Na_5YSi_4O_{12}$-type glass-ceramic Na^+-superionic conductors (Na_5YXSi) were prepared by crystallization of glasses. Polycrystalline Na_5YXSi 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 Na_5YBSi with the $Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ 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してしまい、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、熱処理および摩砕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撹拌・混合し、オートクレーブ中 180℃で 192 時間静置して生成物をろ過・乾燥後、560℃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、熱処理および摩砕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。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 700～1500 ℃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 ℃付近から非晶質特有のハローが現れ、1055 ℃付近で非晶質になった。1070 ℃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 ℃付近から 3400 cm^{-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 ℃においてもなお構造内に水を補捉し、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 ピーク強度は弱くなり、非晶質化することがわかった。

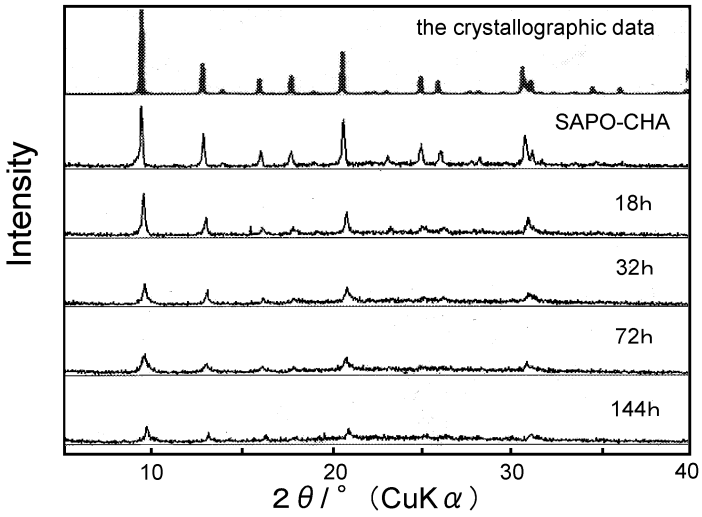


図 1　窒素吸着測定における脱ガス時間を変化させた試料の XRD パターン

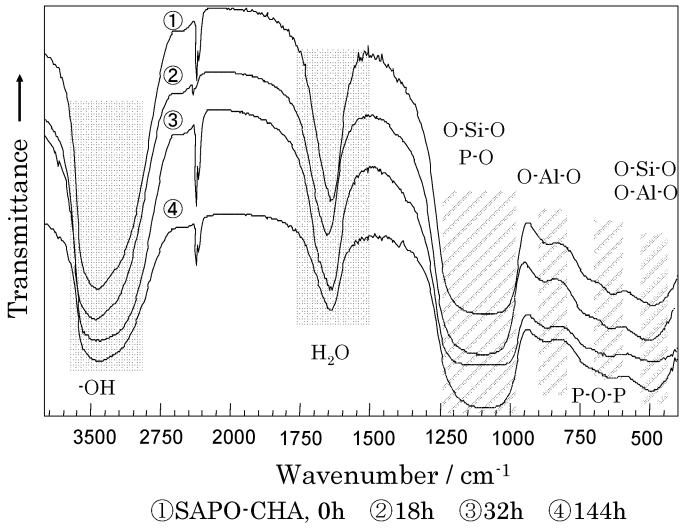


図 2　窒素吸着測定における脱ガス時間を変化させた試料の FT-IR スペクトル

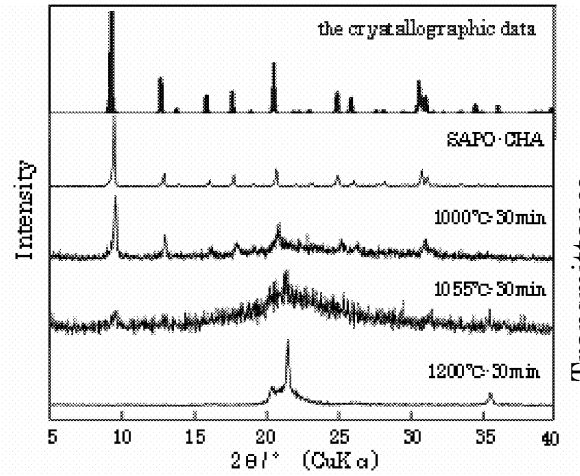


図 3　熱処理後の試料の XRD パターン

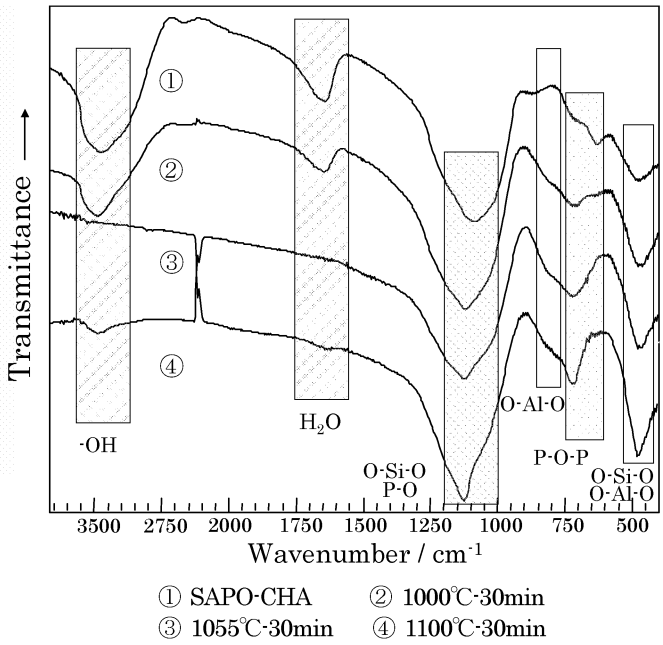


図 4　熱処理後の試料の FT-IR スペクトル

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℃で 3 時間加熱後、さらに 1250℃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 ガラスを粉砕し、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℃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℃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、粉砕試料の水中 90℃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 μR）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。

Tg および Tc 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、$MgO:P_2O_5$＝40:60 以外の M-P ガラスと $CaO:P_2O_5$＝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。

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_2O_3	16.1
Mo	MoO_3	7.5
Mn	MnO_2	1.2
Fe	Fe_2O_3	6.6
Te	TeO_2	0.9

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、$MgO:P_2O_5$＝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^{-6}g/cm^2・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^{-5}g/cm^2・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、$CaO:P_2O_5$＝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^{-5}g/cm^2・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、$P_2O_7^{4-}$や PO_4^{3-}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 PO_3 や PO_4^{3-} 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、PO_3 や PO_4^{3-} 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・リンケ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、PO_3 や PO_4^{3-} も増加していたため、ガラスネットワーク中のクロス・リンケ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ったが、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。

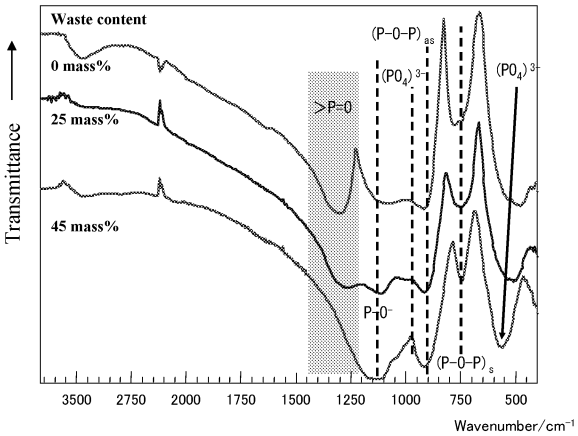


Fig. 5　FT-IR spectra of M-P glass waste forms.

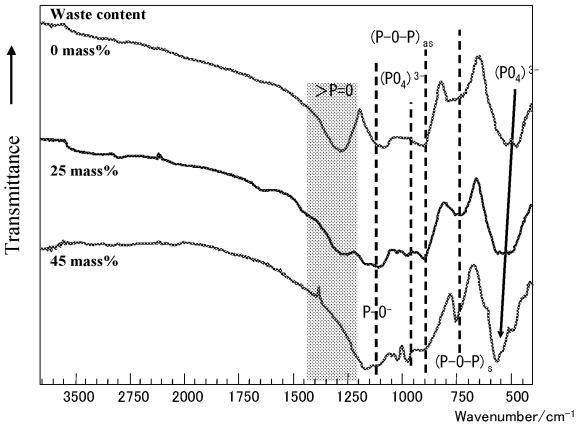


Fig. 6　FT-IR spectra of C-P glass waste forms.

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 加熱前	XRD 結果 加熱後	ガラスの安定性 (Tg-Tc/ ℃)	浸出率 ($g/cm^2 \cdot day$)
$MgO:P_2O_5$=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}
$MgO:P_2O_5$=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}
$MgO:P_2O_5$=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}
$MgO:P_2O_5$=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}
$CaO:P_2O_5$=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}
$CaO:P_2O_5$=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}
$CaO:P_2O_5$=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	減少
1200	$(PO_2)_{asym}$	Q2	(stretching)	増加	増加
1100	$(P\text{-}O)^-$			増加	変化なし
1050	(PO_3)	Q1		減少	増加
980	$(PO_4)^{3-}$	Q0	(stretching)	減少	増加
920	$(P\text{-}O\text{-}P)_{asym}$		(stretching)	高波数側にシフト	変化なし
720-790	$(P\text{-}O\text{-}P)_{sym}$		(stretching)	減少	変化なし
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	減少
1200	$(PO_2)_{asym}$	(stretching)	$(P_2O_7)^{4-}$	減少	減少
1050	$(PO)_{sym}$	(stretching)	$(PO_4)^{3-}$	増加	増加
950	$(PO_4)^{3-}$			増加	増加
760	$(P\text{-}O\text{-}P)_{sym}$	(stretching)	$(PO_4)^{3-}$	増加	増加
700	$(P\text{-}O\text{-}P)_{sym}$	(stretching)	$(P_2O_7)^{4-}$	減少	減少

4. $Na_5YSi_4O_{12}$ 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 $Na_5YSi_4O_{12}$-type Glass-ceramic Na^+-Superionic Conductors）

＜研究の背景と目的＞

$Na_2O\text{-}R_2O_3\text{-}SiO_2$（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、$Na_3RSi_3O_9$（N3 型）、$Na_5RSi_4O_{12}$（N5 型）、$Na_9RSi_6O_{18}$（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℃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, Te）$_ySi_{3-y}O_9$（NaYTiSi, NaYTeSi）〕、〔$Na_{3+3x-y}Y_{1-x}$（P, V）$_ySi_{3-y}O_9$（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、粉砕･混合し、1350℃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。

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

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った。c軸ではSiを一部置換する元素のイオン半径に依らず、傾向を示さなかった。

本試料は3次元体積核生成とし、(1) 式においてm=3、n=4を用いて計算を行った。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っ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℃では二つの円弧を描き、200℃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ったと考えられる。$Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$組成の結晶化ガラスの電導度は300℃で$4.31\times10^{-2}$ S/cm、活性化エネルギーは17.0 kJ/molの値を得た。

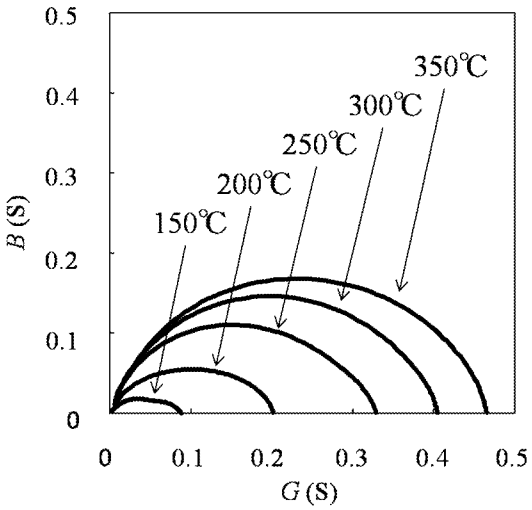


Fig. 7 Complex admittance diagrams of $Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ glass-ceramics.

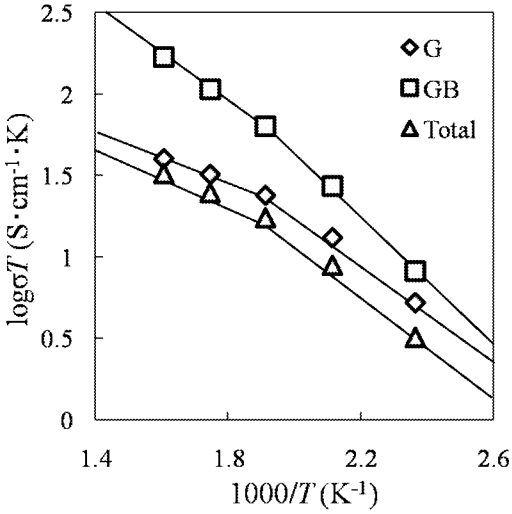


Fig. 8 Arrhenius plots of conductivities of $Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O_9$ glass-ceramics.

３．３　　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

Ⅲ-３ Influence of Filler on Kinetic Crystallization Behavior of Nanocomposites

Dept. of Mech. Eng., Faculty of Engineering
Sadao Sato, Yosuke Nishitani

Abstract

The kinetic crystallization behaviors of neat PP and PP composites that contained 5 wt% of MMT and Mi, respectively, were examined experimentally, and the use of a new technique was discussed in order to obtain the relative crystallization degree from the occupation area of the spherules projected by CCD camera. Moreover, the relative crystallization degree was evaluated using the Ozawa theory under nonisothermal The relationships between the spherules morphology and the mechanical properties of the PP composites were also examined experimentally. In addition, the influence of VGCF and thermoplastics elastmer (TPE) on the mechanical and tribological properties of PBT/VGCF/PTE composites was investigated.

The conclusions following as a result of the investigation were obtained.The crystallization temperature of PP composites at a cooling rate of 1 C/min shifted to the high-temperature side (right) by approximately 2 to 3.5 C compared to one measured by DSC. The spherulite size dominates the mechanical properties of the PP composites, i.e., the impact values and the elongation rate of PP/Mi composite were enhanced because Mi filler generates the optimal number and size of spherulite, as compared with that of the MMT filler. It was found that Ozawa theory is applicable to the evaluation of the kinetic crystallization behavior of the PBS compound material. Relations between mechanical properties and the crystallization are as follows; Both surface of molded specimens were removed 200～300μm and mechanical properties of these specimens were measured. The tensile elongation rates of all specimens decrease as the removed thickness increases because the spherulite size and rigidity increase toward the inner part of specimen. It was found that the elongation rate, Izod impact value and specific wear rate for PBT/VGCF/TPE composites are closely correlating to disperse size of the VGCF and TPE.

Key words: *CCD camera, Composite, Relative crystallization degree, Kinetic crystallization behavior, Tribological properties, MMT, Mica, VGCF, TPE*

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（Momtmorillonite：**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 Terephalate：**PBT**）をベースポリマーとする気相成長ナノカーボン繊維（Vapor-Grown-nanoCarbon-Fiber：**VGCF**）、汎用の炭素繊維（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=35×10^4、T_m=164℃、ρ＝0.901×10^3kg/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:0.3～15μm) を 3～5wt%充填したものと山口雲母(株)の白雲母 Mi(A-11、d=0.3～15μm、ρ＝1.92～2.20×10^3kg/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繊維 VGCF(L=10μm、d=0.10μm and 0.15μm)、汎用 CF は東邦テナックス(株) の PAN-CF(HTA-C6-NR L=6mm,d=7μm)と大阪ガス化学(株)の Pitch-CF（SG-244 L=700μm,d=13μm）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%	PP：Idemitsu Kosan Co., Ltd (J -900GP) MMT：Hojun Co., Ltd (S-BEN-NX) Mi：Yamaguchi Unmo　Co.,Ltd （A-11）
	Mi		
PLA	MMT	3 wt%	PLA：Mitsui Chemicals　Co.,Ltd (J-900GP)
PBT	VGCF	1～10 vol.%	Showa Denko Co., Ltd)
PA6	PAN-CF		Toho Tenax Co., Ltd　(HTA-C6-NR)
PA66	Pitch-CF		Osaka Gas Chemicals Co., Ltd　(SG-244)

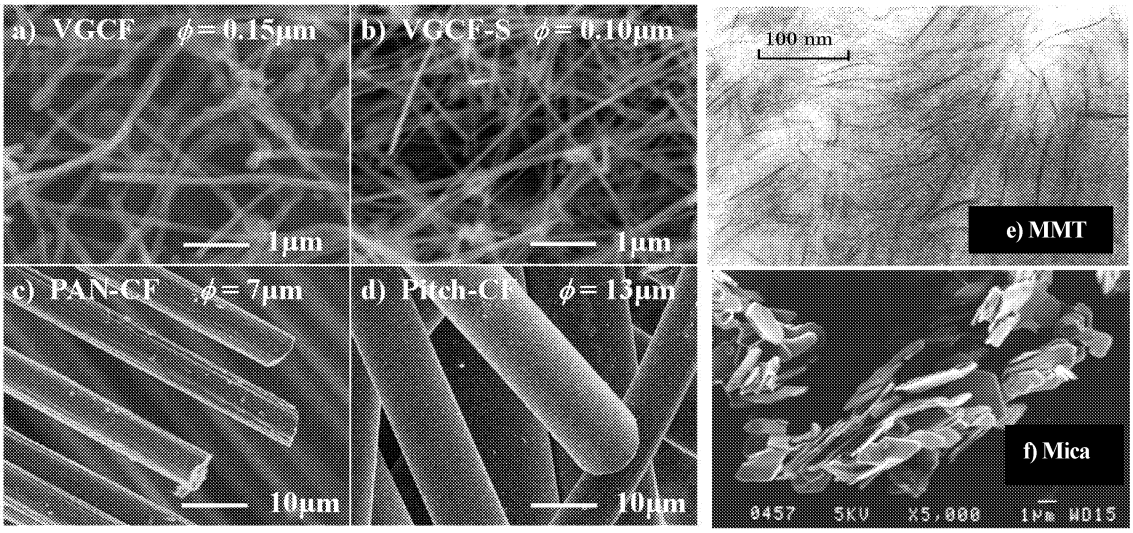


Fig.1 SEM images of various filler used in this study

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）

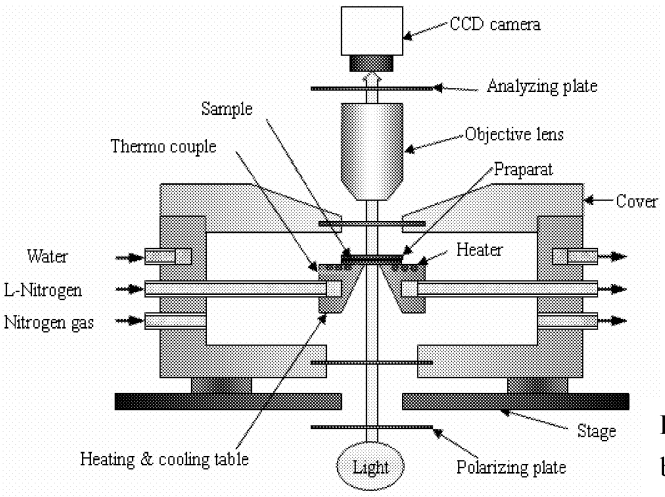


Fig.2 Heating and cooling device for film specimen

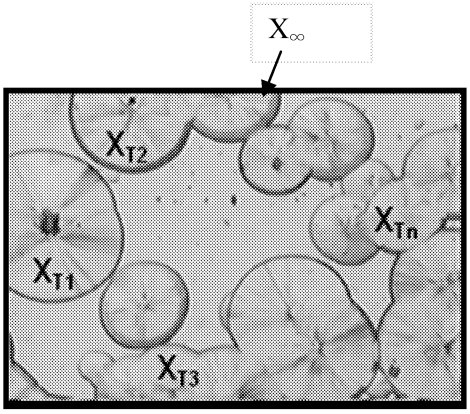


Fig.3 Spherulite images of neat PP observed by CCD camera at temperature T. $X_{T1}, X_{T2} \cdots X_{Tn}$ are individual a spherulite areas.

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を式(1)で求め、相対結晶化度 $R_C=X_T/X_\infty$を式（2）に代入して解析した．

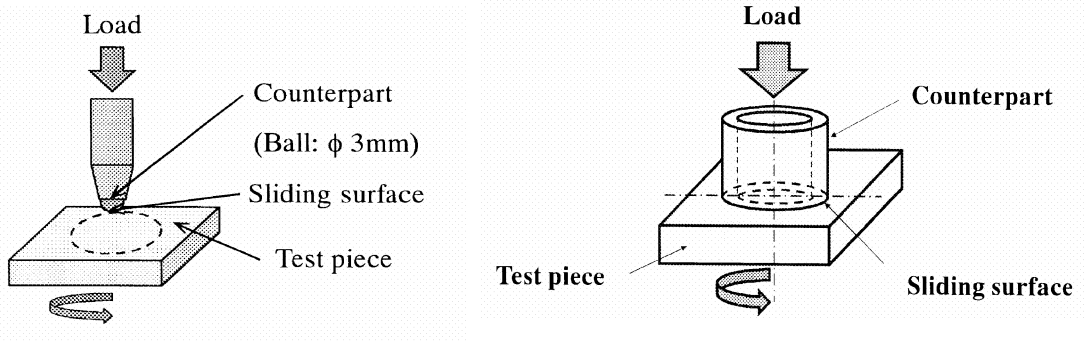
$$X_T = \sum_{i=1}^{n} X_{Ti} \qquad (1)$$

$$\log\left[-\ln\left(1-\frac{X_T}{X_\infty}\right)\right] = n\log\left(\frac{1}{\phi}\right) + \log\kappa(T) \qquad (2)$$

ここで、n は Rc-ϕ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）



a) Ball-on disc type　　b) Ring-on-plate type

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　PP 複合材の結晶の数と線成長速度

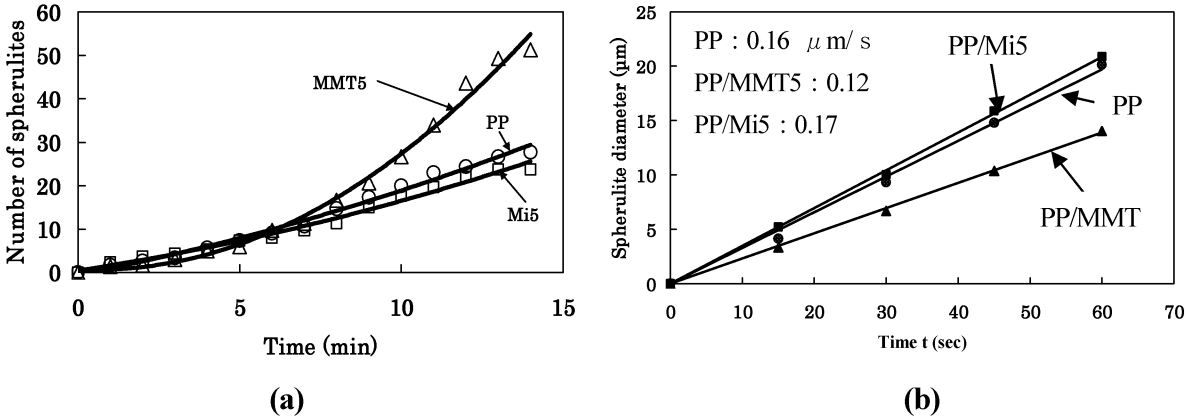


Fig.5 Relationship between (a) number of spherulite, (b) spherulite diameter and time for neat PP and PP composites. (Cooling rate: 1°C/min)

複合材の結晶の数は Fig.5 の（a）に示すように MMT 充填の場合核材の働きをするが Mi においてあは結晶数の増加は見られない．また PLA/MMT 複合材においては結晶数の増加はみられた．（研究成果リストNo.1 参照)、さらに球晶径と時間の関係線図から、Fig.5(b)の直線の傾きは線成長速度を示し、PP では 0.16μm/ｓ、PP/MMT5 では 0.12μm/ｓ PP/Mi5 では 0.17μm/ｓで最も速い線成長速度を示す.

3.2　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 Rc 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.6 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（Rc=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.

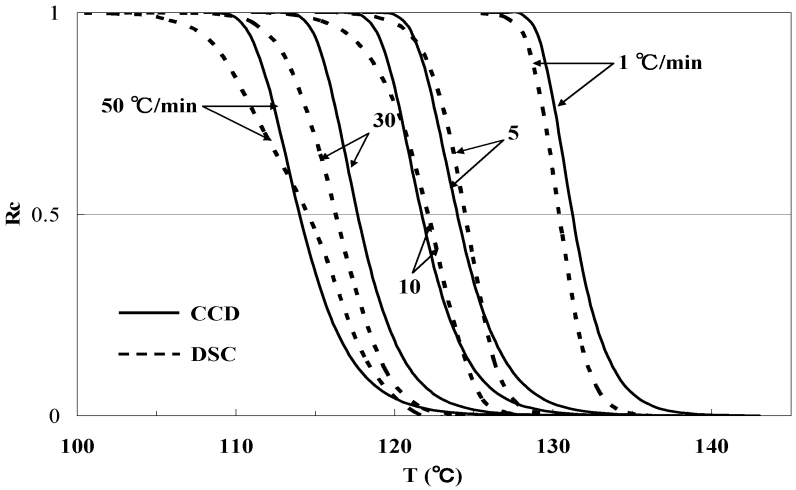


Fig.6 Relationship between relative crystallization degree and temperature
For PP /MMT5composites obtained by DSC and CCD camera.

3.2.2 結晶化挙動の解析

Fig.7 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）

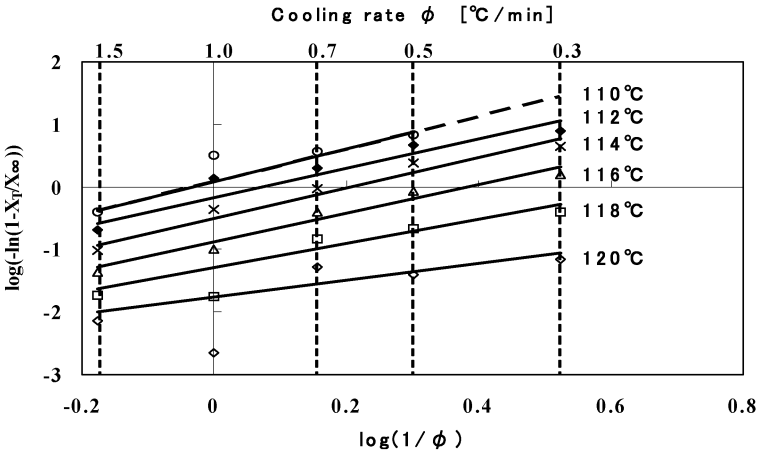


Fig.7 Relationship between relative crystallinity and cooling ratefor PLA/MMT composite at various temperature.

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 $Rc = X_T/X_\infty$ 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＝1～4.5 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＝2.5～4 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．

3.2.3 機械的性質に及ぼす結晶化の影響

Fig.8 は 80,120℃の金型温度に射出した成形品のダンベル型引張試験片の両面を＃100 のエメリー紙で厚さ方向に 200、300 μm 除去した各試料の引張強さを示した．金型温度 80℃で成形した試料の引張強さは先の結晶の生成に対応して結晶サイズが大きくなるにつれて強さは向上する。これに対して 120℃では結晶サイズがさらに成長し脆くなるため引張り強さは減少する．

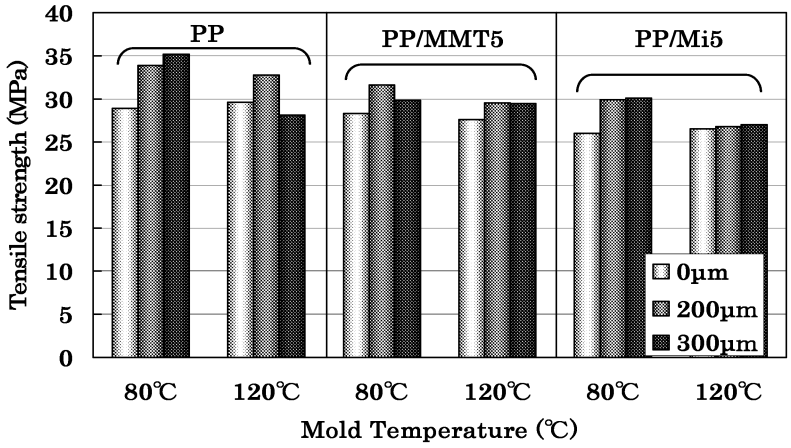


Fig.8 Tensile strengths of neat PP and PP composites removed 0 μm, 200 μm and 300 μm from the surface in the thickness direction.

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

PBT/VGCF 複合材の比摩耗量 Vs 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 Vs を Fig.7 に示す．比摩耗量 Vs は TPE の添加によって無添加のものに比べて減少し、特に

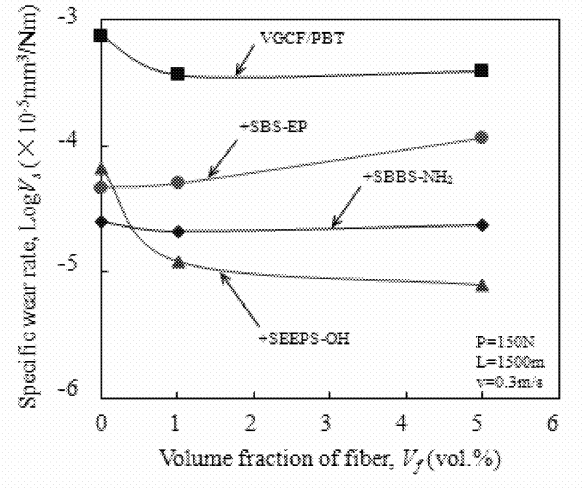


Fig. 9 Volume fraction dependence of TPE on specific wear rate for PBT/VGCF composites

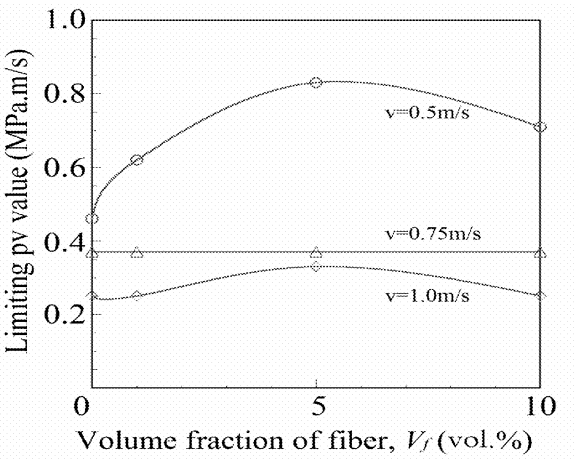


Fig.10 Volume fraction dependence of VGCF on limiting PV value for PA66 composites.

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.

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 エラスト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 の高いの限界 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, チッソ社提供)、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, シグマアルドリッチ社製)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℃で確認した。

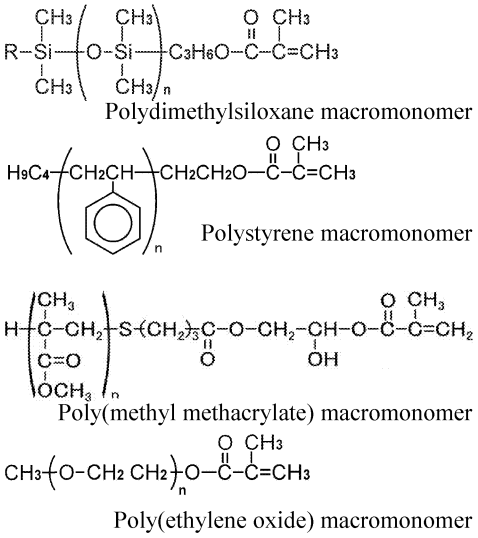


Fig.-1. Sample of macromonomers

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℃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、^{1}H NMR により求めた。また、溶離液グラジエント 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

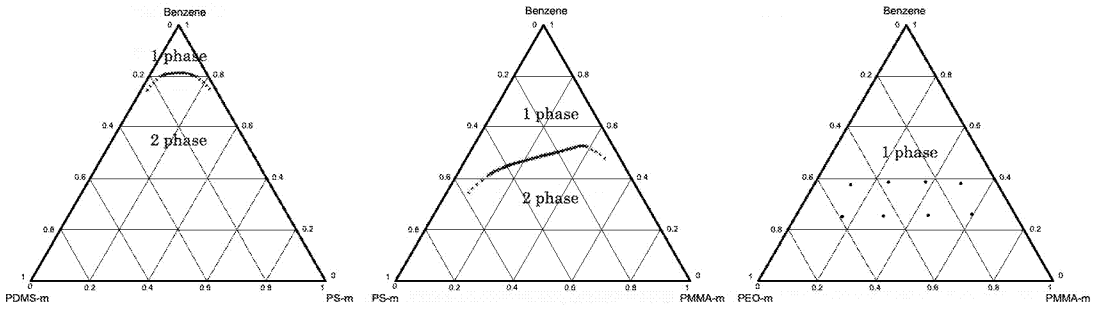
3.1　Macromonomer 1／Macromonomer 2／Benzene 系の相状態

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℃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。



(a)　PDMS-m／PS-m／Benzene　(b)　PS-m／PMMA-m／Benzene　(c)　PEO-m／PMMA-m／Benzene

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

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℃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、ポ

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

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

1) Determined by ^{1}H NMR; JEOL EX270, $CDCl_3$
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)－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エント HPLC による組成分布の解析を試みた。グラジエント 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℃for 48h.

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

1) Determined by ^{1}H NMR; JEOL ECX400, $CDCl_3$
2) Fractionated by SEC

偏りがあり、上相は下相に比べ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℃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、コポリマー部分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こり、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こり、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℃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}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分別に有効である 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、^{1}H 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 -CH_2-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。

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	Composition in the respective phase
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℃ Reaction Time; 24h.
2) Determined by ^{1}H NMR; JEOL ECX400, $CDCl_3$

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	Composition in the respective phase
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℃ Reaction Time; 24h.
2) Determined by ^{1}H NMR; JEOL ECX400, $CDCl_3$

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ったため、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こり多官能性 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こりにくい。重合が起こるためには、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。

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

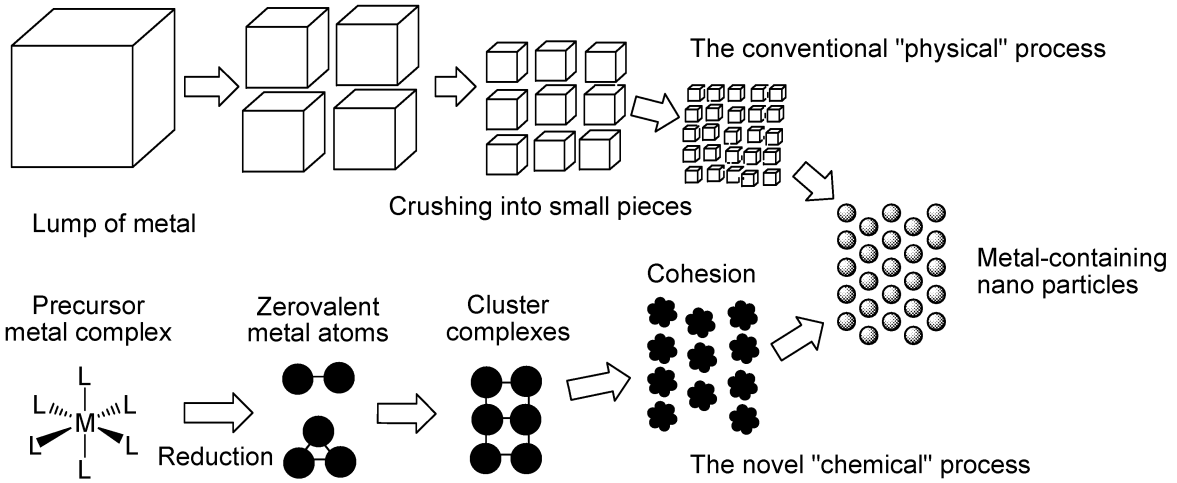
Hiroyuki Kawano[†] and Shinji Nagumo[‡]
[†]General Education, Faculty of Engineering, Kogakuin University
[‡]Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University

A dihydridoruthenium complex $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 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 unstability. 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(nm, 10^{-6}-10^{-9} 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砕して微粒子にする「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は、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.

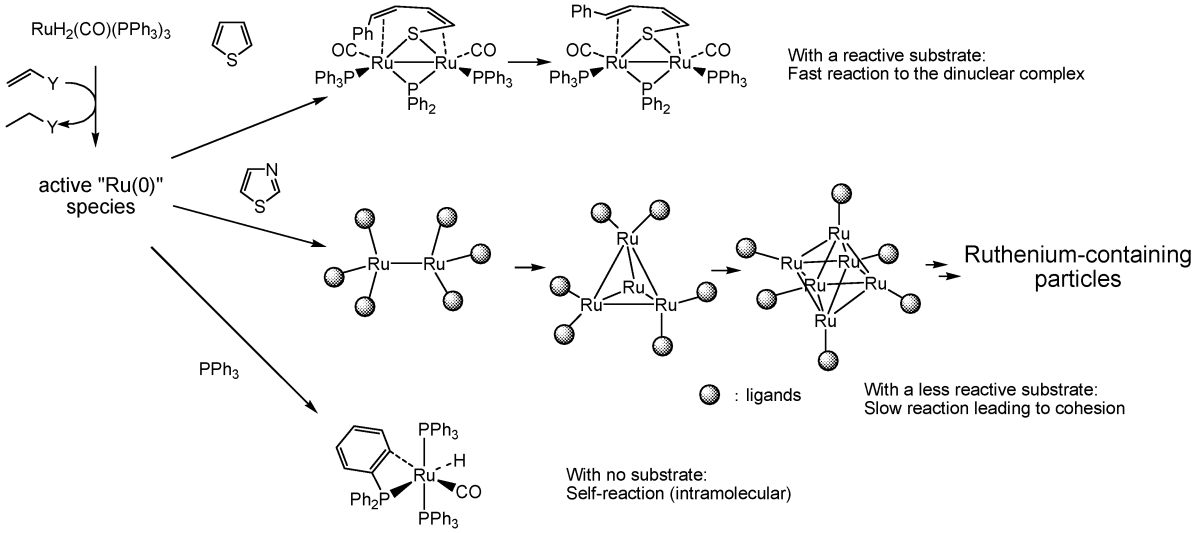
エネルギーのどちらの観点からも、物理的な調製方法は非効率的であるといわざるをえない。これに対し、近年では金属イオンを「化学的」に還元して電荷をもたない単独の金属原子を発生させる金属ナノ粒子合成法が精力的に研究されている。化学的金属ナノ粒子合成法では、制御された条件下で凝集をコントロールすることでき、ナノメートルサイズの金属微粒子を大量に得ることができる。

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、安定化されている。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った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。

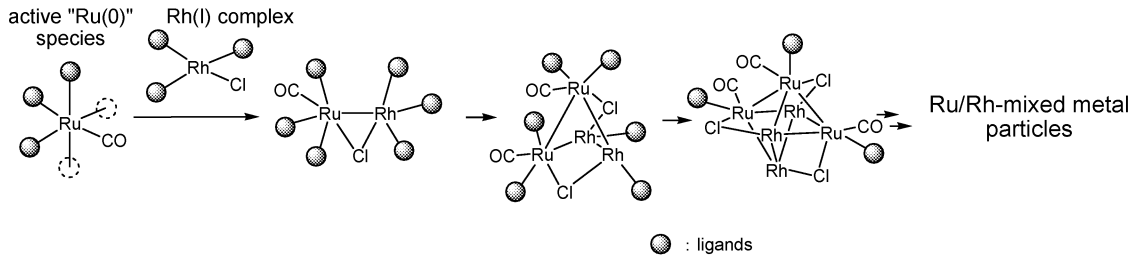
この分野において、我々はジヒドリドルテニウム(II)錯体、$[RuH_2(CO)(PPh_3)_3]$とオレフィンとの反応で反応溶液中に発生する活性ルテニウム(0)錯体種(現時点で組成は$[Ru(CO)(PPh_3)_n]$ (n = 2 or 3)と推定されている)が、芳香環上の C-H 結合やメチル基の C-H 結合を活性化できることを明らかにしてきた。また、ルテニウム(0)錯体種が生成した後、直ちに反応する有機化合物が周囲に存在しない場合には、自分自身に結合した PPh_3 配位子の C-H 結合まで切断してしまうことが明らかとなった[3]。

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$[RhCl(PPh_3)_3]$、二種のルテニウム(II)錯体、$[RuCl_2(1,5\text{-cyclooctadiene})]_n$、$[RuCl_2(PPh_3)_3]$、パラジウム(II)錯体$[PdCl_2(PPh_3)_2]$、および白金(II)錯体$[PtCl_2(PPh_3)_2]$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[$Rh_2Cl_2(PPh_3)_4$]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 $RhRuCl(PPh_3)_{1.5}$ 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)。

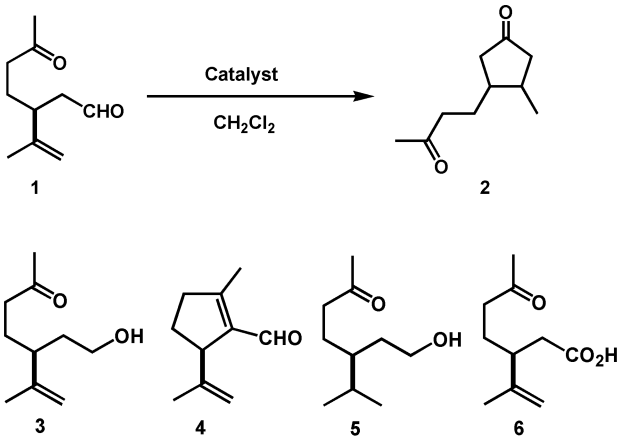
そこで、中間体として生成する Ru/Rh 二核錯体の単離と同定を目指し、ルテニウム(0)錯体とロジウム(I)錯体の反応系内に、二核錯体を安定化させる配位子を共存させることを試み、反応の進行や生成物の推定に FT-NMR 装置を用いて検討した。まず、ルテニウム二核カルボニル錯体[$Ru_2(CO)_9$]のカルボニル配位子を置換し、二核構造を架橋することが知られているアズレン $C_{10}H_8$ を架橋配位子として共存させてみた。この場合反応後に生じた固体を洗浄したところ、残った固体にはアズレンが含まれていなかったことから、芳香族炭化水素のアズレンのような弱い配位子では二核構造を架橋安定化で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[$RhCl(C_8H_{12})]_2$ 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[$Co_2(CO)_6$]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	$RhCl(PPh_3)_3$	CH_2Cl_2	-	Ar	20 h	2 (quant.)
2	$RuH_2(CO)(PPh_3)_3$	CH_2Cl_2	-	Ar	6 days	3 (22%)
3	$RuH_2(CO)(PPh_3)_3$	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).

３．２．１　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学品、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（米国レーゼンテック社製）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。

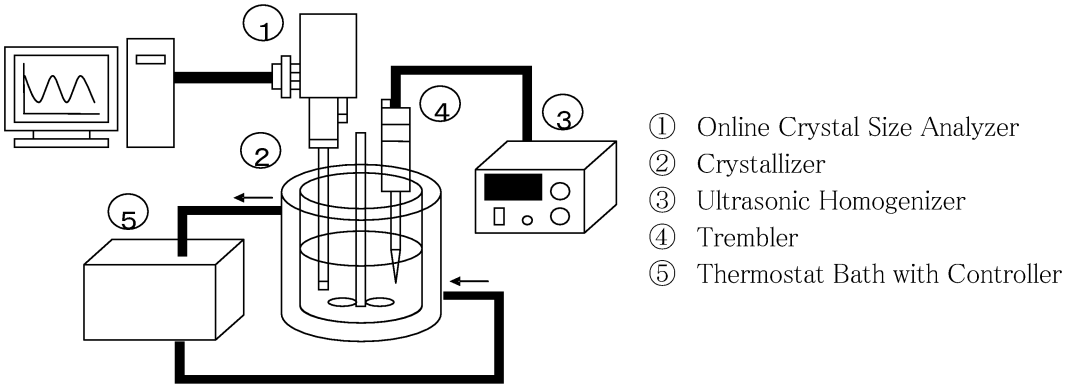


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

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 [℃]程度にする。次に硝酸カリウム(KNO_3)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 [℃]、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 [℃]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(東京理科器械社 PCC-7000)によって 40 [min]かけて 20[℃]まで冷却した。超音波発生装置③(エスエムテー 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 1000μm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℃から 28℃とした。

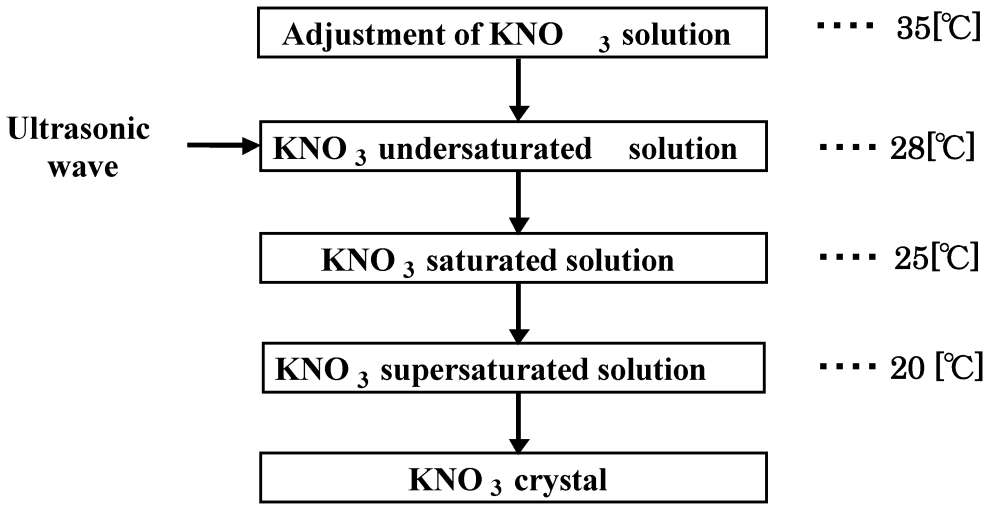


Fig.2 Experimental scheme

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℃に下がっても、結晶は観測されず、10 分ほど遅れて、約 23.3℃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。

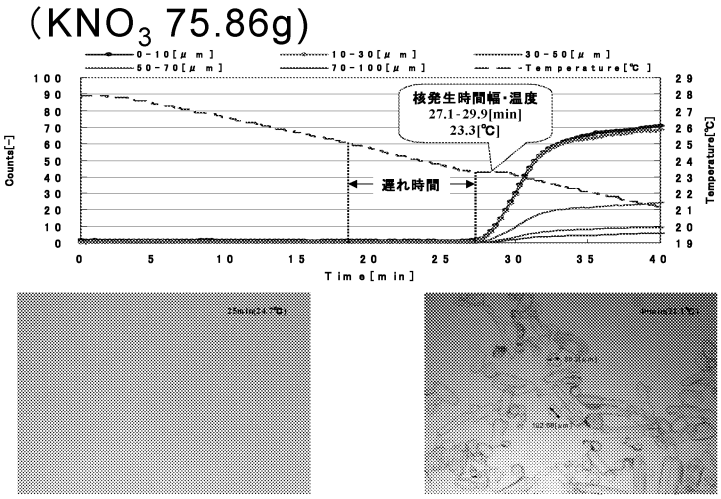


Fig.3 CSD and Temperature transients(without irradiation)

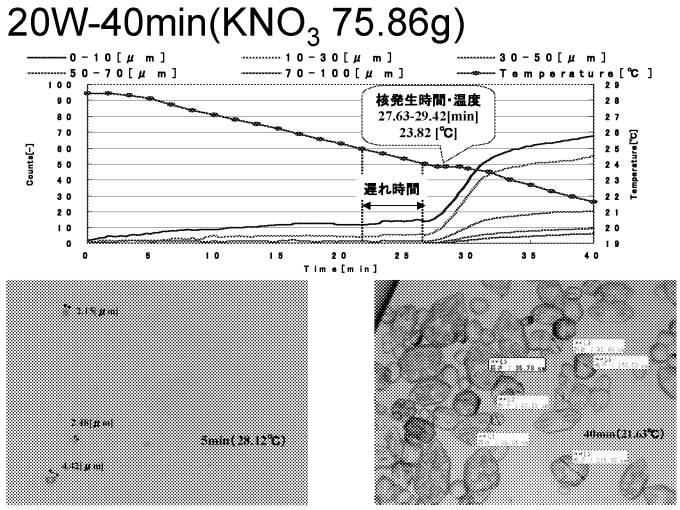


Fig.4 CSD and temperature transients(with irradiation)

Fig.4 は、槽内温度が 28℃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℃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 0～10μmおよび 10～30μmの微細結晶のカウント数がすこしず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 =5min の場合は飽和温度 25℃以上の未飽和領域であり、それでも 1～5μm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。

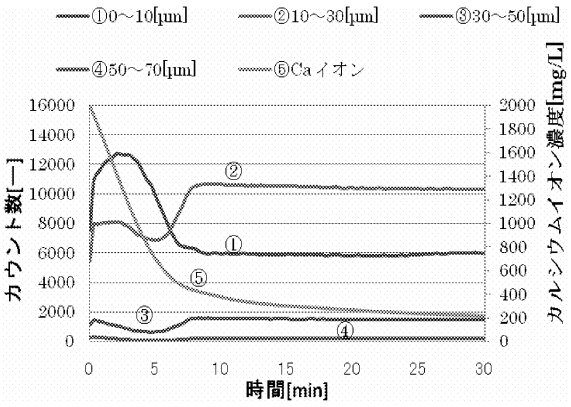


Fig.5 Experimental results(without irradiation)

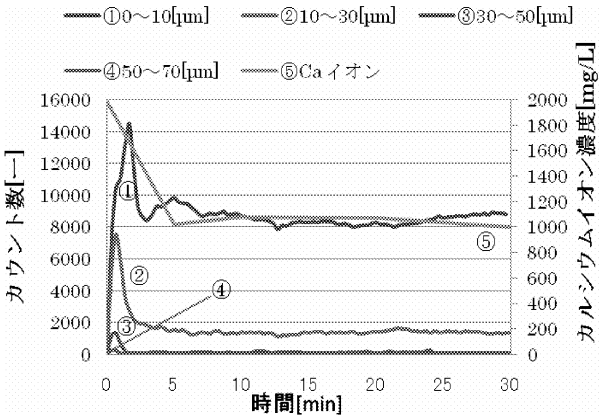


Fig.6 Experimental results(with irradiation)

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 10～30μm の大きな結晶個数が上まわっている。Ca^{2+}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、Ca^{2+}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、$CaCO_3$ 結晶の平均粒径は約 15μm、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３μm 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。

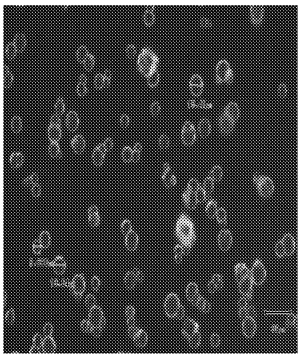


Fig.7 Crystal picture(t=30min) (without irradiation)

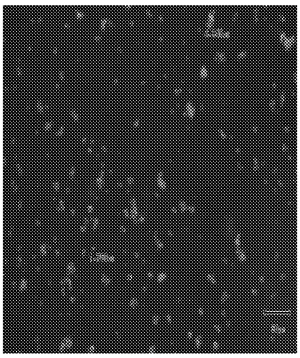


Fig.8 Crystal picture(t=30min) (with irradiation)

5. 結言

KNO_3 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１～４μm 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。

$CaCl_2$ と $NaCO_3$ から $CaCO_3$ 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)

（4）大課題Ⅳ［電子・光学デバイスへの応用］

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

工学院大学工学部電気システム工学科
Department of Electrical Engineering, Kogakuin University

Abstract
We have interest and are studding on lasing operation from infra-red to deep ultra-violet spectral region by semiconductor lasers.　BAlGaN 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 BAlGaN や GaInN など窒化物系半導体は、220nm の深紫外から 1.5μm 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、どの様な方法で、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、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、本研究をどの様に実施し、どの様な研究成果を得たのかをその主なものをまとめる。

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。

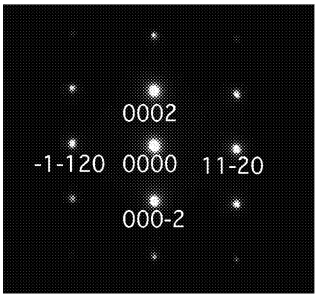
2-1. 透過電子顕微鏡による転位の評価方法

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。

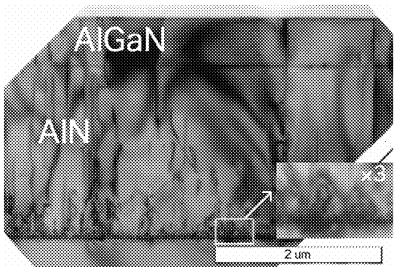
結晶内に含まれる代表的な転位としては、「らせん転位」、「刃状転位」及びそれらが複合した「混合転位」とがあるが、これらを分離し、結晶内の転位密度を算出する必要がある。

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適当に選択し、転位の種類を分離・選択し観測することとした。

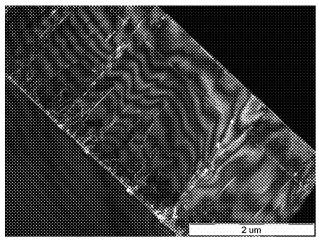
図.1 は、その様子を示したものである。本研究では、転位の解析には、(0000) ダイレクトスポット（らせん転位、刃状転位及び混合転位の総てが、明視野像中の黒い領域として現れてくる）、(000-2)回折スポット（らせん転位及び混合転位が、暗視野像中の白い領域として現れてくる）、(-1-120)回折スポット（刃状転位及び混合転位が、暗視野像中の白い領域として現れてくる）の、三種類のスポットを利用、これら総てのスポットに対する画像を撮影・記録し、それらを組み合わせ解析することで、転位の種類と密度とを同時に決定、算出した。



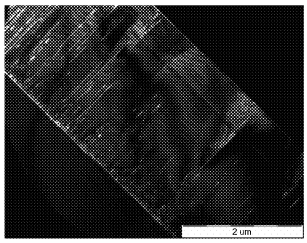
(a)　AlN 六方晶系結晶の TEM 電子線回折スポット



（b）(0000) スポットによる断面 TEM 明視野像（らせん転位+刃状転位+混合転位の総てが観測される）



(c) g = (-1-120) 暗視野像
（刃状園医+混合転位が観測）



(d) g = (000-2) 暗視野像
（らせん転位+混合転位が観測）

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

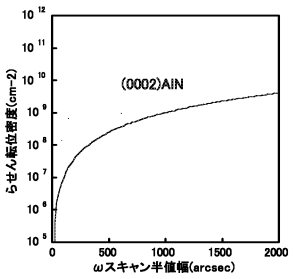
2-2.　X 線回折装置による転位の評価方法

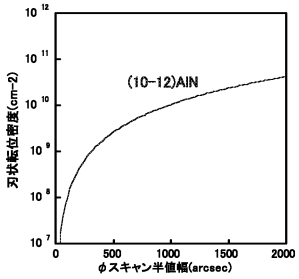
TEM による半導体試料の断面の観測で、その結晶内の転位を直接観測できるのは大変に魅力的で、説得力あるデータとなる。すなわち、どこから転位が発生し、どこで転位消滅しているか（実は、転位が曲がっているだけ）を分析するには不可欠である。しかし、試料作成はやっかいで、この点では工夫が必要である。
そこで、本研究では、試料を加工・破壊することなく、しかも簡便な方法による転位密度の評価法を模索した。それに最も適合するのが、X 線回折装置（極薄膜 X 線評価装置:リガク製 ATX-E 型、指定研究費、及び、文科省・私立大学学術研究高度化推進事業（社会連携研究推進事業）補助金の合算予算にて導入）であり、その時の「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。





(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

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 MO-VPE 法を用いた。

成長条件は、雰囲気として 50ー100mbar、成長温度は 1100ー1200℃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、TMAl、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。

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る事が確認できた。それらは、次に述べる二つの機構である。

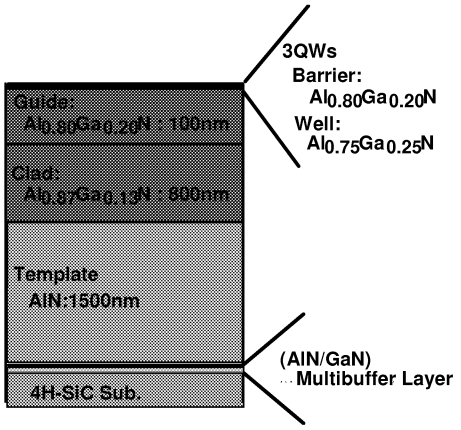


図.3 本研究で用いた(AlGaN)多重量子井戸構造半導体レーザの断面構造図。

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、フリースタンディング 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スキャ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スキャ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。

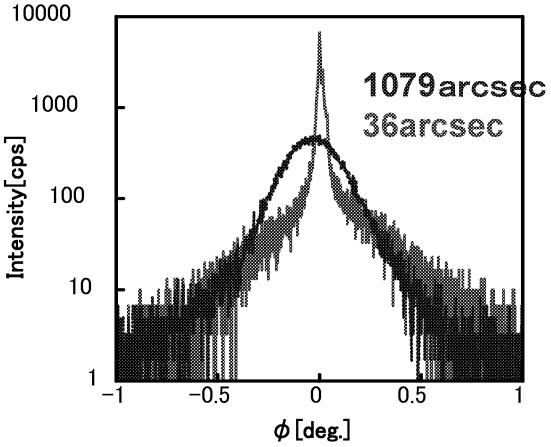
一方、φスキャン半値幅は、最も狭いものでも 835arcsec と約一桁大きい。ここでは割愛するが、φスキャンはωスキャンに対し線形の関係で減少するのではなく、ωスキャン半値幅が約 150arcsec より狭くなる付近から急激に減少した。更なるω半値幅の改良によって改善できるものと予想している。

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

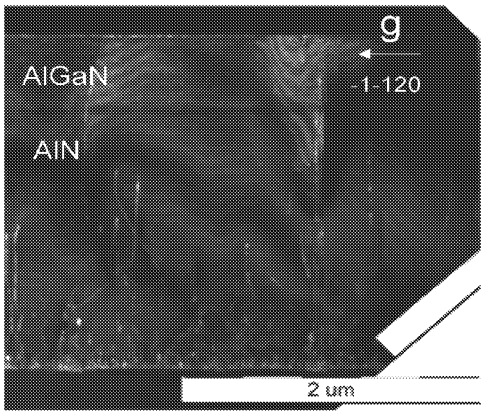
狭くすることによってφスキャンの半値幅も合わせて狭くすることができることは変わりがない。

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。

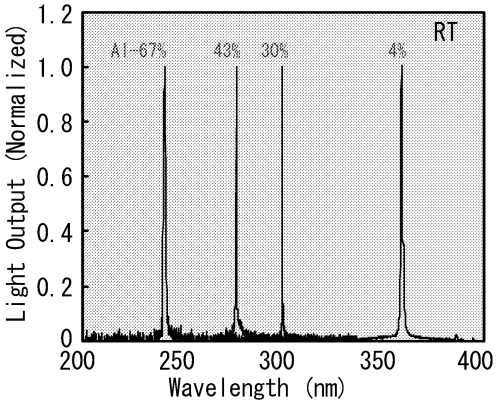


(a)交互供給法の導入によるφスキャン半値幅の変化の様子。交互供給を導入することで 36arcsec の半値幅を達成した。

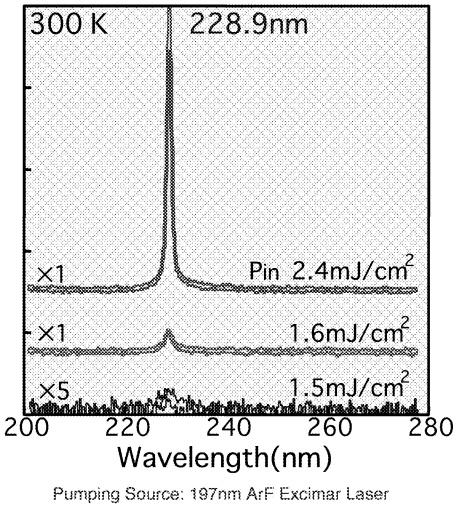


(b)交互供給法を導入した試料の断面 TEM 暗視野像（尚、g=（-1-120）であり、刃状転位と混合転位とが白い領域として現れている。途中で貫通転位が停止している

図.5-(a)、(b)　交互供給法を導入した試料の XRC と TEM 観測結果



(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。

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 MO-VPE 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 と大幅に狭くなった。

このことは、刃状転位密度が、10^{10} [1/㎤]台から、約 4×10^{7} [1/㎤]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す事が出来た。

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

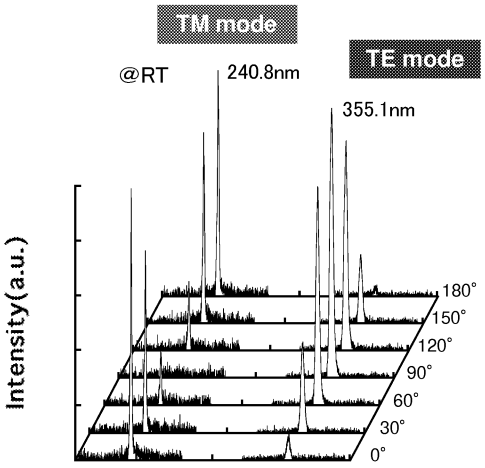
本研究の結果、AlGaN を利用し、紫外から深紫外域の広い波長域で、室温、レーザ発振が達成できたことから、その発振特性を調べた。

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。



(With UV-Polarizer)

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。

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ていることになる。

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）、安斉秀晃君（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。

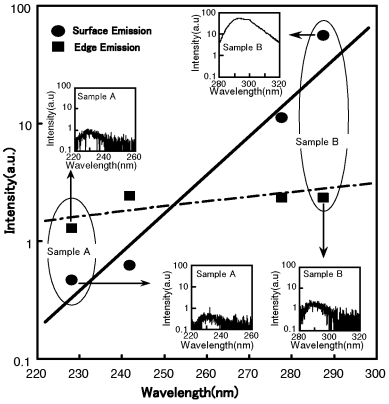


図.8　c面成長したAlGaN結晶の表面発光及び端面発光のAl組成依存性（注：高Al組成試料では、短波長側の発光となる）

＜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 Nitraide 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 $Al_xGaN_{1-x}N$ ”, 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 (λ≈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、配向層に単安定な配向特性を付与するだけでよく、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)]。　後者の方式として、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-Ｉ．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（アルドリッチ）を 2:1 の重量比で 2-6 シンナー（日産化学工業）溶かしたものを配向材として用いた。スピンコート法によって基板表面に塗布し,250℃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(Δε>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。

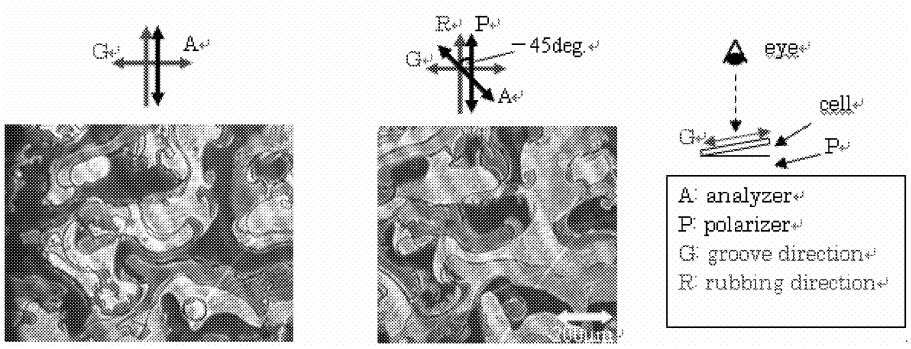


図 1　溝構造を有するアルミナ膜を用いたセルの偏光顕微鏡写真

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）。

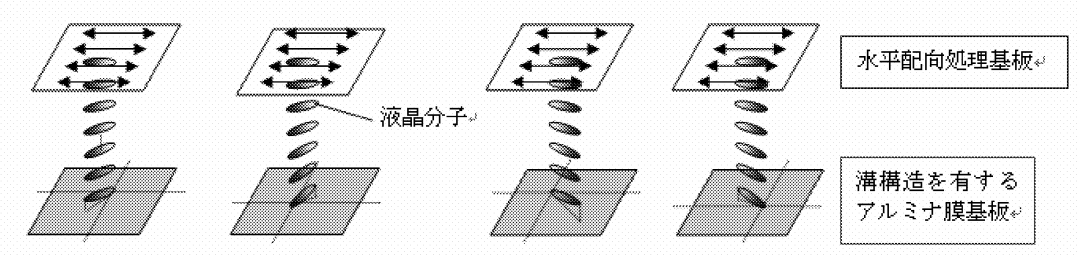
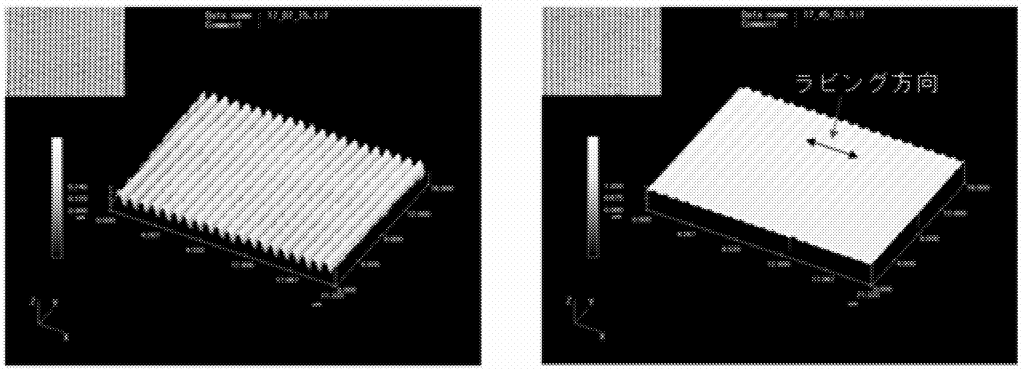


図 2　溝構造を有するアルミナ膜を用いた双安定配向モデル

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

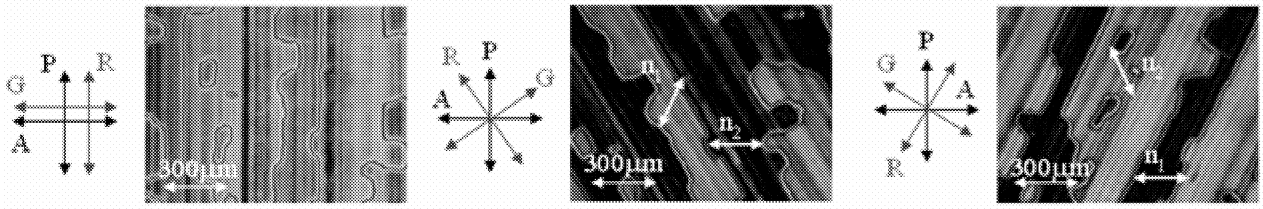
溝構造は、櫛歯電極付きガラス基板（電極幅 53μm、電極間距離 120μm）に感光性樹脂(テクノビット 2000LC)（Heraeus Kulzer GmbH&Co.KG）を塗布した後、回折格子フィルムの溝構造を転写し作製した。紫外線照射エネルギーは 7 J/cm^2、回折格子フィルムは、ピッチが 1μm のものを使用した。その後作製した溝構造に対して、直交するようにラビング処理を 3 回行い、垂直配向処理を施した基板と貼り合せ試料セルを作製した。垂直配向材には SE-1211(日産化学工業)、液晶材料には単体ネマティック液晶 5CB(Merck)を使用した。セル厚保は約 6μm であった。

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に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。



ﾗﾋﾞﾝｸﾞ前の溝構造　　ﾗﾋﾞﾝｸﾞ後の溝構造

図 3　ラビング処理前後の溝構造のレーザ顕微鏡写真



(a)版の透過軸とラビング方向が平行　　(b)ラビング方向を偏光版透過軸方向から左に 35 度回転　　(c) ラビング方向を偏光版透過軸方向から右に 31 度回転

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、ストライブ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ニングする方法

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付基板にスピンコートし、190 °C で 60min.焼成後、210℃に加熱しながら 500～6000 mJ/cm^2 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/cm^2 のときには UV 光の偏光方向に配向し、3500～6000 mJ/cm^2 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/cm^2 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。

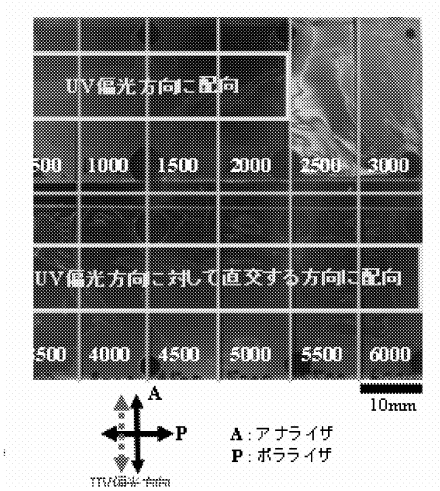


図 5 偏光 UV 光照射エネルギー量に伴う液晶分子ダイレクターの配向方向の変化
数字は偏光 UV 光照射エネルギー量[mJ/cm^2]

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/cm^2 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/cm^2 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 ℃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。

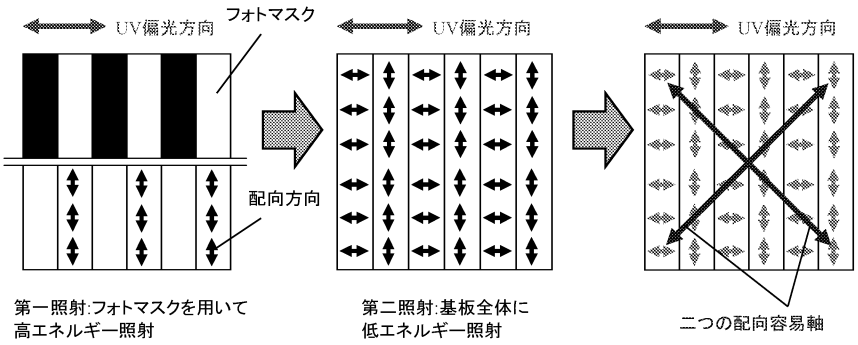


図 6 マイクロパターンニング処理方法

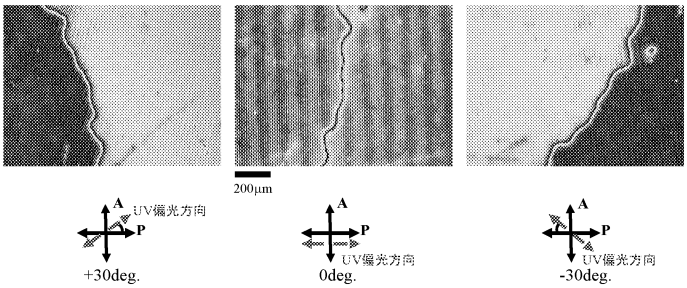


図 7 偏光顕微鏡によるマイクロパターンニング処理を施した試料セルの配向状態観測結果

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±30deg.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±30deg.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 付基板にスピンコートし､焼成温度を 150～250 °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 °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 °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、光源には超高圧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 °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 °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 °C で焼成するが、それよりも 60 °C 高い温度で焼成したことで 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 mm × 60 mm の ITO 付基板にスピンコートし、成膜時の焼成温度を 190 ℃ 一定として、UV 照射エネルギーを 500～6000 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。

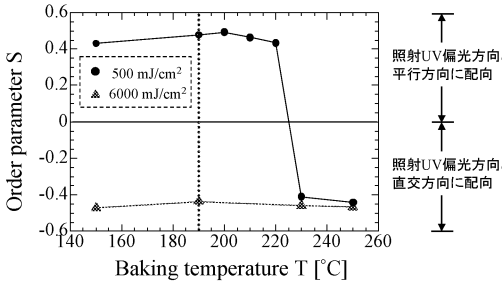


図 8　PMI-15 を成膜したセルの配向秩序度測定結果

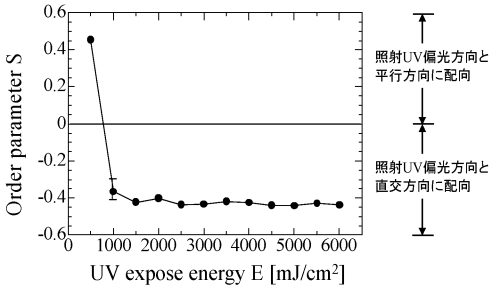


図 9　PMI-15 を成膜したセルの配向秩序度測定結果

※焼成温度の 190 ℃ 一低

図 9 に UV 照射エネルギーを 500～6000 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 1000～6000 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 1000～6000 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）。

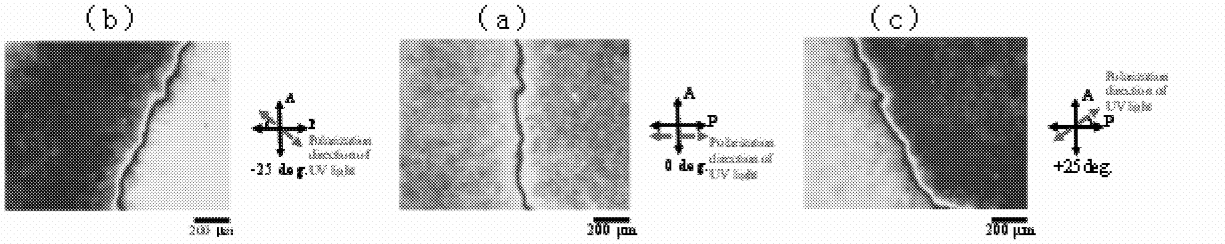


図 10 偏光顕微鏡によるマイクロパターンニング処理を施した試料セルの配向状態観測結果
(a) UV 偏光方向を透過軸に対して平行に配置(b) UV 偏光方向を透過軸に対して-25 deg.方位角方向に回転(c) UV 偏光方向を透過軸に対して+25 deg.方位角方向に回転

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、双安定界面になってい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、日本合成ゴム（ＪＳＲ）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. Pecount 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

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, Kogakuin 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，マイクロボイド，表面微小き劣の有無の影響が顕著になり，これまで適用され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挙げ，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
　0.1μm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}～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，表面微小き劣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－ひみず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めることを試みた.

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℃）である．力学的評価を行う前にはんだ合金板材を 120℃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.

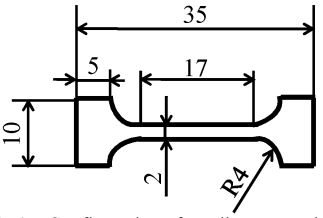


Fig.1　Configuration of tensile test specimen

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 ㎜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(ビッカース圧子)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.

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．

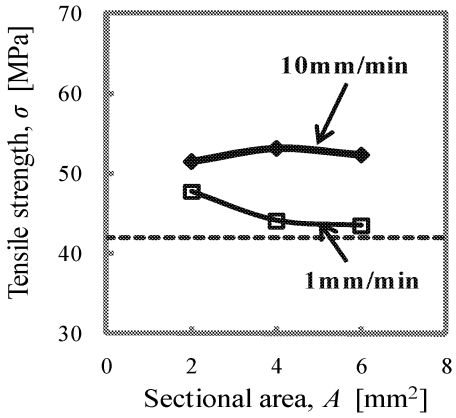


Fig.2 Relationship between tensile strength and cross sectional area each cross-head speed condition.

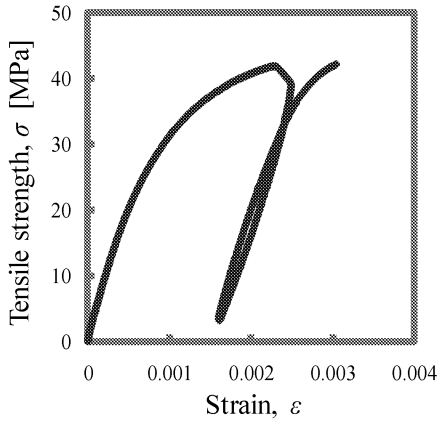


Fig.3 Load-unload-reloading curve of solder

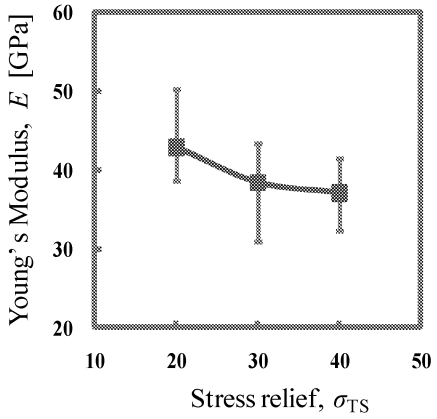


Fig.4 Effects of reduction of stress on Young'Modulus of solder

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 Si_3N_4/Ni 接合体の引張強度結果と界面端特

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($T \to T-\Delta T$)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<**Re**(p)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,…,n)とすると特性方程式の根 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．

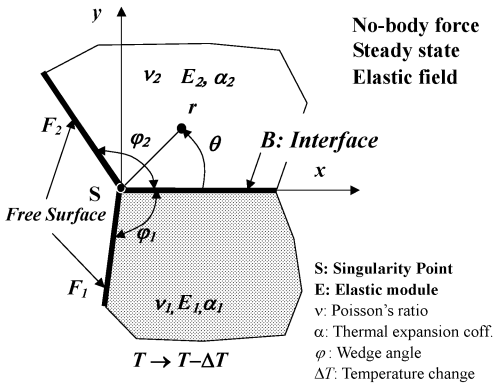


Fig.5　**Model of bonded dissimilar materials**

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($r<<a$)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<**Re**(p)< 1 にあるときは，べき関数型(r^{p-1})の特性性 $\boldsymbol{O}(r^{\lambda})$を示す．**Re**($p$)>1 のときは，べき関数型の特性性が消失 $\boldsymbol{O}$(1)する．特性方程式の解が重根である場合対数型特異性 $\boldsymbol{O}$(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}:$\varphi_1=\varphi_2=90°$，K_{hpa}:$\varphi_1+\varphi_2=180°$)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，λ(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，Si_3N_4/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, ν_1=0.27, ν_2=0.30 と設定し，$\varphi_1+\varphi_2$=180°一定条件下におけるλ(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 $p\to1$ を示す幾何条件)が明らかになり，特異性の種類($\boldsymbol{O}(r^{\lambda})$;0<**Re**($p$)< 1，$\boldsymbol{O}$(1);**Re**($p$)>1)を判別できる．$\boldsymbol{O}$(log$r$)が出現する界面幾何条件，特異性消失条件 $\boldsymbol{O}$(1)（55.02°<φ_1≦77.79°，124.98°<φ_1<180°）を明らかにした．

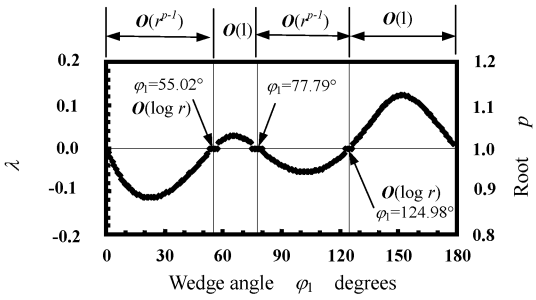


Fig.6　Effect of φ_1 on stress singularity index λ
E_2/E_1=0.5, ν_1=0.27, ν_2=0.3

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,ν_1=0.27，ν_2=0.30，$\varphi_1+\varphi_2$=180°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ρ=0.00001における特異応力場の強さ($K_{hrr}\rho^{p-1}+K_{parr}$)に及ぼす$\varphi_1$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φ_1=77.45°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φ_1=56.8°，77.45°，123.2°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 $p\to1$ 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．

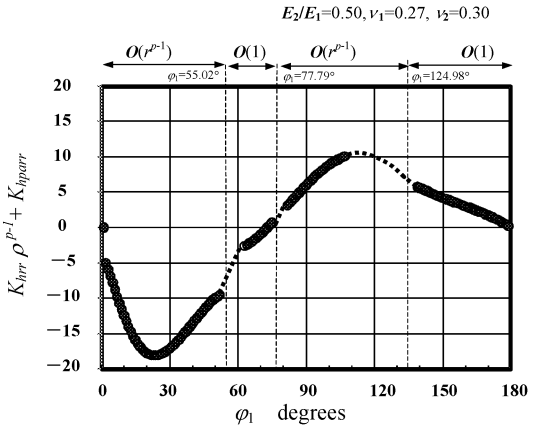


Fig.7
Effect of wedge angle on intensity of singularity field ($K_{hrr}\rho^{p-1}+K_{hparr}$) , ρ=0.00001

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(日本タングステン製，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Si_3N_4/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°一定条件下として，φ_1 を 30°<φ_1<150°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(φ_1<70°ではセラミック側自由表面を基点とした破壊(図中△，φ_1>130°では界面から剥離を伴う破壊様式□)で示した．75°<φ_1<135°では，φ_1=90°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φ_1<90°においてはφ_1=75°で，φ_1>90°ではφ_1=142°で確認できる．

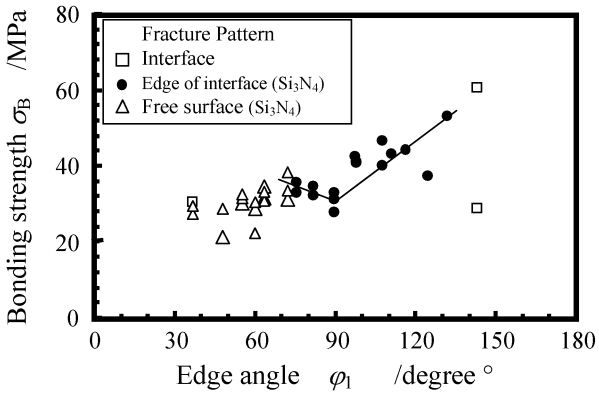


Fig.8　Effect of interface geometry φ_1 on bonding strength of Si_3N_4 to Ni joint bonded at 1173K

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($K_{hrr}\rho^{p-1}+K_{parr}$)の$\varphi_1$ 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．φ_1<90°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φ_1=77.5°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，

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 0.1μｍ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).

４．１．２　　マイクロサイズ材料の疲労特性

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 25μm 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25μm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は，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観察の結果から，プラスチックタブを用いた直径25μm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（㈲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（(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っている。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 μm/s で 1.0 μm 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∓1℃の一定温度で疲労試験を行った。

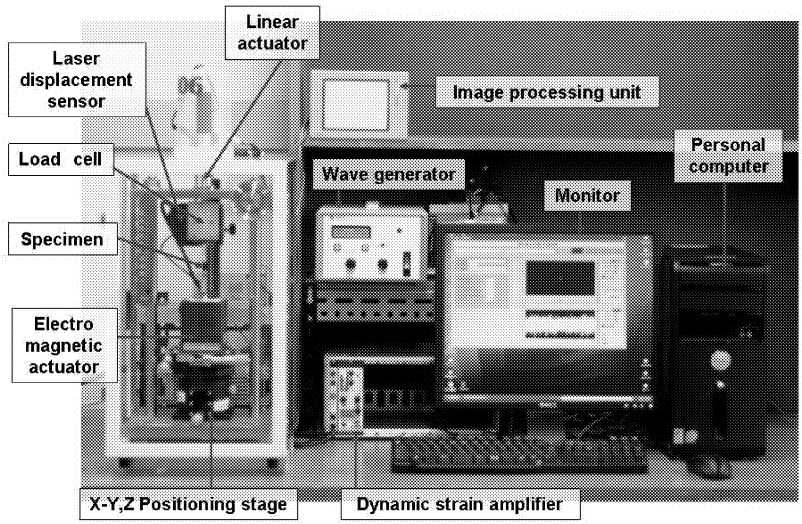


Fig1. Fatigue Tester

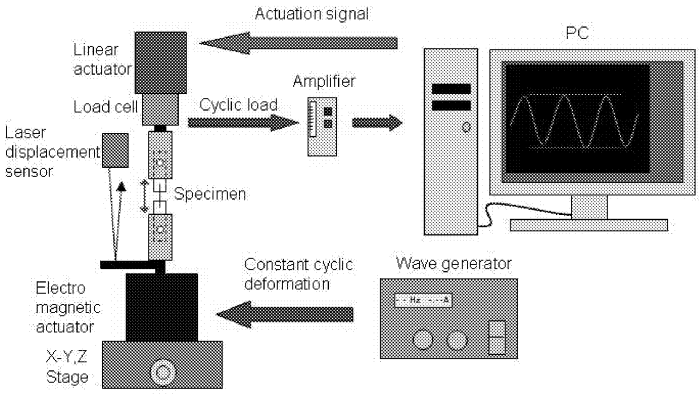


Fig2. Schematic diagram of fatigue test system

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 μm 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，これまでは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 Fig3 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

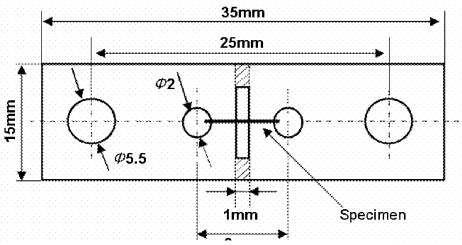


Fig.3 Draft of PI Tub

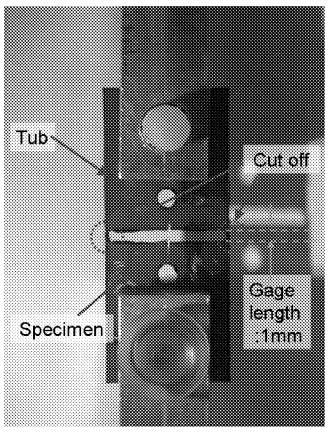


Fig.4 Tub and Specimen

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 10^7cycle に達しても破断しなかった場合はその時点で試験を終了した。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 μm の引張り変位を与えている。繰返し最大荷重は 330MPa, 320MPa, 310MPa, 300MPa, 290MPa，280MPa まで 10MPa 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。

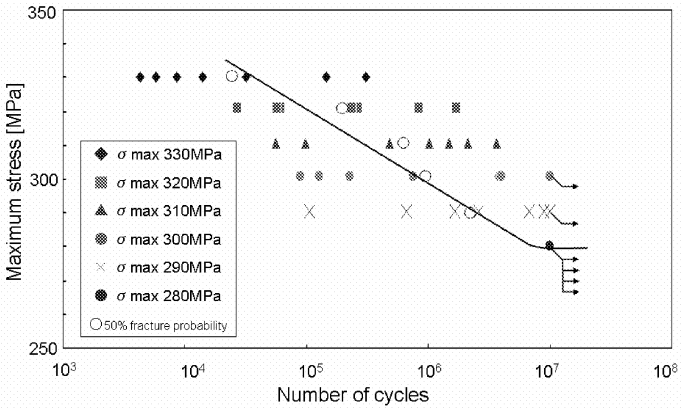


Fig.5　S-N curves

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，これまでに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。

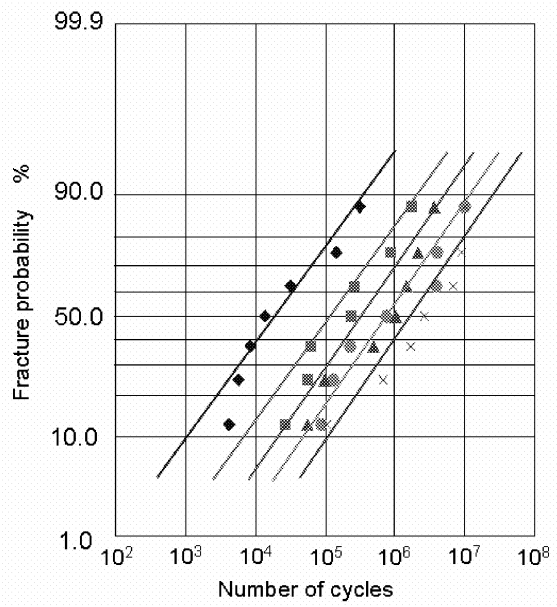


Fig.6　Weibull plots of number of cycles at fatigue failure

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

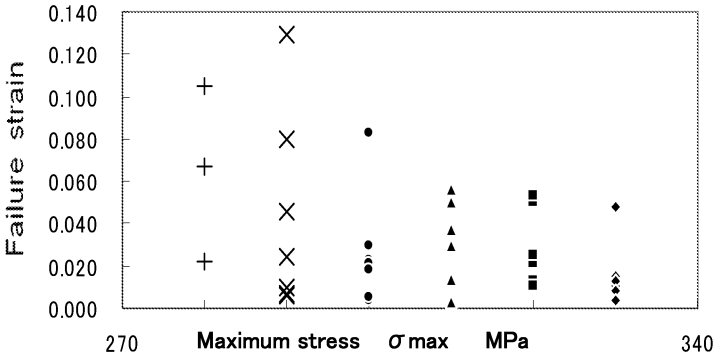


Fig.7　Failure strain of each stress level

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) σ_{max}=330MPa，N=1.40×10^4，(b) σ_{max}=320MPa，N=2.68×10^4，(c) σ_{max}=310MPa，N=1.03×10^6，(d) σ_{max}=300MPa，N=7.50×10^5，(e) σ_{max}=290MPa，N=1.40×10^6 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

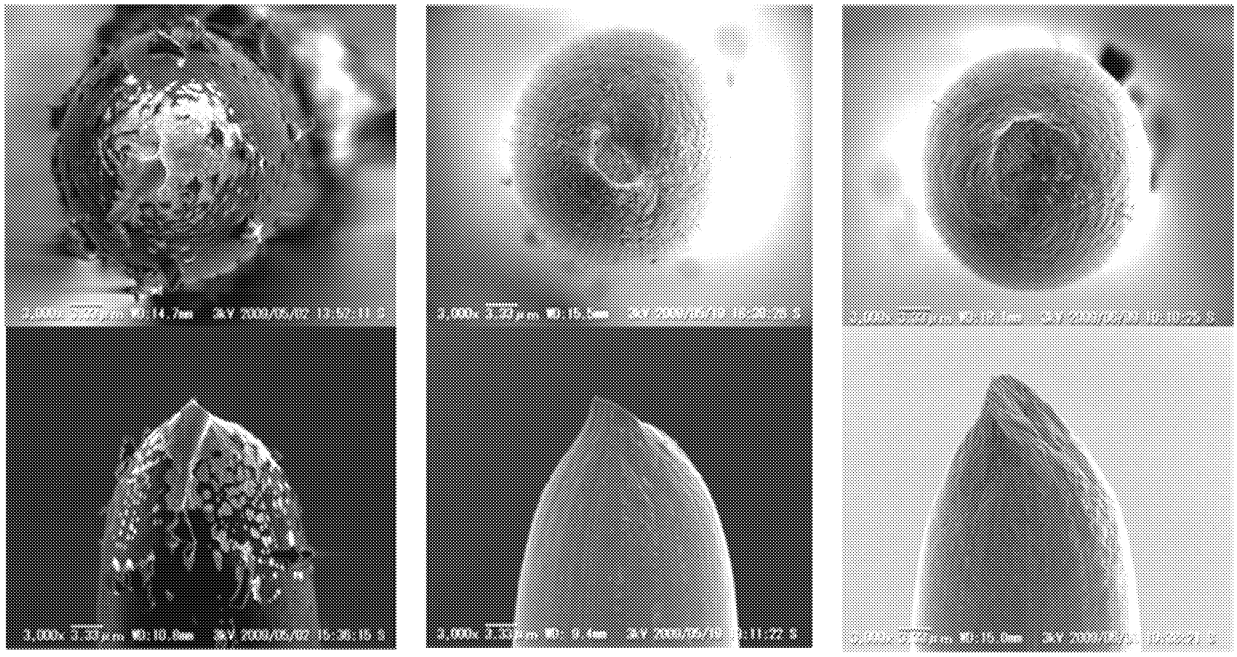
電子デバイス接合部の信頼性の評価のためには，細線の耐久性を調べる試験方法を確立するために，直径 25μm のアルミニウム細線を用いて，プラスチックタブを用いた疲労試験方法の妥当性について検討した結果，以下のことが明らかになった。

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 25μm 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）繰返し数 10^7 回の疲労限度は 280MPa となり，静的引張り強さのおよそ 85%になった。

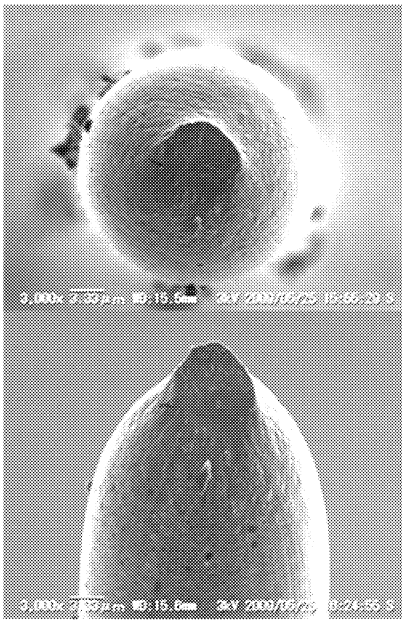
3）試験の結果，各繰り返し応力レベルにおける破断繰り返し数のばらつきは大きく，繰り返し応力が高いところでもばらつきが大きいという結果になった。

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。

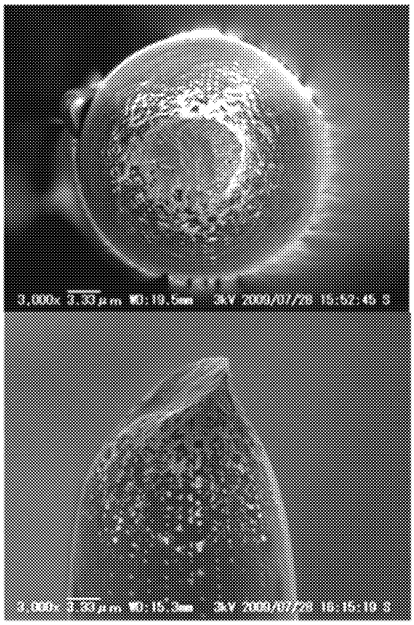


(a) σmax=330MPa、N=1.40×10^4　(b) σmax=320MPa、N=2.68×10^4　(c) σmax=310MPa、N=1.03×10^6

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



(d) σmax=300MPa、N=7.50×10^5



(e) σmax=290MPa、N=6.74×10^6

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）簑島，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ュウム講演論文集, 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ュウム講演論文集，pp.12 - 17(2008)

5.3 研究発表の状況

大課題Ⅰ［生体分子の表面・界面改変によるデバイス］

大課題Ⅱ［表面の創製と改変による機能性付与技術］

大課題Ⅲ［燃料電池デバイスへの応用］

大課題Ⅳ［電子・光学デバイスへの応用］

大課題Ⅰ： 生体分子の表面・界面改変によるデバイス

重点課題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」

＜雑誌論文－査読付＞

1) 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. N^1,N^{12}-Diacetylspermine as a Sensitive and Specific Novel Marker for Early- and Late-Stage Colorectal and Breast Cancers. Clin Cancer Res, 11, 2986-2990 (2005)

2) Miki T, Hiramatsu K and Kawakita M. Interaction of N^1,N^{12}-Diacetylspermine with polyamine transport systems of polarized porcine renal cell line LLC-PK_1. J Biochem, 138, 479-484 (2005)

3) Yamaguchi, K., Nakamura, M., Shirahane, K., Konomi, H., Torata, N., Hamasaki, N., Kawakita, M. Tanaka, M. Urine diacetylspermine as a novel tumor marker for pancreatobiliary caracinomas. Digest Liver Dis, 37, 190-194 (2005)

4) Kawakita M and Hiramatsu K. Diacetylated Derivatives of Spermine and Spermidine as Novel Promising Tumor Markers. J Biochem, 139, 315-322 (2006)

5) Muraoka, M., Miki, T., Ishida, N., Hara, T. and Kawakita, M. Variety of nucleotide sugar transporters with respect to the interaction wtih nucleoside mono- and diphosphates. J. Biol. Chem., 282, 24615-24622 (2007)

6) Watanabe, T., Imamura, Y., Hosaka, Y., Ueda, H., Takehana, K. Graded arrangement of collagen fibrils in the equine superficial digital flexor tendon. Connective Tissue Research, 48, 332-337 (2007)

7) Kihara, T., Imamura, Y., Takemura, Y., Mizuno, K., Adachi, E., Hayashi, T. Intercellular accumulation of type V collagen fibrils in accordance with cell aggregation. J Biochem., 144, 625-633 (2008)

8) 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

9) 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

＜雑誌論文－査読無＞

1) 藤江奈々、小俣一行、平松恭子、坂口政吉、川喜田正夫．スポット尿による尿中ジアセチルスペルミン量の測定の妥当性の検討．日本分子腫瘍マーカー研究会誌，23，42-43 (2008)

2) 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．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 (2008)

3) 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. 尿中腫瘍マーカーN^1,N^{12}-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 (2008)

4) 川喜田正夫、平松恭子. 大腸がん腫瘍マーカーとしての尿中 N^1,N^{12}-ジアセチルスペルミン. 検査と技術, 36, 457-459 (2008)

5) 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)

6) 川喜田正夫、平松恭子、高橋慶一. 大腸がんにおける尿中ジアセチルスペルミン. 腫瘍マーカーハンドブック, 医薬ジャーナル社 275-278 (2009)

7) 坂口 幸治, 平松 恭子, 山本 学, 原田 国彦, 堀尾 裕俊, 森谷 俊介, 盛山 優子, 三浦正子, 斎藤 文子, 高橋 慶一, 川喜田 正夫. 非小細胞肺がんにおける尿中ジアセチルスペルミン測定の意義. 日本分子腫瘍マーカー研究会誌, 25, 55-56(2010)

8) 川喜田正夫、平松恭子、高橋慶一. 尿中ジアセチルスペルミン. 日本臨牀増刊号, 印刷中

9) Masao Kawakita, Kyoko Hiramatsu, Mari Yanagiya, Yosuke Doi, Mieko Kosaka. Determination of N^1,N^{12}-diacetylspermine in urine, a novel tumor marker. *In* Polyamines: Methods and Protocols, Humana Press, in press

＜口頭発表－国際学会＞

1) Hiramatsu, K., Takahashi, K., Kawaguchi, M., Aiba, K., Sakaguchi, M., Tamamori, Y. Yamaguchi, T., Mori, T., Kawakita, M.: N^1,N^{12}-Diacetylspermine in the urine of cancer patients. International Conference on the Role of Polyamines and their Analogs in Cancer and other Diseases, 2006. 9.10-14, Tivoli (Rome), Italy

2) Sakaguchi, K., Hiramatsu,K., Hirotoshi Horio, Manabu Yamamoto, Masashi Kawaguchi, Takahashi, K., Kawakita,M.: N1,N12-Diacetylspermine (DiAcSpm) as a Tumor Marker for Non-Small Cell Lung Cancers. 12th World Conference on Lung Cancer 2007.9.2.-9.6. Korea

3) Takahashi, K., Hiramatsu, K., Yamaguchi., T., Matsumoto, H., Yasutome, M., Mori, T., Kawakita,M.: Urine di-acetyl spermine (DiAcSpm) as a new prognostic marker for colorectal cancer. 第 11 回アジア大腸肛門病学会 2007. 9. 20-22, 大阪.

4) Sakaguchi, K., Hiramatsu,K., Hirotoshi Horio, Manabu Yamamoto, Masashi Kawaguchi, Takahashi, K., Kawakita,M.: N^1,N^{12}-Diacetylspermine as a tumor marker for non-small cell lung cancers (NSCLC). 2008 ASCO (American Society of Clinical Oncology) 44th Annual Meeting, 2008.5.30-6.3,Chicago, USA

5) Takahashi, K., Hiramatsu, K., Yamaguchi, T., Matsumoto, H., Nakano, D., Suzuki, Y., Mori, T., Kawakita, M.:Urine di-acetyl spermine (DiAcSpm) as a new prognostic marker for colorectal cancer. 2008 ASCO (American Society of Clinical Oncology) 44th Annual

Meeting, 2008.5.30-6.3,Chicago, USA.

6) Sakaguchi, K., Hiramatsu,K., Hirotoshi Horio, Manabu Yamamoto, Masashi Kawaguchi, Takahashi, K., Kawakita,M.: N^1,N^{12}-Diacetylspermine as a Tumor Marker for Non-small Cell Lung Cancers. 1st ESMO European lung cancer Conference, 2008.4.23-26, Geneva, Switzerland.

7) Hiramatsu, K., Kouji Sakaguchi, Naoto Egawa, Kei-ichi Takahashi, Mari Yanagiya, Yousuke Doi, Mieko Kosaka, Kawakita, M. : Urinary N^1,N^{12}-diacetylspermine: Clinical significance and high throughput determinataion. Polyamines. Forty years of mammalian ornithine decarboxylase, 2008.6.26-30, , Kuopio, Finland.

8) Yanagiya, M., Y.Doi, M.Kosaka, M.Enomoto, Hiramatsu, K., Takahashi, K., Kawakita, M. : Determination of the urinary N1,N12-diacetylspermine based on colloidal gold aggregation system using monoclonal antibody. (AACC) American Association for Clinical Chemistry, 2008.7.27-31, Washington DC, USA.

9) Takahashi, K., Hiramatsu, K., Yamaguchi, T., Matsumoto, H., Nakano, D., Suzuki, Y., Mori, T., Kawakita, M.:Urine N^1N^{12}-di-acetyl spermine (DiAcSpm) as a novel cancer marker for colorectal cancer. XXⅡBiennial Congress of the International Society of University Colon &Rectal Surgeons,2008.9.13-17, San Diego, USA.

10) Uchida, K., Kihara, T., Shin, Y., Hayashi, T., Imamura, Y.: Culture conditions affecting cellular clump formation accompanying intercellular accumulation of type V collagen fibrils, 8th Pan Pacific Connective Tissue Societies Symposium, 2009.6.4-6, 神奈川

11) Imamura, Y., Saito, J., Itoh, J., Matsuyama, S., Maruta, A., Hayashi, T., Sato, C., Wada, N., Kashiwazaki, K., Inagaki, Y., Watanabe, T., Kitagawa, Y., Okazaki, I.: Development of ELISA Measurement for Urinary 3-Hydroxyproline containing Peptides and its Preliminary Application to Community Healthy Persons and Cancer Patients, 8th Pan Pacific Connective Tissue Societies Symposium, 2009.6.4-6, 神奈川

＜口頭発表－国内学会＞

1) 川喜田正夫，平松恭子，高橋慶一，柳谷真理，小坂美恵子，玉森佳子，森武生：尿中腫瘍マーカーN^1, N^{12}-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第 39 回大会 2007. 9.26～28, 横浜.

2) 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：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. 第 27 回日本分子腫瘍マーカー研究会 2007.10. 2, 東京.

3) 藤江 奈々, 小俣 一行, 平松 恭子, 坂口 正吉, 川喜田 正夫：スポット尿による尿中ジアセチルスペルミン量の測定の妥当性の検討. 第 27 回日本分子腫瘍マーカー研究会 2007.10. 2, 東京.

4) 高橋 慶一，平松 恭子，山口 達郎，松本 寛，安留 道也，岩崎 善毅，大橋 学，布部 創也，岩上志朗，森 武生，川喜田正夫：大腸癌術後患者に対する尿中ジアセチルスペルミン（DiAcSpm）の予後予測について.第45回日本癌治療学会総会2007.10.24～26,京都.

5) 平松恭子，高橋慶一，川口真視，相羽庸子，坂口政吉，田渕明子，山口達郎，柳谷真理，土居洋介，小坂美恵子，森武生，川喜田正夫：大腸がん患者の経過観察における尿中ジアセチルスペルミン測定の意義．第30回日本分子生物学会年次会・第80回生化学会大会・合同大会2007.12.11～15，横浜.

6) 坂口幸治,平松恭子，山本　学，原田国彦，堀尾裕俊，高橋慶一，川喜田正夫：非小細胞肺癌における尿中ジアセチルポリアミン測定の意義.日本ポリアミン研究会 第22回研究発表会, 2008.1.24-25, 熊本.

7) 鈴木健太，坂口政吉，菅原康里，平松恭子，川喜田正夫：スペルミジン N^8-アセチル化酵素の測定系の検討.日本ポリアミン研究会 第22回研究発表会, 2008.1.24-25, 熊本.

8) 高橋慶一，平松恭子，山口 達郎，松本 寛，安留 道也，岩崎 善毅，大橋 学，布部 創也，岩上志朗，森 武生，川喜田正夫：大腸癌術後患者に対する尿中ジアセチルスペルミン(DiAcSpm)の予後予測能と実用化に向けての検討.第 108 回日本外科学会定期学術集会 2008.5.16.長崎

9) 江川直人,平松恭子,来間 佐和子，神澤 輝実,高橋慶一,倉田 昌直，本田 五郎，鶴田 耕二，川喜田正夫：尿中ジアセチルスペルミンの膵癌腫瘍マーカーとしての可能性.第 39 回日本膵臓学会大会,2008,7.30-31,東京.

10) 江川直人，平松恭子，来間 佐和子，神澤 輝実，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.第28回日本分子腫瘍マーカー研究会,2008.10.27.名古屋.

11) 坂口幸治,平松恭子，山本　学，原田国彦，堀尾裕俊，高橋慶一，川喜田正夫：原発性肺癌における尿中ジアセチルスペルミン測定の意義．第 49 回日本肺癌学会総会,2008.11.13-14.小倉.

12) 川喜田正夫，腫瘍マーカーとしてのポリアミン：　分析と臨床の二人三脚，日本ポリアミン研究会 第23回研究発表会（特別講演）, 2009.1.22-23, 大阪

13) 平松恭子，斎藤文子，森谷俊介，盛山優子，坂口幸治，柳谷真理，土居洋介，小坂美恵子，高橋慶一，川喜田正夫：健常者の尿中 N1,N12-ジアセチルスペルミンレベルの検討，日本ポリアミン研究会 第23回研究発表会, 2009.1.22-23, 大阪

14) 高橋慶一，平松恭子，岩崎善毅，堀尾裕俊，黒井克昌：各種癌における尿中ジアセチルスペルミン測定の多施設共同研究．東京都プロジェクト研究発表会，2009.5.15，東京

15) 坂口みほ，平松恭子，坂口幸治，村越千恵子，玉木幸子，小林永幸，半藤徳子，齋藤　博，川喜田正夫：健診受診者における尿中ジアセチルポリアミン測定の意義.第50回日本人間ドック学会学術大会,2009.9.3-4,東京

16) 坂口幸治，平松恭子，山本　学，原田国彦，堀尾裕俊，森谷俊介，盛山優子，三浦正子，

斎藤文子，高橋慶一，川喜田正夫：非小細胞がんにおける尿中ジアセチルスペルミン測定の意義.第 29 回日本分子腫瘍マーカー研究会,2009.9.30，横浜

17) 平松恭子：健常者の尿中N^1，N^{12}－ジアセチルスペルミンレベルの検討．2009 年度所内ポスター発表会.2009.10.15

18) 下山　達，平松恭子，佐々木栄作，小室泰司，岡本るみ子，前田義治，川喜田正夫，佐々木常雄：悪性腫瘍の化学療法における尿中ジアセルスペルミンの測定の意義 .第 47 回日本癌治療学会学術集会,2009.10.22-24,横浜

19) 平松恭子，斎藤文子，三浦正子，森谷俊介，盛山優子，坂口幸治，柳谷真理，土居洋介，小坂美恵子，高橋慶一，川喜田正夫：健常者の尿中N^1，N^{12}－ジアセチルスペルミンレベルの検討．Studies on N^1N^{12}-diacetylspermine content in the urine of healthy persons. 第 82 回日本生化学会大会，2009.10.21-24，神戸

20) 堀尾裕俊，平松恭子，川喜田正夫，羽藤　泰，原田匡彦：胸腺関連腫瘍の腫瘍マーカーとしての尿中ジアセチルポリアミン測定の意義．第 50 回日本肺癌学会総会,2009.11.12-13,東京

21) 川喜田正夫：尿中腫瘍マーカー　ジアセチルスペルミンの特性と臨床的有用性．第 6 回便潜血研究会，2010．3．12，東京

重点課題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」

＜雑誌論文－査読付＞

1. K. Abe, A. Ishii, M. Hirano, James F. Rusling, Photoactivity Characteristics of a Biodevice using Photosynthetic Reaction Centers, Electroanalysis, 24, 2266-2272 (2005).
2. K. Abe, H. Hattori M. Hirano, Accumulation and antioxidant activity of secondary carotenoids in the aerial microalga *Coelastrella striolata* var. *multistriata*, Food Chemistry, 100, 656-661 (2007).
3. K. Abe, E. Takahashi, M. Hirano, Development of laboratory-scale photobioreactor for water purification by use of a biofilter composed of the aerial microalga *Tretepohlia aurea*, J. Appl. Phycol., 20, 283-288 (2008).

＜雑誌論文－査読無＞

1. 小野拡邦、阿部克也、橋本和彦、セルロース類の化学原料と機能性物質への展開－セルロース由来レブリン酸のポリマーへの導入－、工学院大学総合研究所年報、第 16 号、81-89 (2008).

＜口頭発表－国際学会＞

1. M. Hirano, M. Sasano, K. Abe, Utilization of the immobilization thylakoid membrane for the photo-redox reaction, 4th-International Symposium on Advanced Technology (Beijing University of Chemical Technology, China), 2005.11
2. K. Abe, A. Ishii, M. Kaminaga, M. Hirano, Preparation of biodevice using primary reaction in photosynthesis and its applications, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin

Societies (Honolulu Hawaii, US), 2005.12.

3. K. Abe, E. Takahashi, M. Hirano, Development of water purification system with biofilter of the aerial microalga, *Trentepohlia aurea*, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu Hawaii, US), 2005.12.
4. K. Abe, Y. Kobayashi, H. Ono, Carotenoid composition in aerial microalgae grown on the surface of rocks, IUMS2008, XII. International congress of bacteriology and applied microbiology (Istanbul, Turkey), 2008.8

＜口頭発表－国内学会＞

1. 阿部克也、神永雅弘、布施真紀子、平野盛雄、J. Rusling、光合成初期過程の反応場を用いたバイオデバイスの作製および光電流特性、平成 17 年度日本生物工学会大会、2005.11.
2. 阿部克也、服部博明、平野盛雄、気生微細藻類 *Coelastrella* を用いたカロテノイドの生産、平成 17 年度日本生物工学会大会、2005.11.
3. 阿部克也、高橋絵美、平野盛雄、富栄養化物質除去を目的とした気生微細藻類利用型バイオリアクターの構築、平成 18 年度日本生物工学会大会、2006.9.
4. 阿部克也、小野擴邦、電極上での静電的相互作用による生体分子の組織化とバイオデバイスへの応用、第 7 回 NASIC 研究発表会、2007.7.
5. 阿部克也、石井喜樹、小野擴邦、気生微細藻類利用型バイオフィルターを用いた小規模型水質浄化バイオリアクターの構築、平成 19 年度日本生物工学会大会、2007.9.
6. 阿部克也、小野擴邦、静電的相互作用を用いる分子積層型バイオ太陽電池の開発、NASIC 研究成果中間報告会、2008.3.
7. 阿部克也、根岸宏充、小野擴邦、気生微細藻類によるプロテアーゼの生産およびその性状、平成 20 年度日本生物工学会大会、2008.8.
8. 阿部克也、小野擴邦、静電的相互作用を用いる分子積層型バイオ太陽電池の開発、NASIC 研究成果中間報告会、2009.3.
9. 阿部克也、北原裕己、小野擴邦、気生微細藻類の硝酸イオンの取り込み能と利用効率の評価、平成 21 年度日本生物工学会大会、2009.9.
10. 阿部克也、小野擴邦、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、NASIC 研究成果報告会、2010.3.

重点課題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」

〈雑誌論文－査読付〉

1. Kazuhiko Hashimoto, Kumiko Yaginuma, Shin-ichi Nara, Haruki Okawa,
   Synthesis of New Hydroxy-Bearing Polyurethanes. Polyaddition of D-Glucose-Derived Diols with Diisocyanates,
   Polymer J., **37**(5), 384-390 (May, 2005).
2. Maria Carmelita Z. Kasuya, Maki Ikeda, Kazuhiko Hashimoto, Toshinori Sato, Kenichi Hatanaka,
   Effect of Anomeric Linkage on the Sialylation of Glycosides by Cells.

J. Carbohydr. Chem., 24, 705-715 (2005).

3. Kazuhiko Hashimoto, Hiroshi Satito, Ryo Ohsawa,
Glycopolymeric Inhibitors of β-Glucuronidase. III. Configurationnal Effects of Hydroxy Groups in Pendant Glyco-Units in Polymers upon Inhibition of β-Glucuronidase,
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **44** (16), 4895- 4893 (Aug. 2006).

4. Tomoko Iiyama, Masakazu Fukuyo, Ryo Naraoka, *Haruki Okawa*, Hiroki Ikezawa, Kazuhiko Hashimoto, Kotaro Kajikawa,
Linear electrooptic effect in hemicyanine self-assembled monolayer on gold substrate,
Optics Communication, **279** (2), 320-33, (2007 年 3 月)

5. Asei William Kawagichi, Takafumi Kaida, Haruki Okawa and Kazuhiko Hashimoto,
The Synthesis of the Glycopolymers Containing Pendant D,L-Xylaric and L-Tartaric Moieties and Their Inhibition Behavior on the ß-Glucuronidase Activity,
Polymer J., **40**(10), 944-952 (Oct., 2008).

6. Asei William Kawaguchi, Haruki Okawa and Kazuhiko Hashimoto,
Synthesis of Glycopolymers Bearing Mannaric Pendants As Inhibitors on the ß-Glucuronidase Activity. The inhibition Mechanisms of Mannaric- and Glucaric-Compounds.
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **47**(8), 2032-2042 (Apr. 15, 2009).

7. Koichiro Tachibana, Kazuhiko Hashimoto, Masato Yoshikawa, Haruki Okawa,
Isolation and characterization of microorganisms degrading nylon 4 in the composted soil,
Polym. Degrad. Stab, in press.

8. Asei William Kawaguchi, Haruki Okawa and Kazuhiko Hashimoto,
The Monomeric Inhibitors for the ß-Glucuronidase. The π-π Stacking Interaction and Plausible Inhibitor Structure in the Enzyme,
Biochemisry, in contribution.

〈雑誌論文－査読無し〉

1 橋本和彦（分担執筆）
糖由来ジオール単位を含む加水分解性ポリウレタン
「最新ポリウレタン材料と応用技術－ポリウレタン創製への道－」松永勝治監修，
シーエムシー出版，218-220 頁（平成１７年９月）

2 橋本和彦，
糖からの新規ポリウレタンの合成，
明治大学バイオ資源化学研究所，紀要，第２号，56-62 (2009 年 4 月).

〈口頭発表－国際学会〉

1. ○Asei William Kawaguchi, Takafumi Kaida, Haruki Okawa, Kazuhiko Hashimoto,
Synthesis of New Polymers Carrying Saccharic Moieties and Their Inhibition on the β-Glucuronidase Activity
Preprints of Eighth SPSJ International Polymer Conference (IPC2005), 316 (Jul.,

26-29, 2005). Fukuoka , Japan.

2 Haruki Okawa, ○Shigeki Takahashi, Kazuhiko Hashimoto,
Fablication of LB Films of Polymers with Glucose Units
International Symposium on Advanced Technology (ISAT-4th), 22-24 (Nov.,3-5, 2005).
Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China.

3 ○Asei William Kawaguchi, Haruki Okawa, Kazuhiko Hashimoto,
Synthesis of a Novel Polymer Having D-Mannaric Moieties and Its Inhibition for β-Glucuronidase Activity
International Symposium on Advanced Technology (ISAT-5th), 55-58 (Nov.,8-10, 2006).
Southern Tainan University of Technology, Tainan, Taiwan.

4 ○Asei William Kawaguchi, Haruki Okawa, Kazuhiko Hashimoto,
Synthesis of New Polymers Having Xylaric and Tartaric Pendants and Their Inhibition for β-Glucuronidase activity,
International Symposium on Advanced Technology (ISAT-6th), 87-90 (Nov.,4-6, 2007).
Kogakuin University, Tokyo, Japan

5 Haruki,Okawa, ○Tomoya Fukuchi, Kazuhiko hashimoto,
Synthesis and Characterization of LB Films of Amphiphilic Copolymers without Alkyl Chain Units,
International Symposium on Advanced Technology (ISAT-6th), 91-92 (Nov.,4-6, 2007).
Kogakuin University, Tokyo, Japan.

6 ○Asei William Kawaguchi, Haruki Okawa, Kazuhiko Hashimoto,
Synthesis of New Polymers Having Galactaric Moieties and Their Inhibition on the β-Glucuronidase activity,
The 10th Pacific Polymer Confererence (PPC10), p. 258 (Dec, 4-7, 2007) Kobe, Japan.

7 ○Koichiro Tachibana, Kazuhiko Hashimoto, Haruki,Okawa,
Synthesis and Property of Multiblock Copolymer of Poly(lactic acid) with Nylon 4,
The 10th Pacific Polymer Confererence (PPC10), p. 313 (Dec, 4-7, 2007) Kobe, Japan.

8 Haruki Okawa, ○Kaori Yaeshima , and Kazuhiko Hashimoto,
Synthesis of Long-Chain Alkanethiol Including Lactose and Fabrication of Its Self-assembled Monolayer,
7th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-7), p.26 (Oct.,20-22, 2008). Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China.

9 ○Koichiro Tachibana, Kazuhiko Hashimoto, Haruki Okawa,
Synthesis of Block Copolymer of Poly (lactic acid) with Nylon 4 by Click Chemistry,
The 1st FAPS(Federation of Asian Polymer Societies) Polymer Congress,
p.449 (Oct., 20-23, 2009). Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan.

〈口頭発表－国内学会〉

1. 大川春樹・○武知秀和・駒見 彩・橋本和彦,
オリゴ糖末端を有するアルカンチオール誘導体の合成とその自己組織化単分子膜,

第５４回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**54**(1), 1087 (2005).
（平成１７年５月２５～２７日，パシフィコ横浜）.

2. 大川春樹・○高橋滋樹・下川暁美・橋本和彦,
糖を親水基としてもつ高分子のLB膜,
第５４回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**54**(1), 1094 (2005).
（平成１７年５月２５～２７日，パシフィコ横浜）.

3. 海田貴郁・○川口亜星ウィリアム・大川春樹・橋本和彦,
キシラル酸および酒石酸を側鎖にもつ新規高分子の合成とそのβ－グルクロニダーゼに対する阻害機能,
第５４回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**54**(1), 2124 (2005).
（平成１７年５月２５～２７日，パシフィコ横浜）.

4. 大川春樹・○高橋滋樹・下川暁美・橋本和彦,
糖を親水基としてもつ両親媒性高分子の合成とそのLB膜,
第５４回高分子討論会，高分子学会予稿集，**54**(2), 3534 (2005).
（平成１7年９月２０～２２日，山形大学北白川キャンパス）.

5. 大川春樹・○武知秀和・駒見 彩・橋本和彦,
グルコースユニットを末端にもつアルカンチオールの合成とその自己組織化単分子膜の構築,
第５４回高分子討論会，高分子学会予稿集，**54**(2), 3570 (2005).
（平成１7年９月２０～２２日，山形大学北白川キャンパス）.

6. ○川口亜星ウィリアム・海田貴郁・大川春樹・橋本和彦,
糖酸を側鎖にもつ高分子の構造のβ－グルクロニダーゼ活性阻害に対する影響,
第５４回高分子討論会，高分子学会予稿集，**54**(2), 4893-4894 (2005).
（平成１7年９月２０～２２日，山形大学北白川キャンパス）.

7. ○橋本尚哉・大川春樹・橋本和彦,
糖アルコール含有ポリウレタンの合成とその性質,
第５４回高分子討論会，高分子学会予稿集，**54**(2), 5348 (2005).
（平成１7年９月２０～２２日，山形大学北白川キャンパス）.

8. 大川春樹・○高橋滋樹・橋本和彦,
糖を親水基としてもつ高分子のLB膜構築(2),
第５５回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**55** (1), 1143 (2006).
（平成１８年５月２４～２６日，名古屋国際会議場）.

9. 橋本和彦・○吉岡淳也・橋本尚哉・大川春樹,
Ｄ－マンナロジラクトン含有ポリウレタンの合成とその性質,
第５５回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**55** (1), 2264 (2006).
（平成１８年５月２４～２６日，名古屋国際会議場）.

10. 大川春樹・○高橋滋樹・橋本和彦,
糖を親水基としてもつ高分子のLB膜構築(3),
第５５回高分子討論会，高分子学会予稿集，**55** (2), 3486 (2006).
（平成１８年９月２０～２２日，富山大学五福キャンパス）.

11. 大川春樹・○福地智也・高橋滋樹・橋本和彦,
糖酸を側鎖としてもつ両親媒性高分子の合成とそのＬＢ膜,
第５５回高分子討論会，高分子学会予稿集，**55** (2), 3487 (2006).
（平成１８年９月２０～２２日，富山大学五福キャンパス）.

12. ○川口亜星ウィリアム・大川春樹・橋本和彦,
Ｄ－マンナル酸を側鎖にもつ高分子の合成とβ－グルクロニダーゼ活性阻害能,
第５５回高分子討論会，高分子学会予稿集，**55** (2), 4821 (2006).
（平成１８年９月２０～２２日，富山大学五福キャンパス）.

13. 橋本和彦・○浜本真輔・高梨由美子・大川春樹,
糖酸を表面にもつポリスチレンミクロスフェアの合成とその性質,
第５５回高分子討論会，高分子学会予稿集，**55** (2), 4822 (2006).
（平成１８年９月２０～２２日，富山大学五福キャンパス）.

14. 橋本和彦・○中田悠貴・吉岡潤也・橋本尚哉・大川春樹,
Ｄ－グルコン酸由来ジオールとジイソシアナートとの重付加による新規ポリウレタンの合成,
第５５回高分子討論会，高分子学会予稿集，**55** (2), 5538 (2006).
（平成１８年９月２０～２２日，富山大学五福キャンパス）.

15. 橋本和彦・○吉岡潤也・橋本尚哉・大川春樹,
糖誘導体ジオール含有ポリエーテルウレタンの合成とその性質,
第５５回高分子討論会，高分子学会予稿集，**55** (2), 5656-5657 (2006).
（平成１８年９月２０～２２日，富山大学五福キャンパス）.

16. 大川春樹・○福地智也・橋本和彦,
酒石酸を親水基としてもつ両親媒性高分子の合成とそのLB膜,
第５６回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**56** (1), 1039 (2007).
（平成１９年５月２９～３１日，京都国際会館）.

17. 大川春樹・高橋滋樹・福地智也・○八重嶋香里・橋本和彦,
糖を親水基としてもつ高分子のLB膜構築（４）,
第５６回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**56** (1), 1040 (2007).
（平成１９年５月２９～３１日，京都国際会館）.

18. ○川口亜星ウィリアム・大川春樹・橋本和彦,
Ｄ－マンナル酸を側鎖にもつ高分子およびＤ－マンナル酸誘導体のβ－グルクロニダーゼ活性阻害,
第５６回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**56** (1), 2184 (2007).
（平成１９年５月２９～３１日，京都国際会館）.

19. 橋本和彦・吉岡潤也・○中田悠貴・大川春樹,
グロン酸ラクトン含有ポリウレタンの合成とその性質,
第５６回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**56** (1), 2295 (2007).
（平成１９年５月２９～３１日，京都国際会館）.

20. 大川春樹・○福地智也・橋本和彦,
長鎖アルキル基を含まない両親媒性高分子の合成とそのLB膜,

第５６回高分子討論会，高分子学会予稿集，**56** (2), 3736 (2007).
（平成１9年９月１９～２１日，名古屋工業大学）.

21. 橋本和彦・○浜本真輔・大川春樹,
糖酸を表面にもつポリスチレンミクロスフェアの合成とその性質（２）,
第５６回高分子討論会，高分子学会予稿集，**56** (2), 5075 (2007).
（平成１9年９月１９～２１日，名古屋工業大学）.

22. ○川口亜星ウィリアム・大川春樹・橋本和彦,
キシラル酸および酒石酸を側鎖にもつスチレン型モノマーとその高分子のβ－グルクロニダーゼ活性阻害,
第５６回高分子討論会，高分子学会予稿集，**56** (2), 5076 (2007).
（平成１9年９月１９～２１日，名古屋工業大学）.

23. 大川春樹・福地智也・八重嶋香里・橋本和彦,
酒石酸を含む両親媒性高分子ＬＢ膜上へのβ－グルクロニダーゼの吸着,
第５７回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**57** (1), 1204 (2008).
（平成２０年５月２８～３０日，パシフィコ横浜）.

24. 橋本和彦・○宮崎一紀・大川春樹,
糖酸置換キチン誘導体の合成とその機能,
第５７回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**57** (1), 1845 (2008).
（平成２０年５月２８～３０日，パシフィコ横浜）.

25. 橋本和彦・濱本真輔・○川口亜星ウィリアム・大川春樹,
キシラル酸および酒石酸を表面にもつポリスチレンミクロスフェアの合成とその性質,
第５７回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**57** (1), 1846 (2008).
（平成２０年５月２８～３０日，パシフィコ横浜）.

25. 橋本和彦・中田悠貴・○野尻　誠・大川春樹,
Ｄ－グルコノラクトン含有ポリウレタンの合成とその性質,
第５７回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**57** (1), 2086 (2008).
（平成２０年５月２８～３０日，パシフィコ横浜）.

26. 橋本和彦・○有賀英貴・山本博之・大川春樹,
糖アルコール含有ポリウレタンの合成とその性質,
第５７回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**57** (1), 2087 (2008).
（平成２０年５月２８～３０日，パシフィコ横浜）.

27. ○川口亜星ウイリアム・海田貴郁・大川春樹・橋本和彦,
グルカル酸・キシラル酸・酒石酸を側鎖にもつ高分子のβ－グルクロニダーゼ活性の阻害機能,
第１８回バイオ高分子シンポジウム講演要旨集，63-64 (2008).
（平成２０年７月２５～２６日，上智大四谷キャンパス）.

28. 橋本和彦・○有賀英貴・山本博之・大川春樹,
種々の糖ジオールとジイソシアナートとの重付加によるポリウレタンの合成,
第５７回高分子討論会，高分子学会予稿集，**57** (2), 2611 (2008).
（平成２０年９月２４～２６日，大阪市立大学）.

29. 大川春樹・○八重嶋香里・大関由祐子・野村公也・橋本和彦,
ラクトースを含む長鎖アルカンチオールの合成とその自己組織化単分子膜,
第５７回高分子討論会，高分子学会予稿集，**57** (2), 3220 (2008).
（平成２０年９月２４～２６日，大阪市立大学）.

30. 橋本 和彦・○宮崎 一紀・大川 春樹,
糖酸を側鎖にもつ種々のキチン誘導体の合成とそのβ－グルクロニダーゼ活性に対する阻害効果,
第５７回高分子討論会，高分子学会予稿集，**57** (2), 4693 (2008).
（平成２０年９月２４～２６日，大阪市立大学）.

31. 大川春樹・八重嶋香里・○諸橋駿輔・橋本和彦,
糖を含むアルカンチオール自己組織化単分子膜と酵素との相互作用,
第５８回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**58** (1), 939 (2009).
（平成２１年５月２７～２９日，神戸国際会議場）.

32. 川口亜星ウイリアム・○江頭辰典・大川春樹・橋本和彦,
Ｄ－マンナル酸型誘導体のβ－グルクロニダーゼ活性阻害機構,
第５８回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**58** (1), 1949 (2009).
（平成２１年５月２７～２９日，神戸国際会議場）.

33. 橋本和彦・有賀英貴・○塚田優介・大川春樹,
1,3-及び2,3-糖ジオールとジイソシアナートとの重付加によるポリウレタンの合成とその加水分解性,
第５８回高分子学会年次大会，高分子学会予稿集，**58** (1), 2131 (2009).
（平成２１年５月２７～２９日，神戸国際会議場）.

34. 橋本和彦,
糖誘導体からの新規高分子の設計とその性質（依頼講演）,
日本化学会第３回関東支部大会講演予稿集，65 (2009).
（平成２１年９月４～５日，早稲田大学理工キャンパス）.

35. 橋本和彦・宮崎一紀・○江頭辰典・大川春樹・菅原康里,
Ｄ－グルカル酸を側鎖にもつキトサン誘導体のβ－グルクロニダーゼ活性阻害,
日本化学会第３回関東支部大会講演予稿集，65 (2009).
（平成２１年９月４～５日，早稲田大学理工キャンパス）.

36. ○川口亜星ウイリアム・江頭辰典・大川春樹・橋本和彦,
糖酸を側鎖にもつモノマーとポリマーのβ-グルクロニダーゼ活性の阻害機構：π-π スタッキングとクラスター効果
第５８回高分子討論会，高分子学会予稿集，**58** (2), 4803 (2009).
（平成２１年９月１６～１８日，熊本大学黒髪キャンパス）.

37. 大川春樹・八重嶋香里・○諸橋駿輔・橋本和彦,
糖を末端にもつアルカンチオール自己組織化単分子膜とコンカナバリンAとの相互作用,
第５８回高分子討論会，高分子学会予稿集，**58** (2), 3165 (2009).
（平成２１年９月１６～１８日，熊本大学黒髪キャンパス）.

38. 橋本和彦・○塚田優介・大川春樹、明大理工　宮腰哲雄・石村敬久,

生物資源由来ポリウレタンの合成と漆複合化への応用、
第１８回高分子材料フォーラム講演予稿集，18, 224 (2009).
（平成２１年１１月２７日，タワーホール船堀）.

39　大川春樹・○塚田優介・橋本和彦,
リビングラジカル重合を用いる、糖を側鎖にもつブロック共重合体の合成とその性質、
第１８回高分子材料フォーラム講演予稿集，18, 244 (2009).
（平成２１年１１月２７日，タワーホール船堀）.

課題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」
＜雑誌論文―査読付＞

1. Masayoshi Sakaguchi, Mika Matsuzaki, Keisuke Niimiya, Junichi Seino, Yasusato Sugahara and Masao Kawakita, Role of proline residues in conferring thermostability on aqualysin I, *J.Biochem.*,**141**, 213-220(2007)
2. Masayoshi Sakaguchi, Makoto Takezawa, Rie Nakazawa, Kazutaka Nozawa, Taro Kusakawa, Takeshi Nagasawa, Yasusato Sugahara, and Masao Kawakita, Role of disulphide bonds in a thermophilic serine protease aqualysin I from *Thermus aquaticus* YT-1, *J. Biochem.*, **143**, 625-632(2008)
3. Masayoshi Sakaguchi, Keisuke Niimiya, Makoto Takezawa, Tsutomu Toki, Yasusato Sugahara, and Masao Kawakita, Construction of an expression system for aqualysin I in *Escherichia coli* that gives a markedly improved yield of the enzyme Protein, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **72**, 2012-2018(2008)

＜口頭発表―国内学会＞

1. 近岡貴史、菅原康里、坂口政吉、川喜田正夫　「アシル化キトサン誘導体の合成とタンパク質包括能」、日本キチン・キトサン学会、千葉工業大学、2005 年 8 月
2. 風見直、菅原康里、坂口政吉、川喜田正夫　「二段階加水分解によるキチンオリゴ糖の調製」、日本キチン・キトサン学会、千葉工業大学、2005 年 8 月
3. 菅原康里、坂口政吉、川喜田正夫　「キチングラフトポリアクリロニトリルの合成とその加水分解反応」日本キチン・キトサン学会、千葉工業大学、2005 年 8 月
4. 阿部高光、菅原康里、坂口政吉、川喜田正夫　「キトサンの塩酸加水分解挙動」、日本キチン・キトサン学会、千葉工業大学、2005 年 8 月
5. 阿部高光、白石一徳、菅原康里、坂口政吉、川喜田正夫　「酸加水分解によるキチンオリゴマーの調製」、日本キチン・キトサン学会、福井工業大学、2006 年 8 月
6. 竹島太郎、坂口政吉、菅原康里、石田信宏、佐内豊、川喜田正夫　「ヒト CMP-シアル酸輸送体の基質特異性決定領域」、日本糖質科学会、仙台国際センター、2006 年 8 月
7. K.Hiramatsu, K.Takahashi, M. Kawaguchi, Y.Aiba, M.Sakaguchi, Y.Tamamori, T.Yamaguchi, T.Mori, M.Kawakita「N^{12}-DIACETYLSPERMINE IN THE URINE OF CANCER PATIENTS」International Conference on the Role of Polyamines and their Analogs in Cancer and other Diseases, Tivoli(Rome), Italy, 2006 年 9 月
8. 宮川聡、清野淳一、南雲利之、坂口政吉、菅原康里、川喜田正夫　「細菌 *Caulobacter crescentus* CB15 の Glucoamylase 様遺伝子の発現とその解析」、日本応用糖質科学会、大阪府立大学、2006

年9月

9. 菅原康里、中嶋紀治、坂口政吉、川喜田正夫　「硫酸化キチンへのメタクリル酸メチルのグラフト重合」、日本キチン・キトサン学会、神戸国際会議場、2007年7月

10. 小川桂一、江籠路子、菅原康里、坂口政吉、川喜田正夫　「キトサングラフトポリアクリル酸の重金属吸着能」、日本キチン・キトサン学会、新潟コンベンションセンター、2008年8月

11. 菅原康里、阿部高光、坂口政吉、川喜田正夫　「キチン加水分解物の分画」、日本キチン・キトサン学会、新潟コンベンションセンター、2008年8月

12. 小川桂一、江籠路子、菅原康里、坂口政吉、川喜田正夫　「キトサングラフト体の合成と特性解析」、日本キチン・キトサン学会、　佐賀大学, 2009年8月

大課題Ⅱ　表面の創製と改変による機能性付与技術

重点課題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」

＜雑誌論文－査読付＞

1. Michiko Sasaki, Yosuke Kozukue, Koichi Hashimoto, Kazunori Takayama, Isao Nakamura, Ichiro Takano, Yoshio Sawada: Properties of carbon films with a dose of titanium or zirconium prepared by magnetron sputtering, Surface & Coating Technology, 196, pp236-240(2005)
2. Isao Nakamura, Michiko Sasaki, Ichiro Takano, Yoshio Sawada: Mechanical properties of carbon-doped TiN films by ion beam irradiation in ethylene gas atmosphere, Surface & Coating Technology, 196, pp104-107(2005)
3. Yoshio Okabe, Sinya Kurihara, Tatuhiko Yajima, Yoichi Seki, Isao Nakamura, Ichiro Takano: Formation of super-hydeophilic surface of hydroxyapatite by ion implantation and plasma treatment, Surface & Coating Technology, 196, pp303-306(2005)
4. Ichiro Takano, Yoshiharu Arai, Michiko Sasaki, Yoshio Sawada, Kaori Yamada, Takayoshi Yagasaki and Yuji Kimura: Surface modification of biodegradable plastic by ion beams, Vacuum,80(2006)788-792, (2006)
5. 大島和巳,矢ケ﨑隆義,木村雄二,鷹野一朗:生分解性プラスチック(ポリ乳酸)へのイオンビームミキシング法を用いた金属薄膜付与条件の評価,日本材料科学会,43,4(2006)180-185(2006)
6. H.Nagai, C.Mochizuki, H.Hara, I.Takano, M.Sato: Enhanced UV-sensitivity of vis-responsive anatase thin films fabricated by using precursor solutions involving Ti complexes, Solar Energy Materials & Solar Cells (92)1136-1144(2008)
7. Hiroki Nagai, Moyu Hasegawa, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Mitsunobu Sato: An important factor for controlling the photoreactivity of titania:O-deficiency of anatase thin films, J. Mater. Sci. (43)6902-6911(2008)
8. Hiroki Nagai, Sohei Aoyama, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki. Ichiro Takano, Norio Baba, Mitsunobu Sato: Rutile thin film responsive to visible light and with high UV light sensitivity, J. Mater. Sci. (44)861–868(2009)

＜口頭発表－国際学会＞

1. Hiroki Nagai, Chihiro S.Mochizuki, Ichiro Takano, Mitsunobu Sato: Chemical fabrication of layered TiO_2 thin films sensitized to UV and VIS lights. Pacific hem 2005 (Waikiki Ballroom), 2005/11/17
2. Ichiro Takano, Yoshiharu Arai, Michiko Sasaki, Yoshio Sawada, Kaori Yamada, Takayoshi Yagasaki, Yuji Kimura: Surface modification of biodegradable plastics by ion beams, The eighth international symposium on sputtering & plasma processes (Kanazawa Kokusai Hotel), 2005/6/10
3. Michiko Sasaki, Isao Nakamura, Ichiro Takano, Yoshio Sawada, Msaya Iwaki: Dependence on the He^+ ion beam irradiation in ethylene gas atmosphere for DLC films, 14th international conference on surface modification of materials by ion beams, 2005/9/6
4. Hirohisa Nomura, Chihiro S.Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda and Mitsunobu Sato: ZnO and GZO thin films fabricant by applying aqueous solutions containing Zn and Ga complexes, 13th International SPACC-CSJ Symposium (北海道大学), 2006/8/4
5. Hiroki Nagai, Chihiro S.Mochizuki, Ichiro Takano and Mitsunobu Sato:Role of oxalate ligand for the formation of visible-responsive multilayered TiO_2 thin films by molecular precursor method, 13th International SPACC-CSJ Symposium (北海道大学), 2006/8/5

6. Junichi Hamaguchi, Takumi Ariji, Ichiro Takano and Mitsunobu Sato: N-dope effect for Photocatalytic property of Titanium dioxide prepared by magnetron sputtering, The 6th Korea-Japan Symposium on Plasma and Thin Film Technology (Busan Korea), 2006/10/20
7. Kohei Harada, Ichiro Takano: Formation of nitrogen-doped diamond-like carbon films in a C_7H_8 gas atmosphere by the ion beam assist method, AVS 54th International Symposium & Exhibition (Washington State Convention Center Seattle, WA), 2007/10/16
8. Junichi Hamaguchi, Ichiro Takano, Mitsunobu Sato: Nitrogen-dope effect for photo functional properties of titanium dioxide films prepared by magnetron sputtering, AVS 54th International Symposium & Exhibition (Washington State Convention Center Seattle, WA), 2007/10/16
9. Haider Ali Shukur, Junich Hamaguchi, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Mitsunobu Sato: Photoconduction properties of titanium dioxide films prepared by reactive magnetron sputtering, International Symposium on Advanced Technology (ISAT-6th)(Kogakuin university), 2007/11/6
10. Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Mitsunobu Sato: Fabrication of VIS-responsible and enhanced UV-sensitive TiO_2 thin films having Ti-N bonds droved from Ti-edta complex, 14th International SPACC-CSJ Symposium (National Taiwan University, Taipei,Taiwan), 2007/12/21
11. Hiroki Nagai, Moyu Hasegawa, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Mitsunobu Sato, Extraordinary enhancement of UV sensitivity of TiO_2 thin films formed by molecular precursor method, 14th International SPACC-CSJ Symposium (National Taiwan University, Taipei, Taiwan), 2007/12/21
12. Hiroki Nagaia, Sohei Aoyamaa, Hiroki Haraa, Chihiro Mochizukia, Yoshihiro Mashiyamab,Tohru Hondab, Ichiro Takano, Norio Baba, Mitsunobu Sato: The relationship between the photoreactivity and photoluminescence of titania thin films, 7th International Symposium on Advanced Technology, 2008/10/21
13. Hiroki Nagai, Sohei Aoyama, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Norio Baba, Mitsunobu Sato: Chemical fabrication of visible light-responsive rutile thin film with high UV light-sensitivity, 7th International Symposium on Advanced Technology, 2008/10/21
14. Kohei Harada, Ichiro Takano: Interface Control Effect of Nitrogen-doped Diamond-like Carbon by Ion Beam Assisted Deposition Method, AVS 55th International Symposium & Exhibition, 2008/10/23
15. K. Tanaka, I. Takano: The Influence of N-doping for Titanium Dioxide Thin Films on Photo-functional Properties, AVS 55th international symposium & exhibition, 2008/10/21
16. H. Shukur, H. Nagai, I. Takano, M. Sato: Interface Control Effect of Nitrogen-doped Diamond-like Carbon by Ion Beam Assisted Deposition Method, AVS 55th international symposium & exhibition, 2008/10/22
17. Michiko Sasaki, Hitoshi Ohmori, Ichiro Takano: Surface Modification of PTFE Using Low-Energy Ion Beams, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Matsue Jpn, 2008/10/29
18. Haider Ali, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Mitsunobu Sato: Photoconduction Properties of Titanium Oxide Films with Deficient Oxygen Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Matsue Jpn, 2008/10/9
19. Michiko Sasaki, Masayoshi Mizutani, Hitoshi Ohmori, Ichiro Takano, Tribological Property in a Vacuum of 304 Stainless Steel Ground by Electrolytic In-Process Dressing Grinding Method, Proc. of the 6th CHINA-JAPAN International Conference on Conference on Ultra-Precision Machining (the 6th CJICUPM2008)pp.31-34,2008, Changsha, China, 2008/11/25
20. Haider A. Shukur, Ichiro Takano and Mitsunobu Sato: Photoconductivity for surface morphology of

TiO_2 thin films prepared by reactive magnetron sputtering, The tenth international symposium on sputtering and plasma processes (ISSP 2009), 金沢国際ホテル, 2009/7/8

21. Shinichi Narita and Ichiro Takano: Formation of DLC Films by Inert-gas Ion Beam Assist in a $C_{10}H_8$ Atmosphere, AVS 56th International Symposium & Exhibition, SAN JOSE McENERY CONVENTION CENTER San Jose , CA, 2009/11/12
22. Tomoyuki Hara and Ichiro Takano, Properties of Si-DLC Thin Films Prepared by Ion Beam Assist in a $C_{12}H_{26}$ Atmosphere, AVS 56th International Symposium & Exhibition, SAN JOSE McENERY CONVENTION CENTER San Jose , CA, 2009/11/12
23. Keita Tanaka and Ichiro Takano: Influence of Microstructure and Surface Morphology on Photofunctional Properties of Titanium Dioxide Film Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, AVS 56th International Symposium & Exhibition, SAN JOSE McENERY CONVENTION CENTER San Jose , CA, 2009/11/12

＜口頭発表－国内学会＞

1. 佐々木道子,中村　勲,鷹野一朗,沢田芳夫:Ti 系薄膜の真空トライボロジー特性,継電器・コンタクトテクノロジ研究会(工学院大学),2005 年 4 月 8 日
2. 鷹野一朗,足立真宏,佐々木道子,中村　勲:イオンビームアシストで作製された DLC 薄膜の摩擦・摩耗特性,電子情報通信学会機構デバイス研究会(八王子労政会館),2005 年 10 月 21 日
3. 中村　勲,佐々木道子,鷹野一朗,沢田芳夫,磯村雅夫:イオンビームアシスト法を用いた DLC 膜及および3元系窒化膜の作製,継電器・コンタクトテクノロジ研究会(機械振興会館),2005 年 7 月 15 日
4. 岡部芳夫,鷹野一朗:イオン注入およびプラズマ処理によるhydroxyapatite の表面改質,理研シンポジウム(理化学研究所),2005 年 7 月 21 日
5. 佐々木道子,中村勲,鷹野一朗,沢田芳夫,岩木正哉:Ti-DLC 薄膜の真空環境におけるトライボロジー,平成 17 年度第 1 回トライボロジーコーティング技術研究会,2005 年 6 月 9 日
6. 佐々木道子,中村勲,鷹野一朗,沢田芳夫,岩木正哉:Ti 系薄膜の真空環境下におけるトライボロジー特性,社団法人日本溶接協会表面改質技術研究委員会第 3 回(通算 47 回)委員会,2006 年 1 月 24 日
7. 有路　巧,中村　元,鷹野一朗:反応性スパッタリング法を用い作製した TiO_2 薄膜の光触媒特性の改善,表面技術協会(石川県地場産業振興センター),2005 年 10 月 5 日
8. 足立真宏,鷹野一朗:イオンビームアシスト法により作製した DLC 薄膜の炭化水素ガス圧依存性,表面技術協会(石川県地場産業振興センター),2005 年 10 月 5 日
9. 鷹野一朗,新井善春,佐々木道子,沢田芳夫,山田香織,矢ケ崎隆義,木村雄二:生分解性樹脂に対するイオンビーム照射効果,日本真空協会(学習院大学),2005 年 11 月 9 日
10. 足立真宏,鷹野一朗:イオンビームアシスト法による DLC 薄膜作製の加速エネルギー依存,日本真空協会(学習院大学),2005 年 11 月 9 日
11. 佐々木道子,中村　勲,鷹野一朗,沢田芳夫,岩木正哉:TiO_2 薄膜のトライボロジー特性,日本真空協会(学習院大学),2005 年 11 月 9 日
12. 鷹野一朗,佐々木道子,中村　勲:He^+イオンアシストで作製された DLC 薄膜の機械的特性,21 世紀連合シンポジウム(工学院大学),2005 年 11 月 27 日
13. 有路　巧,鷹野一朗:窒素添加された酸化チタン薄膜の光触媒特性,21 世紀連合シンポジウム(工学院大学),2005 年 11 月 27 日
14. 中村　元,鷹野一朗:反応性スパッタリング法により作製した窒素添加酸化チタン薄膜の光触媒特性,八王子産学公連携機構「第 5 回研究成果発表講演会」(八王子学園年センター),2005 年 12 月 10 日
15. 中村　元,鷹野一朗:窒素添加酸化チタン薄膜の窒素量が及ぼす光触媒特性への影響,表面技術協

会(東洋大学),2006 年 3 月 15 日

16.鷹野一朗,市川拓哉,佐藤翔太,清水隆之,矢ケ崎隆義:イオンビーム照射による生分解性樹脂の機械的特性の改善,表面技術協会(東洋大学),2006 年 3 月 16 日

17.足立真宏,鷹野一朗:イオンビームアシストによる DLC 薄膜のミキシング層形成,表面技術協会(東洋大学),2006 年 3 月 15 日

18.鷹野一朗:薄膜形成におけるイオンビーム照射効果－酸化チタンを中心として－,表面技術協会材料機能ドライプロセス部会例会,2006 年 9 月 19 日

19.鷹野一朗:イオンビームによる生分解性樹脂の表面改質,継電器・コンタクトテクノロジ研究会(日立製作所プラザ戸塚),2006 年 10 月 20 日

20.足立真宏,鷹野一朗:He^+イオンビームにより界面制御されたダイヤモンド状炭素膜の摩擦・摩耗特性,継電器・コンタクトテクノロジ研究会(八王子),2007 年 1 月 23 日

21.濱口純一,鷹野一朗:反応性スパッタリング法を用いて作製した TiO_2 薄膜の光機能特性,表面技術協会第 114 回講演大会(北海道大学),2006 年 10 月 13 日

22.鷹野一朗,尾上謙二,矢ケ崎隆義,木村雄二:イオン照射された生分解性樹脂の機械的特性に対するエネルギー依存性,表面技術協会第 114 回講演大会(北海道大学),2006 年 10 月 13 日

23.佐々木道子,鷹野一朗,岩木正哉:Ti－DLC 薄膜の摩擦・摩耗特性と雰囲気ガス依存性,表面技術協会第 114 回講演大会(北海道大学),2006 年 10 月 14 日

24.足立真宏,鷹野一朗:イオンビームアシスト法によるステンレス鋼基板と DLC 薄膜の界面制御,表面技術協会第 114 回講演大会(北海道大学),2006 年 10 月 14 日

25.濱口純一,鷹野一朗,佐藤光史:イオン照射によって改善された酸化チタン薄膜の光機能特性,第 47 回真空に関する連合研究会(大阪大学),2006 年 11 月 7 日

26.足立真宏,鷹野一朗:イオンビームアシスト法により作製した DLC 薄膜における基板温度の影響,第 47 回真空に関する連合研究会(大阪大学),2006 年 11 月 7 日

27.佐々木道子,鷹野一朗,岩木正哉:Ti,Zr 添加した DLC 薄膜のトライボロジー特性に与える雰囲気ガス種の影響,第 47 回真空に関する連合研究会(大阪大学),2006 年 11 月 9 日

28.鷹野一朗,高倉英輔,森　紀暁,宮本章雄,原田紘平:エチレンガス中の窒素イオン照射により作製した炭素薄膜の機械的特性,第 47 回真空に関する連合研究会(大阪大学),2006 年 11 月 9 日

29.中村　元,鷹野一朗:窒素添加酸化チタンの積層構造が及ぼす光触媒特性への影響,八王子産学公連携機構第 6 回研究成果発表講演会(八王子市学園都市センター),2006 年 11 月 9 日

30.金子　睦,矢ケ崎隆義,鷹野一朗:イオンビームアシスト法およびイオンビームミキシング法を用いた高分子系材料への DLC 薄膜付与による多機能化の試み,八王子産学公連携機構第 6 回研究成果発表講演会(八王子市学園都市センター),2006 年 12 月 9 日

31.赤地　健,中路裕秋,足立真宏,鷹野一朗:エチレン雰囲気中での H^+イオンビーム照射による炭素薄膜の作製,表面技術協会第 115 回講演大会(芝浦工業大学),2006 月 3 月 7 日

32.井上竜一,鶴巻崇士,梶山泰弘,樺田広樹,濱口純一,中村　元,鷹野一朗:Fe,N 添加された酸化チタン薄膜の光機能特性,表面技術協会第 115 回講演大会(芝浦工業大学),2006 月 3 月 7 日

33.原田紘平,中路裕秋,足立真宏,鷹野一朗:トルエン中での N_2^+イオンビーム照射による炭素薄膜の作製,表面技術協会第 115 回講演大会(芝浦工業大学),2006 月 3 月 7 日

34.濱口純一,鷹野一朗,佐藤光史:種々のイオン照射によって改善された参加チタン薄膜の光機能特性,表面技術協会第 115 回講演大会(芝浦工業大学),2006 月 3 月 7 日

35.金子　睦,矢ケ崎隆義,鷹野一朗,木村雄二,下田高志:イオンビームを用いた生分解性樹脂表面への硬質アモルファス炭素薄膜付与による機能化の試み,日本材料学会第 56 期学術講演会(名古屋大学),2007 年 5 月 20 日

36.金子 睦,矢ケ﨑隆義,鷹野一朗,木村雄二,下田高志:生分解性プラスチック材料のイオンビーム照射による機能化を目的とした硬質アモルファス炭素薄膜形成,日本材料科学会平成 19 年度学術講演会(東京工業大学国際交流会館多目的ホール),2007 年 5 月 25 日

37.濱口純一,鷹野一朗,佐藤光史:可視光応答型酸化チタン薄膜の創製,SURTECH2007(幕張メッセ),2007 年 9 月 6 日

38.原田紘平,鷹野一朗:イオンビームアシスト法による炭素薄膜の作製:SURTECH2007(幕張メッセ),2007 年 9 月 6 日

39.鶴巻嵩士,濱口純一,鷹野一朗:マグネトロンスパッタリング法を用いた高活性酸化チタン薄膜の創製,SURTECH2007(幕張メッセ),2007 年 9 月 6 日

40.ハイデル アリ,濱口純一,鷹野一朗:種々の条件で作製された酸化チタン薄膜の電気的特性,SURTECH2007(幕張メッセ),2007 年 9 月 6 日

41.金子 睦,矢ケ﨑隆義,鷹野一朗,木村雄二,下田高志:イオンビームを用いた高分子系材料へのアモルファス炭素薄膜付与による多機能化,日本機械学会創立 110 周年記念 2007 年度年次大会(関西大学千里山キャンパス),2007 年 9 月 11 日

42.金子 睦,矢ケ﨑隆義,鷹野一朗,木村雄二,下田高志:生分解性プラスチック材料のイオンビームを用いた表面改質,第 23 回新材料工学研究会(慶応義塾大学立科山荘),2007 年 9 月 16 日

43.佐々木道子,鷹野一朗,大森 整: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(長崎大学文教キャンパス),2007 年 9 月 18 日

44.鷹野一朗,大谷紘之,小川慶嗣,金子 睦,矢ケ﨑隆義,木村雄二,笹瀬雅人:イオンビーム照射した生分解性樹脂の表面機能評価,表面技術協会第 116 回講演大会(長崎大学文教キャンパス),2007 年 9 月 19 日

45.原田紘平,鷹野一朗:イオンビームアシスト法により作製した炭素薄膜における窒素照射電流密度依存性,表面技術協会第 116 回講演大会(長崎大学文教キャンパス),2007 年 9 月 19 日

46.濱口純一,鷹野一朗,佐藤光史:イオン注入法によって改質されたTiO_2薄膜の光機能特性の高効率化,表面技術協会第 116 回講演大会(長崎大学文教キャンパス),2007 年 9 月 19 日

47.鶴巻嵩士,梶山泰弘,濱口純一,鷹野一朗:窒素添加酸化チタン薄膜の光機能特性に対する窒素流量依存性,表面技術協会第 116 回講演大会(長崎大学文教キャンパス),2007 年 9 月 19 日

48.Haider Ali shukur, Junichi Hamaguchi, Ichiro Takano:Electrical evaluation of TiO_2 thin films prepared by magnetron sputtering,表面技術協会第 116 回講演大会(長崎大学文教キャンパス),2007 年 9 月 19 日

49.鷹野一朗,足立真宏,原田紘平,中路裕秋,赤池 健:イオンビームアシスト法により作製されたダイヤモンド状炭素膜の機械的特性,継電器・コンタクトテクノロジ研究会(機械振興会館),2007 年 9 月 28 日

50.永井裕己,望月千尋,鷹野一朗,佐藤 光史:紫外域の光触媒活性も高い可視光応答チタニア光触媒薄膜,無機マテリアル学会第 115 回学術講演会(岩手大学工学部盛岡市産学官連携研究センター),2007 年 10 月 25 日

51.田中啓太,鷹野一朗:N 添加 TiO_2 薄膜の光機能特性,平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会(千葉工業大学),2008 年 8 月 21 日

52.佐々木道子,鷹野一朗,大森整:PTFE 表面形態に及ぼす低エネルギーイオン照射条件の影響,第 118 回表面技術協会講演大会,2008 年 9 月 1 日

53.ハイデル アリ,鷹野一朗,永井裕己,佐藤光史:反応性スパッタリング法より作製された窒素添加酸化チタン薄膜の光伝導特性,第 118 回表面技術協会講演大会, 2008 年 9 月 1 日

54.田中啓太,鷹野一朗:反応性スパッタリング法による N 添加 TiO_2 薄膜の半導体特性,第 118 回表面技術協会講演大会, 2008 年 9 月 1 日

55.原田紘平,鷹野一朗:N_2^+イオンビーム照射によりステンレス基板上に形成されたDLC薄膜の界面制御,第118回表面技術協会講演大会, 2008年9月2日
56.田中啓太,ハイデル アリ,鷹野一朗:反応性スパッタリング法により作製した TiO_2 薄膜の積層化による光機能特性への影響,表面技術協会主催 SURTECH2008(幕張メッセ), 2008年9月7日
57.原田紘平,鷹野一朗:N_2^+イオンビーム照射により界面制御された DLC 薄膜の機械的特性,トライボロジー会議 2008 秋, 2008年9月16日
58.永井裕己,長谷川萌,原広樹,望月千尋,鷹野一朗,佐藤光史:酸素欠陥をもつチタニア薄膜の形成と光反応性,日本セラミックス協会,第21回秋季シンポジウム, 2008年9月17日
59.田中啓太,ハイデル アリ,鷹野一朗:反応性スパッタリング法を用いて作製した TiO_2 積層薄膜の光機能特性,第49回真空に関する連合講演会(大阪大学),2008年10月29日
60.原田紘平,鷹野一朗,佐々木道子,イオンビームアシスト法により基板界面にTi添加したDLC薄膜の機械的特性,第49回真空に関する連合講演会(大阪大学), 2008年10月29日
61.原知之,鷹野一朗:希ガスイオンビームアシスト法により $C_{12}H_{26}$ 中で作製した炭素薄膜の特性,八王子産学公連携機構第8回研究成果発表講演会,2008年12月6日
62.成田真一,鷹野一朗:$C_{10}H_8$ 雰囲気中におけるイオン照射により作製した炭素薄膜の機械的特性,八王子産学公連携機構第8回研究成果発表講演会,2008年12月6日
63.蔦川友佑,佐々木道子,田中啓太,鷹野一朗:窒素イオン照射された PTFE 表面の撥水性評価,第 119 回表面技術協会講演大会,2009年3月16日
64.原知之,鷹野一朗,原田紘平:希ガスイオンビームアシスト法により $C_{12}H_{26}$ 雰囲気中で作製した DLC 薄膜の特性,第119回表面技術協会講演大会,2009年3月16日
65.成田真一,原田紘平,鷹野一朗:ナフタレン雰囲気中のイオン照射により作製した DLC 薄膜の特性,第119回表面技術協会講演大会,2009年3月16日
66.アリハイデル,永井裕己,佐藤光史,鷹野一朗:反応性スパッタリング法により作製された TiO_2 の膜厚と光電導性の関係,平成21年電気学会全国大会(北海道大学),2009年3月18日
67.田中啓太,曽我孝行,西山健一,鷹野一朗:反応性スパッタリング法による TiO_2 薄膜の光機能特性に対する結晶構造の影響,平成21年電気学会全国大会(北海道大学),2009年3月18日
68.田中啓太,鷹野一朗:イオン注入法による TiO_2 薄膜光機能特性の改善,平成21年電気学会基礎,材料,共通部門大会(静岡大学工学部),2009年9月10日
69.田中啓太,鷹野一朗:TiO_2 薄膜の光機能特性に対する窒素イオン注入効果,第120回講演大会表面技術協会(幕張メッセ),2009年9月17日
70.蔦川友佑,佐々木道子,田中啓太,鷹野一朗:イオンビーム照射によるPTFE表面撥水性評価,第120回講演大会表面技術協会(幕張メッセ),2009年9月17日
71.ハイデル,アリ,佐藤光史,鷹野一朗:反応性スパッタリング法用いて作製したW添加 TiO_2 薄膜の光機能特性第120回講演大会表面技術協会(幕張メッセ),2009年9月17日
72.サルマド イブラヒム,ハイデル アリ,佐藤光史,鷹野一朗:Characteristics of tungsten oxide film prepared by reactive magnetron sputtering,第120回講演大会表面技術協会(幕張メッセ),2009年9月17日
73.原知之,鷹野一朗:ドデカン雰囲気中のイオンビームアシスト法により作製された Si-DLC 薄膜の特性,第120回講演大会表面技術協会(幕張メッセ),2009年9月18日
74.成田真一,鷹野一朗:ナフタレン雰囲気中のイオン照射により作製された Ti 添加 DLC 薄膜の特性,第120回講演大会表面技術協会(幕張メッセ),2009年9月18日
75.佐々木道子,大森 整,鷹野一朗:低エネルギーイオンビームを用いたPTFE表面改質,第120回講演大会表面技術協会(幕張メッセ),2009年9月17日
76.原知之,鷹野一朗:イオンビームアシスト法によるトルエン雰囲気中での Si-DLC 薄膜の作製と機械的

特性,第 50 回真空に関する連合講演会(学習院大学),2009 年 11 月 4 日

77.成田真一,鷹野一朗:ナフタレン雰囲気中のイオンアシストにより作製した DLC 薄膜への Ti 添加効果,第 50 回真空に関する連合講演会(学習院大学),2009 年 11 月 4 日

78.蔦川友佑,佐々木道子,鷹野一朗:種々のイオン照射による PTFE 表面形態の撥水性への影響,第 50 回真空に関する連合講演会(学習院大学),2009 年 11 月 5 日

79.佐々木道子,大森 整,鷹野一朗:低エネルギーイオンビーム照射による PTFE 表面の撥水特性変化,第 50 回真空に関する連合講演会(学習院大学),2009 年 11 月 4 日

80.サルマド イブラヒム,鷹野一朗:反応性スパッタリング法により作製された酸化タングステン薄膜の結晶構造と光学的特性の関係,第 50 回真空に関する連合講演会(学習院大学),2009 年 11 月 5 日

81.田中啓太,鷹野一朗:アナターゼ型 TiO_2 薄膜への窒素イオン注入が及ぼす光機能特性への影響,第 50 回真空に関する連合講演会(学習院大学),2009 年 11 月 5 日

82.シュクル ハイデル アリ,佐藤光史,鷹野一朗:反応性スパッタリング法による TiO_2 薄膜への W 添加の影響,第 51 回真空に関する連合講演会(学習院大学),2009 年 11 月 5 日

83.荒原茂幸, 三浦一樹, 田中啓太, 鷹野一朗:酸化チタン薄膜の酸素流量依存性と鉄添加効果,第 1 回大学コンソーシアム八王子発表会(八王子市学園都市センター),2009 年 12 月 5 日

84.黒須雅浩, 原知之, 成田真一, 鷹野一朗:イオンビームアシスト法による種々の炭素源で作製した DLC 薄膜の特性,第 1 回大学コンソーシアム八王子発表会(八王子市学園都市センター),2009 年 12 月 5 日

85.松浦美紀, 佐々木道子, 鷹野一朗:種々のイオンビーム照射による PTFE テープの表面改質,第 1 回大学コンソーシアム八王子発表会(八王子市学園都市センター),2009 年 12 月 5 日

86.井上涼太, 原田紘平, 鷹野一朗:N_2^+イオンビーム照射によるトルエン雰囲気中で作成した DLC 薄膜の特性,第 1 回大学コンソーシアム八王子発表会(八王子市学園都市センター),2009 年 12 月 5 日

87.永井裕己,青山宗平,望月千尋,原 広樹,鷹野一朗,本田 徹,佐藤光史: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,日本化学会第 90 春季年会(近畿大学本部キャンパス),2010 年 3 月 29 日

88.鈴木達也,永井裕己,望月千尋,原広樹,鷹野一朗,佐藤光史:湿式法による p 型酸化銅(I)薄膜の形成,日本化学会第 90 春季年会(近畿大学本部キャンパス),2010 年 3 月 29 日

89.イブラヒム サルマド,佐藤光史,田中啓太,鷹野一朗:反応性スパッタリング法により作製されたチタン添加酸化タングステン薄膜の光学特性,第 121 回講演大会表面技術協会(成蹊大学),2010 年 3 月 15 日

90.シュクル ハイデル アリ,鷹野一朗:反応性スパッタリング法用いて作製した TiO_2/W-TiO_2/TiO_2 薄膜の光機能特性,第 121 回講演大会表面技術協会(成蹊大学),2010 年 3 月 15 日

91.荒原茂幸,三浦一樹,田中啓太,鷹野一朗:反応性スパッタリング法により作製した Fe 担持 TiO_2 薄膜の光機能特性,第 121 回講演大会表面技術協会(成蹊大学),2010 年 3 月 15 日

92.松浦美紀,佐々木道子,鷹野一朗:イオン照射された PTFE 表面改質における照射量依存性,第 121 回講演大会表面技術協会(成蹊大学),2010 年 3 月 15 日

93.原 知之,鷹野一朗:イオンビームアシスト法により作製された Si-DLC 薄膜の加速電圧依存性,第 121 回講演大会表面技術協会(成蹊大学),2010 年 3 月 15 日

94.成田真一,鷹野一朗:イオンビームアシスト法による Ti 添加 DLC 薄膜の作製,第 121 回講演大会表面技術協会(成蹊大学),2010 年 3 月 15 日

95. 黒須雅浩,原 知之,成田真一,鷹野一朗:イオンアシスト法により種々の炭素源で作製した DLC 薄膜の機械的特性,第 121 回講演大会表面技術協会(成蹊大学),2010 年 3 月 15 日

重点課題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」

＜雑誌論文－査読付＞

1. S. Ono and H. Asoh
   Natural Lithography of Silicon Substrate Using Self-ordered Anodic Alumina and Nanospheres
   in State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XLII -and- Processes at the Compound-Semiconductor/Solution Interface/2005, P. C. Chang, K. Shiojima, R. E. Kopf, X. Chen, D. Noel Buckley, A. Etcheberry, and B. Marsan, Editors, PV 2005-04, p. 177-187 The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2005).
2. A. Oide, H. Asoh and S. Ono
   Natural Lithography of Si Surfaces Using Localized Anodization and Subsequent Chemical Etching
   Electrochem. Solid-State Lett, **8,** G172-G175 (2005).
3. H. Asoh, K. Sasaki and S. Ono
   Electrochemical Etching of Silicon through Anodic Porous Alumina
   Electrochemistry Communications, **7**, 953-956 (2005).
4. S. Ono, C. Wada and H. Asoh
   Structure and Property of Anodic Barrier Films Formed on Aluminum in Low Voltage Range
   Electrochimica Acta, **50**, 5103-5110 (2005).
5. H. Asoh and S. Ono
   Design of Two-Dimensional/Three-Dimensional Composite Porous Alumina by Colloidal crystal Templating and Subsequent Anodization
   Applied Physics Letters, **87**, 103102/1-103102/3 (2005).
6. S. Ono, M. Saito and H. Asoh
   Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Formed in Organic Acid Electrolytes
   Electrochimica Acta, **51**, 827-833 (2005).
7. H. Asoh, A. Oide and S. Ono
   Fabrication of Self-Ordered Nanohole Arrays on Si by Localized Anodization and Subsequent Chemical Etching
   Applied Surface Science, **252**, 1668-1673(2005).
8. S. Ono, N. Kato, M. Saito and H. Asoh
   Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Induced by High Electric Field Strength
   in Pits and Pores III: Formation, Properties, and Significance for Advanced Materials/2004, P. Schmuki, D. J. Lockwood, Y. H. Ogata, M. Seo, H. S. Isaacs, Editors, PV 2004-19, p. 34-42 The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2006).
9. H. Asoh and S. Ono
   Fabrication of Inverse Opal Structure of Silica by Si Anodization
   in Pits and Pores III: Formation, Properties, and Significance for Advanced Materials/2004, P. Schmuki, D. J. Lockwood, Y. H. Ogata, M. Seo, H. S. Isaacs, Editors, PV 2004-19, p. 117-122 The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2006).
10. S. Ono, T. Nagasaka, H. Shimazaki and H. Asoh
    Fabrication of Porous Niobia by Anodizing of Niobium
    in Pits and Pores III: Formation, Properties, and Significance for Advanced Materials/2004, P. Schmuki, D. J. Lockwood, Y. H. Ogata, M. Seo, H. S. Isaacs, Editors, PV 2004-19, p. 123-133 The

Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2006).

11. 生出章彦，阿相英孝，小野幸子
局所アノード酸化と化学エッチングによるシリコンナノ規則構造の作製
Electrochemistry, **74**, 379-384 (2006).

12. S. Ono, A. Oide and H. Asoh
Application of Self-Organized Anodic Alumina and Colloidal Crystals to Nanofabrication
ATB Metallurgie, **45**, 120-125 (2006).

13. S. Ono, K. Nakamura and H. Asoh
DC Etching of Aluminum Foils Using Self-Organized Materials as a Direct Mask
ATB Metallurgie, **45**, 480-483 (2006).

14. S. Ono, A. Oide and H. Asoh
Nanofabrication of Silicon Substrate Utilizing Self-Organized Anodic Porous Alumina
The16th IKETANI Conference 2006, Corrosion, Proceedings of the16th IKETANI Conference, Electrochemistry and Thermodynamics on Materials Proceeding for Sustainable Production: Masuko Symposium, **2006**, 201-208 (2006).

15. K. Nakamura, H. Asoh and S. Ono
Etching Behavior of Aluminum Capacitor Foils through Anodic Porous Alumina
The16th IKETANI Conference 2006, Corrosion, Proceedings of the16th IKETANI Conference, Electrochemistry and Thermodynamics on Materials Proceeding for Sustainable Production: Masuko Symposium, **2006**, 981-984 (2006).

16. H. Asoh, A. Oide and S. Ono
Formation of Microstructured Silicon Surfaces by Electrochemical Etching Using Colloidal Crystal as Mask
Electrochemistry Communications, **8**, 1817-1820 (2006).

17. S. Ono, A. Oide and H. Asoh
Nanopatterning of Silicon with Use of Self-Organized Porous Alumina and Colloidal Crystals as Mask
Electrochimica Acta, **52**, 2898-2904 (2007).

18. H. Asoh, F. Arai and S. Ono
Site-Selective Chemical Etching of Silicon Using Patterned Silver Catalyst
Electrochemistry Communications, **9**, 535-539 (2007).

19. H. Asoh, F. Arai and S. Ono
Micro Patterning of Silicon by Chemical Etching Using Patterned Noble Metals as Catalyst
ECS Transactions, **6**, 431-437 (2007).

20. H. Asoh, K. Nakamura and S. Ono
Control of Pit Initiation Sites on Aluminum Foil Using Colloidal Crystals as Mask
Electrochimica Acta, **53**, 83-86 (2007).

21. 奥平浩平，阿相英孝，小野幸子
結晶性アノード酸化アルミナ皮膜の誘電特性に対する電解液種の影響
Electrochemistry, **75**, 873-878 (2007).

22. H. Asoh, S. Sakamoto and S. Ono
Metal Patterning on Silicon Surface by Site-Selective Electroless Deposition through Colloidal Crystal Templating
J. Colloid and Interface Science, **316,** 547-552 (2007).

23. 新井房雄，阿相英孝，小野幸子
無電解めっきによる貴金属微粒子触媒層の付与と湿式エッチングによるシリコンのマイクロパターニング
Electrochemistry, **76**, 187-190 (2008).
24. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Site-Selective Chemical Etching of GaAs through a Combination of Self-Organized Spheres and Silver Particles as Etching Catalyst
Electrochemistry Communications, **10,** 757-760 (2008).
25. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Site-Selective Metal Patterning/Metal-Assisted Chemical Etching on GaAs Substrate through Colloidal Crystal Templating
ECS Transactions, **13**, 83-92 (2008).
26. S. Ono, Y. Kobayashi and H. Asoh
Self-Organized and High Aspect Ratio Nanoporous Zinc Oxide Prepared by Anodization
ECS Transactions, **13**, 183-189 (2008).
27. H. Asoh, F. Arai, K. Uchibori and S. Ono
Pt-Pd-Embedded Silicon Microwell Arrays
Appl. Phys. Express, **1**, 067003/1-067003/3 (2008).
28. S. Ono, A. Kiyotake and H. Asoh
Effect of Nanostructured Surfaces of Light Metals on Hydroxyapatite Coating
ECS Transactions, **11**, 1-8 (2008).
29. 朝比奈建史，石原秀憲，阿相英孝，小野幸子
アルミニウムアノード酸化ポーラス皮膜の孔発生過程に及ぼす素地結晶方位および表面トポグラフィの影響
軽金属 (J. Jpn. Inst. Light Metals), **58**, 375-380 (2008).
30. S. Sakamoto, L. Philippe, M. Bechelany, J. Michler, H. Asoh and S. Ono
Ordered Hexagonal Array of Au Nanodots on Si Substrate Based on Colloidal Crystal Templating
Nanotechnology, **19**, 405304/1-405304/6 (2008).
31. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
GaAs Microarrays by Noble-Metal Assisted Chemical Etching
ECS Transactions, **16**, 253-258 (2008).
32. S. Ono, Y. Kobayashi, R. Kobayashi and H. Asoh
Fabrication of Self-Organized Nanoporous Oxide Semiconductors by Anodization
ECS Transactions, **16**, 353-358 (2008).
33. 小野幸子，児玉アニタ，阿相英孝
球状チタン焼結体で構成された多孔体電極への水酸アパタイトの電着挙動
軽金属 (J. Jpn. Inst. Light Metals), **58**, 593-598 (2008).
34. 阿相英孝，川目達也，柴田稚子，小野幸子
アルカリ処理を施したチタン基板への水酸アパタイトの電解析出
無機マテリアル学会会誌 (J. Soc. Inorg. Mater. Japan), **16**, 28-36 (2009).
35. 西村和子，板谷浩丘，長原和宏，高橋英明，阿相英孝，小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に対する有機酸電解液へのアンモニア添加の効果
表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), **60**, 195-201 (2009).

36. 小林勇太，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化により作製したポーラス酸化亜鉛の構造と光触媒特性
表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), **60**, 202-207 (2009).

37. S. Ono, F. Arai and H. Asoh
Micro-Patterning of Semiconductors by Metal-Assisted Chemical Etching through Self-Assembled Colloidal Spheres
ECS Transactions, **19**, 393-402 (2009).

38. A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono and P. Schmuki
Bio Activation of Titanium Surfaces Using Coatings of TiO_2 Nanotubes Rapidly Pre-Loaded with Synthetic Hydroxyapatite
Acta Biomaterialia, **5**, 2322-2330 (2009).

39. S. Ono, K. Kuramochi and H. Asoh
Effects of Electrolyte pH and Temperature on Dielectric Properties of Anodic Oxide Films Formed on Niobium
Corrosion Science, **51**, 1513-1518 (2009).

40. H. Asoh, K. Uchibori and S. Ono
Structural Features of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum Substrate Coated with Self-Assembled Microspheres
Corrosion Science, **51**, 1496-1500 (2009).

41. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Site-Selective Metal Patterning/Metal-Assisted Chemical Etching on GaAs Substrate through Colloidal Crystal Templating
J. Electrochemical Society, **156**, H777-H781 (2009).

42. H. Asoh, F. Arai and S. Ono
Effect of Noble Metal Catalyst Species on the Morphology of Macroporous Silicon Formed by Metal-Assisted Chemical Etching
Electrochimica Acta, **54**, 5142-5148 (2009).

43. S. Ono, K. Uchibori and H. Asoh
Control of Nano/Microstructure and Pit Initiation Sites on Aluminium Surface by Use of Self-Assembled Spheres
Surface and Interface Analysis, **42**, 264-268 (2010)

44. S. Bauer, J. Brunner, H. Jha, Y. Yasukawa, H. Asoh, S. Ono, H. Bohm, J. P. Spatz and P. Schmuki
Ordered Nanopore Boring in Silicon: Metal Assisted Etching Using a Self-Aligned Block Copolymer Au Nanoparticle Template and Gravity Accelerated Etching
Electrochemistry Communications, **12**, 565-569 (2010).

45. T. Yokoyama, H. Asoh and S. Ono
Site-Selective Anodic Etching of InP Substrate Using Self-Organized Spheres as Mask
Physica status solidi (a) (in press).

46. H. Asoh, T. Yokoyama and S. Ono
Formation of Periodic Microbump Arrays by Metal-Assisted Photodissolution of InP
Japanese Journal of Applied Physics (in press).

＜雑誌論文－査読無＞

1. 小野幸子，阿相英孝，長本英俊，増子曻

耐環境付与を目的とするマグネシウム合金表面酸化皮膜の構造制御因子の解明－最終年度報告－　工学院大学総合研究所年報, 第 12 号 2004 年度 p.29-42 (2005).

2. S. Ono
Preparation of Highly Ordered Nano-Porous Materials and Their Application
The 2nd Kyoto-Erlangen Symposium on Advanced Energy and Materials, Proceedings of the 2nd Kyoto-Erlangen Symposium, **2006**, 198-205 (2006).

3. 小野幸子
アノード酸化におけるバルブメタルの絶縁破壊挙動と酸化皮膜の構造（解説）
表面技術 (J. Surf. Finish. Soc. Jpn.), **58** , 342-346 (2007).

4. 小野幸子, 阿相英孝
マグネシウム表面のナノ構造制御と高機能化（解説）
機能材料, **27**, 13-20 (2007).

5. 阿相英孝, 小野幸子
スパッタアルミニウムのアノード酸化を利用したシリコンナノ構造体の作製（解説）
機能材料, **27**, 30-36 (2007).

6. 小野幸子, 阿相英孝
タンタル代替ニオブコンデンサ誘電体皮膜の成長挙動と特性（解説）
工業材料, **55**, 62-65 (2007).

7. 小野幸子
アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と成長機構および真空中でのガス放出特性（解説）
真空 (J. Vac. Soc. Jpn), **52**, 637-644 (2009).

8. 小野幸子, 阿相英孝
チタン多孔体へのアパタイト電着と生体活性化（解説）
チタン（印刷中）

9. 小野幸子
金属・半導体に生成するアノード酸化皮膜の微細構造制御と機能化（解説）
材料の科学と工学（印刷中）

＜口頭発表－国際学会＞

1. S. Ono and H. Asoh
Natural Lithography of Si Substrate Using Self-Ordered Anodic Alumina and Nanospheres (Invited lecture)
207th Meeting of Electrochemical Society, (Quebec City, Canada, 5/15-20, 2005) CD-ROM, Abstracts No.741

2. A. Suzuki, H. Asoh and S. Ono
Porous Structure of Anodic Oxide Films Grown on Magnesium
56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Busan, Korea, 9/25-30, 2005) Abstracts p.740

3. H. Asoh and S. Ono
Fabrication of Inverse Opal Structure by Combination of Anodization and Template Method
56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Busan, Korea, 9/25-30, 2005) Abstracts p.844

4. T. Asahina, H. Asoh and S. Ono

Effect of Surface Morphology of Aluminum on Pore Nucleation and Growth of Anodic Alumina Films
56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Busan, Korea, 9/25-30, 2005) Abstracts p.848

5. S. Ono and H. Asoh
Fabrication of Nano-Structured Si Surfaces by Chemical Etching and Copper Deposition
International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials (EPTM2005)
(Kyoto, Japan, 10/3-5, 2005) Abstracts p.135

6. H. Asoh, A. Oide and S. Ono
Nanopatterning of Si Substrate Using Colloidal Crystal as a Mask for Electrochemical Etching
International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials (EPTM2005)
(Kyoto, Japan, 10/3-5, 2005) Abstracts p.136

7. H. Asoh, K. Nakamura and S. Ono
Control of Pits Initiation Sites on Aluminum Foil Using Colloidal Crystal
International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials (EPTM2005)
(Kyoto, Japan, 10/3-5, 2005) Abstracts p.137

8. S. Ono and H. Asoh
Nanopatterning of Si Substrate Using Self-organized Materials (Invited lecture)
4th ISE Spring Meeting 2006
(Singapore, Singapore, 4/17-20, 2006) Abstracts p.93

9. S. Ono, A. Oide and H. Asoh
Application of Self-organized Anodic Alumina and Colloidal Crystals to Nanofabrication
4th International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology (ASST 2006)
(Beaune, France, 5/14-18, 2006) Abstracts p.21

10. S. Ono and H. Asoh
Morphology of Porous / Barrier Anodic Oxide Films Grown in Tunnel Pits of Etched Aluminium Foils
4th International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology (ASST 2006)
(Beaune, France, 5/14-18, 2006) Abstracts p.103

11. K. Okudaira, H. Asoh and S. Ono
Evaluation of Crystalline Anodic Alumina as a Dielectric Film for Electrolytic Capacitors
4th International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology (ASST 2006)
(Beaune, France, 5/14-18, 2006) Abstracts p.104

12. K. Nakamura, H. Asoh and S. Ono
DC Etching of Aluminium Foils Using Self-Organized Materials as a Direct Mask
4th International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology (ASST 2006)
(Beaune, France, 5/14-18, 2006) Abstracts p.108

13. S. Sakamoto, H. Asoh and S. Ono
Selective Metal Deposition on Silicon Substrate Using Two-Dimensional Crystalline Arrays of Colloidal Spheres as Mask
Sixth International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2006)
(Bonn, Germany, 8/22-25, 2006) Abstracts p.34

14. H. Asoh and S. Ono
Colloidal Lithography Using Localized Anodization
Sixth International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2006)

(Bonn, Germany, 8/22-25, 2006) Abstracts p.36

15. F. Arai, H. Asoh and S. Ono
Micro-Patterning of Silicon Surfaces by Chemical Etching Using Silver Particles as Catalyst
Sixth International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2006)
(Bonn, Germany, 8/22-25, 2006) Abstracts p.40

16. S. Ono, T. Nagasaka and H. Asoh
Fabrication of Ultra Thick Porous Oxide Films on Niobium by Anodization
57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Edinburgh, U.K., 8/27-9/1, 2006) Abstracts p. S9-O-18

17. S. Ono, M. Hasebe, S. Inayoshi and H. Asoh
Control of Gas Emission in Vacuum from the Surface of Anodized Aluminum Alloys
57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Edinburgh, U.K., 8/27-9/1, 2006) Abstracts p. S9-P-49

18. S. Ono
Preparation of Highly Ordered Nano-Porous Materials and Their Application (Invited lecture)
The 2nd Kyoto-Erlangen Symposium on Advanced Energy and Materials
(Uji, Japan, 10/3-5, 2006) Abstracts p.198

19. K. Uchibori, H. Asoh and S. Ono
Selective Chemical Etching of Si Substrate using Colloidal Crystal as Mask
210th Meeting of the Electrochemical Society
(Cancun, Mexico, 10/29-11/3, 2006) CD-ROM, Abstracts No.62

20. H. Itaya, H. Asoh and S. Ono
Effect of Electrolyte pH and Anions on Dielectric Property of Anodic Oxide Films Formed on Niobium
210th Meeting of the Electrochemical Society
(Cancun, Mexico, 10/29-11/3, 2006) CD-ROM, Abstracts No.63

21. S. Ono, A. Suzuki and H. Asoh
Microstructure and Corrosion Resistance of Anodic Films Formed on Magnesium
210th Meeting of the Electrochemical Society
(Cancun, Mexico, 10/29-11/3, 2006) CD-ROM, Abstracts No.903

22. S. Ono, A. Oide and H. Asoh
Nanofabrication of Silicon Substrate Utilizing Self-organized Anodic Porous Alumina
16th IKETANI Conference 2006
(Tokyo, Japan, 11/12-15, 2006) Abstracts No.201

23. K. Nakamura, H. Asoh and S. Ono
Etching Behavior of Aluminum Capacitor Foils through Anodic Porous Alumina
16th IKETANI Conference 2006
(Tokyo, Japan, 11/12-15, 2006) Abstracts No.981

24. S. Ono, F. Arai and H. Asoh
Micro Patterning of Silicon by Chemical Etching Using Patterned Noble Metal as Catalyst
211th Meeting of the Electrochemical Society
(Chicago, USA, 5/7-11, 2007) CD-ROM, Abstracts No.621

25. S. Sakamoto, H. Asoh and S. Ono

Fabrication of Ordered Metal Patterns by Site-Selective Electroless Deposition Using Colloidal Crystals as Mask
212th Meeting of the Electrochemical Society
(Washington DC, USA, 10/7-12, 2007) CD-ROM, Abstracts No.56

26. K. Nishimura, K. Nagahara, H. Takahashi, H. Asoh and S. Ono
Evaluation of Dielectric Properties of Anodic Oxide Films Formed on Niobium
212th Meeting of the Electrochemical Society
(Washington DC, USA, 10/7-12, 2007) CD-ROM, Abstracts No.57

27. A. Kodama, T. Kawame, H. Asoh and S. Ono
Electrodeposition of Hydroxyapatite on Morphologically Controlled Surface of Titanium
212th Meeting of the Electrochemical Society
(Washington DC, USA, 10/7-12, 2007) CD-ROM, Abstracts No.58

28. S. Ono and H. Asoh
Effect of Nanostructured Surfaces of Light Metals on Hydroxyapatite Coating
212th Meeting of the Electrochemical Society
(Washington DC, USA, 10/7-12, 2007) CD-ROM, Abstracts No.922

29. S. Ono and H. Asoh
Factors Controlling Dielectric Properties of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum (Invited lecture)
The 1st Japan-Korea Joint symposium of ARS at JEJU (Jeju, Korea, 11/1-3, 2007)

30. S. Ono, F. Arai, S. Sakamoto and H. Asoh
Patterning of Silicon by Site-Selective Etching and Metal Deposition through Colloidal Crystal Templating (Invited lecture)
International Workshop on Nanostructure & Nanoelectronics
(Sendai, Japan, 11/21-22, 2007) Abstracts p.15

31. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Site-Selective Metal Patterning/Metal-Assisted Chemical Etching on GaAs Substrate through Colloidal Crystal Templating
213th Meeting of the Electrochemical Society
(Phoenix, USA, 5/18-22, 2008) CD-ROM, Abstracts No.765

32. S. Ono, Y. Kobayashi and H. Asoh
Self-Organized and High Aspect Ratio Nanoporous ZnO Prepared by Anodization
213th Meeting of the Electrochemical Society
(Phoenix, USA, 5/18-22, 2008) CD-ROM, Abstracts No.800

33. S. Ono
Micro/Nano Patterning of Silicon Using Self-Organized Anodic Alumina and Nanospheres (Invited lecture)
May Meeting of the San Francisco Section of the Electrochemical Society
(Fremont, USA, 5/22, 2008)

34. S. Ono, Y. Kobayashi, R. Kobayashi and H. Asoh
Ultra-Thick Porous Oxide Semiconductors Prepared by Anodization of Metal Plates (Invited lecture)
17th WORLD INTERFINISH CONGRESS & EXPOSITION (INTERFINISH 2008)
(Busan, Korea, 6/16-19, 2008) Abstracts p.76

35. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Microfabrication of n-GaAs Substrate -a Combination of Self Organized Spheres, Metal Catalyst and Chemical Ething-
17th WORLD INTERFINISH CONGRESS & EXPOSITION (INTERFINISH 2008)
Busan, Korea, 6/16-19, 2008) Abstracts p.181
36. K. Nishimura, K. Nagahara, H. Takahashi, H. Asoh and S. Ono
Impedance Analysis of Anodic Oxide Films Formed on Niobium in Ammonium Alkaline Electrolyte
17th WORLD INTERFINISH CONGRESS & EXPOSITION (INTERFINISH 2008)
Busan, Korea, 6/16-19, 2008) Abstracts p.194
37. Kodama, H. Asoh and S. Ono
Effect of Surface Pre-Treatments of Titanium on Hydroxyapatite Coating by Electrodeposition
17th WORLD INTERFINISH CONGRESS & EXPOSITION (INTERFINISH 2008)
(Busan, Korea, 6/16-19, 2008) Abstracts p.528
38. S. Ono
Effect of Nitrogen Doping on Dielectric Property of Anodic Films Formed on Valve Metals (Invited lecture)
International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2008)
(Hokkaido, Japan, 7/23-25, 2008) Abstracts p.13
39. K. Hashimoto, H. Asoh and S. Ono
Effect of Boron Incorporation on Dielectric Properties of Crystalline Anodic Oxide Films Formed on Aluminum
International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2008)
Hokkaido, Japan, 7/23-25, 2008) Abstracts p.34
40. K. Nishimura, K. Nagahara, H. Takahashi, H. Asoh and S. Ono
Dielectric Properties of Anodic Oxide Films Formed on Niobium in Ammonium Alkaline Electrolytes
International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2008)
(Hokkaido, Japan, 7/23-25, 2008) Abstracts p.36
41. M. Hori, H. Asoh and S. Ono
Unlimited Growth of Crystalline Anodic Oxide Films on Niobium
International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2008)
(Hokkaido, Japan, 7/23-25, 2008) Abstracts p.38
42. H. Asoh, K. Uchibori, M. Nakamura and S. Ono
Fabrication of Microporous Alumina with Large Pore Interval more than 1 □m
International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2008)
(Hokkaido, Japan, 7/23-25, 2008) Abstracts p.39
43. Y. Kobayashi, H. Asoh and S. Ono
Evaluation of Photocatalytic Activity of Nanoporous ZnO Films Prepared by Anodization
International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2008)
(Hokkaido, Japan, 7/23-25, 2008) Abstracts p.56
44. S. Ono and H. Asoh
Patterning of Silicon by Metal-Assisted Chemical Etching/Electrodeposition Through Self-Organized Micro-Spheres (Keynote)
59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

(Seville, Spain, 9/7-12, 2008)

45. K. Nishimura, H. Asoh and S. Ono
Nitrogen Doping into Anodic Oxide Films Formed on Niobium in Ammonium Alkaline Electrolytes
214th Meeting of the Electrochemical Society
(Honolulu, USA, 10/12-17, 2008) CD-ROM, Abstracts No.5

46. T. Kameyama, H. Asoh and S. Ono
Micropatterning of ZnO Nanorods on Si Substrate Using Colloidal Crystal Templating and Chemical Deposition
214th Meeting of the Electrochemical Society
(Honolulu, USA, 10/12-17, 2008) CD-ROM, Abstracts No.32

47. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
GaAs Microarrays by Noble-Metal Assisted Chemical Etching
214th Meeting of the Electrochemical Society
(Honolulu, USA, 10/12-17, 2008) CD-ROM, Abstracts No.1811

48. S. Ono, R. Kobayashi, Y. Kobayashi and H. Asoh
Fabrication of Self-Organized Nanoporous Oxide Semiconductors by Anodization
214th Meeting of the Electrochemical Society
(Honolulu, USA, 10/12-17, 2008) CD-ROM, Abstracts No.1829

49. K. Hashimoto, H. Asoh and S. Ono
Effect of Electrolyte Species on Dielectric Properties of Crystalline Anodic Oxide Films Formed on Aluminum
7th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-7th)
(Beijing, China, 10/20-22, 2008) Abstracts p.25

50. Y. Kobayashi, H. Asoh and S. Ono
Structure and Photocatalytic Activity of Nanoporous ZnO Films Prepared by Anodization
7th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-7th)
(Beijing, China, 10/20-22, 2008) Abstracts p.31

51. S. Ono
Natural Lithography of Semiconductor Using Colloidal Crystal and Self-Organized Anodic Alumina (Invited lecture)
中国科学院 化学研究所 工学院大学学術交流協定による交換講義
(Beijing, China, 3/12, 2009)

52. S. Ono, K. Uchibori, M. Nakamura and H. Asoh
Micro/Nanostructure Control of Aluminum Surface by Use of Self-Assembled Spheres
5th International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology (ASST 2009)
(Leiden, Netherland, 5/10-14, 2009)

53. S. Ono, K. Nishimura and H. Asoh
Effect of Nitrogen Doping on Dielectric Property and Photoresponse of Anodic Oxide Films Formed on Niobium (Invited lecture)
5th KURT SCHWABE SYMPOSIUM FROM CORROSION TO SEMICONDUCTORS
(Erlangen, Germany, 5/24-28, 2009) Abstract No.70

54. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Ordered Hole Arrays on GaAs Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching

215th Meeting of the Electrochemical Society
(San Francisco, USA, 5/24-29, 2009) CD-ROM, Abstracts No.879

55. S. Ono and H. Asoh
Micro-Patterning of Semiconductors by Metal-Assisted Chemical Etching through Self-Assembled Colloidal Spheres (Invited lecture)
215th Meeting of the Electrochemical Society
(San Francisco, USA, 5/24-29, 2009) CD-ROM, Abstracts No.917

56. S. Ono
Growth of Hydroxyapatite on Morphologically Controlled Porous Materials (Invited lecture)
NIMS WEEK 2009
(Tsukuba, Japan, 7/21-24, 2009) Abstracts p.71

57. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Structuring of GaAs Hole Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching
60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Beijing, China, 8/16-21, 2009) CD-ROM, Abstracts No.Ise084846

58. T. Kameyama, H. Asoh and S. Ono
Silicon Nano Hole Arrays Prepared by Metal-Assisted Chemical Etching Using Hexagonally Arranged Au Nanoparticles
60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Beijing, China, 8/16-21, 2009) CD-ROM, Abstracts No.Ise084967

59. H. Asoh and S. Ono
Composition and Microstructure of Anodic Films Formed on Magnesium by Dielectric Breakdown
60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Beijing, China, 8/16-21, 2009) CD-ROM, Abstracts No.Ise084977

60. M. Nakamura, H. Asoh and S. Ono
Control of Structure and Stability of Porous Alumina Membrane Formed by Anodization
60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
(Beijing, China, 8/16-21, 2009) CD-ROM, Abstracts No.Ise085002

61. S. Ono, A. Kodama, H. Asoh
Hydroxyapatite Coating on Porous Electrode Composed of Sintered Titanium Spheres by Electrolysis and Soaking in SBF (Invited lecture)
THERMEC2009
(Berilin, Germany, 8/25-29, 2009)

62. A. Komatsu, H. Asoh and S. Ono
Deposition of Hydroxyapatite on TiO2 Nanotubes by Alternative Immersion Method
216th Meeting of the Electrochemical Society
(Vienna, Austria, 10/4-9, 2009) CD-ROM, Abstracts No.7

63. M. Hori, H. Asoh and S. Ono
Effect of Nitrogen Incorporation on Dielectric Properties of Anodic Oxide Films Formed on Niobium
216th Meeting of the Electrochemical Society
(Vienna, Austria, 10/4-9, 2009) CD-ROM, Abstracts No.8

64. T. Yokoyama, H. Asoh and S. Ono
Effect of UV Irradiation on Chemical Etching of InP Substrate Using Noble Metal Catalyst

216th Meeting of the Electrochemical Society
(Vienna, Austria, 10/4-9, 2009) CD-ROM, Abstracts No.17

65. S. Ono, A. Kodama and H. Asoh
Bioactivation of Porous Electrode Composed of Sintered Titanium Spheres by Hydroxyapatite Coating
216th Meeting of the Electrochemical Society
(Vienna, Austria, 10/4-9, 2009) CD-ROM, Abstracts No.1892

66. S. Ono, B. Futatsu and H. Asoh
Growth of Porous Anodic Niobia and Tantala Films Composed of Crystalline Nanoparticles
216th Meeting of the Electrochemical Society
(Vienna, Austria, 10/4-9, 2009) CD-ROM, Abstracts No.1910

67. S. Ono
Patterning of Semiconductors by Metal-Assisted Chemical Etching/Electrodeposition through Self-Organized Spheres (Invited lecture)
Seminar at Laboratory for Mechanics of Materials and Nanostructures in EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research)
(EMPA, Thun, Switzerland, 10/9, 2009)

68. S. Ono and H. Asoh
Nano/Micro-Patterning of Silicon by Site-Selective Chemical Etching through Colloidal Crystal Templating (Invited lecture)
8th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-8th)
(Tainan, Taiwan, 11/20-22, 2009) Abstracts p.13-16

69. A. Komatsu, H. Asoh and S. Ono
Biocompatibility of Anodic Porous Titania Films Coated with Hydroxyapatite by Alternative Immersion Method
8th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-8th)
(Tainan, Taiwan, 11/20-22, 2009) Abstracts p.59-61

70. M. Hori, H. Asoh and S. Ono
Effect of Nitrogen Incorporation on Dielectric Properties of Anodic Films Formed on Niobium in Various Electrolytes
8th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-8th)
(Tainan, Taiwan, 11/20-22, 2009) Abstracts p.72-74

71. S. Ono and H. Asoh
Nano/Micro-Patterning of Semiconductors through Colloidal Crystal Templating (Invited lecture)
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009)
(Tokyo, Japan, 12/8-11, 2009) Abstracts p.9-10

72. H. Asoh and S. Ono
Morphology of Anodic Alumina Films Formed on Aluminum Substrate Coated with Self-Assembled Polystyrene Spheres
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009)
(Tokyo, Japan, 12/8-11, 2009) Abstracts p.33

73. M. Nakamura, H. Asoh and S. Ono

Thermal Stability of Thick Anodic Porous Alumina Membranes
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009)
(Tokyo, Japan, 12/8-11, 2009) Abstracts p.35

M. Hori, H. Asoh and S. Ono
Dielectric Properties of N-Doped Anodic Oxide Films Formed on Niobium
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009)
(Tokyo, Japan, 12/8-11, 2009) Abstracts p.37-38

74. Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono
Fabrication of Microstructured GaAs Surfaces by Metal-Assisted Chemical Etching
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009)
(Tokyo, Japan, 12/8-11, 2009) Abstracts p.47

75. T. Yokoyama, H. Asoh and S. Ono
Metal-Assisted Chemical Etching of InP Substrate under UV Irradiation
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009)
(Tokyo, Japan, 12/8-11, 2009) Abstracts p.49-50

76. A. Komatsu, H. Asoh and S. Ono
Hydroxyapatite Coating on Anodic Porous TiO_2 Films by Alternative Immersion Method
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009)
(Tokyo, Japan, 12/8-11, 2009) Abstracts p.83-84

77. S. Ono, A. Komatsu, H. Asoh
Biocompatibility of Anodic Porous Titania Coated with Hydroxyapatite by Alternative Immersion Method (Keynote lecture)
2nd International Conference on Functional Nanocoatings
(Dresden, Germany, 3/28-31, 2010)

＜口頭発表－国内学会＞

1. 阿相英孝，北島亜也子，木村晋泰，小野幸子
アノード酸化により微粒子規則配列を転写したポーラス材料の作製
電気化学会 第72回大会 （2005/4/1-3 熊本大学，熊本）講演要旨集 p.429

2. 朝比奈建史，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナの孔発生過程における素地表面形態の影響
電気化学会 第72回大会 （2005/4/1-3 熊本大学，熊本）講演要旨集 p.430

3. 中村公二，阿相英孝，小野幸子
自己組織化構造を利用したアルミニウムのエッチピット発生位置の制御
電気化学会 第72回大会 （2005/4/1-3 熊本大学，熊本）講演要旨集 p.254

4. 阿相英孝，田中正人，小野幸子
電解コンデンサ用アルミニウムエッチド箔におけるアノード酸化皮膜の成長挙動
電気化学会 第72回大会 （2005/4/1-3 熊本大学，熊本）講演要旨集 p.254

5. 小野幸子，亀山真介，阿相英孝
ニオブ誘電体皮膜のアノード酸化過程の結晶化とその抑制
電気化学会 第72回大会 （2005/4/1-3 熊本大学，熊本）講演要旨集 p.255
6. 小野幸子，阿相英孝
Nb および Ta アノード酸化ポーラス皮膜の作製および微粒子 Ti のアノード酸化挙動（依頼講演）
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第67回例会 （2005/4/27 東京流通センター，東京）講演予稿集 p.19-22
7. 清武篤嗣，阿相英孝，小野幸子，門間英毅
アパタイト化に対するポーラスアノード酸化皮膜の膜厚と電解質アニオンの効果
無機マテリアル学会 第110回学術講演会 （2005/6/2-3 工学院大学, 東京）講演要旨集 p.32-33
8. 小野幸子
マグネシウム合金の表面処理皮膜の成長挙動と微視的構造（依頼講演）
第11回高性能 Mg 合金創成加工研究会 （2005/6/8 熊本大学，熊本）講演要旨集 p.25-33
9. 中村公二，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化皮膜をマスクとしたアルミニウムのエッチピット分散性の制御
電気化学秋季大会 （2005/9/8-9 千葉大学，千葉）講演要旨集 p.253
10. 小野幸子，木村晋泰，阿相英孝
自己組織化構造を利用した Si 上へのナノメタルパターン形成
電気化学秋季大会 （2005/9/8-9 千葉大学，千葉）講演要旨集 p.76
11. 田村修一，阿相英孝，小野幸子
ポーラスアルミナの自己規則化に及ぼすアルミニウムイオン添加の影響
表面技術協会 第 112 回講演大会 （2005/10/5-7 石川県地場産業振興センター，金沢）講演要旨集 p.206-207
12. 長坂匠，阿相英孝，小野幸子
タンタルおよびニオブのアノード酸化ポーラス皮膜の成長
表面技術協会 第 112 回講演大会 （2005/10/5-7 石川県地場産業振興センター，金沢）講演要旨集 p.214-215
13. 阿相英孝，小野幸子
コロイド結晶をマスクとしたシリコン基板の電解エッチング
表面技術協会 第 112 回講演大会 （2005/10/5-7 石川県地場産業振興センター，金沢）講演要旨集 p.276
14. 小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜における欠陥生成とその抑制（依頼講演）
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 22 回津軽コンファレンス （2005/11/1-2 海扇閣，青森）コンファレンステキスト p.17-22
15. 阿相英孝，小野幸子
微粒子を鋳型としたポーラス酸化チタンの作製
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 22 回津軽コンファレンス （2005/11/1-2 海扇閣，青森）コンファレンステキスト p.78
16. 中村公二，阿相英孝，小野幸子
アルミニウムの電解エッチングに対する酸化皮膜の影響
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 22 回津軽コンファレンス （2005/11/1-2 海扇閣，

青森）コンファレンステキスト p.79

17. 奥平浩平，阿相英孝，小野幸子
アルミニウムバリヤー型アノード酸化皮膜の電圧スイープ法による評価
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 22 回津軽コンファレンス （2005/11/1-2 海扇閣，青森）コンファレンステキスト p.80

18. 内堀航太，阿相英孝，小野幸子
異方性エッチングを用いた微粒子規則配列の Si 基板上への転写
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 22 回津軽コンファレンス （2005/11/1-2 海扇閣，青森）コンファレンステキスト p.81

19. 清武篤嗣，阿相英孝，門間英毅，小野幸子
交互浸漬法によるアノード酸化皮膜上へのアパタイト析出過程
無機マテリアル学会 第 111 回学術講演会 （2005/11/10-11 岡山大学，岡山）講演要旨集 p.72-73

20. 阿相英孝，向井啓祐，小野幸子
アノード酸化による AZ31 マグネシウム合金への耐食性付与
軽金属学会 第 109 回秋期大会 （2005/11/12-13 千葉工業大学，習志野）講演概要 p.63-64

21. 鈴木章則，阿相英孝，小野幸子
マグネシウムのアノード酸化における各種イオンの添加効果と耐食性
軽金属学会 第 109 回秋期大会 （2005/11/12-13 千葉工業大学，習志野）講演概要 p.65-66

22. 小野幸子，清武篤嗣，阿相英孝，門間英毅
マグネシウム表面における水酸アパタイト層の成長挙動
軽金属学会 第 109 回秋期大会 （2005/11/12-13 千葉工業大学，習志野）講演概要 p.67-68

23. 中村公二，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化ポーラス皮膜をマスクとしたアルミニウムの電解エッチング
軽金属学会 第 109 回秋期大会 （2005/11/12-13 千葉工業大学，習志野）講演概要 p.395-396

24. 田村修一，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナの自己規則化促進因子の検討
軽金属学会 第 109 回秋期大会 （2005/11/12-13 千葉工業大学，習志野）講演概要 p.397-398

25. 板谷浩丘，阿相英孝，小野幸子
種々の電解液で生成したニオブアノード酸化皮膜の誘電特性評価
コロージョン・ドリーム 2005 若手研究者セミナー （2005/11/22 大阪大学，大阪）講演要旨集 p.4

26. 阿相英孝，小野幸子
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
コロージョン・ドリーム 2005 若手研究者セミナー （2005/11/22 大阪大学，大阪）講演要旨集 p.6

27. 小野幸子
ニオブおよびタンタルの陽極酸化処理技術の現状と新展開（依頼講演）
表面技術協会・ライトメタル表面技術部会 第 266 回例会 （2006/02/08 東京都城南地域中小企業振興センター，東京）アルミニウム研究会誌, 2006, (2), (2006) p.8-17

28. 内堀航太，阿相英孝，小野幸子
異方性エッチングによる微粒子自己組織化構造の Si 基板への転写
表面技術協会 第 113 回講演大会 （2006/03/15-17 東洋大学，川越）講演要旨集 p.55-56

29. 清武篤嗣，阿相英孝，門間英毅，小野幸子
アノード酸化皮膜上への交互浸漬によるアパタイト成長メカニズム
表面技術協会 第113回講演大会　（2006/03/15-17 東洋大学，川越）講演要旨集 p.92-93
30. 板谷浩丘，阿相英孝，小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に与える電解質アニオンの影響
表面技術協会 第113回講演大会　（2006/03/15-17 東洋大学，川越）講演要旨集 p.100-101
31. 長坂匠，阿相英孝，小野幸子
ニオブのアノード酸化により成長するポーラス皮膜の厚膜化
表面技術協会 第113回講演大会　（2006/03/15-17 東洋大学，川越）講演要旨集 p.102-103
32. 坂本聖士，阿相英孝，小野幸子
コロイド結晶をマスクとしたSi上への位置選択的金属析出
春季第53回 応用物理学関係連合講演会　（2006/3/22-26 武蔵工業大学，東京）講演予稿集 No.2, p.830
33. 阿相英孝，坂本聖士，小野幸子
コロイド結晶をマスクとしたSi上へのハニカム状疎水性パターンの作製
春季第53回 応用物理学関係連合講演会　（2006/3/22-26 武蔵工業大学，東京）講演予稿集 No.3, p.1284
34. 内堀航太，阿相英孝，小野幸子
粒径の異なる二種類の微粒子混合分散液を用いたハニカムフィルムの作製
春季第53回 応用物理学関係連合講演会　（2006/3/22-26 武蔵工業大学，東京）講演予稿集 No.3, p.1284
35. 阿相英孝，吉嗣一貴，小野幸子
チタン多孔質電極のアノード酸化挙動
電気化学会 第73回大会　（2006/4/1-3 首都大学東京，八王子）講演要旨集 p.79
36. 小野幸子，小林良平，阿相英孝
アノード酸化によるポーラス酸化スズ皮膜の作製
電気化学会 第73回大会　（2006/4/1-3 首都大学東京，八王子）講演要旨集 p.80
37. 奥平浩平，阿相英孝，小野幸子
結晶性アノード酸化皮膜の誘電特性に対する電解質アニオンの影響
電気化学会 第73回大会　（2006/4/1-3 首都大学東京，八王子）講演要旨集 p.288
38. 新井房雄，阿相英孝，小野幸子
銀微粒子触媒を用いた湿式エッチングによるシリコンのマイクロパターニング
電気化学会 第73回大会　（2006/4/1-3 首都大学東京，八王子）講演要旨集 p.314
39. 小野幸子
マグネシウム合金の陽極酸化処理の理論と実際（依頼講演）
マグネシウム合金の加工技術研究分科会・Ⅲ 第1回分科会　（2006/04/21 東京都立工業高等専門学校，東京）
40. 小野幸子，柴田稚子，阿相英孝
各種導電性基板上への電着法によるアパタイトコーティング
無機マテリアル学会 第112回学術講演会　（2006/6/8-9 上智大学，東京）講演要旨集 p.76-77
41. 小野幸子
アノード酸化におけるAl, Mg, Nb, Ta, Tiの絶縁破壊挙動と生成する酸化膜の構造（依頼講演）
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第70回例会　（2006/7/21 慶應義塾大学，横浜）講演

予稿集 p.8-10

42. 小野幸子
陽極酸化によるマグネシウムの表面改質と皮膜制御（依頼講演）
日本材料学会 第 29 回材料講習会　（2006/7/28 品川区立総合区民会館，東京）講演予稿集 p.44-54

43. 小野幸子，阿相英孝
電着法により成長した水酸アパタイトの構造に対する下地基板の影響
電気化学秋季大会　（2006/9/14-15 同志社大学，京田辺）講演要旨集 p.270

44. 新井房雄，阿相英孝，小野幸子
自己組織化構造をマスクとした金属触媒エッチングによるシリコン微細構造の制御
電気化学秋季大会　（2006/9/14-15 同志社大学，京田辺）講演要旨集 p.290

45. 板谷浩丘，長原和宏，高橋英明，阿相英孝，小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜構造と電気化学的手法による誘電特性の評価
電気化学会 秋季大会　（2006/9/14-15 同志社大学，京田辺）講演要旨集 p.336

46. 奥平浩平，阿相英孝，小野幸子
種々の皮膜を複合化したアルミニウムアノード酸化皮膜の構造と誘電特性
電気化学秋季大会　（2006/9/14-15 同志社大学，京田辺）講演要旨集 p.336

47. 小野幸子，阿相英孝
孔径制御した多孔質基板上での水酸アパタイトの成長（依頼講演）
日本セラミックス協会 第 19 回秋季シンポジウム　（2006/9/19-21 山梨大学，甲府）講演予稿集 p.317

48. 内堀航太，阿相英孝，小野幸子
固体基板上におけるアノード酸化を利用した二次元周期構造体の作製
表面技術協会 第 114 回講演大会　（2006/10/13-14 北海道大学，札幌）講演要旨集 p.297

49. 阿相英孝，小野幸子
ハニカム状疎水性パターンを利用したナノ微粒子集積
表面技術協会 第 114 回講演大会　（2006/10/13-14 北海道大学，札幌）講演要旨集 p.320

50. 小林勇太，阿相英孝，小野幸子
スズおよび亜鉛のアノード酸化挙動
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 23 回有明コンファレンス　（2006/11/1-2 セキア，南関谷）コンファレンステキスト p.58

51. 田村修一，阿相英孝，小野幸子
ポーラスアルミナセル配列の画像処理による評価
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 23 回有明コンファレンス　（2006/11/1-2 セキア，南関谷）コンファレンステキスト p.59

52. 奥平浩平，阿相英孝，小野幸子
多段階電解で形成したアルミニウムアノード酸化複合皮膜の構造と誘電特性
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 23 回有明コンファレンス　（2006/11/1-2 セキア，南関谷）コンファレンステキスト p.60

53. 阿相英孝，小野幸子
コロイド結晶を用いた固体基板の表面修飾および微細加工
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 23 回有明コンファレンス　（2006/11/1-2 セキア，南関谷）コンファレンステキスト p.61

54. 小野幸子，阿相英孝
表面形態を制御したチタン基板における水酸アパタイトの析出挙動
無機マテリアル学会 第113回学術講演会 （2006/11/9-10 名古屋大学，名古屋）講演要旨集 p.48-49
55. 阿相英孝，稲垣峰太，小野幸子
マグネシウムアノード酸化皮膜の構造に及ぼす絶縁破壊電圧の影響
軽金属学会 第111回秋期大会 （2006/11/18-19 芝浦工業大学，東京）講演概要 p.133-134
56. 田村修一，阿相英孝，馬場則男，小野幸子
画像処理によるアノード酸化ポーラスアルミナセル配列の規則性評価
軽金属学会 第111回秋期大会 （2006/11/18-19 芝浦工業大学，東京）講演概要 p.335-336
57. 中村公二，阿相英孝，小野幸子
アルミニウムの直流電解エッチングにおけるピット発生位置の制御
軽金属学会 第111回秋期大会 （2006/11/18-19 芝浦工業大学，東京）講演概要 p.365-366
58. 小野幸子
自己組織化構造によるSi上へのナノメタルパターン形成（依頼講演）
技術情報協会『自己組織化技術によるパターニング技術』 （2006/11/29 大田区産業プラザ(Pio)，東京）テキスト p.1-42
59. 小野幸子
マグネシウムの表面現象と機能的応用（依頼講演）
日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部 第31回材質制御研究会－金属材料への表面処理技術最前線－ （2006/11/30 岡山県工業技術センター，岡山）
60. 小野幸子
バルブ金属(Al,Ta,Nb,Ti)の陽極酸化について（依頼講演）
電子情報技術産業協会 電解蓄電器研究会 新年講演会 （2007/1/11 経団連会館，東京）
61. 内堀航太，阿相英孝，小野幸子
微粒子をマスクとしたアルミニウムの局所アノード酸化
表面技術協会 第115回講演大会 （2007/3/7-9 芝浦工業大学，東京）講演要旨集 p.160
62. 小野幸子，奥平浩平，阿相英孝
マグネシウムアノード酸化皮膜の微細構造
表面技術協会 第115回講演大会 （2007/3/7-9 芝浦工業大学，東京）講演要旨集 p.181
63. 中村公二，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナを用いたアルミニウムの電解エッチングにおけるピット発生位置制御
表面技術協会 第115回講演大会 （2007/3/7-9 芝浦工業大学，東京）講演要旨集 p.187
64. 奥平浩平，阿相英孝，小野幸子
アルミニウムアノード酸化皮膜の誘電特性に対する電解液種と濃度の効果
表面技術協会 第115回講演大会 （2007/3/7-9 芝浦工業大学，東京）講演要旨集 p.189
65. 板谷浩丘，長原和宏，高橋英明，阿相英孝，小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の誘電率に及ぼす電解液種の影響
表面技術協会 第115回講演大会 （2007/3/7-9 芝浦工業大学，東京）講演要旨集 p.190
66. 阿相英孝，坂本聖士，新井房雄，小野幸子
コロイド結晶をマスクとしたナノ周期を持つメタルパターンの作製
春季第54回 応用物理学関係連合講演会 （2007/3/27-30 青山学院大学，相模原）講演予稿集

No.2, p.731

67. 阿相英孝，小林勇太，小野幸子
アノード酸化によるナノポーラス酸化亜鉛皮膜の作製
春季第 54 回 応用物理学関係連合講演会 （2007/3/27-30 青山学院大学，相模原）講演予稿集 No.2, p.1021

68. 阿相英孝，川目達也，小野幸子
アルカリ処理を施したチタン基板上での水酸アパタイトの析出挙動
電気化学会 第 74 回大会 （2007/3/29-31 東京理科大学，野田）講演要旨集 p.374

69. 新井房雄，阿相英孝，小野幸子
貴金属触媒を用いた湿式エッチングによる半導体基板表面のパターニング
電気化学会 第 74 回大会 （2007/3/29-31 東京理科大学，野田）講演要旨集 p.413

70. 安川雪子，阿相英孝，小野幸子
微粒子自己組織化構造をテンプレートとした GaAs 基板への金属析出
電気化学会 第 74 回大会 （2007/3/29-31 東京理科大学，野田）講演要旨集 p.419

71. 小野幸子
バルブ金属アノード酸化皮膜の誘電特性制御因子の解明をめざして（特別講演）
電気化学会 第 74 回大会 （2007/3/29-31 東京理科大学，野田）講演要旨集 p.441

72. 坂本聖士，阿相英孝，小野幸子
コロイド結晶をマスクとした Si 基板上への ZnO の位置選択的析出
電気化学会 第 74 回大会 （2007/3/29-31 東京理科大学，野田）講演要旨集 p.470

73. 阿相英孝，小野幸子
チタン基板上への水酸アパタイトの電解析出に対する前処理の影響
無機マテリアル学会 第 114 回学術講演会 （2007/6/7-8 日本大学，東京）講演要旨集 p.6

74. 小野幸子
マグネシウム陽極酸化皮膜のバリヤー層の最新観察と考察（依頼講演）
表面技術協会・ライトメタル表面技術部会 第 27 回表面技術協会ライトメタル・サマーセミナー （2007/7/24 工学院大学，東京）

75. **小野幸子**
マグネシウムの陽極酸化処理について（依頼講演）
日本マグネシウム協会 第 10 回表面処理分科会例会 （2007/8/31 品川区立総合区民会館，東京）

76. 小林勇太，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化により作製したポーラス酸化亜鉛の形態と構造解析
表面技術協会 第 116 回講演大会 （2007/9/18-19 長崎大学，長崎）講演要旨集 p.76-77

77. 阿相英孝，新井房雄，小野幸子
硝酸銀含有 HF 中でのシリコンのマイクロパターニング
表面技術協会 第 116 回講演大会 （2007/9/18-19 長崎大学，長崎）講演要旨集 p.78

78. 児玉アニタ，阿相英孝，小笠原忠司，大西隆，小野幸子
チタン多孔体への水酸アパタイト電着における析出分布の改善
電気化学秋季大会 （2007/9/19-20 東京工業大学，東京）講演要旨集 p.34

79. 新井房雄，阿相英孝，小野幸子
シリコンの金属触媒エッチングに及ぼす触媒層の付与形態の影響
電気化学秋季大会 （2007/9/19-20 東京工業大学，東京）講演要旨集 p.269

80. 安川雪子，阿相英孝，小野幸子
微粒子自己集積構造および金属触媒エッチングを利用した GaAs 基板のパターニング
電気化学秋季大会　（2007/9/19-20 東京工業大学，東京）講演要旨集 p.269
81. 圓山洋介，松村道雄，新井房雄，阿相英孝，小野幸子
シリカ・ポリスチレンビーズの自己配列能を利用した太陽電池用シリコンへの新規テクスチャ構造形成
電気化学秋季大会　（2007/9/19-20 東京工業大学，東京）講演要旨集 p.271
82. 小野幸子，十見有香，阿相英孝
NbO のアノード酸化による誘電体皮膜の作製と特性評価
電気化学秋季大会　（2007/9/19-20 東京工業大学，東京）講演要旨集 p.277
83. 西村和子，長原和宏，高橋英明，阿相英孝，小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に及ぼす電解液へのアンモニア添加効果
電気化学秋季大会　（2007/9/19-20 東京工業大学，東京）講演要旨集 p.278
84. 端本健，阿相英孝，小野幸子
アルミニウムアノード酸化皮膜の高容量化に対する電解液種組み合わせの効果
電気化学秋季大会　（2007/9/19-20 東京工業大学，東京）講演要旨集 p.278
85. 小松晃，阿相英孝，小野幸子
交互浸漬法による水酸アパタイトの析出形態に対する下地基板のポーラス構造の効果
無機マテリアル学会 第 115 回学術講演会
（2007/10/25-26 盛岡市産学官連携研究センター，盛岡）講演要旨集 p.34-35
86. 阿相英孝，児玉アニタ，小笠原忠司，大西隆，小野幸子
球状チタン焼結体への水酸アパタイトの析出挙動
無機マテリアル学会 第 115 回学術講演会
（2007/10/25-26 盛岡市産学官連携研究センター，盛岡）講演要旨集 p.36-37
87. 児玉アニタ，阿相英孝，小笠原忠司，大西隆，小野幸子
チタン多孔体への電着によるアパタイトコーティング
軽金属学会 第 113 回秋期大会　（2007/11/10-11 千葉大学，千葉）講演会用 p.61-62
88. 阿相英孝，小野幸子
マグネシウム上に生成するアノード酸化絶縁破壊皮膜の組成と構造
軽金属学会 第 113 回秋期大会　（2007/11/10-11 千葉大学，千葉）講演概要 p.281-282
89. **小野幸子**
バルブ金属におけるアノード酸化皮膜の成長機構と機能的応用（依頼講演）
富山県工業技術センター 第二回軽金属表面処理研究会
（2007/11/29 富山県工業技術センター，高岡）
90. 小野幸子
マグネシウム表面酸化皮膜の微細構造解析の最先端と耐食性（依頼講演）
NEDO「マグネシウム鍛造部材技術開発プロジェクト」講演会
（2008/1/16 機械振興会館，東京）
91. 小野幸子
ニオブアノード酸化皮膜の成長機構と特性評価（依頼講演）
技術情報協会『タンタル・ニオブコンデンサの材料特性と生産技術』
（2008/2/22 大田区産業プラザ(Pio)，東京）

92. 小野幸子
金属の陽極酸化皮膜とナノポーラス構造の応用（依頼講演）
新潟県工業技術総合研究所 第 3 回□機能性表面を創る□ための技術に関する講演会
（2008/2/27 燕三条ワシントンホテル，新潟）
93. 新井房雄，阿相英孝，小野幸子
自己組織化構造をマスクとした金属触媒のパターニングと湿式エッチングによるシリコンマイクロホールアレイの作製
表面技術協会 第 117 回講演大会
（2008/3/12-14 日本大学，習志野）講演要旨集 p.82-83
94. 阿相英孝，小野幸子
自己組織化マスクによるメタルパターンの制御と酸化亜鉛ナノロッドの位置選択的析出
表面技術協会 第 117 回講演大会
（2008/3/12-14 日本大学，習志野）講演要旨集 p.231
95. 小林勇太，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化により作製したポーラス酸化亜鉛触媒の水和処理による高比表面積化
表面技術協会 第 117 回講演大会
（2008/3/12-14 日本大学，習志野）講演要旨集 p.274
96. 阿相英孝，亀山輝久，小野幸子
コロイド結晶をマスクとした Si 上への酸化亜鉛ナノロッドの位置選択的析出
春季第 55 回 応用物理学関係連合講演会
（2008/3/27-30 日本大学，船橋）講演予稿集 No.1，p.552
97. 安川雪子，阿相英孝，小野幸子
微粒子自己組織化構造と化学エッチング法を用いた GaAs 基板のマイクロパターニング
春季第 55 回 応用物理学関係連合講演会
（2008/3/27-30 日本大学，船橋）講演予稿集 No.3，p.1444
98. 坂本聖士，Laetitia Philippe，Mikhael Bechelany，Johann Michler，阿相英孝，小野幸子
Metallic Patterning on Si Surface through Self-Organized Materials Used as a Mask
電気化学会 第 75 回大会 （2008/3/29-31 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.142
99. 阿相英孝，新井房雄，小野幸子
金属触媒エッチングで形成したシリコンマイクロホールの形態に及ぼす触媒種の影響
電気化学会 第 75 回大会 （2008/3/29-31 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.145
100. 小野幸子，二津文吾，阿相英孝
Ta および Nb のアノード酸化ポーラス皮膜の厚膜化挙動
電気化学会 第 75 回大会 （2008/3/29-31 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.271
101. 端本健，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化アルミナ皮膜の誘電特性に対する電解液種の影響
電気化学会 第 75 回大会 （2008/3/29-31 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.419
102. 西村和子，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化により生成した誘電体皮膜の静電容量に対する窒素混入の効果
電気化学会 第 75 回大会 （2008/3/29-31 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.446
103. 小野幸子
マグネシウム表面酸化皮膜の微細構造解析の最先端と耐食性（依頼講演）

超塑性加工ものづくり研究会 第48回勉強会　(2008/4/25 大阪府立大学，大阪)

104. 阿相英孝，佐山博信，小野幸子
マグネシウムのアノード酸化絶縁破壊挙動に及ぼす素地組成の影響
軽金属学会 第114回春期大会　(2008/5/9-11 愛媛大学，松山) 講演概要 p.175-176

105. 児玉アニタ，阿相英孝，小笠原忠司，大西隆，小野幸子
球状チタン焼結体への水酸アパタイト付与と析出分布の制御
無機マテリアル学会 第116回学術講演会　(2008/6/5-6 首都大学東京，八王子)
講演要旨集 p.46-47

106. 小野幸子，阿相英孝
自己組織化微粒子を利用したアルミニウム表面の構造制御（依頼講演）
表面技術協会・ライトメタル表面技術部会 第28回表面技術協会ライトメタル・サマーセミナー　(2008/7/15 工学院大学，東京)

107. 小林勇太，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化ポーラス酸化亜鉛皮膜の結晶性と光触媒特性
表面技術協会 第118回講演大会　(2008/9/1-2 近畿大学，東大阪) 講演要旨集 p.199

108. 亀山輝久，阿相英孝，小野幸子
コロイド結晶テンプレート法による無電解析出酸化亜鉛ナノロッドのパターニング
表面技術協会 第118回講演大会　(2008/9/1-2 近畿大学，東大阪) 講演要旨集 p.200

109. 堀真雄，阿相英孝，小野幸子
結晶性アノード酸化ポーラスニオビアの厚膜化促進因子の検討
表面技術協会 第118回講演大会
(2008/9/1-2 近畿大学，東大阪) 講演要旨集 p.201-202

110. 横山誉幸，阿相英孝，小野幸子
コロイド結晶をマスクとした湿式エッチングによるInP規則構造体の作製
表面技術協会 第118回講演大会　(2008/9/1-2 近畿大学，東大阪) 講演要旨集 p.203

111. 小野幸子
結晶性ナノ微粒子から成るニオブアノード酸化ポーラス皮膜の超厚膜成長（依頼講演）
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第25回軽井沢コンファレンス　(2008/10/30-31 エクシブ軽井沢，軽井沢) コンファレンステキスト p.52-59

112. 阿相英孝，中村昌弘，小野幸子
自己組織化微粒子を利用したアルミニウムのピット発生制御
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第25回軽井沢コンファレンス　(2008/10/30-31 エクシブ軽井沢，軽井沢) コンファレンステキスト p.70

113. 小松晃，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化チタニアナノチューブ上への交互浸漬法によるアパタイト析出
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第25回軽井沢コンファレンス　(2008/10/30-31 エクシブ軽井沢，軽井沢) コンファレンステキスト p.71

114. 横山誉幸，阿相英孝，小野幸子
自己組織化微粒子をマスクとしたInPの湿式エッチング
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第25回軽井沢コンファレンス　(2008/10/30-31 エクシブ軽井沢，軽井沢) コンファレンステキスト p.72

115. 阿相英孝，成瀬祐介，小野幸子
化学修飾したシリコン上への炭酸カルシウムの位置選択的析出

無機マテリアル学会 第117回学術講演会
（2008/11/13-14 沖縄県立博物館・美術館，那覇）講演要旨集 p.16-17

116. 児玉アニタ，阿相英孝，小野幸子
疑似体液中でのチタン多孔体への水酸アパタイト成長に対する予備電着の効果
無機マテリアル学会 第117回学術講演会 （2008/11/13-14 沖縄県立博物館・美術館，那覇）講演要旨集 p.30-31

117. 小松晃，阿相英孝，小野幸子
交互浸漬法によるチタニアナノチューブ上への水酸アパタイト析出
無機マテリアル学会 第117回学術講演会 （2008/11/13-14 沖縄県立博物館・美術館，那覇）講演要旨集 p.44-45

118. 端本健，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化アルミナ皮膜の誘電特性と結晶性に対する電解液種の影響
軽金属学会 第115回秋期大会 （2008/11/15-16 工学院大学，東京）講演概要 p.399-400

119. 中村昌弘，阿相英孝，小野幸子
ハニカム状酸化皮膜をマスクとしたアルミニウムのエッチピット発生位置制御
軽金属学会 第115回秋期大会 （2008/11/15-16 工学院大学，東京）講演概要 p.401-402

120. 児玉アニタ，阿相英孝，小野幸子
チタン多孔体における擬似体液浸漬中でのハイドロキシアパタイト析出挙動
軽金属学会 第115回秋期大会 （2008/11/15-16 工学院大学，東京）講演概要 p.403-404

121. 安川雪子，阿相英孝，小野幸子
微粒子自己組織化構造を利用したナチュラルリソグラフィーによる GaAs 規則構造体の作製（依頼講演）
表面技術協会 表協エレクトロニクス部会・電気化学会情報機能材料研究会合同部会
（2008/12/5 早稲田大学，東京）

122. 小野幸子
アノード酸化により成長する種々の金属・半導体の酸化皮膜の構造と特性（依頼講演）
表面技術協会 第67回表面技術アカデミック研究会討論会
（2009/1/15 東京理科大学，東京）講演概要 p.9-16

123. 小野幸子
金属・半導体表面のナノ/マイクロ規則構造の創製と制御＝ 研究は出会いとハーモニーの中で ＝（依頼講演）
文部科学省 科学技術振興調整費「理工系女性研究者プロモーションプログラム」
東京工業大学 女性研究者招へい支援事業講演会
（2009/1/30 東京工業大学，神奈川）

124. 端本健，阿相英孝，小野幸子
バリヤー型アノード酸化アルミナ皮膜の結晶性と誘電特性
表面技術協会 第119回講演大会 （2009/3/16-18 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.107

125. 西村和子，阿相英孝，小野幸子
有機酸電解液を用いたニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に及ぼす pH の影響
表面技術協会 第119回講演大会 （2009/3/16-18 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.108

126. 小林勇太，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化亜鉛光触媒の高活性化
表面技術協会 第119回講演大会 （2009/3/16-18 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.117

127. 児玉アニタ，小松晃，Sebastian Bauer，阿相英孝，Patrik Schmuki，小野幸子
アノード酸化 TiO_2 ナノチューブ上への交互浸漬法による水酸アパタイト付与と Vitro 試験による生体親和性の評価
表面技術協会 第 119 回講演大会　（2009/3/16-18 山梨大学，甲府）講演要旨集 p.121
128. 大橋正紀，阿相英孝，小野幸子，岡部徹
アノード酸化ポーラス皮膜を用いた大表面積高純度ニオブ粉末の製造
資源・素材学会 平成 21 年度春季大会
（2009/3/26-28 千葉工業大学，津田沼）講演要旨集 p.1205
129. 堀真雄，阿相英孝，小野幸子
アンモニア添加によるアルカリ性電解液で生成したニオブアノード酸化皮膜の誘電特性
電気化学会 第 76 回大会　（2009/3/29-31 京都大学，京都）講演要旨集 p.56
130. 阿相英孝，小松晃，小野幸子
交互浸漬法によるアノード酸化ポーラスチタニア上へのアパタイト付与
電気化学会 第 76 回大会　（2009/3/29-31 京都大学，京都）講演要旨集 p.82
131. 安川雪子，阿相英孝，小野幸子
金属触媒エッチングによる GaAs マイクロホールアレイの作製
電気化学会 第 76 回大会　（2009/3/29-31 京都大学，京都）講演要旨集 p.187
132. 阿相英孝
電気化学的湿式プロセスに基づく固体基板表面のマイクロ・ナノ形態制御とその応用に関する研究（受賞講演）
電気化学会 第 76 回大会　（2009/3/29-31 京都大学，京都）講演要旨集 p.198
133. 亀山輝久，阿相英孝，小野幸子
周期配列した金ナノ粒子によるシリコンの金属触媒エッチング
電気化学会 第 76 回大会　（2009/3/29-31 京都大学，京都）講演要旨集 p.464
134. 横山誉幸，阿相英孝，小野幸子
貴金属触媒を用いた湿式エッチングによる InP 基板の微細加工
春季第 56 回 応用物理学関係連合講演会
（2009/3/30-4/2 筑波大学，つくば）講演予稿集 No.3，p.1446
135. 小野幸子
最近の陽極酸化薄膜の研究（依頼講演）
第一回タンタルセミナー　（2009/5/18 ホテル日航成田，千葉）
136. 阿相英孝，山口まみ，小野幸子
アノード酸化により形成したハニカム状酸化物マスクを介したアルミニウムの電解エッチング　軽金属学会 第 116 回春期大会
（2009/5/21-22 登別グランドホテル，登別）講演概要 p.89-90
137. 中村昌弘，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化によるポーラスアルミナメンブレンの形態制御
軽金属学会 第 116 回春期大会
（2009/5/21-22 登別グランドホテル，登別）講演概要 p.91-92
138. 小松晃，阿相英孝，小野幸子
チタンのポーラスアノード酸化皮膜に対する水酸アパタイト析出
軽金属学会 第 116 回春期大会
（2009/5/21-22 登別グランドホテル，登別）講演概要 p.347-348

139. 阿相英孝，小松晃，小野幸子
アパタイトの析出に及ぼすチタニアナノチューブ形態の効果
無機マテリアル学会 第118回学術講演会
（2009/6/4-5 千葉大学，千葉）講演要旨集 p.20-21
140. 小野幸子
Al，Ti，Nb，Mg，Zn などのアノード酸化皮膜成長メカニズムとナノ構造制御技術（依頼講演）
表面技術協会・ライトメタル表面技術部会 第29回表面技術協会ライトメタル・サマーセミナー （2009/7/17 工学院大学，東京）
141. 藤原洸輔，阿相英孝，小野幸子
金属触媒エッチングを用いたSi(111)基板のマイクロパターニング
電気化学秋季大会 （2009/9/10-11 東京農工大学，東京）講演要旨集 p.49
142. 安川雪子，阿相英孝，小野幸子
湿式エッチングによるGaAs上への規則配列微細孔の作製
電気化学秋季大会 （2009/9/10-11 東京農工大学，東京）講演要旨集 p.51
143. 横山誉幸，阿相英孝，小野幸子
UV照射下におけるInP基板の金属触媒エッチング
電気化学秋季大会 （2009/9/10-11 東京農工大学，東京）講演要旨集 p.61
144. 堀真雄，阿相英孝，小野幸子
アルカリ性電解液で生成したニオブアノード酸化皮膜の容量に対する電解パラメータの影響
電気化学秋季大会 （2009/9/10-11 東京農工大学，東京）講演要旨集 p.254
145. 中村昌弘，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの熱処理における形態変化の抑制
表面技術協会 第120回講演大会
（2009/9/17-18 幕張メッセ，千葉）講演要旨集 p.57
146. 小松晃，阿相英孝，小野幸子
交互浸漬法を用いたアノード酸化皮膜への水酸アパタイト析出に及ぼすポーラス構造の影響
表面技術協会 第120回講演大会
（2009/9/17-18 幕張メッセ，千葉）講演要旨集 p.62
147. 黒田雄士，今村保忠，阿相英孝，小野幸子
孔径，膜厚を制御したポーラスアノード酸化皮膜上でのヒト皮膚由来線維芽細胞の培養
表面技術協会 第120回講演大会
（2009/9/17-18 幕張メッセ，千葉）講演要旨集 p.63
148. 阿相英孝，小野幸子
局所アノード酸化による規則パターンの形成とマイクロ・ナノ加工技術への応用
（依頼講演） 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第73回例会
（2009/10/1 工学院大学，東京）講演予稿集 p.10-22
149. 小野幸子
自発的秩序構造を利用した半導体および金属表面のナノ・マイクロ規則構造の作製（依頼講演） 2009JEOL EPMA・表面分析ユーザーズミーティング
（2009/10/15-16 東京大学・武田ホール，東京）
150. 小野幸子
アノード酸化誘電体皮膜の高容量化に対する電解液種の影響（依頼講演）

金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第26回知多コンファレンス （2009/10/29-30 師崎荘，愛知）コンファレンステキスト p.16

151. 佐藤芳輝，阿相英孝，小野幸子
多段階電解で生成したアルミニウムアノード酸化皮膜の誘電特性に対する電解液種の影響
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第26回知多コンファレンス （2009/10/29-30 師崎荘，愛知）コンファレンステキスト p.69

152. 本藤直樹，阿相英孝，小野幸子
マグネシウムアノード酸化皮膜の耐食性に及ぼすリン酸系電解液中へのアンモニア添加効果
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第26回知多コンファレンス （2009/10/29-30 師崎荘，愛知）コンファレンステキスト p.71

153. 阿相英孝，黒田雄士，小野幸子
アパタイトコーティングによるマグネシウムの生体機能化
無機マテリアル学会 第119回学術講演会
（2009/11/5-6 大垣市情報工房・スインクホール，岐阜）講演要旨集 p.60-61

154. 小野幸子，田中洋臣，山本友晴，大倉雅弘，阿相英孝
水酸化リチウムを用いたアルミニウムアノード酸化皮膜の封孔メカニズム
軽金属学会 第117回秋期大会
（2009/11/14-15 電気通信大学，東京）講演概要 p.97-98

155. 佐藤芳輝，阿相英孝，小野幸子
多段階化成で形成したアルミニウムアノード酸化皮膜の誘電特性に対する電解液種の影響
軽金属学会 第117回秋期大会
（2009/11/14-15 電気通信大学，東京）講演概要 p.387-388

156. 本藤直樹，阿相英孝，小野幸子
マグネシウムアノード酸化皮膜の耐食性に及ぼすリン酸系電解液への添加物の効果
軽金属学会 第117回秋期大会
（2009/11/14-15 電気通信大学，東京）講演概要 p.443-444

157. 阿相英孝，小野幸子
チタン多孔体の硬組織適合性に及ぼす水酸アパタイトの予備析出の効果
日本バイオマテリアル学会 第31回日本バイオマテリアル学会大会（2009/11/16-17 京都府民総合交流プラザ・京都テルサ，京都）講演予稿集 p.149

158. 小松晃，阿相英孝，小野幸子
交互浸漬により水酸アパタイトを付与したアノード酸化ポーラスチタニアの生体親和性
軽金属学会 関東支部 第1回若手研究者ポスター講演会
（2009/11/28 芝浦工業大学，東京）概要集 p.47

159. 中村昌弘，阿相英孝，小野幸子
アノード酸化アルミナメンブレンの構造制御と熱安定性
軽金属学会 関東支部 第1回若手研究者ポスター講演会
（2009/11/28 芝浦工業大学，東京）概要集 p.48

160. 佐藤芳輝，阿相英孝，小野幸子
アルミニウムアノード酸化皮膜の高容量化に対する結晶化と電解液種の影響
軽金属学会 関東支部 第1回若手研究者ポスター講演会
（2009/11/28 芝浦工業大学，東京）概要集 p.49

161. 本藤直樹，阿相英孝，小野幸子

マグネシウムアノード酸化皮膜の形態と耐食性に及ぼすリン酸系電解液への添加物の影響
軽金属学会 関東支部 第1回若手研究者ポスター講演会
（2009/11/28 芝浦工業大学，東京）概要集 p.50

162. 小野幸子，阿相英孝
自己組織化微粒子を用いた Al のピット開始点制御および Al エッチピット中でのアノード酸化皮膜成長挙動（依頼講演）
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第74回例会
（2009/12/10 工学院大学，東京）講演予稿集 p.6-15

163. 小野幸子
自発的秩序構造を利用した金属および半導体表面のナノ・マイクロ規則構造の作製とその応用（依頼講演）
平成22年度電気化学会関東支部サイエンスレクチャー （2010/2/16 （社）電気化学会会議室，東京）

164. 岡本勇気，阿相英孝，小野幸子
銀担持したアノード酸化亜鉛皮膜の光触媒特性
表面技術協会 第121回講演大会 （2010/3/15-16 成蹊大学，東京）講演要旨集 p.227

165. 大倉雅弘，阿相英孝，田中洋臣，山本友晴，小野幸子
水酸化リチウムを用いたアノード酸化ポーラスアルミナの封孔挙動
表面技術協会 第121回講演大会 （2010/3/15-16 成蹊大学，東京）講演要旨集 p.231

166. 阿相英孝，横山誉幸，小野幸子
金属触媒フォトエッチングによる InP のマイクロパターニング
表面技術協会 第121回講演大会 （2010/3/15-16 成蹊大学，東京）講演要旨集 p.235

167. 小野幸子
アルミナ等酸化物のナノ構造制御に関する研究（平成22年度協会賞受賞講演）
表面技術協会 第121回講演大会 （2010/3/15-16 成蹊大学，東京）講演要旨集 p.315-318

168. 松木健祐，大友順一郎，大島義人，阿相英孝，小野幸子
陽極酸化チタニア薄膜を用いた有機-金属酸化物複合太陽電池の作製と特性評価
化学工学会 第75年会 （2010/3/18-20 鹿児島大学，鹿児島）講演要旨集 p.605

169. 檜垣知恵，堀真雄，阿相英孝，小野幸子
有機酸電解液中でのニオブアノード酸化皮膜の成長挙動と特性
電気化学会 第77回大会 （2010/3/29-31 富山大学，富山）講演要旨集 p.277

170. 阿相英孝，中村昌弘，小野幸子
耐酸性を付与したアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製
電気化学会 第77回大会 （2010/3/29-31 富山大学，富山）講演要旨集 p.316

171. 藤原洸輔，阿相英孝，小野幸子
金属触媒エッチングと異方性エッチングを併用したシリコンマイクロマシニング
電気化学会 第77回大会 （2010/3/29-31 富山大学，富山）講演要旨集 p.434

172. 小鷹俊介，三上幸彦，阿相英孝，小野幸子
アノードエッチングによる高アスペクト比ポーラス GaAs の作製
電気化学会 第77回大会 （2010/3/29-31 富山大学，富山）講演要旨集 p.434

173. 岩田惇，横山誉幸，阿相英孝，小野幸子
微粒子フォトリソグラフィーマスクを介した InP のアノードエッチング
電気化学会 第77回大会 （2010/3/29-31 富山大学，富山）講演要旨集 p.456

＜著書＞

1. 図解 最先端表面処理技術のすべて
   分担執筆（関東学院大学表面工学研究所編）：工業調査会　p194-198（2006.12）全 323 ページ
   微粒子の自己組織化を用いたナノ・マイクロパターニング
   阿相英孝，小野幸子
2. 図解 最先端表面処理技術のすべて
   分担執筆（関東学院大学表面工学研究所編）：工業調査会　p254-257（2006.12）全 323 ページ
   チタン，スズ，亜鉛およびニオブのアノード酸化によるナノポーラス酸化膜の作製
   小野幸子，阿相英孝
3. Electrocrystallization in Nanotechnology
   分担執筆（G. Staikov 編）：Wiley-Vch　Chapter 7　p138-166, Weinheim (2007)
   □Fabrication of ordered anodic nanoporous alumina layers and their application to nanotechnology□
   H. Asoh and S. Ono
4. 最新 エレクトロニクス実装　大全集
   分担執筆（仙波恒太郎編）：技術情報協会　下巻：第 2 章，第 1 節　p25-32（2007.6）全 376 ページ
   ダイレクトプレーティングの種類と伝播メカニズム
   小野幸子
5. キャパシタ便覧
   分担執筆（松田好晴編）：丸善株式会社　第 8 章，第 8.1.3 項　p418-423（2009.1）全 487 ページ
   タンタル/ニオブコンデンサ
   小野幸子
6. Handbook of nanophysics
   分担執筆（K. Sattler 編）：Taylor & Francis Books, Inc.　Chapter 28　(in press)
   □Nanohole arrays on silicon□
   H. Asoh and S. Ono

重点課題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」

＜雑誌論文－査読付＞

1. 廣木富士男，湯本敦史，太田和登，田中剛広，山本圭一郎：循環流型ターゲット発信器の噴流挙動に基づく設計指針，設計工学第 40 巻 3 号，pp.41-47，（2005）．
2. 湯本敦史，山本剛久，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による傾斜組成皮膜の形成,傾斜機能材料論文集 2005，pp.115-120，（2005）．
3. A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Fabrication of Nanostructure Composites in Functionally Graded Coatings with Supersonic Free-Jet PVD, Materials Science Forum, vol.492-493, pp.341-346, (2005).
4. 湯本敦史，山本剛久，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による金属膜の形成と密着性評価，溶射技術第 26 巻 2 号，pp.44-50，（2007）．
5. N. Niwa, A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki and I. Shiota: Coating with Supersonic Free-Jet PVD,

Materials Science Forum Vols. 561-565, pp. 981-984, (2007).

6. T. Hashimoto, H. Kohri, A. Yumoto and I. Shiota: Friction Coefficients and Wear Rates of MoS_2/Cu, BN/Cu Composites, Advances in Science and Technology Vol. 54, pp 174-179, (2008).
7. K. Matsuura, N. Mizuta, S. Kirihara, Y. Miyamoto and A. Yumoto: Intermetallic Coating Using a 3-Dimensional Micro Welder, Materials Science Forum Vols. 631-632, pp 259-264, (2010).
8. T. Hashimoto, H. Kohri, A. Yumoto and I. Shiota: A trial of FGM bearings with solid lubricant, Materials Science Forum Vols. 631-632, pp 465-470, (2010).
9. A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Fabrication of Apatite/Titanium Functionally Graded Coating Using Supersonic Free-Jet PVD, Materials Science Forum Vols. 631-632, pp 187-192, (2010).

＜雑誌論文－査読無＞

1. H. Takahashi, F. Hiroki, A. Yumoto and K. Yamamoto: Mixing chamber utilizing oscillation phenomena of coaxial impinging jets, 8th International Symposium on Fluid Control, Measurement and Visualization (8FLUCOM), Chengdu(Chaina), August. 22-25, CD-ROM proceedings. (6-1) , (2005).
2. T. Tanaka, F. Hiroki, A. Yumoto and K. Yamamoto: Development of Micro Fluidic Devices, 8th International Symposium on Fluid Control, Measurement and Visualization (8FLUCOM), Chengdu(Chaina), August. 22-25, CD-ROM proceedings. (11-1), (2005).
3. I. Shiota, A. Yumoto, H. Kohri and N. Niwa: Tribology of Babbitt Metal with Solid Lubricants, International Tribology Conference, Brisbane. Queensland(Australia), December. 3-6, CD-ROM proceedings. (Program0126), (2006).
4. 湯本敦史:超音速フリージェットPVD法の実用化に向けて, 溶射第45巻1号, pp.16-17, (2008).
5. 湯本敦史：新しい薄膜密着性評価試験の開発に向けた接着技術の適用ー超音速フリージェット PVD による皮膜の密着性評価試験法の確立ー，日本接着学会関東支部構造接着委員会編，2008 年度構造接着委員会報告［2008-4ー2009-3］pp.103-110. (2009).

＜口頭発表－国際学会＞

1. T. Shimizu, A. Yumoto, F. Hiroki, T. Yamamoto and N. Niwa, Microstructure and Adhesive strength of Titanium film on a carbon steel substrate with Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
2. H. Sasaki, A. Yumoto, F. Hiroki and N. Niwa: Supersonic nozzles for Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
3. A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, N. Niwa and I. Shiota: Microstructures and Hardness of Functionally Graded Coatings with Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
4. A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Fabrication of Hydroxy-Apatite/Titanium Composite Coating with Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
5. N. Niwa, A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki and I. Shiota: Coating with Supersonic Free-Jet PVD, PRICM6-the Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing-, Jeju-do, Korea 6-9 November 2007. Materials Science Forum Vols.561-565, pp.981-984.(2007)

6. A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki and N. Niwa: Titanium and Bioactive-Titanium Alloy Coatings with Supersonic Free-Jet PVD, 2007 International Symosium on Nano Science and Technology (2007ISNST), Tainan, Taiwan 8-9 November 2007. pp81-82.
7. T. Hashimoto, H. Kohri, A. Yumoto, I. Shiota: Friction Coefficients and Wear Rates of MoS_2/Cu, BN/Cu Composites, 3th International Conference Smart materials structures systems (CIMTEC2008), Sicily, Italy 8-13 June 2008.
8. A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Apatite/Titanium Composite Coating with Supersonic Free-Jet PVD, 8th International Conference on Durability Analysis of Composite Systems (DURACOSYS'08), Porto, Portugal 16-18 July 2008.
9. T. Hashimoto, H. Kohri, A. Yumoto, I. Shiota: A Trial of FGM Bearings with Solid Lubricant, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGMs2008), Sendai, Japan, 22-25 September 2008.
10. K. Matsuura, N. Mizuta, S. Kirihara, Y. Miyamoto, A. Yumoto: Intermetallic Coating Using a 3-Dimensional Micro Welder, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGMs2008), Sendai, Japan, 22-25 September 2008.
11. A. Yumoto, T. Yamamoto, I. Shiota and N. Niwa: Fabrication of Apatite/Titanium Functionally Graded Coating Using Supersonic Free-Jet PVD, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGMs2008), Sendai, Japan, 22-25 September 2008.
12. I. Shiota, H. Kohri, A. Yumoto, M. Kato, K. Tanaka and S. Sasaki: CFRP Panel for Protection from Space Debris by Oblique Collision, 9th Seminar on Experimental Techniques and Design in Composite Materials (ETDCM9), Padova-Vicenza, Italy, 30 September □2 October 2009.
13. A. Yumoto, I. Shiota and N. Niwa: In-vitro study on Apatite/Titanium Composite Coatings with Supersonic Free-Jet PVD, 9th Seminar on Experimental Techniques and Design in Composite Materials (ETDCM9), Padova-Vicenza, Italy, 30 September □2 October 2009.

＜口頭発表－国内学会＞

1. 湯本敦史，山本剛久，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：傾斜組成膜製造法としの超音速フリージェット PVD，粉体粉末冶金協会平成 17 年度春季大会(第 95 回講演大会)，早稲田大学 2005 年 6 月 1～3 日（3 日），p.277(2-74A)
2. 佐々木博成，湯本敦史，本庄亮太，廣木富士男，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD 用のノズルの設計，日本金属学会 2006 年秋期（第 139 回）大会，新潟大学五十嵐キャンパス，2006 年 9 月 16～9 月 18 日（17 日），p.329 (No.566)
3. 稲石智，湯本敦史，本庄亮太，廣木富士男，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD 用ノズルの形状と噴出流れの関係，日本金属学会 2006 年秋期（第 139 回）大会，新潟大学五十嵐キャンパス，2006 年 9 月 16～9 月 18 日（17 日），p.330 (No.567)
4. 清水崇行，湯本敦史，山本剛久，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による Ti 膜の引張特性と耐食性，日本金属学会 2006 年秋期（第 139 回）大会，新潟大学五十嵐キャンパス，2006 年 9 月 16～9 月 18 日（17 日），p.330 (No.568)
5. 湯本敦史，山本剛久，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD により Si(100)基板上に成膜させた Al 膜の膜性状，日本金属学会 2006 年秋期（第 139 回）大会，新潟大学五十嵐キャンパス，2006 年 9 月 16～9 月 18 日（17 日），p.330 (No.569)
6. 佐々木博成，湯本敦史，本庄亮太，廣木富士男，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD 用の

超音速ノズルの噴流挙動，日本溶射協会第 84 回（2006 年度秋季）全国講演大会，つくば国際会議場 2006 年 11 月 27〜28 日（27 日），(No.105)

7. 清水崇行，湯本敦史，山本剛久，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による Ti 膜の密着性評価，日本溶射協会第 84 回（2006 年度秋季）全国講演大会，つくば国際会議場 2006 年 11 月 27〜28 日（27 日），(No.111)
8. 湯本敦史，山本剛久，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による Al 膜の界面性状，日本溶射協会第 84 回（2006 年度秋季）全国講演大会，つくば国際会議場 2006 年 11 月 27〜28 日（27 日），(No.112)
9. 久保晶義，湯本敦史，廣木富士男，丹羽直毅：プラントル・マイヤー関数を用いた超音速フリージェット PVD 用ノズルの噴流評価，粉体粉末冶金協会平成 19 年度春季大会(第 99 回講演大会)，早稲田大学 2007 年 6 月 5〜7 日（7 日），p.201(1A-50)
10. 湯本敦史，山本剛久，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD によるハイドロキシアパタイト粒子分散 Ti 膜の形成，粉体粉末冶金協会平成 19 年度春季大会(第 99 回講演大会)，早稲田大学 2007 年 6 月 5〜7 日（7 日），p.200(1A-49)
11. 坂部文絵，湯本敦史，丹羽直毅：バイオミメティック法による骨類似アパタイト膜の形成，日本機械学会関東支部関東学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会，東京海洋大学越中島キャンパス，2008 年 3 月 14 日，pp.87-88(No.306)
12. 高橋佳弘，湯本敦史，廣木富士男，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD によるノズルタイプと Al 膜性状の関係，日本溶射協会第 87 回（2008 年度春季）全国講演大会，たかつガーデン（大阪）2008 年 6 月 16〜17 日（17 日），pp.33-34(No.206)
13. 湯本敦史，山本剛久，廣木富士男，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD によるアパタイト粒子分散 Ti 膜の形成，日本溶射協会第 87 回（2008 年度春季）全国講演大会，たかつガーデン（大阪）2008 年 6 月 16〜17 日（17 日），pp.31-32(No.205)
14. 久保晶義，湯本敦史，廣木富士男，丹羽直毅：バレル部を有する超音速ノズルを用いた超音速フリージェット PVD による金属膜の膜性状の形成，日本金属学会 2008 年秋期（第 143 回）大会，熊本大学黒髪キャンパス，2008 年 9 月 23〜9 月 25 日（23 日），(No.717)
15. 久保晶義，湯本敦史，廣木富士男，丹羽直毅：ノズル形状の異なるノズルを用いた超音速フリージェット PVD による Al 膜の形成，軽金属学会第 115 回秋期大会講演，工学院大学 2008 年 11 月 15〜16 日（16 日），pp. 203-204. (No.102)
16. 高橋佳弘，湯本敦史，山本剛久，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による鉄膜の密着性評価，日本溶射協会第 88 回（2008 年度秋季）全国講演大会，ウエル戸畑（北九州）2008 年 12 月 11〜12 日（12 日），pp.35-36(No.206)
17. 亀井隆一，湯本敦史，山本剛久，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による鉄膜の形成と膜組織観察，日本溶射協会第 88 回（2008 年度秋季）全国講演大会，ウエル戸畑（北九州）2008 年 12 月 11〜12 日（12 日），pp.33-34(No.205)
18. 湯本敦史，山本剛久，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による多結晶 Si 膜の形成と膜組織観察，日本溶射協会第 88 回（2008 年度秋季）全国講演大会，ウエル戸畑（北九州）2008 年 12 月 11〜12 日（12 日），pp.31-32(No.204)
19. 湯本敦史：新しい薄膜密着性評価試験の開発に向けた接着技術の適用〜超音速フリージェット PVD による皮膜の密着性評価試験法の確立〜，日本接着学会構造接着委員会平成 20 年度第 4 回研究会，工学院大学，2009 年 3 月 24 日
20. 湯本敦史，古山慶，亀井隆一，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による Fe 膜の形成と磁性特性，日本溶射協会第 89 回（2009 年度春季）全国講演大会，たかつガーデン（大阪）

2009年6月15〜16日（16日），　pp.9-10(No.105)

21. 亀井隆一，湯本敦史，山本剛久，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD により成膜した Fe 膜の飽和磁束密度と保磁力の関係，表面技術協会第 120 回講演大会，幕張メッセ国際会議場（千葉）2009 年 9 月 17〜18 日（18 日），　pp.225-226(18E-02)
22. 湯本敦史，山本剛久，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による微結晶 Si 膜の形成，表面技術協会第 120 回講演大会，幕張メッセ国際会議場（千葉）2009 年 9 月 17〜18 日（18 日），pp.223-224(18E-01)
23. 湯本敦史：超音速フリージェット PVD による金属膜形成とトライボロジー特性，材料技術研究協会　「材料技術者のためのトライボロジー入門セミナー」，2009 年 10 月 30 日
24. 高橋佳弘，湯本敦史，丹羽直毅：超音速フリージェット PVD による Ti 膜の耐摩耗特性，日本溶射協会第 90 回（2009 年度秋季）全国講演大会，ウェステージ豊橋（豊橋）2009 年 12 月 3〜4 日（3 日），　pp.19-20(No.110)
25. 湯本敦史，小林和幸，廣木富士男，丹羽直毅：形状の異なるノズルを用いた超音速フリージェット PVD による Ti 膜の膜組織，日本溶射協会第 90 回（2009 年度秋季）全国講演大会，ウェステージ豊橋（豊橋）2009 年 12 月 3〜4 日（3 日），　pp.17-18(No.109)

課題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」

＜口頭発表－国内学会＞

26. 山口 格, 渡邊 祐貴, 坂本 哲夫、エレクトロスプレー法を用いた有機薄膜の作成、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 8 日

27. 渡邊祐貴，山口　格，坂本哲夫、エレクトロスプレー法を用いた有機薄膜の作成 -基板温度の効果-、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 8 日

28. 山口　格，渡邊祐貴，小林将之，古山豊和，坂本哲夫、エレクトロスプレー法による高分子有機 EL の作成、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 3 月 17 日

4. 渡邊祐貴，山口　格，坂本哲夫，小林将之，古山豊和、エレクトロスプレー法を用いた有機薄膜の作製 -雰囲気温度の効果-、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 3 月 17 日

課題２．２「イオンビームミキシング法等を用いた各種生分解性樹脂への薄膜付与による機能化」

＜雑誌論文－査読付＞

1．山田香織、矢ケ﨑隆義、木村雄二、鷹野一朗、材料、54、79-84（2005）.
2．大島和巳、矢ケ﨑隆義、木村雄二、鷹野一朗、材料の科学と工学、43、4、180-186 (2006).
3．Takayoshi YAGASAKI、Yuji KIMURA and Takashi SHIMODA、Journal of the Materials Science Society
of Japan、45、31,106-113 (2008).

＜雑誌論文－査読無＞

1．Takayoshi YAGASAKI、Material Stage、6、8、18-23 (2006).
2．矢ケ﨑隆義、新材料工学研究会・第 22 回研究発表講演会論文集・特別講演別冊、4、1-10 (2006).
3．矢ケ﨑隆義、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）.
4．矢ケ﨑隆義、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）.

＜口頭発表－国内学会＞

1．金子睦、矢ケ﨑隆義、新材料工学研究会・第 22 回研究発表講演会論文集、22、56-57 (2006).
2．金子睦、矢ケ﨑隆義、鷹野一朗、八王子産学公連携機構・第 6 回研究成果発表講演会要旨集、6、168-169 (2006).
3．金子睦、矢ケ﨑隆義、鷹野一朗、木村雄二、下田高志、日本材料学会・第 56 期学術講演会講演論文集、269-270 (2007).
4．金子睦、矢ケ﨑隆義、鷹野一朗、木村雄二、下田高志、日本材料科学会・第 19 年度学術講演大会講演予稿集、19、7-8 (2007).
5．金子睦、矢ケ﨑隆義、鷹野一朗、木村雄二、下田高志、日本機械学会・創立 110 周年記念・年次大会講演論文集、6、283-284 (2007).
6．金子睦、矢ケ﨑隆義、鷹野一朗、木村雄二、下田高志、新材料工学研究会・第 23 回研究発表講演会論文集、23、39-40 (2007).
7．矢ケ﨑隆義、工学院大学総合研究所 ナノ表面・界面研究センター NASIC 中間報告会要旨集、25-28（2008）.
8．金子睦、矢ケ﨑隆義、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）.
9．角田貴洋、矢ケ﨑隆義、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．矢ケ﨑隆義、工学院大学総合研究所 ナノ表面・界面研究センター NASIC 成果報告会要旨集、25-28（2009）.
１１．角田貴洋、矢ケ﨑隆義、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).

課題２．６「可視光応答型透明薄膜太陽電池の開発」

＜雑誌論文－査読付＞

1) H. Nagai, C. Mochizuki, H. Hara, I. Takano, and M. Sato, Enhanced UV-sensitivity of vis-responsive anatase thin films fabricated by using precursorsolutions involving Ti complexes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 1136-1144 (2008).

2) H. Nagai, C. Mochizuki, H. Hara, I. Takano, and M. Sato, An important factor for controlling the photoreactivity of titania: O-deficiency of anatase thin films, *J. Mater. Sci.*, **43**, 6902-6911 (2008).

3) H. Nagai, S. Aoyama, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, N. Baba, and M. Sato, Visible-light-responsive rutile thin film with high UV-light sensitivity, *J. Mater. Sci.*, **44**, 861-868 (2009).

＜口頭発表－国際学会＞

1) Hiroki Nagai, Kazuhisa Fujita, I-Ling Huang, Chien-Hsin Yang, Chihiro S. Mochizuki, Ichiro Takano, and Mitsunobu Sato
5th International Symposium on Advanced Technology, 南台科技大学, 2006 年 11 月

2) Hiroki Nagai, Chihiro S. Mochizuki, Ichiro Takano, and Mitsunobu Sato

14th International SPACC-CSJ Symposium, National Taiwan University, 2007 年 12 月

3) Hiroki Nagai, Sohei Aoyama, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Norio Baba, and Mitsunobu Sato
7th International Symposium on Advanced Technology, 北京化工大学, 2008 年 10 月

4) Haider Ali, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, and Mitsunobu Sato
4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Kunibiki Messe, 2008 年 10 月

5) Hiroki Nagai, Sohei Aoyama, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, and Mitsunobu Sato
15th International SPACC-CSJ Symposium, Osaka, 2008 年 11 月

＜口頭発表－国内学会＞

1) 松井　倫, 永井 裕己, 望月 千尋, 佐藤 光史
日本化学会 第 86 春季年会, 日本大学, 2006 年 3 月

2) 永井 裕己, 望月 千尋, 鷹野 一朗, 佐藤 光史
無機マテリアル学会 第 115 回学術講演会, 岩手大学, 2007 年 10 月

3) 永井 裕己, 長谷川 萌, 原 広樹, 望月 千尋, 鷹野 一朗, 佐藤 光史
日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム, 北九州国際会議場, 2008 年 9 月

4) 永井 裕己, 松井　倫, 原 広樹, 望月 千尋, 佐藤 光史
第 58 回 錯体化学討論会, 金沢大学, 2008 年 9 月

5) 永井 裕己, 青山　宗平, 原 広樹, 望月 千尋, 佐藤 光史
八王子産学公連携機構 第 8 回研究成果講演発表会, 八王子, 2008 年 12 月

課題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」

＜雑誌論文－査読付＞

1. Kenji Suzuki, Hideaki Yamada, Hirofumi Miura and Hideaki Takanobu, Self-assembly of three dimensional micro mechanisms using thermal shrinkage of polyimide, Microsystem Technologies, Vol. 13, No. 8-10, pp.1047-1053, 2007
2. Hideaki Yamada, Kenji Suzuki, Hirofumi Miura and Hideaki Takanobu, "Self-Assembly and Magnetic Actuation of Three Dimensional Micro Hinged Mechanisms," IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines (電気学会論文誌　センサ・マイクロマシン準部門誌), Vol.127, No4, pp.207-213, 2007
3. 鈴木健司, 小池裕之, 髙信英明, 三浦宏文, 表面張力を利用した水面移動ロボットの研究, 日本機械学会論文集（C 編）, Vol.75, No.751, pp.656-665, 2009.
4. Kenji Suzuki, Shusuke Nemoto, Takahiro Fukuda, Hideaki Takanobu, and Hirofumi Miura, Insect-Inspired Wall-Climbing Robots Utilizing Surface Tension Forces, JSME Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, Vol. 4, No. 1, pp.383-390, 2010.
5. Kenji Suzuki, Hiroaki Homma, Tatsuya Murayama, Satoshi Fukuda, Hideaki Takanobu, and Hirofumi Miura, Electrowetting-Based Actuation of Liquid Droplets for Micro Transportation Systems, JSME Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, Vol. 4, No. 1, pp.365-372, 2010.

＜雑誌論文－査読無＞

1. 渡邉恭成, 鈴木健司, 竹内昌治, □マイクロ流路を利用した生体分子レールの円状配向,□生産研究, 58 巻 2 号, pp.138-141, 2006.
2. 山田秀謙, 鈴木健司, 三浦宏文, 高信英明, □ポリイミドの熱収縮を用いた３次元マイクロ構造の自己組立の研究,□工学院大学研究報告第 99 号, pp.1-8, 2005.
3. 福田勝己, 小林光男, 鈴木健司, 薄膜のトライボロジー－評価法とマイクロ摩擦を中心に－, 月刊トライボロジー, No.222, 2006-2, pp.25-27.
4. 鈴木健司, 小林光男, 福田勝己, □表面に微細構造を有する昆虫規範型ナノ・マイクロ複合システムの開発,□工学院大学総合研究所年報 第 13 号 2005 年度, 2006/10, pp.193-196.
5. 鈴木健司, マイクロメカニズムにおける摩擦と潤滑, 精密工学会誌, Vol. 74, No.9, 2008, pp.901-904
6. 鈴木健司, 工学院大学におけるマイクロマシン研究の取り組み, 日本機械学会誌, Topics, Vol.111, No.1078, 2008/9, p.59

＜口頭発表－国際学会＞

1. Hideaki Yamada, Kenji Suzuki, Hirofumi Miura and Hideaki Takanobu, □Self-Assembly of Three Dimensional Micromechanisms Using Thermal Shrinkage of Polyimde,□, ASME/JSME Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2006), Santa Clara, CA, June 21-23, 2006, S04-03.
2. Kenji Suzuki, Hideaki Takanobu, Kota Noya, Hiroyuki Koike, and Hirofumi Miura, □Water Strider Robots with Microfabricated Hydrophobic Legs,□Proceedings of the 2007 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS07), San Diego, USA, Oct 29, 2007, pp.590-595.
3. Kenji Suzuki, Shusuke Nemoto, Takahiro Fukuda, Hideaki Takanobu and Hirofumi Miura, Insect-Inspired Wall-Climbing Robots Utilizing Surface Tension Forces, Proceedings of the 2009 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2009), Tsukuba, Japan, June 18,2009, pp.179-180
4. Kenji Suzuki, Hiroaki Homma, Tatsuya Murayama, Hideaki Takanobu and Hirofumi Miura, Electrowetting-Based Actuation of Liquid Droplets for Micro Transportation Systems, Proceedings of the 2009 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2009), Tsukuba, Japan, June 18,2009, pp.181-182.
5. Kenji Suzuki, Biologically Inspired Water Strider Robot with Microstructured Supporting Legs, 1st Joint Symposium of Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009), Hachioji, Tokyo, 2009/12/9, pp.23-24

＜口頭発表－国内学会＞

1. 野谷耕太, 高信英明, 青山四郎, 鈴木健司, 三浦宏文, □アメンボを規範とした水面移動ロボット,□第 23 回日本ロボット学会学術講演会, 3F11, 2005/9/17
2. 山田秀謙, 鈴木健司, 三浦宏文, 高信英明, □ポリイミドの熱収縮を用いた 3 次元マイクロ機構の研究,□日本機械学会 2005 年度年次大会講演論文集(7), 東京 調布, pp.131-132, 2005/9.
3. Hideaki Yamada, Kenji Suzuki, Hirofumi Miura and Hideaki Takanobu, □Self Assembly of Three Dimensional Micro Mechanisms Using Thermal Shrinkage of Polyimide,□Proceedings of The 23rd Sensor Symposium on Sensors, Micromachines and Applied Systems, Takamatsu, Japan, October 5-6, 2006, pp.159-164.

4. Y. Fujigaki, T. Aizawa, K.Suzuki, H. Takanobu and H. Miura, □Study on Insect-Model-Based Adhesive Robot on Vertical Wall,□Proceedings of The 23rd Sensor Symposium on Sensors, Micromachines and Applied Systems, Takamatsu, Japan, October 5-6, 2006, pp.82-85.
5. 福田勝己, 小林光男, 鈴木健司, 小磯宏行, 澤田崇, 山田洋路, □マイクロオーダーにおける摩擦特性評価（第 3 報）,□日本機械学会東北支部第 42 期総会・講演会講演論文集, 2007/3/13, pp.209-210.
6. 野谷耕太, 髙信英明, 鈴木健司　小池裕之, 三浦宏文, □MEMS 技術を応用したアメンボロボット,□第 12 回ロボティクスシンポジア, 2007/3/15-16, 長岡, pp.454-459.
7. 小池裕之, 鈴木健司, 三浦宏文, 髙信英明, □表面張力を利用した水面移動ロボットの研究,□[No. 07-2] Proceedings of the 2007 JSME Conference on Robotics and Mechatronics, Akita, Japan, May 10-12, 2007, 1P1-O06 (1)-(4).
8. 根元秀輔, 鈴木健司, 三浦宏文, 髙信英明, □表面張力を利用した壁面歩行ロボットの研究,□[No. 07-2] Proceedings of the 2007 JSME Conference on Robotics and Mechatronics, Akita, Japan, May 10-12, 2007, 1P1-O05 (1)-(4).
9. 福田勝己, 小林光男, 鈴木健司, 澤田崇, 堤博貴, □マイクロオーダーにおける摩擦特性評価(第４報),□日本機械学会 2007 年度年次大会講演論文集, No.07-1, Vol.4, 吹田市, 2007/9/12, pp.141-142
10. 鈴木健司, 小池裕之, 野谷耕太, 髙信英明, 三浦宏文, □マイクロ加工表面を有する水面移動ロボットの研究,□日本機械学会 2007 年度年次大会講演論文集, No.07-1, Vol.7 , 吹田市, 2007/9/11, pp.311-312.
11. 島田裕司, 本間裕章, 鈴木健司, 髙信英明, 三浦宏文, □トンボを規範とした飛翔ロボットの研究,□第 25 回日本ロボット学会学術講演会, 千葉, 2007/9/13, 1F25
12. 福田勝己, 下山勲, 尾上弘晃, 西嶋拓哉, 小林光男, 鈴木健司, □マイクロ・ナノ転写法によるパターニング評価,□日本機械学会, 北陸信越支部第 13 期総会講演会, 福井, 2008/3/8, pp.341-342.
13. 福田勝己, 小林光男, 鈴木健司, 堤博貴, 飯田貴大, 小澤直樹, □微小領域におけるトライボロジー特性評価（第２報：押付け荷重の影響）,□日本機械学会, 北陸信越支部第 13 期総会講演会, 福井, 2008/3/8, pp.387-388
14. 福田勝己, 小林光男, 鈴木健司, 堤博貴, 飯田貴大, 小澤直樹, □微小領域におけるトライボロジー特性評価　（第１報：摩擦速度の影響）,□日本機械学会, 北陸信越支部第 13 期総会講演会, 福井, 2008/3/8, pp.385-386
15. 鈴木健司, □マイクロロボットとプラスチック材料,□日本レオロジー学会高分子加工技術研究会第６６回研究会例会, 2008/3/14, pp.1-4
16. 小池裕之, 鈴木健司, 三浦宏文, 髙信英明, □振動を利用した水面移動ロボットに関する研究,□日本機械学会[No.08-3] IIP2008 情報・知能・精密機器部門講演会講演論文集, 東京, 2008/3/17-18, pp.353-357
17. 梶原周, 鈴木健司, 三浦宏文, 髙信英明, □液滴の表面張力を利用した微小物体の多自由度アクチュエーションに関する研究,□日本機械学会[No.08-3] IIP2008 情報・知能・精密機器部門講演会講演論文集, 東京, 2008/3/17-18, pp.349-352
18. 根元秀輔, 鈴木健司, 三浦宏文, 髙信英明, □メニスカス力を利用した壁面歩行ロボットの研究,□日本機械学会[No.08-3] IIP2008 情報・知能・精密機器部門講演会講演論文集, 東京, 2008/3/17-18, pp.345-348

19. 福田勝己, 小林光男, 鈴木健司, 堤博貴, 飯田貴大, 微小領域における摩擦特性評価, 第 52 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2008/10, pp.141-142.
20. 島田裕司, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, トンボを規範とした羽ばたきロボットの研究(MEMS 技術を利用した翅の利用), 第14回ロボティクスシンポジア, 登別, 2009/3/16, pp.42-46
21. 小池裕之, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, □表面張力を利用した水面移動ロボットの研究 (折り紙構造による機構の一体化),□第 14 回ロボティクスシンポジア, 登別, 2009/3/16, pp.47-52

22. 福田孝裕, 野中昂平, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, 壁面歩行ロボットの研究—表面張力とファンデルワールス力による付着機構—, [No.09-4] proceedings of the 2009 JSME Conference on Robotics and Mechatronics, Fukuoka, Japan, May 26, 2009, 2P1-L09
23. 山下瑛礼, 阿部直樹, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, 昆虫規範型羽ばたき飛翔ロボットの研究, [No.09-4] proceedings of the 2009 JSME Conference on Robotics and Mechatronics, Fukuoka, Japan, May 25,2009,1A2-E16.
24. 福田 勝己, 小林 光男, 鈴木 健司, 堤 博貴, 飯田 貴大, 石塚 康規, 微小領域におけるトライボロジー特性評価（第 3 報：触針の先端曲率半径の影響）日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集, 2009/9/16, 盛岡
25. 野中昂平, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, MEMS 技術を利用した気流センサの研究, [No.09-1] 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集(8) 2009/9/14, 盛岡, pp.217-218.
26. 福田聡, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, 表面張力を利用した液滴の三次元輸送に関する研究, [No.09-1] 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集(8) 2009/9/15, 盛岡, pp.179-180.
27. 坂井恵盛, 小池裕之, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, 表面張力を利用した水面移動ロボットの研究, 日本機械学会マイクロ・ナノ工学専門会議 第 1 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, M7-2, 2009/10/15, 東京, pp.109-110
28. 山下瑛礼, 島田裕司, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, トンボを規範とした羽ばたきロボットの研究（MEMS 技術を用いた翅の利用）, 日本機械学会マイクロ・ナノ工学専門会議 第 1 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, M7-1, 2009/10/15, 東京, pp.107-108
29. 村山達哉, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文,エレクトロウェッティングを利用した液滴による搬送システムの研究, 日本機械学会マイクロ・ナノ工学専門会議 第 1 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, M4-5, 2009/10/15, 東京, pp.79-80
30. 鈴木健太郎, 福田勝己, 小林光男, 鈴木健司, マイクロ摩擦の測定とその評価, 2009 年度精密工学会東北支部学術講演会論文集, 郡山, 2009/11/28, pp.107-108

大課題Ⅲ　燃料電池デバイスへの応用

重点課題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」

＜雑誌論文－査読付＞

1. Junichiro Otomo, Ryo Kurokawa, Hiroshi Takahashi, Hidetoshi Nagamoto, Kinetic process of phase separation in Co–SiO_2thin films and preparation of mesoporous SiO_2thin films with mesopore channels aligned perpendicularly to substrate surfaces, *Vacuum*, **81**, 1003-1011 (2007).
2. Junichiro Otomo, Takashi Ishigooka, Tomoyuki Kitano, Hiroshi Takahashi, Hidetoshi Nagamoto, Phase transition and proton transport characteristics in CsH_2PO_4/ SiO_2composites, *Electrochimica Acta*, **53**, 8186–8195 (2008).

＜口頭発表－国際学会＞

1. Junya Ushijima, Yuji Sakai, Hidetoshi Nagamoto, Electrochemical properties of $[(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}]_{1-x}(CeO_2)_x$ Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, 1st Joint Symp. of Kogakuin and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Tokyo, Japan, P14 (2009).
2. Takayuki Seki, Yuji Sakai, Hidetoshi Nagamoto, Improvement of Cathodes for Intermediate Temperature SOFCs with Doped Ceria Electrolyte, 1st Joint Symp. of Kogakuin and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Tokyo, Japan, P15 (2009).

＜口頭発表－国内学会＞

1. 牛島 純也、酒井 裕司、長本 英俊、CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3 系固体電解質の物性、化学工学会 第41回秋季大会　広島大学、AD109 (2009).
2. 李大貴・大友順一郎・大島義人、SOFC 空気極薄膜を用いた電極微構造と電極反応の相関、化学工学会 第41回秋季大会　広島大学、AD304 (2009).

重点課題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」

<雑誌論文－審査付＞

1) H. Iida and A. Igarashi, "Characterization of a Pt/TiO_2 (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature", *Appl. Catal. A: Gen.*, **298**, 152(2006).
2) H. Iida and A. Igarashi, "Structure Characterization of Pt-Re/TiO_2 (Rutile) and Pt-Re/ZrO_2 catalysts for Water Gas Shift Reaction at Low-temperature", *Appl. Catal. A: Gen.*, **303**, 192(2006).
3) H. Iida and A. Igarashi, "Difference in the Reaction Behavior between Pt-Re/TiO_2 (Rutile) and Pt-Re/ZrO_2 Catalysts for Low-temperature Water Gas Shift Reactions", *Appl. Catal. A: Gen.*, **303**, 48(2006).
4) H. Iida, K. Kondo, and A. Igarashi, "Effect of Pt Precursors on Catalytic Activity of Pt/TiO_2 (Rutile) for Water Gas Shift Reaction at Low-temperature", *Catal. Commun.*, **7**, 240(2006).

5) H. Iida, M. Someya, K. Kondo, and A. Igarashi, "Catalytic Activities and Properties of Pt-Re/TiO_2 Catalysts Prepared from Various Pt precursors for Low-temperature Water Gas Shift Reaction", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **172**, 265(2007).
6) H. Iida, K. Yonezawa, M. Kosaka, and A. Igarashi, "Low-temperature Water Gas Shift Reaction over Pt-Re/TiO_2 Catalysts Prepared by a Sub-Critical Drying Method", *Catal. Commun.*, **10**, 627(2009).
7) H. Iida, T. Yamamoto, M. Inagaki, and A. Igarashi, "Derivation of Initial Rate Equations for Low-temperature Water Gas Shift Reaction over Pt-Re/ZrO_2 Catalysts", *Chem. Lett.*, **39**, 144(2010).

＜口頭発表－国際学会＞

1) H. Iida, M. Someya, K. Kondo, and A. Igarashi, "Catalytic activities and properties of Pt-Re/TiO_2 catalysts prepared from various Pt precursors for low-temperature water gas shift reaction", The Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT5), 2006/07/24.

＜口頭発表－国内学会＞

1) 飯田 肇, 五十嵐 哲, "低温水性ガスシフトのための担持 Pt-Re 触媒の起動停止操作に対する耐久性", 第 98 回触媒討論会(触媒学会), 2006/09/26.
2) 飯田 肇, 小坂 将也, 五十嵐 哲, "高温超臨界乾燥法による低温水性ガスシフトのための Pt-Re/TiO_2 触媒の調製", 第 98 回触媒討論会(触媒学会), 2006/09/26.
3) 飯田 肇, 五十嵐 哲, "低温水性ガスシフト反応のための Pt-Re/TiO_2 および Pt-Re/ZrO_2 触媒の活性発現機構", 第 36 回石油・石油化学討論会(石油学会), 2006/12/01.
4) 飯田 肇, 五十嵐 哲, "低温水性ガスシフト反応のための担持 Pt-Re 触媒の起動停止操作における劣化挙動と担体効果", 第 100 回触媒討論会(触媒学会), 2007/09/17.
5) 飯田 肇, 山本 拓美, 稲垣 克, 五十嵐 哲, "Pt-Re/ZrO_2 触媒上での低温水性ガスシフトの反応初速度測定", 第 40 回秋季大会(化学工学会), 2008/09/24.

重点課題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」

＜雑誌論文—査読付＞

1. 門間, 西村, 大倉, Characterization of Layer-Structured Octacalcium Phosphate/Dicarboxylate Composite, Phosphorus Research Bulletin, Vol. 18 127-134 (2005)
2. 門間, 守吉, 浦野, 大倉, Preparation of Hydroxyapatite Porous Body and Tubular Particles from Gypsum, Phosphorus Research Bulletin, Vol. 19 166-171 (2005)
3. 古高, 門間, 大倉, Characteristic Reaction Processes in the System Brushite-NaOH solution, J. Eur. Ceram. Soc., 26, [4-5] 543-547 (2006)
4. 大倉, 宮地, 門間, Properties and Vibrational Spectra of Magnesium Phosphate Glasses for Nuclear Waste Immobilization, J. Eur. Ceram. Soc., 26, [4-5] 831-836 (2006)
5. 大倉, 門間, 山下, Superionic Conducting $Na_5SmSi_4O_{12}$- Type Glass-Ceramics: Crystallization Condition and Ionic Conductivity, J. Eur. Ceram. Soc., 26, [4-5] 619-622 (2006)
6. 大倉, ガラスによる高レベル放射性廃棄物の固化処理, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 13, 448-455

(2006)
7. 吉田, 竹内, 大倉, 門間, 若村, 大崎, 渡部, Super-Hydrophobic Photocatalytic Coatings Utilizing Apatite-Based Photocatalyst, Thin Solid Films, 502, 108-111 (2006)

8. 大倉, 門間, 山下, Na^+ Superionic Conducting Glass-Ceramics of Silicophosphates: Crystallization, Microstructure and Conduction Properties, Phosphorus Research Bulletin (Review), Vol. 20 111-118 (2006)
9. 門間, Chemical and Biomaterials Aspects of Calcium Phosphate Cement, Phosphorus Research Bulletin, Vol. 20 41-46 (2006)
10. 川上, 島村, 守吉, 門間, 渡辺, 小松, 石垣, Preparation and Characterization of Hydroxyapatite by a Reaction of Calcium Tungstate with Phosphate, Phosphorus Research Bulletin, Vol. 20 171-174 (2006)
11. 根岸, 大倉, 関谷, $CaSO_4$-H_3PO_4-H_2O 系における二水セッコウの準安定性, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 14, 294-299 (2007)
12. 大倉, 門間, ゾル - ゲル法による SiO_2-P_2O_5-GeO_2 系非晶質バルク体の合成, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 14, 363-368 (2007)
13. 門間, 大倉, 石田, 守吉, Dry-Mechanochemical Conversion of Gypsum to Apatite, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 15, 37-41 (2008)
14. 大倉, 門間, Ionic Conductivity of Na^+-Ion Implanted Na_2O-P_2O_5-SiO_2 Glass, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 15, 171-173 (2008)
15. 大倉, 高橋, 門間, 山下, Effect of Substitution of Si with V and Mo on Ionic Conductivity of $Na_5YSi_4O_{12}$-Type Glass-Ceramics, Solid State Ionics, 179, 1291-1295 (2008)
16. 大倉, 才丸, 門間, 山下, Ionic Conductivities of Nasicon-Type Glass-Ceramic Superionic Conductors in the System Na_2O-Y_2O_3-XO_2-SiO_2 (X=Ti, Ge, Te), Solid State Ionics, 180, 537-540 (2009)
17. 門間, 大倉, 原, 守吉, Mechanochemical Properties of Octacalcium Phosphate and Brushite, Phosphorus Research Bulletin, Vol. 23 10-14 (2009)
18. 大倉, 門間, 山下, Na^+-Fast Ionic Conducting Glass-Ceramics of Silicophosphates, J. Electroceram. (Review), in press
19. 大倉, 才丸, 門間, Synthesis and Na^+ Conduction Properties of Phosphosilicate Glass-Ceramics in the Y-Nd Mixed System, ECS Transactions, in press
20. 中村, 永井, T. Hentunen, J. Salonen, 関島, 大倉, 橋本, 戸田, 門間, 山下, Surface Electric Fields Increase Osteoblast Adhesion through Improved Wettability on Hydroxyapatite Electret, ACS Applied Materials & Interfaces, in press
21. 門間, 守吉, 大倉, Interface Bonding of a-Tricalcium Phosphate Ceramic Couple Soaked in Water and Simulated Bodyfluid, Phosphorus Research Bulletin, in press

＜雑誌論文—査読無＞
1. 新井, 大倉, 特許出願状況からみたメソポーラスマテリアルの研究開発動向, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 12 62-78, 2005 年
2. 大倉, Al 含有メソポーラスシリカの合成と結晶化, 工学院大学総合研究所年報（2004 年度）, No.12 214, 2005 年
3. 大倉, 遷移金属含有導電性メソポーラスマテリアルの創製, 工学院大学総合研究所年報（2005 年度）, No.13 243, 2006 年

4. 門間, リン酸カルシウムセメントの化学と応用, 耐火物, 58/9 483-489, 2006 年
5. 門間, セラミックスのエコマテリアル化 — 環境とセラミックス —, 工業材料, 54/11 44-47, 2006 年
6. 門間, 大倉, 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 — リン酸塩ガラスによる模擬高レベル放射性廃棄物の固定化 —, 工学院大学総合研究所ナノ表面・界面研究センター研究成果報告書, 75-78, 2008 年 3 月
7. 大倉, 門間, 川副, 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, 工学院大学総合研究所ナノ表面・界面研究センター研究成果報告書, 73-76, 2009 年 3 月
8. 大倉, リン酸塩ガラスによる高レベル放射性廃棄物の固定化, PHOSPHORUS LETTER, No. 65 16-24, 2009 年
9. 渡部, 横田, 吉田, 横西, 今井, 大倉, 超の世界 無機酸化物滑水性コーティングガラスの開発, 自動車技術, Vol. 63 No. 6 96-97, 2009 年
10. 門間, 欠陥構造物質化学と欠陥物質材料の機能性に関する研究, 工学院大学総合研究所年報（2008 年度）, No.16 209, 2009 年
11. 大倉, ナノ空孔構造材料をベースとする燃料電池用固体電解質の開発, 工学院大学総合研究所年報（2008 年度）, No.16 210, 2009 年
12. 依田, 門間, 大倉, セッコウ粉体の流動性に対する粒子形状および各種リン酸カルシウム添加の影響, 工学院大学研究報告, 108, 印刷中

＜口頭発表—国際学会＞
1. 門間, 守吉, 浦野, 大倉, 高橋, Preparation of Hydroxyapatite Porous Body and Tube-like Particles from Gypsum, 5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials '05 (5th ISIPM) (Kasugai), 2005 年 9 月
2. 大倉, 門間, Ionic Conductivity of Na^+-Ion Implanted Na_2O-P_2O_5-SiO_2 Glass, 5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials '05 (5th ISIPM) (Kasugai), 2005 年 9 月
3. 大倉, 野島, 門間, Crystallization Kinetics of Transition Metal-Containing Mesoporous Silica, 9th International Ceramic Processing Science Symposium (ICPSS-9) (Coral Springs), 2006 年 1 月
4. 大倉, 高橋辰也, 門間, 山下, Effect of Substitution of Si with V and Mo on Ionic Conductivity of $Na_5YSi_4O_{12}$-Type Glass-Ceramics, 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16) (Shanghai), 2007 年 7 月
5. 大倉, New Nasicon Type Superionic Conducting Glass-Ceramics（招待講演）, 中国科学院化学研究所（北京）, 2007 年 12 月
6. 才丸, 大倉, 門間, 山下, Ionic Conductivities of Nasicon-Type Glass-Ceramic Superionic Conductors in the System Na_2O-Y_2O_3-XO_2-SiO_2 (X=Ti,Ge,Te), The 2nd International Conference on Physics of Solid State Ionics (2nd ICPSSI) (Yokohama), 2007 年 12 月
7. 横西, 吉田, 大倉, 門間, 渡部, Surface Properties of Thin Film of Titania-Zirconia Composites, Joint Conferences of The 2nd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and The 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface (STAC-STSI) (Chiba), 2008 年 6 月
8. 才丸, 大倉, 門間, Synthesis and Na^+ Conduction Properties of Phosphosilicate Glass-Ceramics in the Y-Nd Mixed System, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2008)

(Honolulu), 2008 年 10 月
9. 大倉, 門間, 山下, Superionic Conducting $Na_5RSi_4O_{12}$-Type (R=Rare Earth) Glass and Glass-Ceramics: Crystallization Kinetics and Conduction Properties, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2008) (Honolulu), 2008 年 10 月
10. 田中, 笹木, 永井亜希子, 杉山, 宗像, 永井正幸, 大倉, 門間, 山下, Ionic Conduction Mechanism of B-Type Carbonated Apatite, 17th International Conference on Solid State Ionics (SSI-17) (Toronto), 2009 年 7 月
11. 川田, 大倉, 門間, 山下, Synthesis of Na^+ Conduction Properties of NASICON-Type Glass-Ceramics in the System Na_2O-Y_2O_3-X_2O_3-SiO_2 (X=B,Al,Ga) and Effect of Si Substitution, The 3rd International Conference on Physics of Solid State Ionics (ICPSSI-3) (Kumamoto), 2009 年 10 月
12. 横西, 吉田, 大倉, 門間, 渡部, Surface Properties of Thin Film of Titania-Zirconia Composites, The 8th Int. Symp. Adv. Tecnol. (ISAT-8th) (Tainan), 2009 年 11 月
13. 川田, 大倉, 門間, 山下, Synthesis of Na^+-Superionic Conductors of Glass-Ceramics in the System Na_2O-Y_2O_3-X_2O_3-SiO_2 (X=B, Al, Ga), 8th Int. Symp. Adv. Tecnol. (ISAT-8th) (Tainan), 2009 年 11 月
14. 加藤, 大倉, 門間, Investigation of the Liquid Permeability of Na_2O-Y_2O_3-P_2O_5-SiO_2 Glass Ceramics, The 1st Joint Symp. between KU and ICCAS (KU-ICCAS; JS1-2009) (Tokyo), 2009 年 12 月
15. 横西, 吉田, 大倉, 門間, 渡部, Surface Properties of Thin Film of TiO_2-HfO_2 Composites, The 1st Joint Symp. between KU and ICCAS (KU-ICCAS; JS1-2009) (Tokyo), 2009 年 12 月
16. 川田, 大倉, 門間, 山下, Superionic Conducting $Na_5YSi_4O_{12}$-type Glass-Ceramics in the System Na_2O-Y_2O_3-X_2O_3-SiO_2 (X=B, Al, Ga), The 1st Joint Symp. between KU and ICCAS (KU-ICCAS; JS1-2009) (Tokyo), 2009 年 12 月
17. 野島, 清水, 大倉, 門間, Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth Ion Doped Glass and Glass-Ceramics in the System Na_2O-Y_2O_3-SiO_2, The 1st Joint Symp. between KU and ICCAS (KU-ICCAS; JS1-2009) (Tokyo), 2009 年 12 月

＜口頭発表—国内学会＞
1. 宮地, 大倉, 門間, 模擬高レベル放射性廃棄物を固定化したアルカリ土類リン酸塩ガラスの振動スペクトル, 日本セラミックス協会 2005 年年会（岡山）, 2005 年 3 月
2. 大倉, 門間, $C_{12}A_7$ 系化合物の水分収着特性と水和活性, 日本セラミックス協会 2005 年年会（岡山）, 2005 年 3 月
3. 門間, 石田, 原, 大倉, 高橋, セッコウを原料としたアパタイトのメカノケミカル生成, 無機マテリアル学会第 110 回学術講演会（東京）, 2005 年 6 月
4. 大倉, 門間, 模擬高レベル放射性廃棄物固定化リン酸塩ガラスの構造と物性（依頼講演）, 日本セラミックス協会第 18 回秋季シンポジウム（堺）, 2005 年 9 月
5. 永井, 大倉, 門間, 高橋, 単分散球状メソポーラスシリカの合成と特性評価, 無機マテリアル学会第 111 回学術講演会（岡山）, 2005 年 11 月
6. 門間, 吉川, 大倉, 高橋, セッコウ水溶液からのカソード電着物の性状, 無機マテリアル学会第 111 回学術講演会（岡山）, 2005 年 11 月
7. 大倉, 門間, 有機色素分散カルシウムアルミネートの合成と 2 次非線形光学特性, 無機マテリアル学会第 111 回学術講演会（岡山）, 2005 年 11 月
8. 川田, 池田, 中村, 大倉, 門間, 山下, 電着アパタイトコーティング膜の電気分極と SBF 活性,

日本セラミックス協会第9回生体関連セラミックス討論会（東京）, 2005年12月
9. 永井, 池野, 大倉, 門間, メソ構造を有するリン酸カルシウムの合成, 日本セラミックス協会第9回生体関連セラミックス討論会（東京）, 2005年12月
10. 高橋辰也, 大倉, 門間, 山下, Na2O－Y2O3－（V_2O_5, MoO_3)-SiO_2系結晶化ガラスの合成とNa^+イオン導電性, 日本セラミックス協会2006年年会（東京）, 2006年3月
11. 大倉, 高橋辰也, 門間, 山下, Na_2O-Y_2O_3-(V_2O_5, MoO_3)-SiO_2系超イオン導電性結晶化ガラスの合成, 無機マテリアル学会第112回学術講演会（東京）, 2006年6月
12. 門間, 大倉, 川副, 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, 工学院大学総合研究所ナノ表面・界面研究センター第1回研究成果報告会(八王子), 2006年7月
13. 大倉, リン酸塩ガラスによる高レベル放射性廃棄物の固定化, 工学院大学総合研究所ナノ表面・界面研究センター第4回研究会（八王子）, 2006年10月
14. 大倉, 門間, 野中, 片山, 川副, Chabazite型ナノポーラスSAPOのアモルファス化現象, 第16回無機リン化学討論会（徳島）, 2006年11月
15. 大倉, 門間, Li_2O-CeO_2-Fe_2O_3-P_2O_5系ガラスによる模擬高レベル放射性廃棄物の固定化, 無機マテリアル学会第113回学術講演会（名古屋）, 2006年11月
16. 才丸, 大倉, 高橋, 門間, Na_2O-Nd_2O_3-P_2O_5-SiO_2系固体電解質の作製とNa^+導電性, 八王子産学公連携機構第6回研究成果等発表講演会（八王子）, 2006年12月
17. 鈴山, 門間, 高橋, 大倉, チューブ状アパタイトの合成条件の検討, 八王子産学公連携機構第6回研究成果等発表講演会（八王子）, 2006年12月
18. 小俣, 大倉, 高橋, 門間, リン酸塩ガラスによる模擬高レベル放射性廃棄物の固定化, 八王子産学公連携機構第6回研究成果等発表講演会（八王子）, 2006年12月
19. 神田, 大倉, 高橋, 門間, チャバサイト型構造をもつ物質の合成とアモルファス化, 八王子産学公連携機構第6回研究成果等発表講演会（八王子）, 2006年12月
20. 飯川, 吉田, 大倉, 門間, 若村, 渡部, 超撥水性を有する光触媒アパタイト—有機ポリマー複合体, 第13回光触媒シンポジウム（東京）, 2006年12月
21. 荻原, 田中, 岩崎, 大倉, 門間, 山下, 臨床応用されているプラズマスプレーコーティングアパタイトコーティングの材料学的評価, 日本セラミックス協会2007年年会（東京）, 2007年3月
22. 飯川, 吉田, 大倉, 門間, 若村, 渡部, 超撥水性を有する光触媒アパタイト—有機ポリマー複合体, 日本化学会第87春季年会（吹田）, 2007年3月
23. 吉川, 大倉, 門間, 高橋辰也, 才丸, 大環状骨格構造を有する結晶化ガラスの作製とNa^+導電性, 電気化学会第74回大会（野田）, 2007年3月
24. 才丸, 大倉, 門間, Na_2O-(Y_2O_3, Nd_2O_3)-P_2O_5-SiO_2系固体電解質の作製とNa^+導電性, 無機マテリアル学会第114回学術講演会（東京）, 2007年6月
25. 神田, 大倉, 門間, チャバサイト型構造を有する物質の合成とアモルファス化, 無機マテリアル学会第114回学術講演会（東京）, 2007年6月
26. 才丸, 大倉, 門間, 山下, Y, Nd混合系リンケイ酸塩結晶化ガラスの作製とNa^+導電性, 第17回無機リン化学討論会（札幌）, 2007年10月
27. 荻原, 門間, 大倉, 高橋章郎, 守吉, リン酸三カルシウムの相転移におよぼす硫酸イオンの影響, 第17回無機リン化学討論会（札幌）, 2007年10月
28. 才丸, 笠島, 吉川, 大倉, 門間, Na_2O-Y_2O_3-(TiO_2, B_2O_3)-SiO_2系Na^+導電性結晶化ガラスの合成,

無機マテリアル学会第115回学術講演会（盛岡）, 2007年10月
29. 荻原, 門間, 大倉, 高橋章郎, 守吉, セッコウ添加リン酸三カルシウムの水和, 無機マテリアル学会第115回学術講演会（盛岡）, 2007年10月
30. 門間, 大倉, 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 — リン酸塩ガラスによる模擬高レベル放射性廃棄物の固定化 —, 工学院大学総合研究所ナノ表面・界面研究センター第2回研究成果報告会（八王子）, 2008年3月
31. 加藤, 吉田, 大倉, 門間, 若村, 渡部, チタンドープアパタイトの光触媒活性, 日本化学会第88春季年会（東京）, 2008年3月
32. 横西, 吉田, 大倉, 門間, 渡部, 酸化チタン—ジルコニア複合薄膜の表面物性, 日本化学会第88春季年会（東京）, 2008年3月
33. 依田, 門間, 大倉, 高橋, セッコウ粉体の流動性と付着力に対する水蒸気の影響, 無機マテリアル学会第116回学術講演会（東京）, 2008年6月
34. 大倉, リン酸塩ガラス系材料の物質設計と新機能創製（招待講演）, 第17回日本無機リン化学会学術賞受賞者記念講演（東京）, 2008年6月
35. 門間, 細井, 荻原, 大倉, 守吉, リン酸三カルシウムのß相安定性に対するZnO添加の影響, 第18回無機リン化学討論会（奈良）, 2008年10月
36. 才丸, 大倉, 門間, 山下, $Na_5YSi_4O_{12}$型結晶化ガラスの作製と導電性におよぼすSi置換効果, 第18回無機リン化学討論会（奈良）, 2008年10月
37. 神田, 大倉, 門間, 3価元素を添加したSiO_2-P_2O_5系ガラス中のSiの配位状態解析, 第18回無機リン化学討論会（奈良）, 2008年10月
38. 依田, 門間, 大倉, 守吉, セッコウ粉体の流動性に対する粒子形状の影響, 無機マテリアル学会第117回学術講演会（那覇）, 2008年11月
39. 神田, 冨田, 大倉, 門間, MgO-SiO_2-P_2O_5系ガラス中のSi配位数変化と耐水性, 無機マテリアル学会第117回学術講演会（那覇）, 2008年11月
40. 荻原, 門間, 大倉, 守吉, 一連の金属酸化物添加1300℃焼成によるTCPの結晶相と格子定数変化, 無機マテリアル学会第117回学術講演会（那覇）, 2008年11月
41. 才丸, 大倉, 門間, 山下, Na_2O-Y_2O_3-SiO_2系Na^+導電性結晶化ガラスの作製とSi置換効果, 無機マテリアル学会第117回学術講演会（那覇）, 2008年11月
42. 細井, 門間, 大倉, リン酸三カルシウムのß-a相転移に対するZnO添加の影響, 八王子産学公連携機構第8回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008年12月
43. 横西, 大倉, 門間, 吉田, 渡部, TiO_2添加ZrO_2, HfO_2セラミックス薄膜のゾル-ゲル合成と表面物性, 八王子産学公連携機構第8回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008年12月
44. 神田, 大倉, 門間, 3価元素を添加したSiO_2-P_2O_5系ガラス中のSiの配位状態解析, 八王子産学公連携機構第8回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008年12月
45. 依田, 門間, 大倉, セッコウ粉体の流動性に対する水蒸気および粒子形状の影響, 八王子産学公連携機構第8回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008年12月
46. 加藤, 大倉, 門間, Na_2O-Y_2O_3-P_2O_5-SiO_2系結晶化ガラスの合成と透水性, 八王子産学公連携機構第8回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008年12月
47. 才丸, 大倉, 門間, Na_2O-Y_2O_3-SiO_2系超イオン導電性結晶化ガラスの作製と評価, 八王子産学公連携機構第8回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008年12月
48. 川田, 大倉, 門間, Na_2O-Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2系固体電解質の作製とNa^+導電性, 八王子産学公連携

機構第 8 回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008 年 12 月
49. 野島, 大倉, 門間, Na_2O-R_2O_3 (R = Sm, Eu)-P_2O_5-SiO_2 系結晶化ガラスの作製と光ルミネッセンス特性, 八王子産学公連携機構第 8 回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008 年 12 月
50. 冨田, 大倉, 門間, 2, 3 価元素添加ケイリン酸塩ガラス中の Si の配位状態と耐水性、屈折率との関係, 八王子産学公連携機構第 8 回研究成果等発表講演会（八王子）, 2008 年 12 月
51. 笹木, 田中, 大倉, 門間, 山下, 炭酸アパタイトセラミックスの酸素ガス応答, 日本セラミックス協会第 12 回生体関連セラミックス討論会（横浜）, 2008 年 12 月
52. 才丸, 大倉, 門間, 山下, $Na_5YSi_4O_{12}$ 型 Na^+導電性結晶化ガラスの Si 置換効果, 日本セラミックス協会 2009 年年会（野田）, 2009 年 3 月
53. 川田, 大倉, 門間, 山下, Na_2O-Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 系結晶化ガラスの合成と Na^+導電性, 日本セラミックス協会 2009 年年会（野田）, 2009 年 3 月
54. 大倉, 門間, 川副, 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, 工学院大学総合研究所ナノ表面・界面研究センター第 3 回研究成果報告会(八王子), 2009 年 3 月
55. 依田, 門間, 大倉, 守吉, セッコウ粉体の流動性に対する各種リン酸カルシウム添加の影響, 無機マテリアル学会第 118 回学術講演会（千葉）, 2009 年 6 月
56. 中村, 大倉, 門間, 田中, 永井, 山下, 分極水酸アパタイト局所場による表面機能制御, 無機マテリアル学会第 118 回学術講演会（千葉）, 2009 年 6 月
57. 田中, 笹木, 宗像, 中村, 永井, 大倉, 門間, 山下, 炭酸含有アパタイトの分極特性に及ぼす炭酸イオンの効果, 無機マテリアル学会第 118 回学術講演会（千葉）, 2009 年 6 月
58. 細井, 大倉, 門間, 守吉, リン酸三カルシウムの a 構造への Zn の固溶, 無機マテリアル学会第 118 回学術講演会（千葉）, 2009 年 6 月
59. 川田, 大倉, 門間, 山下, NASICON 型 Na_2O-Y_2O_3-X_2O_3-SiO_2 (X = B, Al, Ga) 系結晶化ガラスの Na^+導電性に及ぼす Si 置換効果, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム（愛媛）, 2009 年 9 月
60. 横田, 吉田, 渡部, 横西, 今井, 大倉, 門間, アルミナ薄膜の濡れ性と滑水性の向上に関する研究, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム（愛媛）, 2009 年 9 月
61. 横西, 吉田, 大倉, 門間, 渡部, 金属酸化物—酸化チタン複合酸化物薄膜の表面濡れ性, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム（愛媛）, 2009 年 9 月

62. 中村, 永井, 関島, 大倉, 門間, 山下, 分極ハイドロキシアパタイトの表面特性と骨芽細胞接着挙動, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム（愛媛）, 2009 年 9 月
63. 今井, 神田, 大倉, 門間, MgO-ZnO-P_2O_5 系ガラスを用いた模擬高レベル放射性廃棄物固化体の評価, 第 19 回無機リン化学討論会（東京）, 2009 年 10 月
64. 今井, 神田, 大倉, 門間, 各種元素添加 SiO_2-P_2O_5 系ガラス中の Si の配位状態と耐水性, 第 19 回無機リン化学討論会（東京）, 2009 年 10 月
65. 加藤, 大倉, 門間, Na_2O-Y_2O_3-P_2O_5-SiO_2 系結晶化ガラスの液体透過性の検討, 無機マテリアル学会第 119 回学術講演会（大垣）, 2009 年 11 月
66. 横西, 吉田, 大倉, 門間, 渡部, ゾル—ゲル法で作製した金属酸化物—酸化チタン複合薄膜の表面物性, 無機マテリアル学会第 119 回学術講演会（大垣）, 2009 年 11 月

＜著書＞

1. 山村, 門間, 高山, 基礎からの無機化学, 朝倉書店, 2006 年 3 月
2. 片山, 大倉, 橋本, 山下, ライブラリ 工科系物質科学「工学のための無機材料科学 — セラミックスを中心に —」, サイエンス社, 2006 年 4 月
3. 永井, 片山, 大倉, 梅村, ライブラリ 工科系物質科学「工学のための物理化学」, サイエンス社, 2006 年 11 月
4. 大倉, エコマテリアルハンドブック「放射性廃棄物処理のためのガラス固化体」, 丸善, 2006 年 12 月
5. 守吉, 門間, 伊熊, 池本, 石川, 市ノ瀬, 植松, 浴永, 大倉, 片山, 松尾, 丸山, 元木, 無機材料必須 300 原理 物性 応用, 三共出版株式会社, 2008 年 6 月
6. 大倉, 門間, Nuclear Waste Research: Siting, Technology and Treatment [New magnesium phosphate glasses for high level nuclear waste immobilization], Nova Science Publishers (NY, USA), 2008 年 12 月
7. 山村, 米屋, 門間 ほか, セラミックスの辞典, 朝倉書店, 2009 年 5 月
8. 大倉, 気候・資源リスク回避に向けた材料開発のエコイノベーション・ロードマップデータ集「放射性廃棄物処理のためのガラス固化体」, (社)未踏科学技術協会 エコマテリアル・フォーラム, in press

課題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」

＜雑誌論文＞　　＊印：審査付論文

No.	著者名	論文標題	雑誌名（巻）	発行年月	ページ
※Ⅰ	満田諒、他 3 名	ポリ乳酸 (PLA)の動的な結晶化挙動および機械的物性に及ぼす充填材の影響	成形加工	2007 年 11 月	730-735
2	満田諒、他 4 名	PLA/PBS/天然繊維複合材の機械的物性に及ぼす充填材の影響	工学院大学研究報告 (No.105)	2,008 年 10 月	11-16
3	満田諒、他 3 名	生分解性高分子の結晶化挙動に及ぼす充填材の影響と機械的物性	成形加工 '07	2007 年 5 月	169-170
4	満田諒、他 4 名	PLA/PBS 天然繊維複合材の機械的性質	成形加工シンポジア '07	2007 年 11 月	243-244
5	満田諒、他 4 名	PBS/天然繊維複合材の機械的物性	成形加工 '08	2008 年 5 月	77-78
6	満田諒、他 3 名	PBS の結晶化挙動に及ぼす充填材の影響	成形加工シンポジア '08	2008 年 10 月	335-336
7	井上遼平、他 3 名	Influence of Fillers on Kinetic Ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ Behavior and Mechanical Properties Polypropylene Composites	工学院大学研究報告 (No.106)	2009 年 4 月	37-46

8	満田　諒 他 4 名	ポリブチレンサクシネート（PBSA）複合材の機械的物性に及ぼす天然繊維（NF）の影響	工学院大学研究報告 (No.106)	2009 年 4 月	47-52
※ 9	Yosuke Nishitani, Kohei Ohashi, Isamu Sekiguchi, Chiharu Ishii, Takeshi Kitano	Influence of Addition of Styrene-ethylene/butylene-styrene Copolymer on Rheological, Mechanical and Tribological Properties of Polyamide Nanocomposites	Polymer Composites, Vol.31(1),	2009 年 1 月)	68-76
10	西谷要介，山田芳直，北野武，関口勇	PA 系ナノコンポジットを 1 成分とするポリマーブレンドの溶融粘弾性	成形加工 '08	2008 年 6 月	245-246
11	Y. Nishitani, K. Ohashi, Y. Yamda, S. Sato, I. Sekiguchi and T. Kitano	RHEOLOGICAL, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE WITH FUNCTIONALIZED SEBS COPOLYMERS	Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting ~ PPS-24	2008 年 6 月	CD-ROM (S11-455)
12	西谷要介，平野雄貴，北野武，関口勇	気相成長カーボンナノファイバー充填ポリブチレンテレフタレートの機械的性質と溶融粘弾性	成形加工 '07	2007 年 6 月	97-98
13	Yosuke Nishitani, Kohei Ohashi, Takeshi Kitano, Isamu Sekiguchi	Influence of Addition of Thermoplastic Elastomer on Tribological Properties of Polyamide Nanocomposites	1st Thai-Japan Rubber Symposium	2007 年 8 月	95-98
14	大橋光平，山田芳直，北野武，西谷要介，関	PA 系ナノコンポジットを一成分としたポリマーブレンドを用いたトライボマテリアルの開発	成形加工シンポジア '07	2007 年 11 月	231-232

	口勇				
15	西谷要介, 平野雄貴, 北野武, 関口勇	VGCF および CF 充填 PBT 複合材料の溶融粘弾性	成形加工シンポジア '07	2007 年 11 月	341-342
16	西谷要介, 平野雄貴, 北野武, 関口勇	VGCF/PBT 複合材料を用いたトライボマテリアルの開発	2007 年材料技術研究協会討論会	2007 年 12 月	59-60
17	内藤貴仁, 西谷要介, 北野武, 関口勇	VGCF/PBT の機械的性質に及ぼす TPE 添加の影響	2007 年材料技術研究協会討論会	2007 年 12 月	91-92
18	山田芳直, 大橋光平, 西谷要介, 北野武, 関口勇	PA 系ナノコンポジットのトライボロジー特性に及ぼす SEBS 添加の影響	2007 年材料技術研究協会討論会	2007 年 12 月	93-94
19	内藤貴仁, 西谷要介, 北野武, 佐藤貞雄, 関口勇	3 成分系ナノコンポジット(VGCF/PBT/TPE)を用いたトライボマテリアルの開発	成形加工 '08	2008 年 6 月	247-248
20	西谷要介, 内藤貴仁, 関口勇, 北野武	VGCF/PBT の溶融粘弾性に及ぼす TPE 添加の影響	成形加工シンポジア '08	2008 年 11 月	239-249
21	内藤貴仁, 西谷要介, 北野武, 関口勇	VGCF/PBT の機械的性質に及ぼす繊維径の影響	成形加工シンポジア '08	2008 年 11 月	339-340
22	内藤貴仁, 西谷要介, 関口勇, 北野武	3 成分系（VGCF/PBT/TPE）複合材料における構造と物性の関係 （ゴールドポスター賞受賞）	2008 年材料技術研究協会討論会	2008 年 12 月	141-142
23	西谷要介, 川原崇, 関口勇, 北野武	PA 系ナノコンポジットを 1 成分とするポリマーブレンドの物性に及ぼす成形手順の影響	成形加工 '09	2009 年 6 月	181-182

24	内藤貴仁，西谷要介，関口勇，北野武	各種炭素繊維強化 PBT 複合材料のトライボロジー的性質	成形加工 '09	2009 年 6 月	175-176
25	Yosuke Nishitani, Takahito Naito, Isamu Sekiguchi Takeshi Kitano	Effects of Addition of Thermoplastic Elastomers on Tribological and Mechanical Properties of Vapor Grown Carbon Fiber Filled Polybutylene Terephthalate Composites	World Tribology Congress 2009	2009 年 9 月	421
※26	西谷要介，平野雄貴，石井千春，北野武，関口勇	気相成長炭素繊維充填ポリブチレンテレフタレート複合材料のトライボロジー特性	材料技術 Vol.26(2)	2008 年 4 月	114-122
※27	Yosuke Nishitani, Yoshinao Yamada,	Effects of Addition of Functionalized SEBS on Rheological, Mechanical, and Tribological Properties of Polyamide 6 Nanocomposites	Polymer Engineering and Science Vol.50(1)	2010 年 1 月	100-112
※28	内藤貴仁，西谷要介，関口勇，石井千春，北野武	気相成長炭素繊維充填 PBT 複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす熱可塑性エラストマー添加の影響	成形加工 Vol.22(1)	2010 年 1 月	35-47
29	西谷要介，富樫翔，関口勇，北野武	VGCF/PA66 複合材料を用いたトライボマテリアルの開発	成形加工シンポジア '09	2009 年 11 月	149-150
30	内藤貴仁，西谷要介，北野武，関口勇	VGCF/PBT のせん断流動下における流動特性に及ぼす TPE 添加の影響	成形加工シンポジア '09	2009 年 11 月	329-330
31	内藤貴仁，西谷要介，関口勇，北野武	CF/PBT のトライボロジー特性に及ぼす VGCF 充填の影響	2009 年材料技術研究協会討論会	2009 年 12 月	143-144

課題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」
＜雑誌論文－査読付＞

Hiroshi Matsumoto, Tadatomo Kawai, Shinya Teramachi, Direction of temperature gradient and retention mechanism in normal-phase temperature gradient interaction chromatography for poly(methyl methacrylate) fractionation., *Polymer Journal*, **39**(5) 458-463, (2007).

＜口頭発表－国内学会＞
川井忠智，寺町信哉，高橋 翔，マクロモノマー間共重合と反応系の相分離，高分子学会，2006 9/22

課題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」
＜雑誌論文－査読付＞

1. 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**.
2. 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**.
3. 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**.
4. 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**.
5. Shinji Nagumo, Yusuke Ishii, Gen Sato, Megumi Mizukami, Masanori Imai, Norio Kawahara, and Hiroyuki Akita, "8-*Endo* Selective Friedel-Crafts Cyclization of Vinyloxiranes with $Co_2(CO)_6$-Complexed Acetylene," *Tetrahedron Lett.*, *50*, 26-28, **2009**.
6. 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**.
7. 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**.

＜口頭発表－国内学会＞
河野博之，年会特別企画「化学的金属ナノ粒子合成法の進歩」：趣旨説明，日本化学会第 87 春季年会，4S4-01，平成 19 年 3 月 28 日

課題３．２．１「溶液からの核発生および結晶粒径分布の制御」

＜口頭発表－国内学会＞

1．　長谷部　拓、加藤　尚武、平沢　泉：超音波を利用した微粒子結晶生成の操作条件の検討、化学工学会第38回秋季大会、C115、福岡（2007年9月15日）

2．　後藤　雄一、加藤　尚武、平沢　泉：核発生および結晶成長への超音波効果－未飽和領域での検討－、化学工学会第39会秋季大会、H125、札幌（2008年9月13日）

大課題Ⅳ　電子・光学デバイスへの応用

重点課題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」

＜雑誌論文＞

著者名	論文標題			
Yuu Wakamiya, Fumio Hasegawa, Hideo Kawanishi,	*Invesigation on Conductivity at the Gan/AIN/SiC Subsrate interface for Vertical Nitraide Power FETs*			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi	有り		平成 21 年	(to be published)
著者名	論文標題			
Ken-ichi Isono, Eiichiro Niikura, Koichi Murakawa, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	*Improvement of Crystal Quality of n-AlGaN by Alternate-Source-Feeding Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Japan J. Appl. Phys	有り	Vol.46, No.9A	平成 19 年	pp.5711-5714
著者名	論文標題			
Kouichi Murakawa, Eiichiro Niikura, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	*Reduction of Threading Dislocations in AlGaN/AIN/SiC Epitaxial Layers by Controlled Strain with (AIN/GaN) Multibuffer-layer Structure*			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Japan.J.Appl.Phys.	有り	Vol.46, No.6A	平成 19 年	pp.3301-3304
著者名	論文標題			
Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, and Takeaki Nukui	*Tm-mode lasing and anisotropic polarization properties of AlGaN multiple quantum well lasers in deep-ultraviolet spectral region*			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Proceeding of SPIE Photonics West 2007	有り	Vol.6473	平成 19 年	p.64731D
著者名	論文標題			
Eiichiro Niikura, Kouichi Murakawa, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	*Improvement of crystal quality of AIN and AlGaN epitaxial layers by controlling the strain with the (AIN/GaN) multi-buffer layer*			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	Vol.298	平成 19 年	pp.345-348
著者名	論文標題			
Hideo Kawanishi, Eiichiro Niikura, Mao Yamamoto, and Shoichiro Takeda	*Experimental energy difference between heavy- or light-hole valence band and crystal-field split-off-hole valence band in $Al_xGaN_{1-x}N$*			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ

Appl. Phys. Lett.	*有り*	*Vol.89, No.25*	*平成 18 年*	*pp.251107-1 – 251107-3*
著者名	*論文標題*			
Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, Mao Yamamoto, Eiichiro Niikura, and Takeaki Nukui	*Extremely weak surface emission from (0001) c-plane AlGaN multiple quantum well structure in deep-ultraviolet spectral region*			
雑誌名	*レフェリー有無*	*巻*	*発行年*	*ページ*
Appl. Phys. Lett	*有り*	*Vol.89, No.8*	*平成 18 年*	*pp.081121-1 – 081121-3*
著者名	*論文標題*			
Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, and Takeaki Nukui,	*Anisotropic polarization characteristics of lasing and spontaneous surface and edge emissions from deep-ultraviolet (λ~ 240 nm) AlGaN multiple-quantum-well lasers*			
雑誌名	*レフェリー有無*	*巻*	*発行年*	*ページ*
Appl. Phys. Lett.	*有り*	*Vol.89, No.4*	*平成 18 年*	*pp.041126-1 – 041126-3*
著者名	*論文標題*			
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*			
雑誌名	*レフェリー有無*	*巻*	*発行年*	*ページ*
日本光学会（応用物理学会）光学	*有り*	*35 巻、5 号*	*平成 17 年*	*pp.265-267*

著者名	論文標題			
Y. Mashiyama, K. Yoshioka, S. Komiyama, H. Nomura, S. Adachi, M. Sato and T. Honda	Fabrication of MgZnO films by molecular precursor method and their application to UV-transparent electrodes			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi (c)	有り	6	平成 21 年	pp. 596 - 598
著者名	論文標題			
M. Sawadaishi, S. Taguchi, K. Sasaya and T. Honda	Nitridation of (111)Al substrates for GaN growth by molecular beam epitaxy,			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	311	平成 21 年	pp.１９９４－１９９６
著者名	論文標題			
T. Honda, H. Yamamoto, M. Sawadaishi, S. Taguchi and K.	Formation of AlN layer on (111)Al substrate by ammonia nitridation			

Sasaya				
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	311	平成 21 年	pp.２８４４－２８４６
著者名	論文標題			
M. Arai, K. Sugimoto, S. Egawa and T. Honda	Fabrication of GaN-based UV TF-ELDs by CS-MBE technique and their application to RGB light-emitting pixels			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi (c)	有り	5	平成 20　年	pp.2176-2178
著者名	論文標題			
T. Honda, T. Kobayashi, S. Komiyama, Y. Mashiyama, M. Arai and K. Yoshioka	Fabrication of GaN-based Schottky-type light-emitting diodes for micropixels in flat-panel displays			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi (c)	有り	5	平成 20 年	pp.2225-2228
著者名	論文標題			
T. Honda, M. Sawadaishi, H. Yamamoto, M. Arai, K. Yoshioka and T. Okuhata	Introduction of preheated ammonia during GaN growth on Si by compound-source MBE at low temperature			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	310,	平成 20 年	pp.1781-1784.
著者名	論文標題			
T. Honda, K. Watanabe, K. Sugimoto, M. Arai and K. Takeda	Fabrication of AlN films at low temperature by CS-MBE technique,			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi (c)	有り	5	平成 20 年	pp. 3026-3028
著者名	論文標題			
S. Komiyama, K. Noguchi, S. Suzuki and T. Honda,	Excitonic absorption in GaN layers of GaN-based UV Schottky-type light-emitting diodes grown by metal-organic vapor phase epitaxy,			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	310	平成２０年	pp.5214- 5216
著者名	論文標題			
T. Honda, T. Kobayashi, S. Komiyama and Y. Mashiyama	Fabrication of GaN-based metal-oxide-semiconductor light-emitting diodes operating in ultraviolet spectral region			

雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Vacuum Science and Technology B	有り	25	平成 19 年	pp.1529-1532
著者名	論文標題			
T. Honda a, T. Baba, M. Watanabe and T. Okuhata	Fabrication of surface-oxidized GaN crystallites for UV electroluminescent devices.			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi (a)	有り	204	平成 19 年	pp.1982-1986
著者名	論文標題			
M. Sawada, M. Sawadaishi, H. Yamamoto, M. Arai and T. Honda	Conpound-source molecular beam epitaxy of GaN using GaN powder and ammonia as sources			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	301	平成 19 年	pp.67-70
著者名	論文標題			
T. Honda, S. Egawa, K. Sugimoto and M. Arai	Low-temperature deposition of hexagonal GaN film for UV electroluminescent devices by CS-MBE technique			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	301	平成 19 年	pp.424-428
著者名	論文標題			
M. Arai, K. Sugimoto, S. Egawa, T. Baba and T. Honda	GaN films deposited on (111)Si by CS-MBD with re-evaporation enhancement technique for UV light-emitting devices.			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi (c)	有り	4	平成 19 年	pp.1719-1722
著者名	論文標題			
T. Honda, M. Sawada, H. Yamamoto and M. Sawadaichi	Conpound-source molecular beam epitaxy of GaN on Si at low temperature using GaN powder and ammonia as source			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Mater. Res. Soc. Symp. Proc.	有り	955E	平成 19 年	pp.07-23

著者名	論文標題
T. Honda, T. Kobayashi, S. Egawa, M. Sawada, K. Sugimoto and T. Baba	Thermal effects on light-emission properties of GaN LEDs grown by metal-organic vaper phase epitaxy

雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	300	平成 19 年	pp.90-93
著者名	論文標題			
S. Sugimoto, S. Egawa, M. Arai and T. Honda	Fabrication of GaN-based electroluminescent devices on Al substrates and their application to red, green and blue pixels for flat-panel sisplays			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi ©	有り	4	平成 19 年	pp.53-56
著者名	論文標題			
T. Kobayashi, S. Egawa, M. Sawada and T. Honda	GaN-based Shottky-type UV light-emitting diodes and their integration for flat-panel displays			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi ©	有り	4	平成 19 年	pp.61-64
著者名	論文標題			
K. Yoshioka, S. Egawa, T. Kobayashi, T. Baba, K. Sugimoto, M. Arai. H. Nomura and T. Honda	ZnO films fabricated by spin coating and their application to UV electroluminescent devices			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi ©	有り	4	平成 19 年	pp.162-165
著者名	論文標題			
T. Honda, T. Kobayashi, S. Egawa, M. Sawada, K. Sugimoto and T. Baba	Integrated light-emitting diodes grown by MOVPE for flat panel displays			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Crystal Growth	有り	298	平成 19 年	pp.736-739
著者名	論文標題			
T. Honda, M. Akiyama, T. Baba, and M. Watanabe	Cathode-luminescence spectra of surface-oxidized GaN crystallites			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Journal of Vacuum Sience and Technology B	有り	24	平成 18 年	pp.2169-2171
著者名	論文標題			
T. Baba, M. Akiyama, S. Egawa, M.Watanabe and T. Honda	Electroluminescent devices fabricated using GaNO crystallites			

雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi ©	有り	3	平成 18 年	pp.2907-2910
著者名	論文標題			
T. Honda, M. Sawada, T. Kobayashi, S. Egawa, Y. Aoki, M. Akiyama and H. Kawanishi	Photoluminescence spectra of GaN films grown at low temperature by compound-source molecular beam epitaxy			
雑誌名	レフェリー有無	巻	発行年	ページ
Physica Status Solidi ©	有り	3	平成 18　年	pp.1870-1873

＜口頭発表―国際学会＞

発表者名	発表標題		
Hideo Kawanishi, Tomohito Takeda, Yusuke Tsutagawa, and Fumio Hasegawa	Crystal quality control of AlN template grown on SiC substrate using (AlN/GaN) multi-buffer layer and alternate source-Feeding Mo-VPE		
学会名		開催地	発表年月
2nd International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-2)		Shuzenji, Shizuoka, Japan	平成 20 年 7 月
発表者名	発表標題		
Hideo Kawanishi, Tomohito Takeda and Yusuke Tsutagawa	Extremely Small Edge Dislocation Density of AlN Template Grown on 4H-SiC Substrate by ASFE-MOVPE with (AlN/GaN) MBL Structure		
学会名		開催地	発表年月
14th Inernational Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy		Metz, France	平成 20 年 6 月
発表者名	発表標題		
Hideo Kawanishi	Experimental weak surface emission from (0001) c-lane AlGaN multiple quantum wellH structure in deep-ultaraviolet spectral region		
学会名		開催地	発表年月
Workshops on Frontier Optoelectronic Materials and Devices		Hakone, Kanagawa, Japan	平成 20 年 3 月
発表者名	発表標題		
Kouichi Murakawa, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	Reduction of Threading Dislocations in AlGan/AIN/SiC Epitxial Layers by Tensile Strain in a-Axis Induced with the (AIN/GaN) Multi-Buffer-Layer		
学会名		開催地	発表年月
7th International Conference of Nitride semiconductors		MGM Grand Hotel, Las Vegas, Nevada, USA	平成 19 年 9 月
発表者名	発表標題		

Yuu Wakamiya, Fumio Hasegawa, Hideo Kawanishi,	Investigation on Conductivity at the Gan/AIN/SiC Substrate interface for Vertical Nitride Power FETs		
学会名		開催地	発表年月
7th International Conference of Nitride semiconductors		MGM Grand Hotel, Las Vegas, Nevada, USA	平成 19 年 9 月
発表者名	発表標題		
Eiichiro Niikura, Koichi Murakawa, Shoichiro Takeda, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	What Kind of Crystal Quality of AlGaN is Improved by an Alternate-Source-feeding MOVPE or ME-MOVPE?		
学会名		開催地	発表年月
7th International Conference of Nitride semiconductors		MGM Grand Hotel, Las Vegas, Nevada, USA	平成 19 年 9 月
発表者名	発表標題		
Hideo Kawanishi, Eiichiro Niikura, Masanori Senuma, and Shoichiro Takeda	Anisotropic Polarization of Deep-UV Lasing and Spontaneous Surface and Edge Emissions from c- and m-plane AlGaN		
学会名		開催地	発表年月
The 3rd Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors		Jeonju Core Riviera Hotel, Jeonju, Korea	平成 19 年 3 月
発表者名	発表標題		
Kouichi Murakawa, Eiichiro Niikura, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	Dislocation Reduction in AIN Template grown on SiC by Tensile Strain induced by (AIN/GaN) Multi-Buffer-Layer		
学会名		開催地	発表年月
The 3rd Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors		Jeoniju Core Riviera hotel, Jeonju, Korea	平成 19 年 3 月
発表者名	発表標題		
Kenichi Isono, Eiichiro Niikura, Kouichi Murakawa, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	Reduction of Point Defects in N-AlGaN by an Altenate Source Feeding Metalorganic Vapor Phase Epitaxy		
学会名		開催地	発表年月
The 3rd Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors		Jeoniju Core Riviera hotel, Jeonju, Korea	平成 19 年 3 月
発表者名	発表標題		
Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, and Takeaki Nukui	TM-mode lasing and anisotropic polarization property of AIGaN multiple quantum well lasers in deep-ultraviolet spectral region		
学会名		開催地	発表年月
SPIE Photonics West		San Jose, California, USA	平成 19 年 1 月

発表者名	発表標題	
Hideo Kawanishi and Masanori Senuma	Experimental polarization property of spontaneous surface emission from m-plane GaN and AlGaN epitaxial layers grown on (1-100) 6H-SiC	
学会名	開催地	発表年月
International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2006)	Kyoto, Japan	平成 18 年 9 月
発表者名	発表標題	
Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, and Takeaki Nukui	Anisotropic polarization characteristics of lasing and spontaneous suraface and edge emissions from deep-ultraviolet (λ~ 240nm) AlGaN multiple-quantum-well lasers	
学会名	開催地	発表年月
13thInternational Conf. on Metal Organic Vapor Phase Epiaxy	Miyazaki,Japan	平成 18 年 5 月
発表者名	発表標題	
Eiichiro Niikura, Kouichi Murakawa, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi	Improvement of crystal quality of (0001) surfaced AlN and AlGaN epitaxial layers by introducing the tensile strain along a-axis with the (AlN/GaN) multi-buffer-layer	
学会名	開催地	発表年月
13th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy	Miyazaki, Japan	平成 18 年 5 月
発表者名	発表標題	
Mao Yamamoto, Eiichiro Niikura, Masanori Senuma, and Hideo Kawanishi,	Epitaxial growth of GaN and AlGaN on (1-100) m-plane 6H-SiC substrate by low-pressure MO-VPE	
学会名	開催地	発表年月
13thInternational Conf. on Metal Organic Vapor Phase Epiaxy	Miyazaki Japan	平成 18 年 5 月
発表者名	発表標題	
Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, and Takeaki Nukui	Lasing characteristics of (Al,Ga)N MQW lasers grown on (0001) c-plane 4H-SiC substrate in deep ultraviolet spectral region from 300 to 230nm	
学会名	開催地	発表年月
2006 Japanese-Spanish-German Joint Workshop on Advanced Semiconductor Optoelectronic Materials and Devices	Berlin, Germany	平成 18 年 3 月

発表者名	発表標題	
T. Honda, S. Komiyama, T. Sakka and K. Noguchi,	Tremendous reduction of reverse-bias leakage current in GaN-based Schottky-type light-emitting diodes by a surface modification using the aluminum facepack technique	
学会名	開催地	発表年月

36th Conference on the physics and chemistry of semiconductor interfaces (PCSI-36)	Santa Barbara, CA, U. S. A.	平成 21 年 1 月
発表者名	発表標題	
Y. Mashiyama, K. Yoshioka, S. Komiyama, S. Adachi, M. Sato and T. Honda,	Fabrication of MgZnO Films by Molecular Precursor Method and Its Application to UV-Transparent Electrodes,	
学会名	開催地	発表年月
International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2008)	Phoenix, Arizona, USA	平成 21 年　4 月
発表者名	発表標題	
S. Komiyama, K. Noguchi, S. Suzuki and T. Honda	Excitonic absorption in GaN layers of GaN-based UV Schottky-type light-emitting diodes grown by metal-organic vapor phase epitaxy,	
学会名	開催地	発表年月
14th International Conference of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-14)	Metz, France	平成 20 年 6 月
発表者名	発表標題	
T. Honda, H. Yamamoto, M. Sawadaishi, S. Taguchi and K. Sasaya	Formation of AlN layer on (111)Al substrate by ammonia nitridation,	
学会名	開催地	発表年月
Second international Symposium on growth of Ⅲ-Nitrides (ISGN-2)	Laforet Shuzenji, Izu, Japan	平成 20 年 7　月
発表者名	発表標題	
M. Sawadaishi, S. Taguchi, K. Sasaya and T. Honda	Nitridation of (111)Al substrates for GaN growth by molecular beam epitaxy,	
学会名	開催地	発表年月
The 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE-15)	Vancouver, Canada	平成 20 年 8 月
発表者名	発表標題	
T. Honda, S. Komiyama, S. Suzuki and T. Okuhata,	Fabrication of AlGaN-based UV MOS LEDs grown by MBE,	
学会名	開催地	発表年月
35th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS-2008)	Europa-Park, Rust, Germany	平成 20 年 9 月
発表者名	発表標題	
T. Okuhata, K. Tomioka, M. Sawadaishi, S. Taguchi and T. Honda	Fabrication of surface-coated GaN crystallites deposited on Si substrate,	
学会名	開催地	発表年月
IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008	Kyoto University, Kyoto, Japan	平成 20 年 10 月
発表者名	発表標題	

T. Honda, Y. Mashiyama, S. Komiyama and M. Sato,	Fabrication of Ga-doped MgZnO-based Transparent Electrodes by Molecular Precursor Method for GaN-based UV LED,		
学会名		開催地	発表年月
Materials Research Society (MRS) 2008 fall meeting		Boston, USA	平成 20 年 12 月
発表者名	発表標題		
T. Honda	Insertion of Oxide Layer to GaN-based Schottky-type UV light-emitting diode		
学会名		開催地	発表年月
Workshop on Frontier Photonic and Electronic Materials and Devices-2008		Japanese-German-Spanish Joint Workshop	平成２０年３月
発表者名	発表標題		
T. Honda, S. Komiyama and K. Noguchi	Internal absorption in GaN-based UV Schottky LEDs		
学会名		開催地	発表年月
35th International Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interface(PCSI-35)		Santa Fe,NM, USA	平成２０年１月
発表者名	発表標題		
K. Yoshioka, Y. Mashiyama, S. Komiyama, H. Nomura, M. Sato and T. Honda	Photoluminescence spectra of Ga-doped ZnO films fabricated by molecular precursor method		
学会名		開催地	発表年月
14th International SPACC-CSJ Symposium		Taipei, Taiwan	平成 19 年 12 月
発表者名	発表標題		
Y. Mashiyama, K. Yoshioka, S. Komiyama, S. Adachi, M. Sato and T. Honda	Transparent spectra of MgZnO films fabricated by molecular precursor method		
学会名		開催地	発表年月
14th International SPACC-CSJ Symposium		Taipei, Taiwan	平成 19 年 12 月
発表者名	発表標題		
K. Yoshioka, S. Egawa, T. Kobayashi, Y. Mashiyama, H. Nomura, M. Sato and T. Honda	ZnO－based electroluminescent devices using molecular precursor solutions		
学会名		開催地	発表年月
MSR 2007 fall meeting		Boston, USA	平成 19 年 11 月
発表者名	発表標題		
T. Honda	Insertion of oxide layer with nanometer thickness to gallium nitride-based Schottky-type light-emitting diode operating in UV spectral region		

学会名	開催地	発表年月
7th International Symposium on Nano Science and Technology	Southern Taiwan University, Taiwan	平成 19 年 11 月

発表者名	発表標題
K. Watanabe, K. Sugimoto, M. Arai, K. Takeda and T. Honda	Fabrication AlN films at low temperature by CS-MBE technique

学会名	開催地	発表年月
34th International Symposium on Compound Semiconductors	Kyoto Univ. Kyoto	平成 19 年 10 月

発表者名	発表標題
M. Arai, K. Sugimoto, S. Egawa and T. Honda	Fabrication of AlN films at low temperature by CS-MBE technique

学会名	開催地	発表年月
7th International Conference on Nitride Semiconductors	Las Vegas,NV. USA	平成 19 年 9 月

発表者名	発表標題
T. Honda, T. Kobayashi, S. Komiyama, M. Mashiyama, M. Arai and K. Yoshioka	Fabrication of GaN-based MOS LEDs for micro pixels in flat-panel displays

学会名	開催地	発表年月
7th International Conference on Nitride Semiconductors	Las Vegas,NV. USA	平成 19 年 9 月

発表者名	発表標題
T. Honda, M. Sawadaishi, H. Yamamoto, M.Arai K. Yoshikawa and T. Okuhata	Introduction of preheated ammonia during GaN growth on Si by compound-source MBE at low temperature

学会名	開催地	発表年月
15th International Conference on Crystal Growth	Salt Lake City, USA	平成 19 年 8 月

＜図書＞

著者名	出版者		
Hideo Kawanishi	Springer		
書名		発行年	総ページ数
Wide Bandgap Semiconductor		平成 19 年	2.2.4.& 6.2.8.

＜口頭発表—国内学会＞

発表者名	発表標題

新倉栄一郎、竹田翔一郎、川西英雄	紫外及深紫外発光に関するダイポールモーメント形成方位		
学会名		開催地	発表年月
第 68 回応用物理学術講演会		北海道大学	平成 19 年 9 月
発表者名	発表標題		
新倉栄一郎、竹田翔一郎、山本真魚、川西英雄	(1-100)m 面 6H-SiC 基盤上へ成長した AlGaN の残留歪みと結晶品質の制御		
学会名		開催地	発表年月
第 54 回応用物理学関係連合講演会		青山学院大学	平成 19 年 3 月
発表者名	発表標題		
竹田翔一郎、新倉栄一郎、山本真魚、川西英雄	c および m 面 AlGlN からの自然放出光の偏波特性とそれをもちいた発光エネルギー差の測定		
学会名		開催地	発表年月
第 54 回応用物理学関係連合講演会		青山学院大学	平成 19 年 3 月
発表者名	発表標題		
若宮優、市川裕美、長谷川文夫、川西英雄	Metal/AlN/SiC MIS 構造における AlN の絶縁特性		
学会名		開催地	発表年月
第 67 回応用物理学会学術講演会		立命館大学	平成 18 年 8 月
発表者名	発表標題		
新倉栄一郎、山口格、和光昌士、川西英雄	(0001)c 面 AlN の高品質化のための a 軸方向最適の歪み（引っ張り歪み）		
学会名		開催地	発表年月
第 67 回応用物理学会学術講演会		立命館大学	平成 18 年 8 月
発表者名	発表標題		
磯野堅一、新倉栄一郎、大瀧康幸、長谷川文夫、川西英雄	交互供給法による AlGaN 結晶の品質向上		
学会名		開催地	発表年月
第 67 回応用物理学会学術講演会		立命館大学	平成 18 年 8 月
発表者名	発表標題		
村川浩一、貫井猛晶、新倉栄一郎、長谷川文夫、川西英雄	歪み制御による AlN/AlGaN 層の断面 TEM 観察		
学会名		開催地	発表年月
第 67 回応用物理学会学術講演会		立命館大学	平成 18 年 8 月
発表者名	発表標題		
瀬沼正憲、貫井猛晶、新倉栄一郎、村川浩一、川西英雄	高 Al 組成 AlGaN からの異方 PL 発光の観測		
学会名		開催地	発表年月
第 53 回応用物理学関係連合講演会		武蔵工業大学	平成 18 年 3 月

発表者名	発表標題	
山本真魚、瀬沼正憲、新倉栄一郎、川西英雄	減圧 MO-VPE 法による(10-10)m 面 6H-Si 基盤上への GaN エピタキシャル成長(イエロー発光の低減)	
学会名	開催地	発表年月
第 53 回応用物理学関係連合講演会	武蔵工業大学	平成 18 年 3 月
発表者名	発表標題	
瀬沼正憲、貫井猛晶、新倉栄一郎、村川浩一、川西英雄	(AlN/GaN)多重バッファ層構造による AlN エピタキシャル層のチルト角・ツイスト角狭窄化	
学会名	開催地	発表年月
第 53 回応用物理学関係連合講演会	武蔵工業大学	平成 18 年 3 月

発表者名	発表標題	
T. Okuhata, K. Tomioka, M. Sawada, M. Sawadaishi, and T. Honda,	Surface recombination of the GaN crystallites at low temperature	
学会名	開催地	発表年月
27th Electronic Materials Symposium (EMS-27)	Laforet Shuzenji, Izu, Japan	平成 20 年 7 月
発表者名	発表標題	
S. Taguchi, M. Sawadaishi, K. Sasaya, H. Yamamoto and T. Honda,	Surface-oxide etching on Al substrates for the formation of AlN	
学会名	開催地	発表年月
27th Electronic Materials Symposium (EMS-27)	Laforet Shuzenji, Izu, Japan	平成 20 年 7 月
発表者名	発表標題	
T. Sakka, M. Arai, S. Egawa and T. Honda	XPS spectra of GaN layers grown by compound-source MBE with RF-plasma assisted N_2 supply	
学会名	開催地	発表年月
27th Electronic Materials Symposium (EMS-27)	Laforet Shuzenji, Izu, Japan	平成 20 年 7 月
発表者名	発表標題	
K. Noguchi, S. Komiyama and T. Honda,	Absorption loss in GaN-based Schottky-type UV-LEDs," 27th Electronic Materials Symposium (EMS-27)	
学会名	開催地	発表年月
27th Electronic Materials Symposium (EMS-27)	Laforet Shuzenji, Izu, Japan	平成 20 年 7 月
発表者名	発表標題	
本田　徹、小宮山　重利、増山佳宏、渡邊　謙二,	GaN 系 MOS 型紫外発光ダイオードの逆方向電流の低減	
学会名	開催地	発表年月

電子通信情報学会レーザ・量子エレクトロニクス研究会(LQE),	名古屋工業大学, 名古屋市	平成 20 年 11 月
発表者名	発表標題	
田口 悟, 澤田石 将士, 相原 繁, 後藤 大雅, 本田 徹	CS-MBE 法による表面窒化した Al 基板上への GaN 薄膜の製作	
学会名	開催地	発表年月
応用物理学会結晶工学分科会 2008 年末講演会	学習院大学, 東京	平成 20 年 12 月
発表者名	発表標題	
眼目 貴大, 福島 孝司, 澤田石 将士, 本田 徹,	RF ラジカル窒素源を用いた化合物原料分子線堆積法によおおる(111)Si 基板上への GaN 薄膜の低温堆積,	
学会名	開催地	発表年月
応用物理学会結晶工学分科会 2008 年末講演会	学習院大学, 東京	平成 20 年 12 月
発表者名	発表標題	
増山 佳宏, 吉岡 香織, 藤田 健太郎, 野村 裕久, 佐藤 光史, 本田 徹	分子プレカーサー法を用いた紫外発光素子のための Ga-doped MgZnO 透明電極の製作検討	
学会名	開催地	発表年月
応用物理学会結晶工学分科会 2008 年末講演会	学習院大学, 東京	平成 20 年 12 月
発表者名	発表標題	
奥畠 隆嗣, 澤田 勝, 澤田石 将士, 本田 徹,	AlO_x で表面をコートした GaN 微結晶の製作とカソードルミネッセンスによる評価	
学会名	開催地	発表年月
第 69 回応用物理学会学術講演会	中部大学, 愛知	平成 20 年 9 月
発表者名	発表標題	
鈴木 翔太, 小宮山 重利, 奥畠 隆嗣, 野口 和之, 本田 徹	RF-MBE 法により成長した AlGaN 薄膜を用いた紫外発光 MOS-LED の製作	
学会名	開催地	発表年月
第 69 回応用物理学会学術講演会	中部大学, 愛知	平成 20 年 9 月
発表者名	発表標題	
田口 悟, 澤田石 将士, 笹谷 光基, 山本 博美, 本田 徹	GaN 薄膜成長のための表面窒化 Al 基板製作	
学会名	開催地	発表年月
第 69 回応用物理学会学術講演会	中部大学, 愛知	平成 20 年 9 月
発表者名	発表標題	
田口 悟、澤田石 将士、相原 繁、後藤 大雅、本田 徹,	化合物原料分子線エピタキシー法による(0001)Al_2O_3 基板上への GaN 薄膜成長	

学会名		開催地	発表年月
第56回応用物理学会関係連合講演会		筑波大学, 茨城	平成21　年　3月
発表者名	発表標題		
野崎 理, 小宮山 重利, 渡辺 謙二, 鈴木 翔太, 本田 徹,	GaN系MOS型紫外発光ダイオードの逆方向リーク電流低減の検討		
学会名		開催地	発表年月
第56回応用物理学会関係連合講演会		筑波大学, 茨城	平成21　年　3月

重点課題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」

＜雑誌論文―査読付＞

1. T. Shiina, S. Saito, T. Takahashi;
   "Alignment Characteristics of Nematic Liquid Crystal on UV Curable Resin Film with Periodical Groove Structure", Mol. Cryst. Liq. Cryst.., 507, pp.101-107（2009.）
2. K. Imai, A. Yokoyama, S. Saito and T. Takahashi;
   "Orientation on Periodical Micro Pattern with Vertical and Homogeneous Alignments Using Anodic Porous Alumina for Bi-Stable Surface", Mol. Cryst. Liq. Cryst.., 507, pp. 95-100, (2009)
3. Youichi ASAKAWA, Taiju TAKAHASHI, and Susumu SAITO,
   "Transient Response Characteristics of Polymer Stabilized Bend Alignment State of Nematic Liquid Crystal in Pi-Cell", Jpn. J. Appl. Phys. 46,12, pp.7774-7781(2008)
4. Y. Asakawa, N. Takatuka, T. Takahashi and S. Saito,
   "Optimization of polymer stabilization condition of bend alignment in pi-cell"
   Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.476 pp.43-59,（2007）
5. Y. ASAKAWA, K. YOKOTA, M. NANAUMI, N. TAKATUKA, T. TAKAHASHI and S. SAITO,
   "Stabilization of Bend Alignment Using Optical Polymerization of UV Curable Liquid Crystalline Monomers",
   Jpn. J. Appl. Phys. 47,7(2006) pp.5878-5884(2006)

＜雑誌論文―査読無＞

1. 下山和則, 高橋泰樹, 齊藤進
   「ラビング処理による双方向アンカリング界面の形成」
   工学院大学研究報告第103号, pp.26-29(2007)
2. 今井恵二、高橋泰樹；
   「アルミニウム陽極酸化膜を用いたネマティック液晶の配向特性」
   工学院大学研究報告第103号pp.121-126（2007）
3. 椎名哲也、高橋泰樹；
   「樹脂膜により形成した溝構造におけるネマティック液晶の配向特性」
   工学院大学研究報告第103号,pp.127-132（2007）

4.塚田和成、窪田直樹、高橋泰樹、齊藤　進；
「ＰＶＣいとＰＩの混合配向材を一方向にラビングすることによる双安定配向性の付与」
工学院大学研究報告Ｎｏ.105、pp.85-90（2008）
5.下山和則、塚田和成、窪田直樹、高橋泰樹、齊藤　進；
「ラビング処理による双安定アンカリング界面の形成とその表面自由エネルギー関数の決定」
工学院大学研究報告Ｎｏ.104、pp.71-76（2008）
6.下山和則、塚田和成、窪田直樹、高橋泰樹、齊藤　進；
「光配向によるネマティック液晶に対する双安定アンカリング表面の形成」
工学院大学研究報告Ｎｏ.104、pp.77-82（2008）

＜口頭発表―国際学会＞

1. K.Tukada, T. Takahashi, S. Saito;"Formation of Bi-Stable Alignment Surface Using a Mixture of Two kinds of Photo Alignment Material Making LC Molecules Align to Distinctive Directions for Polarization Direction of UV Light", International Display Workshops 09 (Miyazaki) 、LCTｐ8-8（2009）
2. Y. Kobayashi, S. Todo, K. Imai, S. Saito, T. Takahashi
"Tilted Orientation of Nematic LC on Aluminum Anodic Oxide Film"
International Display Workshops 09,Miyazaki) LCTp8-2（2009）
3. N. Endo, Y. Kudou, S. Saito, and T. Takahashi
"Fabrication of Bistable Surface and Control of Pre-Tilt Angle by Alignment Material Coating Using an Electro-Spray Method ", International Display Workshops 09 (Miyazaki) LCTp8-5（2009）
4. R. Takahashi, Y. Toko, S. Saito, and T. Takahashi
"A Novel Bistable LCD Switching between Splayed Twist and Reversed Twist States for Texture of Molecular Orientation", International Display Workshops 09,Miyazaki) EPp-9L (2009)
4. K. Imai, A. Yokoyama, S. Saito, and T. Takahashi;
"Orientation of Nematic Liquid Crystal on Periodical Micro Stripe Structure Using Anodic Porous Alumina",
,The 22nd International Liquid Crystal Conference, Korea, Poster 1-APP29(2008)
5. T. Shiina, S. Saito, and T. Takahashi;
"Alignment Characteristics of Nematic Liquid Crystal on UV Curable Resin Film with Periodical Groove Structure", The 22nd International Liquid Crystal Conference, Korea, Poster 1-APP30(2008)
6. K.Shimoyama, T. Takahishi, and S. Saito;
"Formation of Bi-Stable Anchoring Property for Nematic LCs Induced by Unidirectional Rubbing Polymer Stabilized Nematic LC Cell",DW '07,(Sapporo, Japan) (2007)
7. K. Shimoyama, T. Takahashi and S. Saito;
"Formation of Bi-Stable Anchoring Surface for Nematic LCs by Unidirectional Rubbing",
Uro. Display '07.(Moscow, Rosia)(2007)

＜口頭発表―国内学会＞

1.下山和則、伊澤啓介、高橋泰樹、齊藤　進；
「PI-PVCi 混合配向材を用いることによる双方向アンカリング特性を有する配向層の形成」
４回応用物理学関係学術講演会(2007)
2. 下山和則, 高橋泰樹, 齊藤進；

「PVCi と PI の混合配向材を用いるラビング処理による双安定アンカリング界面の形成」
2007 年度日本液晶学会討論会講演予稿集、p.146(2007)
3.椎名哲也、齊藤進、高橋泰樹；
「紫外線硬化樹脂膜により形成した溝構造におけるネマティック液晶の配向特性」
2008 年日本液晶学会討論会、京都 PA45(2008)
4.今井恵二、横山惇、齊藤進、高橋泰樹；
「溝構造を有するアルミ膜の陽極酸化処理によるネマティック液晶の配向」
2008 年日本液晶学会討論会、京都 PA46(2008)
5.塚田和成、高橋泰樹、齊藤　進；
「PVCi と PI の混合配向材を一方向にラビングすることによる双安定配向性の付与」
2008 年日本液晶学会討論会予稿集　PA32（2008）
6.今井恵二，横山惇，齊藤進，高橋泰樹；
「双安定配向を目的としたアルミナ多孔質構造を用いた垂直・水平配向パターン混在配向の検討」
応用物理学会 2008 年春季 第 55 回学術講演会,8a-ZS-6（2008）

課題４．１「電子デバイス微細接合部の熱サイクル信頼性評価」

＜雑誌論文―査読付＞
1. 後藤芳樹，新井裕介，宮坂勝利，立野昌義，小林光男，小久保邦雄：マイクロサイズ材料の引張試験と強度評価，材料試験技術，Vol.53，No.1，pp.38-42（2008）
2. 井口卓也、上杉浩史、後藤芳樹、立野昌義、小林光男、小久保邦雄：マイクロサイズ材料のための疲労試験機の製作と疲労試験材料試験技術，Vol.54，No.1，pp.47-49（2009）
3. 井口卓也，岡本淳一，後藤芳樹，小林光男，八戸英夫，小久保邦雄：アルミニウム細線の疲労試験，材料試験技術，Vol.55，No.1，pp.24-28（2010）
4. 立野 昌義，目時　学，小久保邦雄，セラミック/金属接合材の引張強度に及ぼす金属側界面端形状の影響，日本材料試験技術協会 Vol.51，No.1，p.18-24.（2006 年 1 月）
5. 立野 昌義，畠野陽平，小久保邦雄，セラミックス/金属接合体の引張強度に及ぼす界面形状の影響，日本材料試験技術協会 Vol. 50，No. 1，p.14-20.（2005 年 1 月）
6. セラミックと金属材料との接合技術の開発（界面端形状修正による残留応力の低減），自動車技術 Vol.61, No.4, 2007, p.60-67.(2007 年 4 月)

＜口頭発表―国際学会＞
1. Masayoshi Tateno, Hiroki Morikawa,　Relationship between bonding strength and singularity factors inn Ceramic to metal Joint, Proceedings of 2010 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, July 18-22, (2010 年 7 月)　WA，USA.　査読有り
2. Masayoshi Tateno, Hiroki Morikawa, Kunio Kokubo, Effect of Interface Wedge Angle in Ceramic Side on Tensile Bonding Strength in Ceramic to Metal Joint, Proceedings of 2009 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, July 26-30, (2009 年 7 月)　チェコ.　査読有り
3.Masayoshi Tateno, Yoshiaki Hagiwara, Kunio Kokubo, Effect of Free Surface Shape at Edge of Interface on Bonding Strength in Ceramic to Metal Joint, PVP2008-61224, ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, July 27-31, (2008 年 7 月), Chicago,Illinois, USA.　査読有り
4. Masayoshi Tateno, Yohei Hatano, Kunio Kokubo, Effect of interface edge shape on bonding strength in ceramic to metal joint,　Proceedings of PVP2006-ICPVT-11, 2006 ASME Pressure Vessels and Piping

Division Conference, July 23-27, (2006 年 7 月), Vancouver, BC, Canada.　査読有り

＜口頭発表―国内学会＞

1. 森川 裕樹，立野 昌義，小久保 邦雄，セラミック/金属接合体引張強度に及ぼす界面端幾何形状の影響，日本機械学会関東支部第 16 期総会講演会　No.100-1 pp.475-476，明治大学　駿河台キャンパス（東京），(2010 年 3 月)
2. 井口卓也，岡本淳一，後藤芳樹，小林光男，八戸英夫，小久保邦雄：アルミニウム細線の疲労試験，日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集（8）(2009 年 9 月)
3. 小林謙介，後藤芳樹，八戸英夫，立野昌義，小林光男，小久保邦雄，マイクロサイズ材料の引張試験，社団法人日本材料学会，第 58 期　学術講演会講演論文集 536，p.363-364，愛媛大学（2009 年 6 月）
4. 小林謙介，後藤芳樹，八戸英夫，立野昌義，小林光男，小久保邦雄：マイクロサイズ材料の引張試験，日本材料学会第 58 期学術講演会（2009 年５月）
5. 森川裕樹，立野昌義，小久保邦雄，溶接学会，セラミック/金属接合体の引張強度に及ぼすセラミック側界面端形状の影響，日本溶接学会，No.070-4, pp.157-158.　東京（2009 年 4 月）
6. 中村博志，立野昌義，小久保邦雄，圧子圧入法による単結晶シリコンの破壊靭性評価，日本機械学会第 15 期講演会，No.090-1, pp.539-540.　水戸・茨城大学.（2009 年 3 月）
7. 中村博志，柳田亮太，宮坂正義，立野昌義，単結晶シリコンウエハにおける破壊挙動と破壊靭性評価，日本機械学会第 15 期講演会　No.090-1,pp.537-538，水戸・茨城大学.（2009 年 3 月）
8. 高橋俊介，佐々木寛文，立野昌義，溶融鉛フリーはんだの表面張力評価，日本機械学会第 15 期講演会，No.090-1, pp.371-372.　水戸・茨城大学.（2009 年 3 月）
9. 井口卓也，上杉浩史，後藤芳樹，小林光男，立野昌義，小久保邦雄，マイクロサイズ材料のための疲労試験機の製作と疲労試験，日本材料試験技術協会，(2009 年 1 月)
10. 松本勇気，立野昌義，小久保邦雄，セラミック/金属接合材の引張強度に及ぼす界面端形状の影響，日本溶接学会全国大会概要、Vol.82，2008-4, pp.184-185.　(2008 年 4 月)
11. 後藤芳樹，新井裕介，宮坂勝利，立野昌義，小林光男，小久保邦雄：マイクロサイズ材料の引張試験と強度評価 材料試験技術シンポジュウム(2008 年１月)
12. 高橋俊介，谷口智宏　，家田一徳，立野昌義，溶融鉛フリーはんだの表面張力に及ぼす加熱温度の影響，日本機械学会山梨講演会，No.070-4, pp.22-24.　(2007 年 10 月)
13. 松本勇気，立野昌義，小久保邦雄，セラミック/金属接合体の引張強度に及ぼす界面端形状の影響，日本機械学会山梨講演会，No.070-4, pp.157-158.　(2007 年 10 月)
14. 谷口智宏，家田一徳，高橋俊介，山村丈雅，立野昌義，鉛フリーはんだの表面張力評価，社団法人　日本機械学会,関東支部第 13 期　総会講演会　講演論文集，20407,p397－398.(2007 年 10 月)

＜研究成果の公開状況＞
シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等
既に実施しているもの
① 学会等の実施状況
各小課題の進捗状況に関しては，定期的に研究報告会を開催し，積極的に情報交換を行った。それらの効果はプロジェクトを進める上で徐々に現れ，小課題ごとに実験や評価等を通して技術提供，意見交換を行い，その共同研究の成果は積極的に学会等で発表を行った。その一例として，2007 年 9 月には SURTECH2007（2007 年 9 月 5 日～7 日：幕張メッセ）で各小課題の研究概要をパネル展示として学外に向けて発表すると共に，2008 年 11 月には重点課題 2.5 を担当する丹羽直毅を実行委員長として本学において軽金属学会第 115 回秋期大会を企画実行した実績がある。本講演大会の実行委員としては重点課題 2.3 から鷹野一朗，重点課題 2.4 から小野幸子，阿相英孝，重点課題 2.5から湯本敦史，塩田一路も参加すると共に，小野グループ及び湯本グループは本プロジェクトに関連する成果を講演発表した。
また、小課題 2.2 では、化学工学会化学装置材料委員会有機材料分科会にて研究成果を公表（平成 20 年）した結果、「各種高分子材料の表面改質による機能化の試み」として依頼講演の要請があった。
② 博士取得状況
(1) 川口 亜星・ウィリアム、博士（工学）、2009 年 3 月 31 日
「糖酸を側鎖にもつ新規高分子の設計と酵素活性阻害機能」
（工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻博士後期課程修了）
(2) 永井 裕己、博士（工学）、2009 年 3 月 31 日
「分子プレカーサー法による高度光応答性チタニア薄膜の形成と機能発現メカニズム」
（工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻博士後期課程修了）

これから実施する予定のもの
この共同研究においてプロジェクト期間内で学会発表や論文として成果が十分にまとまらなかった課題に関しては，プロジェクト終了後も共同研究として継続実施し，様々な機会を捉えて、得られた成果を広く世に伝えるように努めようとしている。

5.4 その他の研究成果の公開状況
１）出願特許
重点課題 2.4
1. 小野幸子，阿相英孝，長坂匠，小倉宗二，山口靖英
金属酸化物粉及びその製造方法
公開日 2009/4/9，特願 2007-241283，特開 2009-73675
2. 小野幸子，阿相英孝，目秦将志
エッチング用アルミニウム基材及びそれを用いた電解コンデンサ用アルミニウム電極材
公開日 2008/10/2，特願 2007-73303，特開 2008-231512
3. 小野幸子，阿相英孝，坂口雅司，山ノ井智明，福井清
電解コンデンサ電極用アルミニウム材及びその製造方法，アルミニウム電解コンデンサ用電極材ならびにアルミニウム電解コンデンサ
公開日 2008/7/17，特願 2006-356251，特開 2008-166602
4. 小野幸子，阿相英孝，長坂匠，小笠原忠司，大西隆
電極基体および電極基材の製造方法
公開日 2008/3/27，特願 2006-250589，特開 2008-72003
5. 小野幸子，阿相英孝，中村公二，山越哲弥，目秦将志
エッチング用アルミニウム基材及びそれを用いた電解コンデンサ用アルミニウム電極材
公開日 2007/9/6，特願 2007-12492，特開 2007-227904
6.小野幸子，阿相英孝，坂口雅司，山ノ井智明
エッチング特性に優れた電解コンデンサ電極用アルミニウム材及びその製造方法，アルミニウム電解コンデンサ用電極材ならびにアルミニウム電解コンデンサ
公開日 2007/1/25，特願 2005-196234，特開 2007-016255
7. 小野幸子，阿相英孝，長坂匠
多孔質ニオブ素材の製造方法および多孔質ニオブ素材とそれを備えた電解コンデンサ並びに触媒担持体，公開日 2006/3/30，公開番号 特開 2006-83425(P2006-83425A)
8. 小野幸子，角谷さかえ，阿相英孝，長谷部雅之
真空装置及びその部品に使用されるアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法、真空装置及びその部品，公開日 2005/4/21，公開番号 特開 2005-105300(P2005-105300A)

重点課題 2.5
1. 湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男，塩田一路，山本剛久（出願タマティーエルオー株）
物理蒸着装置
国際公開日：2006/4/20，国際出願番号：PCT/JP2005/018964，出願番号：200580039353.1（CN），5793280.8（EP），11/577.305（US），国際公開番号 WO2006/041160
2. 湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男，塩田一路，山本剛久，小宮山徹（出願タマティーエルオー株）
ハイドロキシアパタイト粒子分散金属膜及びその形成方法
公開日 2008/8/28，特願 2007-31145，特開 2008-194175
国際出願：2008/7/28/，国際出願番号：PCT/JP2008/063526
3. 湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男，山本剛久（出願タマティーエルオー株）
物理蒸着装置および物理蒸着方法
公開日 2008/8/28，特願 2007-31144，特開 2008-195996
国際出願：2008/7/28/，国際出願番号：PCT/JP2008/062325
4. 湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男（出願タマティーエルオー株）
繊維強化複合材料の製造方法

出願日：2007/10/24/，特願 2007-276906

5. 湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男（出願タマティーエルオー株）
金属酸化膜の形成方法及び物理蒸着装置
出願日：2007/10/24/，特願 2007-276907

6. 湯本敦史，丹羽直毅，古村雄二（出願タマティーエルオー株）
多結晶シリコン膜の形成方法、多結晶シリコン膜の形成装置及び多結晶シリコン膜が形成された基板
出願日：2008/12/10/，特願 2008-314602

7. 湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男（出願タマティーエルオー株）
超音速ノズル設計方法，超音速ノズル設計装置，プログラム，超音速ノズル製造方法および超音速ノズル
出願日：2009/12/2，特願 2009-274735

8. 湯本敦史，丹羽直毅，谷川茂穂，峯村哲朗
軟磁性金属膜
出願日：2010/2/18，特願 2010-033567

課題 3.1.1

1. 鈴木健司，三浦宏文，髙信英明，梶原周，微小物体のハンドリング装置およびそのハンドリング方法、ならびに輸送装置およびその輸送方法，出願日：2006/10/3，特願 2006-271970.

重点課題 3.2.4

1. 大倉他、放射性廃棄物の固化処理用ガラス、公開日 2005/8/4，公開番号 2005-207885、登録日 2008/5/23，登録番号 04129237

6．研究費の支出状況

(1)施設・装置・設備・研究費の支出状況（実績概要）　　(千円)

年度・区分		支出額	内訳						
			法人負担	私学助成	共同研究機関負担	受託研究等	寄付金	その他	備考
平成17年度	施　設	0							
	装　置	105,500	52,750	52,750					
	設　備	110,083	36,696	73,387					
	研究費	35,997	21,411	14,586					
平成18年度	施　設								
	装　置								
	設　備								
	研究費	36,975	22,972	14,003					
平成19年度	施　設								
	装　置								
	設　備								
	研究費	36,095	19,442	16,653					
平成20年度	施　設								
	装　置								
	設　備								
	研究費	20,910	10,513	10,397					
平成21年度	施　設								
	装　置								
	設　備								
	研究費	21,000	12,456	8,544					
総額	施　設								
	装　置	105,500	52,750	52,750					
	設　備	110,083	36,696	73,387					
	研究費	150,977	86,794	64,183					
総　計		366,560	176,240	190,320					

(2)研究費の支出状況

（平成 17 年度）　　（千円）

小科目	支出額	積算内訳		
		主な使途	金額	主な内容
教育研究経費支出				
消耗品費	9,097	研究・実験用	9,097	薬品類、ガス、実験器具、電子・機械部品、材料他
光熱水費	14,824	公共料金	14,824	電気代、水道代
通信運搬費	10	郵送料	10	宅配便代、資料の送付代
修繕費	1,876	機器備品修理	1,876	プラズマガン用 2 軸ゴニオリーク、赤外分光光度計修理
賃借費	303	ソフトレンタル料	303	ＣＨＥＭＫＩＮ年間レンタル料
報酬・委託料	624	検査等委託	624	英文校正、耐圧検査
雑費	193	参加費	193	学会参加費
計	26,927		9,097	
アルバイト関係支出				
人件費支出				
（兼務職員）				
教育研究経費支出	31	物性評価、測定の謝金	31	時給950円、年間時間数33時間実人数5人
計	31		31	
設備関係支出（１個又は１組の価格が５００万円未満のもの）				
教育研究用機器備品	5,346	10 万円以上の機器備品	5,346	ＣＣＤカメラ、バイポーラ電源他
図書	56		56	ナノマテリアルハンドブック
計	5,402		5,402	
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター	3,637		3,637	学内１人
研究支援推進経費				
計	3,637		3,637	学内１人

（平成 18 年度）　　（千円）

小科目	支出額	積算内訳		
		主な使途	金額	主な内容
教育研究経費支出				
消耗品費	11,886	研究・実験用	11,886	薬品類、ガス、実験器具、電子・機械部品、材料他
光熱水費	16,048	公共料金	16,048	電気代、水道代
通信運搬費	5	郵送料	5	宅配便代、資料の送付代
修繕費	1,017	機器備品修理	1,017	超高速昇温電気炉、電流増幅器他備品修理
賃借費	2	図書賃借費	2	他大学の図書賃借料
報酬・委託料	1,026	分析依頼、装置保守	1,026	核磁気共鳴装置保守料、TEM 観察分析
雑費	54	参加費	54	学会参加費
計	30,038			
アルバイト関係支出				
人件費支出				
（兼務職員）				
教育研究経費支出	11	物性評価、測定の謝金	11	時給950円、年間時間数12時間実人数3人
計	11			
設備関係支出（１個又は１組の価格が５００万円未満のもの）				
教育研究用機器備品	3,120	10 万円以上の機器備品	3,120	正立顕微鏡、ｼｪﾌﾞﾛﾝ検出器、メタナイザー他
図書				
計	3,120			
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター	3,806		3,806	学内１人
研究支援推進経費				
計	3,806			学内１人

（平成 19 年度）　　（千円）

小科目	支出額	積算内訳		
		主な使途	金額	主な内容
教育研究経費支出				
消耗品費	11,168	研究・実験用	11,168	薬品類、ガス、実験器具、電子・機械部品、材料他
光熱水費	15,511	公共料金	15,511	電気代、水道代
通信運搬費	5	郵送料	5	宅配便代、資料の送付代
修繕費	1,180	機器備品修理	1,180	熱分析装置、高温炉、溶融混練機ペレタイザー等の修理
賃借費	47	調査旅費	47	神戸への調査旅費
報酬・委託料	573	分析検査等委託	573	試料の分析、γ線照射料
雑費	126	参加費	126	学会参加費
計	28,610			
アルバイト関係支出				
人件費支出				
（兼務職員）				
教育研究経費支出	37	物性評価、測定の謝金		時給950円、年間時間数39時間実人数1人
計	37			
設備関係支出（1個又は1組の価格が５００万円未満のもの）				
教育研究用機器備品	3,952	10 万円以上の機器備品	3,952	実体顕微鏡、永久磁石、ロータリーポンプ、ガスクロマトグラフ他
図書				
計	3,952			
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター	3,496		3,496	学内１人
研究支援推進経費				
計	3,496			学内１人

（平成 20 年度）　　（千円）

小科目	支出額	積算内訳		
		主な使途	金額	主な内容
教育研究経費支出				
消耗品費	11,924	研究・実験用	11,924	薬品類、ガス、実験器具、電子・機械部品、材料他
光熱水費				
通信運搬費	10	郵送料	10	宅配便代、資料の送付代
修繕費	546	機器備品修理	546	紫外可視分光光度計、精密ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽｱﾅﾗｲｻﾞｰ修理
賃借費	319	ソフトレンタル料	319	米国学会旅費、国内調査旅費
報酬・委託料	416	検査等委託	416	英文校正
雑費	171	参加費	171	学会参加費
計	13,386			
アルバイト関係支出				
人件費支出				
（兼務職員）				
教育研究経費支出				
計	0			
設備関係支出（１個又は１組の価格が５００万円未満のもの）				
教育研究用機器備品	3,727	10 万円以上の機器備品	3,727	ﾏﾙﾁﾌｧﾝｸｼｮﾝｼﾞｪﾈﾚｰﾀ、ＬＣＲﾒｰﾀｰ、精密恒温水槽他
図書				
計	3,727			
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター	3,797		3,797	学内１人
研究支援推進経費				
計	3,797			学内１人

（平成21年度）　　（千円）

小科目	支出額	積算内訳		
		主な使途	金額	主な内容
教育研究経費支出				
消耗品費	13,477	研究・実験用	13,477	薬品類、ガス、実験器具、電子・機械部品、材料他
光熱水費				
通信運搬費	10	郵送料	10	宅配便代、資料の送付代
修繕費	504	機器備品修理	504	プラズマガン用2軸ゴニオリーク、赤外分光光度計修理
賃借費	201	ソフトレンタル料	201	国内調査旅費
報酬・委託料	149	検査等委託	149	英文校正、耐圧検査
雑費	190	参加費	190	学会参加費
計	14,531			
アルバイト関係支出				
人件費支出				
（兼務職員）				
教育研究経費支出				
計	0			
設備関係支出（1個又は1組の価格が500万円未満のもの）				
教育研究用機器備品	2,480	10万円以上の機器備品	2,480	分光器、ガラス圧延機、ノートパソコン他
図書	89			
計	2,569			
研究スタッフ関係支出				
リサーチ・アシスタント				
ポスト・ドクター	3,900		3,900	学内1人
研究支援推進経費				
計	3,900			学内1人