



文部科学省令和4年度  
6大学連携・出島プロジェクト  
**研究成果報告書**

- 大阪大学 接合科学研究所
- 東北大学 金属材料研究所
- 東京工業大学 フロンティア材料研究所
- 名古屋大学 未来材料・システム研究所
- 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所
- 早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構

## 接合科学研究所と 6大学連携「出島」プロジェクト



大阪大学 接合科学研究所 所長 田中 学

接合科学研究所は、2022年に創立50周年を迎えました。1972年に大阪大学の附置研究所として誕生しましたが、以来、溶接から接合への変革・転換を遂げながら、一貫して材料と材料を「つなぐ」研究に取り組んで参りました。現在では、溶接・接合分野における我が国唯一、世界屈指の総合研究所として認知されています。とりわけ、大学の基礎研究に留まらず、「つなぐ」ことへの産業界の要望と期待に応えるべく、産学共創を強力に推し進めて参りました。加えて、溶接・接合分野の全国共同利用研究所、そして、現在では、「接合科学共同利用・共同研究拠点」として、溶接・接合研究に関わる国内外の研究者コミュニティに開かれた中核拠点の役割も果たしています。

さて、「国際・産学連携 インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト—DEJI<sup>2</sup>MA: Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture— (以下、6大学連携「出島」プロジェクト)」は、新概念「インヴァースイノベーション」に基づいて、多様な社会的要望や地球規模課題を「コア出島」で課題設計し、6大学6研究所の専門性の垣根を越えた「マルチ出島」を通じて人と知の好循環により課題解決を図ることでイノベーション創出を加速し、社会実装を迅速化するものです。すなわち、本プロジェクトは、共同利用・共同研究拠点を含む全国的な拠点間ネットワーク連携によって、先鋭的な研究力を有する各々の単独拠点のメリットを生かしながら、拠点間の学際融合・異分野融合による「知」のネッ

トワーク連携によって初めて、単独拠点だけでは課題設定すら困難であった社会からの要望を研究課題として設定し、多様な社会ニーズに対してスピード感をもって応える、新しいスタイルの共同研究プロジェクトです。

本研究所は、この6大学連携「出島」プロジェクトの主幹校として、材料をつなぐ溶接・接合分野と産学共創の強みを生かしながら、イノベーションのスピード創出に繋がるよう「コア出島」の機能と好循環を生み出す役割を担っています。また、個々の研究課題にも積極的に取り組み、「環境・エネルギー材料」、「バイオ・医療機器材料」、「情報通信材料」の3分野等で、25名の教員（特任も含む）が14件の研究課題を掲げて本プロジェクトに参画しております。6大学連携「出島」プロジェクトの推進に努めるとともに、生み出された多くのインパクトある研究成果を、学術論文や国際会議発表等を通して社会に広く情報発信することにも鋭意努めて参りました。

引き続き、各位のご協力とご支援を何卒よろしくお願ひします。



## 6大学連携プロジェクト 令和4年度研究成果報告書に寄せて

東北大学 金属材料研究所 所長 古原 忠

令和3年度より新たな形でスタートした6大学連携プロジェクト「国際・産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出プロジェクト」が2年目を迎え、従来から行われている連携研究の発展とともに、大阪大学接合科学研究所の主導の下で事業運営体制の整備が着々と行われていることを喜ばしく思います。本所でも皆様とさらに密な連携ができることを期待していません。

今年度も、金属材料研究所（金研）では、加藤秀実教授をプロジェクトリーダーとして、専任教員1名（目代貴之特任助教）、兼任教員6名（千葉晶彦教授、梅津理恵教授、和田武准教授、山中謙太准教授、魏代修助教）、学内連携教員5名（工学研究科：成島尚之教授、上田恭介准教授、電気通信研究所：平野愛弓教授、山本英明 准教授、歯学研究科：金高弘恭教授）といった体制で取り組み、環境保全・持続可能材料分野1件、生体・医療福祉材料分野13件、情報通信材料分野3 件、要素材料・技術開発分野2件の各連携研究を活発に進めています。

年度当初の第6波の余波の後夏場に最大感染数となった第7波、そして年末から新年にかけて猛威を振るっている第8波という断続的なコロナ禍のため、昨年度と同様本プロジェクトの活動も大きく影響されましたが、本学としての行事であるThe 17th International Workshop on Biomaterials in Interface Science (2022年8月24日)、金研ワーク

ショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会 (2022年10月26日) は、オンサイトも含めたハイブリッド開催で行いました。それぞれ65名、122名と多くの参加者があり、活発な議論がなされたことを報告いたします。

来年度はコア出島と各大学のマルチ出島が連携を深め、社会ニーズを反映した研究が深まり、産学連携による社会貢献に向けて活動が進んでいくことが期待されます。本所でも大阪大学のコア出島と連携した体制を構築し、活動を推進していく予定です。本プロジェクトにおける6大学の連携活動がさらに発展することを祈念いたします。

今後とも皆様のますますのご協力とご指導ご鞭撻をお願い申し上げます。



## 移ろう世に変わらぬこと



東京工業大学 科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 所長 原 亨 和

「世の中は 何か常なる 飛鳥川 昨日の淵ぞ 今日 瀬になる」(古今和歌集・読み人知らず)は移ろう世の無常を現した歌として知られています。もう一首「桜花 とく散りぬとも おもほへず 人の心ぞ 風も吹きあへず」(古今和歌集・紀貫之)は人の心の移ろいやすさを嘆く歌です。かの小野小町も「色見えて うつろふものは 世の中の人心の 花にぞありける」(古今和歌集)の歌を今日に残しています。もっとも、彼女の場合は恋心を嘆いているのですが。現在、国立大学法人を巡る環境はめまぐるしく変化しており、運営と教員のありかた、教員の教育と研究の比重を含めた多くのことに議論が重ねられています。そして、遠くない未来に新たな枠組みが示され、大きな変革を生み出すでしょう。このような動きをより良いあり方への躍進と捉えるか、移ろう世の無常と捉えるかは別として、生きて躍動する世界だからこそ、移ろうことができるともいえるでしょう。死んだ世界では移ろうこともできませんから。

この移ろう世で、人が共同すれば人数より大きな力を発揮できるということは変わることのないものひとつといえましょう。令和3年度から始まった「国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロ

ジェクト」は名古屋大学未来材料・システム研究所、東北大学金属材料研究所、東京工業大学フロンティア材料研究所、大阪大学接合科学研究所、東京医科歯科大学学生体材料工学研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構の6研究所間で実施される新しいタイプの研究プロジェクトです。これらの研究所間のコミュニティとその研究成果を礎に創出した新概念「インヴァースイノベーション」に基づく共同研究によって、新しい社会を支える材料の提案と実用化を図ると共に、コミュニティを基盤に国際交流・産学連携・高度人材育成を推進し、我が国の産業界の要請に応えることが本プロジェクトの目的です。そして、このプロジェクトの根底には移ろう世でも変わることはない「コミュニティ：人と人との共同」にあります。

このように本プロジェクトは「人と人との共同」という不変を機軸に新たな試みを多数導入する共同研究計画となっています。皆様もこのヘキサグラムが描く、新しいタイプのプロジェクトをご堪能いただければ幸いです。





## 国際・産学連携 インヴァースイノベーション 材料創出 (DEJI<sup>2</sup>MA) プロジェクトに寄せて

東海国立大学機構 名古屋大学 未来材料・システム研究所 所長 成瀬 一郎

令和3年度から「国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出 (DEJI<sup>2</sup>MA) プロジェクト」が新たにスタート致しました。本プロジェクトの斬新な取り組みならびにその企画に大いに期待致しております。御存知のように、平成22年度から6年間実施されました「特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同プロジェクト」、その後の平成28年度からは「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」が5年間実施され、両プロジェクトの成果があったからこそ、この新プロジェクトに繋がったものと存じます。

東北大学金属材料研究所、東京医科歯科大学生体材料工学研究所、東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所、大阪大学接合科学研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構および東海国立大学機構名古屋大学未来材料・システム研究所の連携により培われてきたこれまでの研究成果や人的交流は、大学間ネットワーク拠点事業の素晴らしいモデルケースであり、今後の大学研究所の在り方を考える上でも様々な発信ができるものと考えます。中でも本学は、資源・エネルギー・環境問題の解決に寄与する新奇なナノ材料技術の創製を目指した研究を進めており、このような目的を達成するために、材料設計からプロセス、機能、応用までをシームレスに連携できる体制をとっております。

本プロジェクトは、「インヴァースイノベーション材料創出」という大きな目標を掲げた上で、社会のニーズを汲み上げつつ、学際分野としての基礎的な部分から社会貢献を目指した共同研究を行うこと、また、このような共同研究を通して、若手研究者を育成する環境、さらには自ら育つ環境を整備することが重要になるものと考えます。本プロジェクトはスタートして2年目ではありますが、今後もさらに情報連携・共有を密にし、引き続き、関係各位の御支援・御協力ならびに御指導・御鞭撻を賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

## 国際・産学連携 インヴァースイノベーション 材料創出プロジェクトの 令和4年度成果報告発刊に際して



東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 所長 影近 弘之

本事業は、第三期中期目標・中期計画期間中に推進した「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」の後継プロジェクトとして、令和3年度に開始されました。「インヴァースイノベーション」という新たな概念のもと、社会からの要求や、社会実装によって生まれる課題を解決するために、医療・環境・エネルギー材料分野での革新的な技術創出を加速化するとともに、大学間の共同研究や国際連携を通して、新たな学術研究体系を構築し、また、未来を豊かにする革新材料を創出できる若手研究者・技術者の育成を行うことを目的としています。東京医科歯科大学生体材料工学研究所は、上記課題のうちバイオ・医療機器材料分野を担当し、これまでの医工連携の実績をもとに、臨床現場における課題、要求を把握し、異分野融合の共同研究を推進することで、革新的医療マテリアル・デバイスを創出する役割を担っています。

令和4年度は、引き続き、新型コロナウイルス感染拡大防止による様々な制限がありましたが、少しずつ感染拡大防止をしつつ事業を推進する方向へと変わりつつありました。そのような状況下、この3年間で培った、ネットワーク連携の特徴や強みを生かした、効率的な事業運営、研究者間交流、研究成果の発信などにより、今年度も、本報告書に記載されているように、研究者間の交流が進み、各研究所の特徴的な材料、得意技術を基盤とした共同研究が展開され、新し

い材料・技術が創出されました。

新型コロナウイルス感染によって、人々の生活や医療における新たなあり方が求められてきます。プロジェクトでは、これまでの大学連携の成果を踏まえた上で、「インヴァースイノベーション」の概念に基づき、それぞれの研究所が有する特色を活かした有機的な連携、共同研究を一層推進することで、新たな社会が抱える課題の解決に向けた、革新的材料、技術創出の加速化と迅速な社会実装を目指していきたいと考えています。

関係の皆様のご支援、ご協力をよろしくお願い申し上げます。



## 早稲田大学ナノ・ライフ創新 研究機構の活動と 六研連携プロジェクト

早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構 機構長 宇高 勝之

2021年度4月より開始した6大学研究機関連携「国際・産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出プロジェクト- DEJI<sup>2</sup>MA」、所謂六研連携プロジェクトも2年目が過ぎようとしています。開始以来幹事校の大阪大学におかれましては、先端材料とその応用という共通のテーマながらアプローチも研究対象もそれぞれ個性的な6大学研究所間連携の取りまとめはもとより、3年目以降の事業継続に向けて文部科学省への精力的な折衝を含めて、そのご尽力に感謝申し上げます。また、すでに動き出している研究連携を一層深めたり、またはこれからの本格的な連携への進展の模索している方には、大阪大学の先導により昨年9月に行われたコラボレーションミーティングは、6大学からプロジェクトに参画されている多くの研究者の方の研究に触れることが出来て、相互理解の点で大変有意義であったと思います。あのような全体的な研究紹介の場こそが、本プロジェクト推進の意義と感じた次第です。

さて、本学ナノ・ライフ創新研究機構は、新棟に移設され、ナノ加工などの高度な装置が追加整備された世界的に見てもトップレベルのクリーンルーム施設を有し、それをベースとしたナノテクノロジー研究センター（NTRC）を中心に、ナノテクノロジー・ライフサイエンスなどに関して先端的研究活動を行っております。本機構では、「グリーンデバイス」、「エネルギー」、「革新的マテリアル」そして「ライフサポート」のキーワードのもと、さらに、早稲田大学が全学的に推進しているカーボンニュートラル研究教育社会事業にも関

連して、現在ナノテクノロジーに加えてナノプロセス、次世代蓄電池、環境生物バイオ研究など5つのプロジェクト研究所を中心に、若手研究者や学生を含めて約300名の研究者が公的研究プロジェクトに加えて企業との連携により活発に活動しております。その中でこれまで10年間にわたる文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業が2021年度に終了し、替わって新たにナノバイオマテリアルが中心テーマであるマテリアル先端リサーチインフラ事業に引き継がれました。この六研プロジェクトに参画しているのは、主にナノ電子デバイス、ナノフォトニックデバイス、そしてナノバイオデバイスと関連ナノ材料の研究に関わる研究者ですが、今後その輪を広げて、他大学研究所の研究者とより多くの連携機会が増えることを期待しております。

来年度からの六研連携プロジェクトの幹事校として本学ナノ・ライフ創新研究機構が担当させていただきますが、これまで以上に皆様のご協力を得て、一層大学間連携の促進に尽力して参りたいと考えております。何卒宜しくお願い申し上げます。

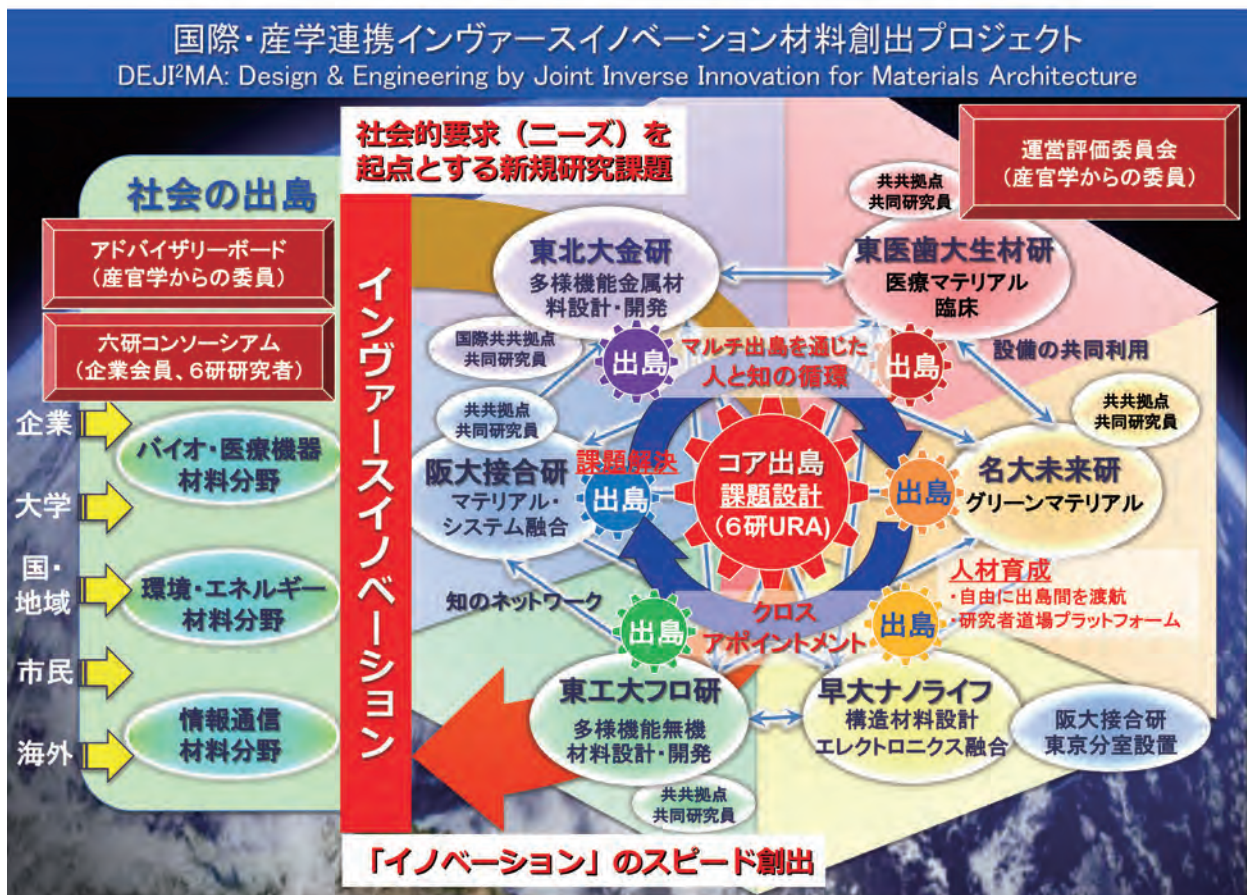


# 国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト(出島プロジェクト) 6大学連携・出島プロジェクト概要

Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA Project)

6大学6研究所が各々の強みを発揮・連携し、従来（シーズから応用を模索するアプローチ）とは逆に、新概念「インヴァースイノベーション」により、6大学6研究所間連携研究組織（コア出島・マルチ出島）での異分野融合型連携研究体制で、3分野（環境・エネルギー材料分野、バイオ・医療機器材料分野、情報通信材料分野）における社会的要求を起点に課題解決とイノベーション創出を加速化し、新たな学術研究体系を構築する。

大阪大学接合科学研究所、東北大学金属材料研究所、東京工業大学フロンティア材料研究所での材料接合、金属、無機材料における世界屈指の学術基盤と、名古屋大学未来材料・システム研究所、東京医科歯科大学生体材料工学研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構での環境・エネルギー、生体・医療、エレクトロニクスにおける世界屈指の研究開発基盤を融合し、各研究所のミッションと学術研究推進を基軸に、新概念「インヴァースイノベーション」に基づいて社会的要求を起点に「コア出島」で課題設計し、6研究所の専門性の垣根を越えた「マルチ出島」を通じた人と知の循環で課題解決を加速化すると共に、イノベーション創出を加速化する。「コア出島」を中核とする「六研連携戦略室」を研究所間連携の戦略的「司令塔」として主幹校（接合科学研究所）に整備し、各研究所には連携研究の実施主体「マルチ出島」を整備して、『コア出島・マルチ出島方式』の異分野融合の研究所間連携体制を構築する。これにより、6大学6研究所間の学際的連携研究体制を格段に発展・強化し、環境・エネルギー材料分野、バイオ・医療機器材料分野、情報通信材料分野での社会的要求を起点とする課題解決とイノベーション創出の加速化と迅速な社会実装を通じて、マテリアル革新力の強化を図ると共に、我が国が世界を先導する新材料技術の創成を目指す。



## Outline

**環境・エネルギー材料分野** (幹事大学: 名古屋大学)**〈研究成果概要〉**

環境に優しく、限られたエネルギーを効率的かつ最大限に活用する材料開発を行い、持続可能な社会の実現を目指す。例えば、大気汚染物質の浄化や低減を目指す環境触媒の開発や、燃料電池用材料の新規作製方法の検討、持続可能な特性をもつ新規材料の開発、クリーンエネルギー源の合成方法や、環境負荷低減を目指したエネルギーデバイス材料の開発や特性の評価を行う。また、およびそれらに対する新規物性の発現とその材料化を目指した表界面処理、構造制御技術の開発を目指す。

**環境・エネルギー材料分野**

## Environmental and Energy Materials

**非平衡プラズマと環境触媒の融合による環境・エネルギー技術の創成** ..... [P-1]

大阪大学接合科学研究所 ○節原裕一、竹中弘祐、都甲将  
名古屋大学未来材料・システム研究所 小澤正邦、服部将朋

**Mo固溶ジルコニウムクロム銅作製基盤確立と革新的コンタクトチップの創成** ..... [P-3]

大阪大学接合科学研究所 ○伊藤和博、山本啓、Seongmin Hong  
東北大学電気通信研究所 千星聡

**Investigation of high heat-resistance bonding process for wide gap semiconductor devices** ..... [P-5]

大阪大学接合科学研究所 ○Byungho PARK、巽裕章、西川宏  
早稲田大ナノ・ライフ創新研究機構 齋藤美紀子、水野潤

**低温作動固体酸化物形燃料電池の高次ナノ・マイクロ構造制御** ..... [P-7]

大阪大学接合科学研究所 ○大原智  
名古屋大学未来材料・システム研究所 長田実

**最新溶接・接合技術による低放射化材料異材接合技術確立と革新的核融合炉発電システム技術の創成** ..... [P-9]

大阪大学接合科学研究所 ○芹澤久、藤井英俊  
東北大学金属材料研究所 笠田竜太

**Co-Cr-Mo合金の電子ビーム積層造形における炭素添加の影響** ..... [P-11]

東北大学金属材料研究所 ○山中謙太、青田昇哉、佐々木信之、千葉晶彦  
仙台高等専門学校 森真奈美  
INSA Lyon J. Adrien, E. Maire, D. Fabrègue

**NiAs型結晶構造を有する(Cr,Fe)S化合物の磁気的性質** ..... [P-13]

東北大学金属材料研究所 ○梅津理恵、千星聡、宮川正人  
九州大学大学院工学研究院 吉年規治  
海洋研究開発機構 真砂啓、川人洋介  
東京大学物性研究所 福島鉄也  
大阪大学大学院工学研究科 赤井久純

**高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究** ..... [P-15]

東北大学金属材料研究所 ○千星聡  
大阪大学接合科学研究所 伊藤和博

|   |   |
|---|---|
| 水素置換型SmFeAsOエピタキシャル薄膜の電子輸送特性  | [P-17]                                  |
| 東京工業大学<br>物質・材料研究機構<br>東京大学   | ○平松秀典、半沢幸太、松本惇平、細野秀雄<br>飯村壮史<br>小濱芳允    |
| 特異な電子・フォノン状態を利用した革新的電子・熱機能性材料の開拓  | [P-19]                                  |
| 東京工業大学フロンティア材料研究所<br>名古屋大学大学院工学研究科  | ○片瀬貴義、井手啓介、半沢幸太、平松秀典、神谷利夫<br>黒澤昌志       |
| ペロブスカイト型窒化物LaWN <sub>3</sub> のヘテロエピタキシャル成長と電子輸送特性   | [P-21]                                  |
| 東京工業大学  | ○半沢幸太、平松秀典                              |
| 希土類添加アモルファス酸化物半導体を用いた発光ダイオードの低温作製   | [P-23]                                  |
| 東京工業大学フロンティア材料研究所   | ○井手啓介、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫               |
| BaTiO <sub>3</sub> 担持リチウムイオン薄膜電池の固体電解質界面(SEI)形成に対する電解液依存性   | [P-25]                                  |
| 東京工業大学フロンティア材料研究所<br>東京工業大学物質理工学院<br>岡山大学大学院自然科学研究科<br>東北大学大学院工学研究科                                 | 七澤太梧、○安井伸太郎<br>安原颯<br>寺西貴志<br>鈴木寛太、神永健一 |
| 電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発   | [P-27]                                  |
| 東京工業大学フロンティア材料研究所   | ○中村一隆、高木一旗、今野佑磨                         |
| 前駆体結晶化法によるポーラスOMS-1ナノ粒子の合成と酸化触媒作用   | [P-29]                                  |
| 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所  | ○鎌田慶吾、幸谷真芸、林愛理、原亨和                      |
| 非貴金属ヒドリド種形成を鍵とした触媒的変換反応の開発  | [P-31]                                  |
| 東京工業大学フロンティア材料研究所   | ○喜多祐介                                   |
| 層状バナジウム酸化物LiVO <sub>2</sub> の相転移にともなう特異な熱伝導率変化  | [P-33]                                  |
| 東京工業大学フロンティア材料研究所   | ○気谷卓、小畑優樹、橋本賢太、川路均                      |
| Water printingによる強誘電性・強磁性を併せ持つBiFe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の面外分極反転とドメイン制御 | [P-35]                                  |
| 東京工業大学  | ○重松圭、伊藤拓真、東正樹                           |
| 計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索   | [P-37]                                  |
| 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所  | ○大場史康、我毛智哉                              |
| 機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発  | [P-39]                                  |
| 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所  | ○高橋亮、大場史康                               |
| 原子膜技術による新規エネルギー材料の開発  | [P-41]                                  |
| 名古屋大学未来材料・システム研究所   | ○長田実、小林亮、山本瑛祐                           |
| 組成エンジニアリングによる原子膜材料の開発   | [P-43]                                  |
| 名古屋大学未来材料・システム研究所   | ○小林亮、杉本光輝、山本瑛祐、長田実                      |
| ウイルス不活化機能を有するデスクトップ型エアカーテン装置の開発   | [P-45]                                  |
| 名古屋大学未来材料・システム研究所<br>早稲田大学理工学術院創造理工学部   | ○内山知実、高牟礼光太郎<br>松田佑                     |



## Outline

### 熱分解誘起相分離を用いた機能性セラミックス粒子の創成 ..... [P-47]

名古屋大学未来材料・システム研究所      ○長谷川丈二、竹野智喜、中西和樹  
 東京工業大学フロンティア材料研究所      山本隆文

### スピン熱磁気現象による高効率熱電変換素子の創成 ..... [P-49]

名古屋大学未来材料・システム研究所      ○水口将輝

### 排ガスパーティキュラーフィルター触媒開発のための部品形状を考慮した性能変換モデル ..... [P-51]

名古屋大学未来材料・システム研究所      横田幸治、○小澤正邦  
 名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻      中村真季  
 名古屋大学大学院工学研究科マテリアルデザイン工学専攻      岡井健吾

### 基板上に分散したCeO<sub>2</sub>ナノ粒子の酸素放出能と電気伝導性 ..... [P-53]

名古屋大学未来材料・システム研究所      ○小澤正邦、服部将朋  
 東京工業大学フロンティア材料研究所      真島豊

### Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>系金属ガラスから誘導した複合材の動的水素吸蔵放出 ..... [P-55]

名古屋大学未来材料・システム研究所      ○小澤正邦、服部将朋  
 東北大学金属材料研究所      加藤秀実

### 電析Au-Ag膜のデアロイによるナノポーラス構造解析とナノ構造体 ..... [P-57]

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構      ○齋藤美紀子  
 大阪大学接合科学研究所      西川宏

### Development of Silicon and Germanium Tin Based Micro Cavity-free Thermoelectric Power Generators Compatible with CMOS Technology ..... [P-59]

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構      ○渡邊孝信  
 早稲田大学理工学術院      Mahfuz Md Mehdee Hasan  
 名古屋大学未来材料・システム研究所 名古屋大学高等研究院      黒澤昌志

## バイオ・医療機器材料分野 (幹事大学: 東京医科歯科大学)

### 〈研究成果概要〉

本年度のバイオ・医療機器材料分野の行事として、東京医科歯科大学において2023年2月13日に第5回バイオ・医療機器材料分野研究会「生体防御とバイオマテリアル」、2月14日に第6回バイオ・医療機器材料分野研究会「リン酸八カルシウム人工骨およびその生体活性」、3月15日に第7回バイオ・医療機器材料分野研究会「生体用チタン合金の開発と骨治癒に対する有効性」を開催する予定である。

本年度は17件の学内外の研究が進行中である。特筆すべき機関間共同研究の成果の一つとしては、医科歯科大・東北大の「可視光応答型抗菌性・骨結合性チタンの創製」に関する研究がある。チタン (Ti) を過酸化水素水-酢酸銅水溶液-加熱処理に付すと、その表面にCuOが析出した酸化チタン層が形成され、同Tiが体液環境下でその表面にアパタイトを形成し、さらに、その抗菌性が可視光照射によって著しく向上することが見出された (図1)。このようなアパタイト形成能と可視光応答型抗菌性を併せ示すTiは、歯科インプラントだけでなく、創外固定具の部材としても有用であると期待される。

また、医科歯科大・阪大の「チタン不動態皮膜のバンド構造」、医科歯科大・東北大の「がん治療用セラミックスの創製」、医科歯科大・阪大の「超高靱性なセラミックス骨修復材料の創製」といった連携研究が展開されている。

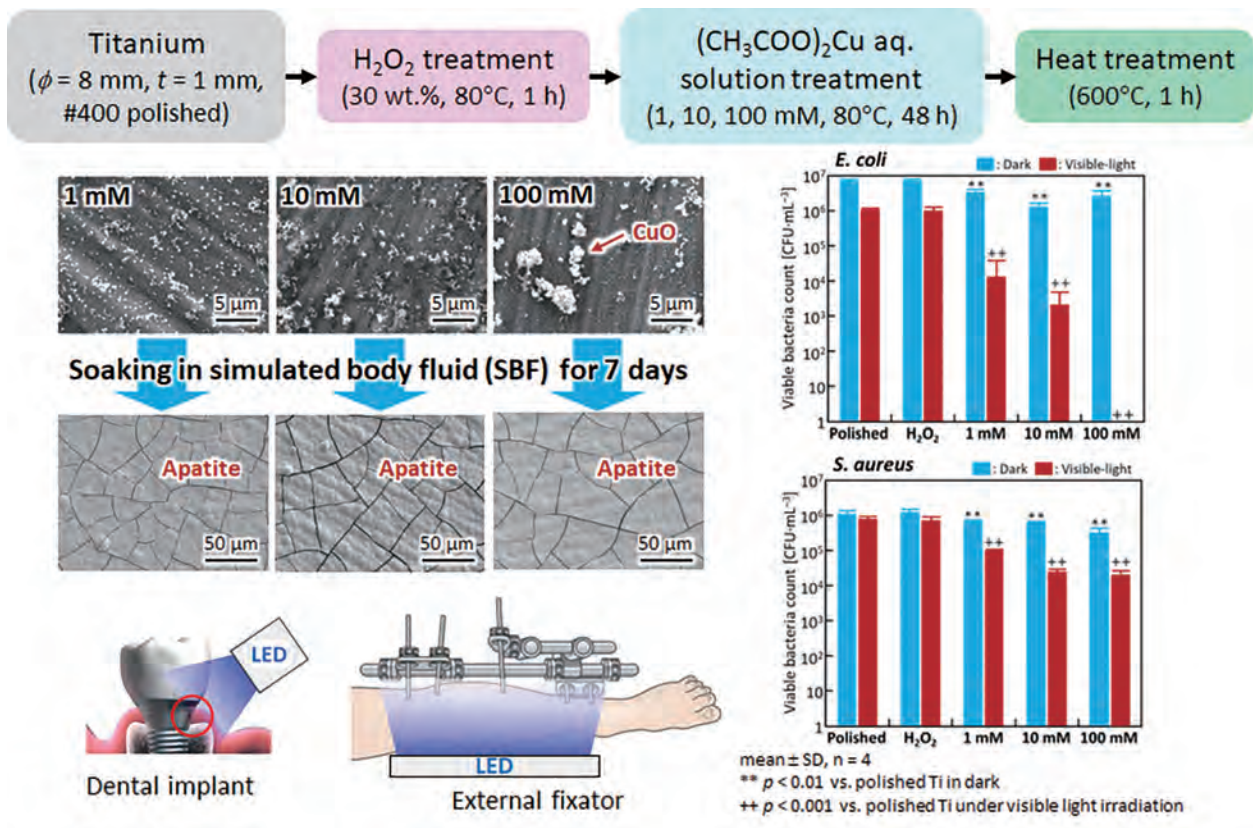


図1 銅担持チタンのアパタイト形成能および抗菌性

## バイオ・医療機器材料分野

### Biomedical and Healthcare Materials

#### 抗菌・ウイルス不活化作用を有する銅の高速コーティングと機能性表面の創成 ..... [P-61]

|             |            |
|-------------|------------|
| 大阪大学接合科学研究所 | ○塚本雅裕、佐藤雄二 |
| 東京医科歯科大学    | 塙隆夫、陳鵬     |
| 東京工業大学      | 松下伸広       |

#### 光造形プロセスにおける組織制御法の確立と人工歯冠への多次元機能発現 ..... [P-63]

|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| 大阪大学接合科学研究所       | ○桐原聡秀、スピレット・フィオナ |
| 東北大学大学院歯学研究所      | 金高弘恭             |
| 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 | 塙隆夫              |

#### 金属ガラスの温間加工性を向上するための加熱条件最適化解析 ..... [P-65]

|             |                 |
|-------------|-----------------|
| 大阪大学接合科学研究所 | ○麻寧緒、檜崎邦男、田井友理恵 |
| 東北大学金属材料研究所 | 加藤秀実、山田類、達久将成   |

#### ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御 ..... [P-67]

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| 大阪大学接合科学研究所         | ○大原智      |
| 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科 | 野崎浩佑、若林則幸 |
| 東京医科歯科大学生体材料工学研究所   | 位高啓史      |
| 東北大学金属材料研究所         | 目代貴之      |

#### Ti積層造形合金の高強度高延性化を実現する等軸集合組織の形成機構の解明 ..... [P-69]

|             |                 |
|-------------|-----------------|
| 大阪大学接合科学研究所 | ○刈屋翔太、梅田純子、近藤勝義 |
| 東北大学金属材料研究所 | 千葉晶彦、山中謙太       |

#### Regulation of strength and ductility of single-phase twinning-induced plasticity high-entropy alloys ..... [P-71]

|             |           |
|-------------|-----------|
| 東北大学金属材料研究所 | ○魏代修、加藤秀実 |
|-------------|-----------|

#### 生体への利用を目指した窒素ドーパ酸化チタンの作製 ..... [P-73]

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| 東北大学金属材料研究所       | ○目代貴之       |
| 東北大学歯学研究所         | 常理、金高弘恭、溝口到 |
| 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 | 川下将一        |

#### 二段階熱酸化法による炭素・窒素共添加TiO<sub>2</sub>膜の作製および可視光照射下における抗菌性評価 ..... [P-75]

|              |                 |
|--------------|-----------------|
| 東北大学大学院工学研究科 | ○上田恭介、古泉隆佑、成島尚之 |
| 東北大学加齢医学研究所  | 小笠原康悦、伊藤甲雄      |
| 東北大学大学院歯学研究所 | 金高弘恭            |
| 東北大学金属材料研究所  | 目代貴之            |

#### ハイドロゲル膜を用いた高密度多点電極アレイとマイクロ流体デバイスの界面制御 ..... [P-77]

|             |                 |
|-------------|-----------------|
| 東北大学電気通信研究所 | ○佐藤有弥、山本英明、平野愛弓 |
| 早稲田大学理工学術院  | 谷井孝至            |

#### インプラント用Ti基金属ガラス表面のマテリアルデザイン —生体活性化ナノメッシュ表面における抗菌性の発現— ..... [P-79]

|                 |                                       |
|-----------------|---------------------------------------|
| 東京工業大学物質理工学院材料系 | 久保田雄太、生駒俊之（フロンティア研兼務）、松下伸広（フロンティア研兼務） |
| 東北大学金属材料研究所     | 和田 武、加藤秀実                             |
| 大阪大学接合科学研究所     | 塚本雅裕                                  |
| 東京医科歯科大学生体材料研究所 | 塙隆夫                                   |

#### 生体用Au-Cu-Al形状記憶合金の相変化による機械的性質の向上 ..... [P-81]

|   |  |
|---|--|
| 東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 兼                  | ○海瀬晃   |
| 東京医科歯科大学生体材料工学研究所                           |  |
| 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所<br>(兼 未来産業技術研究所) | Kang Wei Goo、邱琬婷、Tso Fu Mark Chang、田原正樹、曾根正人、稲邑朋也、細田秀樹 |
| 東北大学大学院歯学研究所                                | 金高弘恭   |
| 東京医科歯科大学生体材料工学研究所                           | 塙隆夫  |



- 水溶液からの析出とその後の加熱処理による窒化鉄膜の形成** ..... [P-83]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 工藤紘士、横井太史、島袋将弥、○川下将一  
 東北大学工学研究科電子工学専攻 小川智之
- 銅修飾によるチタン表面への可視光増強型抗菌活性付与** ..... [P-85]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 宋博丞、○島袋将弥、横井太史、川下将一  
 東北大学金属材料研究所 目代貴之
- 生体応答性セラミックスの創製** ..... [P-87]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○横井太史、川下将一  
 名古屋大学大学院工学研究科 三尾明義、鳴瀧彩絵、大槻主税  
 九州工業大学大学院生命体工学研究科 中村仁
- Promotion of osteoconductivity of poly(methyl methacrylate) with micro-scaled grooves topography fabricated by femtosecond laser processing** ..... [P-89]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○陳鵬、塙隆夫  
 大阪大学接合科学研究所 竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕  
 岡山大学 篠永東吾
- 擬似液体中でのチタン不動態皮膜のバンド構造 —チタンの生体適合性の原理—** ..... [P-91]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○塙隆夫、真中智世  
 大阪大学大学院工学研究科 金成哲、土谷博昭、藤本慎司
- イットリア安定化ジルコニアのL929細胞適合性 —軟組織接着性評価の基盤—** ..... [P-93]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○中石寺田典子、陳鵬、蘆田茉希、塙隆夫
- 電気化学的表面処理によるSUS316L鋼の高耐食性化** ..... [P-95]  
 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科 ○真中智世  
 物質・材料研究機構構造材料研究拠点 堤祐介  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 陳鵬、塙隆夫
- Effect of several heat treatment times on the microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Co-Cr-Mo alloys** ..... [P-97]  
 東京医科歯科大学生体補綴歯科学分野 ○加嶋祐佳、高市敦士、若林則幸  
 東京医科歯科大学生材研 塙隆夫
- Fabrication of micro-/submicro-/nanostructured surfaces on Ti-Zr alloy by varying H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment conditions and investigations of fundamental properties of a typical surface** ..... [P-99]  
 東京医科歯科大学生体補綴歯科学分野 ○趙茜、上野剛史、野崎浩佑、譚天博、若林則幸  
 東京医科歯科大学金属材料学分野 陳鵬、塙隆夫
- 分極ハイドロキシアパタイトの下肢虚血への血管新生効果** ..... [P-101]  
 東京医科歯科大学疾患生理機能解析学 ○山口純司  
 東京医科歯科大学循環制御内科学 小室博明、笹野哲郎  
 東京医科歯科大学難治疾患研究所生体情報薬理学 井原健介、古川哲史  
 愛知学院大学歯学部解剖学 永井亜希子
- 光造形法によるスポーツ用フェイスガードのコア材及びクッション材の作製と評価** ..... [P-103]  
 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科先端材料評価学分野 ○和田敬広、村田歩、足立桃子、高村彩、宇尾基弘  
 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科スポーツ歯学分野 中禮宏  
 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科口腔機能再建工学 塩沢真穂

## Outline

- シングルナノメートルサイズチタニアの開発と光触媒活性の向上** ..... [P-105]  
 東京医科歯科大学医歯学総合研究科      ○野崎浩佑、小若泰之、三原朋之、山下仁大、若林則幸  
 大連理工大学      譚振権  
 大阪大学接合科学研究所      大原智
- 脱細胞化骨格筋を用いたハイドロゲル作製とHskMSCとの相互作用** ..... [P-107]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所      ○秋澤拓弥、橋本良秀、木村剛、岸田晶夫
- 新規リン酸カルシウム系化合物の骨形成能の容量依存性評価** ..... [P-109]  
 東京医科歯科大学整形外科      ○江川聡、吉井俊貴、橋本泉智、大川淳
- アモルファスMg-Caコーティングによる歯科インプラント表面の親水性保護** ..... [P-111]  
 東京医科歯科大学大学院      ○寺内正彦、柴崎真樹、三宅理沙、依田哲也、丸川恵理子  
 株式会社丸エム製作所      成田健吾、山中茂
- ダイヤモンド中のNVセンター電子スピンを用いた有機シラン単分子膜中の核スピン計測** ..... [P-113]  
 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構      ○上田優樹、三宅悠斗、川原田洋、谷井孝至  
 東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター      品田高宏
- Multi-Sensing Utilizing Common-Gate Ion-Sensitive FETs** ..... [P-115]  
 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構      ○野本玲於奈、佐藤弘隆、Yu Hao Chang、川原田洋

**情報通信材料分野** (幹事大学: 東京工業大学・早稲田大学)**〈研究成果概要〉**

情報通信材料分野では、「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」の実績を踏まえつつ、6研究所の連携研究体制を発展・強化することにより、情報通信分野における材料開発に必要な基盤物質・新規物質の開発に取り組み、新たな視点から高機能かつ多機能の材料開発に取り組んでいる。

具体的な研究課題としては、「ダイヤモンドを用いた高性能・高信頼素子および同素子用基盤技術の開発」、「ワイドバンドギャップ半導体素子用高性能・高信頼誘電体膜の開発」、「ダイヤモンド超伝導を利用したAFMプローブの開発」、「ナノ構造誘起法による強磁性ナノワイヤの作製手法の開発」、「トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた材料・素子の開発」、「新規酸化物リチウムイオン電解質の開発」、「レーザ照射による機能性複相金属材料の組織制御」、「熱インプリント加工による金属ガラスの熱伝導現象」、「レーザを用いたNi基超々合金の単結晶化に関する基礎研究」、「局所塑性化および疲労性能に及ぼす介在物特性と加工誘起マルテンサイト変態の影響」、「高磁気異方性材料MnAlGeの磁気特性」、「アニオン制御による機能性セラミックスの創成」、「MnBi電析膜の作製と磁気特性」、「Mn-Bi電析膜作製検討とその磁気特性」などに取り組んでいる。

**情報通信材料分野**

## Information and Communication materials

- 高品質酸化物薄膜トランジスタの低温形成に向けたプラズマプロセス技術の開発** ..... [P-117]  
 大阪大学接合科学研究所 ○節原裕一、竹中弘祐、都甲将  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 神谷利夫、井手啓介
- ナノ構造誘起法による強磁性ナノワイヤ —高保磁力単結晶規則化ナノワイヤの新しい作製手法—** ..... [P-119]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○真島豊、遠山諒、新田亮介
- トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた材料・素子の開発** ..... [P-121]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○笹川崇男、小林賢、大島佑一  
 名古屋大学大学院工学研究科 矢野力三、片山尚行  
 早稲田大学ナノ理工研究機構 川原田洋
- Fabrication of FeNi ordered alloy thin films grown on Cu(001) by nitrogen surfactant epitaxy** ..... [P-123]  
 名古屋大学未来材料・システム研究所 ○宮町俊生
- InP (311) B基板上pドーブ1550nm帯量子ドットレーザの高温安定動作** ..... [P-125]  
 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○矢吹諒太、勝原龍海、ヘインサル シーム、宇高勝之  
 情報通信研究機構 松本敦、赤羽浩一
- 超伝導FET実現に向けた超伝導ダイヤモンド電極と2DHGダイヤモンドチャネルから構成される FETの低温特性評価** ..... [P-127]  
 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○若林千幸、川原田洋  
 物質・材料研究機構 高野義彦、立木実、大井修一、有沢俊一  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 笹川崇男





## 要素材料・技術開発分野

### 〈研究成果概要〉

様々な分野における材料開発に必要な基盤材料・新規物質の開拓、要素技術の開発に取り組み、新しい視点から高機能・多機能材料の開発にアプローチする。例えば、エレクトロニクス材料の複合化による新規機能発現の試みや新規ドーピング方法の検討、炭素材料（カーボンナノチューブ、ダイヤモンド）などの応用が多岐にわたる材料の新規合成方法の検討や性能発現機構の解明なども行う。また、新規なドーピング方法を用いることにより、次世代材料の開発や、その作製方法を検討する。

## 要素材料・技術開発分野

### Component Materials and Technology

|   |           |
|---|-----------|
| Synthetic of Multi-Component Nanoparticles and their Applications ..... | [P-137]   |
| 大阪大学接合科学研究所   | ○阿部浩也、李飛  |
| 陽極接合の接合温度の低温化 .....   | [P-139]   |
| 大阪大学接合科学研究所   | ○高橋誠      |
| プラズマミグハイブリッド溶接を用いた高張力鋼厚板のワンパス溶接法の開発 .....                               | [P-141]   |
| 大阪大学接合科学研究所   | ○田代真一、田中学 |

# コラボレーションミーティング開催報告

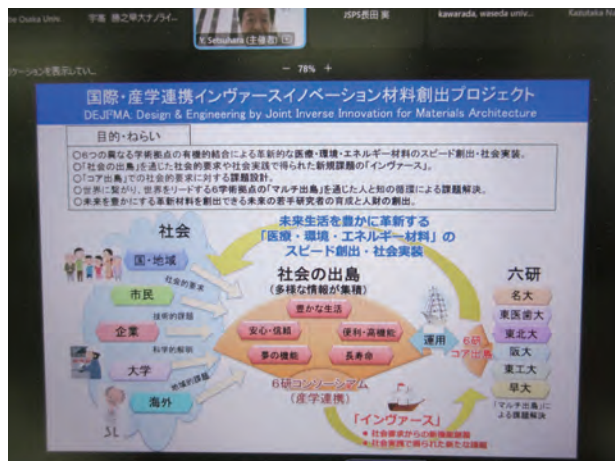
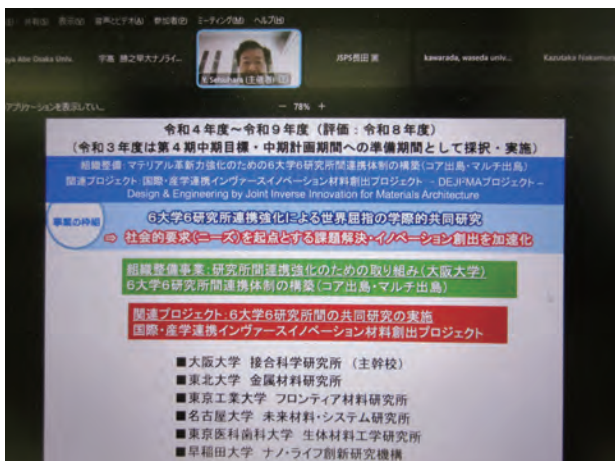
## Report of the Collaboration Meeting

文部科学省組織整備事業「マテリアル革新力強化のための6大学6研究所間連携体制の構築(コア出島・マルチ出島)」の支援の下、「国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト(出島プロジェクト)」を本年度より本格的に開始するにあたり、2022年9月17日(土)午後1時30分から約3時間、コラボレーションミーティングをオンラインで開催しました。

本6大学連携・出島プロジェクトは、6大学が各々の強みを発揮・連携して、従来の研究開発アプローチ(学術的成果から応用開発を志向)とは逆に、社会的要求を出発点とした新概念「インヴァースイノベーション」により、環境・エネルギー材料分野、バイオ・医療機器材料分野、情報通信材料分野での革新的な技術創出を加速化し、新たな学術研究体系を構築します。

今回のコラボレーションミーティングは六研プロジェクトにおける新たな取り組みとして「連携強化と情報交換の場」を提供することに主眼をおき開催しました。具体的には、①六研プロジェクトで走っている研究課題について、参画研究者が把握し理解を深めることにより、②既に研究所間で連携した共同研究体制となっている課題については、研究者間の研究分担、試料のやりとり、分析・評価等、共同研究に必須の事項について議論を深め、③未だ連携研究の体制に至っていない課題については、所外の研究者との連携の模索、課題設計の観点から他の研究課題との情報交換の場を提供することにより、研究所間の連携強化をはかることを目的としました。

幹事校である大阪大学接合科学研究所の節原裕一プロジェクトリーダーから全体説明があり、その後、各研究課題の担当者が共通様式のパワーポイントを用いて、1分間程度でショートプレゼンテーション(オンライン講演)を行いました(当日参加できない先生方はビデオ講演を実施)。更に当日オンラインで参加可能な先生方を対象に、課題毎に設定したブレイクアウトルーム(少人数の部屋)で、研究内容の説明、質疑応報、連携に関する議論を行いました。参加者は50名以上でコラボレーションミーティングはオンライン開催にも関わらず、無事、成功裏に終了しました。今後は更なる連携強化を進めるとともに、六研プロジェクトにおける新たな取り組みとして「六研コンソーシアム」を立ち上げていく計画です。



節原先生全体説明

## 国際会議 (DEJI<sup>2</sup>MA-2) 開催報告

### Report of the DEJI<sup>2</sup>MA-2

国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト (出島プロジェクト) の第2回国際会議 (The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA-2)) が、大阪大学・接合科学研究所主催の国際会議 (The 6th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2022)) と共同で、2022年10月25日 (火) に千里ライフサイエンスセンター (大阪) において開催されました。

まず神谷先生 (東京工業大学) より「How We Can Apply Computational Materials Science and Data Analyses to Developing New Semiconductor Materials」というタイトルで基調講演が行われました。講演の中では、インヴァースイノベーションの材料開発コンセプトと出島プロジェクトの概要、またそれらに果たす計算材料科学 (マテリアルトランスフォーメーション) 等の役割が紹介されました。次に12件の招待講演が行われました。講演者は梶先生 (東京医科歯科大学)、松下先生 (東京工業大学)、高牟礼先生 (名古屋大学)、谷井先生 (早稲田大学)、伊藤先生 (大阪大学)、千星先生 (東北大学)、島袋先生 (東京医科歯科大学)、Spirrette先生 (大阪大学)、Song先生 (東北大学)、喜多先生 (東京工業大学)、Fu先生 (早稲田大学)、小林先生 (名古屋大学) で、最先端の研究結果が報告されました。その後、ポスターセッションが行われ45件の発表がありました。活発な議論はその後のバンケットまで引き続き行われ、インヴァースイノベーション材料創出のための大変有益な機会となりました。参加者は全体で206名で、国際会議DEJI<sup>2</sup>MA-2は成功裏に終了しました。



神谷先生基調講演



伊藤先生招待講演



Spirrette先生若手招待講演



ポスターセッション



分野：環境・エネルギー材料分野

## 非平衡プラズマと環境触媒の融合による環境・エネルギー技術の創成

大阪大学接合科学研究所 ○節原裕一、竹中弘祐、都甲 将  
名古屋大学未来材料・システム研究所 小澤正邦、服部将朋

### Development of Virus Inactivation Technology with Integration of Atmospheric Pressure and Low Temperature Plasma Generation Control and Environmental Catalyst Technology

by ○Yuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO,  
Masakuni OZAWA and Masatomo HATTORI

#### 1. 研究目的

新型コロナウイルス感染症（COVID-19）は歴史上稀に見る深刻なパンデミックを引き起こした。このコロナ禍における新型コロナウイルス感染の最大の感染経路は飛沫感染と空気感染である。新型コロナウイルス感染症の感染防止対策として、大気中に排出されるウイルスを効率的に不活化する技術の開発は、喫緊の課題である。これらの課題を解決するために、当研究室で開発している大気圧非平衡プラズマによる高密度の活性酸素種生成と環境触媒による清浄化技術を合わせた大気中のウイルス不活化プラズマ空気清浄技術を開発することを着想した。具体的な課題として、安全安心な社会生活を構築することを目標に据えて、ウイルス不活化を目指したプラズマ制御技術に、プラズマ中で生成するオゾン等の有害ガスを効果的に除去可能な環境触媒技術の融合を目指した。

本年度は、本技術の基盤となる大気圧非平衡プラズマによる高密度活性酸素種生成に主眼を置いて、研究を遂行した。

#### 2. 研究成果

本研究では、誘電体バリア放電(DBD)を用いて大気圧非平衡プラズマジェットを生成した。石英管の周囲に2つの電極を設置し、低周波直流パルス高電圧と高周波電圧を印可して大気圧非平衡プラズマジェットを生成した。生成したプラズマは、ガス流路に沿って管外へジェット状に噴射される。まず、大気圧アルゴンDBDプラズマジェットの周波数依存性を解析した。低周波直流パルス高電圧と高周波電圧を用いて生成したプラズマジェットにおける酸素原子密度（酸素分子の解離により生成）を測定するために用いた真空紫外吸収分光装置の概略を Fig. 1 に示す。具体的には、周波数 5 kHz から 50 kHz まで

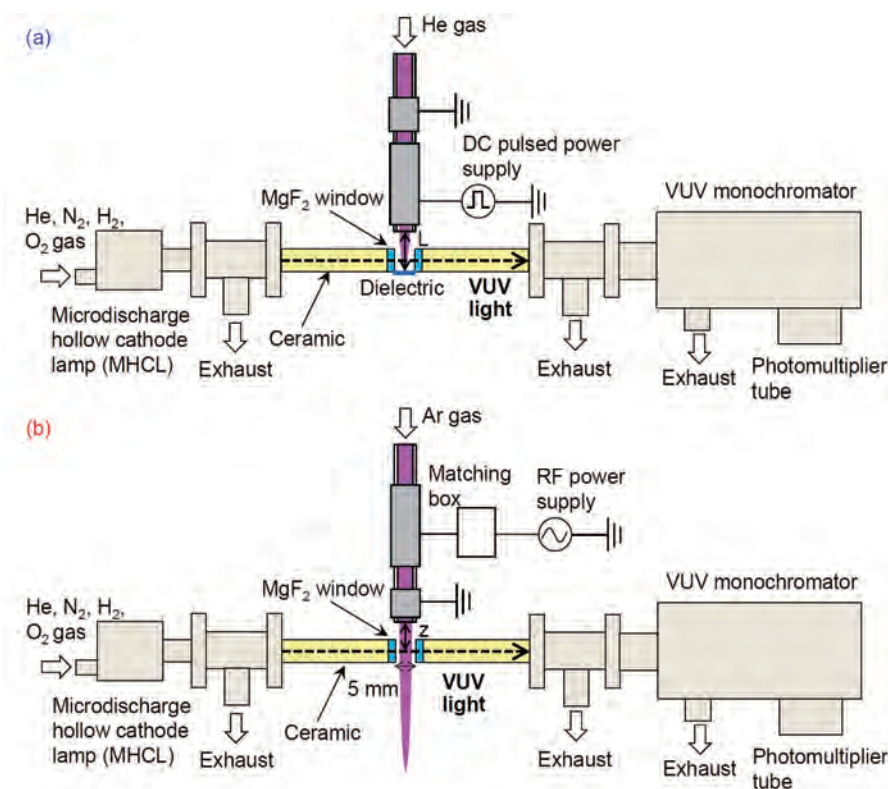


Fig. 1 大気圧非平衡高周波プラズマジェットの UVUAS 測定の概略図

の低周波直流パルス高電圧印加により生成したアルゴンプラズマジェットと、周波数 6 MHz から 60 MHz までの高周波電圧印加により生成したアルゴンプラズマジェットの真空紫外分光計測を詳細に行い、放電周波数による酸素原子密度の変化をについて詳細に解析を行った。

Fig.2 に示すように、低周波プラズマジェットにおいては、酸素原子の密度はガラス管頭部付近で  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  程度であり、石英管からの距離が長くなるにつれて減少した。また、He 主放電ガス (10 slm) に  $\text{O}_2$  ガス (20 sccm) を微量混入することにより、酸素原子の密度を  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  まで増加させることができた。

一方、高周波プラズマジェットでは、酸素原子の密度は  $z = 2.5 \text{ mm}$  のガラス管頭部付近で  $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  であり、低周波プラズマジェットに比べて 3 桁程度高く、距離  $z = 15 \text{ mm}$  まで  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  オーダーの高密度が保たれていることがわかった。高周波プラズマジェットでは、反応性の高い酸素原子を高い密度で生成可能であることが明らかになった。この測定結果は、プラズマジェットの高周波数運転が、気相での豊富な活性酸素生成に有効であることを示唆している。

一方で、大気圧プラズマジェットは、放電ガスやプラズマジェットと空気との巻き込みに起因して生成されるオゾン ( $\text{O}_3$ ) や  $\text{NO}_x$  などの有害なガス生成が懸念されている。今後は、空気清浄機などへの応用へ向けて、これらの有害な生成ガスを触媒技術との融合で低減することを目的に研究を推進する予定である。

### 3. 発表論文等

国際会議等発表

- Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Susumu Toko, and Masatomo Hattori, “Development of Virus Inactivation Technology with Integration of Atmospheric Pressure and Low Temperature Plasma Generation Control and Environmental Catalyst Technology”, The 6th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2022) & The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, 25-26 October, 2022.

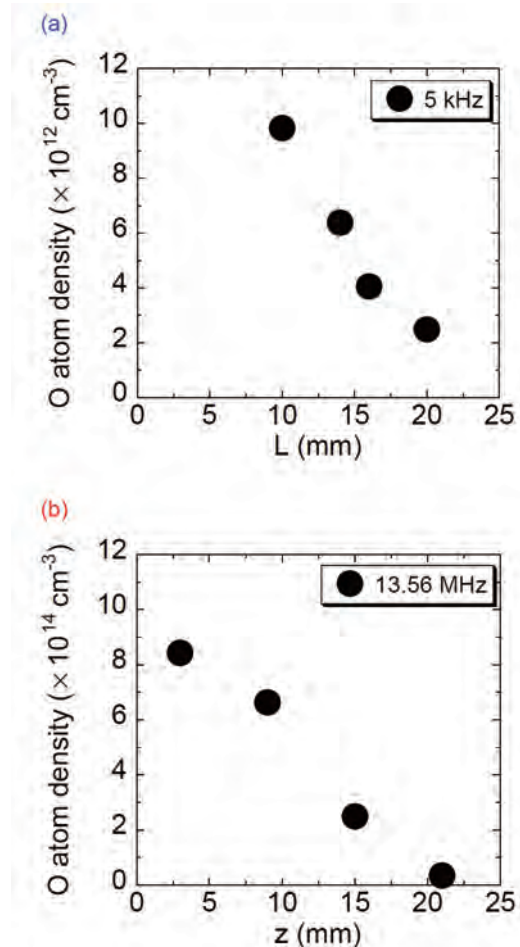


Fig. 2 (a) He 低周波、(b) Ar 高周波のプラズマジェットに対して VUVAS で測定した酸素原子密度の  $z$  依存性。

分野：環境・エネルギー材料分野

## Mo 固溶ジルコニウムクロム銅作製基盤確立と革新的コンタクトチップの創成

大阪大学接合科学研究所 ○伊藤和博、山本啓、Seongmin Hong  
東北大学金属材料研究所 千星 聡Electronic transport behaviors of Ni-Nb-Zr-H glassy alloys  
by ○Kazuhiro ITO, Hajime YAMAMOTO, Seongmin HONG and Satoshi SEMBOSHI

## 1. 研究背景・目的

コンタクトチップとは、アーク溶接において電極ワイヤを案内(送給)するとともに、溶接電流を供給するための円筒形の導体のことである。このチップは電極ワイヤ送給によって摩耗し、それによってアークが不安定になるので、耐摩耗性の高い硬い材料であり、同時に溶接電流の損失を低減するため高伝導率材料であることが望まれる。現状では、クロム銅やジルコニウムクロム銅など、銅合金が使われている。しかしながら、昨今の溶接技術の発展に伴い、これら従来銅合金チップの損耗が大きく、交換頻度が増しており、より高耐久チップ材の開発が望まれている。高硬度銅として、ベリリウム銅やアルミナ分散銅などがあるが、それぞれ導電率がジルコニウムクロム銅などと比較して低い、粉末冶金製造のため高コストとなるなどの欠点を含んでいる。

スポット溶接においても同様の特性を有する溶接電極を必要とし、導電率を維持し硬さを増加させるために、高融点金属のWやMoを採用する例がある。導電性マトリックス内に高融点金属芯材や、チップ先端部と本体とに分割し先端部に高融点金属部材を使うなどが報告されている。また、溶接用電極製造方法として、Cu合金(合金元素の合計組成が1.0%以下、高融点金属元素を含む)製造方法の特許がある。高融点金属をCuに合金化すると、所望の高耐久コンタクトチップ材料が得られると想像できるが、高融点金属とCuとの融点差が大きく、そのため従来品ではCrなど比較的Cuとの融点差が小さい元素とのCu合金が使われている。

アーク溶接時にチップ先端が高温となり、チップ損耗は先端部での高温時の摩耗によると考えられる。そこで、500°C超の温度域においても室温時の硬度を維持、あるいは温度増加による硬度低減を抑えられるチップ材料の探索と、その特性確認が求められる。Cu合金の材料探索は長い年月行われており、作製上の制約などから、開発の余地は少ないと考えられる。また、スポット溶接電極のように高融点金属を過度に含むとチップ加工が困難になる。そこで、本研究ではダイヘンにて現状用いられているコンタクトチップ材組成に少量高融点金属のMoを固溶させることで、BCC-Cr相に代わってBCC-Mo相を、析出硬化に効く析出物に含有するCrにMoも加え析出物の高温安定性を期待し、Mo添加チップ材料の作製とその硬度温度依存性、その発現機構を明らかにすることを目的とする。

## 2. 研究成果

## 2.1 Mo添加チップ材料の組成

対象Cu合金では、析出硬化と初相BCC相による複合強化により、母相Cuと比較して硬度が増加している。高融点のWは少量でもCu合金へ溶融固溶させるのは困難であるため、Wより融点の低いMoをチップ材料へ溶融固溶させることを検討した。コンタクトチップ材組成にMoを添加した種々の組成で、状態図計算ソフト(Thermo-Calc2022aのTC-PRISMA(熱力学データ:TCCU4))を用いて、BCC相と析出物の体積分率の時効時間変化を計算した。その結果をFig. 1に示す。Mo添加量の増加に伴い、Cu合金中のBCC相と析出物がともに増加し、0.5、1.0 at%Mo添加試料ともにBCC相と析出物は時効時間の増加に伴って2段の増加傾向を示した。

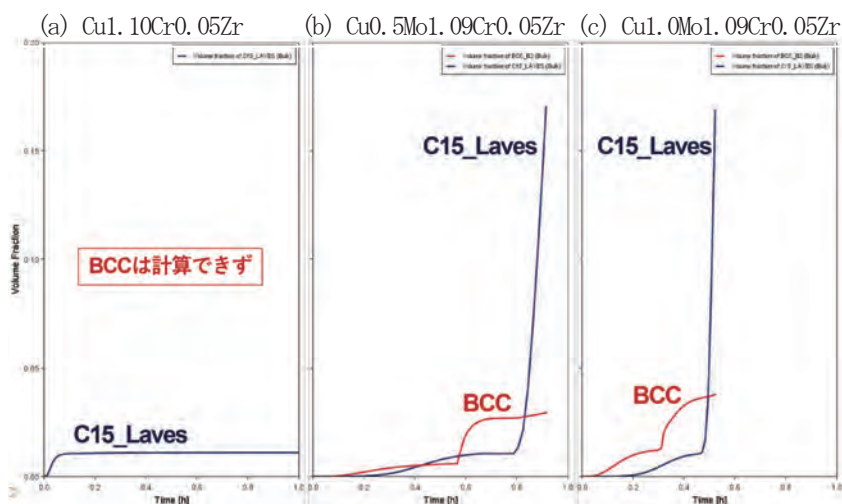


Fig. 1 Mo添加CuCrZr合金の時効時間変化による相分率の変化



## 2. 2 試料作製 - Mo 添加 -

市販チップ組成を有する Cu 合金に Mo 箔をのせアーク溶解法により熔融凝固を試みた。アーク溶解試料の組成分析を行ったが Mo 箔分の Mo 濃度を検出できなかった。ある状態図ではガス相と平衡しており、Mo は気相として Cu 合金中に固溶できなかったと考えられ、アーク溶解による Mo 添加は困難と判断した。

そこで、コスト増であるが粉末冶金による試料作製を試みた。Cu 粉末(4N)、Cr 粉末(4N)、Mo 粉末(3N)、Zr 箔(4N)を用い、圧粉成形を試みたが緻密な圧粉体にならなかった(Cu 粉末のみだと緻密化は可能であった)。次に、プラズマ放電焼結(SPS)法を用いて、黒鉛のつぼ中に 97.86 Cu、1.0 Mo、1.09 Cr、0.05 Zr (at%)の材料を入れ 800℃にて圧粉体成形を試みた。今回はポアなど無い緻密な圧粉体が得られた。室温でのビッカース硬度と導電率が 71.4 HV、61%IACS と 76.9 HV、57%IACS の2つのインゴットが得られ、これら圧粉体を石英管に Ar 雰囲気(0.08 MPa)にて封入し、1400℃にて液相焼結を試みた。しかし、石英管強度が持たず炉内で破損し液相焼結の実施はできなかった。

そこで再度、熔融溶解に戻ることとし、銅チップ、Mo 粉末、Cr 粉末、Zr 箔を高出力タイプの高周波溶解装置を用いて溶かし、銅鑄型へ鑄造した。得られたインゴットの室温でのビッカース硬度と導電率は 101、36.1%IACS と SPS インゴットより硬度が増加、導電率が減少し、合金元素を Cu 合金中にほぼ固溶させられたと考えられる(完全に固溶させると 30%IACS より低い)。

## 2. 3 高周波溶解試料の評価

得られた高周波溶解鑄塊(円柱状)を輪切りにし、組織観察と、直径に沿って硬度試験を行った。代表的な組織の SEM 像とその範囲の元素濃度分布を Fig. 2 に、元素濃度を Table 1 に示す。母相と硬度測定部では着目元素が均一に分布していた。一方、塊状の粒が集中しているところが見られ、その塊状部分で Mo 濃度が高かった。高周波溶解後に銅鑄型へ鑄造しており、熔融溶体を急速冷却できたと考えていたが、高融点の Mo は偏析しそのまま Mo-BCC 相として凝固したと考えられる。この部分の硬度は約 115 HV と最も高くなっていた。輪切りした円板試料の直径に沿った硬度試験では、中央部でほぼ同程度で 80-90 HV を示した。

円板状試料を四等分にした後、さらに直方体状に切り出し、335℃から 535℃で 50℃間隔に時効温度を設定し 2 時間熱処理を行った。熱処理後の試料を室温にて硬度試験を行ったところ、385℃の時効温度試料にて、溶解材より硬度の高い箇所が一部見られたが、ほぼ全てで約 70 HV と鑄解材より低くなった。残念ながら、時効処理により析出物を生成し析出強化により Cu 合金の強化に至らなかった。

やはり、溶解すると凝固過程にて元素偏析が起り、高融点の Mo 相から凝固が始まるため、析出強化による強化が得られないことが明らかとなった。やはり融点近傍で溶かさずに平衡状態にもってき固溶体を得る必要があり、プロセスの見直しが必要である。

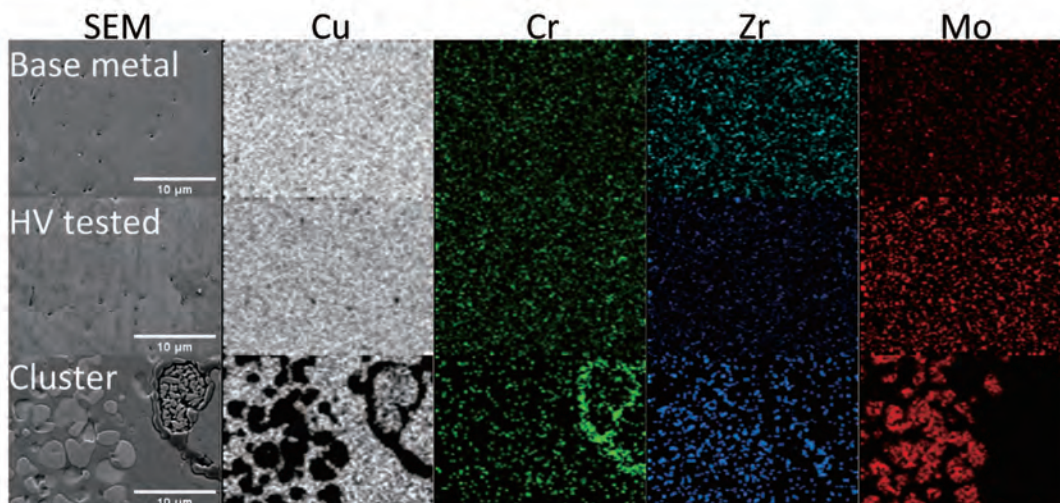


Fig. 2 高周波溶解 Cu 合金インゴットの代表的な箇所の SEM 像と着目元素濃度マップ

Table 1 各観察視野での元素濃度 (at%)

|            | Cu    | C     | Cr    | Zr   | Mo    |
|------------|-------|-------|-------|------|-------|
| Base metal | 82.43 | 15.54 | 1.10  | 0.91 | 0.01  |
| HV tested  | 79.49 | 16.96 | 2.88  | 0.57 | 0.10  |
| Cluster    | 43.14 | 26.73 | 17.28 | 1.24 | 11.61 |



分野：環境・エネルギー材料分野

## Investigation of high heat-resistance bonding process for wide gap semiconductor devices

大阪大学接合科学研究所 ○Byungho PARK、巽 裕章、西川 宏  
早稲田大ナノ・ライフ創新研究機構 齋藤美紀子、水野 潤

by ○Byungho PARK, Hiroaki TATSUMI, Hiroshi NISHIKAWA, Mikiko SAITO and Jun MIZUNO

### 1. Research Object

Wide bandgap (WBG) semiconductors, such as SiC and GaN, are being developed as promising replacements for Si-based semiconductors because they have high power density, operation frequency, and break down voltage. These WBG semiconductors can operate efficiently at temperatures above 300 °C [1]. The alternative high-Pb containing solder materials are needed by environmental regulations, such as the Restriction of Hazardous Substances of the European Union. Recently, sintering metallic nanoparticles such as Ag and Cu have been explored by virtue of their high melting temperatures and superior electrical and thermal conductivities [2]. However, the nanoparticle paste contains various organic substances. During the bonding process, residual organic materials can induce the formation of unexpectedly large voids or gaps in the joint through the coffee-ring effect [3]. To address these issues, we previously have proposed a novel solid-state bonding method suitable for applications in high-temperature power devices (> 300 °C). The method achieved nanoporous bonding (NPB) via nanoporous metal sheets in the absence of organic substances. Kim et al. [4] reported that solid-state NPB can be achieved using a nanoporous Ag sheet. The shear strength achieved by a joint formed through NPB at a high temperature of 350 °C is approximately 25 MPa, which is comparable to that of a joint formed using a conventional Pb–5Sn solder for high-temperature applications. This study aims to elucidate the bonding strength of nanoporous Cu (NPC) joints on Au/Ni surface-finished Cu disks at various bonding temperatures ranging from 200 to 400 °C.

### 2. Experimental Procedures

The Mn–Cu ingots were rolled using a cold-rolling machine to produce precursor sheets with thicknesses of 110–120 μm. The chemical composition of the precursor was Mn-30 at.% Cu, and the NPC sheet was prepared using the dealloying method, which involved the selective dissolution of Mn into 4 % hydrochloric acid from the Mn–Cu precursor. XRD patterns of the precursor sheet and the as-dealloyed NPC sheet are shown in Fig. 1(a). In case of the precursor sheet, the observed diffraction peaks were characteristic of the (Cu, γ-Mn) phase (PDF# 03-065-5589), corresponding to its (111), (200), and (220) planes. In contrast, only the fcc-Cu phases were detected in the as-dealloyed NPC sheet, corresponding to the (111), (200), and (220) planes. Furthermore, the surface morphology of the NPC sheet (ligament size = 132 nm) fabricated by dealloying a precursor sheet is illustrated in Fig. 1(b).

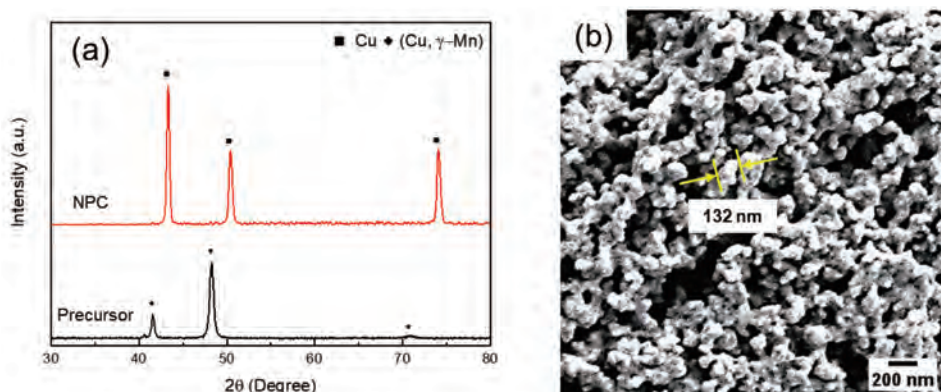


Figure 1. (a) XRD patterns of the precursor sheet and as-dealloyed NPC sheet. (b) SEM backscattered-electron (BSE) images of the structure of the as-dealloyed NPC sheet.

## Experimental Results

ENIG surface-finished Cu disks were used as test specimens; the height and diameter of the top and bottom disks were 2 and 3 mm and 5 and 10 mm, respectively. The NPC sheet was applied to the test specimen. The ENIG surface-finished Cu disks were bonded using a thermo-compression bonding system in a formic acid atmosphere. In particular, the applied pressure was 10 MPa, and the bonding temperature ranged between 200 to 400 °C for 600 s. The shear strength of the NPC joints at various bonding temperature was evaluated using a shear tester (STR-1000, Rhesca). The test was conducted at a strain rate of 1 mm/min. The shear test results of the NPC joints at various temperatures on the ENIG surface-finished Cu disks are shown in Fig. 2. The raw data were concentrated in the average range. The average values of the shear strengths were approximately 14.6 MPa at 200 °C and 17.5 MPa at 250 °C. Compared to the shear strength value of 23 MPa in the case of the Pb–5Sn joint in a similar temperature range, the obtained shear strength values of the NPC joints were unsatisfactory. However, the shear strength increased with the bonding temperature, and the NPC joints exhibited shear strength values higher than 23 MPa at bonding temperatures over 300 °C, which were higher than those obtained for conventional Pb–5Sn solder joints. Furthermore, the shear strength values were higher than that of sintered Cu nanoparticles, which implies that the NPC bonding process has the advantage of the solid-state bonding method without the requirement of any solvent, organic substance, or flux. Therefore, this increasing tendency of the shear strength implied that the optimized bonding temperature efficiently enhanced the shear strength of the NPC joints on the ENIG surface-finished Cu disk. Consequently, the NPC joint at a bonding temperature of 400 °C exhibited the highest shear strength of 45 MPa with 10 MPa of the applied pressure in the formic-acid atmosphere. Therefore, the Ni/Au plating substrate significantly influenced the bonding quality of the NPC joint and could considerably improve the shear strength at an adequate bonding temperature.

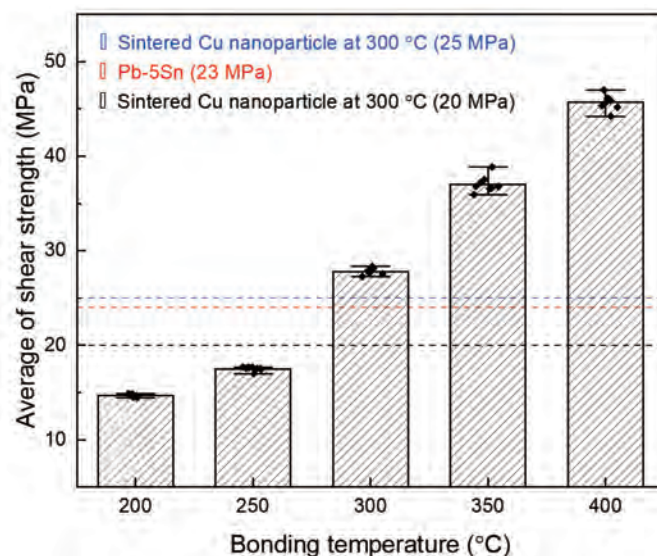


Figure 2. Shear strength of NPC joints on ENIG surface-finished Cu disks formed under a formic-acid atmosphere at varying temperatures for 600 s with applied pressure of 10 MPa.

## 3. References

- (1) Y G. Zeng, S. McDonald, and K. Nogita, *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 1306-1322.
- (2) E. Ide, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, *Mater. Trans.* 47 (2006) 211-217.
- (3) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, *Nature* 389 (1997) 827–829.
- (4) M. S. Kim and H. Nishikawa, *Mater. Sci. Eng. A* 645, 264 (2015) 264–272.
- (5) Y. Shi, W. Fang, Z. Xia, Y. Lei, F. Guo, and X. Li, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21, 875 (2010) 875–881.

分野：環境・エネルギー材料分野

## 低温作動固体酸化物形燃料電池の高次ナノ・マイクロ構造制御

大阪大学接合科学研究所  
名古屋大学未来材料・システム研究所○大原 智  
長田 実High-performance low-temperature solid oxide fuel cells with controlled nano-micro structures  
by ○Satoshi OHARA and Minoru OSADA

## 1. 研究目的

燃料電池としての効率の点で、現行の高分子型よりも優れているセラミックスを利用した固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell：SOFC）が期待されている。一方、そのセル製造のため焼結といったプロセスが制御される必要があり、高効率化を目指して焼結原料の選択から検討がなされてきた。本研究では原料に主にナノクリスタルを適用し、SOFCのセル構造をナノからマイクロレベルで高次に制御し、革新的高出力密度（500 W/cm<sup>2</sup>で1W/cm<sup>2</sup>以上）の実現を目指す。本発電性能が達成されればSOFCの市場導入が加速されるばかりでなく、高効率な電力需要に応じた小規模あるいは移動型発電システムが実現でき、電気エネルギー発電技術での革新的省エネルギーにも貢献できる。

## 2. 研究成果

我々はセラミックスや金属ナノクリスタルの新規化学プロセスの開発に着手している。水熱反応場に有機分子等を共存させ、そのキャッピング接合により無機ナノクリスタルのサイズ、形状・結晶面（Fig.1）、結晶構造等を制御するものである<sup>1,2</sup>。このテーラーメイドナノクリスタルは従来の同じ物質を凌駕する機能や新規物性の発現が確認されはじめている<sup>3,4</sup>。

セリア（CeO<sub>2</sub>）に希土類をドーピングすると酸化物イオン導電性が発現するため、希土類ドーピングセリアは低温作動SOFCの代表的な構成材料である。これまでに希土類ドーピングセリアナノクリスタルのサイズ、形状・結晶面制御を検討し、6-アミノヘキサミン酸を用いた部分的な選択キャッピングにより高活性な(001)面を持つガドリニウム（Gd）ドーピングCeO<sub>2</sub>ナノキューブ（GDCナノキューブ：Fig.2）の合成に成功している<sup>5</sup>。我々は合成したGDCナノキューブを燃料極<sup>6</sup>や電解質<sup>7</sup>に適用し、現状の発電性能を凌駕する超高性能な次世代の低温作動SOFCの開発を目指している。

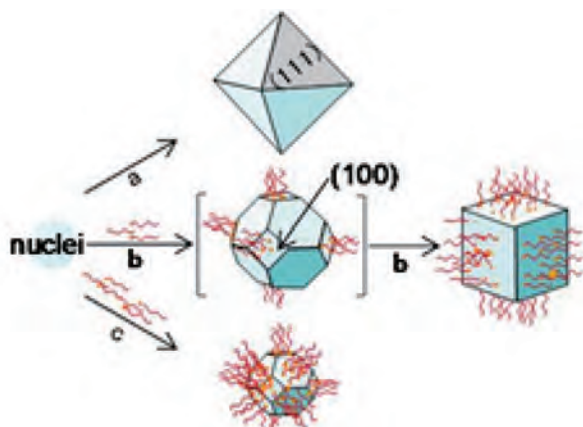


Fig.1 セラミックスナノクリスタルの高次構造制御

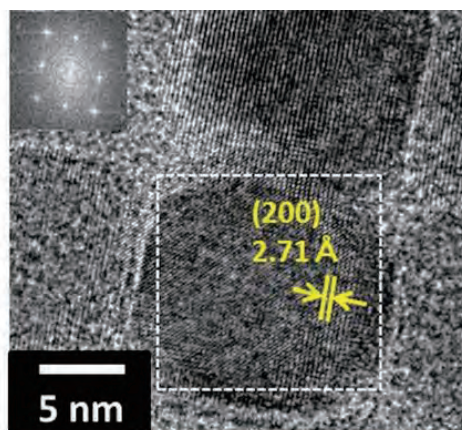


Fig.2 ガドリニウムドーピングセリアナノキューブ

SOFC燃料極には希土類ドーピングセリアとニッケルを複合させたサーメットが広く使用される。合成した希土類ドーピングセリアナノキューブは水中に完全分散するため、ニッケル原料となる水溶液と均一相を形成できる。そこで液相プロセスによりナノキューブと金属ニッケル（Ni）ナノ粒子とを複合させた新規SOFC燃料極用コンジットナノ粒子（従来は酸化ニッケル（NiO）ナノ粒子）を合成し、燃料極性能の超高性能化を試みた結果、世界トップの電極性能（ASR=0.05Ω・cm<sup>2</sup>（600℃作動））が実現できた（活性化エネルギーの低下も実証）。これは発電試験時の*in-situ*焼付けによりナノキューブの構造・機能が維持されたことによるものと考えている。



本年度はこの高機能の要因を明らかにするために、燃料極構造の形態を詳しく観察した (Fig.3)。GDC 電解質ディスク上にスクリーン印刷した Ni-GDC ナノキューブ燃料極の断面構造 (発電試験前) を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察したところ、Ni-GDC ナノキューブのコア-シェル構造が確認することができた (Fig.3(a))。次に 700°C 発電性能評価後の燃料極断面を観察した結果、発電試験前に導入したコア-シェル構造は保持されており、発電性能評価前後での燃料極構造に大きな変化は見られなかった (Fig.3(b))。この燃料極断面をさらに詳細に観察した結果 (Fig.3(b)赤枠内)、球状金属 Ni 同士がネッキング構造を形成しており、集電パスを形成している様子が確認できた (Fig.3(c))。また、球状金属 Ni 粒子は発電試験前は表面に大きな凹凸構造を有していたが、発電試験後には凹凸が失われ滑らかな表面となっていた。これは粒径数 nm の一次粒子が凝集してできた球状金属 Ni 粒子内で、一次粒子の成長は起きるが、二次粒子としての成長はほとんど起きないことを意味する。Fig.3(c)中では、球状の金属 Ni 表面に粒径 10nm 程度のナノ粒子が担持されていることが分かる。この燃料極の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、CeO<sub>2</sub> 固有の(002)面 ( $d=0.27\text{nm}$ ) の格子模様が確認できたことから、Fig.3(c)中のナノ粒子は GDC ナノキューブであり、700°C 発電性能評価後であっても、高活性な(001)面を保持していることが明らかとなった。また、Fig.3(c)中で GDC ナノキューブ粒子は粒成長や焼結している様子は見られないことから、GDC ナノキューブは 700°C 発電試験環境下でも高い安定性を持つことが確認できた。このように、球状金属 Ni 粒子が 700°C 発電試験環境下であっても高い安定性を持つ GDC ナノキューブで被覆されていることから、球状金属 Ni 粒子の発電試験環境下での物質移動が大きく抑制できると結論付けた。

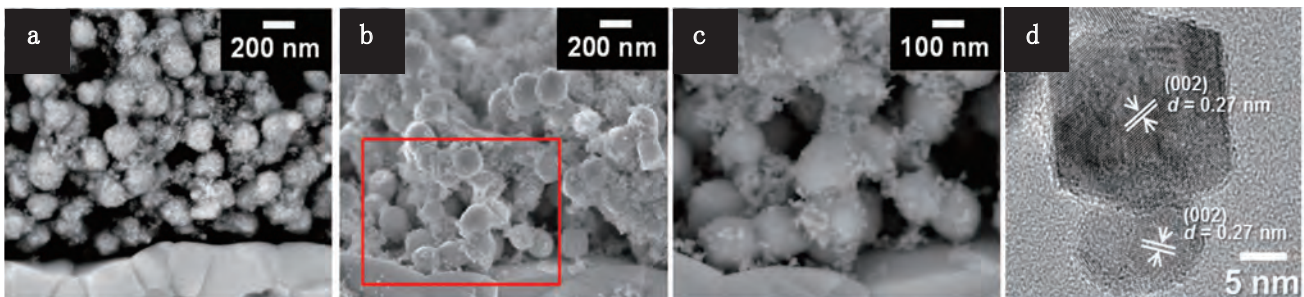


Fig.3 Ni-GDC ナノキューブ燃料極の断面構造：発電試験前 SE 像(a)  
700°C 発電試験後 SE 像(b)と BS 像(c) ((b)赤枠内) と GDC ナノキューブ粒子の HR-TEM 像(d)

### 3. 参考文献

- (1) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatekeyama and T. Adschiri, Novel approach to colloidal ceria nanocrystals: Tailor-made crystal shape in supercritical water, *Adv. Mater.*, **19**, 203 (2007).
- (2) K. Sato, H. Abe and S. Ohara, Selective growth of monoclinic and tetragonal zirconia nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2538 (2010).
- (3) J. Zhang, H. Kumagai, K. Yamamura, S. Ohara, S. Takami, A. Morikawa, H. Shinjoh, K. Kaneko, T. Adschiri and A. Suda, Extra-low temperature oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with cubic facets, *Nano Lett.*, **11**, 361 (2011).
- (4) J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger and T. Adschiri, Surface ligand-assisted valence change in ceria nanocrystals, *Phys. Rev. B*, **84**, 045411 (2011).
- (5) K. Yamamoto, T. Hashishin, M. Matsuda, N. Qiu, Z. Tan and S. Ohar, High-performance Ni nanocomposite anode fabricated from Gd-doped ceria nanocubes for low-temperature solid-oxide fuel cells, *Nano Energy*, **6**, 103 (2014).
- (6) K. Yamamoto, N. Qiu and S. Ohara, In Situ Fabrication of High-Performance Ni-GDC-Nanocube Core-Shell Anode for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells, *Scientific Reports*, **5**, 17433 (2015).
- (7) K. Yamamoto, K. Sato, M. Matsuda, M. Ozawa, and S. Ohara, Anomalous Low-Temperature Sintering of a Solid Electrolyte Thin Film of Tailor-Made Nanocrystals on a Porous Cathode Support for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Ceramics International*, **47**, 15939 (2021).



分野：環境・エネルギー材料分野

## 最新溶接・接合技術による低放射化材料異材接合技術確立と 革新的核融合炉発電システム技術の創成

大阪大学接合科学研究所      ○芹澤 久、藤井英俊  
東北大学金属材料研究所      笠田竜太

Development of advanced dissimilar joint technology between low activation materials  
for innovation of fusion reactor power generation system  
by ○Hisashi SERIZAWA, Hidetoshi FUJII and Ryuta KASADA

### 1. 研究目的

次世代発電システムの一つである核融合炉発電システムの実現のためには、高エネルギー照射下において材料学的安定性を有する、低放射化フェライト鋼やバナジウム合金鋼などの低放射化材料の開発とともに、特性の異なる高機能材料との異材溶接・接合技術の確立が必要不可欠である<sup>1</sup>。現在、フランスで建設が進められている核融合実験炉 ITER では、実証実験の一つとして、熱エネルギーの取り出しとトリチウム増殖を担うブランケットの試験モジュール TBM (Test Blanket Module) が設置される計画であり、日本が開発予定の TBM は、低放射化フェライト鋼 F82H を構造材料とする水冷却ブランケットである<sup>2</sup>。そのため、F82H と TBM への冷却水配管材料であるオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316L) との異材接合技術の確立が必要不可欠であり、これまでファイバーレーザを用いた熔融接合法の確立に向けて研究をすすめてきた<sup>1,3</sup>。

本課題では、熔融接合法で問題となる熔融部のマルテンサイト化を抑制することを目的に、非熔融接合法である摩擦攪拌接合法 (FSW : Friction Stir Welding) の適用可能性を追求する。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 応力腐食特性評価試験結果

昨年度、SiN 系ツールを用いて FSW により作製した F82H と SUS316L との異材突合せ接合継手を対象に、応力腐食特性評価のため、CBB (Crevice Bent Beam Stress Corrosion Cracking) 試験<sup>4</sup>を行った。なお、試験に供した異材継手は、長さ 100 mm、幅 50 mm、厚さ 1.5 mm の F82H と SUS316L を用いて、F82H を前進側に、SUS316L を後退側に配置し、SiN 系ツール (ショルダー径 12 mm、ピン径 4 mm、ピン長さ 1.3 mm) を F82H 側に挿入して作製した<sup>5</sup>。接合時のツール負荷荷重、ツール回転速度、ツール移動速度は、それぞれ、1.5 ton、400 rpm、150 mm/min である。作製した異材継手から長さ 40 mm、幅 10 mm、厚さ 1.0 mm の試験片を切出し、Fig. 1 に示す治具の中央部にグラファイトツールとともに挟み、Fig. 2 に示すオートクレーブ内に設置して CBB 試験を実施した。純水を用いて、温度 250 °C、圧力 9 MPa、溶存酸素量 100 ppb、浸漬時間 1000 時間の浸漬条件で CBB 試験を実施した。また、ファイバーレーザを用いて作製した異材継手 (レーザ移動速度 3, 4 m/min) も同浸漬条件で CBB 試験に供した。CBB 試験前後の外観写真を Fig. 3 に、CBB 試験後の接合部近傍の光学顕微鏡による観察結果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 より、試験片が CBB 試験治具により接合線を中心に曲げ応力が負荷された状態で高温高圧水腐食試験が実施されたことが分かる。また、CBB 試験により試

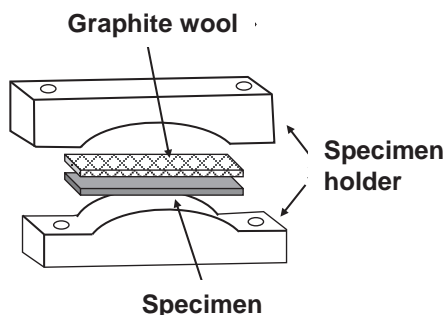


Fig. 1 Schematic illustration of fixture for CBB test.

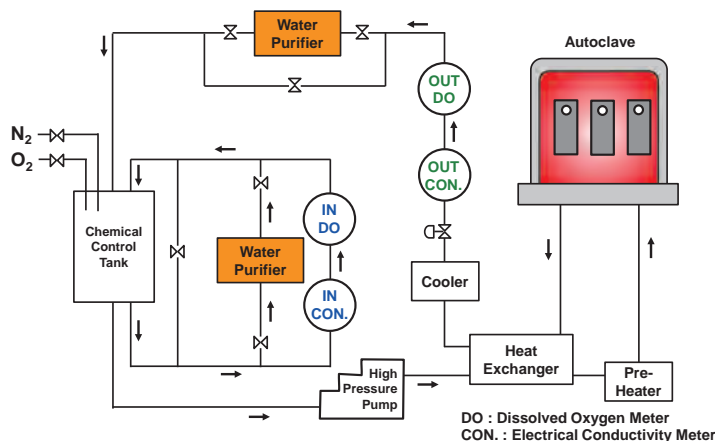


Fig. 2 Schematic illustration of corrosion facility.

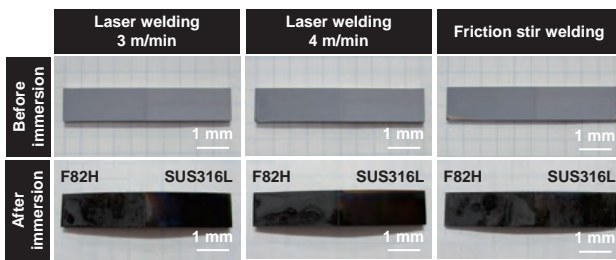


Fig. 3 Overview of F82H/SUS316L joints before & after CBB test.

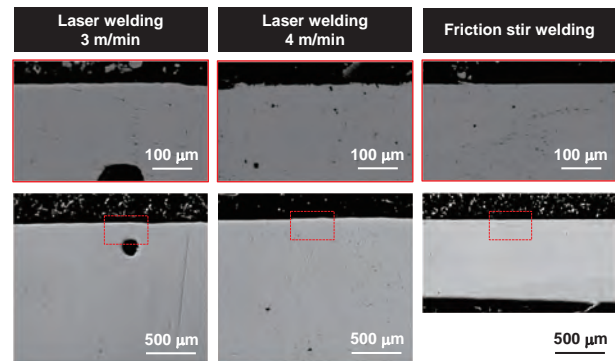
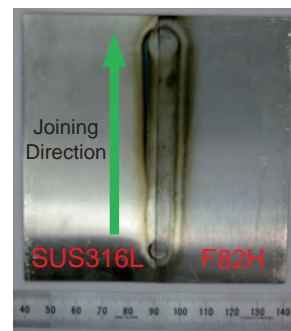


Fig. 4 Optical microscope observations of F82H/SUS316L joints before & after CBB test.



(a) Front side



(b) Back side

Fig. 5 Overview of F82H/SUS316L dissimilar joint joined by friction stir welding. (Compressive Load : 1.5 ton, Traveling Speed : 150 mm/min, Rotational Speed : 350 rpm).

験片表面で腐食が進行してはいるが、Fig. 4 に示すように、ファイバーレーザならびに FSW を用いて作製した異材継手のいずれも割れや欠陥は認められず、ファイバーレーザと同様、FSW も F82H と SUS316L との異材接合法として有望な方法であることが分かった。今後、浸漬条件を変化させた評価を進める予定である。

## 2. 2 異材接合試験結果

昨年度、SiN 系ツールを用いて FSW により F82H と SUS316L との異材突合せ接合継手を作製した際、接合時のツール負荷荷重とツール移動速度を、それぞれ、1.5 ton、150 mm/min とし、ツール回転速度を 300 rpm と 400 rpm の二種類の条件で接合試験を行った。いずれの条件でも異材接合体を作製することに成功したが、300 rpm では板厚方向の攪拌領域が少ない部分も認められた。一方、400 rpm の場合には接合線終端部で過度に攪拌してしまう領域が認められた。そこで、ツール回転速度を 350 rpm で接合試験を行った結果、Fig. 5 に示すように、表裏面のいずれにおいても、溶接線に沿って、ほぼ均一な攪拌ならびに熱影響部が認められる結果を得ることに成功した。ただし昨年度と同様、接合終了後、ツール先端部のプローブが損耗してしまう結果となっており、終端部におけるツールを抜く際の条件最適化に向けた、更なる検討が必要であることも分かった。

## 3. 参考文献

- (1) H. Serizawa *et al.*, Effect of Laser Beam Position on Mechanical Properties of F82H/SUS316L Butt-Joint Welded by Fiber Laser, *Fusion Engineering and Design*, **89**, 1764-1768 (2014).
- (2) H. Serizawa *et al.*, Measurement and Numerical Analysis of Welding Residual Stress in Box Structure Employed for Breeder Blanket System of ITER, *Welding in the World*, **55**, 48-55 (2011).
- (3) H. Serizawa *et al.*, Weldability of Dissimilar Joint between F82H and SUS316L under Fiber Laser Welding, *Fusion Engineering and Design*, **88**, 2466-2470 (2013).
- (4) M. Akashi and T. Kawamoto, The Effect of Molybdenum Addition on SCC Susceptibility of Stainless Steels in Oxygenated High Temperature Water, *Boshoku Gijutsu*, **27**, 165-171 (1978).
- (5) H. Serizawa *et al.*, Influence of Friction Stir Welding Conditions on Joinability of Oxide Dispersion Strengthened Steel/F82H Ferritic/Martensitic Steel Joint, *Nuclear Materials and Energy*, **9**, 367-371 (2016).

分野：環境・エネルギー材料分野

## Co-Cr-Mo 合金の電子ビーム積層造形における炭素添加の影響

東北大学金属材料研究所  
 仙台高等専門学校  
 INSA Lyon

○山中謙太、青田昇哉、佐々木信之、千葉晶彦  
 森真奈美  
 J. Adrien, E. Maire, D. Fabrègue

Effect of carbon addition on the  
 by ○Kenta YAMANAKA, Shoya AOTA, Nobuyuki SASAKI, Akihiko CHIBA, Manami MORI,  
 Jerome ADRIAN, Eric MAIRE, Damien FABREGUE

## 1. 研究目的

電子ビーム積層造形 (EB-PBF) は Powder bed fusion (PBF) タイプの Additive Manufacturing (AM) プロセスであり、航空宇宙・生体医療分野において部材製造への応用も進んでいる。製品形状を CAD モデルから直接造形可能であるため、複雑形状の造形だけでなく塑性加工・切削加工が困難な高硬度材料への応用も期待されている。また、電子ビームを用いて金属粉末を微小領域において溶融凝固するため、急冷凝固による析出相の微細分散が可能である。一方、粉末プロセスであることに由来した造形欠陥の低減が課題であり、これまで欠陥形成のメカニズム解明と低減について多くの研究がなされてきた。高エネルギー密度の電子ビームを用い、パウダーベッドの予備加熱を行いながら造形する EB-PBF プロセスでは Lack of Fusion やキーホール欠陥等の造形欠陥や熱応力に起因した割れの発生が起りにくく、高品質な造形物を得ることができるが、粉末製造時に粒子内部に取り込まれたガスポアが造形物に残存し、応力下においてクラック発生の起点となることが知られている<sup>1</sup>。したがって、機械的特性の改善にはガスポアの低減が極めて重要であるが、造形パラメータの最適化によりガスポアを完全に除去することは一般に困難である。このような観点から我々はプラズマ回転電極法を用いて欠陥レスかつ造形性に優れた合金粉末の作製に注力して取り組んできた<sup>2,3</sup>。

本研究では、EB-PBF を用いた高硬度・高耐食性合金の作製を目的に、人工関節用材料として使用されてきた生体用 Co-Cr-Mo 合金<sup>4</sup> に対して ASTM F75 規格の上限値 (0.35 mass%) を上回る C 添加を行い、造形体における組織と硬度を調べた<sup>5</sup>。また、粉末と造形体のガスポアの X 線 CT を用いて可視化・定量化し、C 添加量により変化する凝固挙動とポロシティの関係についても検討した。

## 2. 研究成果

本研究では、ガスアトマイズ法を用いて C 添加量を 0.04–2.5 mass% の範囲で変化させた Co-27Cr-6Mo 合金粉末を作製した。また、0.22 mass% の C を含むプラズマアトマイズ粉末を Arcam 社より購入した。以下、C 添加量を基に 0.04C、0.22C、1.5C、2.0C、2.5C と呼称する。C 添加量の異なる粉末に対して同じプロセスパラメータを用いて EB-PBF 造形 (Arcam A2X, Sweden) を行った。

## 2. 1 硬度に及ぼす C 添加量の影響

Fig. 1 に、EB-PBF 材における硬度と C 添加量の関係を示す。造形体の Rockwell 硬さは ASTM F75 規格を満たす 0.04C および 0.22C 合金では 35–40HRC であったが、C 添加量の増加とともに単調に増加し、2.5C 合金では 60HRC 近い極めて高い硬度が得られた。図中に示すように、低 C 組成 (0.22C 合金) では結晶粒界に  $M_{23}C_6$  炭化物が析出した柱状晶が観察されたのに対し、2.5C 合金では  $M_7C_3$  炭化物を含む微細な共晶組織が形成していた。このような高硬度材料は塑性加工や切削加工による成形が困難であるため、AM の特徴を活かした材料開発と言える。また、得られた造形材はステンレス鋼を上回る優れた耐食性を有することを確認しており、高硬度・高耐食性材料として、エネルギー・環境分野での応用が期待されている。

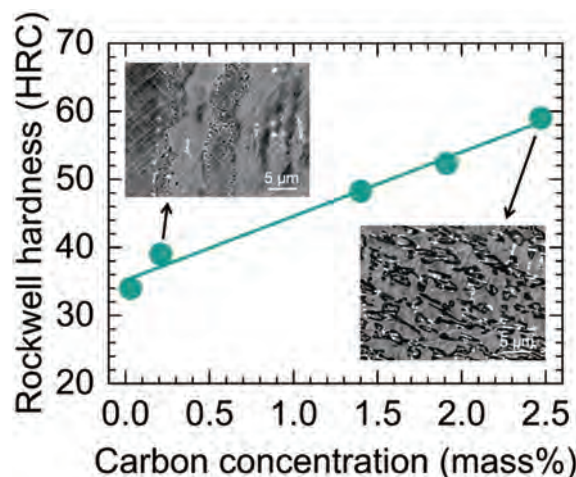


Fig. 1 Co-27Cr-6Mo 合金造形体の Rockwell 硬さに及ぼす C 添加量の影響



## 2. 2 凝固メカニズムと造形物内部のポロシティの関係

Fig. 2(a)に、2.5C ガスアトマイズ粉末の X 線 CT 測定結果から作成した粉末内部のガスポアの 3 次元再構築像を示す。本測定はラボ X 線 CT 装置を用いて行ったが、球形のガスポアが正確に検出できており、ガスポアの評価に十分な測定精度を有していることがわかる。Fig. 2(b)に、原料粉末および造形体におけるガスポアの体積分率を示す。本研究で検討した C 添加量 (0.04–2.5 mass%) では粉末におけるガスポアの体積分率は C 添加量とともに単調に増加することがわかった。Thermo-Calc を用いた熱力学計算により得られた液相線温度は C 添加により単調に低下し、C 無添加の場合と比較して 2.5C 合金では液相線温度が約 130 K 低い値が得られた。したがって、ガスアトマイズ時に高 C 組成ほど液相が低温まで存在するため、粉末粒子内部に雰囲気ガスを巻き込みやすいことが示唆された。一方、造形体内部のポロシティは粉末における測定結果に比べていずれの組成においても低く、造形中にガスポアが除去されることが示唆された。0.04C 合金および 0.22C 合金では造形体内部にガスポアはほぼ観察されず、緻密な造形体を作製することができた。一方、1.5C 合金と 2.0C 合金に比べて 2.5C 合金ではガスポアの体積分率が有意に低く、粉末における結果と異なる傾向を示した。本研究では造形体において観察された凝固組織とポロシティの関係について検討した。その結果、セル状凝固 (0.04C および 0.22C) および共晶凝固 (2.5C) ではメルトプールにおける平滑な固液界面の移動によりガスバブルが凝固組織に残存しにくいのに対し、1.5C 合金および 2.0C 合金では 2 次アームの形成を伴う複雑なデンドライト組織が形成するため (Fig. 2(c))、凝固時にガスバブルがトラップされやすいと結論付けた。以上の結果は固液界面の形態に依存した造形中のガスポアの低減を示しており、プロセス最適化による対策が困難なガスポアに関して合金設計によるアプローチの可能性が示唆された。

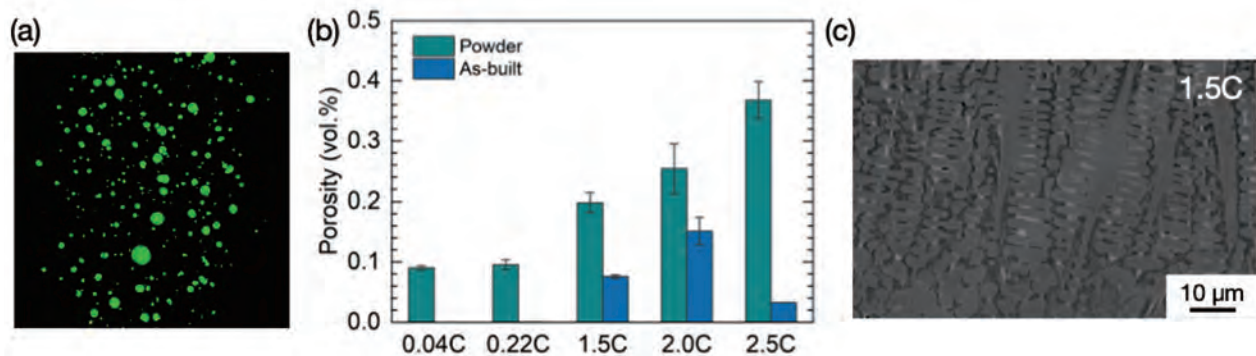


Fig. 2 (a) 2.5C 合金粉末内部に形成したガスポアの X 線 CT を用いた 3 次元再構築像と (b) 粉末および造形体内部におけるガスポアの体積分率に及ぼす C 添加量の影響。 (c) 1.5C 合金造形体において観察されたデンドライト組織。

## 3. 参考文献

- (1) X. Shui, K. Yamanaka, M. Mori, K. Kurita, Y. Nagata, A. Chiba, Effects of post-processing on cyclic fatigue response of a titanium alloy additively manufactured by electron beam melting, *Mater. Sci. Eng. A*, **680**, 239–248 (2017).
- (2) Y. Cui, Y. Zhao, H. Numata, H. Bian, K. Wako, K. Yamanaka, K. Aoyagi, C. Zhang, A. Chiba, Effects of process parameters and cooling gas on powder formation during the plasma rotating electrode process, *Powder Technol.*, **376**, 363–372 (2020).
- (3) Y. Zhao, K. Aoyagi, Y. Daino, K. Yamanaka, A. Chiba, Significance of powder feedstock characteristics in defect suppression of additively manufactured Inconel 718, *Addit. Manuf.*, **34**, 101277 (2020).
- (4) S.H. Sun, Y. Koizumi, S. Kurosu, Y.P. Li, H. Matsumoto, A. Chiba, Build direction dependence of microstructure and high-temperature tensile property of Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron beam melting, *Acta Mater.*, **64**, 154–168 (2014).
- (5) S. Aota, K. Yamanaka, M. Mori, N. Sasaki, J. Adrien, E. Maire, D. Fabrègue, A. Chiba, Solidification behavior and porosity in electron-beam powder bed fusion of Co-Cr-Mo alloys: Effect of carbon concentrations, *Addit. Manuf.*, **59**, 103134 (2022).



分野：環境・エネルギー材料分野

## NiAs 型結晶構造を有する(Cr,Fe)S 化合物の磁氣的性質

東北大学金属材料研究所 ○梅津理恵、千星 聡、宮川正人  
九州大学大学院工学研究院 吉年規治、海洋研究開発機構 真砂 啓、川人洋介  
東京大学物性研究所 福島鉄也、大阪大学大学院工学研究科 赤井久純

## Magnetic properties of (Cr,Fe)S compounds with NiAs-type structure

by ○Rie UMETSU, Satoshi SEMBOSHI, Masato MIYAKAWA, Noriharu YODOSHI, Akira MASAGO,  
Yosuke KAWAHITO, Tetsuya FUKUSHIMA and Hisazumi AKAI

## 1. 研究目的

フェルミ面においてスピントロニクスが 100%のハーフメタル型電子状態を有する磁性体は[1]、スピントロニクス分野で盛んに研究されているが、これまでは強磁性体のみが研究の対象であった。スピントロニクス分野における新しいデバイス素子材料として、反強磁性体の活用が近年注目され、補償温度にて完全に磁化の値が相殺される、ハーフメタル完全補償型フェリ磁性体がスピントロニクス分野で切望されている。第一原理計算では、ペロブスカイト酸化物 ( $\text{La}_2\text{M}'\text{M}''\text{O}_6$ ) [2]、ダブルペロブスカイト ( $\text{LaAVRuO}_6$ ) [3]、Cr 基ホイスラー合金 ( $\text{Cr}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{P, As, Sb and Bi}$ ) [4]、 $\text{CrMnZ}$  ( $Z = \text{P, As and Sb}$ ) [5]) など、実に多くの候補物質が提案されているが、実験的に報告されている物質は  $\text{Mn}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{FeAl}$  と  $\text{Mn}_2\text{V}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}$  の 2 例のみであった [6,7]。我々の研究グループでは、遷移金属カルコゲナイド化合物に着目し、第一原理計算と実験による物質探索を行ってきた。そして、NiAs 型結晶構造を有する(Cr,Fe)S 化合物の合成に成功し、完全補償型フェリ磁性体特有の振る舞いを示すことを報告した[8,9]。本研究では、物質合成における熱処理条件をより最適化するために、相状態や磁気特性に及ぼす熱処理温度の影響を調べた。

## 2. 実験方法

試料は 50 $\mu\text{m}$  程度の原料の粉末(Cr, Fe および S)を目的の組成比に秤量し、プレス機にて圧粉体に成形したものを石英管に真空封入した後に Ar ガスを導入し、1023~1423 K にて 1 日保持した後水中に急冷して得た。得られた試料は X 線粉末回折(XRD) 測定で結晶構造を調べ、走査型電子顕微鏡 (SEM) やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) で組織観察や組成分析を行った。示差走査熱量 (DSC) 測定で熱的安定性を調べ、超電導量子干渉 (SQUID) 磁束計や振動試料型磁力計 (VSM) を用いて磁氣的性質を調べた。

## 3. 研究成果

## 2. 1 結晶構造と組織

Fig. 1 に各熱処理温度より急冷して得た化合物の XRD パターンを示す。観測される回折ピークは NiAs 型結晶構造として指数づけができ、図中の×は第 2 相のピークである。熱処理温度が上昇するにつれて第 2 相のピークは減少し、1323 K からの急冷により、ほぼ単相が得られることが分かる。Fig. 2 は、1123, 1223, および 1323K からの急冷より得た試料の SEM 観察

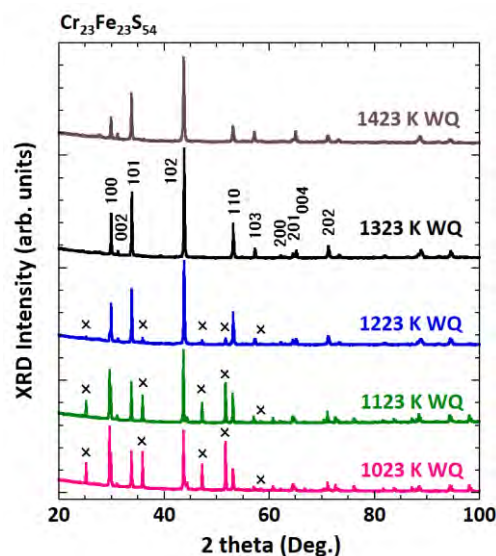
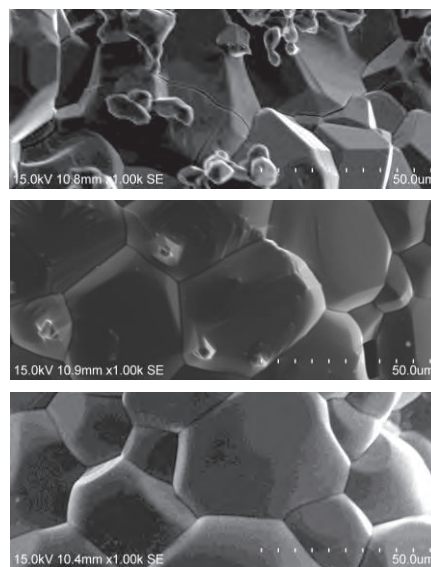


Fig. 1 各熱処理温度より得た  $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_{23}\text{S}_{54}$  化合物の室温における XRD パターン(Cu 管球を使用)。



Figs. 2 熱処理温度 1123 K (上)、1223 K (中)と 1323 K (下) より急冷して得た  $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_{23}\text{S}_{54}$  化合物の SEM 観察像。

像を示す。XRDの結果と対応し、1323 Kでは異相が存在せず、単相組織であることが分かる。なお、1423 Kにて得た試料もほぼ単相であるが、Sが熱処理により蒸発したのか、Sの組成が仕込み組成より大きくずれていた。よって、本化合物における最適な熱処理温度は1323 Kであると結論できる。

## 2. 2 磁気特性

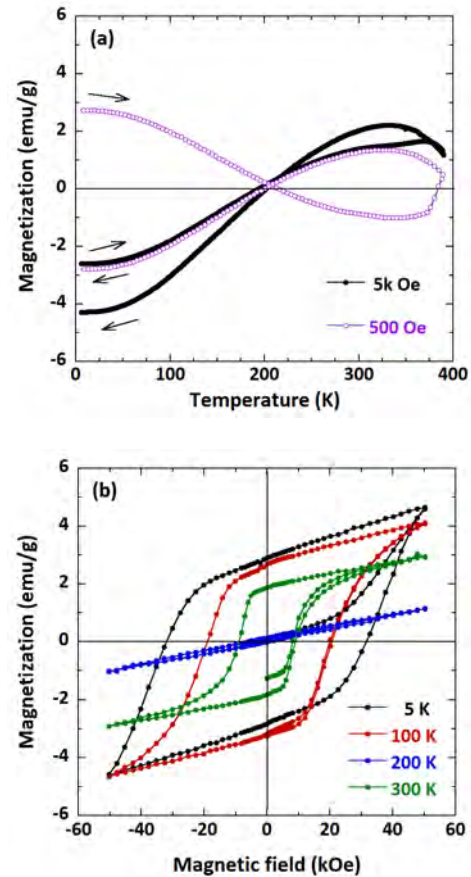
本化合物組成において最も適切な熱処理温度と考えられる、1323 Kより急冷して得た $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_{23}\text{S}_{54}$ の熱磁化曲線と各温度にて測定した磁化曲線をそれぞれFig. 3(a)と(b)に示す。熱磁化曲線は500 Oeの磁場中で昇温・降温過程を測定した後、続いて5 kOeの磁場を印加し、同様に昇温・降温過程の測定を行った。500 Oeの熱磁化曲線において磁化が零の値をまたぐ、補償温度が200 K近傍で観測され、Néelによって提唱されたようなN型のフェリ磁性体特有の熱磁化曲線を示すことが分かる[10]。

5, 100, 200, および 300 Kで測定を行った磁化曲線をFig. 3(b)に示す。5 Kでは34 kOeの非常に大きな保磁力が観測された。今回測定を行った最大磁場50 kOeでは磁化は完全に飽和しておらず、さらに大きな磁場を印加すれば、保磁力はさらに増大すると考えられる。保磁力は補償温度近傍の200 Kでは完全に消失し反強磁性体のような磁化曲線を示すが、温度を上げると再び保磁力を有するような磁化曲線を示す。

以上より、 $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_{23}\text{S}_{54}$ において最適な熱処理温度は1323 Kであり、NiAs型結晶構造の単相が得られた。本化合物は完全補償型フェリ磁性体特有の磁気特性を示し、第一原理計算の結果よりハーフメタル型電子状態を有することが示唆される。ハーフメタル完全補償型フェリ磁性体として、スピントロニクス分野のデバイス材料として有望であると期待される。

## 3. 参考文献

- [1] H. van Leuken and R. A. de Groot, "Half-Metallic Antiferromagnets", *Phys. Rev. Lett.* 74, 1171 (1995).
- [2] W.E. Pickett, "Single Spin Superconductivity", *Phys. Rev. Lett.* 77, 3185 (1996).
- [3] J.H. Park, S.K. Kwon, and B.I. Min, "Half-metallic antiferromagnetic double perovskites:  $\text{LaAVRuO}_6$  (A=Ca, Sr, and Ba)", *Phys. Rev. B* 65, 174401 (2002).
- [4] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and B. Aktaş, "Ab initio design of half-metallic fully compensated ferrimagnets: The case of  $\text{Cr}_2\text{MnZ}$  (Z=P, As, Sb, and Bi)" *Phys. Rev. B* 75, 172405 (2007).
- [5] E. Sasioglu, "Nonzero macroscopic magnetization in half-metallic antiferromagnets at finite temperatures", *Phys. Rev. B* 79, 100406(R) (2009).
- [6] R. Stinshoff, G. H. Fecher, S. Chadov, A. K. Nayak, B. Balke, S. Ouardi, T. Nakamura, and C. Felser, "Half-metallic compensated ferrimagnetism with a tunable compensation point over a wide temperature range in the Mn-Fe-V-Al Heusler system", *AIP Adv.* 7, 105009 (2017).
- [7] P.V. Midhunlal, J. A. Chelvane, D. Prabhu, R. Gopalan, and N. H. Kumar, " $\text{Mn}_2\text{V}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Z}$  (Z = Ga, Al) Heusler alloys: High  $T_C$  compensated P-type ferrimagnetism in arc melted bulk and N-type ferrimagnetism in melt-spun ribbons", *J. Magn. Magn. Mater.* 489, 165298 (2019).
- [8] N. H. Long, M. Ogura, and H. Akai, "New type of half-metallic antiferromagnet: transition metal pnictides", *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 064241 (2009).
- [9] S. Semboshi, R.Y. Umetsu, Y. Kawahito, and H. Akai, "A new type of half-metallic fully compensated ferrimagnet", *Sci. Rep.* 12, 10687 (2022).
- [10] M. L. Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme", *Ann. Phys.* 12, 137 (1948).



Figs. 3. (a) 500 および 5 k Oe の磁場中で測定を行った、 $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_{23}\text{S}_{54}$  化合物の熱磁化曲線。(b) 5, 100, 200, および 300 K の各温度における同じ試料の磁化曲線。



分野：環境・エネルギー材料分野

## 高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究

東北大学金属材料研究所 ○千星 聡、  
大阪大学接合科学研究所 伊藤和博Fundamental and practical researches for fabrication of high-performance dual-phase copper alloys  
by ○Satoshi SEMBOSHI, and Kazuhiro ITOH

## 1. 研究目的

時効析出型 Cu-Ti 合金は強度、応力緩和性、耐久性など力学特性に秀でた銅合金であり、スマートフォン用コネクタや板ばねとして薄板材が広く使用されている。Cu-Ti 合金は通常 3~5 at.% の Ti を含有し、溶体化-時効のプロセスにより製造する。時効初期では、Cu 母相内に数 10 nm サイズの微細な準安定相  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti (正方晶) が連続析出する。さらに時効すると  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti の連続析出と競合して、粒界反応により安定相  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti (斜方晶) と Cu 相が積層したラメラ組織が不連続析出し、時効終期ではラメラ組織が試料全体を占有する。 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti の微細分散は材料強化に極めて有効であるが、 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti を含むラメラ組織の発達は強化に有効な  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti を侵食するため、著しい強度低下を伴う<sup>1)</sup>。このため、Cu-Ti 合金を強度重視の用途に使用する際は、 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti が十分に微細分散し、ラメラ組織が発達する前の所謂「ピーク時効」条件で調製するのが常套である。千星らは、「過時効」条件にてラメラ組織を発達させた Cu-Ti 合金材を冷間にてダイス伸線加工すると、ピーク時効材よりも強度が顕著に向上することを報告している<sup>2,3)</sup>。これは、伸線加工によって  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti/Cu ラメラ組織が伸線方向に配向した  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti/Cu ファイバー組織へ遷移することに起因する。過時効材はピーク時効材よりも導電率が高い。つまり、過時効材から伸線加工した線材は、ピーク時効材よりも強度と導電性の両方で優れた特性を示す。この技術は薄板製造にも展開できる可能性が高い。本研究では、ラメラ組織が発達した Cu-Ti 合金過時効材を冷間での強圧延に供して複相強化型薄板材の作製を試みた。圧延にともなう試料の組織および力学的・電気的特性の変化を系統的に調べ、組織と強度-導電性バランスの関係を検討した。

## 2. 研究成果

## 2. 1 冷間圧延にともなう組織変化

Fig. 1 に Cu-4.2 at.% Ti 合金の溶体化材、過時効材 (板厚  $t = 10$  mm) の組織写真を示す。溶体化材は Cu 固溶体単相であり、平均結晶粒径 20  $\mu\text{m}$  の再結晶等軸粒組織であった。過時効材では、試料全体を板状の  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 相と Cu 固溶体相が積層したラメラ組織が占有した。ラメラ組織の配向はランダムで、平均セル間隔は約 200 nm であった。 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti の体積分率は 17% であり、Cu 固溶体相と整合界面をもつ<sup>4,5)</sup>。

Fig. 2 に Cu-4.2 at.% Ti 合金過時効材の冷間圧延にともなう組織変化を示す。過時効材を冷間圧延すると、加工初期 (相当ひずみ  $\epsilon < 1.0$  ( $t > 3.6$  mm)) では、板状  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti が湾曲しながら圧延方向に揃いはじめる。さらに圧延していくと  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti は分断され小片状になる。 $\epsilon = 3.5$  ( $t = 0.3$  mm) の強加工材では、 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti が幅 100 nm、長さ 100~500 nm 程度まで小片化し、それらが緻密に折り合わされた帯状の領域を形成した。脆性な  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti が湾曲や薄肉化など塑性変形するのは、延性な Cu 固溶体相との整合性が高いためだと考察する。

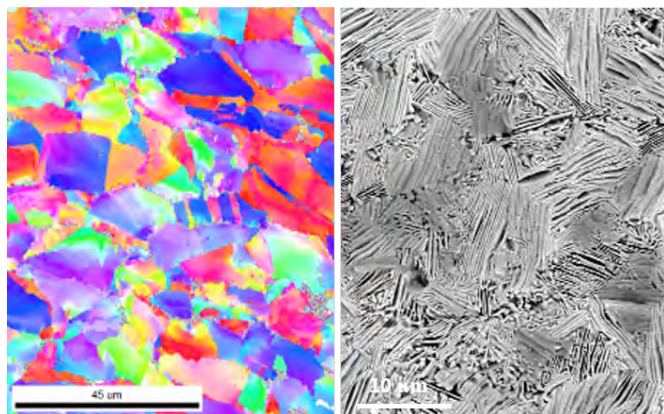


Fig. 1 (a) Inverse pole figure by EBSD of solid-solution treated Cu-4.2 at.% Ti alloy, and (b) FESEM micrograph of the alloy over-aged by multi-step aging from 600 °C to 450 °C.

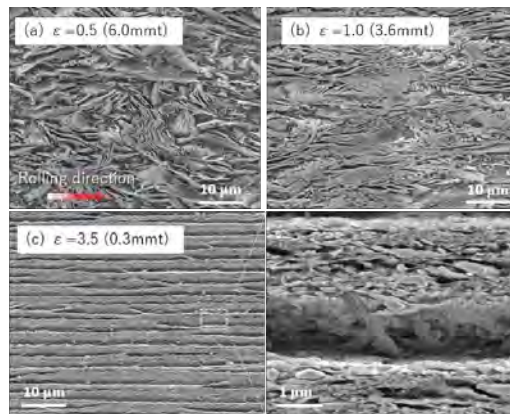


Fig. 2 Cross-sectional images of Cu-4.2 at.% Ti alloys cold-rolled from a thickness of 10 mm to 6.0 mm ( $\epsilon = 0.5$ ) (a), 3.6 mm ( $\epsilon = 1.0$ ) (b), and 0.3 mm ( $\epsilon = 3.5$ ) (c).



## 2. 2 冷間圧延にともなう強度および導電性の変化

Fig. 3 に Cu-4.2 at.% Ti 合金の溶体化材, ピーク時効材, 過時効材を冷間圧延したときの加工度にともなうビッカース硬さと導電率の変化を示す. 溶体化材を冷間圧延すると, 加工初期では硬さは顕著に向上するが, 加工度  $\varepsilon = 1.0$  以上 ( $t = 3.6$  mm 以下) では加工硬化が飽和し, 硬さはほぼ一定となった. また, 導電率は冷間圧延によってほとんど変化せず, 約 4.5% IACS\* のままであった. ピーク時効材は圧延前の硬さが 290 Hv を越えており, 圧延により硬さは緩やかに増加して 355 Hv 程度で飽和する. ピーク時効材の導電率は圧延前で 15% IACS であり, 圧延にともない単調に減少して  $\varepsilon = 4.8$  ( $t = 0.1$  mm) で 6% IACS を下回る. 一方, 過時効材での硬さは圧延前では 155 Hv とピーク時効材よりも低いものの, 圧延にともない増加して,  $\varepsilon = 4.8$  で 320 Hv を超える. この硬さの増分 (165 Hv) は, 溶体化材での増分 (140 Hv) やピーク時効材での増分 (65 Hv) より大きい. 導電率は,  $\varepsilon = 1.0$  ( $t = 3.6$  mm) までは僅かに増加した後に徐々に低下するが  $\varepsilon = 4.8$  ( $t = 0.1$  mm) でも 18% IACS 以上を保つ.

Table I に Cu-4.2 at.% Ti 合金ピーク時効材および過時効材を  $\varepsilon = 3.5$  ( $t = 0.3$  mm) まで強圧延した板材の引張強度, 破断伸び, 導電率を示す. このように, 通常敬遠されてきたラメラ状不連続析出物で占有される過時効材を強加工すると, 従来のピーク時効よりも強度は 10% ほど低いものの, 導電率は 3 倍程度向上した薄板材が得られた. 合金組成や加工条件を精査すれば, 更に強度-導電性の特性バランスを多様に制御することが期待できる.

## 3. まとめ

本研究では, 過時効処理により板状  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti/Cu のフルラメラ組織にした Cu-4.2 at.% Ti 合金を冷間圧延に供して薄板材を作製した. 冷間圧延にともないラメラ組織の配向が圧延方向に揃い, 更に圧延すると板状の  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti が小片化して帯状の領域を形成した. 加工度  $\varepsilon = 3.5$  ( $t = 0.3$  mm) まで強圧延した薄板材では, 従来のピーク時効-圧延材と比較して引張強度は 10% 程度低いが, 導電率は約 3 倍を示した. 今後, 合金組成や加工・時効工程を精査し, 更に高性能な合金薄板材を効率的に作製していきたい.

## 4. 参考文献

- (1) S. Semboshi, S. Amano, J. Fu, A. Iwase, and T. Takasugi: Kinetics and equilibrium of age-induced precipitation in Cu-Ti binary alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, **48** (2017), 1501–1511.
- (2) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, and N. Masahashi: High strength and high electrical conductivity Cu-Ti alloy wires fabricated by aging and severe drawing, *Metall. Mater. Trans. A*, **49** (2018) 4956–4965.
- (3) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, S.Z. Han, and N. Masahashi: Effect of composition on the strength and electrical conductivity of Cu-Ti binary alloy wires fabricated by aging and intense drawing, *Metall. Mater. Trans. A*, **50** (2019) 1389–1396.
- (4) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Iwase, T. Takasugi: Investigation of precipitation behavior in age-hardenable Cu-Ti alloys by an extraction-based approach, *Metall. Mater. Trans. A*, **45** (2014) 3401–3411.
- (5) K. Saito, M. Suzuki, Y. Hayasaka, K. Takenaka, and S. Semboshi: Effect of magnesium doping on discontinuous precipitation in age-hardenable copper-titanium alloys, *Mater. Charact.*, **189** (2022) 111911.

\* %IACS: 室温での高純度焼鈍し純銅を基準にした導電率の割合 (International annealed copper standard)

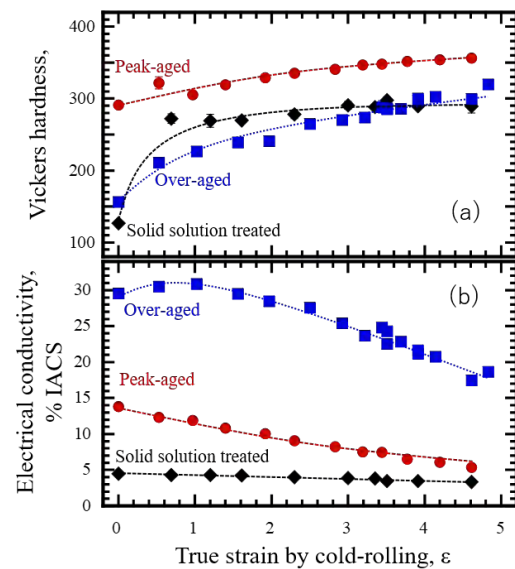


Fig. 3 Variations of (a) Vickers hardness and (b) electrical conductivity for solid-solution treated, peak-aged, and over-aged Cu-4.2 at.% Ti alloys as a function of true strain introduced by cold-rolling.

Table I Ultimate tensile strength, fracture elongation, and electrical conductivity of Cu-4.2 at.% Ti alloy sheets, which were peak-aged or over-aged, and then cold-rolled from a thickness of 10 mm to 0.3 mm.

| specimen  | Ultimate tensile strength, MPa | Fracture elongation, % | Conductivity, %IACS |
|-----------|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| Peak-aged | 1208                           | 0.5                    | 8                   |
| Over-aged | 1074                           | 1.2                    | 24                  |

分野：環境・エネルギー材料分野

## 水素置換型 SmFeAsO エピタキシャル薄膜の電子輸送特性

東京工業大学                      ○平松 秀典、半沢 幸太、松本 惇平、細野 秀雄  
物質・材料研究機構              飯村 壮史  
東京大学                              小濱 芳允

Electronic transport properties of hydrogen-substituted SmFeAsO epitaxial thin film  
by ○Hidenori HIRAMATSU, Kota HANZAWA, Jumpei MATSUMOTO, Hideo HOSONO, Soshi IIMURA,  
and Yoshimitsu KOHAMA

## 1. 研究目的

高磁場用電磁石や送電ケーブルなどの次世代超伝導応用を実現するために、超伝導材料には、高い臨界温度 ( $T_c$ ) と臨界電流 ( $J_c$ ) のみならず、高い上部臨界磁場 ( $\mu_0 H_{c2}$ ) とその小さい磁気異方性 ( $\gamma = \mu_0 H_{c2} \| ab / \mu_0 H_{c2} \| c$ ) を有することも求められる。鉄系超伝導体は、これらを満たす材料候補として着目されている。その中でも、122 型  $BaFe_2As_2$  は高  $J_c$ 、低  $\gamma$  (約 2) と、比較的高い  $T_c$  (38 K)、 $\mu_0 H_{c2}$  (60–70 T) を有するため、有望な候補である。一方、鉄系超伝導体で最も高い  $T_c$  (55 K) を有する 1111 型 SmFeAsO は、O 位置を F や H で部分置換することで超伝導を発現するが、大型単結晶やエピタキシャル薄膜の作製が困難であるため、応用を目指した研究は 122 型ほど進んでいない。近年、我々は  $CaH_2$  を用いたトポクテック反応による SmFeAsO エピタキシャル薄膜への高濃度 H 置換に成功し、高  $T_c$  と高  $J_c$  を見いだした<sup>1,2</sup>が、 $\mu_0 H_{c2}$  が非常に高いため、その絶対値や  $\gamma$  を実験的に決定できていなかった。そこで本研究では、その  $\mu_0 H_{c2}$  を実験的に明らかにするため、最大 130 T のパルス強磁場下で SmFeAs(O,H) エピタキシャル薄膜 ( $T_c = 45$  K) の電子輸送特性を調べた。

2. 研究成果<sup>3</sup>

Fig.1 に、一巻きコイル法を用いて 2.2 K で  $ab$  面に沿って 130 T まで磁場を印加した際の SmFeAs(O,H) エピタキシャル薄膜のインピーダンス測定の結果を示す。約 100 T 以下では、インピーダンスに変化は見られず超伝導状態を保ったが、100 T 以上でインピーダンスが急激に増加した。Fig.1(b) は、Fig.1(a) の高磁場領域に着目した図であるが、顕著なインピーダンスの飽和を約 125 T 以降で観測した。これは超伝導状態が完全に破壊され、常伝導状態に相転移したことを示している。さらに、この結果から  $\mu_0 H_{c2}$  を見積もることができ、 $\mu_0 H_{c2}$  は 120 T に達することが明らかになった。

一巻きコイル法に加えて、パルス強磁場 (最大: 60 T) と超伝導電磁石 (最大: 9 T) を用いて、 $\mu_0 H_{c2}$  を見積もり、まとめた結果を Fig.2(a) と 2(b) に示す。Fig.2(a) では Werthamer-Helfand-Hohenberg 理論に基づくフィッティングを行い、一方、Fig.2(b) では two band 理論に基づくフィッティングを行った。どちらの結果からも  $c$  軸に沿って磁場を印加した際の  $\mu_0 H_{c2}(0)$  は、約 80 T と見積もられた。 $ab$  面と  $c$  軸に沿って磁場を印加した場合の  $\mu_0 H_{c2}(0)$  の比較から、その磁気異方性  $\gamma$  は非常に小さい値をとることが示唆されたため、パルス強磁場を用いた実験結果から  $\gamma$  を見積もった。Fig.2(c) は、抵抗 ( $R$ ) の磁場入射

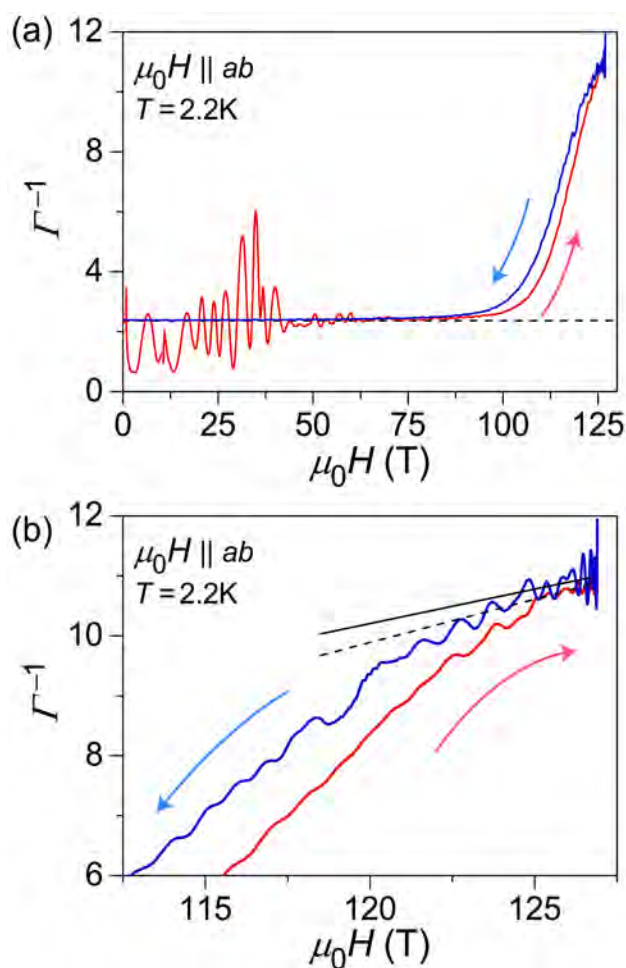


Fig. 1. 最大 130T の強磁場下における SmFeAs(O,H) エピタキシャル薄膜のインピーダンス測定結果。磁場範囲：(a) 0–130 T、(b) 112.5–127.5 T。

角依存性であり、各々の入射角における  $\mu_0 H_{c2}$  をまとめた結果を Fig.2(d)に示す。90度 ( $ab$  面方向に磁場印加) と 0度 ( $c$  軸方向に印加) の  $\mu_0 H_{c2}$  比から  $\gamma$  を見積もると、約 2 であることが明らかになった。

Fig.3 に本研究で実験的に得られた  $\gamma$  を、他の鉄系超伝導体と代表的な高温超伝導体とともに規格化温度に対してまとめた。SmFeAs(O,H) の  $\gamma$  は 122 型 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と同等に小さく、同じ母相から成る F 置換型 SmFeAs(O,F) の約半分の値を取ることがわかった。ドーパントによる  $\gamma$  の違いが発現した起源に迫るため、コヒレンス長 ( $\xi$ ) を見積もった。その結果、 $ab$  面内では F 置換型と H 置換型で  $\xi$  に差がなかったのに対し、 $c$  軸方向では H 置換型の方が F 置換型に比べて 3 倍ほど  $\xi$  が長くなった。このことから、SmFeAsO は層状構造を有するにもかかわらず、H 置換によって、より 3 次元的な電子構造が実現されたことが、その低  $\gamma$  の起源であると結論づけた。

以上から、本研究では、H 置換 SmFeAsO は、次世代超伝導材料候補と実験的に明らかにした。

## 謝辞

本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト (国際・産学連携イノベーション推進プロジェクト、DEJPM) の助成を受けた。

## 参考文献

(1) J. Matsumoto, K. Hanzawa, M. Sasase, S. Haindl, H. Hiramatsu, H. Hosono, Superconductivity at 48 K of heavily hydrogen-doped SmFeAsO epitaxial films grown by topotactic chemical reaction using CaH<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 103401 (2019).

(2) H. Hiramatsu, J. Matsumoto, H. Hosono, Critical temperature and critical current density of hydrogen-doped SmFeAsO epitaxial films fabricated by thermal annealing with binary hydrides *Appl. Phys. Express* **13**, 073002 (2020).

(3) K. Hanzawa, J. Matsumoto, S. Imura, Y. Kohama, H. Hiramatsu, and Hideo Hosono, High upper critical field (120 T) with small anisotropy of highly hydrogen-substituted SmFeAsO epitaxial film *Phys. Rev. Mater.* **6**, L111801 (2022).

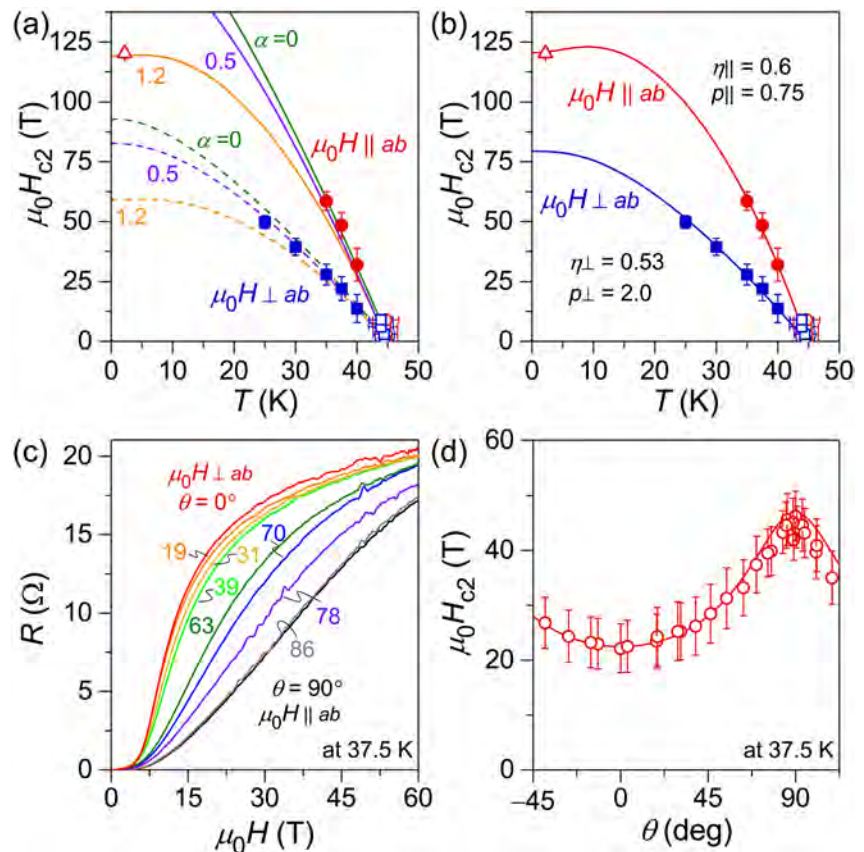


Fig. 2. SmFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜の上部臨界磁場  $\mu_0 H_{c2}$  と磁気異方性  $\gamma$ . (a) Werthamer-Helfand-Hohenberg 理論と (b) two band 理論に基づく  $\mu_0 H_{c2}$  の温度に対するフィッティング結果。 (c) 37.5 K における SmFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜の抵抗 ( $R$ ) の磁場入射角依存性。 (d) (c)から求められた  $\mu_0 H_{c2}$  の磁場入射角依存性。

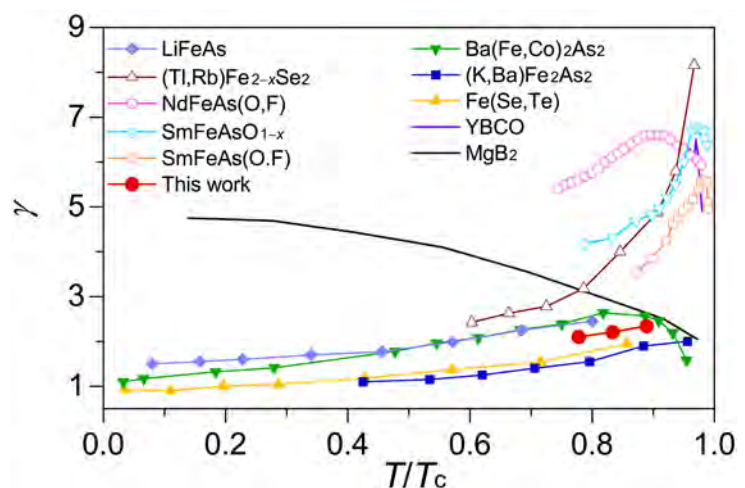


Fig. 3. SmFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜、その他の鉄系超伝導体と代表的な高温超伝導体の磁気異方性の温度依存性。



分野：環境・エネルギー材料分野

## 特異な電子・フォノン状態を利用した革新的電子・熱機能性材料の開拓

東京工業大学フロンティア材料研究所

○片瀬貴義、井手啓介、半沢幸太、

平松秀典、神谷利夫

名古屋大学大学院工学研究科

黒澤昌志

Development of electronic and phonon functional materials by utilizing unusual electronic and phonon states  
by ○Takayoshi KATASE, Masashi KUROSAWA, Keisuke IDE, Kota HANZAWA,  
Hidenori HIRAMATSU, and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

無毒で資源量が豊富な酸化物熱電変換材料は熱的・化学的に安定であり、メンテナンスフリーの熱電変換素子への応用が期待されるが、カルコゲナイド等の実用材料と比べて、熱電変換効率は未だ低いまである。最近では低温環境での熱電変換の利用も注目されており、高温から低温の幅広い温度域で高い熱電変換効率を有する材料が求められている。熱電変換効率は無次元性能指数  $ZT(=S^2 \sigma T / \kappa)$  によって評価され、物質の熱電能( $S$ )・導電率( $\sigma$ )・熱伝導率( $\kappa$ )に依存し、大きな  $S$ 、高い  $\sigma$ 、低い  $\kappa$  が要求される[1]。しかし良好な半導体では、キャリア密度を増やして  $\sigma$  を高くすると  $S$  が小さくなる「トレードオフの相関」があるために、通常の酸化物熱電材料では高い  $S$  と大きな  $\sigma$  を両立させるのは難しく、大きく性能を上げられない課題を抱えている。本研究では、熱電材料が根本的に抱えるトレードオフの相関に縛られず、酸化物の熱電性能を向上させる方法として「フォノンドラッグ熱電能」に着目した。一般に  $S$  は、温度差と電子濃度差によって発現する電子拡散  $S_d$  とフォノンと電子の相互作用によるフォノンドラッグ  $S_g$  の和で表される。フォノンドラッグ  $S_g$  は、高温から低温に向かって流れるフォノンが電子を引っ張り、起電力を発生させるという特殊な現象[2]であり、電子と格子振動の相互作用によって発現する(図1)。 $S_g$  は  $S_d$  に付加的に寄与することができるため、 $S_g$  を最大限に利用すれば、トレードオフの相関に縛られず、酸化物の性能を向上させる可能性がある。しかし、既存の熱電材料でフォノンドラッグ効果を示す材料は殆ど無く、これまで $-240^\circ\text{C}$ など極低温でしか発現しないとされており、性能向上に向けてフォノンドラッグ効果を活用することは注目されてこなかった。フォノンドラッグ効果を制御し、最大限に引き出して利用する方法を開発することは、将来の酸化物熱電材料の探索・応用にとって極めて重要であると考えられる。そこで本研究では、室温に近い温度で大きなフォノンドラッグ効果を発現する酸化物熱電材料の開発に挑戦した。

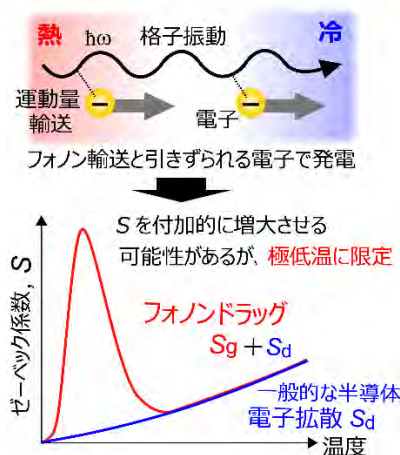


図1 フォノンドラッグ効果による熱電変換の概念図。

### 2. 研究成果

#### 2.1 大きなフォノンドラッグ効果を発現させる酸化物熱電材料の設計

フォノンドラッグ効果の強さは、「電子の有効質量」と、「電子とフォノンの相互作用の大きさ」に比例する。つまり、物質中にある電子を重くし、かつ、その電子と結晶中を流れるフォノンの相互作用を強くすることができれば、フォノンドラッグ効果を増大させる可能性がある。本研究では、この可能性を検証する材料として、強相関電子系酸化物の  $\text{LaNiO}_3$  に着目した。 $\text{LaNiO}_3$  は金属伝導性を示し、通常のパルク結晶のままでは、電子とフォノンの相互作用は弱いため、フォノンドラッグ効果は小さく(図2左下)、温度差を与えても小さな熱起電力しか発生しない(図2左上)。一方で、 $\text{LaNiO}_3$  は  $1\text{ nm}$  以下に極薄膜化させると、電子反発が強くなることが知られており、電子の有効質量が増加する。そのため、 $\text{LaNiO}_3$  を極薄膜化すると、フォノンドラッグ効果を強化する1つ目の条件である、「物質中にある電子を重くする」を満たすことができる。しかし、単純に  $\text{LaNiO}_3$  を極薄化させるだけでは、フォノンが流れる空間も制限されて、フォノンが流れにくくなってしまいう問題がある。そこで本研究では、極薄  $\text{LaNiO}_3$  の電子とフォノンとの相互作用を増強させるために、 $\text{LaNiO}_3$  を電気絶縁体である  $\text{LaAlO}_3$  で挟み込むことを考えた(図2右上)。 $\text{LaNiO}_3$  と  $\text{LaAlO}_3$  は同じペロブスカイト構造を持っているため、両者を上下に重ねても、乱れのないきれいな接合界面を形成することができる(図2右下)。これにより、 $\text{LaNiO}_3$  の電子を狭い空間に閉じ込めたまま、 $\text{LaAlO}_3$  のフォノン

中に浸入させることで、電子とフォノンを強く相互作用させ、フォノンドラッグ効果を増強できるという仮説を立てた。

## 2. 2 LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜に発現する巨大フォノンドラッグ効果

上記のアイデアを実証するため、まず LaAlO<sub>3</sub> 基板上に、厚さ 1 nm の LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜を成長させ、さらにその上部を LaAlO<sub>3</sub> 薄膜で覆ったヘテロ構造 (図 3 の右側上段のモデル) を作製した。その上で、 $S$  の温度変化について、このヘテロ構造薄膜と、LaNiO<sub>3</sub> バルク結晶 (図 3 の右側下段のモデル)、および LaAlO<sub>3</sub> の基板上に 50 nm の厚さで成長させた LaNiO<sub>3</sub> 薄膜 (図 3 の右側中段のモデル) との比較を行った。その結果を図 3 左側のグラフに示す。

バルク結晶の LaNiO<sub>3</sub> (図 3 の右側下段のモデル) では、通常熱電変換材料と同様に、温度が低くなるほど  $S$  が単調に減少し、性能が低下してしまう。一方、今回比較対象として LaAlO<sub>3</sub> 基板上に LaNiO<sub>3</sub> を成長させた薄膜 (図 3 の右側中段のモデル) は、温度低下とともに  $S$  は減少するものの、温度 100K 付近でフォノンドラッグ効果が発現して、温度低下とともに  $S$  が増加し (図 3 の左図の青矢印)、30K 付近で最大値を取ることが分かった。

さらに、LaNiO<sub>3</sub> の厚みを 1 nm に薄くし、上下を LaAlO<sub>3</sub> で挟み込んだヘテロ構造薄膜 (図 2 の右側上段のモデル) ではフォノンドラッグ効果が大きく増強され、 $S$  の最大値がバルクと比べて最大 10 倍に増加することが分かった。また、フォノンドラッグ効果としては今まで確認されていなかった 220K という高温でも、フォノンドラッグ効果による増強効果が得られた (図 3 の左図の赤矢印)。これは、LaNiO<sub>3</sub> に比べて、LaAlO<sub>3</sub> のフォノンが高温でも流れるために、フォノンドラッグ効果を促進させたためだと考えられる。

以上のことから、電気を通しやすい酸化物の電子を狭い領域に閉じ込めて、上下に重ねた絶縁体の酸化物を流れるフォノンが電子を引っ張ることで、熱起電力が増大することを明らかにした。これまでフォノンドラッグ効果は極低温でしか発現しないとされてきたが、上記のようなアイデアを適用することによって、室温に近い温度でも、フォノンドラッグ効果が熱電能を増加させることを示すことができた。

## 3. 参考文献

- (1) G. J. Snyder, E. S. Toberer, Nat. Mater. 7, 105 (2008).
- (2) C. Herring, Phys. Rev. 96, 1163 (1954).
- (3) M. Kimura, X. He, T. Katase, T. Tadano, J. M. Tomczak, M. Minohara, R. Aso, H. Yoshida, K. Ide, S. Ueda, H. Hiramatsu, H. Kumigashira, H. Hosono, T. Kamiya, Nano Lett. 21, 9240 (2021).

4. 謝辞 本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト (国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト, DEJI2MA) の助成を受けた。

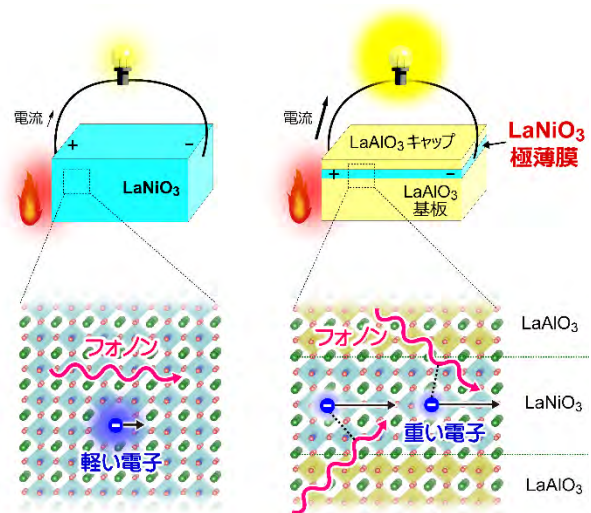


図 2 フォノンドラッグ効果による熱電変換の概念図。(左) LaNiO<sub>3</sub> バルク結晶の場合: 電子とフォノンの相互作用が小さく、フォノンドラッグ効果を発現しないため、得られる熱起電力は小さい。(右) LaAlO<sub>3</sub> で挟み込んだ LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜の場合: LaNiO<sub>3</sub> の電子を狭い空間に閉じ込めることで“重く”しながら、上下に接する LaAlO<sub>3</sub> から拡散するフォノンを強く相互作用させることによってフォノンドラッグ効果が増強され、大きな熱起電力を発生させることができる。

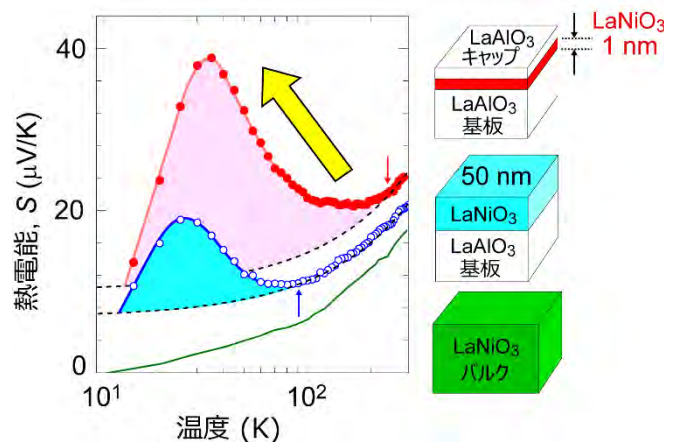


図 3 LaNiO<sub>3</sub> バルク結晶 (グラフ内の緑線、右側下段のモデル)、LaAlO<sub>3</sub> 基板上に成長させた LaNiO<sub>3</sub> 薄膜 (グラフ内の青線、右側中段のモデル)、LaAlO<sub>3</sub> を上下に挟み込んだ LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜 (グラフ内の赤線、右側上段のモデル) の熱電能  $S$  の温度変化 (左)。点線は通常熱電効果による  $S$  の寄与を示しており、ピンクと緑で塗られた領域は、フォノンドラッグ効果による  $S$  の増分を示している。



分野：環境・エネルギー材料分野

# ペロブスカイト型窒化物 $\text{LaWN}_3$ のヘテロエピタキシャル成長と電子輸送特性

東京工業大学      ○半沢 幸太、平松 秀典

Heteroepitaxial growth and electronic transport properties of perovskite-type nitride  $\text{LaWN}_3$   
by ○Kota HANZAWA and Hidenori HIRAMATSU

## 1. 研究目的

現在、強誘電体を光吸収層に用いた太陽電池応用には  $\text{BiFeO}_3$  などのペロブスカイト型酸化物強誘電体が有力候補物質とされているが、これらの酸化物はバンドギャップが大きく、太陽光の大部分を透過してしまうという本質的な課題を内包している。そのため、高効率な強誘電太陽電池応用のためには、より適切な狭いバンドギャップを有する新材料の開拓が望まれていた。ペロブスカイト型構造を有する窒化物  $\text{LaWN}_3$  は、約 1.5–1.8eV 程度の適切なバンドギャップから成る半導体的な電子構造と約  $60 \mu\text{V}/\text{C}$  の高い自発分極を有する分極構造（空間群： $R3c$ ）を併せ持つことから、強誘電半導体となる可能性が示唆されていた<sup>1</sup>。2021年にアメリカの研究グループが、その薄膜試料の合成に初めて成功したが、試料が高キャリア濃度の多結晶体であったことから、圧電性の観察のみに留まり、期待されている強誘電性の分極反転の観察には至っていない<sup>2</sup>。また、2022年には東工大のグループが 5 GPa の超高压を使った多結晶体の合成に成功したが、こちらも期待されていた強誘電体特性の報告には至らなかった<sup>3</sup>。そこで本研究では、 $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜をサファイア  $c$  面基板上に作製し、その光電子輸送特性を評価した。

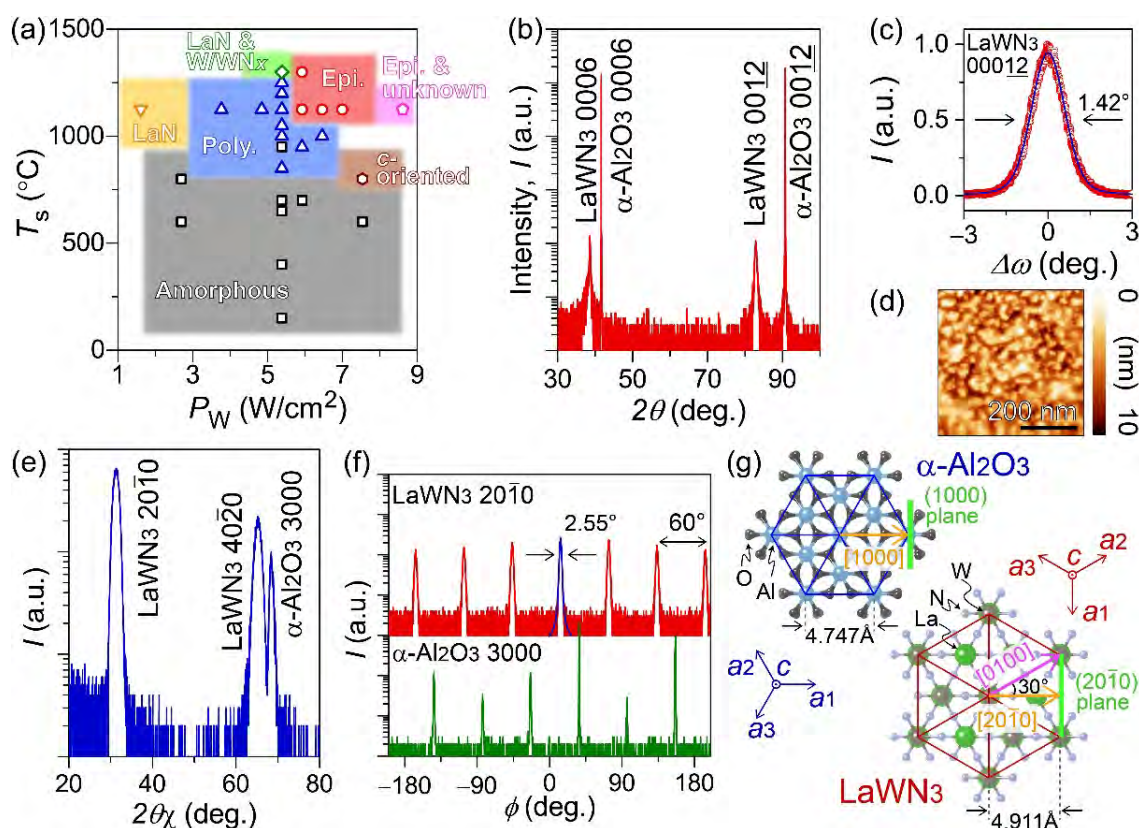


Fig. 1.  $\text{LaWN}_3$  ヘテロエピタキシャル薄膜の成長条件最適化と構造解析。(a) 薄膜成長条件として基板温度 ( $T_s$ ) と W スパッタカソードの電力密度 ( $P_w$ ) を変化させた際の、得られた結晶相と成長条件の関係。(b) 最適化された  $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜の面直方向の X 線回折パターン。(c)  $\text{LaWN}_3$  (00012) 回折における X 線ロックアップカーブ。(d) 原子間力顕微鏡を用いたエピタキシャル薄膜表面像。(e) サファイア (3000) 面に沿った  $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜の面内 X 線回折パターン。(f)  $\text{LaWN}_3$  2010 回折とサファイア 3000 回折における面内対称性。(g) サファイア基板と  $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜の面内のエピタキシャル関係。



## 2. 研究成果

高周波マグネトロンスパッタリングガンを採用したマルチカソードシステムを用いて、Fig.1(a)に示すように様々な基板温度と W カソードの電力密度で試料を作製することで、LaWN<sub>3</sub>相が得られる成長条件を探索した。詳細な構造解析 (Fig.1(b)–1(f)) から、LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜は Fig.1(a)の赤色領域で示される 1000 度以上の高温で得られることがわかった。サファイア基板と得られた LaWN<sub>3</sub> 薄膜の間のエピタキシャル関係を Fig.1(g)に示す。Fig.1(e)でサファイア (3000) 面と LaWN<sub>3</sub> (2010) 面が観察されたことから、LaWN<sub>3</sub> ドメインは面内においてサファイアに対して面内は 30 度回転して成長することが明らかになった。

LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜に対して室温で Hall 効果測定を行った結果、既報<sup>2</sup>と同様に $\sim 2 \times 10^3$  S/cm の高電気伝導度 ( $\sigma$ ) と $\sim 2 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> の高電子濃度を有することがわかった。さらに、 $\sigma$  の温度依存性 (Fig.2) から、 $\sigma$  が温度に対してほとんど変化しない縮退半導体となっていることも明らかになった。

Fig.3 は得られた LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の光吸収係数スペクトルである。約 1.8 eV の光学ギャップを明らかにし、近赤外光領域において、高濃度電子に由来する自由電子吸収 (FCA) を観察した。この FCA を反映して、試料は黒色であった (Fig.3 挿入図)。

以上のように、LaWN<sub>3</sub> 薄膜が金属的な縮退伝導を示したことから極低温 (<2 K) における電気抵抗率を調べた。その結果 (Fig.2 挿入図)、約 0.7 K において超伝導転移を観測した。期待された強誘電性の観測には至らず、対照的に高電子濃度と超伝導転移を観測した原因として、W や N の化学組成ずれが考えられる。そのため、より高品質な試料を実現する成長条件の更なる最適化や異なる作製プロセスの開拓が強誘電性発現のための課題となる。

### 謝辞

本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト (国際・産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出プロジェクト, DEJI<sup>2</sup>MA) の助成を受けた。

### 参考文献

- (1) Y. W. Fang, C. Fisher, A. Kuwabara, X. W. Shen, T. Ogawa, H. Moriwake, and E. Huang, Lattice dynamics and ferroelectric properties of the nitride perovskite LaWN<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **95**, 014111 (2017).
- (2) K. R. Talley, C. L. Perkins, D. R. Diercks, G. L. Brennecka, and A. Zakutayev, Synthesis of LaWN<sub>3</sub> nitride perovskite with polar symmetry. *Science* **374**, 1488–1491 (2021).
- (3) S. Matsuishi, D. Iwasaki, and H. Hosono, Synthesis of perovskite-type LaWN<sub>3</sub> by high-pressure solid-state metathesis reaction. *J. Solid State Chem.* **315**, 123508 (2022).

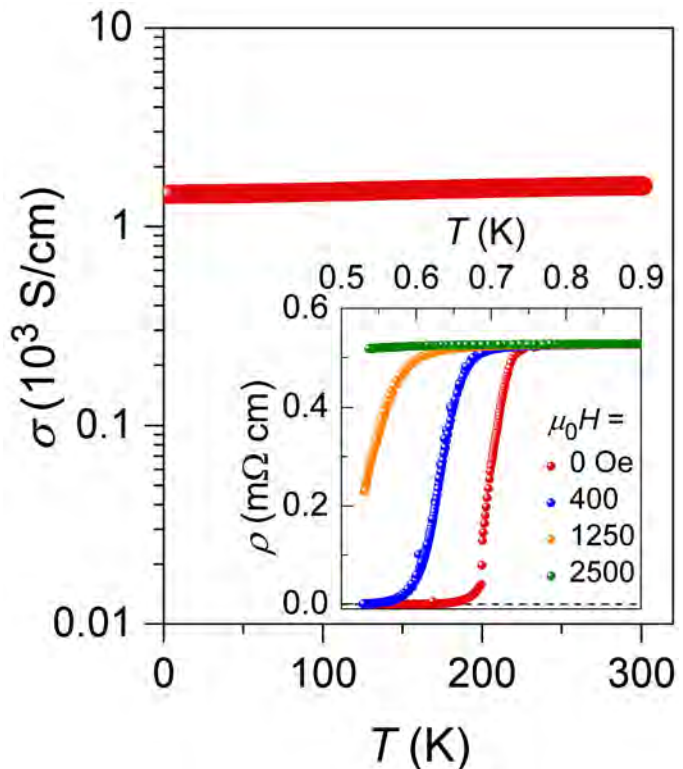


Fig. 2. LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の 2 K から 300 K における電気伝導度 ( $\sigma$ )。挿入図は、極低温における電気抵抗率 ( $\rho$ ) の温度依存性。約 0.7 K における急峻な  $\rho$  の変化は超伝導転移。

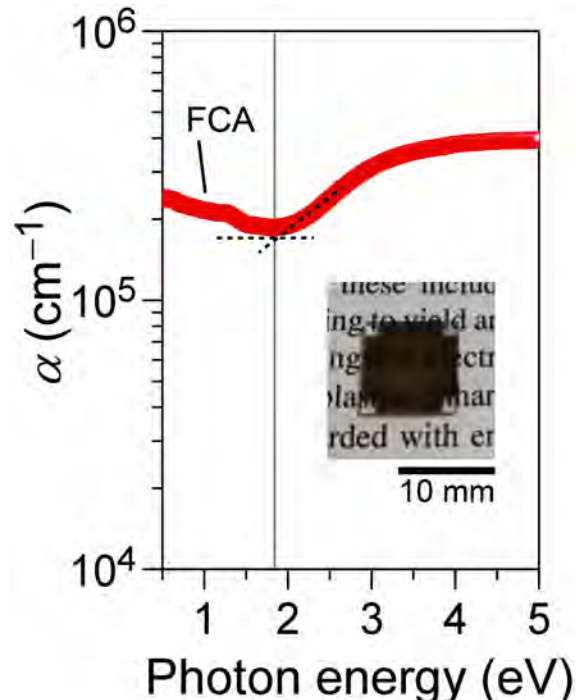


Fig. 3. LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の室温における光吸収スペクトル。挿入図は試料の写真。

分野：環境・エネルギー材料分野

## 希土類添加アモルファス酸化物半導体を用いた発光ダイオードの低温作製

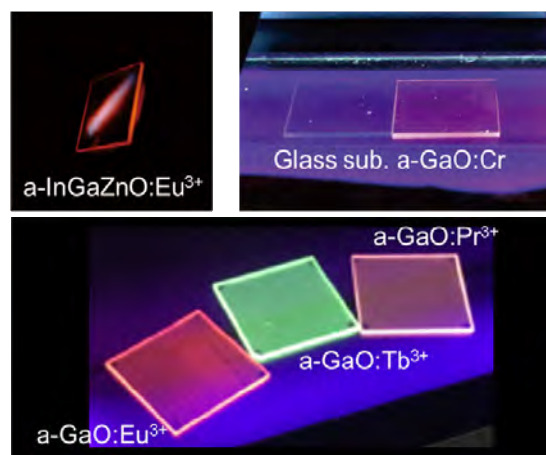
東京工業大学フロンティア材料研究所  
 ○井手啓介、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫

Low temperature fabrication of light-emitting diode using rare-earth doped amorphous oxide semiconductor  
 by ○Keisuke IDE, Takayoshi KATASE, Hidenori HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

直流駆動型の発光素子 (LED)、とくに有機 LED (OLED) は次世代ディスプレイに向けて盛んに研究開発が行われている。有機化合物からなる発光層は、発光効率が高いうえに、低温で作製できることから、フレキシブルディスプレイへの応用について検討が進み活発に議論されている[1]。しかしながら有機材料は本質的に不安定であるという問題を抱えており、過酷な使用環境が想定される電子ペーパーのようなフレキシブル応用に向いていない可能性が高い。一方、GaN に代表される無機 LED (ILED) は、より高い耐久性が期待されるが、無機発光層を高品質に作るためには高温プロセスが不可欠[2]であり、フレキシブルディスプレイには不向きである。

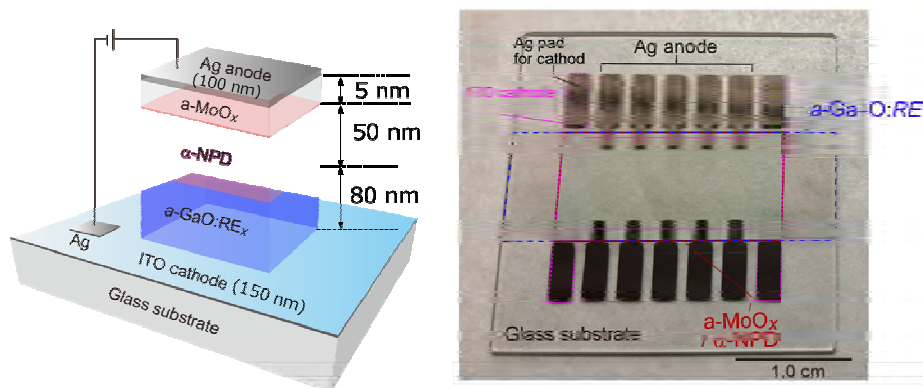
これらの課題を克服するため、我々は最近、アモルファス酸化物半導体 (AOS) 系薄膜蛍光体を LED の発光層の候補として提案している[3-4]。AOS は低温で作製しても、高い電子移動度 ( $>10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) および低い欠陥密度を示すことが知られている[5]。その高品質半導体の低温形成技術を応用し、我々は最近、様々な希土類元素 (RE = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy) をドーパした AOS であれば、無機蛍光体薄膜を低温で作れることを実証してきた。今年度は、この AOS 蛍光体を発光ダイオードの発光層に応用した論文を出版したので[6]、本稿で紹介する。



**Fig. 1** Photograph of amorphous oxide semiconductor-based phosphors excited by UV lamp with 254 nm. (Left upper) Amorphous In-Ga-Zn-O thin film doped with Eu<sup>3+</sup> ion. (Right upper) Transition metal doped amorphous Ga-O thin film. (Bottom) Multiple color emission from amorphous Ga-O thin film doped with various rare-earth metals.

### 2. 研究成果

図 2 に示すように a-Ga-O:RE を用いたエレクトロルミネッセンス素子をガラス基板上に作製した。ボトムエミッション型を採用し、厚さ 150 nm の ITO (0031 FLAT ITO, Geomatec) をパターニングした無アルカリガラスを用いた。メタルマスクを用いてパルスレーザー堆積法により RE ドープ a-Ga-O を堆積させた。次に、 $\alpha$ -NPD と MoO<sub>x</sub> を従来の蒸着プロセスで順次成膜した。蒸着速度は、 $\alpha$ -NPD と MoO<sub>3</sub> それぞれ 1.0Å/s と 0.2Å/s

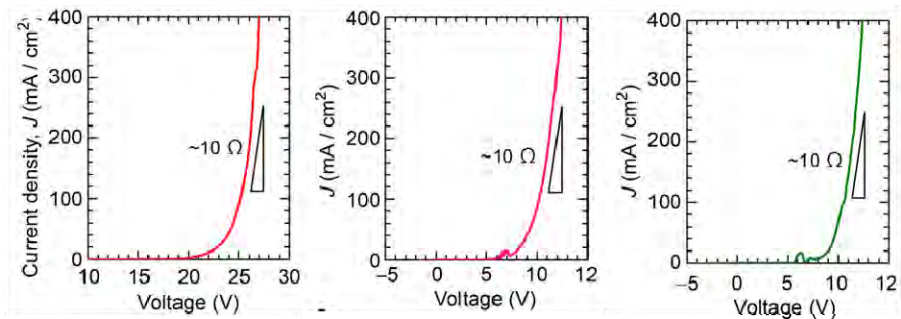


**Fig. 2** LED with an AOS thin-film phosphor, a-Ga-O:RE. (a) Device structure composed of an a-Ga-O:RE *n*-type layer (80 nm), an  $\alpha$ -NPD *p*-type layer (50 nm), and a MoO<sub>x</sub> hole transport layer (5 nm) on an ITO-coated glass substrate. Ag thin films (100 nm) are used for the top and bottom electrodes. Photo graph is an optical micrograph of the device.

とした。最後に、MoOx とパターン化した ITO 上に Ag 蒸着を施し、陽極と陰極を形成した。発光面積は  $1\text{ mm}^2$  になるように設計した。

図 3(a-c)は、Eu(a)、Pr(b)、Tb(c)を添加した a-Ga-O の電流密度-電圧 (J-V) 曲線のデバイス性能をそれぞれ示したものである。オン領域での微分抵抗はすべてのデバイスでほぼ同等の  $10\ \Omega$  程度であり、a-Ga-O 自体の抵抗は RE ドーピングの影響を受けていないことを意味する。一方で J-V 曲線のしきい値電圧については、a-Ga-O:Eu だけ、Tb や Pr デバイスの 2 倍の 20V 程度であることがわかった。このように添加希土類によって

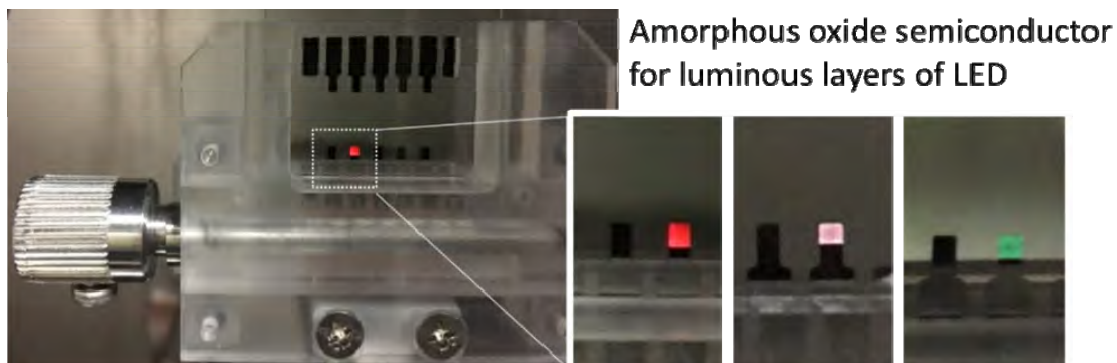
デバイス電気特性は変わるものの、図 4 に示すように、すべてのデバイスで、赤、ピンク、緑の明確な発光を確認することができた。共鳴光電子分光法により、希土類ドーパントごとに電子構造が異なることが明らかになり、電子-正孔再結合やインパクトイオン化といった異なる発光メカニズムが示唆された。



**Fig. 3** Current-density–voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics of the devices for a-Ga-O:RE with RE = Eu, Tb, and Pr.

### 3. まとめ

本研究では、無アルカリガラス基板上に最大プロセス温度  $200^\circ\text{C}$  で無機発光層をもつ発光ダイオードを作製することに成功した。アモルファス材料は通常、中間ギャップ状態が多く含まれるため、LED の発光層には適さないと考えられるが、開発した希土類添加 AOS 材料は、発光層として機能することが示された。



**Fig. 4** High-resolution photographs of the entire devices under light-emitting operation. The emission area was  $1\text{ mm}^2$ .

### 4. 参考文献

- (1) Jang, Jin. "Displays develop a new flexibility." *Materials Today* 9.4 (2006): 46–52.
- (2) Nakamura, Shuji, and Gerhard Fasol. *The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers*. Springer Science & Business Media, 2013.
- (3) Kim, Junghwan, et al. "Room-temperature fabrication of light-emitting thin films based on amorphous oxide semiconductor." *AIP Advances* 6.1 (2016): 015106.
- (4) Ide, Keisuke, et al. "Transition Metal - Doped Amorphous Oxide Semiconductor Thin - Film Phosphor, Chromium - Doped Amorphous Gallium Oxide." *physica status solidi (a)* 216.5 (2019): 1800198.
- (5) Ide, Keisuke, et al. "Electronic defects in amorphous oxide semiconductors: A review." *physica status solidi (a)* 216.5 (2019): 1800372.
- (6) Ide, Keisuke, et al. "Low-temperature-processable amorphous-oxide-semiconductor-based phosphors for durable light-emitting diodes." *Applied Physics Letters* 121.19 (2022): 192108.

### 5. 謝辞

This work was supported by Project of Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.



分野：環境・エネルギー材料分野

BaTiO<sub>3</sub>担持リチウムイオン薄膜電池の固体電解質界面(SEI)形成に対する電解液依存性

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| 東京工業大学フロンティア材料研究所 | 七澤太梧、○安井伸太郎 |
| 東京工業大学物質理工学院      | 安原颯         |
| 岡山大学大学院自然科学研究科    | 寺西貴志        |
| 東北大学大学院工学研究科      | 鈴木寛太、神永健一   |

Electrolyte Dependence on Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation in BaTiO<sub>3</sub> Supported Lithium Ion Thin Film Batteries

by Daigo NANASAWA, ○Shintaro YASUI, Sou YASUHARA, Takashi TERANISHI, Kanta SUZUKI and Ken-ichi KAMINAGA

## 1. 研究目的

脱炭素化・IoT化により、蓄電技術の向上が社会的に要請されている。蓄電池として代表的なリチウムイオン電池(以下、LIB)は電気自動車、スマートフォン、ノートPCなど幅広く用いられている。将来的には、エネルギー貯蔵の需要拡大により、更に普及が加速すると想定される。LIBの特徴は高エネルギー密度・サイクル特性を持つことである。一方で、安全性・充放電速度・容量・耐久性・リサイクル性などの課題がある。その中で、我々はLIBの高速充放電特性向上に着目して研究を行っている。LIBは活物質と電解質界面においてリチウムイオンの挿入脱離が行われ、その特性は界面状態に律速されている。充電時には電流印加によりリチウムイオンの挿入脱離を援助するが、その電流値が大きくなる、すなわち高速充電を行う場合には、電解液等が分解され界面において副反応が起こり、固体電解質界面(SEI)と呼ばれるリチウムイオン伝導の抵抗体が生成することで動作不良を起こす。我々は、LiCoO<sub>2</sub>上にドットBaTiO<sub>3</sub>を堆積することで、SEIの生成を制御して高速充電性の向上を確認した<sup>1</sup>。本研究では電解液LiPF<sub>6</sub>(EC:DEC)の溶媒比率を変え、SEI形成と高速充放電特性に対する電解液依存性について報告する。

## 2. 研究成果

## 2.1 モデル実験と手法

薄膜 Pulsed Laser Deposition(PLD)法にて SrTiO<sub>3</sub>(100)基板上に集電体 SrRuO<sub>3</sub>、正極 LiCoO<sub>2</sub>、担持材 BaTiO<sub>3</sub>を成膜した。LiCoO<sub>2</sub>の成膜には Li60%過剰ターゲット、その他はストイキオメトリーのターゲットを用いた。成膜中の基板温度はそれぞれ 750°C/630°C/630°C、酸素分圧はそれぞれ 50/200/2000 mTorr に設定した。得られた薄膜は、X線回折における結晶構造解析、走査型電子顕微鏡における表面構造観察を行った。裏面および側面にスパッタリングにて Au 膜を堆積し、集電体とのコンタクト層とした。一晚 120°C にて乾燥の後、グローブボックス内でコインセル(2032)を組み立てた。電解液は 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC を用い、溶媒組成がそれぞれ 1:9 ~ 5:5 となるように調製を行った。負極にはリチウム金属を用いてハーフセルを作製し、充放電特性を測定した。

## 2.2 電解質と SEI の関係性

図1にセル抵抗の電解液(比誘電率)依存性の結果を示した。3:7で最もセル抵抗が低くなることが分かる。また、1:9や5:5の場合ではSEIがより多く生成されている可能性がある。図2に充放電後のサンプルのSEM断面像を示した。電解液の誘電率が小さいほどSEIの生成量が多いことが分かる。SEM像から判断する場合、5:5の際に抵抗が最も低くなると考えられるが、実験結果からは3:7が最も低くなる。この図からは詳細の議論が困難であるが、5:5では三相界面付近のSEIの形成に変化が生じ、Liのパスが小さくなっていると推測される。これを実証するために、現在はBTOをドットからパッドに変え、三相界面の可視化を行っている。

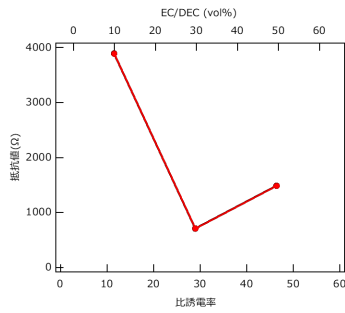


Figure 1 Electrolyte dependence (relative permittivity) of cell resistance

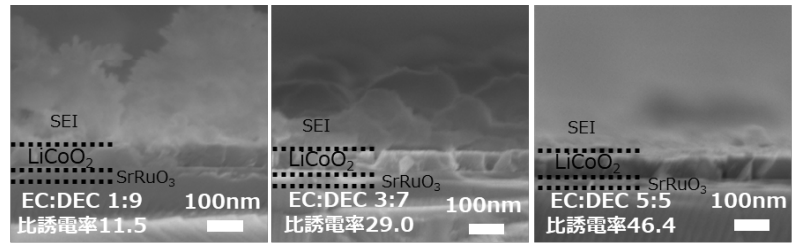


Figure 2 Cross-sectional SEM images of LiCoO<sub>2</sub> thin films after charge/discharge testing

### 3. 参考文献

(1) S. Yasuhara, S. Yasui et al., Nano Lett. 19, 1688 (2019).

### 5. 謝辞

本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト（国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト, DEJI2MA）の助成を受けた。

分野：環境・エネルギー材料分野

## 電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○中村一隆、高木一旗、今野佑磨

Development of new evaluation method for quantum states in electron-phonon coupled system  
by ○Kazutaka G. NAKAMURA, Itsuki TAKAGI, Yuma KONNO

## 1. 研究目的

量子コヒーレンスや量子エンタングルメントは、量子コンピュータや量子情報通信などの次世代量子技術の鍵となる量子力学特有の性質である。量子コヒーレンスが保持された状態では、いくつかの量子状態の重ね合わせ状態を取ることができる。量子コヒーレンスは、原子分子のような孤立した系では長時間保持されるが、バルク固体中では極めて短い時間で消失することが知られている。しかしながら、固体中のコヒーレンス消失過程の詳細やデコヒーレンス時間の定量的な値についてはよく分かっていない。

我々は、量子経路干渉計測法を開発し固体中の量子コヒーレンスの計測を行い、デコヒーレンス時間評価の研究を行っている[1,2]。この量子経路干渉計測法では、アト秒精度で相対位相を制御したフェムト秒パルス対を用いた実験と量子理論モデル計算とを組み合わせ、研究が進められる。本研究課題では、量子経路干渉計測実験を進めるとともに、摂動計算の範囲を超えた理論への展開、情報エントロピーを用いた量子状態解析の展開を行なった。ここでは、理論計算の成果について示す。

## 2. 研究成果

## 2. 1 コヒーレントフォノン生成理論計算

コヒーレントフォノン生成の簡単なモデル系は、電子2準位系と調和振動子フォノン系の合成系を考える[3,4]。光と電子状態の相互作用には、電気双極子相互作用と回転波近似を用いた。

$$H_0 = \hbar\omega |g\rangle\langle g| + (\epsilon + \alpha\hbar\omega(b^\dagger + b)) |e\rangle\langle e|$$

$$H_I(t) = \mu E_0 f(t) (e^{-i\Omega t} |e\rangle\langle g| + e^{i\Omega t} |g\rangle\langle e|)$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^N (c_n(t) |g, n\rangle + d_n(t) |e, n\rangle)$$

ここで $\omega$ はフォノン角振動数、 $b^\dagger$ と $b$ はフォノン生成消滅演算子、 $\alpha$ は電子フォノン相互作用定数、 $\mu$ は電気双極子モーメント、 $\Omega$ は光の中心周波数、 $E_0$ は光電場強度、 $f(t)$ はエンベロープ関数である。電子フォノン結合としては弱結合条件( $\alpha \ll 1$ )を考えた。フォノン量子状態を、調和振動子のフォック状態で展開し、フォノイマン方程式に代入し、確率振幅の時間発展を計算した。実際の計算には、 $N=4$ までを用い、フォノン振動数を $\hbar\omega = 18.6$  meV、 $\alpha = 0.01$ に設定した。初期フォノン分布は10Kと300Kの熱平衡分布に対して計算を行なった[5]。10K初期分布での $|0\rangle$ と $|1\rangle$ 間のコヒーレントフォノン振幅の時間発展は、摂動計算の結果とよく一致した。300K初期分布で状態選択したコヒーレントフォノン振幅は、初期フォノン分布に依存して変化した。特に、 $|1\rangle$ 状態の分布は $|0\rangle$ 分布の半分程度であるにもかかわらず、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ 間のコヒーレントフォノン振幅強度は、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ 間のコヒーレントフォノン振幅強度と同じであった。一方、状態を区別せず全コヒーレントフォノン振幅を合計したものは10K初期分布の結果とほぼ同じであった。また、コヒーレントフォノン振動の分散の計算では、フォノン振動数の2倍の振動で振動することが示され、その強度は初期分布に依存していた。この分散が振動することは、この計算で得られたコヒーレントフォノン状態がフォノンのコヒーレント状態ではないことを示している。

## 2. 2 コヒーレントフォノンのエントロピー解析

コヒーレントフォノン振動は、密度行列の非対角項を用いて表すことができる。また、系の密度行列が分かれば情報エントロピーを求めることができる。量子情報エントロピーは、注目している系の状態が量子的であるか古典的であるかを測るひとつの指標であり、エンタングルメントエントロピーは系の間の量子もつれの定量的指標を与え、相互情報量は系の間の相関の有無の評価を与える。

本研究では、生成したコヒーレントフォノン状態のフォノイマンエントロピーを計算した[6,7]。



フォンノイマンエントロピー $S(\rho)$ は密度演算子 $\rho$ に対して

$$S(\rho) := -\text{Tr}(\rho \ln \rho) = -\sum \lambda_i \ln \lambda_i$$

で与えられる。ここで、 $\lambda_i$ は密度演算子の固有値である。密度演算子の時間発展はLindblad型のマスター方程式

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + D\rho, \\ D(\rho) = \sum_{k \geq 1} (K_k \rho L_k^\dagger - \frac{1}{2}\{L_k^\dagger L_k, \rho\})$$

で表される。ここで、 $D(\rho)$ は散逸演算子である。簡単な例として0フォノン状態 $|0\rangle$ と1フォノン状態 $|1\rangle$ の2準位系を考え、初期状態をフォノン重ね合わせ状態 $|\psi(0)\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ とする。ただし $|a|^2 + |b|^2 = 1$ である。フォノン系のハミルトニアンは $H = \hbar\omega b^\dagger b$ で与えられる。位相緩和によるLindblad演算子 $L = \sqrt{\gamma}b^\dagger b$ により記述される散逸演算子 $D$ を用いてマスター方程式を解くと

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^*e^{i\omega t - \gamma t/2} \\ a^*b e^{-i\omega t - \gamma t/2} & 1 - |a|^2 \end{pmatrix}$$

となる。いま $|a|^2 = 1/2$ とし、位相緩和定数を $\gamma = 1/300$  (fs<sup>-1</sup>)としたときのエントロピーの時間変化を図1に示す。時刻0のとき、系の状態は純粋状態にあり、そのエントロピーは $S = 0$ となる。時間が経過するにつれて、系は環境とエンタングルすることにより混合状態に漸近していくことが示された。

謝辞：本稿の成果は、文部科学省国際産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出プロジェクト、科研費21K22141, 21K18904, 22H01984, 22J23231の補助を受けて行われた。

### 3. 参考文献

- (1) K. G. Nakamura, K. Yokota, Y. Okuda, R. Kase, T. Kitashima, Y. Mishima, Y. Shikano, and Y. Kayanuma, "Ultrafast quantum-path interferometry revealing the generation process of coherent phonons", *Phys. Rev. B*, **99**, 180301(R) (2019).
- (2) Y. Furusho, R. Yagi, M. Suda, T. Maruhashi, I. Takagi, Y. Kayanuma, F. Minami, and K. G. Nakamura, "Ultrafast quantum-path interferometry of photo-absorption involving excitons in a GaAs multiple-quantum-well structure", *Solid State Commun.*, **360**, 115056 (2023).
- (3) K. G. Nakamura, Y. Shikano, and Y. Kayanuma, "Influence of pulse width and detuning on coherent phonon generation", *Phys. Rev. B*, **92**, 144304 (2015).
- (4) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "Theory for coherent control of longitudinal optical phonons in GaAs using polarized optical pulses with relative phase locking", *Phys. Rev. B*, **104**, 134301 (2021).
- (5) I. Takagi and K. G. Nakamura, "The influence of initial phonon states on the generation of coherent optical phonons", *Solid State Commun.*, **360**, 115053 (2023)
- (6) I. Takagi, Y. Konno, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "A novel approach for evaluating the dynamics of quantum coherence in electron-phonon coupled system", *Visual-JW2022 & DEJI2MA-2*, Oct. 25, Osaka (2022).
- (7) 今野佑磨, 高木一旗, 中村一隆, コヒーレントフォノンの情報エントロピー、第33回光物性研究会, 2022年12月19日。

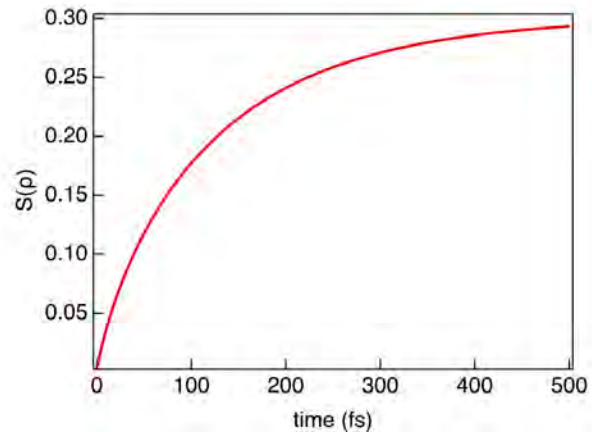


図1 コヒーレントフォノンのフォンノイマンエントロピーの時間変化、ただし対数の底は10とした。

分野：環境・エネルギー材料分野

## 前駆体結晶化法によるポーラス OMS-1 ナノ粒子の合成と酸化触媒作用

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所  
 ○鎌田 慶吾、幸谷 真芸、林 愛理、原 亨和

Synthesis and oxidation catalysis of porous OMS-1 nanoparticles by crystallization of precursors  
 by ○Keigo KAMATA, Maki KOUTANI, Eri HAYASHI, Michikazu HARA

### 1. 研究目的

ナノ構造制御された材料は、バルクとは異なる特異的機能を発現するため注目されている。マンガン酸化物は多様な結晶構造と酸化状態をもつため、触媒・エネルギー貯蔵・磁性・センサーなどの分野で重要な機能性酸化物である。我々はマンガン酸化物が種々の基質の酸化反応に対して優れた固体触媒として機能することを見いだしている<sup>1-4</sup>。ナノ構造制御されたマンガン酸化物の形態や結晶構造が機能と密接に関わるため、よりシンプルかつ効率的な新しい合成法の開発が切望されている。トドロカイト型マンガン酸化物 (OMS-1) は、マグネシウムイオン電池や酸化触媒として研究される有用な化合物であるが、従来の合成法では低比表面積や多段階合成に課題がある。本研究課題では、高比表面積  $\beta$ - $MnO_2$  ナノ粒子合成に有効なマンガン 7 価と 2 価の原料から得られる前駆体を低温で結晶化する手法 (前駆体結晶化法)<sup>4</sup> を OMS-1 合成に応用し、高比表面積メソポーラス OMS-1 ナノ粒子を一段で合成することに成功した (Fig. 1)<sup>5</sup>。合成条件が OMS-1 の生成に与える影響について検討し、種々の酸化反応を行った。

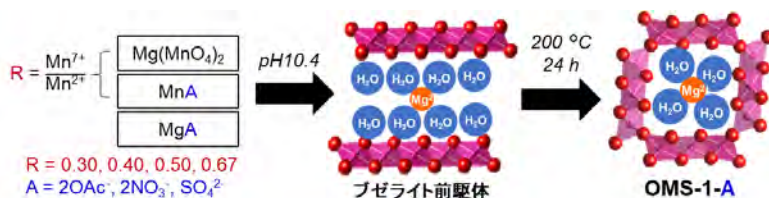


Fig. 1 前駆体結晶化法による OMS-1 生成.

### 2. 研究成果

前駆体の調製条件や焼成温度が生成するマンガン酸化物の結晶構造・モルフォロジーに大きく影響した。2 価金属源に酢酸塩を用い  $Mn^{7+}/Mn^{2+}$  モル比 0.40 で調製した前駆体の焼成温度依存性について検討したところ、熱処理により層状前駆体であるブゼライトからトンネル構造をもつ OMS-1 への構造変化が起こり 200 °C での熱処理が最適であることがわかった。200 °C 以上での熱処理により OMS-1 構造が徐々に  $MgMn_2O_4 + Mn_2O_3$  へと変化した。前駆体調製時に  $Mg^{2+}$  添加・pH 調整を行わない場合や高結晶性のブゼライト前駆体の熱処理を行った場合には OMS-1 が生成しないことから、本合成法には  $Mg^{2+}$  を十分に含むブゼライトナノ粒子前駆体の使用が必須である。

$Mn^{3+}$  種の移動が層状構造からトンネル構造への変換において重要な役割を果たすため、 $Mn^{7+}/Mn^{2+}$  モル比を 0.30–0.67 で変更し前駆体を調製した。

$Mn^{7+}/Mn^{2+}$  の減少に伴い前駆体のブゼライト構造がカチオン欠陥のある六方晶から  $Mn^{3+}$  直交層をもつ三斜晶へと変化した。これら前駆体構造の違いは生成するマンガン酸化物の構造に影響し、 $Mn^{7+}/Mn^{2+}$  モル比を 0.30–0.50 で調製した  $Mn^{3+}$  を含む三斜晶ブゼライトが本 OMS-1 ナノ粒子合成に有効であることがあきらかとなった。

最後に、 $Mn^{7+}/Mn^{2+}$  モル比 0.40 での出発原料の影響について検討した (Fig. 2(a))。硫酸塩と硝酸塩を用いた場合、アンモニア水添加前 (沈殿形成時) の pH は 1.3–0.9 であり、OMS-1- $SO_4$  および OMS-1- $NO_3$  の比表

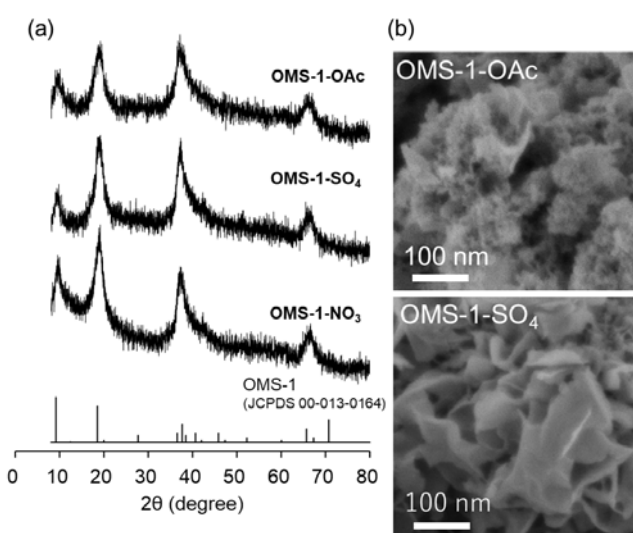


Fig. 2 OMS-1-A の (a) XRD パターンと (b) SEM 像.

面積はそれぞれ 92、88  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  であった。一方、酢酸塩を用いた場合、アンモニア水添加前の pH は 4.5 であり、生成した OMS-1-OAc は合成した OMS-1 の中で最も大きな比表面積 ( $249 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) を示した。この値は、多段階合成または溶解・再析出プロセスを含む従来の手法で合成された Mg-OMS-1 ( $13\text{--}185 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) よりも大きな値であり、OMS-1-HT ( $35 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) の約 7 倍であった。SEM 観察から、OMS-1-OAc は小さい板状ナノ粒子 (主として  $\leq 20 \text{nm}$ ) の集合体であるのに対し、OMS-1-SO<sub>4</sub> および OMS-1-NO<sub>3</sub> は比較的大きなナノプレート (ca. 50–200 nm) からなる花弁状粒子であった。これらの結果から、沈殿形成時の pH が比表面積およびモルフォロジーに大きく影響することが明らかとなった (Fig. 2(b))。

これら合成した OMS-1 による酸化触媒作用について検討した。分子状酸素 (O<sub>2</sub>) のみを酸化剤としたベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの酸化反応、チオアニソールから対応するスルホキシド・スルホンへの酸化反応を行ったところ、これら OMS-1-OAc ナノ粒子は種々の Mn 系触媒 ( $\beta\text{-MnO}_2$ 、activated  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SrMnO}_3$ 、OMS-2、 $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$ <sup>6</sup>) の中で最も高い触媒活性を示した (Fig. 3)。OMS-1-OAc 触媒をベンジルアルコールの酸化反応中にろ過により除去すると反応は完全に停止し、ろ液への Mg および Mn 種の溶出はほとんど確認されなかった。反応前後で XRD に変化はなく、触媒性能に低下なく 3 回再利用可能であった。また、本 OMS-1-OAc ナノ触媒は、温和な反応条件下で種々の芳香族アルコールおよびスルフィドの酸化反応に対して適用可能であった。反応機構の検討から、アルコール酸化は格子酸素を使用したレドックス機構で進行すると考えられ、OMS-1 の高い表面積は酸化反応触媒活性の向上に大きく貢献することが明らかとなった。極めて微細なナノ粒子にもかかわらず、粒子サイズと触媒性能の間のトレードオフの関係はなく、OMS-1 の触媒反応速度と表面積の間に線形関係が確認された (Fig. 4)。

### 3. 参考文献

- (1) E. Hayashi, T. Komanoya, K. Kamata and M. Hara, *ChemSusChem*, 10, 654 (2017)
- (2) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, K. Kamata, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 890 (2019)
- (3) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, Y. Kita, K. Kamata and M. Hara, *Chem. Commun.*, 56, 2095 (2020)
- (4) Y. Yamaguchi, R. Aono, E. Hayashi, K. Kamata and M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 36004 (2020)
- (5) M. Koutani, E. Hayashi, K. Kamata and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 144, 14090 (2022)
- (6) E. Hayashi, T. Tamura, T. Aihara, K. Kamata and M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 6528 (2022)

【謝辞】 本研究成果の一部は、国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクトの支援を受けて得られた。国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト (Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture, MEXT) により得られたものである。

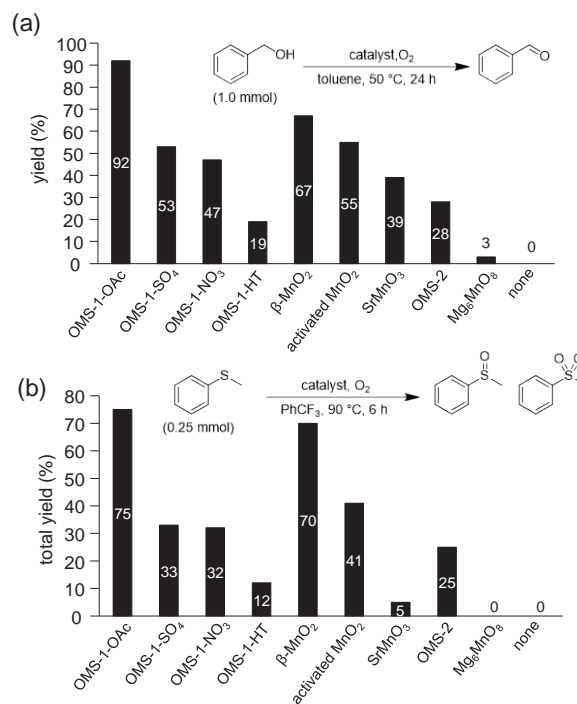


Fig. 3 (a) ベンジルアルコールと (b) チオアニソールの酸化反応における触媒効果. 反応条件: (a) 触媒 (0.04 g), ベンジルアルコール (1.0 mmol), トルエン (2 mL),  $p_{\text{O}_2}$  (0.1 MPa), 50 °C, 24 h. (b) 触媒 (0.05 g), チオアニソール (0.25 mmol),  $\text{PhCF}_3$  (2 mL),  $p_{\text{O}_2}$  (0.1 MPa), 90 °C, 6 h.

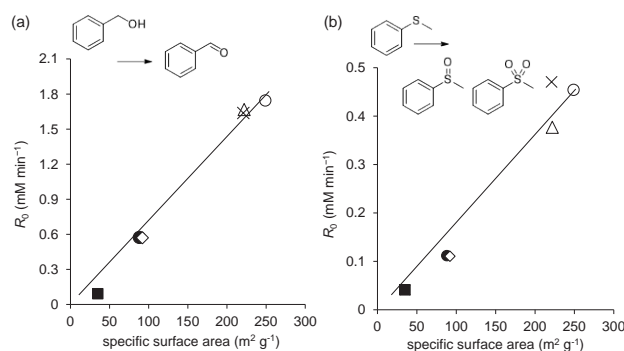


Fig. 4 (a) ベンジルアルコールと (b) チオアニソールの酸化反応における反応初期速度 ( $R_0$ ) と OMS-1 の比表面積との関係. 反応条件は Fig. 3 のものと同様.



分野：環境・エネルギー材料分野

## 非貴金属ヒドリド種形成を鍵とした触媒的変換反応の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○喜多祐介

Development of catalytic transformations based on formation of base metal-hydride species  
by ○Yusuke KITA

### 1. 研究目的

ニッケルは地殻中に豊富に存在し、種々の変換反応に対して高い触媒活性を示すことから、ナノ粒子合成法の開発が盛んに行われている。合成法の中でも、金属塩や金属錯体を溶液中で還元する液相還元法は、特殊な装置を必要とせず調製条件による粒子径の制御が可能なることから広く用いられている。しかしながら、数ナノサイズの粒子を合成するためには、高分子や調査化合物などの保護材が必要となり、これらがナノ粒子表面を覆うことで触媒活性の低下を招いていた。したがって、触媒活性を損なわず粒子径の制御を行う合成手法の開発が求められている。

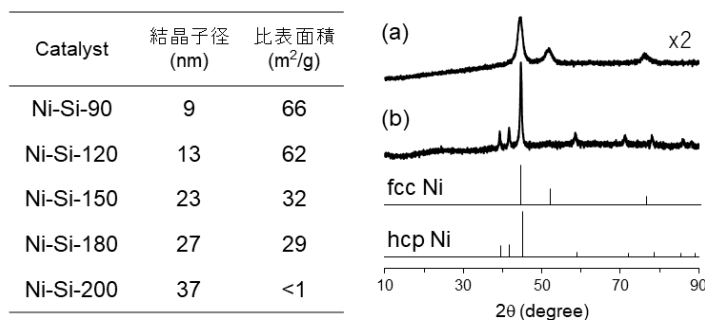
本課題では、ヒドロシランを用いることで、ケイ素上置換基の効果によりニッケル粒子の粒子径制御が可能なることを見出した (Ni-Si-x: x = 還元温度)。また、還元剤としての作用後の有機ケイ素化合物がナノ粒子の修飾基としても作用し、触媒反応の促進および大気安定性の付与を行うことを明らかとした。

### 2. 研究成果

#### 2.1 ヒドロシランを還元剤としたニッケルナノ粒子合成

ヒドロシランとニッケル源 (Ni(acac)<sub>2</sub>) を水素加圧下有機溶媒中で加熱攪拌することでニッケルナノ粒子を合成した。ヒドロシランとして、フェニルシランを用いた場合、90 °C で還元が進行したが、ジフェニルシランやポリメチルヒドロシロキサンなどのヒドロシランを用いた際には 150 °C 程度の加熱が必要であり、高温で還元したニッケルナノ粒子は凝集が進行した (Fig. 1)。一方、Si-H 結合を持たない有機ケイ素化合物をニッケル源と混合しても還元が進行しなかったことから、Si-H が還元に関与していることが分かる。また、ヒドロシランのケイ素上置換基により結晶相を制御することも可能であった。フェニルシランを還元剤として利用した際には fcc 構造を有するナノ粒子が生成し、トリス (ジメチルアミノ) シランを使用した際には、300 °C の還元温度が必要ではあったが、hcp 構造を有するニッケルナノ粒子を合成することが可能であった (Fig. 1)。

Fig. 1 ヒドロシラン還元によるニッケルナノ粒子調製における調製条件の影響



#### 2.2 ヒドロシラン還元で合成したニッケルナノ粒子の触媒作用

フェニルシランを還元剤として用い 90 °C で合成したニッケルナノ粒子が最も結晶子径が小さかったことから、Ni-Si-90 の触媒性能を調べた。その結果、イミン、ニトリル、芳香族化合物、複素芳香族化合物など様々な不飽和化合物の水素化反応に対して高い触媒活性を示した。今回合成したニッケル触媒の興味深い点は、大気中で取り扱っても触媒活性を損なわない点である (Fig. 2)。一般的に金属ニッケルは大気中で酸化され触媒活性が低下する。実際に、汎用される Raney Ni は大気中で秤量した際にはまった

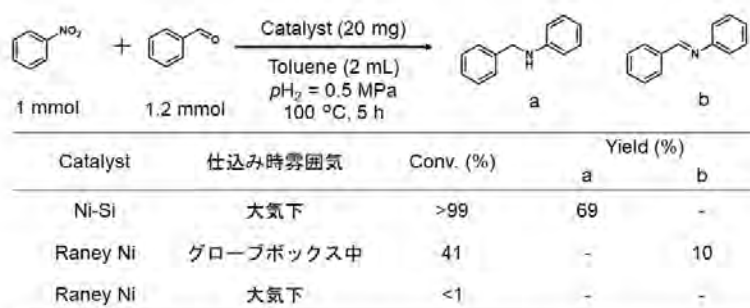


Fig.2 Ni-Si の触媒作用

く触媒活性を示さなかった。この特異な大気安定性を利用して、イミン水素化反応における再利用実験を行ったところ、触媒を大気中ろ過という単純な回収手法で活性を損なうことなく5回再利用可能であった。

### 2. 3 Ni-Siの大気安定性の解明

ヒドロシラン還元により合成したニッケルナノ粒子は、一般的なニッケル触媒には見られない特異な大気安定性を示す。この大気安定性の要因を明らかとするため、各種分光学的手法を用いて測定を行った。TEM-EDS 測定を行ったところ、ニッケル粒子の周りにケイ素種が存在することが明らかとなった。そこで、ケイ素化合物の構造を明らかとするため IR 測定を行ったところ、一置換ベンゼンに特徴的なバンドが確認できた。したがって、フェニルシリル基が存在することが分かる。この有機ケイ素化合物が大気安定性に関与していると考えられ、実際に塩基処理により有機ケイ素化合物を除去したニッケルナノ粒子は大気中でまったく活性を示さなかった。次に、どのようにして大気下での取り扱いが可能になったのか調べるため、XPS を測定した。その結果、合成後大気に晒した Ni-Si の表面は酸化され水酸化ニッケルの状態になっていることが明らかとなった。一方、触媒反応後大気に晒すことなく XPS を測定すると金属ニッケルに由来するピークが確認できたことから、触媒反応中に水素により2価ニッケル種が還元されて金属ニッケルを生成することを証明した。触媒反応後大気に晒した際には、水酸化ニッケルのみが確認できたことから、触媒反応中に活性種である金属ニッケルが生成し、大気に晒すことで水酸化ニッケルを形成し高い安定性を付与することが可能になったと考えられる。

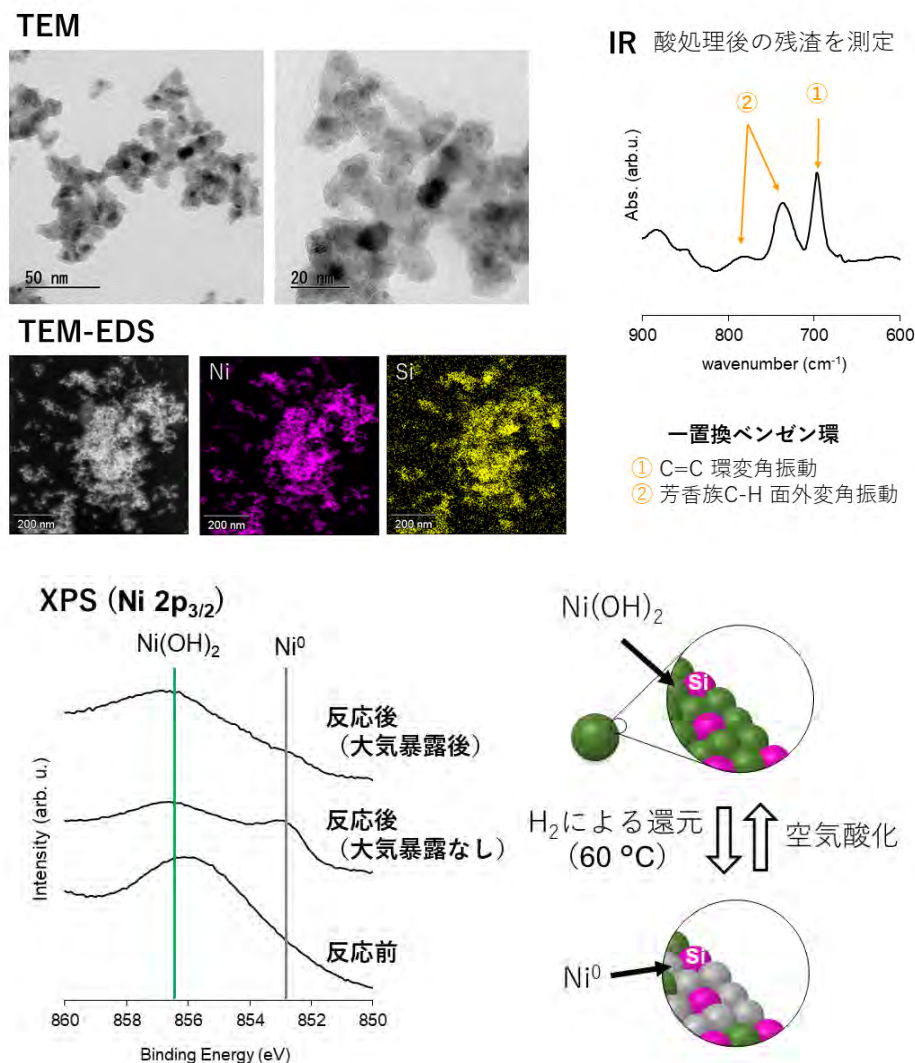


Fig.3 Ni-Si-90 のキャラクターゼーション

謝辞 本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト（国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト、DEJ2MA）の助成を受けた。

分野：環境・エネルギー材料分野

層状バナジウム酸化物  $\text{LiVO}_2$  の相転移にともなう特異な熱伝導率変化

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○気谷卓, 小畑優樹, 橋本賢太, 川路均

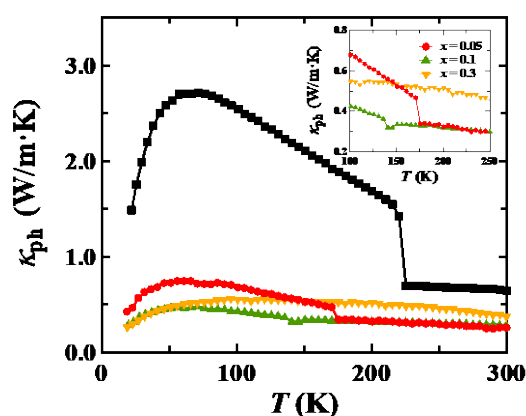
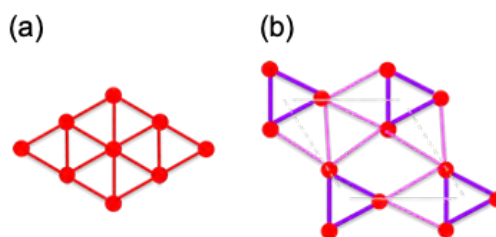
Anomalous thermal conductivity change at phase transition in  $\text{LiVO}_2$   
by ○Suguru KITANI, Yuki OBATA, Kenta HASHIMOTO, Hitoshi KAWAJI

## 1. 研究目的

近年, 世界的なエネルギー問題に対処するため, 熱エネルギーの有効活用が重要視されてきている. その中で, 熱の流れをコントロールすることは, エネルギーの使用量を削減する上で重要な課題である. 例えば, 電気自動車のバッテリーパックは, 低温ではバッテリー温度の低下に伴う電気抵抗率の増加を防ぐために低い熱伝導率が求められ, 高温では電解質の発火を防ぐために高い熱伝導率が求められる. このような問題は一般的に周囲の温度をコントロールすることにより対処されるが, それは電気エネルギーのロスに繋がるため, 別の解決法が求められている. そのためのアプローチとして, 材料自身に熱伝導率が大きく変化するスイッチング特性をもたせることが考えられ, 相転移の際に熱伝導率が大きく変化するような材料は熱スイッチング材料として利用できるはずである. これまでの研究では, 金属絶縁体転移 (MIT) をもつ物質に着目してきた. 物質中の熱伝導は格子振動や電子の移動などにより生じ, 一般的な材料では熱伝導率  $\kappa =$  格子熱伝導率  $\kappa_g +$  電子熱伝導率  $\kappa_e$  として表され, 電子熱伝導率は Wiedemann-Frantz 則により  $\kappa_e = L\sigma T$  と表される (ここで  $L=2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$  はローレンツ数,  $\sigma$  は電気伝導率, そして  $T$  は絶対温度である). したがって, 電気伝導率が大きく変化する MIT 物質の  $\kappa_e$  は, 金属相で高い値をもち, 一方の絶縁相では低い値をもつ. つまり全体としての熱伝導率は, 金属相では高く絶縁相では低くなることが予想される.

しかし, いくつかの物質において, その予想とは逆に絶縁相より金属相の熱伝導率が低下することが分かった. 図1は硫化スピネル  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  のフォノン熱伝導率を示しており, MITが生じる 230 K より高温の金属相で熱伝導率が急激に減少する振る舞いが見られた[1]. 熱伝導率の振る舞いは Cu サイトに Zn をドーピングすると大きく変化し, ドープ量が増えるにつれ不純物散乱が増加するため, 熱伝導率は全体的に減少する. しかし, 室温付近の熱伝導率に着目すると, ドープ量が多い  $x=0.3$  の熱伝導率が  $x=0.1$  の値よりも高くなる. この原因として,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  が低温絶縁相で 8 個の Ir が集まった 8 量体を形成することと関係していると考えている. まず,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  ではその 8 量体が高温金属相でも局所的にペアを組みかえながら動的に形成され, そのゆらぎが格子振動を阻害して熱伝導率が減少している. そして, Zn ドープ量が多くなると 8 量体の形成が困難になるため, 高温金属相での 8 量体のゆらぎも減少し, ゆらぎによる熱伝導率の減少がなくなった結果, 熱伝導率が増加に転じたのではないかと考えている. そのため, このような多量体の形成を伴う相転移を有する物質が, 熱スイッチング材料として応用できる可能性が期待される.

そこで, 今回の研究では, 低温相で V イオンが 3 量体をもつことが知られている  $\text{LiVO}_2$  に着目した[2, 3]. この物質は約 500 K で生じる相転移にともない軌道秩序が生じ, 図2に示されるような高温相での三角格子から低温相でバナジウム 3 量体を形成する構造変化を示す. また,  $\text{LiVO}_2$  は Weiss 温度  $\Theta_w \sim 1550 \text{ K}$  の強い反強磁性相互作用をもち, スピンフラストレーションも持っている[2]. フラストレーションに由来するスピンゆらぎも, 熱伝導率を低下させることが知られている[4]. そのため, 軌道とスピンのゆらぎをもつ  $\text{LiVO}_2$  の高温相は, 非常に低い熱伝導率をもっている可能性が期待される. 本研究では, この物質を固相反応法により合成し, 得られた試料に対してレーザーフラッシュ法 (LFA 457, NETZSCH) を用いて熱拡散率測定を行った. また, 密度を幾何学的測定法により, 熱容量を緩和法 (PPMS, Quantum Design) により測定した.

図1  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の熱伝導率 [1]図2  $\text{LiVO}_2$  の結晶構造. (a) 高温相: 三角格子 ( $R\bar{3}m$ ), (b) 低温相: バナジウム 3 量体構造



## 2. 研究成果

LiVO<sub>2</sub>の熱拡散率 $\alpha$ の測定結果を図3に示す。また、ここでは比較対象として同様の結晶構造をもつ層状リチウム酸化物 LiAlO<sub>2</sub> および LiCrO<sub>2</sub> の熱拡散率も示している。この図から明らかなように、LiVO<sub>2</sub> は非常に小さい $\alpha$ をもっていることがわかる。それぞれの違いは、層をなしている金属イオンの電子状態に由来するものと考えられる。V<sup>3+</sup>イオンの電子状態は( $t_{2g}^2 e_g^0$ )となり、軌道の自由度とスピンの自由度が存在する。一方で、Cr<sup>3+</sup>イオンの場合は( $t_{2g}^3 e_g^0$ )となるためスピンの自由度のみが存在し、Al<sup>3+</sup>の場合には2*p*軌道に電子が無いため電子の自由度は無い。これらの化合物のように三角格子を形成している金属イオンが軌道やスピンの自由度をもつと、フラストレーションの効果が生じる。その結果、転移温度より温度が高い領域で短距離秩序が形成され、ゆらぎとして存在することが知られている。そのため、今回の結果は、フラストレーションが存在しない LiAlO<sub>2</sub> は高い熱拡散率を示すのに対し、LiCrO<sub>2</sub> ではスピンのゆらぎにより熱拡散率が低下し、LiVO<sub>2</sub> ではスピンのゆらぎに加えて軌道のゆらぎも存在するため熱拡散率が大幅に低下したものと考えられる。

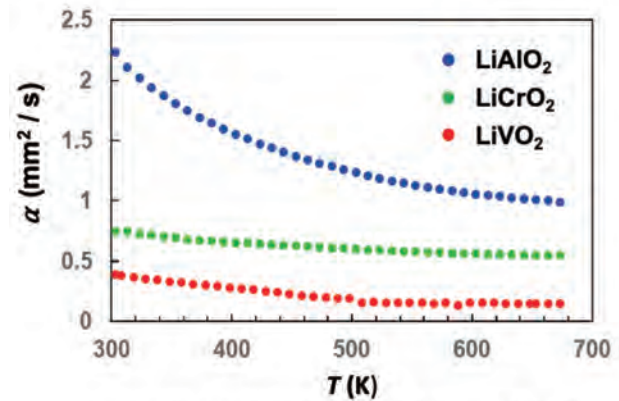


図3 種々の層状リチウム酸化物の熱拡散率 $\alpha$

次に、図4に示した熱伝導率 $\kappa$ を議論する。 $\kappa$ は熱拡散率 $\alpha$ 、密度 $\rho$ 、比熱 $C$ を用いて、 $\kappa = \alpha\rho C$ と表わせ、それぞれの測定結果から $\kappa$ を求めた。図中赤丸がLiVO<sub>2</sub>の $\kappa$ で、温度が上がるにつれて低下していき、約500 Kの相転移温度でさらにジャンプして小さくなっていることが分かる。このように低温相に比べて高温相で $\kappa$ が小さくなるのが、先ほど述べた軌道・スピンゆらぎの影響であると考えられる。600 Kでの値は約0.6 W/m·Kと、一般的なガラスなどと比べても小さく、酸化物としては非常に低い熱伝導率となっていることが分かった。また、興味深いのが Slack の最小熱伝導率 $\kappa_{\min}$ との比較である。このモデルは相関しない振動子間の局在化した振動状態のランダムホッピングに基づいており、フォノンの平均自由行程 $l$ が波長の半分しかないと考える。この場合に得られる $\kappa_{\min}$ は、以下の式で表される。

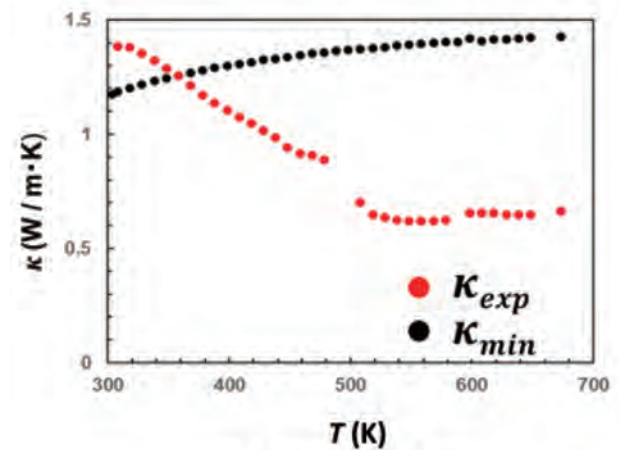


図4 LiVO<sub>2</sub>の熱伝導率 $\kappa$

$$\kappa_{\min} = 3 \left( \frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B n^{2/3} v \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $\theta_D$ はデバイ温度、 $v$ はフォノン群速度、 $n$ は原子の数密度である。図4から明らかなように、LiVO<sub>2</sub>の実験値 $\kappa_{\text{exp}}$ は $\kappa_{\min}$ を下回っている。熱伝導率が $\kappa_{\min}$ を下回るという報告はカルコゲナイド系や非晶質系ではいくつか報告があるものの、酸化物ではほとんど知られていない。そのため、電子自由度のゆらぎを持つ系では、フォノンが非常に強く散乱されることが示唆される。

今回、層状バナジウム酸化物 LiVO<sub>2</sub> が軌道とスピンのゆらぎにより非常に小さい熱伝導率をもつことを明らかにした。一般的に、高温では欠陥の生成や非調和振動の影響などでフォノンが強く散乱されているが、そのような状況でも多量体の揺らぎがフォノンをさらに強く散乱させることが示唆された。この結果より、多量体を形成する物質の高温での熱スイッチング材料としての応用や、高温で低熱伝導率が望まれる熱電材料への応用などが期待される。今後は、高温の約700 Kに相転移をもち7量体を形成することが知られている AlV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成および測定を進め、多量体の形成が熱伝導率に及ぼす影響をさらに調べていく予定である。

## 3. 参考文献

- [1] K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, *Physica B* **629**, 413675 (2022).
- [2] W. Tian *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **39**, 1319 (2004).
- [3] K. Kojima *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 235120 (2019).
- [4] H.D. Zhou *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 174436 (2013).

分野：環境・エネルギー材料分野

## Water printingによる強誘電性・強磁性を併せ持つ BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の面外分極反転とドメイン制御

東京工業大学 ○重松 圭、伊藤拓真、東 正樹

Out-of-plane polarization reversal and control of  
ferroelectric and ferromagnetic domains in BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> thin film by water printing  
by ○Kei Shigematsu, Marin Katsumata, Masaki Azuma

### 1. 研究目的

BiFeO<sub>3</sub>は菱面体晶ペロブスカイト構造をとり、室温で強誘電性と反強磁性を併せ持つマルチフェロイック物質であり、非鉛材料として注目を集めている。強誘電性については自発分極が 100 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であるが、圧電定数  $d_{33}$  は 60 pm/V 程度と Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> の 1/3 程度である。これまで、BiFeO<sub>3</sub> と正方晶を持つ BiCoO<sub>3</sub> の間の固溶体 BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BFCO) に着目し、Co 置換によって BiFeO<sub>3</sub> の圧電特性が向上することを報告している[1-3]。一方、BiFeO<sub>3</sub> への Co 置換は反強磁性構造にも変化をもたらし、サイクロイドスピン構造からキャントしたコリニア構造に転移することが中性子回折とメスバウアー分光によって確認されている[4,5]。BFCO のキャントコリニアスピン構造は室温かつゼロ磁場下で自発磁化を示すため、この磁化を電場印加により制御できれば、省電力デバイスの実現につながる。これまでの研究では、圧電応答顕微鏡 (PFM) ならびに磁気力応答顕微鏡 (MFM) を用いて BFCO 薄膜試料の電場印加磁化反転の局所構造を観察してきた[6]。その結果、分極ドメインがストライプ構造を組んでいる箇所で、電場印加磁化反転が観察された。しかし、解決すべき課題として、複数回の分極反転に伴う磁化反転の検証が難しいこと、プローバの電場印加時の実効電場 (Trailing field) によって分極ドメイン構造自体が変化してしまいメモリ特性が失われる。より広範囲で安定した電場印加磁化反転が望まれる。

今回は、本研究では固液界面の化学結合と静電エネルギーにより強誘電体薄膜の分極を制御する water printing を用いた面外分極反転を行い、反転前後の分極・磁気ドメイン観察を試みた。[7]

### 2. 実験方法

GdScO<sub>3</sub> (110)基板を超音波洗浄した後、パルスレーザー堆積法を用いて下部電極 SrRuO<sub>3</sub> 20 nm と BFCO 60 nm を順に成膜した。電圧を印加したカンチレバーを用いて BFCO 薄膜の分極反転を行い、その領域の分極・磁気ドメイン観察した後、純水に浸漬して water printing を行い、水分を窒素エアガンで除去し、同じ領域で分極・磁気ドメインを再度観察した。分極・磁気ドメインの観察には圧電応答顕微鏡 (PFM) ・磁気力応答顕微鏡 (MFM) を用いた。MFM では、取得した像が磁気由来のコントラストを持つことを判別するため、カンチレバーの磁化を反転させたとき取得した像のコントラストも反転していることを確認した

### 3. 研究成果

BFCO 薄膜は BFCO/SRO/GSO の系において 8 つの<111><sub>pc</sub> 方向に分極を取りうるが、as-grown では下部電極表面の終端面の影響により、垂直成分が下向きの分極のみに制限される<sup>1)</sup>。その BFCO 薄膜表面に対して、-7 V を印加したカンチレバーで 3 $\mu$ m<sup>2</sup> の範囲を走査し、面外上向きに分極反転を行った後、PFM により Out-of-plane および In-plane 方向に分極ドメインを観察した結果が Fig.1(a)である。Out-of-plane PFM phase 像の周囲の明るいコントラストが as-grown の下向き分極方向を表しており、中心部の暗いコントラストが上向きに分極反転した領域を示す。書き込みを行った領域において一様なコントラストが見られ、一様に分極反転がなされていることがわかる。In-plane PFM phase 像は分極反転を行った領域のみ示しており、そのコントラストはそれぞれ左右の分極方向に対応している。この薄膜を純水に浸して water printing を行った後、水分を窒素エアガンで除去し、同じ観察箇所で PFM 像を取得した結果が Fig.1(b)である。電圧を印加した箇所の

Out-of-plane PFM phase 像コントラストが反転し、as-grown のコントラストと一致したことから、純水を使用した water printing によって分極が上向きから下向きに反転したことがわかる。さらに、In-plane PFM phase 像のコントラスト形状は変化しなかったため、すなわち water printing によって面外分極反転した広範囲において 71°面直方向の分極反転が達成された。市販の画像処理ソフトを用いた定量的な解析によって、観測領域のおよそ 88%で、71°面直方向の分極反転が生じていることがわかった。

図 2 には、water printing 後による面外分極反転が生じた領域で取得した強磁性ドメイン像を示す。図中の黒線は、PFM 像における強誘電ドメインのコントラストの境界を示している。Water printing を行う前は、MFM 像による磁気ドメインと強誘電ドメインがよく合致することから、BFCO 薄膜の分極と磁気の相関に対応関係が存在することがしされる。一方で、書き込み後の状態では、磁気ドメイン像のコントラストは分極ドメインと合致しておらず、相関が失われたように見える。定量的な画像解析では、ほぼ 50%の領域で 71°分極ドメインによる磁化のスイッチングが発生したと算出された。このことは、小さな強誘電ドメインが核生成的に分極反転することで、磁化が反転する領域としない領域が共存することが原因であると考察される。

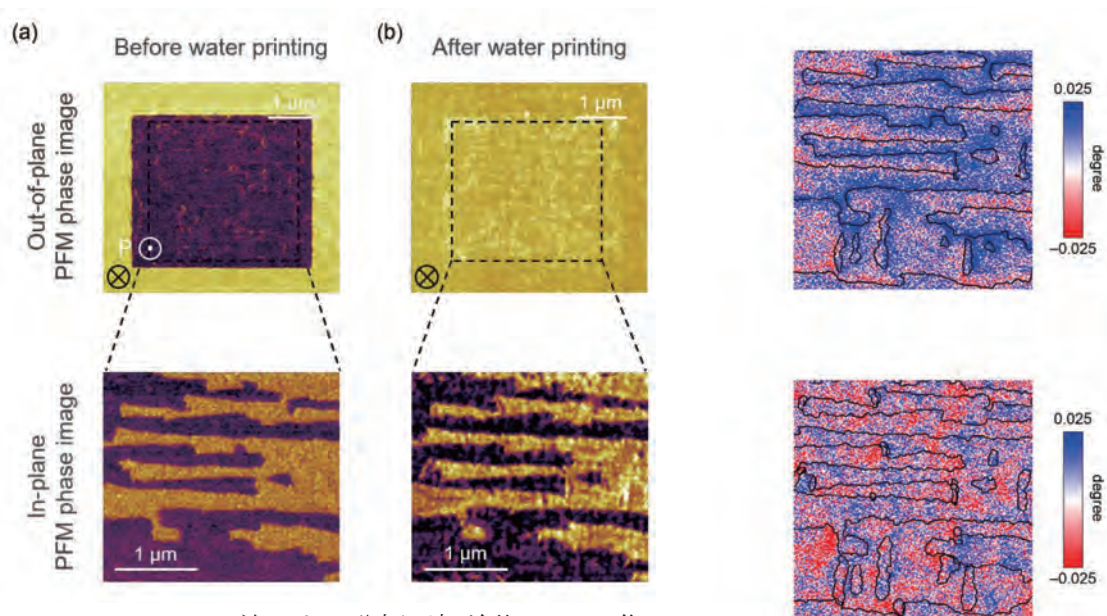


Fig.1 Water printing 法による分極反転前後の PFM 像 (a) 予め-7Vで書き込みを行ったPFM像(water printing前) (b) water printing 後の PFM 像

Fig.2 Water printing 法による分極反転前後の MFM 像

### 3. 参考文献

- [1] M. Azuma, S. Niiitaka, N. Hayashi, K. Oka, M. Takano, H. Funakubo and Y. Shimakawa, "Rhombohedral-Tetragonal Phase Boundary with High Curie Temperature in  $(1-x)\text{BiCoO}_3-x\text{BiFeO}_3$  Solid Solution", *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**,7579 (2008).
- [2] K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa, and M. Azuma, "Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite  $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ " *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7977 (2012).
- [3] K. Shimizu, H. Hojo, Y. Ikuhara, M. Azuma, "Enhanced Piezoelectric Response due to Polarization Rotation in Cobalt - Substituted  $\text{BiFeO}_3$  Epitaxial Thin Films", *Adv. Mater.* **28**, 8639 (2016).
- [4] I. Sosnowska, M. Azuma, R. Przenioslo, D. Wardecki, W. T. Chen, K. Oka, and Y. Shimakawa, "Crystal and Magnetic Structure in Co-Substituted  $\text{BiFeO}_3$ " *Inorg. Chem.* **52**, 13269 (2013).
- [5] H. Yamamoto, T. Kihara, K. Oka, M. Tokunaga, K. Mibu, M. Azuma, "Spin Structure Change in Co-Substituted  $\text{BiFeO}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 064704 (2016).
- [6] K. Shimizu, R. Kawabe, H. Hojo, H. Shimizu, H. Yamamoto, M. Katsumata, K. Shigematsu, K. Mibu, Y. Kumagai, F. Oba, M. Azuma, "Direct Observation of Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film" *Nano Lett.* **19**, 1767 (2019).
- [7] Takuma Itoh, Kei Shigematsu, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, "Out-of-plane polarization reversal and changes in in-plane ferroelectric and ferromagnetic domains of multiferroic  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  thin films by water printing", submitted.



分野：環境・エネルギー材料分野

## 計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所  
○大場史康、我毛智哉

Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science  
by ○Fumiyasu OBA and Tomoya GAKE

### 1. 研究目的

昨今の資源・環境問題やエネルギー情勢を背景に、材料開発への要求は一層厳しくなっている。卓越した機能だけでなく、豊富に存在する元素により構成され、安価で高い環境調和性を有するような材料が望まれている。新材料の探索において、的確な設計・探索指針が要となることは言うまでもない。そして次の関門が、いかに広い探索空間をカバーするか、その中からどのようにターゲットを絞り込むかである。最近では計算科学の進展とスーパーコンピュータの演算能力の向上により、計算科学手法を用いることで物質の安定性や特性を高精度かつ網羅的に予測できるようになってきた。本研究では、最先端の第一原理計算及び関連手法を駆使して、高機能・高環境調和性を有する無機材料を設計・探索することを目指す。主なターゲットは、電子デバイスへの応用のための新規半導体材料とする。

### 2. 研究成果

これまでに開発してきた点欠陥等の高精度第一原理計算手法<sup>1,2</sup>を基盤として、多様な無機材料の系統的評価に適した計算手法の開発と応用を進めた。また、引き続き、その計算手法を既知材料に適用することで、手法の妥当性や精度を検証するとともに、既知材料においても理解が不十分であった点欠陥の原子・電子レベルでの挙動に関する知見を得た。さらに、その結果に基づいて新規半導体材料の設計・探索の指針を構築することを目指した。とくに、ワイドギャップの4元系オキシカルコゲナイドである $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ について、その固有点欠陥の形成挙動・電子状態やドーピングの効果を詳細に調べた<sup>3</sup>。

酸化物及びオキシカルコゲナイド $p$ 型ワイドギャップ半導体としては、 $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ )<sup>4</sup>や $\text{LaCuOCh}$  ( $Ch = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>5</sup>が知られている。後者の $\text{LaCuOCh}$  ( $Ch = \text{S}, \text{Se}$ )は酸化物層とカルコゲナイド層が交互に重なった層状構造を有しており、 $\text{Se}$ 系は $\text{Mg}$ 不純物の添加により $p$ 型縮退半導体になることが報告されている<sup>6</sup>。一方で、 $\text{LaCuOCh}$  ( $Ch = \text{S}, \text{Se}$ )と類似した構造を持つ層状オキシカルコゲナイド $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ に関しては、無添加の試料が電気絶縁性を示すことが報告されているが<sup>7</sup>、固有点欠陥の制御や不純物添加による $p$ 型化及び $n$ 型化の可能性については十分に検討されていない。そこで、 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ 中の点欠陥に着目して、そのキャリアドーピング可能性を系統的な第一原理計算の結果に基づいて詳細に調査した<sup>3</sup>。計算には、Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)コード<sup>8</sup>に実装された projector augmented-wave 法<sup>9</sup>及びセレン化物等の電子構造を比較的よく再現することが知られている Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)ハイブリッド汎関数<sup>10</sup>を用いた。

図1(a)に $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の結晶構造を示す。また、類似した構造ユニットを有する閃亜鉛鉱型 $\text{CdSe}$ 及び $\text{LaCuOSe}$ の結晶構造をそれぞれ図1(b)及び(c)に示す。とくに $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ と $\text{CdSe}$ のバンド構造や欠陥準位を詳細に比較することで、 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の二次元的な結晶構造に由来した電子レベルの特徴を明らかにした。

図2(a)に、 $\text{Cd}$ -poor 化学ポテンシャル条件における $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ 中の固有点欠陥の形成エネルギーを示す。 $\text{La}$

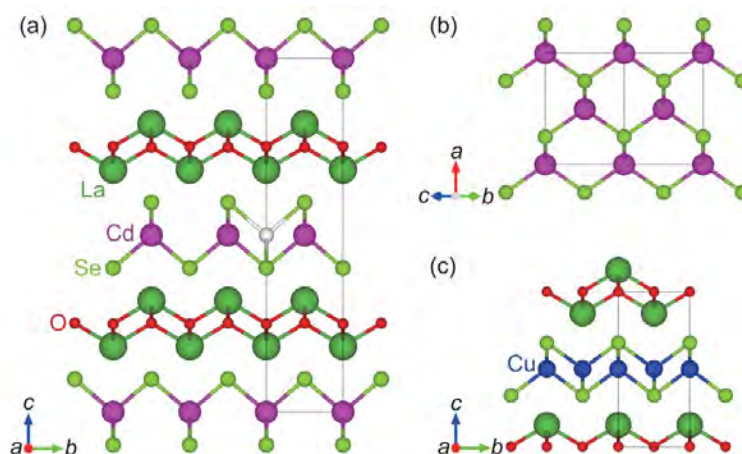


図1. (a)  $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の結晶構造<sup>3</sup>。欠陥の計算において考慮した格子間サイトを白色の球で示す。(b) 閃亜鉛鉱型 $\text{CdSe}$ 及び(c)  $\text{LaCuOSe}$ の結晶構造。灰色の枠は各物質におけるユニットセルを表す。

サイトの Cd アンチサイト( $Cd_{La}$ ) と Cd 空孔( $V_{Cd}$ ) は比較的浅いアクセプタ準位を形成するが、フェルミレベルが価電子帯上端に近い場合に形成エネルギーが高くなるため、ホール生成には大きく寄与しないと考えられる。またその時、格子間 Cd ( $Cd_i$ ) の形成エネルギーが負になることから、アクセプタ不純物の添加により導入されたホールは強く補償されることが予想される。図 1(a)に示すように、 $La_2CdO_2Se_2$  は比較的大きな格子間空隙を有するため、そこに Cd が容易に入り込むことができる。その結果、 $Cd_i$  によるキャリア補償が問題となり、 $La_2CdO_2Se_2$  の  $p$  型ドーピングは困難と考えられる。

図 2(b)は、Cd-rich 化学ポテンシャル条件における同様の図を示している。Cd サイトの La アンチサイト( $La_{Cd}$ )や O 空孔( $V_O$ ) は比較的浅いドナー準位を形成するが、フェルミレベルが伝導帯下端近傍に位置する際に形成エネルギーが高くなるため、伝導電子の生成には大きく寄与しないと考えられる。またその時、 $V_{Cd}$  の形成エネルギーが負になることから、ドナー不純物の添加により導入された伝導電子は強く補償されることが予想される。

以上の結果は、ドーパント無添加の  $La_2CdO_2Se_2$  がストイキオメトリをほぼ保ったまま電気絶縁性を示し、ドナー不純物を添加しても  $n$  型化ができないという実験結果<sup>7</sup>を説明できる。また、このような複雑な多元系化合物における固有点欠陥形成やそのキャリア生成・補償への影響を詳細に理解することは、関連の多元系物質における欠陥の挙動を理解し、有望な物質の設計及び探索につなげるための重要な知見になると考えられる。

【謝辞】本研究は文部科学省国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト拠点 DEJI<sup>2</sup>MA プロジェクトの支援の下で行った。

### 3. 参考文献

- (1) Y. Kumagai and F. Oba, *Phys. Rev. B* **89**, 195205 (2014).
- (2) T. Gake, Y. Kumagai, C. Freysoldt, and F. Oba, *Phys. Rev. B* **101**, 020102(R) (2020).
- (3) T. Gake, Y. Kumagai, A. Takahashi, H. Hiramatsu, and F. Oba, *J. Mater. Chem. C* **10**, 16828 (2022).
- (4) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature (London)* **389**, 939 (1997); K. Ueda *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 1790 (2001); H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1583 (2001).
- (5) K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2701 (2000); K. Ueda and H. Hosono, *J. Appl. Phys.* **91**, 4768 (2002).
- (6) H. Hiramatsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1048 (2003).
- (7) H. Hiramatsu *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 2946 (2004).
- (8) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *ibid* **59**, 1758 (1999).
- (9) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- (10) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003); A. V. Krugau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *ibid* **125**, 224106 (2006).

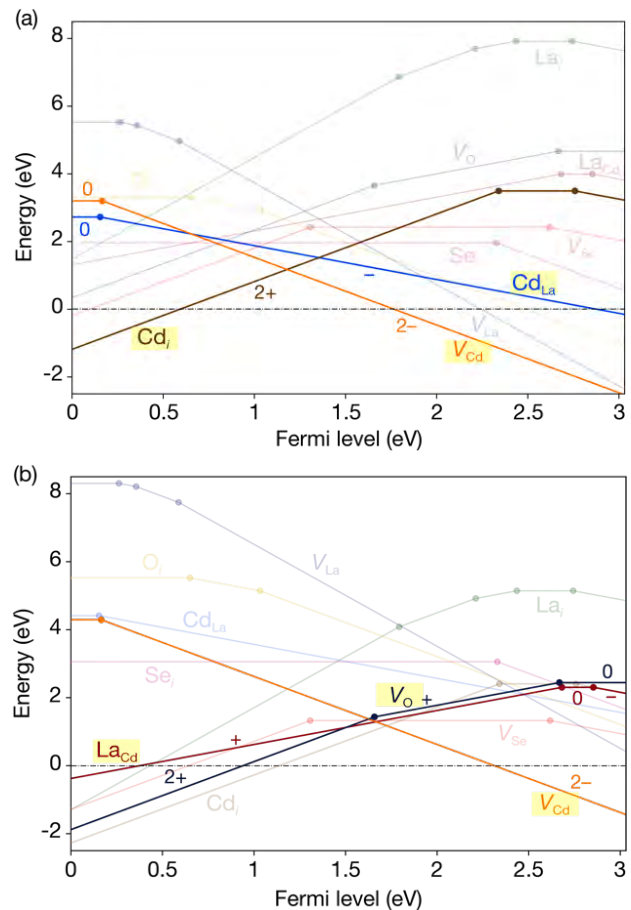


図 2.  $La_2CdO_2Se_2$  中の固有点欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性<sup>3</sup>。(a) Cd-poor 化学ポテンシャル条件及び(b) Cd-rich 化学ポテンシャル条件での結果を示す。価電子帯上端をフェルミレベルの基準としており、上限は伝導帯下端に設定している。直線の傾きは欠陥の荷電状態に対応しており、傾きが変化する点(図中丸印)は欠陥準位に相当する。

分野：環境・エネルギー材料分野

## 機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 ○高橋亮、大場史康

Development of method for exploration of semiconductor and dielectric materials using machine learning techniques  
by ○Akira TAKAHASHI, Fumiyasu OBA

### 1. 研究目的

近年計算機とアルゴリズムの進歩により、数千・数万の物質に対して第一原理計算により実験と比較できる精度で系統的に物性値を計算するハイスループット計算が可能となっており、実際に数十万物質の物性を掲載した Materials project<sup>1</sup>、AFLOW<sup>2</sup>、Open Quantum Materials Database (OQMD)<sup>3</sup>等の大規模な計算材料データベースが公開されている。このような計算材料データベースは、例えば所望の物性値を持つ物質に当たりをつける際に有効であると考えられる。しかしながら、計算対象を更に拡張し考慮する物質の数を増加させた場合や、精度を担保するために計算コストの大きな計算が必要となる場合には、全ての物質について第一原理計算を行うことは現実的ではない。

一方最近では、様々な物質や物性について機械学習による高速な物性値予測モデルの構築の研究が盛んに行われており、また図1に示すようなベイズ最適化のような適応サンプリングの手法を用いて、データの取得と機械学習モデルの更新を繰り返し所望の物質を探索する手法が開発されている<sup>4</sup>。昨年度に我々は化学等の他分野<sup>5,6</sup>の先行研究をもとに、所望の特性を持つ材料スクリーニングのための手法を開発した<sup>7</sup>。本年度は、ハイスループット計算技術とこの手法を組み合わせ、第一原理計算と機械学習により所望の材料を自律的に探索する計算システムを構築した。

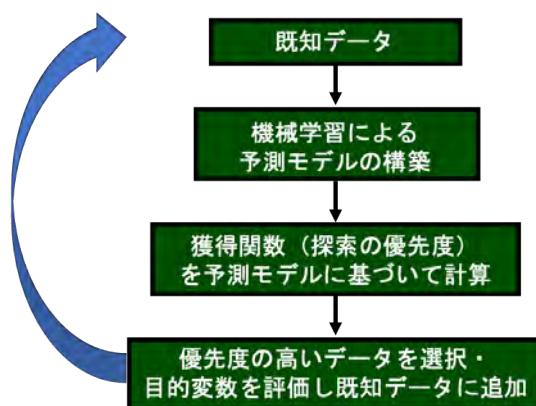


図1 機械学習を用いた適応的サンプリングの一般的なワークフロー。

### 2. 研究成果

本システムは計算の進捗状況・データベースを管理する1台の親ノード、各物質の有望度を評価するための機械学習用の1台の子ノード及び第一原理計算用の多数の子ノードから構成され、具体的には以下の手順により材料探索を行う。(1) 多数の候補物質を用意する。(2) 候補物質から機械学習のための初期データとしてランダムに少数選択し、第一原理計算を行う。(3) 計算が終了次第、機械学習から物性値が所望の条件を満たす確率<sup>5-7</sup>を求め各物質の計算優先度を設定する。(4) 新たに計算データが得られたら、そのデータを加えて(3)の手順により計算優先度の更新を行う。本システムの概略図を図2に示す。

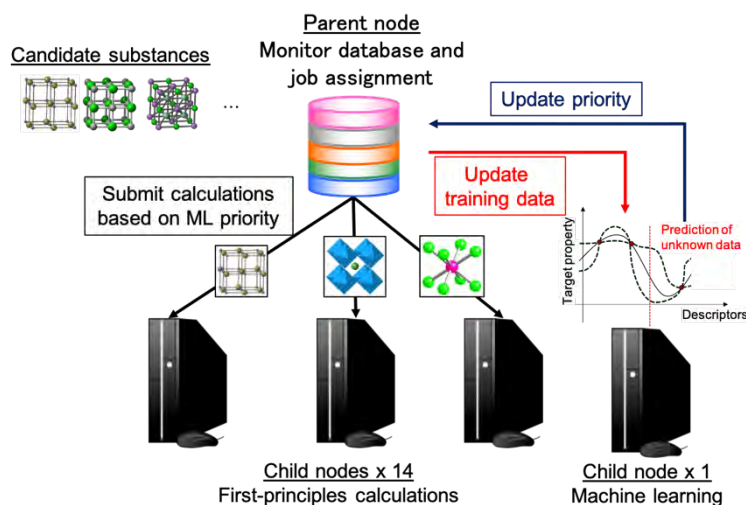


図2 本研究で構築した自律的材料スクリーニングシステムの概略図。

本システムのデモンストレーションのため、Materials Project Database<sup>8</sup>から4099種類の酸化物・カルコゲナイドを候補物質として取得し、high-k誘電体を想定して4 eV以上のバンドギャップと30以上の誘電率を両立する物質の探索を行なった。第一原理計算はVASPコード<sup>9</sup>を用いた。バンドギャップの計算にはHSE06汎関数<sup>10</sup>を、誘電率の計算にはPBEsol



汎関数<sup>11</sup>と密度汎関数摂動理論<sup>12</sup>を用いた。これらの第一原理計算ワークフローの構築や管理は fireworks<sup>13</sup>, custodian<sup>14</sup>, atome<sup>15</sup>によって自動化した。機械学習の記述子としては Matminer<sup>16</sup>コードに実装された組成記述子を182種類用い、また機械学習の予測モデルはPHYSBO<sup>17</sup>コードに実装されたガウス過程回帰を用いた。第一原理計算及び機械学習用の子ノードは合計15台であり、それぞれのノードは36coreのCPU(2基のIntel Xeon Gold 6240 processors)と192GBのRAMを搭載している。

この探索デモンストレーションを行なった結果を図3に示す。例えば300時間計算を行なった場合、ランダムな計算に比べて本システムにより凡そ5倍の目標物質が探索されており、機械学習で材料探索が大幅に加速できることが実証されている。今後は安定性・光吸収スペクトル・有効質量・欠陥特性等の主に電子材料に関連した様々な物性に適用範囲を拡張し、所望の物性値を持つ新規半導体・誘電率の発見を目指す予定である。

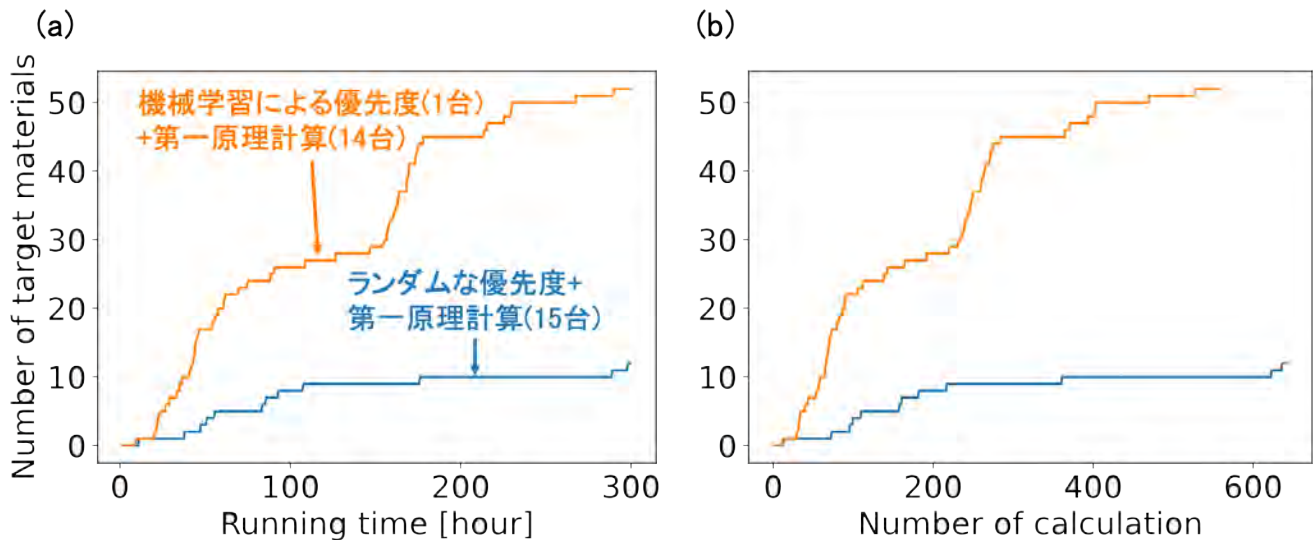


図3 (a)システム稼働時間、(b)計算した全ての物質数に対する同定された目標物質の数

### 謝辞

本研究の成果の一部は、国際・産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出プロジェクトを利用して得られたものです。ここに感謝の意を表します。

### 3. 参考文献

- (1) A. Jain et al. *APL Materials*, **1**(1), 011002 (2013)
- (2) S. Curtarolo et al. *Comput. Mater. Sci.* **58**, 227 (2012)
- (3) S. Kirklin et al. *npj Comput. Mater.* **1**, 15010 (2015)
- (4) 一例として、A. Seko et al. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 054303 (2014)
- (5) T. Kishio et al. *Chemom Intell Lab Syst.* **127**, 70 (2013)
- (6) Y. Tsukada et al. *Sci. Rep.* **9**, 15794 (2019)
- (7) A. Takahashi et al. *Sci. Tech. Adv. Mater. Methods* **2**, 55 (2022)
- (8) A. Jain et al. *APL Mater.* **1**, 011002 (2013)
- (9) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B.* **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999)
- (10) J. Heyd et al. *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003)
- (11) J. P. Perdew et al. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
- (12) S. Baroni and R. Resta, *Phys. Rev. B.* **33**, 7017 (1986); X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B.* **55**, 10355 (1997)
- (13) A. Jain et al. *Concurr. Comput. Pract. Exp.* **27**, 5037 (2015)
- (14) S. P. Ong et al., *Comput. Mater. Sci.* **68**, 314 (2013)
- (15) K. Mathew et al., *Comput. Mater. Sci.* **139**, 140 (2017)
- (16) L. Ward et al. *Comput. Mater. Sci.* **152**, 60-69 (2018)
- (17) Y. Motoyama et al. *Comput. Phys. Comm.* **278**, 108405 (2021)

分野：環境・エネルギー材料分野

## 原子膜技術による新規エネルギー材料の開発

名古屋大学未来材料・システム研究所 ○長田 実、小林 亮、山本瑛祐

Development of novel energy materials using atomically thin film technology

by ○Minoru OSADA, Makoto KOBAYASHI and Eisuke Yamamoto

## 1. 研究目的

原子数個の厚みを有する原子膜物質（2次元ナノシート）は、グラフェンの報告以降、材料科学の重要な研究ターゲットとして注目されており、精力的な研究が世界中で行われている。我々のグループでは、無機ナノシートを対象に、様々な組成・構造を有するナノシートを精密合成、高次集積し、ナノ構造特有の機能性を活用した次世代エレクトロニクス材料の開発と共に、資源・エネルギー・環境問題の解決に寄与する新しい物質創製を目指した研究を推進している。本年度は、無機ナノシートの利用による革新的電子材料の開発やエネルギー高度利用技術の創成を目指した研究を進めた。

## 2. 研究成果

## 2-1. 新規ナノシートの精密合成：

2次元ナノシートは、高電子・イオン移動度、柔軟性、透明性、高耐熱性など、従来のバルク材料・薄膜とは異なる機能の発現が期待され、エレクトロニクス、環境・エネルギーなど多様な分野の未来を先導するシーズ技術としてのポテンシャルを有する。しかしながら、従来のナノシートの合成には、層状化合物の剥離というトップダウン手法が利用されており、多彩な機能を有し、応用上重要である非層状無機化合物には適用できず、得られる材料、機能のライブラリーは限定されていた。本課題では、最近開発した「2次元ナノ界面鋳型合成法」を活用し、非層状ナノシートのボトムアップ合成に挑戦した（図1）。2元系単純酸化物については、界面活性剤を利用したソフトテンプレートによる鋳型合成法を開発し、 $\text{CeO}_2$ などの非層状酸化物のナノシート合成に成功した。さらに、ソフトテンプレート、ナノシートを鋳型とした界面反応法などを広く、酸化物、カルコゲナイド、金属系に拡張することで、アモルファスシリカ、メソポーラスシリカ、 $\text{MoS}_2$ 、Pt、などのナノシート合成に成功した。

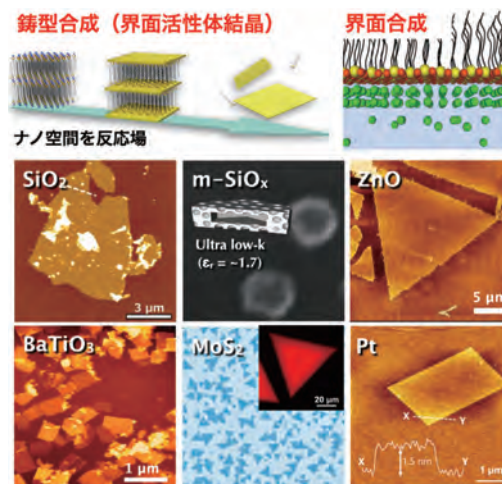


図1. 無機ナノシートの精密合成。

## 2-2. 次世代誘電・強誘電体技術の創成：

有毒な鉛や希土類元素を含まない高誘電体、強誘電体の開発は、エレクトロニクス分野、さらには元素戦略上の最重点課題でありながら、未解決の課題である。我々のグループでは、ナノシート技術による高誘電体、強誘電体のパラダイムシフト実現を目指し、デバイス応用に好適な高誘電率と優れた絶縁性を有する新規ナノシートを進めた。ペロブスカイトナノシート ( $\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ;  $n = 3-6$ ) に着目し、第一原理計算に基づく材料設計により元素置換や分極構造の最適化を行い、ナノレンジの厚みで現行材料を凌駕する高い誘電機能を有する誘電体（誘電率 800 以上）の開発に成功した。元素置換による特性制御や耐熱性、耐久性の向上などに資する材料、デバイス設計を行い、現在開発が待たれている  $200^\circ\text{C}$  以上の高温環境下で安定動作する高温コンデンサ向け新材料の開発を進めた。

さらに、典型的な強誘電体のナノシート開発も進め、水溶液プロセスにより 60°C という低温で、単位格子数個の厚みを有する BaTiO<sub>3</sub> ナノシートの合成に成功した (図 2)。合成したナノシート一枚での強誘電特性の評価を行ったところ、強誘電特性は単位格子 3 個に相当する厚さ 1.8 nm の原子膜まで維持されることを確認した。今回確認された単位格子 3 個の強誘電体は、自立膜としては最も薄い膜厚であり、超薄膜における臨界物性の解明やデバイスの小型化に重要な指針を与えるものと期待される。

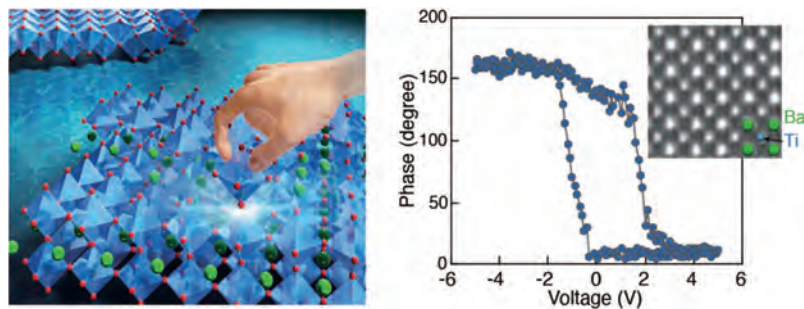


図 2. (左) BaTiO<sub>3</sub> ナノシートの低温合成のイメージ図。  
(右) BaTiO<sub>3</sub> ナノシートの圧電応答と透過型電子顕微鏡像 (HAADF-STEM)。

### 2-3. 高効率エネルギー変換材料の開発：

ナノシート技術では、異なる機能のナノシートをブロックにして人工超格子を作製することで、ナノからメソスケールで次元、構造、階層、空間を設計・制御した高次機能材料を構築することが可能となる。こうした特徴は、階層構造やヘテロ接合が機能発現の鍵である電子デバイス、環境・エネルギー材料の開発に有効になるものと考えられる。本課題では、ナノシートの超格子集積技術を活用し、高容量コンデンサ、人工強誘電体、発光デバイス、原子膜光触媒、高性能ペロブスカイト太陽電池などの開発に成功した。

さらに、新しい製膜技術、デバイス製造技術の開発を進め、2次元ナノシートの産業化のボトルネックとなっている高品質・大面積薄膜の製造技術、ダメージフリーLEDリソグラフィ技術などを開発した。

### 3. 参考文献

- (1) E. Yamamoto, A. Suzuki, M. Kobayashi, M. Osada, Tailored synthesis of molecularly thin platinum nanosheets using designed 2D surfactant solids, *Nanoscale* **14**, 11561 (2022).
- (2) K. Hagiwara, K-N. Byun, S. Morita, E. Yamamoto, M. Kobayashi, X. Liu, M. Osada, Molecularly thin BaTiO<sub>3</sub> nanosheets with stable ferroelectric response, *Adv. Electron. Mater.* DOI: 10.1002/aelm.202201239.
- (3) K-N. Byun, E. Yamamoto, M. Kobayashi, M. Osada, Improved energy storage performance of PVDF nanocapacitors by utilizing 2D inorganic barrier, *Chem. Lett.* **51**, 0466 (2022).
- (4) L. Nurdiwijayanto, H. Nishijima, Y. Miyake, N. Sakai, M. Osada, T. Sasaki, T. Taniguchi, Solution-processed two-dimensional metal oxide anticorrosion nanocoating, *Nano Lett.* **21**, 7044 (2021).
- (5) Y. Shi, T. Taniguchi, K-N. Byun, D. Kurimoto, E. Yamamoto, M. Kobayashi, K. Tsukagoshi, M. Osada, Damage-free LED lithography for atomically thin 2D material devices, *Sci. Rep.* in press (2023).



分野：環境・エネルギー材料分野

## 組成エンジニアリングによる原子膜材料の開発

名古屋大学未来材料・システム研究所 ○小林亮、杉本光輝、山本瑛祐、長田実

Development of atomically thin materials using site engineering approach  
by ○Makoto KOBAYASHI, Hikaru SUGIMOTO, Eisuke Yamamoto and Minoru OSADA

## 1. 研究目的

層状無機化合物の剥離により得られる無機ナノシートは、分子レベルの薄さを持つ二次元材料であり、誘電体、伝導体、光触媒などとして多様な分野において従来のナノ材料とは一線を画す高機能ナノ材料として世界中で精力的に研究されている<sup>1,2</sup>。その厚みは数 nm 程度でありながら単結晶性を有しており、量子サイズ効果といったナノ材料特有の現象が観察される一方で、3次元あるいは1次元のナノ材料ではなし得ない機能の発現も報告されている。これまでのナノシート合成は、既存の層状化合物およびそのカチオン置換体の剥離によるナノシート作製を脱却しきれておらず、“枠に収まった”配位構造、ひいては電子構造を持つ材料群しか取り組まれていない。とくに2種以上のアニオン種を含む複合アニオン系ナノシートの開発は未踏領域であり、特異な電子状態が潜んでいる可能性がある<sup>3</sup>。このような背景から本課題では、毒性元素である鉛や希土類を用いない、鉛・希土類フリーナノ誘電材料の開発を志向し、酸窒化物・酸フッ化物ナノシートに着目した。2種のアニオンが共存することによる金属配位多面体の対称性の乱れにより局所的な歪みが誘起され、材料の高誘電化や強誘電性発現が見込まれる。本課題を、エレクトロニクス分野で長年の課題とされており、かつ、元素戦略上重要な、毒性元素、希土類を用いることのない、ナノレンジの厚みで現行材料を凌駕する高い誘電機能を有する誘電体や優れた強誘電応答を示す強誘電体の開発につなげていく。

## 2. 研究成果

## 2.1 固体窒素源を用いた熱処理によるアモルファス酸化物ナノシートの合成

酸窒化物合成の代表的な手法は、アンモニアガス流通下での熱処理であるが、酸化物ナノシートをアンモニアガス流通下で窒化してもほとんど窒化は進行せず、また、シートが粒子化してしまう。対して近年、より穏やかな窒化方法として、固体窒素源を用いた窒化が報告されている<sup>4</sup>。そこで固体窒素源として  $C_3N_4$  を用いた酸化物ペロブスカイトナノシート  $Ca_2Nb_3O_{10}^-$  (CNO) の窒化を検討した。既報<sup>5</sup>に基づいて  $SiO_2/Si$  基板上に作製した CNO 単層膜と  $C_3N_4$  を、お互いに接しないように燃焼ボートに乗せた。この燃焼ボートを管状炉に、 $C_3N_4$  を上流となるように設置し、窒素ガス流通下、873 K で加熱し、つづいて大気雰囲気下、773 K でアニールを行った (CNO-CN-A)。加熱処理前後の AFM 像からは、厚みがおおよそ 2 nm で横サイズが 1~2  $\mu m$  のナノシートが観察された (Fig. 1(a, b))。電子回折測定からは、処理前の試料では、前駆層状ペロブスカイトの層面内 2 次元格子で帰属されるスポットパターンが確認された (Fig. 1(c, d))。一方熱処理後は、シートの形状は変化しないにもかかわらずハローパターンのみが観察された。X 線光電子分光 (XPS) 測定からはいずれの試料においても、 $Ca^{2+}-O$  と  $Nb^{5+}-O$  由来するピークのみが確認され、その組成比はおおよそ 2:3 であった。N 1s スペクトルでは格子内窒素に由来するピークは観察されず、窒化が進行していないことが示された。

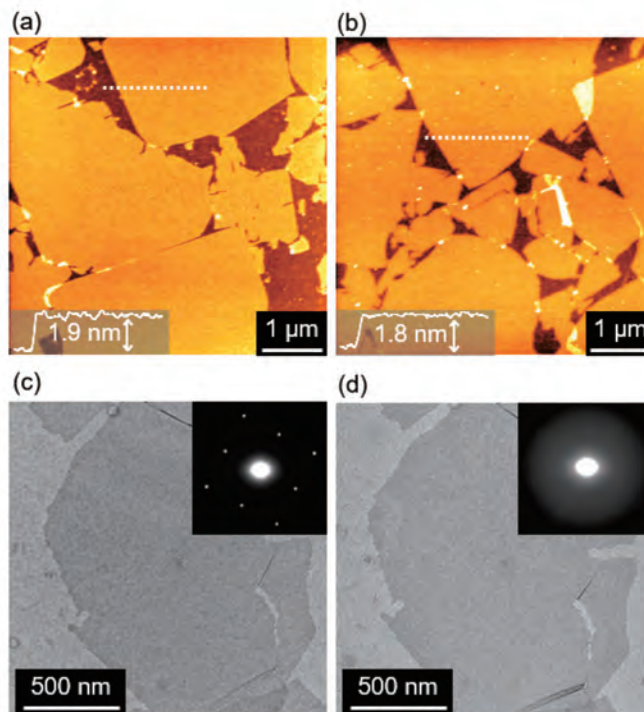


Fig.1 AFM and TEM images of (a, c) CNO and (b, d) CNO-CN-A. inset: (a, b) height profiles, (c, d) electron diffraction patterns

$C_3N_4$  存在下で加熱処理を行い、アニールをする前の試料の AFM 観察を行うと、横サイズや形態、表面粗さは変化していなかったが、厚みが 12 nm と増加していた。この試料のラマン分光スペクトルには、処理前の試料では観察されなかった炭素化合物に特有な D バンドと G バンドが現れた。また、N 1s XPS スペクトルからは、複数種の C-N 結合に帰属されるピークが確認された。これらのことから、 $C_3N_4$  存在下での加熱処理により、窒素含有炭素化合物がナノシート上に均一に堆積するといえる。また、面内 XRD 測定では、 $C_3N_4$  処理後において回折が確認できなかった。CNO は、大気雰囲気および窒素雰囲気での加熱においては、873 K での加熱でアモルファス化しない<sup>6</sup>。また、前駆層状ペロブスカイトを  $C_3N_4$  存在下で加熱処理を行っても結晶性は維持された。さらにほかの組成の酸化物ナノシートにおいても同様のアモルファス化が確認された。以上のことから、 $C_3N_4$  を伴った加熱処理により、ナノシート上に特異的に窒素含有炭素化合物が析出するとともに、アモルファス化が進行するという新しい現象を見出した。

## 2. 2 酸窒化層状化合物の合成による酸窒化ナノシートの合成

酸窒化物ナノシートの合成例として、層状酸化物をアンモニア流通下で加熱し作製した層状酸窒化物を剥離する方法が試みられている。この方法では、アンモニアガス流通下での加熱という還元雰囲気のため、カチオン種の還元が生じること、また、電荷補償により、3つの酸化物イオンが2つの窒化物イオンと交換するため窒化度が制限されるといった課題がある。ここでは、電荷補償およびフラックス効果による金属還元種の生成抑制と窒素導入促進<sup>7</sup>を狙い、

$ACa_2Nb_3O_{10}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) と  $A_2CO_3$  の混合物のアンモニア窒化による  $A_{1-x}Ca_2Nb_3O_{10-x}N_x$  の合成とそれらの剥離ナノシート化を試みた。固相法により作製した  $ACa_2Nb_3O_{10}$  と  $A_2CO_3$  をモル比で 1:x/2 で混合し、アンモニアガス流通下で焼成を行った。得られた粉末を、既報と同様にアミン溶液で振とうすることでコロイド溶液を得た[5]。炭酸塩を添加せずに窒化を行った場合、得られたコロイド溶液は、5価の Nb の還元由来する黒色を呈した。一方で、炭酸塩を加えて焼成を行った粉末から調製したコロイド溶液は黄色であったことから、Nb の還元が抑制されたといえる。AFM 観察により、厚みがおよそ 2 nm、横サイズが 0.2~2.0  $\mu m$  程度のナノシートを確認した。電子回折測定からは、母層状ペロブスカイトの層面内 2次元格子で説明可能なスポットパターンが観察された。Nb 3d XPS スペクトルでは、 $Nb^{5+}$ 由来のピークのみが確認され、N 1s スペクトルでは、396 eV 付近に Nb-N 結合に帰属できるピークが見られた (Fig. 2)。以上のことから、金属還元種の生成を抑制した単結晶性酸窒化物ナノシートの合成に成功した。ナノシート膜の UPS 測定により、価電子帯上端 ( $E_{VBM}$ ) の位置を見積もると、酸窒化物ナノシートの  $E_{VBM}$  は酸化物ナノシートの  $E_{VBM}$  よりも正側に 0.3 eV シフトしていた。これは、窒素の 2p 軌道が、酸化物において価電子帯を形成する酸素の 2p 軌道よりも正側に位置することに由来しており、本アプローチにより、ナノシートのバンド構造制御も達成したといえる。

## 3. 参考文献

- (1) M. Osada, T. Sasaki, The rise of 2D dielectrics/ferroelectrics, *APL Mater.*, 7 120902 (2019).
- (2) T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, R. Ma, T. Sasaki, Chemically exfoliated inorganic nanosheets for nanoelectronics, *Appl. Phys. Rev.*, 9, 021313 (2022).
- (3) H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J.P. Attfield, Z. Hiroi, J.M. Rondinelli, K.R. Poeppelmeier, Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions, *Nat. Commun.*, 9, 772 (2018).
- (4) Y. Masubuchi, M. Tadaki, S. Kikkawa, Synthesis of the Perovskite  $SrTaO_2N$  Using  $C_3N_4$  for Both Reduction and Nitridation, *Chem. Lett.*, 47, 31 (2017).
- (5) M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, T. Sasaki, Robust High- $\kappa$  Response in Molecularly Thin Perovskite Nanosheets, *ACS Nano*, 4, 5225 (2010).
- (6) B.-W. Li, M. Osada, Y. Ebina, K. Akatsuka, K. Fukuda, T. Sasaki, High Thermal Robustness of Molecularly Thin Perovskite Nanosheets and Implications for Superior Dielectric Properties, *ACS Nano*, 8, 5449 (2014).
- (7) H. Suzuki, O. Tomita, M. Higashi, A. Nakada, R. Abe, Improved visible-light activity of nitrogen-doped layered niobate photocatalysts by  $NH_3$ -nitridation with KCl flux, *Appl. Catal. B*, 232, 49 (2018).

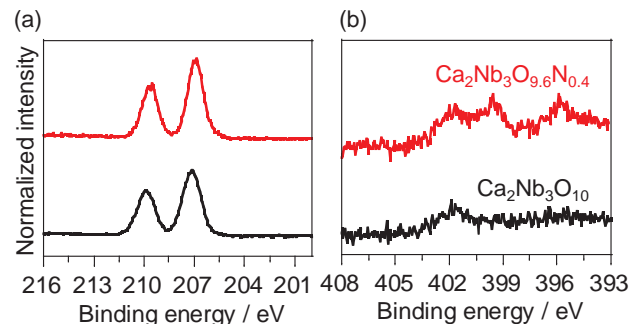


Fig.2 (a) Nb 3d and (b) N 1s XPS spectra of  $Ca_2Nb_3O_{10-x}N_x^{\delta-}$  nanosheets.

分野：環境・エネルギー材料分野

## ウイルス不活化機能を有するデスクトップ型エアカーテン装置の開発

名古屋大学未来材料・システム研究所 ○内山知実、高牟礼光太郎  
早稲田大学理工学術院 創造理工学部 松田佑

Desktop air curtain system with virus inactivation function  
by ○Tomomi UCHIYAMA, Kotaro TAKAMURE, and Yu MATSUDA

### 1. 研究目的

近年のコロナウイルス (COVID-19) の流行に伴い、コロナウイルスの蔓延を抑制するためにフェイスマスクの着用や、物理的な距離を維持することが広く推奨されている。一方で、病院など医療施設においては、問診時や採血時など十分な距離を確保できない状況が生じるため、そのような状況への対応策が急務である。我々は、医療用のエアカーテンとして、机の上に設置でき、感染症から医療従事者を守るためのエアカーテン生成装置<sup>(1)</sup>を開発した。本装置は吐出口と吸込口が一体となっており、上部よりエアカーテン気流が吹き出され、下方の吸込口に気流を誘導することで、エアカーテンの持続距離の延伸を狙った。さらに、エアカーテン装置で回収された空気は、ウイルス不活化ユニット<sup>(2)</sup>へと運ばれる。本ユニットは複数の 180 度シャープターンを有した矩形流路であり、シャープターン部には深紫外線 LED が搭載され、流路内部の空間を直接照射することで、流路を移動するウイルスに照射され不活化される仕組みである。本報告書では、開発した卓上型エアカーテン装置およびウイルス不活化ユニットの性能調査の結果を報告する。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 卓上型エアカーテン装置

本実験装置の回路図を図 1 (a) に示す。机の上には卓上型エアカーテン装置が配置され、気流の吐出口からエアカーテン気流が下方に吹き出し、吸込口より吸い込まれる。吐出口および吸込口には直径が 65 mm のアルミダクトが接続され、気流の流量はファンの回転数によって制御される。吐出口と吸込口の流量  $Q_{air}$  は  $Q_{air} = 0.039 \text{ m}^3/\text{s}$  に設定した。図 1 (b) にはエアカーテン装置の吐出部内部の様子を示す。吐出部内部は縮流ノズルとなっており、流れを整流するのに適した Rouse-Hassan curve 形状を有する。縮流ノズルの断面中央部には、カムテールの集流効果による流量のブースト効果を得るために、NACA0036 形状の切断翼を配置した。

図 2 は熱線流速計によって計測したエアカーテン気流の空間プロファイルを示す。図 2 (a) は  $z$  方向の平均流速  $w_{ave}$  の  $y$  方向プロファイルである。 $z/D = 3.2$  の地点において、 $w_{ave}$  の  $y$  方向分布にはばらつきがみられるが、 $z/D = 6.4$  と  $9.6$  の地点では、流れの一様性が確認できる。加えて、 $z/D = 3.2$  と  $6.4$  の地点では、全計測領域にわたりブースト効果が確認できる。図 2 (b) は  $z$  方向の平均流速  $w_{ave}$  の  $x$  方向プロファイルである。図中の緑色で示す領域は吐出口の位置に対応する。 $z/D = 0.4$  において、 $x/D = 0$  で  $w_{ave}$  に速度欠損が見られる。これは、吐出口の中央部に位置する切断翼の後流直下に位置するためである。 $|x/D| \sim 0.3$  で  $w_{ave}$  は最大値を取り、 $|x/D| > 0.5$  で  $w_{ave}$  は急激に減速した。 $z/D = 3.2$  において、気流は平均流量に基づく流速よりも加速しており、流量のブースト効果が確認できる。このブースト効果は  $z/D = 6.4$  でも確認され、ガウス分布を形成した。 $z/D = 9.6$  では、 $x = 0$  において吸い込み気流の流量と一致する。本流速計測により、中心断面において、吐出

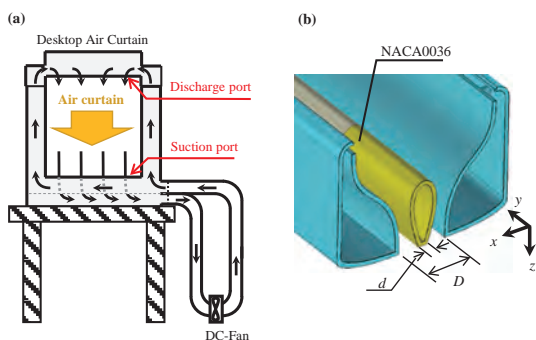


Fig. 1 Schematics of (a) the air curtain device and (b) inner structure of the discharge port.

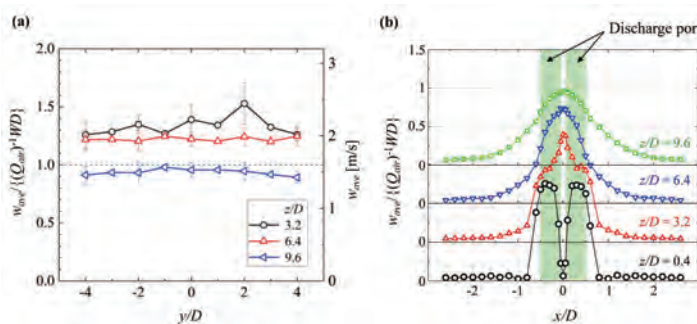


Fig. 2 Spatial variations of average velocity  $w_{ave}$ . (a)  $y$ -direction variations and (b)  $x$ -direction variations.



口から吸入口にかけてエアカーテン気流の流量は持続していることが明らかとなった。

エアカーテン気流によるエアロゾル粒子の遮へい効果を調査した。図3はエアロゾル粒子の平均速度場を示す。エアカーテン気流がない場合には、エアロゾル粒子がエアカーテン装置のゲートを通過した後も、拡散しながら進行している。それに対してエアカーテン装置が動作している場合にはエアロゾル粒子はエアカーテン気流に乗って下方の吸入口に向けて流れ方向を変えており、エアカーテンの反対側には通過していないことが分かる。

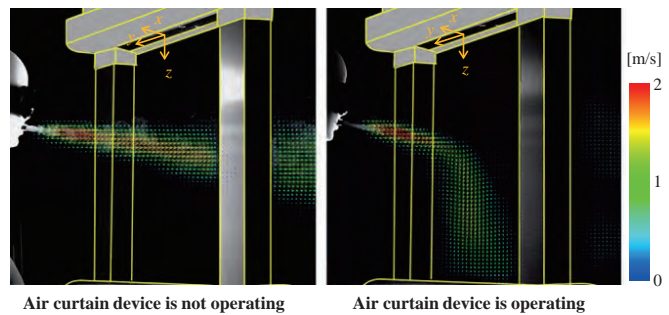


Fig. 3 Average velocity vector of aerosol

## 2. 2 ウイルス不活化ユニット

波長 280 nm の深紫外線は、新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) の不活化に有用であることが報告されている。本研究で開発したウイルス不活化装置 (図 4(a)) は、この波長をもつ深紫外線 LED を搭載し、装置内に導かれる使用済みエアカーテン気流に深紫外線を照射してウイルスを不活化する。ウイルス不活化装置の内部は、つづら折りの流路となっており、流路の折り返し部 (コの部) に深紫外線 LED が設置されている (図 4(b))。このように LED を配置することで、流路を通過する気流に深紫外線を高効率で照射できる。さらに、流路の表面を高い反射率をもつテフロンで塗装することにより、流路内の均一照射を可能にした。このような工夫の結果、LED 照射により 99.91% (検出限界未満) のウイルス不活化率を達成できた。図 5 は、プラークアッセイ注 5) によるウイルス力価の計測の様子を示す。LED を照射しない場合には、ウイルス溶液の希釈前後でウイルスの存在が確認できたが、LED 照射により、希釈前の段階でウイルスの存在が確認できない。つまり、ウイルスは完全に不活化されていることが分かる。

既存の一般的な空気清浄機には、HEPA フィルタが搭載されている。HEPA フィルタとは、直径  $0.3 \mu\text{m}$  以上の粒子に対して捕集率 99.97% を実現するフィルタのことを指す。ただし、新型コロナウイルス SARS-CoV-2 の直径は約  $0.1 \mu\text{m}$  であり、ウイルスがフィルタを容易に通過するおそれがあることや、フィルタに塵やほこりが堆積するため定期的交換を必要とするなど、いくつかの問題がある。気流に深紫外線を直接照射する本装置は、フィルタを必要としないため、圧力損失を低減でき、送風機の小型化と騒音低減を実現できる。更に、メンテナンス間隔は LED の寿命に相当する 10000 時間以上 (350mA 駆動時) であり、長期連続稼働が可能である。

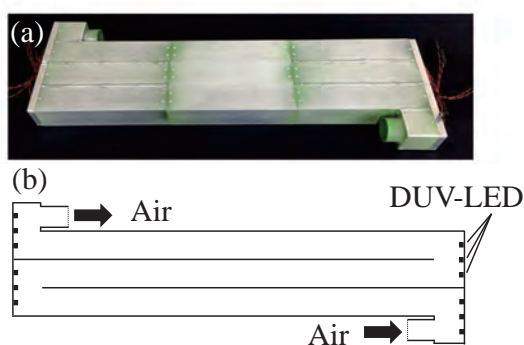


Fig. 4 Virus inactivation unit. (a) Photo, (b) dimension outline.

## Dilution ratio

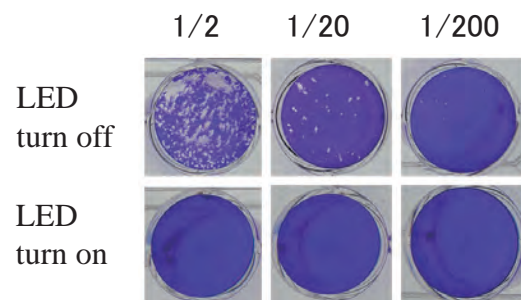


Fig. 5 Results of plaque assay.

## 3. 参考文献

- (1) K. Takamura, Y. Sakamoto, T. Yagi, Y. Iwatani, H. Amano, T. Uchiyama, Blocking Effect of Desktop Air Curtain on Aerosols in Exhaled Breath, *AIP Advances*, **12**, 055323 (2022).
- (2) K. Takamura, Y. Sakamoto, Y. Iwatani, H. Amano, T. Yagi, T. Uchiyama, Characteristics of Collection and Inactivation of Virus in Air Flowing inside a Winding Conduit Equipped with 280 nm Deep UV-LEDs, *Environment International*, **170**, 107580 (2022).

分野：環境・エネルギー材料分野

## 熱分解誘起相分離を用いた機能性セラミックス粒子の創成

名古屋大学 未来材料・システム研究所 ○長谷川 丈二、竹野 智喜、中西 和樹  
東京工業大学 フロンティア材料研究所 山本 隆文

Synthesis of porous ceramic particles via phase separation strategy

by ○George HASEGAWA, Tomoki TAKENO, Kazuki NAKANISHI and Takafumi YAMAMOTO

### 1. 研究目的

多孔質セラミックス材料の開発において、細孔特性に加えて粒子形態やサイズを制御することにより、さらなる高機能化を期待することができる。しかし、これらの物理的特性を制御するとともに、目的の結晶相を高純度で作製することは比較的難しい。近年、溶液プロセスにより作製した  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネットのマイクロキューブを焼成し、相分離した Ca 相の除去により、多孔質マイエナイト(C12A7)マイクロキューブ粒子が得られることが報告された<sup>1</sup>。また、同様の手法により  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネット前駆体から多孔質  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子を作製することに成功した (Fig. 1)。

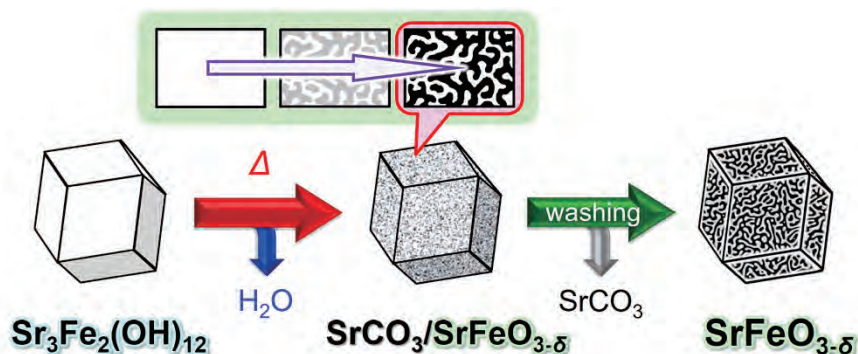


Fig. 1 ハイドロガーネット  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  の熱分解誘起相分離を利用したメソポーラス  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子の作製

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$  は、その電気的特性や触媒能が注目されているが、不活性雰囲気における加熱により容易に酸素を放出し、ブラウンミレライト構造へ結晶転移してしまう<sup>2</sup>。

本研究課題では、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  の Fe の一部を Cr で置換することにより、酸素放出能を抑制し、ペロブスカイト相の熱安定性を向上させることを目的とした。前駆体として、水熱合成により  $\text{Sr}_3(\text{Cr,Fe})_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネット多面体粒子を合成し、熱処理および副相として生じる  $\text{SrCO}_3$  を選択抽出することで、多孔質ペロブスカイト粒子の作製を行った。出発組成および水熱合成条件を変化させることで、前駆体ハイドロガーネットにおける Cr/Fe 比と粒子形態の制御を行った。また、得られた多孔質  $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子の酸素吸蔵放出挙動を調査した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 ハイドロガーネット前駆体の水熱合成

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を、異なる Cr/Fe 比で蒸留水もしくは蒸留水/エチレングリコール(EG)混合溶媒に溶解させ、室温で激しく攪拌しながら 15 M NaOH 溶液を滴下することで (酸) 水酸化物の沈殿を得た。これに  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Sr}/(\text{Cr,Fe}) = 2$  の割合で加えて混合し、得られたスラリーをオートクレーブ容器中 210 °C で 24 時間加熱した。生成物を遠心分離により回収し、蒸留水で洗浄後、60 °C で 24 時間乾燥させることで、ハイドロガーネット前駆体粉末を得た。

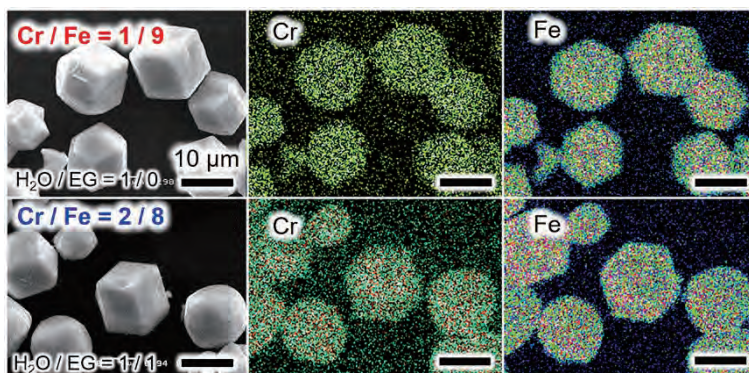


Fig. 2 異なる Cr/Fe 比で作製したハイドロガーネット多面体粒子の電子顕微鏡像および元素マッピング結果

Cr を含まない出発組成においては、水熱反応により、各面が菱形で構成された 12 面体形状をした  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガー



ネットが得られる。一方、Crを含む場合、Cr/Fe = 1/9 で水熱合成した試料では12面体の粒子形態が維持されたが、Cr/Fe比がそれ以上増加すると多面体から球状へと形態が変化した。そこで、EGを添加することにより多面体状粒子の作製を試みたところ、EG添加量を最適化することで、Cr/Fe = 2/8の出発組成からも多面体粒子を得ることに成功した。それぞれの hidrologer-netto 粒子について、SEM-EDX マッピングによる解析を行った結果(Fig. 2)、Cr/Fe = 1/9 および Cr/Fe = 2/8 の出発組成で作製した試料では、単一粒子内にCrとFeが均一に分布していることが確認された。したがって、これらの粒子は、 $\text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$  および  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  の固溶体 ( $\text{Sr}_3(\text{Fe,Cr})_2(\text{OH})_{12}$ ) であることが分かり、組成比も概ね出発組成と一致していた。

## 2. 2 多孔質ペロブスカイト多面体への変換

各 hidrologer-netto 多面体粒子を、空气中 600 °C で焼成することで焼成試料を得た。X線回折測定による結晶構造解析の結果、ペロブスカイトと  $\text{SrCO}_3$  との混合物へ熱分解誘起結晶相転移したことが確認された。

これらの焼成試料について、硝酸/メタノール溶液による洗浄を行い、副相の選択除去を試みた。2種類の焼成試料について、X線回折結果から共に  $\text{SrCO}_3$  のみを選択的に除去できたことが分かった。さらに、選択抽出処理を行った焼成試料の電子顕微鏡像(Fig. 3)から、粒子表面に細孔が生成している様子が確認でき、窒素吸着測定の結果、50 nm前後のメソ孔の存在が確認された。以上から、多孔質  $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子の作製に成功したことが確認された。

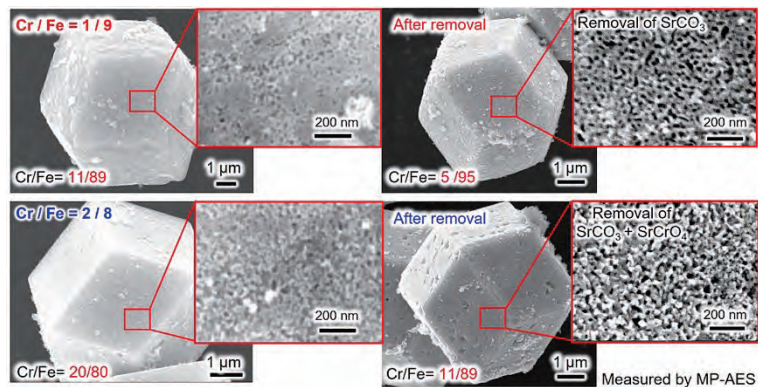


Fig. 3 600 °C で焼成した粒子の  $\text{SrCO}_3$  選択抽出による多孔質化

## 2. 3 多孔質 $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイト多面体粒子の酸素発生挙動

異なる Cr/Fe 比の多孔質  $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子について、熱重量分析および発生ガス質量分析により窒素気流中における酸素発生挙動を調査した。その結果、Crが含有していない  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  粒子では、320 °C 程度から酸素が放出されるのに対し、Crが導入された試料では、酸素の放出がより高温から開始されることが見て取れる。それに伴い、窒素気流中における加熱の際の重量減少量も減少することが分かる。以上の結果から、Crを添加することで、ペロブスカイト相が安定化し、酸素の放出が抑制されることが確認された。

## 3. 参考文献

- (1) G. Hasegawa *et al.*, Topotactic synthesis of mesoporous  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  mesocrystalline microcubes toward catalytic ammonia synthesis, *Chem. Mater.*, **30**, 4498 (2018).
- (2) J. Mizusaki *et al.*, Nonstoichiometry and phase relationship of the  $\text{SrFeO}_{2.5}$ - $\text{SrFeO}_3$  system at high temperature, *J. Solid State Chem.*, **99**, 166 (1992).

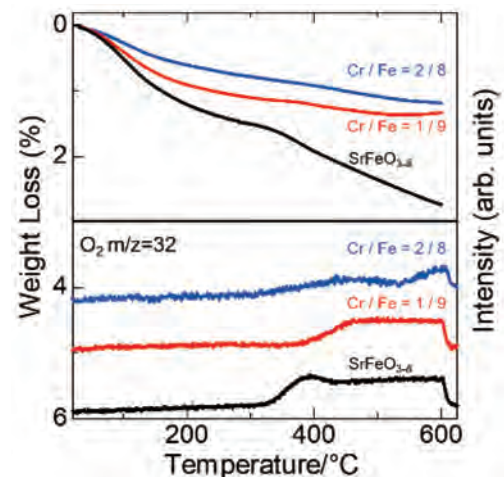


Fig. 4 多孔質  $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子の窒素気流中における熱重量変化と酸素発生挙動



分野：環境・エネルギー材料分野

## スピントリコニクス現象による高効率熱電変換素子の創成

名古屋大学 未来材料・システム研究所 ○水口将輝

Development of high-efficiency thermoelectric conversion devices based on spin caloritronics  
by ○Masaki MIZUGUCHI

## 1. 研究目的

地球温暖化に代表される環境面における大規模な変動や、世界人口の爆発的な増加は、今般のエネルギー消費を飛躍的に増大させる一因となっている。そのため、クリーンで経済的なエネルギーシステムの構築が喫緊の課題とされており、特に、エネルギーの変換効率や輸送現象において高い性能を持ったエネルギー材料創成のブレークスルーが必要不可欠である。このような背景の下、ナノ構造を巧みに利用した材料を積極的にエネルギー変換に活用する施策が注目されている。

本研究では、ナノ構造と全く新しいエネルギー変換手法の2つの基軸を組み合わせることにより、革新的に高効率なエネルギー変換材料の創成を目指す。ナノ構造として、高度な設計・制御の方法論に基づいた、ナノスケールのドット、ワイヤ、空隙などを有機的に組み合わせた各種構造を作製し、熱・スピン・電界といったパラメータ間の交差相関現象を背景としたエネルギー変換材料を創成する。研究遂行の際には、詳細な構造評価と解析的な理論の構築を進め、試料作製の指針として知見のフィードバックを図る。本研究課題の目標を達成することにより、既存のエネルギー材料の置き換えをねらうと同時に、エネルギー変換現象・技術に係る総合的な学理の構築と課題の解決手段の獲得もねらう。

## 2. 研究成果

## 2.1 グラニューラー構造における異常ネルンスト効果

エネルギーの効率的な運用方法である環境発電への新たなアプローチとして、異常ネルンスト効果が注目されている。異常ネルンスト効果とは、強磁性体内で温度差が生じるとその磁化と温度勾配の外積方向に電場が生じる現象である。一般的な強磁性体における異常ネルンスト効果の熱電変換効率は  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{V/K}$  程度であるが、環境発電素子として用いるには  $10 \sim 20 \mu\text{V/K}$  ほどの大きさが求められるため、その変換効率の増大が課題となっている。現在、Co-MgO グラニューラー薄膜などにおいて、強磁性体単体の薄膜と比べて変換効率が向上した例が報告されている。そこで本研究では Co 母相に Ge をナノスケールで分散させ、Ge の分散が異常ネルンスト効果に与える影響を調べた。またナノ構造の画像の特徴量と物性の相関を主成分分析によって調べ、機械学習からの特性向上を狙うアプローチについても考察した。

Co を DC スパッタ、Ge を RF スパッタより、それぞれ同時に MgO 基板に 323 K でスパッタすることで  $\text{Co}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜を作製した。異常ネルンスト効果などの熱電特性の評価には物理特性測定装置 (PPMS) を、磁化測定には VSM を、構造と組成比の評価には SEM-EDX を用いた。また異常ネルンスト効果の大きさは室温における横ゼーベック係数 ( $S_{xy}$ ) で評価した。SEM 画像から Ge クラスターの粒径や面積率、分散度合の数値データを抽出し、物性との相関を主成分分析より調べた。

SEM-EDX の測定の結果、スパッタによって作製した試料の組成はそれぞれ  $x = 0, 0.01, 0.04, 0.11, 0.24, 0.35$  であった。また VSM の測定結果から Ge の添加量が増えるにつれて磁化は減少することが分かった。一方で図 1 に示すように、異常ネルンスト効果の大きさを示す  $S_{xy}$  は Ge を添加するにつれて増加し、 $x = 0.24$  で極大を持つことが分かった。 $0 \leq x \leq 0.24$  の領域では磁化の減少に対して横ゼーベック係数が増加しており、一般的な強磁性体におけるスケールリング則に従っていないと言える。ゼーベック係数は、Co に Ge を添加すると、その符号が反転し、絶対値は異常ネルンスト効果の時と同様に  $x = 0.24$  で極大となった。異常ホール効果によって生じる電

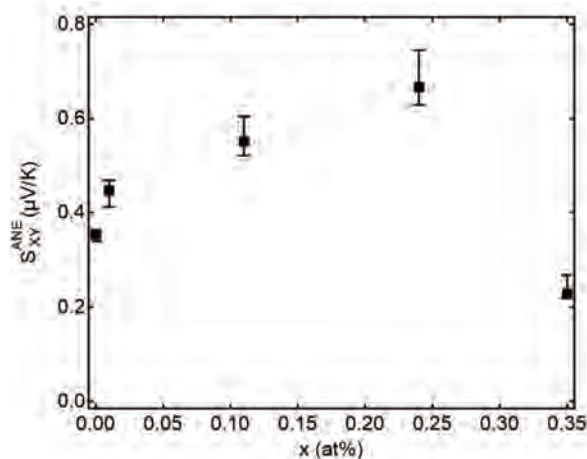


Fig. 1  $\text{Co}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜における横ゼーベック係数 ( $S_{xy}$ ) の Ge 組成依存性。

圧は、Ge を 1 % 添加すると急激に増加し、その後 Ge の添加量が増えるにつれて減少していった。また、測定された電圧は異常ネルンスト効果測定時と符号が逆となった。従って Ge の添加による横方向の電圧増加にはゼーベック効果と異常ホール効果の寄与が存在すると言えるが、異常ネルンスト電圧は  $x = 0.24$  で最大となっていることから、さらなる変換効率増大のメカニズムがあると考えられる。SEM 画像の取得と物性値の主成分分析を行った結果、Ge クラスターの粒径と横ゼーベック係数に強い正の相関が見られた。一方で粒子数については、Ge の組成によらず一定であった。従って Co と Ge の界面の増加が横ゼーベック係数増大に寄与していることが考えられる。この結果は、熱電変換効率が大きく増加するグラニューラー構造のようなナノ構造を用いて熱電変換素子の設計を行うことにより、熱電変換効率を高められる可能性を示している。

## 2. 2 多層薄膜構造における異常ネルンスト効果

異常ネルンスト効果は、温度勾配の外積方向に電圧が得られることから、熱電発電素子として広範に利用されているゼーベック素子よりも素子設計の自由度が高く、より高性能な熱電発電素子の設計が期待される。一方、多層構造やナノ構造を用いることにより、ANE が増加することが報告されている。そこで、層間交換結合を有する強磁性金属/非磁性金属/強磁性金属の 3 層構造試料における異常ネルンスト効果と層間交換結合の関係を調べた。

強磁性層として Fe 及び Co、非磁性層として Au を用いた。MgO(001)基板上にマグネトロンスパッタ法を用いて Fe、Au、Co の順に三層膜を成膜した。Fe 層及び Co 層の膜厚は 10 nm に固定し、Au 層の膜厚は 0.5 nm ~ 5.0 nm の間で、0.5 nm 毎に変化させた。異常ネルンスト効果などの熱電特性の評価には PPMS を用いた。試料の面内方向に熱勾配、面直方向に  $-50,000$  Oe ~  $50,000$  Oe の外部磁場を印加して、ANE を室温で測定した。

1 mA の直流電流を流すことにより磁気抵抗効果 (MR) 及び異常ホール効果を測定した。

各試料における異常ネルンスト効果及びゼーベック効果の測定結果から見積もった  $S_{xy}$  及び縦ゼーベック係数 ( $S_{xx}$ ) の Au 膜厚 ( $t_{Au}$ ) 依存性を図 2 に示す。 $S_{xy}$  及び  $S_{xx}$  は Au 膜厚に依存して大きく変化することが分かった。また、いずれも膜厚に対して振動する振る舞いが見られ、その振動周期は約 1.5 nm となった。この周期は、MR 曲線のバイアス磁場の振動周期と対応することが明らかになった。一方、異常ホール効果にはこのような振動現象は見られなかったことから、層間交換結合の強さが Au 層の膜厚により周期的に変化し、ゼーベック効果の大きさもそれに伴い変化することに起因して異常ネルンスト効果が振動したことが示唆される。この結果は、層間交換結合を変化させることにより、熱磁気効果を制御可能であることを示している。

## 3. 参考文献

- (1) M. Mizuguchi and S. Nakatsuji, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **20**, 262 (2019).
- (2) H. Sharma, Z. Wen, K. Takanashi, and M. Mizuguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SBBI03 (2019).
- (3) P. Sheng, T. Fujita, and M. Mizuguchi, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 142403 (2020).
- (4) R. Kitaura, T. Ishibe, H. Sharma, M. Mizuguchi, and Y. Nakamura *Appl. Phys. Express* **14**, 075002 (2021).
- (5) 水口将輝, *応用物理* **90**, 78 (2021).
- (6) K. Ito, J. Wang, Y. Shimada, H. Sharma, M. Mizuguchi, and K. Takanashi, *J. Appl. Phys.* **132**, 133904 (2022).

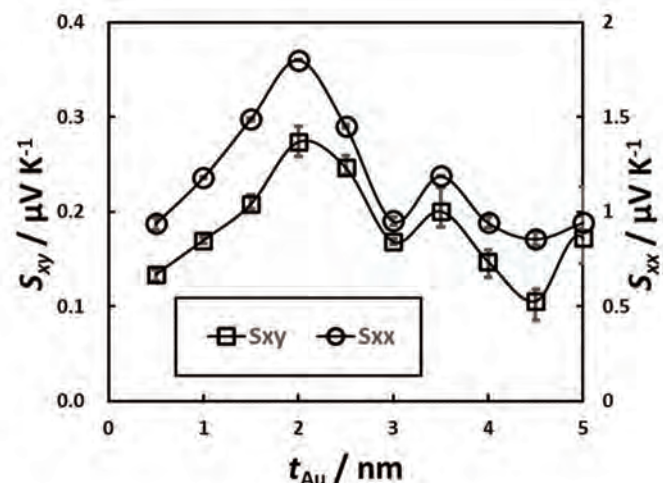


Fig. 2 Fe /Au/Co 三層膜における横ゼーベック係数 ( $S_{xy}$ ) および縦ゼーベック係数 ( $S_{xx}$ ) の Au 膜厚依存性。

分野：環境・エネルギー材料分野

## 排ガスパーティキュラーフィルター触媒開発のための 部品形状を考慮した性能変換モデル

名古屋大学未来材料・システム研究所 中村真季<sup>1)</sup> 岡井健吾<sup>2)</sup> 横田幸治 ○小澤正邦  
<sup>1)</sup>名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻、<sup>2)</sup>同マテリアルデザイン工学専攻

Performace-converter model of catalytic materials for an exhaust particulate filter  
 by ○Maki NAKAMURA, Kengo OKAI, Kouji YOKOTO and Masakuni OZAWA

### 1. 研究目的

化石燃料の燃焼後の排ガスには粒子状物質(particulate matter: PM)が含まれており、燃料や燃焼条件によりさまざまな炭素質 PM が生成する。PM は環境汚染、人体の健康に被害を与えるため排出量の低減が必要で、厳しい環境規制が課されている。とくに自動車や発電に多用されるディーゼルエンジンからの排ガス中 PM の除去と浄化のための微粒子フィルター(diesel particulate filter: DPF)が広く使用される。ハニカム構造の孔の出入り口が交互に目封じされ、流入口に流入した排ガスが DPF の壁面を通過し流出口に排出される際に PM が捕集される(捕集過程)。PM が堆積すると、フィルターを加熱して PM を燃焼させ定期的に PM を除去する(再生過程)。再生過程では燃料を付加的に用いる操作となり、触媒による低温化が望まれている。現状技術では主として CeO<sub>2</sub>系微粒子を用いるがさらに高活性な触媒が探索されている。

排ガス処理コンバーター内でこらら触媒材は厚膜コート形状で利用される。これまで DPF 再生試験ではこのような触媒付き部品の試作と試験が行われてきた。しかし、探索されるべき触媒組成は幾多もある上、コート技術も必要であり、さらに提案された触媒組成から実用的な触媒化 DPF の開発のための制作技術を含めて材料的要因からくる作業要因が多く、新規開発に負担となっている。そこで、本研究では、この段階の課題解決を目指して、粉末触媒材からコート層触媒の性能変換モデルを作成した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 粉末とコート層の比較(実験)

水熱合成法により、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の作製を行い、PM モデル粉末と混合した試料について、5%O<sub>2</sub>/Ar を 30ml/min で流し室温から 800°Cまで 10°C/min で昇温する熱重量測定(TG)により、PM 酸化速度の評価を行った。フィルター試料として、ディップコート法によりコーディエライトの基板の上に CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を付着させ、CeO<sub>2</sub>/コーディエライト基板試料(DPF 部品のモデル)の作製を行い、基板試料上に PM を付着させ、熱重量測定(TG)により PM 酸化速度の評価を行った。反応は、炭素 C の酸素 O<sub>2</sub> による酸化反応で CO<sub>2</sub> が 1 段で生成し、その反応を接触した触媒が促進する、すなわち反応次数が酸素分圧の 1 次に従うとした。異なる昇温速度で実験を繰り返し行い、その違いから、酸化反応において速度定数 k を決める活性化エネルギー E (kJ・mol<sup>-1</sup>)と頻度因子 A を計測した。これらにより、実験的な見かけ性能変換に関するデータを得た。CeO<sub>2</sub> と PM の接触状態の違いに着目し、CeO<sub>2</sub> 触媒を粉末で用いた実験と DPF に担持し実験で PM 酸化反応速度式の頻度因子がどのように変化するか調べた。このため、SEM 観察から、PM の接触形態に関する情報を得た。

さらに、DPF の代表的組成であるコーディエライトについても同様の実験を行い、CeO<sub>2</sub> だけが露出した CeO<sub>2</sub> 基板、触媒が一部露出した基板について、その PM 酸化反応の活性化エネルギーと頻度因子をモデル化した。以上から、粉末のデータを DPF (基板形状)での触媒特性に換算する式の妥当性を検討するとともに CeO<sub>2</sub> 触媒を全面及び部分コートした DPF (基板)の PM 浄化性能の予測数値計算の妥当性検討のための実験データを得た。

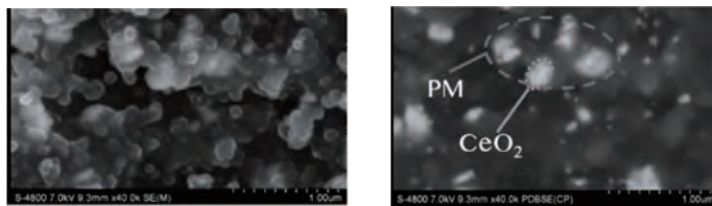


Fig.1 The secondary electron (SEM: left) and back scattering electron (BSE: right) images of CeO<sub>2</sub> powder-PM mixture sample for a catalytic test.



## 2. 2 触媒性能の換算（計算と実験の比較）

モデル化の手順は以下のようなものである。CeO<sub>2</sub>とPMの粉末混合試料はPM粒子の周りをCeO<sub>2</sub>粒子が囲っている状態となっており、CeO<sub>2</sub>とPMの接触面積が大きくなるような接触をしている。一方でDPFの内部では、平面状にコートされたCeO<sub>2</sub>とPMが接触するため、粉末試料と比べるとCeO<sub>2</sub>とPMの接触面積は小さくなる（Fig.2）。反応温度の変化は接触面積の違いによりPM酸化反応速度定数の頻度因子が変化したためと考えられる。触媒との接触を幾何学的に考え、粉末試料を用いた実験とDPF内部のCeO<sub>2</sub>とPMの接触面積の違いを数値モデル化できるように、DPF内部での反応の頻度因子を得る換算式を作成した。PMとCeO<sub>2</sub>触媒の接触状態は、SEM観察によりCeO<sub>2</sub>とPMの分布を調べ、その時の粉末試料とDPF内部の接触状態の模式図をFig.2のように考えた。粉末試料とDPF内コート層による反応の頻度因子を換算することが可能となり、下の関係が導かれる。

$$A_{\text{DPF}} = S_{\text{DPF}}/S_{\text{powder}} \times A_{\text{powder}} \quad (1)$$

ここで、粉末試料の比接触面積 [m<sup>-1</sup>]を  $S_{\text{powder}}$ 、粉末試料の頻度因子[s<sup>-1</sup>]を  $A_{\text{powder}}$ 、DPF内部の比表面積[m<sup>-1</sup>]を  $S_{\text{DPF}}$ 、DPF内部の頻度因子[s<sup>-1</sup>]を  $A_{\text{DPF}}$  である。

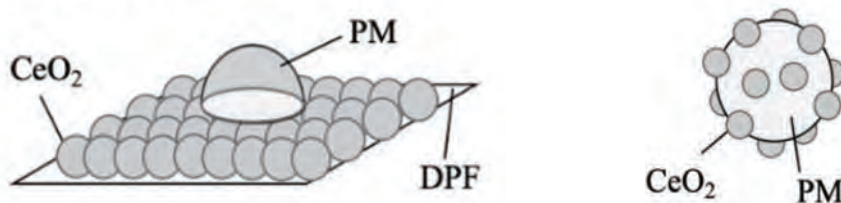


Fig.2 The model for calculating a frequency factor  $A$  of oxidation reaction in PM on a CeO<sub>2</sub>-catalyst/DPF (left) and a PM/CeO<sub>2</sub> powder mixture (right).

## 2. 2 仮想 DPF の性能予測

TG測定から得られた、混合粉末およびDPF内部のPM酸化反応の頻度因子、実測した粒径および全PM体積不変として計算した換算式を用いて、CeO<sub>2</sub>触媒をコートしたDPFの再生時PM浄化性能をモデル計算により評価した。触媒を100%コートしたDPFについて、排気温度とPM浄化率の関係をFig.3に示す。排気温度を450℃まで低温化させると、70%以上のPMを浄化させるためには時間を要するので、実質上、使用できないことがわかる。上記の計算と同様の条件を用い、排気温度のみ450℃から550℃、600℃と変化させ計算した。

排気温度の低温化とともにPM浄化率も低下するが、排気温度が600℃の時は30分で完全にPM所ができる。また、排気温度が550℃の時は70分で70%以上のPMが浄化されることがわかる。再生温度の低温化のために酸化反応の活性化エネルギーの小さい触媒組成を探索することになるが、その結果は本モデルによれば、最終的なDPF部品性能として評価される。

本研究で得られた粉末による活性評価換算モデルを用いれば、大量作製に困難さをともなう高性能の触媒が粉末で見出された場合でも、触媒コート付DPFを作製することなく、DPF利用想定時のPM浄化性能の目安をあらかじめ得ることができる利点がある。

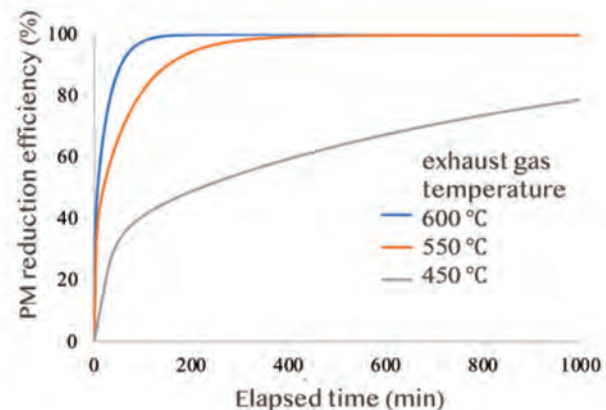


Fig.3 The relationship between PM removal efficiency and time on CeO<sub>2</sub>-coated cordierite DPF at different temperatures.

## 3. 参考文献

- (1) M.Nakamura, K.Yokota, M.Hattori and M.Ozawa, "Numerical calculation of PM trapping and oxidation of diesel particulate filter with catalyst.", SAE technical papers, 2020-01-2169, 2020
- (2) 中村真季, 岡井健吾, 横田幸治, 小澤正邦, 「パティキュラーフィルター用触媒のコンバータモデルの構築」, 自動車技術会論文集 Vol.54 (2023) 印刷中.

分野：環境・エネルギー材料分野

## 基板に分散した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の酸素放出能と電気伝導性

名古屋大学未来材料・システム研究所 ○小澤正邦, 服部将朋  
東京工業大学フロンティア材料研究所 真島 豊

The oxygen-release and electronic properties of dispersed CeO<sub>2</sub> nanoparticles on a substrate

by ○Masakuni OZAWA, Masatomo HATTORI, Yutaka MAJIMA

### 1 研究目的

二酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) は固体酸化物型燃料電池電極, 排ガス浄化触媒, 酸素センサー, 光触媒, 太陽電池などの幅広い環境関連デバイスの構成材料として注目を集めており, ナノ粒子状態を利用すると特性が向上することが期待されている. CeO<sub>2</sub> ナノ粒子は高い酸素貯蔵能 (OSC) を示し, 三元触媒のリーン領域での NO<sub>x</sub> 還元除去率およびリッチ領域での CO, HC の酸化除去率を向上する. この特性は, Ce(III)と Ce(IV)の酸化還元電位が 1.61 V と比較的小さく, 酸素種拡散が大きいために発現するとされる. CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を利用することで, 比表面積を増大させ, 表面の関与する機能の向上が見込まれている. 一方, 非化学量論性 CeO<sub>2-δ</sub> では, 結晶構造と電子状態の両面から複雑な物性を発現する. ナノ粒子では, 表面と格子の両者が特性に影響し, 近年, それらの特異な物性から新たな機能が提案されている.<sup>1)-3)</sup>

本研究では, CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を基板に分散固定する手法を用いて熱安定性を改善して,<sup>4)</sup> 利用温度でもその表面と格子両方の酸化還元性を利用できる材料の創製をこころみる. その特性としてレドックス触媒機能とセンサー特性に着目してその基礎特性を把握することを目的とする.

### 2 研究成果

#### 2.1 分散したナノ粒子 CeO<sub>2</sub>/基板系の作製

ナノ粒子 CeO<sub>2</sub> を水熱法により合成し, 溶媒に分散させた粒子が独立分散したコロイド溶液を作製した. この溶液を用いるディッピング法によりナノ粒子分散基板を作製した. CeO<sub>2</sub> ナノ結晶コロイド溶液中に一定操作で浸漬し, エタノール中で 10 分間超音波洗浄した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板を乾燥後, 乾燥, 大気中 400°C で 3 h 熱処理を施した. 比較試料として CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を大気中 400 °C で 3 h 熱処理後, 高温での測定のため 1000°C までの各焼成温度で大気中 3 h 熱処理した.

ディッピング条件を調整してナノ粒子付着量を制御したところ, 粒子が分散した状態から積層した膜までの作製が可能になった (Fig.1).

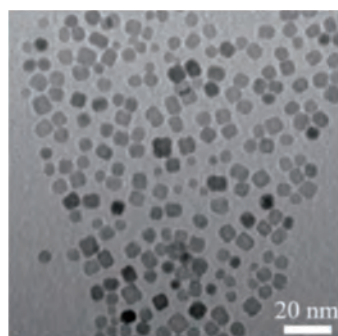


Fig.1 CeO<sub>2</sub> nanoparticles.

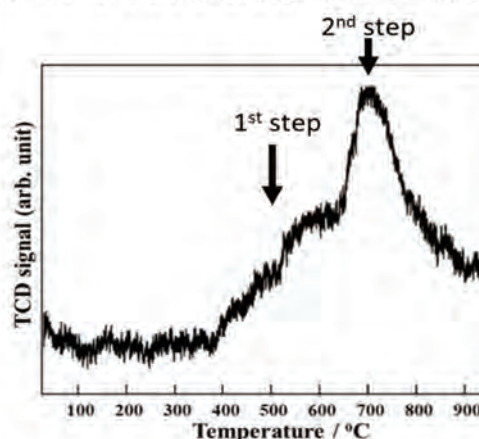
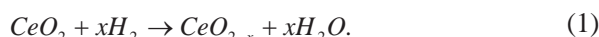


Fig.2 TPR (Temperature programmed reduction) profile of a dispersed CeO<sub>2</sub>/substrate heated at 1000°C. TCD signal means the decrease rate of H<sub>2</sub> concentration change (the evolution rate of lattice oxygen).

#### 2.2 水素による還元反応特性

Fig.2 に H<sub>2</sub>-TPR 結果を示す. TCD シグナルは H<sub>2</sub>/Ar ガス中の水素消費量 (速度) を表し, 使用した反応システムは気相酸素を含まないため, CeO<sub>2</sub> の還元を伴って供給される活性化酸素種による H<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>O への酸化反応 (式(1)) によるものである.



CeO<sub>2</sub> 上の水素消費はアドアトムなどの表面酸素種の放出による還元を伴ってはじめて低温で起き (第 1 ピーク), 主要な水素消費減少はより高温側 (第 2 ピーク) で CeO<sub>2</sub> の表面から格子内部の還元を伴って生じる



とされる。後者が格子酸素の放出による  $\text{CeO}_2$  の酸素貯蔵能である。 $\text{CeO}_2$ /基板系では、粗大  $\text{CeO}_2$  粉末 ( $1000^\circ\text{C}$  処理) よりも基材上に分散して比表面積が大きく、第1/第2ピーク面積 (表面対バルク) 比が大きくなった。酸素脱離律速を仮定した Polanyi-Wigner の式から測定データに対して計算した活性化エネルギーは、それぞれのピークに対応し、粒子 (凝集) の第1, 第2ステップに対して  $84 \pm 13 \text{ kJ/mol}$ ,  $122 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ , 基板上ナノ粒子の第1, 第2ステップに対して  $77 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ ,  $131 \pm 18 \text{ kJ/mol}$  であった。この2つステップは粒径によらずに  $\text{CeO}_2$  特有 (表面/内部) の反応であると考えられる。

### 2.3 酸素分圧による電気伝導性応答 (白金ナノギャップ上)

ナノギャップ電極を設置した基板上に  $\text{CeO}_2$  粒子を分散させ  $400^\circ\text{C}$  で処理した。SEM 観察によって、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子がナノギャップ間を一部跨ぐように配置され分散し、 $\text{CeO}_2$  は1~5個で粒径  $10\sim 50\text{nm}$  粒子で電極と接合していることを確認できた。Fig.3と Fig.4に、 $300^\circ\text{C}$  で電極間に約  $30\text{nm}$  の1個の粒子のある試料を用いて電極間に一定電圧 ( $3.0\text{V}$ ) を与え、酸素分圧を変化させた際の電流値変化を測定した。まず Ar ガスパージ後に酸素 ( $5.0\text{Pa}$ ) 導入時の応答特性を測定したところ、酸素導入により急激に電流が減少し、約  $500$  秒で最終値に達した。この状態から真空 ( $4.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ) に切替えると時間経過とともに電流が増加する現象が観察された。切替後約  $500$  秒で電流量増大ピークがありその後電流量は減少した (Fig.3: 1回目)。約  $600$  秒で再び酸素を導入すると電流量が低下し、再度真空に切替えると約  $500$  秒でピークとなりピークアウト後に再び時間経過に従って連続的に増加した (Fig.4: 2回目)。

$\text{CeO}_2$  の伝導キャリアは  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  混合状態に依存する電子状態変化に依存する。電流値上昇は酸素欠陥による準位生成のためと考えられるが  $\text{CeO}_2$  ではその表面構造の再構築にも特徴がある<sup>2)</sup>。これらの酸素下の現象や2つのタイプの電流量増加現象は、 $\text{CeO}_2$  への酸素の吸着脱離と生成した伝導パスの違いに依存すると考えられる。酸素導入は表面酸素欠陥を消失させ、一方、真空下での酸素除去は表面吸着層の脱離にともなう表面構造と  $\text{CeO}_2$  自身の非化学量論性を経時的にもたらし。最近、表面欠陥構造 ( $\text{CeO}_{2-x}/\text{CeO}_2$  コアシェル構造) がプロトン伝導を大きく促進するとする報告もある。<sup>3)</sup> 本実験では、 $300^\circ\text{C}$ 、真空処理での過渡的な現象としてこのような応用性の高い  $\text{CeO}_{2-x}/\text{CeO}_2$  の状態が実現していると考えられる。

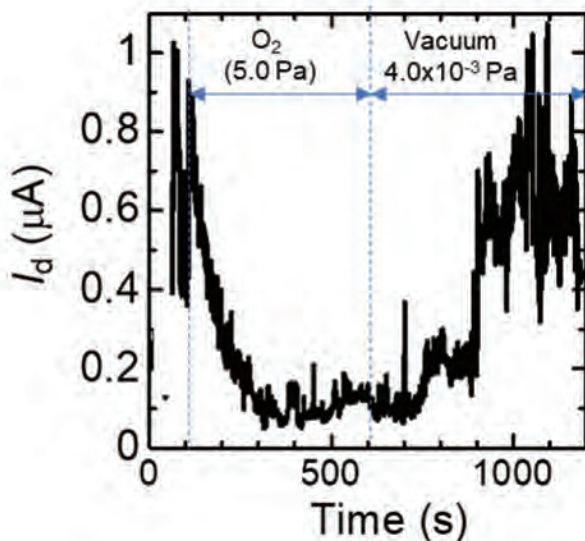


Fig.3 Current vs. time profile (the 1st measurement).

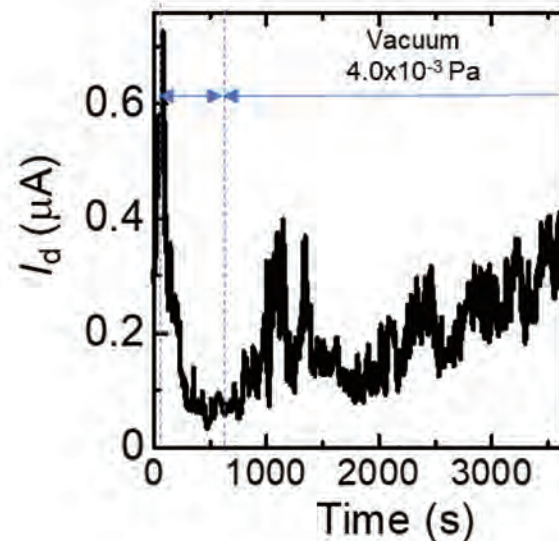


Fig.4 Current vs. time profile (the 2nd measurement).

本研究では、基板上への分散技術とナノ電極構造を  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子に適用したことにより、通常では保持できないような  $\text{CeO}_2$  表面構造をもつ特異なデバイス構造を作製できる可能性が示された。

### 3. 参考文献

- (1) S.S.Mofarah et al, Nature Comm. 10, 2594 (2019).
- (2) N.Nilius et al, ACS Nano 6(2), 1126–1133 (2012).
- (3) Y.Xing et al, ACS Energy Letters 4 (11), 2601–2607 (2019).
- (4) T.Hattori, M.Ozawa, Jpn. J. Appl. Phys. 56 01AE06, (2017).



分野：環境・エネルギー材料分野

Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>系金属ガラスから誘導した複合材の動的水素吸蔵放出名古屋大学未来材料・システム研究所 ○小澤正邦, 服部将朋  
東北大学金属材料研究所 加藤秀実Dynamic hydrogen absorption-release properties of composites  
prepared from Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub> amorphous alloy  
by ○Masakuni OZAWA, Masatomo HATTORI, Hidemi KATO

## 1. 研究目的

PdZr系金属ガラスを酸化するとZrO<sub>2</sub>母相にPdが析出し、サーメット組織を形成する。この現象を応用し、様々な組成の金属ガラスから熱処理により得られる酸化・結晶化を制御すれば他の複合化プロセスでは得られない新規な材料が作製できると考えられる。<sup>1)</sup> 微粒子金属分散組織は触媒材料の基本的な組み合わせであるので、精密な組織制御を行えば、新たな触媒材料や環境エネルギー用材料としての応用が期待できる。本研究では、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>組成を出発材料としてそれらから誘導された複合材料を作製した。主に水素吸収と放出特性を調べ、その挙動について検討を行う。このような現象を展開して、金属ガラスが熱処理により酸化・結晶化することにより材料表面に特異的な組織が形成される特徴を活かし複合組織を制御した環境エネルギー材料を作製することを最終の目的とする。

## 2. 研究成果

## 2.1 複合材料の組織形成

急冷メルトスピニング法によりPd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>金属ガラスを作製し、これらを空气中280°C~800°Cで熱処理することで酸化・結晶化させた。XRD測定により試料の結晶相の同定を行った。また、FE-SEMを用いて試料の形態及び組織の観察を行った。アモルファスZr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>は空气中での熱処理により酸化・結晶化し、主な結晶相がPdOとZrO<sub>2</sub>である複合材に変化した(Fig. 1)。その組織には、PdO粒子が分散し、ZrO<sub>2</sub>がその周囲を囲む状態であった。Pd粒径は熱処理温度に上昇にともなって増加した(Fig.2)。

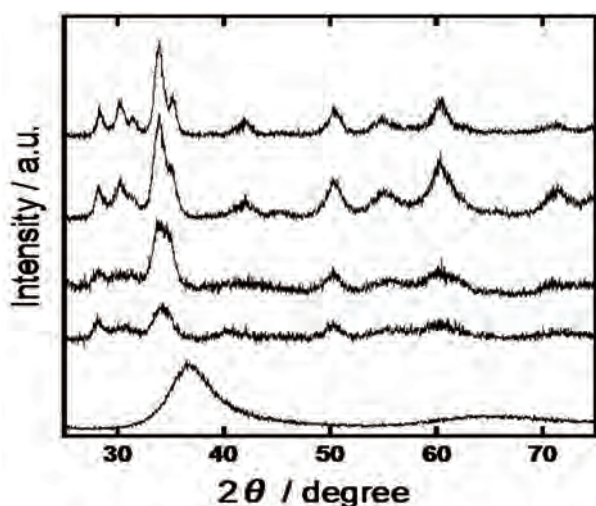


Fig.1 XRD patterns of Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>: the material of raw and heated at 280°C 24h, 400°C 3h, 600°C 3h, 800°C 3h in air (at bottom to top).

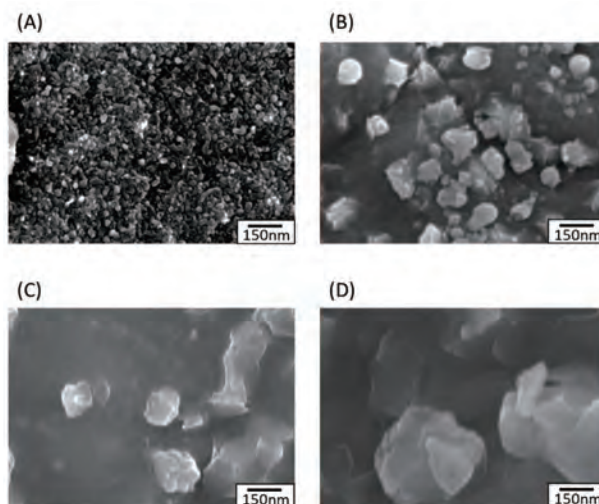


Fig.2 FE-SEM images of Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>: (A) 280°C 24h, (B) 400°C 3h, (C) 600°C 3h, (D) 800°C 3h.

## 2.2 水素吸蔵特性

PCT測定により水素吸蔵特性を評価した。原料の金属ガラスZr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>は水素吸蔵特性を示さなかった。熱処理により粒子が表面に析出した試料については水素吸蔵性を示した。PCT曲線からパラジウム1 mol当たりの水素溶解量が求められるが、Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>ではPd金属(Pdブラック粉末)よりも大きかった。また、通常

では低い水素圧力領域で、水素溶解量の増大が見られた。800°Cで熱処理を行った試料の場合でも、Zr65Pd35の400°Cで熱処理を行った試料と同様の水素吸蔵挙動を示した。PCT測定データの低圧域での共同は測定繰り返しにより多少変化した。測定前後のXRDで調べたところ、PCT測定後でははじめのPdO相はほとんどなくPd金属相となっていた。このことから導入H<sub>2</sub>による還元が起こっている可能性がある。

また、異なる温度で測定を行った (Fig.3)。この結果から、熱力学的なパラメーターを計算、検討中である。Pd単独材との比較を行う。

### 2.3 水素吸蔵放出の動的特性

水素の導入にともなう時間的な変化をTPDによる調べた。室温で5%H<sub>2</sub>/Arガスを導入し、試料前後の水素圧変化を経時的に測定した (Fig.4)。Arから水素ガス導入の濃度変化が徐々に起こる現象となるが、1回目測定では吸収がないが、Ar切り替え後の2回目導入では見かけの大きな水素吸収ピークがある (400sec付近以降: 検出器位置の関係で400secの時間差があるように観測されている) ことがわかる。この吸収は多段階で生じており、複合材のPdとPd周辺の組織に依存している可能性がある。最初の吸収は約30秒で完了していた。その後~400秒程度まで水素の吸収が続くが、この現象については現在未解明である。

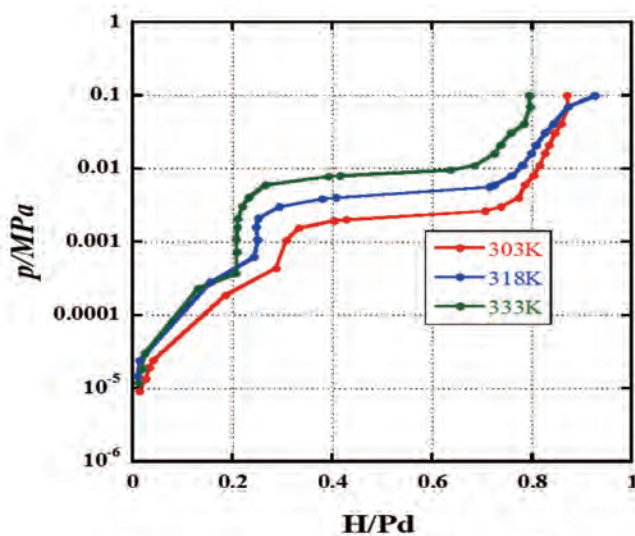


Fig.3 PCT curves of Zr65Pd35 samples after heat treatment at 800°C, 3h, air.

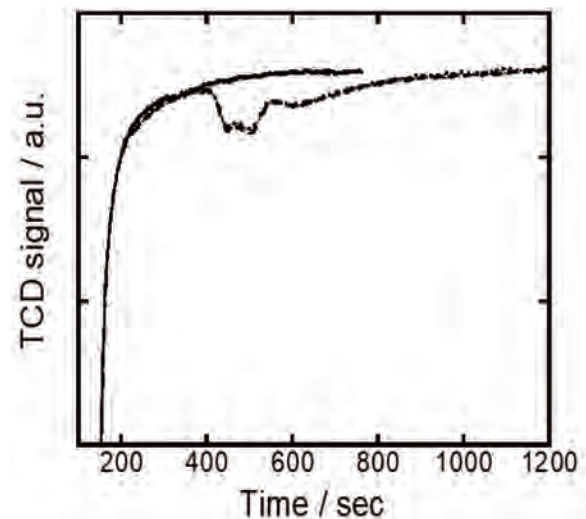


Fig.4 H<sub>2</sub> pressure curves of an initial (upper) and second (lower) H<sub>2</sub> flow at 25°C onto Zr65Pd35 samples (after heat treatment at 400°C).

このような金属ガラスから誘導した水素利用機能材は、敏速な水素・吸蔵放出材、微量水素の吸蔵・運搬、活性反応ガスの供給材としてエネルギー分野で利用できる可能性があると考えている。

### 3. 参考文献

- (1) Masakuni Ozawa, Atsuhiko Masuda, Maki Nakamura, Masatomo Hattori, Hidemi Kato, "Soot-combustion catalyst of Pd/ZrO<sub>2</sub> composites prepared from Zr65Pd35 amorphous alloy by oxidation treatment", Jpn.J.Appl.Phys. 59 SAAC06 (2020).

分野：環境・エネルギー材料分野

## 電析 Au-Ag 膜のデアロイによるナノポーラス構造解析とナノ構造体

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構      ○齋藤 美紀子  
 大阪大学接合科学研究所                      西川 宏

Analysis of the Nano-porous Structure for Au-Ag Electrodeposited Films by Dealloying and Nanostructure  
 by ○Mikio SAITO, Hiroshi NISHIKAWA

### 1. 研究目的

金属ナノ粒子は低融点そして高い反応活性をもつことからさまざまな分野での応用が期待されている。一方、ナノポーラス材料においてもナノ粒子同様な高い反応活性やナノポア部を利用したセンシングの応用が期待される。またナノポーラス材料は低温での焼結が進行すると報告されており<sup>(1, 2)</sup>、接合技術への新たな応用化も期待される。電析法による膜形成は組成制御が容易であることまた室温での膜形成が可能であることから様々な基材への膜形成を可能とする。本研究では電析膜とデアロイによるナノポーラス構造の形成検討を進めている<sup>(3-5)</sup>。今回はデアロイや熱処理の各プロセスが膜に及ぼす影響について解析するとともに素子化検討も試みた。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 実験方法

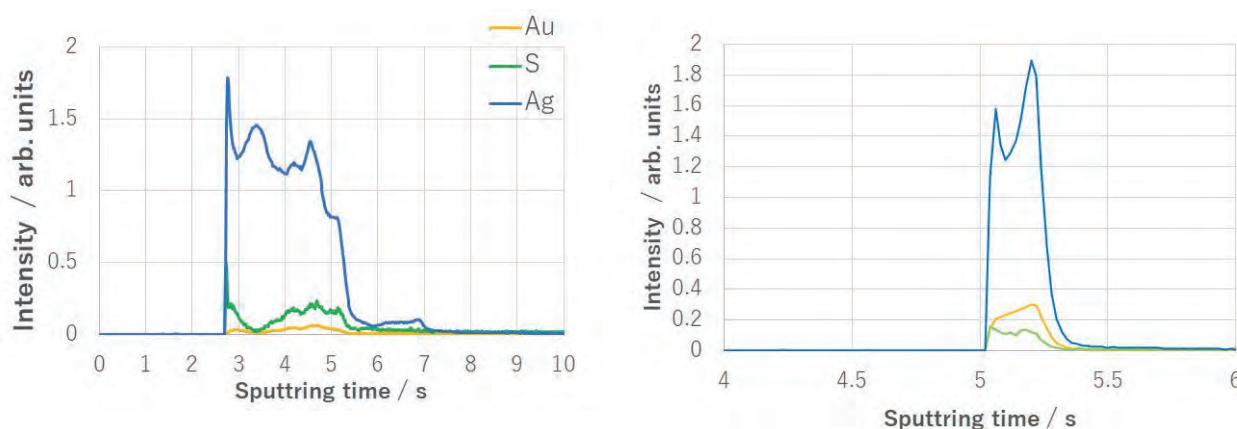
Si 基板上にスパッタリング法により 100 nm 厚の Pt 膜形成した基板を用いて Au-Ag 電析膜を形成した。Au-Ag の膜形成及び解析は電気化学測定装置 (HZ7000、北斗電工株) を用いて行った。Table 1 に溶液構成<sup>(6)</sup>を示す。膜形成は -700 mV vs. Ag/AgCl の定電位電析で行った。作製した膜の構造はグロー放電発光表面分析 (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy; GD-OES) を用いて解析した。電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、S-4800) を用いて試料の観察を行った。

Table 1 電析浴組成

| Chemicals   | Concentration |
|---|---------------|
| H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 1 mM          |
| AgNO <sub>3</sub>                                   | 2 mM          |
| Thiourea  | 0.2 M         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 0.01 M        |

#### 2. 2 Au-Ag 電析膜の組成分析と形態

Fig. 1 に Au-Ag 電析膜の GD-OES を用いた組成分析結果を示す。(a) は電析後で (b) はデアロイ後である。横軸がスパッタリング時間、縦軸が任意の発光強度を示す。各元素において感度曲線が異なるので、それぞれの元素を比較することはできない。この結果からデアロイ後では膜のスパッタリング時間が短くなっており、金属種の再配列による膜の緻密化や膜が薄くなっていると想定された。また Au は膜内部に押し込まれるように濃度が高くなっていた。

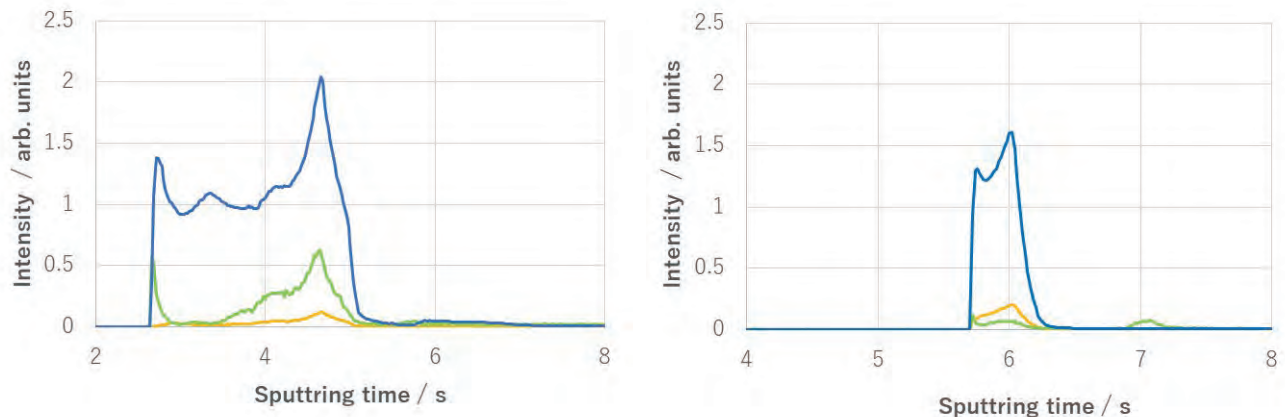


(a) 膜形成後

(b) デアロイ後

Fig. 1 Au-Ag 電析膜の GD-OES による組成分析結果 (生データ)





(a) 膜形成後

(b) デアロイ後

Fig. 2 100°Cの熱処理後のAu-Ag電析膜のGD-OESによる組成分析結果(生データ)

Fig. 2には100°Cの熱処理後のAu-Ag電析膜の分析結果を示す。熱処理前(Fig. 1(a))と同様にデアロイ後は膜が薄くなっていた。またS成分が表面ではなく膜中に押し込まれるようになっていた。S成分は添加剤として用いているチオ尿素の成分の一つである。

### 2.3 Au-Ag電析膜のナノ構造化

電子線描画装置を用いて100 nmのドットパターンを作製し、そのホール内にAu-Ag電析膜を形成した。Fig. 3にFE-SEM像を示す。ドット内に制御性良くAu-Ag電析膜が形成された。今後の素子としての応用が期待される。

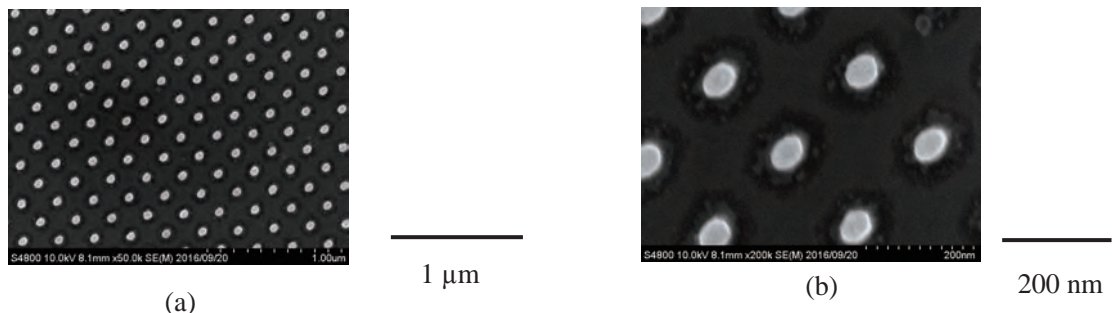


Fig. 3 ナノ構造Au-Ag電析膜のFE-SEM像

### 3. 参考文献

- (1) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karner, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature.*, **1410**, 450 (2001).
- (2) T. Kaneda, J. Mizuno, A. Okada, K. Matsunaga, S. Shoji, M. Saito, H. Nishikawa, *2015 International Conference on Electronic Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC)*, 473 (2015).
- (3) M. Saito, K. Matsunaga, J. Mizuno, H. Nishikawa, "Properties of Nanoporous Structures Obtained by Electrodeposition and Dealloying for Low-Temperature Bonding", 5th Electronics System-Integration Technology Conference, ESTC 2014 Category number CFP14TEM-ART; Code 109411. Article number 6962819.
- (4) K. Matsunaga, Min-Su Kim, H. Nishikawa, M. Saito, J. Mizuno, "Relationship between bonding conditions and shear strength on joints using Au nanoporous sheet", 5th Electronics System-Integration Technology Conference,
- (5) M. Saito, J. Mizuno, S. Koga, H. Nishikawa, "Control for Au-Ag Nanoporous Structure by Electrodeposition and Dealloying", 2018 7th Electronic System-Integration Technology Conference, ESTC 2018 Article number 8546350.
- (6) Y-Y. Tang, C-L. Kao. And P-Y. Chen, "Electrochemical detection of hydrazine using a highly sensitive nanoporous gold electrode", *Analytical Chimica Acta*, **711**, 32-39 (2012).
- (7) R. Geetha Kumari, V. Ramakrishnan, M. Lydia Carolin, J. Kumar, A. sarua, M. Kuball, *Spectrochimica Acta Part A* **73** 263-267 (2009).

分野：環境・エネルギー材料分野

# Development of Silicon and Germanium Tin Based Micro Cavity-free Thermoelectric Power Generators Compatible with CMOS Technology

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○渡邊孝信  
早稲田大学理工学術院 Mahfuz Md Mehdee Hasan  
名古屋大学未来材料・システム研究所 名古屋大学高等研究院 黒澤昌志

by ○Takanobu WATANABE, Mahfuz Md Mehdee Hasan, and Masashi KUROSAWA

## 1. Research Object

A thermoelectric (TE) generator (TEG) is expected to play an important role in the operation of small-watt capable wireless power supply devices by converting waste heat energy into electrical energy. The power supplied by the TEG is high enough for powering the portable, wearable, or swarmed sensor nodes in internet of things (IoT) systems [1]. The efficiency of a given material to produce a thermoelectric power is governed by its figure of merit ( $ZT$ ), which is proportional to the Seebeck coefficient ( $S$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ), and absolute temperature ( $T$ ) but inversely proportional to thermal conductivity ( $\kappa$ ) [2]. The typical conversion efficiency of a TE material remains below 10%; therefore, research is ongoing to develop new TE materials for power generation by improving  $ZT$  [3]. Si and GeSn have drawn significant attention in recent years as prominent TE materials due to their low thermal conductivity and high power-factor [4].

In this work, with the identical patterning design, the TE performance of the cavity-free TEG using GeSn and Si wires was investigated. The obtained TE performance was conducted to compare GeSn wires with Si wires in the cavity-free planar structure, focusing on scalability.

## 2. Experimental Results

### 2.1. Prototype of planar thermoelectric device

Two distinguished TEGs with the same pattern were fabricated by the GeSn and Si wires on the Gallium arsenide (GaAs) and silicon-on-insulator (SOI) substrates, respectively. The thicknesses of the Si substrate, the buried oxide (BOX)  $\text{SiO}_2$  layer and the top SOI layers were  $750\ \mu\text{m}$ ,  $145\ \text{nm}$ , and  $55\ \text{nm}$ , respectively. The Antimony (Sb) doped GeSn (Sn: 2.5%) was grown on a semi-insulating  $650\ \mu\text{m}$  thickness of GaAs substrate by molecular beam epitaxy. The thickness of GeSn layer was  $250\ \text{nm}$ . The SOI and GeSn layers were turned into wires and pads by photolithography and reactive ion etching. The cross-sectional and microscopic views of the fabricated TEGs are shown in Fig. 1 and 2, respectively.

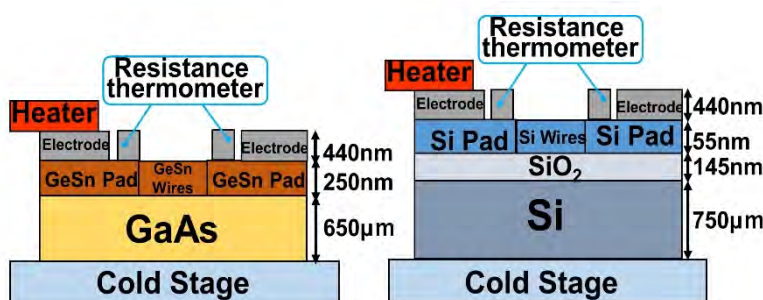


Fig.1. Cross-sectional view of the TEGs (a) GeSn, (b) Si

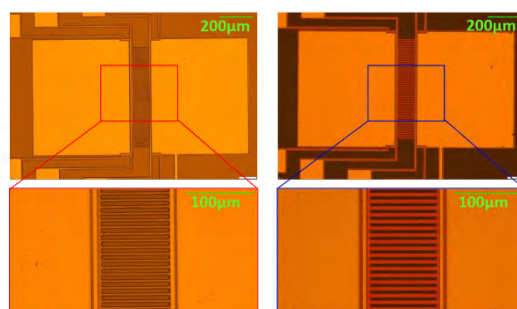


Fig. 2. Microscopic picture of the fabricated  $100\ \mu\text{m}$  length TE generators (a) GeSn, (b) Si

The active impurity concentration of Sb for GeSn is  $5 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  and that of Phosphorus for Si is  $1.1 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ . The wire lengths ( $L_{\text{wire}}$ ) are varied as  $3000$ ,  $1000$ ,  $500$ ,  $100$ , and  $5\ \mu\text{m}$ . Metal films (Ti:  $10\ \text{nm}$ , TiN:  $30\ \text{nm}$ , Al:  $400\ \text{nm}$ ) were deposited by sputtering to form electrodes and resistance thermometers at both ends of the wires. The temperature differences between both ends of the wires ( $\Delta T_{\text{wire}}$ ) were measured by the resistance thermometers. The heater was attached to the hot side electrode of the TEG. The temperature of the stage was kept constant at  $20^\circ\text{C}$ , and the heater was set at  $25^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Evaluation of thermoelectric performance

The effective Seebeck coefficient ( $S$ ), which is defined as the open-circuit output voltage ( $V_{oc}$ ) divided by the  $\Delta T_{wire}$ , of the GeSn and Si-TEG were evaluated as approximately -277 and -100  $\mu\text{V}/\text{K}$  respectively, by using the resistance thermometers (Fig. 3). The low thermal conductivity of the GeSn-TEG increases  $\Delta T_{wire}$  compared to the Si-TEG which produces high  $V_{oc}$  of the GeSn-TEG. Therefore, the  $S$  of the GeSn-TEG is higher than the Si-TEG.

The electrical resistances both in GeSn and Si-TEGs ( $R_{TEG}$ ) increased linearly with the increase of the  $L_{wire}$  (Fig. 4). The electrical resistivity ( $\rho$ ) of the GeSn and Si-TEGs were estimated as 2493 and 694  $\mu\Omega\text{-cm}$  with the slope of the  $R_{TEG}$  and the  $L_{wire}$ . The resistances of Si-TEG are higher than that of the GeSn-TEG, because the thickness of GeSn wire is 4.5 times thicker than Si wire. The power factor ( $S^2/\rho$ ) of GeSn-TEG is 2.5 times larger than Si-TEG. Higher Seebeck coefficient causes higher power-factor of GeSn-TEG than the Si-TEG.

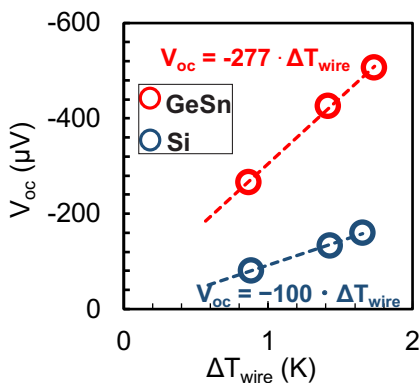


Fig. 3. Seebeck coefficient of 3000  $\mu\text{m}$  device of GeSn and Si

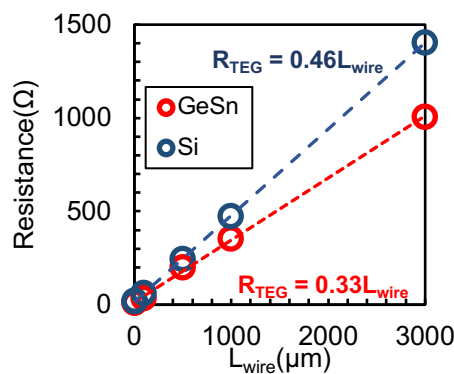


Fig. 4. Resistances of GeSn and Si devices

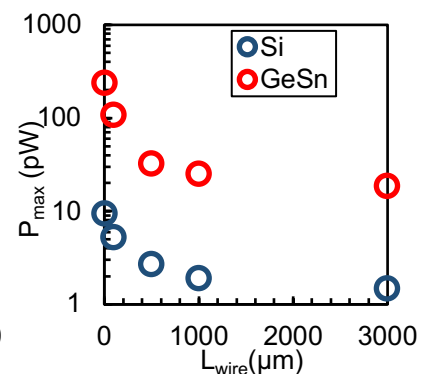


Fig. 5.  $P_{max}$  dependences on the lengths

The maximum power ( $P_{max}$ ) was calculated as  $V_{oc}^2/(4 \cdot R_{TEG})$ . The  $P_{max}$  was increased by shortening the  $L_{wire}$  (Fig. 5). The  $V_{oc}$  increases with the increase of wire lengths, however, with the shortening of the length of GeSn and Si wires, the  $R_{TEG}$  became smaller. Therefore, the  $P_{max}$  became larger with the shorter wires.

The maximum TE power of the GeSn-TEG shows higher values than the Si-TEG. Since the  $V_{oc}$  of the GeSn-TEG is much higher than the Si-TEG and the resistances of the GeSn-TEG are lower than the Si-TEG. Therefore, the GeSn-TEG shows greater TE power than the Si-TEG.

To obtain a large power from a large-scale integrated TEG, realizing high power density is important. The TE power density was calculated by dividing the  $P_{max}$  by the total footprint of the GeSn and Si wire bundle excluding the pad areas. TEG with shorter wires demonstrated a greater power density (Fig. 6) both in GeSn and Si-TEGs.

The maximum TE power density of the GeSn-TEG is approximately 28 times larger than the Si-TEG for the length of 5  $\mu\text{m}$ . Considering that the thickness of GeSn wire is 4.5 times thicker than the Si wire, we can conclude that the TE power of GeSn-TEG is intrinsically higher than that of the Si-TEG by about 6 times [5].

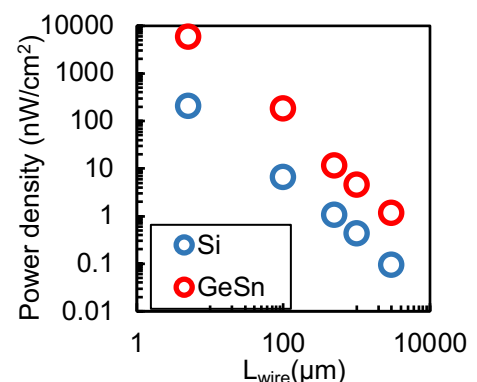


Fig. 6. Areal power density of the fabricated devices at various lengths

## 3. References

- (1) S. H. Choday, M. S. Lundstrom, and K. Roy, IEEE Trans. Comp. Pack. Manu. Tech. **3**, 2059 (2013).
- (2) G. Snyder, E. Toberer, Nature Mater. **7**, 105 (2008).
- (3) S. J. Nolas, J. Poon, MRS Bull. **31**, 199 (2006).
- (4) Masashi Kurosawa et al, 2018 ECS Trans. **86** 321.
- (5) Mahfuz et al, JJAP 2022, in press.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 抗菌・ウイルス不活化作用を有する銅の高速コーティングと機能性表面の創成

大阪大学接合科学研究所 ○塚本雅裕、佐藤雄二  
 東京医科歯科大学 塙 隆夫、陳 鵬  
 東京工業大学 松下伸広

by ○Masahiro Tsukamoto, Yuji Sato, Takao Hanawa, Peng Chen, Nobuhiro Matsushita

### 1. 背景

純銅は、超抗菌・抗ウイルス作用などの優れた特性を有する。そのため、手すりやドアノブなどの不特定多数の人が触れる部分に純銅をコーティングすることで細菌やウイルスに強い社会の実現が期待されている。3Dコーティング技術の一つであるパウダー型レーザー金属堆積(LMD)法は、加工点に金属粉末を供給しながらレーザーを照射することによって、粉末を熔融・凝固させて皮膜を形成し3Dコーティングを行う手法である。しかし、従来のLMD法では基板表面に大きく深い熔融池を形成するため、熱影響が大きくなり歪みが生じる。したがって、希釈層はミリ単位となり、微細な加工は困難であった。そこで、本研究では青色半導体レーザーを搭載したマルチビーム方式LMD法を採用した。マルチビーム方式は金属粉末を加工点に対して垂直に噴射し、周囲から複数のレーザーを照射し、加工点に重畳する手法である。本手法によって熱影響が小さく希釈層の薄い微細な加工が実現できた。これまで100W級青色半導体レーザーを搭載したマルチビーム式LMD装置を開発し、SUS304平板表面に純銅皮膜を形成した。しかし、三軸ステージを搭載していたため、複雑な立体形状を有するサンプルへのコーティングは困難であった。今回は曲率を有するサンプルへの均一なコーティングを実現するために新たに回転ステージを配置し、200W高輝度青色半導体レーザーを3台搭載したマルチビーム式LMD装置を開発した。本装置を用いてSUS304円管表面への純銅3Dコーティングできたので報告する。

### 2. 実験方法

円管コーティング実験装置の概略図をFig. 1に示す。被コーティング材には厚さ1mm、直径32mmのステンレス鋼SUS304円管を用いた。回転ステージにステンレス鋼SUS304円管を設置し、任意の速度で回転させた。最大出力200Wの高輝度青色半導体レーザーモジュール3台から出射されたビームをコア径100 $\mu\text{m}$ の光ファイバーでそれぞれ伝送し、加工ヘッド内でそれぞれコリメートレンズを用いて平行光にし、焦点距離75mmの集光レンズを一枚用いて焦点で重畳した。重畳した3本のビームの集光径は、半値全幅で270 $\mu\text{m}$ である。純銅粉末は加工ヘッド中央部から粉末供給ノズルを通して加工点に供給し、そこにレーザーを照射して3Dコーティングを行った。

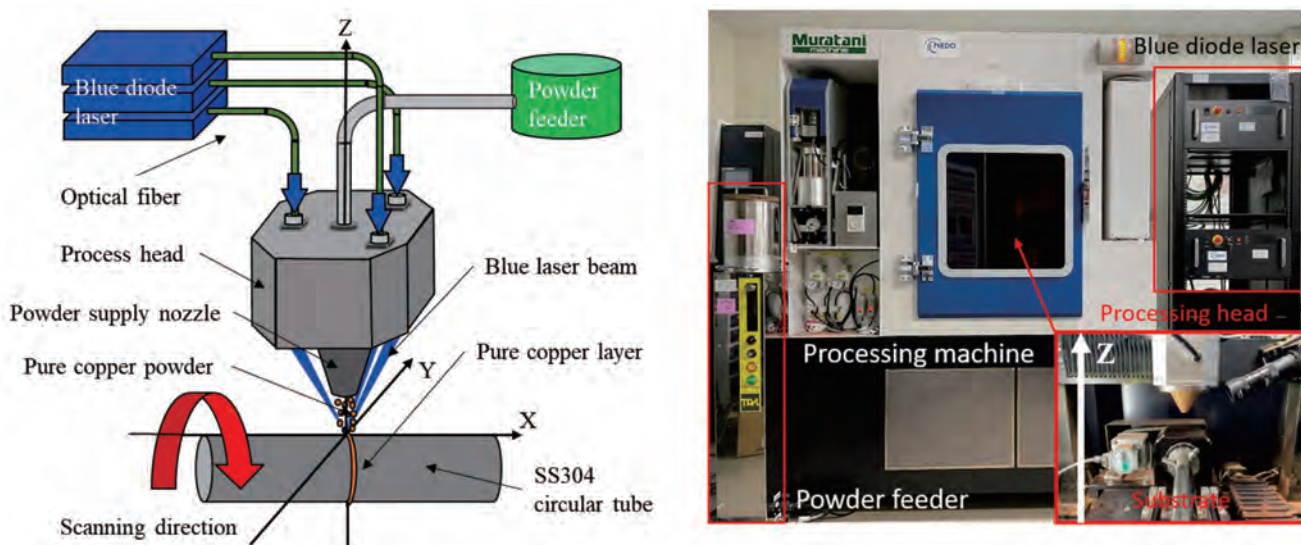


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for pure copper coating on a SS304 circular tube by multi-beam LMD system with blue diode lasers

### 3. 実験結果

レーザーパワー密度を  $2.8 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ,  $3.8 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ,  $4.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  に設定し、各条件における加工速度に対する皮膜断面積依存性を Fig. 2 に示す. いずれの条件においても加工速度が速くなるにつれて皮膜断面積が小さくなった。これは加工速度が速くなるにつれて、単位面積あたりのレーザー投入エネルギーが小さくなることに起因する。またレーザーパワー密度が高くなると皮膜断面積が増加していることが確認できた。レーザーパワー密度が高くなると、供給粉末が基板表面に到達するまでに溶融する割合が増加するので、皮膜断面積が増加したものと考えられる。次に皮膜品質の指標として、基板成分が皮膜成分に混入する希釈層の評価を行った。Fig.3 にレーザーパワー密度  $4.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  における加工速度に対する希釈層依存性を示す。加工速度が 200 mm/s 以下の低速領域では、純銅皮膜の希釈層が 100  $\mu\text{m}$  以上となり、皮膜全域に Fe の分散が認められた。一方、加工速度が 400 mm/s 以上になると、希釈層は平均 1.3  $\mu\text{m}$  となり、希釈層が飽和した。加工速度が 800 mm/s に達すると線状のビードは形成されなかった。加工速度が速くなると被加工物への投入エネルギーが小さくなるため、SUS を溶融するエネルギーが減少したため 400mm/s のときに溶融した粉末と溶融した SUS パイプが溶融接合し、品質の高いコーティングとなったものと考えられる。

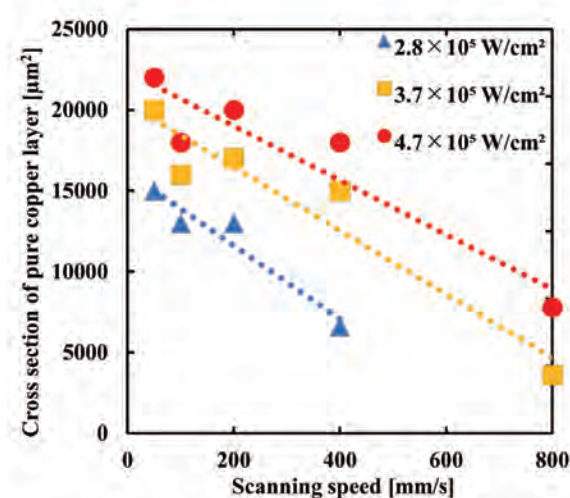


Fig. 2 Relationship between cross section area layer and scanning speed for pure copper coating.

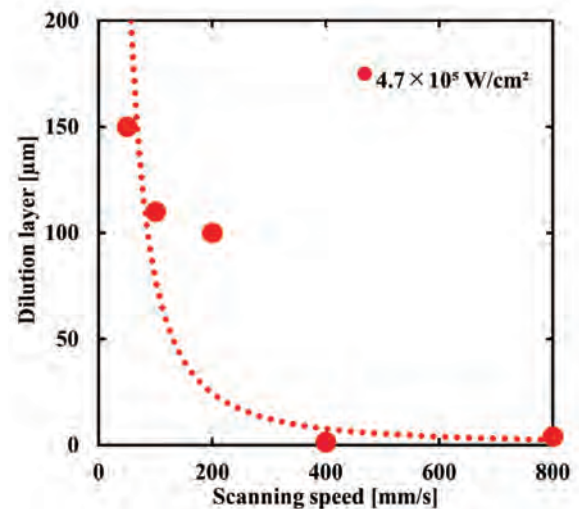


Fig. 3 Relationship between dilution layer and scanning speed at laser intensity  $4.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$

Fig. 4 に純銅コーティングしたサンプル写真を示す。(a)はコーティング前のステンレス鋼 SUS304 円管、(b)には純銅 3D コーティングしたステンレス鋼 SS304 円管を示す。その結果、膜厚は、40  $\mu\text{m}$  で全体に均一でかつ表面粗さの低いコーティングが可能であることがわかった。

### 4. まとめ

本研究では、マルチビーム方式 B-LMD 装置を用いて SUS304 円管表面への純銅コーティングを行った。その結果、レーザーパワー密度に依存してコーティング面積並びに希釈層が小さくなることがわかった。今後、純銅コーティング皮膜が、ウイルス不活化能に対する評価を進め、銅表面におけるウイルス不活化メカニズムの解明および表面構造に対するウイルス不活化能の相関を明らかにしていく予定である。

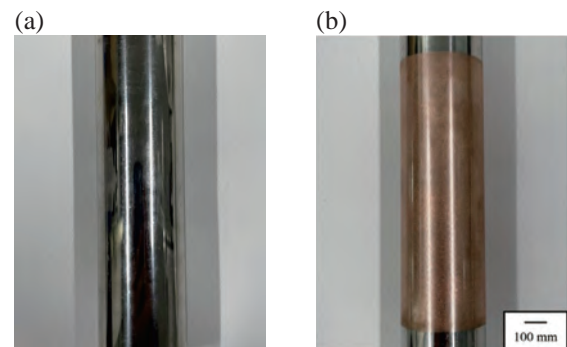


Fig. 4 Pure copper 3D coating on SUS 304 tube, (a) before coating and (b) after coating on SUS304

### 5. 研究業績

- (1) Yuma Takazawa, Yuji Sato, Keisuke Takenaka, Yorihiro Yamashita, Takahiro Kunimine, Masahiro Tsukamoto, J. Laser Applications. (掲載決定)
- (2) Yuji Sato, Yuki Morimoto, Kazuhiro Ono, Keisuke Takenaka, Tsuneyoshi Kamata, Manabu Heya, Masahiro Tsukamoto, "Copper alloy layer formation with multi beam type laser coating with blue diode lasers" IEEJ Transaction on Electronics, Information and Systems, Vol.142 No.10 p.1075-1080 (2022)

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 光造形プロセスにおける組織制御法の確立と人工歯冠への多次元機能発現

大阪大学接合科学研究所  
東北大学大学院歯学研究科  
東京医科歯科大学生体材料工学研究所

○桐原聡秀、スピレット・フィオナ  
金高弘恭  
埴 隆夫

### Stereolithographic Additive Manufacturing of Ceramic Dental Crowns with Modulated Microstructure for Multi-Functional Expression in Biocompatibilities

by ○Soshu KIRIHARA, Fiona SPIRETT, Hiroyasu KANETAKA and Takao HANAWA

#### 1. 研究目的

セラミック積層造形に関するこれまでの研究により、微粒子を分散した樹脂ペーストを用いて、単一組成の人工歯冠インプラント成形に成功した。ジルコニア歯冠ヘイトリアを 3mol% 添加した部材は、実用に値する優れた機械的強度を示し、4.5mol% 添加した部材は、要求される最高水準の高い透光性を示すことが確認されている。しかしながら複数の特性を併せ持ち、強度と審美性を兼ね備えた人工歯冠ははまだ作製されていない。本研究では、異なる組成の素材を用いて組織の分布を制御し、多次元的な機能を発現する、新しい人工歯冠を造形しようと考えた。セラミックスの歯冠は、化学的・機械的安定性と天然歯に類似した審美性を有しており、近年需要が高まっている。しかしながら個別の身体形状に合わせて製作する必要があり、高硬度のセラミックスは精密な切削加工が困難である。そこで我々は、光造形アディティブ・マニュファクチャリングを歯冠成形に応用した。当該手法はパラレル処理が可能であり、同時に複数種類の歯冠を製造可能である。造形体をまとめて熱処理を施せば、フルセラミックス歯冠が生産性良く得られる。

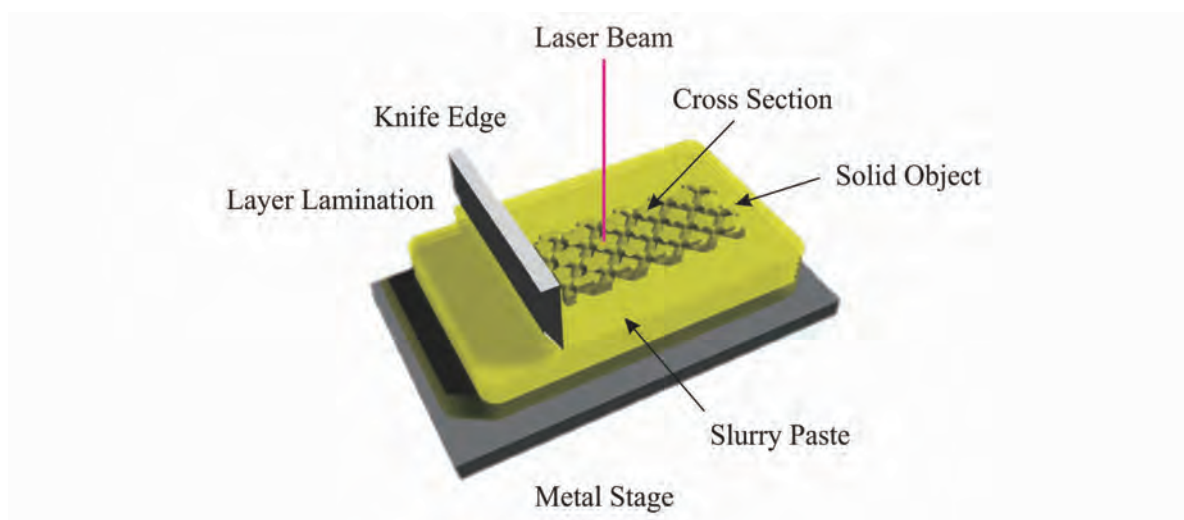


Fig. 1 セラミック微粒子を分散した樹脂ペーストによる光造形アディティブ・マニュファクチャリング

#### 2. 研究成果

光造形アディティブ・マニュファクチャリングでは、セラミック微粒子を光硬化性の液体樹脂に分散してペースト化し、平滑平板上へ塗布した表面へレーザ描画を施しつつ、任意形状の 2D 断面を形成する。さらに、積層工程を繰り返して接合し、複雑形状の 3D 構造を作製する。この積層工程において、微粒子ペースト素材は圧搾空気駆動の大型シリンジから自動供給される。シリンジを複数用意して、異なる組成の素材を制御しつつ供給すれば、組成が段階的に変化する部材を作成できる。得られた複合部材に脱脂焼成処理を施せば、組織分布を有する歯科用インプラントが得られる。

実際のアディティブ・マニュファクチャリングでは、初めにグラフィックソフトウェア上で、3D データを 2D データに変換した。歯科修復物の形態再現性を確認するため、上顎左側 6 臼歯をモデルとした。次に Fig. 1 に示すガラスステージ上に、造形用ペースト素材を 50 $\mu\text{m}$  の厚さで塗布した。このペースト素材は光硬化性のアクリル樹脂であり、平均粒径 600nm のジルコニア微粒子を 50vol.% 分散した。ジルコニア粒子には透光



性を持たせる目的で、イットリアを 3mol% 添加した素材を用いた。さらに塗布表面に波長 350nm の紫外線レーザを走査し、任意形状の 2D 断面層として硬化させた。それを多数積層することで、3D 構造を成形した。得られた造形物に対して、大気中で 600°C-2hs の脱脂処理を経て、1500°C-2hs の焼結処理を施した。焼結体の密度はアルキメデス法で計測した。サンプルを光学スキャナでグラフィック化し、人工歯冠モデルの立体寸法との差異を評価した。構造体の組織は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

造形体ならびに焼結体としての歯冠構造を Fig. 2 に示す。造形体は歯冠モデルの複雑形状を精密に再現しており、層間剥離は見られず滑らかな表面が得られた。焼結体のセラミック組織を Fig. 3 に示す。

焼結体では結晶粒径 5 $\mu\text{m}$  以下の緻密組織が得られており、過度の粒成長は見られず健全な材料特性が期待できる。脱脂ならびに焼成を経ての相対密度は 98.7% に達し、寸法収縮率は平面方向 22% で積層方向 27% として計測された。積層方向の寸法収縮率が大きいのは重力影響であり、水平方向の収縮に関しても造形モデルの設計変更により、所望の最終形状へと導ける範囲であることが確認された。

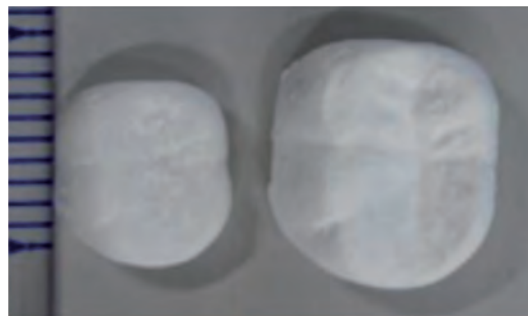


Fig. 2 光造形法により作製した複合材前駆体と脱脂焼成処理を経たジルコニア製人工歯冠インプラント

通常の歯科用インプラントは、歯冠部がセラミック製で歯根部が金属製である。両者は機械的な勘合により一体化されており、勘合部における応力集中がインプラント寿命を縮める要因として指摘されていた。本研究で確立をめざす、光造形法による組織分布の制御プロセスを用いれば、歯冠上部に透光性を示し審美性を発現する素材を配置し、歯冠下部から歯根部に至る領域には機械的強度に優れる素材を採用できる。さらに、両者の接合界面において材料組成を連続的に変化させれば、組織の理想的な分布を実現でき、多次元的な機能を発現する、一体型のセラミック製歯科用インプラントを作製できると考えている。立体形状や組織分布の制御によれば、力学シミュレーションによる応力の分散状態や、光学シミュレーションによる審美性の追求など、多次元的な知見とりまとめが必要であり、得られた成果は多変数制御による最適化にとどまらず、構成素材の特性を高め合う、新しい材料複合理論の探求につながると考えている。

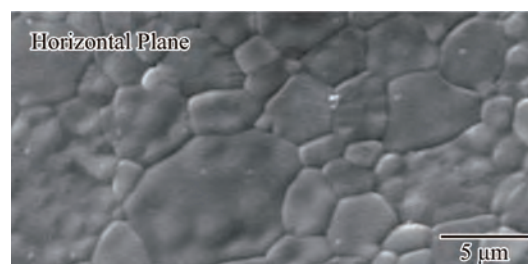


Fig. 3 走査型電子顕微鏡により観察したジルコニア歯冠の焼結組織（積層面に対して垂直方向）

### 3. 参考文献

- [1] M. Takahashi, F. Spirrett, S. Kirihaara, Reduction of Dewaxing and Sintering Time by Controlling the Particle Size of YSZ Particles for Stereolithography, *Ceramics* 5 [4] (2022) 814-20.
- [2] F. Spirrett, T. Ito, S. Kirihaara, High-Speed Alumina Stereolithography, *Applied Sciences*, 12 [19] (2022) 9760-1-11
- [3] S. Kirihaara, Additive Manufacturing in Biomedical Applications: Stereolithographic Additive Manufacturing of Biological Scaffolds, ASM (2022).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 金属ガラスの温間加工性を向上するための加熱条件最適化解析

大阪大学接合科学研究所 ○麻 寧緒、檜崎邦男、田井友理恵  
 東北大学金属材料研究所 加藤秀実、山田 類、達久将成

Analysis Model of Heating Conditions and Thermal Cycles of Metallic Glass for Formability Improvement by ○Ninshu MA, Kunio NARASAKI, Yurie TAI, Hidemi KATO, Rui YAMADA and Masanari DATEKYU

### 1. 研究目的

金属ガラスは金属元素を主成分とする非結晶性の合金であり、非晶質相を持つ。加熱による昇温過程で過冷却液体状態が存在し、この状態中は粘性流動が良く大規模かつ均一変形が可能となる。この特性を生かし、微細加工の MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) への応用が期待されている。また、昇温速度を大きくすることで金属ガラスの過冷却液体領域が広がり、熱可塑性が高くなる。そのため、超高速昇温が見込まれるレーザー照射の加熱方法が提案されている。

本研究では、有限要素法ソフトウェア JWRIAN を用いてレーザー加熱による金属ガラスの温度履歴を明らかにする。さらに、昇温過程や保持温度を含む適正な温度履歴を目標関数と設定し、過冷却液体状態を最も長く保持できるようにレーザーの照射に抵抗加熱を加える諸加熱条件を設計変数として、最適化の計算を行う。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 実験条件と数値解析モデル

本研究では、実験条件から図 1 と図 2 に示す二種類のモデルを抽出し、熱伝導解析を行った。図 1 に示しているモデル A は、レーザー熱源や熱伝導解析に必要な熱接触特性を求めるためである。また、図 2 に示すモデル B は、MEMS 加工前に、金属ガラスのレーザー加熱による温度履歴とその最適加熱条件を計算するためである。

モデル A で接触要素の熱伝導率と圧力の関係を求める際には、金属ガラスを配置せずシリコン基盤へのレーザー照射のみを考慮しシミュレーションを行った。数値解析で各接触面の熱伝達を模擬するため、熱接触伝達係数  $\beta$  を接触要素の厚さ (h) 方向の熱伝導率  $\lambda$  に置き換えて次式で等価的に表した。

$$\beta = \lambda h \quad (1)$$

モデル B には金属ガラスを配置しシリコン基盤からの熱伝導を考慮し予熱温度を再現する解析や最適な加熱条件の解析を行う。まず初期設計条件で抵抗加熱ステージの初期温度を 360℃と設定し、レーザー照射の実験を行った。レーザー照射の開始時間と終了時間がそれぞれ 200 秒と 300 秒であった。実験で測定した温度履歴を図 3 に示す。

モデル A と B に対して、有限要素の解析では、図 4 に示すように板面内方向と厚さ方向をそれぞれ 5.0mm と 0.1mm でメッシュ分割した。熱接触を高精度で取り扱うため、接触界面の要素厚さを 0.05mm に設定した。

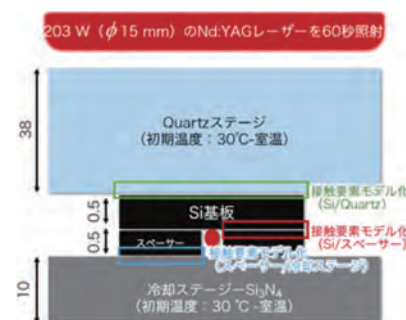


図 1 実験モデル A

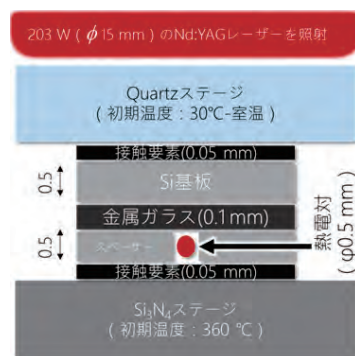


図 2 実験モデル B

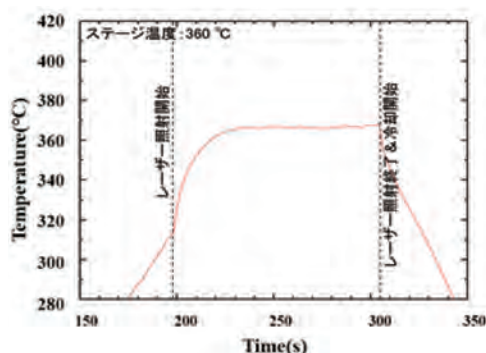


図 3 実験モデル B で測定した温度履歴

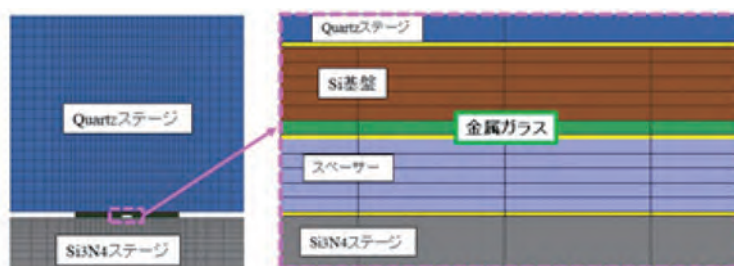


図 4 解析モデル B 接触界面のメッシュ分割図

## 2. 2 接触熱伝導特性の同定

モデル A のスペーサー裏面における温度履歴の測定結果と解析による再現結果を図 5 に示す。モデル A の試験条件として、接触圧力が 0.25MPa~5.0MPa の範囲における 7 水準での接触熱伝達係数を同定した。同定した接触熱伝達係数を図 6 に示す。なお、熱伝導解析時にはレーザの入熱効率を 4.4% と設定した。

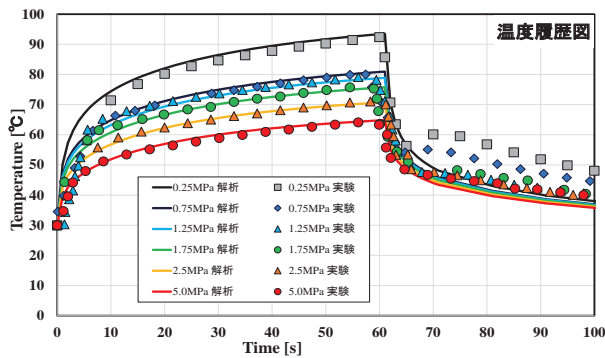


図 5 モデル A の実験と解析による温度履歴の比較

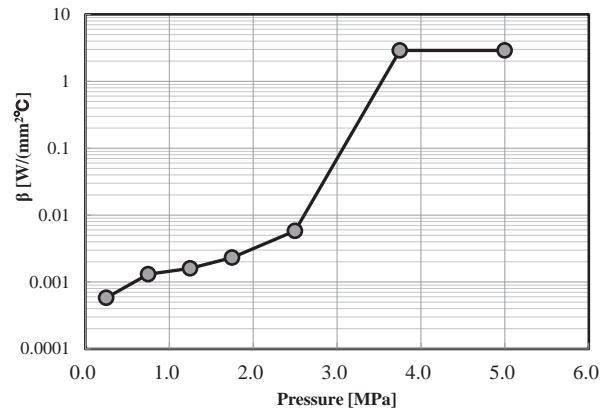


図 6 接触熱伝達係数の同定結果

## 2. 3 初期設計の加熱条件による温度履歴の予測

上記で同定された接触熱伝導特性を用いて、モデル B において初期設計した加熱条件で加熱過程の温度履歴を解析してみた。その結果を図 7 の緑線で示す。同図には金属ガラスを加工する TTT 線図 (ガラス結晶化温度 Tx : 上限線, 結晶化潜伏線 : 上限値, ガラス転移温度 Tg : 下限線) もプロットしている。TTT 線図によれば、金属ガラスの可能な加工温度区間は、約 300°C~360°C の範囲である。数値解析による温度履歴と TTT 線図の重ね表示で評価すると、初期設計の加熱条件で加工可能な温度・時間空間は殆どないことが分る。

## 3. 3 最適な温度履歴による加熱条件の算出

金属ガラスの最適な加工温度は、図 7 に示した 300°C~360°C の範囲にある。また加熱速度が速い方が良い。一方、実験室におけるレーザの最大出力が 203W という制約条件があるため、レーザ熱源と抵抗熱源を併用する加熱条件を数値解析で算出する。

実験では、レーザの出力と照射直径がそれぞれ 203W と 15mm であった。数値解析では、レーザが金属ガラスに 0~500 秒照射し続ける条件を設定し、底部に配置した Si3N4 抵抗加熱ステージの入熱量を設計変数として最適な加熱条件を求めた。具体的に表 1 に示す 7 パターン (Pattern1~Pattern7) の入熱方法を熱伝導解析モデルに入力して、金属ガラスの温度履歴を計算した。7 つの加熱条件による温度履歴を図 8 に示す。最適な加熱条件は、Pattern7 になる。すなわち、抵抗加熱パワーを 0~60 秒で 500W に、その後 70W に保持すれば、温度が約 340°C 前後になり、加工可能時間が最も長く約 374 秒となる。

表 1 レーザ照射が続ける場合の抵抗加熱条件一覧

| Heat conditions | Resistance heat power and heating time | Formable time [sec] |
|-----------------|--|---------------------|
| Pattern1        | 0                                      | 0                   |
| Pattern2        | 500W(0-50s)/125W(50s-)                 | 38                  |
| Pattern3        | 500W(0-50s)/100W(50s-)                 | 103                 |
| Pattern4        | 500W(0-50s)/50W(50s)                   | 0                   |
| Pattern5        | 500W(1-80s)/80W(80s-)                  | 5                   |
| Pattern6        | 500W(0-50s)/80W(50s-)                  | 364                 |
| Pattern7        | 500W(0-60s)/80W(60s-)                  | 374                 |

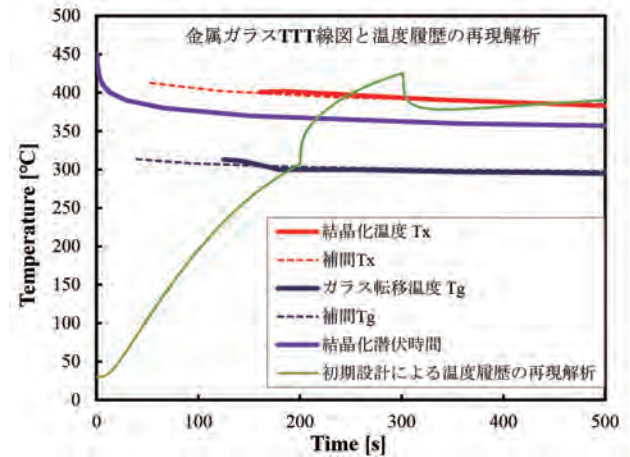


図 7 初期設計の加熱条件による温度履歴

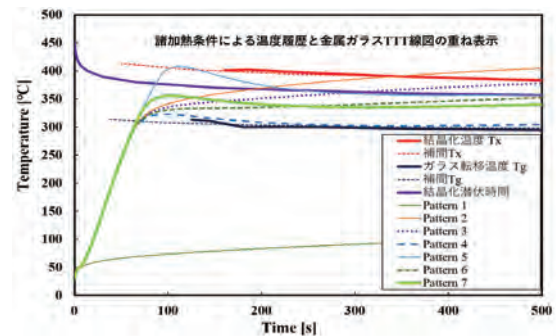


図 8 レーザ照射加熱と抵抗加熱を併用した場合の各種加熱条件による温度履歴の解析結果

## 3. 参考文献

- (1) 田井友理恵、麻寧緒、檜崎邦男、山田類、達久将成、加藤秀実、73 回塑性加工連合講演会論文集、253-254、2022 年 11 月、仙台。
- (2) Yurie Tai, Ninshu Ma, Kunio Narasaki, Rui Yamada, Hidemi Kato, Masanari Datekyu, Proceedings of The 2nd International Symposium DEJI2MA-2, 94, Oct. 25-26, 2022, Osaka, Japan



分野：バイオ・医療機器材料分野

## ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御

大阪大学接合科学研究所

東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科

東京医科歯科大学学生体材料工学研究所

東北大学金属材料研究所

○大原 智

野崎浩佑、若林則幸

位高啓史

目代貴之

Tailor-made synthesis and integration of titanium oxide nanocrystals

by ○Satoshi OHARA, Kosuke NOZAKI, Noriyuki WAKABAYAH, Keiji ITAKA  
and Takayuki MOKUDAI

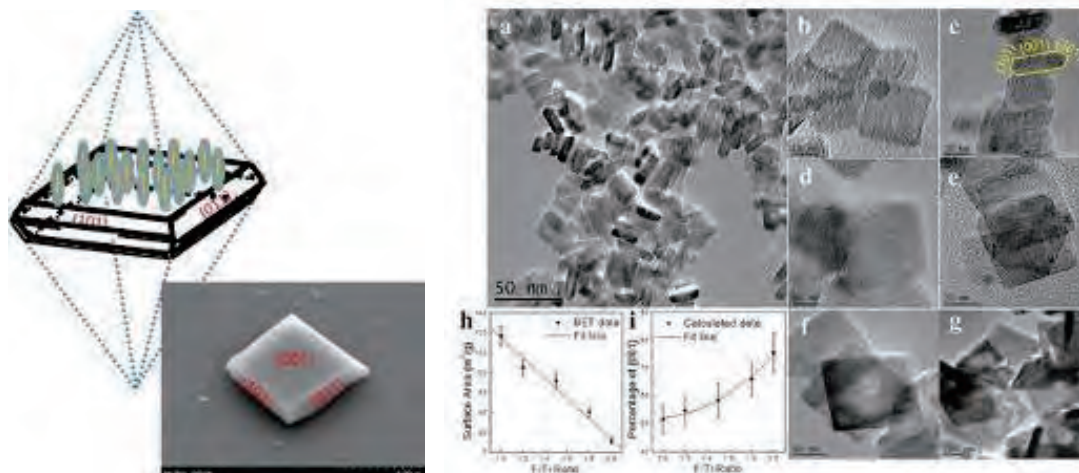
## 1. 研究目的

優れた抗菌技術の開発は医療現場に限らず、安全・安心社会の実現には欠くことのできない重要技術課題である。また近年、コロナやインフルエンザ等の新型ウイルスの脅威は益々増えており、効率的なウイルス不活化技術の開発はまさに喫緊の課題である。そこで本研究では超高性能な革新的抗菌・抗ウイルス材料の開発を目指す。具体的にはまず、水熱合成法をベースにチタニアや過酸化チタンナノクリスタルの高次構造（サイズ・形状（結晶面）等）制御を行い、抗菌活性の高機能化を追求する。次に構造制御したナノチタン酸化物を、高分子電解質を活用することによりマイルドな環境下で、様々な基板上へ精密にコーティングできる集積プロセスを検討する。更にナノチタン酸化物からの活性酸素種の発生メカニズムを解明し、超高性能な抗ウイルス材料の開発に繋げる。

## 2. 研究成果

我々はセラミックスや金属ナノクリスタルの新規化学プロセスの開発に着手している。水熱反応場に有機分子等を共存させ、そのキャッピング接合により無機ナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）・結晶構造等を制御するものである<sup>1,2</sup>。このテーラーメイドナノクリスタルは従来の同じ物質を凌駕する機能や新規物性の発現が確認されはじめている<sup>3,4</sup>。

チタニア（TiO<sub>2</sub>）は光触媒をはじめ種々の機能を有する機能性セラミックスの代表である。またTiO<sub>2</sub>は紫外線や超音波等を照射することによりラジカルを発生するため、そのナノ粒子はドラッグデリバリーシステム（DDS）等の医療用材料としても注目を集めている。我々はTiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの高機能化を目指し、水熱合成法をベースにナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）等の高次制御技術の確立を試みている。これまでに水熱合成反応場にフッ素を含む有機分子を共存させることにより、TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの結晶面制御（Fig.1）が可能であることを見出している。更にチタニア原料と有機分子の比率を最適化することで、20nmサイズの高活性（001）面を有するアナターゼ型TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの合成に成功し、世界トップレベルの光触媒性能を達成している<sup>5</sup>。また虫歯菌に対する抗菌性の評価を検討した結果、本ナノクリスタルはMT8148に対しても高い殺菌性能を有し、さらにこの抗菌活性は紫外線未照射下でも発現することを見出した（Fig.2）<sup>6</sup>。

Fig.1 アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノクリスタルのサイズ・形状（結晶面）制御

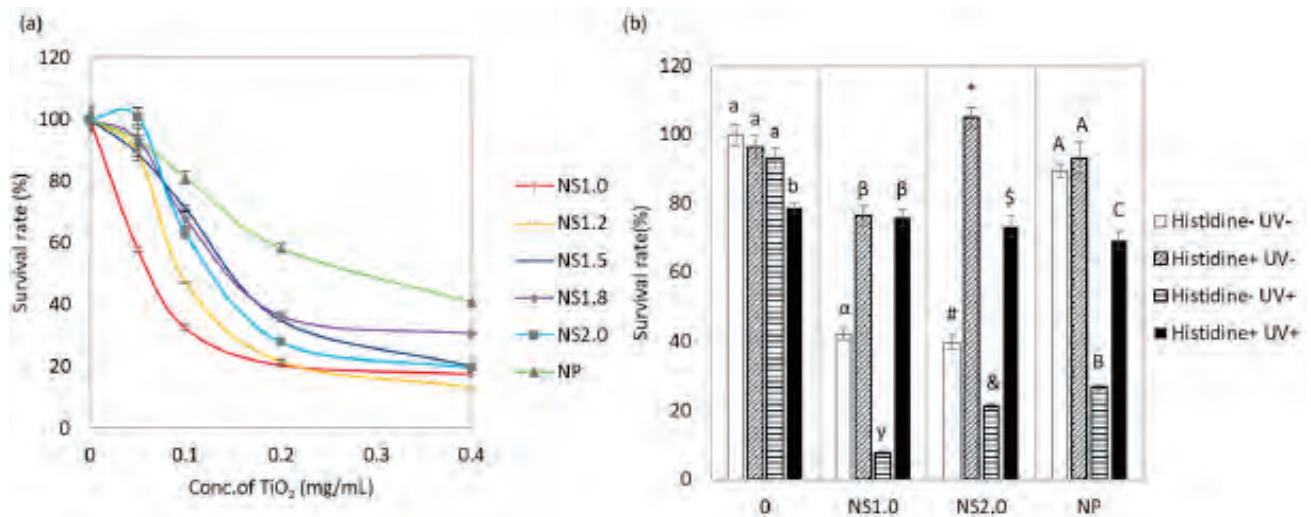
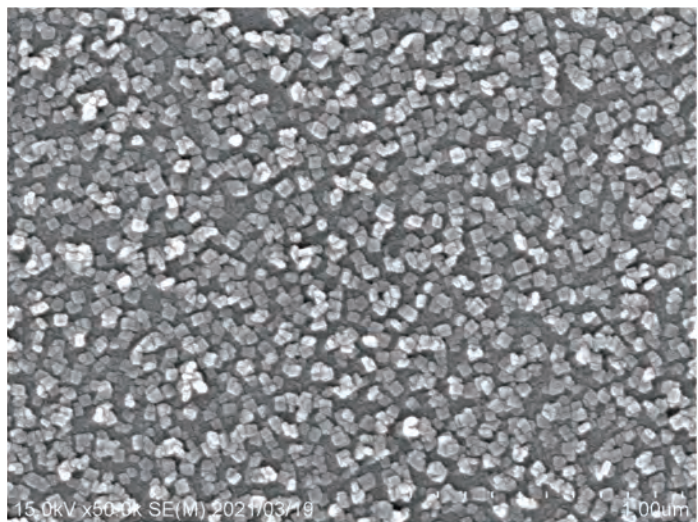


Fig.2 チタニアナノクリスタルの抗菌性能 (NS : ナノシート=ナノクリスタル、NP : ナノ粒子)

本年度は昨年度に引き続き、上記TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルを抗菌性を必要とする医療材料へ応用展開するため、各種基板上へのコーティングを検討した。具体的には、高分子電解質を活用することにより、常温・常圧のようなマイルドな環境下での精密コーティングを実施した。その結果、緻密ガラス基板上へのTiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの単層（モノレイヤー）成膜を達成した（Fig.3）。今後はTiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの水中における静電相互作用のより精密な制御条件を絞り込み、種々な材質・形状基板上への単層コーティング手法の確立を目指す。

Fig.3 チタニアナノクリスタルの単層（モノレイヤー）コーティング



### 3. 参考文献

- (1) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatekeyama and T. Adschiri, Novel approach to colloidal ceria nanocrystals: Tailor-made crystal shape in supercritical water, *Adv. Mater.*, **19**, 203 (2007).
- (2) K. Sato, H. Abe and S. Ohara, Selective growth of monoclinic and tetragonal zirconia nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2538 (2010).
- (3) J. Zhang, H. Kumagai, K. Yamamura, S. Ohara, S. Takami, A. Morikawa, H. Shinjoh, K. Kaneko, T. Adschiri and A. Suda, Extra-low temperature oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with cubic facets, *Nano Lett.*, **11**, 361 (2011).
- (4) J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger and T. Adschiri, Surface ligand-assisted valence change in ceria nanocrystals, *Phys. Rev. B*, **84**, 045411 (2011).
- (5) Z. Tan, K. Sato, S. Takami, C. Numako, M. Umetsu, K. Soga, M. Nakayama, R. Sasaki, T. Tanaka, C. Ogino, A. Kondo, K. Yamamoto, T. Hashishin and S. Ohara, Particle Size for Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Highly Exposed {001} Facets, *RSC Advances*, **3**, 19268 (2013).
- (6) K. Hayashi, K. Nozaki, Z. Tan, K. Fujita, R. Nemoto, K. Yamashita, H. Miura, K. Itaka, and S. Ohara, Enhanced Antibacterial Property of Facet-Engineered TiO<sub>2</sub> Nanosheet in Presence and Absence of Ultraviolet Irradiation, *Materials*, **13**, 78 (2020).



分野：バイオ・医療機器材料分野

## Ti 積層造形合金の高強度高延性化を実現する等軸集合組織の形成機構の解明

大阪大学接合科学研究所 ○刈屋翔太, 梅田純子, 近藤勝義  
東北大学金属材料研究所 千葉晶彦, 山中謙太Effect of prior  $\beta$  phase formation on tensile properties of L-PBFed Ti64 alloy

by ○Shota KARIYA, Junko UMEDA, Katsuyoshi KONDOH, Akihiko CHIBA and Kenta YAMANAKA

## 1. 研究目的

近年、金属 AM (Additive Manufacturing : 付加製造) 製法が新しい金属部材の製造プロセスとして注目を集めている。金属 AM では、コンピュータ支援設計 (CAD; Computer Aided Design) データ通りに部材を造形することが可能であり、従来の機械加工および放電加工のような除去加工や、鍛造法、鋳造法、焼結法などの金型を用いた成型技術では製造が困難な 3 次元複雑形状を作製できる特長を有する。複数の方式が存在する中でレーザを熱源とした粉末床レーザ溶融 (L-PBF; Laser-Powder Bed Fusion) 法が最も普及している。これは薄く敷き詰めた金属粉末層にレーザを照射して粉末の溶融・凝固の繰返しにより部材を直接作製する加工方法である。凝固時には、冷却速度  $10^3 \sim 10^8$  K/s と従来のプロセスにはない条件下で急激に冷却・凝固が進行する。そのため、例えば Ti-6Al-4V 合金においてエピタキシャル成長により形成される強い結晶異方性を持つ柱状集合組織を伴い、その内部に幅  $1 \mu\text{m}$  程度の極めて微細な針状  $\alpha/\alpha'$  組織を形成する。また、本プロセスでは、金属粉末を使用するため、粉末表面に由来する酸素や窒素、炭素などの軽元素不純物の混入は不可避である。これら軽元素はチタンへの固溶により微細組織形成や力学特性に強い影響を及ぼすことが知られており、高強度・低延性化を招くとされている。本研究では、これら軽元素、特に炭素の添加が Ti-6Al-4V 積層造形合金の微細組織と引張特性に及ぼす影響について調査・解析した。

## 2. 研究成果

## 2. 1 炭素の添加が微細組織に及ぼす影響

まず、炭素成分の供給源として添加した TiC 粒子について、積層造形体の SEM 観察にて、僅かに未分解の TiC 粒子を確認したが、非常に希薄でその量を測定することはできなかった。また、そのサイズは  $1 \mu\text{m}$  以下であり、添加時点の TiC 粒子の直径 ( $2\text{--}5 \mu\text{m}$ ) と比較して非常に微小であった。これは積層造形過程にて TiC 添加粒子が分解したことを示唆している。ここで、炭素のような侵入型原子の固溶により  $\alpha$ -Ti の結晶格子は c 軸方向に伸長し、c/a 比が増加することが知られている。そこで、X 線回折を実施し、得られたピークを基にその格子定数を測定した。Fig. 1 に Ti64-X wt.% TiC 造形体 ( $X = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) の解析結果と格子定数の TiC 添加量依存性を示す。35.3°付近において、いずれの  $\alpha$ -Ti の (1000) ピークもほぼ変化していないが、38.5°付近の (0001) 底面ピークは TiC 添加量に伴って低角側に徐々に移行した。これは結晶格子が c 軸方向に伸長していることを意味する。また格子定数の算出結果(b)に着目すると、TiC 添加量の増加に伴い、c/a 比が増大する傾向が確認でき、1%の TiC の添加時において c/a=1.592 から 1.598 へと増加した。したがって、添加した TiC 粒子の大部分は、全ての組成において積層造形過程で分解し、分離した炭素原子は侵入型溶質原子として  $\alpha$ -Ti 結晶内に固溶したと考えられる。

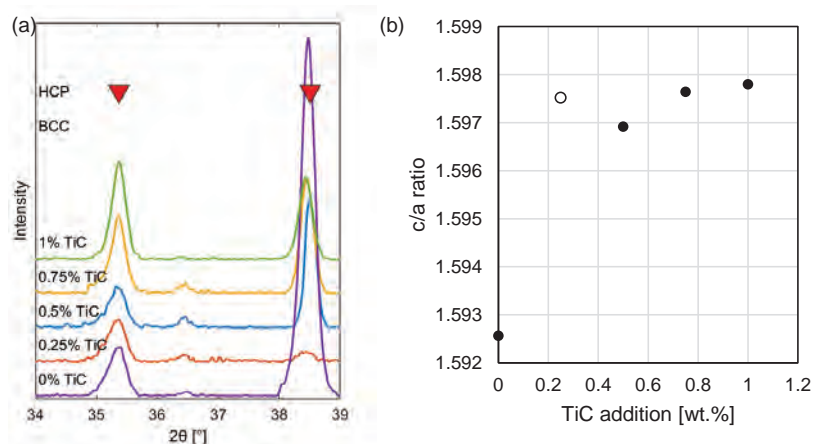


Fig. 1 (a) XRD patterns of Ti64-TiC L-PBFed alloy and (b) lattice parameter ratio of c:a in Ti64-TiC L-PBFed alloy.

Fig. 1 に Ti64-X wt.% TiC 造形体 ( $X = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) の解析結果と格子定数の TiC 添加量依存性を示す。35.3°付近において、いずれの  $\alpha$ -Ti の (1000) ピークもほぼ変化していないが、38.5°付近の (0001) 底面ピークは TiC 添加量に伴って低角側に徐々に移行した。これは結晶格子が c 軸方向に伸長していることを意味する。また格子定数の算出結果(b)に着目すると、TiC 添加量の増加に伴い、c/a 比が増大する傾向が確認でき、1%の TiC の添加時において c/a=1.592 から 1.598 へと増加した。したがって、添加した TiC 粒子の大部分は、全ての組成において積層造形過程で分解し、分離した炭素原子は侵入型溶質原子として  $\alpha$ -Ti 結晶内に固溶したと考えられる。

次に、炭素原子の固溶に伴う積層造形体の結晶組織変化を EBSD 解析により調査した。Fig. 2 に Ti64-TiC 造形体の  $\alpha$  相の逆極点図 (Inverse pole figure map; IPF map) と、これを基に Burgers の方位関係から再構築した相変態前の  $\beta$  相の IPF map を示す。TiC の添加量に関わらず、Ti64-TiC 積層造形体はいずれも針状の  $\alpha/\alpha'$  相結晶粒により構成されていることがわかる。これらの針状結晶粒は TiC の添加に伴って微細化する傾向にある。T64-0 wt.% TiC 造形体では、IPF map 全域にわたって  $40 \mu\text{m}$  を超える長さを持つ大きな針状結晶粒が見られる。



が、Ti64-0.75, 1.00 wt.% TiCにおいてはそのような粗大結晶粒は確認されず、その長さは最大でも15  $\mu\text{m}$ となった。その結果、平均結晶粒径を比較するとTiCを含まないTi64積層造形体では2.30  $\mu\text{m}$ であるのに対して、Ti64-1.0 wt.% TiC造形体では1.15  $\mu\text{m}$ まで半減した。

次に、 $\beta$ 相のIPF mapについて、積層造形Ti材の組織形成においては、温度低下に伴い液相 $\rightarrow$ 固相( $\beta$ 相) $\rightarrow$ 固相( $\alpha/\alpha'$ 相)と変化する。1つの $\beta$ 相内に形成された $\alpha/\alpha'$ 相結晶粒群を集合組織といい、これらの大きさや配向性は $\beta$ 相結晶粒の影響を強く受ける。30 x 90  $\mu\text{m}$ のIPF map内に確認された3°以上の角度差をもつ $\beta$ 相結晶粒の数は、Ti64-0 wt.% TiC造形体では1個であったのに対して、Ti64-0.75 wt.% TiC造形体では5個、Ti64-1.0 wt.% TiC造形体では8個と増加しており、集合組織( $\beta$ 相結晶粒)は顕著に微細化していることを確認した。

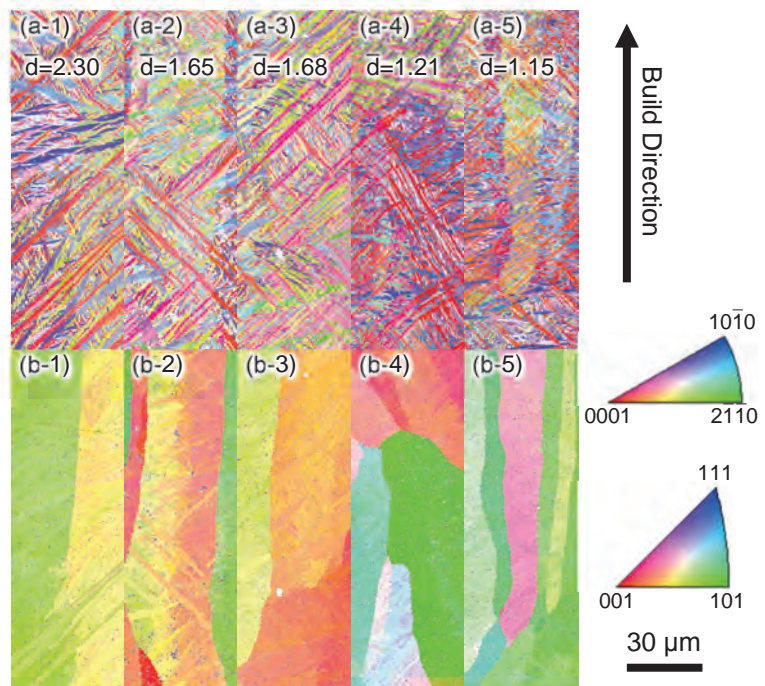


Fig. 2 IPF maps of (a)  $\alpha$ -Ti and reconstructed  $\beta$ -Ti, (-1) 0.00%, (-2) 0.25%, (-3) 0.50%, (-4) 0.75% and (-5) 1.00% nominal TiC content.

## 2. 2 炭素の添加が引張特性に及ぼす影響

TiC粒子由来の炭素成分の固溶現象がTi64積層造形体の引張特性に及ぼす影響を評価すべく、引張試験を行った。Fig. 3にTi64-TiC積層造形体の応力-歪曲線と、各試料の耐力について、炭素の固溶、酸素・窒素・水素の固溶、結晶粒微細化の各強化因子の寄与分について強度解析を行った結果を示す。Ti64-0 wt.% TiC造形体の強度特性は、0.2%YS: 1130 MPa, UTS: 1225 MPaに

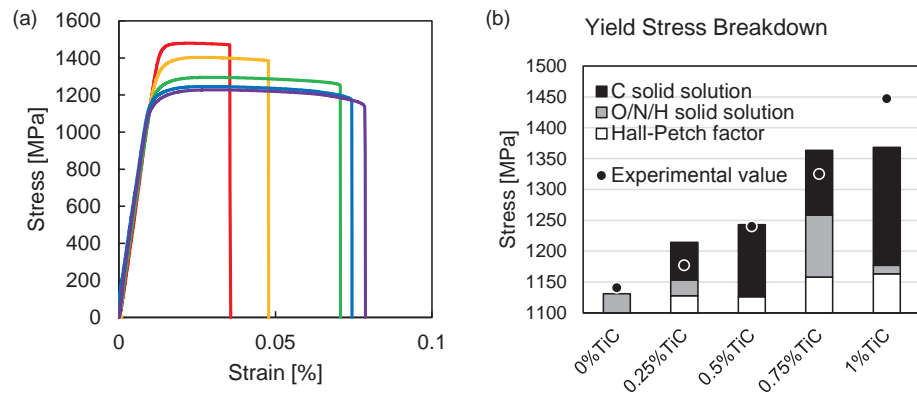


Fig. 3 (a) Representative stress-strain curve of Ti64-TiC L-PBFed alloy and (b) decomposition of the yield stress into grain size and solid solution strengthening components by Hall-Petch and experimental models.

対して、TiC粒子の添加に伴ってその強度は大きく向上し、例えばTi64-1.0 wt.% TiC造形体では0.2%YS: 1429 MPa, UTS: 1490 MPaと、0.2%YSと比較すると26%の増加を示した。一方で、破断伸びは8%から3%まで低下した。次に、各因子による強化量について定量解析を行った。固溶強化量については、既往研究<sup>1)</sup>に報告のあった酸素当量と強化量の関係から実験的に導出した式(1), (2)を用いた。なお、酸素、窒素、水素による固溶強化量と炭素による固溶強化量は、酸素当量における寄与割合からそれぞれの寄与分を算出した。

$$O_{eq} = [O] + 2.6[N] + 1.12[C] - 8.95[H] \quad (1) \quad \Delta\sigma_{ys}^{O_{eq}} = 1011.74O_{eq} - 528(O_{eq})^2 \quad (2)$$

各因子を比較・解析した結果、結晶粒微細化強化と炭素による固溶強化が支配的な強化機構であり、これらによる強化量は最大で254 MPaであった。全体に計算値と実験値はおおよそ良い一致を示したが、集合組織が優位に微細化されたTi64-0.75, 1.00 wt.% TiCでは実験値と理論値の差が最大で80 MPaとなった。これについては現在、集合組織の微細化の影響を考慮し、更なる解析を進めている。

## 3. 参考文献

- (1) D. Harwig, M. Ittiwattana, H. Castner, Advances in oxygen equivalent equations for predicting the properties of titanium welds, Weld. J. 80 (2001).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## Regulation of strength and ductility of single-phase twinning-induced plasticity high-entropy alloys

東北大学金属材料研究所 ○魏代修、加藤 秀実

by ○Daixiu Wei, Hidemi Kato

## 1. Research Object

High-entropy alloys (HEAs) contain multiple principal metallic elements, which exhibit a good combination of strength and ductility at various temperatures [1,2]. However, the main drawback of single-phase HEAs is the moderate yield strength, which restricts the maximum allowable stress for load-bearing applications. Grain boundary strengthening and precipitation strengthening are two of the most widely utilized strategies for elevating yield strength. However, ductility often decreases dramatically with decreasing grain size, and brittle precipitates are readily formed during thermomechanical treatment. Furthermore, introducing desirable precipitates into the alloys requires precise design and careful regulation of the precipitation, which is more difficult in HEAs than in dilute solid solutions because of the composition complexity. On the other hand, deformation-induced defects also strengthen alloys, where the dislocations, stacking faults (SFs), twin boundaries, and phase boundaries act as obstacles for dislocation motion. Thus, it is feasible to improve strength by introducing defects. Moreover, the stacking fault energy (SFE) of FCC-phase HEAs decreases with decreasing temperature. Thus, the twinning and/or FCC → HCP SIMT become more preferred at cryogenic temperatures. A higher number of dislocations can be preserved during plastic deformation at cryogenic temperatures than at elevated temperatures.

In this study, we aimed to demonstrate a strategy for enhancing the strength of FCC-phase HEAs by introducing appropriate crystal defects. We selected the  $\text{Co}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$  (atomic percent, at.%) alloy as a model HEA that exhibits TWIP behavior at room temperature [3]. We pre-rolled the HEA at cryogenic temperature (cryo-rolling, denoted by CR) to introduce defects and then further tuned the microstructure by post-rolling HT. The CR method was widely utilized for enhancing the strength of conventional metals and alloys, such as copper and aluminum alloys. The reasons for applying CR in the present study are: (i) dislocation slip with twinning occurs in the HEA at room temperature, but the FCC → HCP SIMT is expected to occur at cryogenic temperature, which would significantly enhance the strength; (ii) a larger amount of defects could be stored at cryogenic temperature than that at room temperature, attributing to the decrease of SFE and the suppression of thermally-activated recovery of dislocations. Then, we determined the influence of the tunable defects on the room temperature tensile yield strength by neutron diffraction (ND) line profile analysis and electron microscope characterization.

## 2. Experimental Results

We analyzed the dislocation density ( $\rho_d$ ), the stacking fault probability ( $P_{sf}$ ), the volume fraction (vol.%) of the HCP phase, and the hardness of the samples after rolling (CR) and heat-treatment (HT1, HT2, and HT3) [4]. More details of the experiment can be found elsewhere [4]. Fig. 1a shows the  $P_{sf}$  of the samples.  $P_{sf}$  increased dramatically with increasing CR strain, but it notably decreased after HT.  $P_{sf}$  was  $4.1 \times 10^{-3}$  (10%),  $10.2 \times 10^{-3}$  (20%), and  $14.1 \times 10^{-3}$  (30%) in the CR samples, but it decreased to  $2.6 \times 10^{-3}$ ,  $6.8 \times 10^{-3}$ , and  $8.8 \times 10^{-3}$  in HT1 samples, and further decreased to  $1.1 \times 10^{-3}$ ,  $0.7 \times 10^{-3}$ , and  $0.6 \times 10^{-3}$  in HT3 samples, respectively. This result shows that the CR-

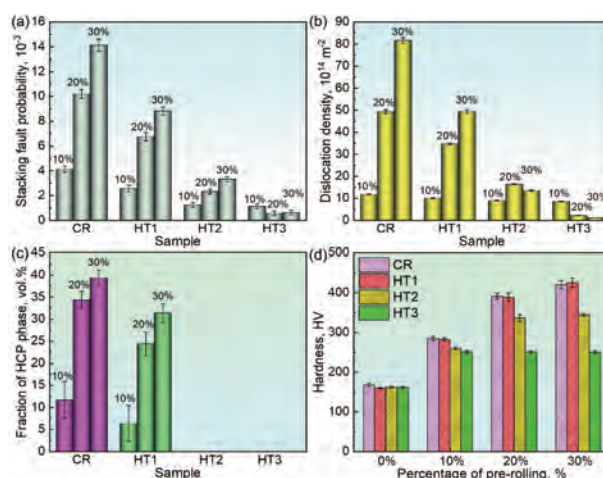


Fig. 1 (a) Stacking fault probability ( $P_{sf}$ ), (b) dislocation density, (c) volume fraction of HCP phase, and (d) Vickers hardness of the  $\text{Co}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$  HEA after CR, and subsequent HT at 773K for 1h (HT1), 873K for 1h (HT2), and 973K for 1h (HT3).



induced SFs were partially recovered at high temperatures, and the recovery was promoted by elevating the temperature. Fig. 1b shows the dislocation density ( $\rho_d$ ) in the samples. In the sample before CR, the dislocation density was  $0.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  (denoted as  $\rho_0$ ). An increase in CR strain significantly increased  $\rho_d$  to  $11.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  (10%),  $49.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  (20%), and  $81.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  (30%) in the CR samples. It decreased to  $8.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ,  $16.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , and  $13.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  in the HT2 samples, and then to  $8.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ,  $2.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , and  $1.1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  in the HT3 samples. This result shows that a larger amount of dislocations were recovered at a higher temperature than that at a lower temperature.

Fig. 1c shows the volume fraction (vol.%) of the HCP phase, which reached a value of 39.3 vol.% in the 30% CR sample but decreased to 31.3% after annealing at 773 K for 1 h. The HCP phase was partially transformed to the FCC phase in the HT1 samples. However, no HCP phase was detected in the HT2 and HT3 samples, indicating that the HCP  $\rightarrow$  FCC transformation was completed. Fig. 1d shows the Vickers hardness. The hardness of the sample before CR was 162 HV, and it increased to 284.9 HV (10%), 390.5 HV (20%), and 420.7 HV (30%) after CR. The hardness did not change obviously during annealing at 773 K, but it decreased notably after annealing at 873 K and 973 K. The hardness is correlated with the strength of the samples. The grains were slightly refined; the average size decreased from 21.7  $\mu\text{m}$  to 18.9  $\mu\text{m}$ , 16.4  $\mu\text{m}$ , and 10.9  $\mu\text{m}$  in the HT2 samples, and further decreased to 17.5  $\mu\text{m}$ , 6.5  $\mu\text{m}$ , and 4.3  $\mu\text{m}$  in the HT3 samples. Fine grains were formed at the primary grain boundaries, indicating the occurrence of static recrystallization. Recrystallization preferentially occurred in the samples with a large CR strain (20% and 30%). The reduction of  $\rho_d$ ,  $P_{sf}$ , and hardness is partially attributed to the recrystallization.

Fig. 2a–c shows the room-temperature tensile properties of the CR (Fig. 2a), HT2, and HT3 samples (Fig. 2b), along with their comparison (Fig. 2c). The tensile property of the sample before CR is also inserted as a reference, where the yield strength and ultimate tensile strength (UTS) were notably elevated by CR; The yield strength increased from 275.5 MPa (before CR) to 642.9 MPa (10% CR), 1012.1 MPa (20% CR), and 1189.6 MPa (30% CR). It decreased to 565.4 MPa, 826.9 MPa, and 828.2 MPa in the HT2 samples, and further decreased to 524.4 MPa, 475.8 MPa, and 495.4 MPa in the HT3 samples. The UTS increased from 739.1 MPa (before CR) to 878.3 MPa, 1117.9 MPa, and 1266.4 MPa in the CR samples. It decreased to 840.5 MPa, 973.9 MPa, and 999.3 MPa in the HT2 samples, and then decreased to 836.4 MPa, 860.5 MPa, and 874.4 MPa in the HT3 samples.

The tensile elongation retained a satisfactory value ( $> 35\%$ ) in the 10% CR, HT2, and HT3 samples. These results demonstrate that the tensile properties can be balanced by tuning the defects. The CR samples exhibit a very limited work-hardening ability, particularly when they contain a high density of defects and a large fraction of the HCP phase (30% CR). The defects and HCP phase can be tuned, and the HCP can be reversely transformed into the FCC phase. As a result, the work-hardening ability, strength, and ductility can be optimized. The CR-generated defects and HCP phase extend the realm of possibilities for tuning the microstructure and mechanical properties of the TWIP HEA, which is one new point of our study.

### 3. References

- (1) B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*. 375–377 (2004) 213–218.
- (2) J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303.
- (3) D. Wei, X. Li, W. Heng, Y. Koizumi, F. He, W.-M. Choi, B.-J. Lee, H.S. Kim, H. Kato, A. Chiba, *Mater. Res. Lett.* 7 (2) (2019) 82–88.
- (4) D. Wei, W. Gong, T. Kawasaki, S. Harjo, H. Kato, *Scripta Materialia* 216 (2022) 114738.

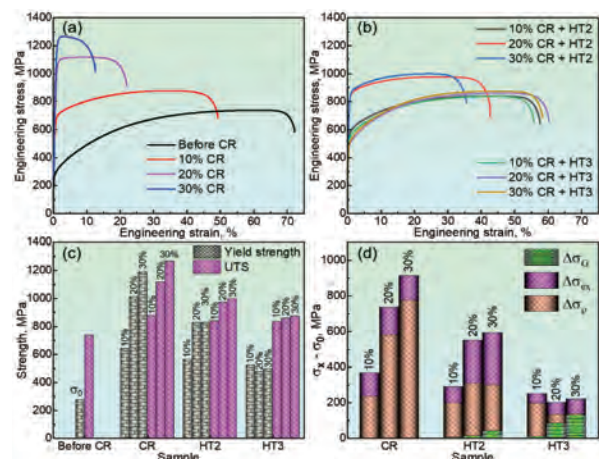


Fig. 2 Room-temperature tensile stress-strain curves of the  $\text{Co}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$  HEA (a) before and after CR, and (b) after HT at 873K and 973 K for 1h. (c) Comparison of yield strength and UTS. (d) Contributions to the increment of yield strength of the samples.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 生体への利用を目指した窒素ドープ酸化チタンの作製

東北大学金属材料研究所

東北大学歯学研究科

東京医科歯科大学生体材料工学研究所

○目代貴之

常理、金高弘恭、溝口到

川下将一

Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide for biological applications

by ○Takayuki MOKUDAI, Chang LI, Hiroyasu KANETAKA,

Itaru MIZOGUCHI and Masakazu KAWASHITA

### 1. 研究目的

チタンは化学的性質が安定しており、加工にも優れた金属である。生体材料としても幅広く応用利用されており、耐食性や生体適合性が優れている<sup>1</sup>。さらに、良好なオッセオインテグレーション（チタンと骨との結合）を示すため、歯科領域ではインプラント素材として利用されている。また、酸化チタンは紫外線照射によって高い光触媒活性を発揮し、酸素や水と反応することで活性酸素種を生成させる<sup>2</sup>。酸化チタンの結晶構造において、正方晶系であるアナターゼ型とルチル型のうち、アナターゼ型酸化チタンは、ルチル型に比べて高い光触媒活性を示すことが知られている。その理由としては、エネルギー構造の違いにあり、電子に満たされたエネルギーバンド（価電子帯）と電子が少ないエネルギーバンド（伝導体）との間に存在するバンドギャップは、アナターゼ型 3.2 eV、ルチル型 3.0 eV である。バンドギャップエネルギーから相当する波長はルチル型で 412nm、アナターゼ型で 388 nm 領域の波長であることもあり、400 nm 以下の紫外光に関してはアナターゼ型の方がより優位である。しかしながら、生体応用を考えた場合、紫外光を利用する光触媒反応は細胞毒性を引き起こすことが懸念される。一方、酸化チタンの構造を変化させることより、バンドギャップが小さくなることで、可視光 ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ) 照射下において光触媒活性が得られる報告がある<sup>3,4</sup>。そのため、我々は可視光照射で光触媒活性を得る方法として、酸化チタンに窒素ドープを行う研究に着目した。

我々はこれまで可視光で応答する窒素ドープ酸化チタン(N-doped TiO<sub>2</sub>)を作製し、可視光照射による光触媒活性により生成される活性酸素種を確認すると共に、活性酸素種の生成にともなう抗菌効果を報告してきた<sup>5</sup>。本研究では、チタン製歯科インプラント自体をインプラント周囲炎の予防・治療に用いることができるかの可能性を模索するため、可視光で応答する窒素ドープ酸化チタン(N-doped TiO<sub>2</sub>)を作製し、光触媒活性により生成される活性酸素種を確認すると共に、抗菌試験を実施したので報告する。

### 2. 研究成果

#### 2-1 N-doped TiO<sub>2</sub> の作製と表面構造解析

工業用純チタン (CPTi) を研磨して、水酸化ナトリウム処理後、温水加熱処理を行った。その後、電気環状炉を用いてアンモニア雰囲気下にて 500°C で 3 時間 (500-3h) 処理を行い、N-doped TiO<sub>2</sub> を作製した。CPTi と 500-3h で作製した N-doped TiO<sub>2</sub> を用いて表面観察を行い比較した。表面観察は走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察を行った。その結果、作製したサンプルでは多孔質の網目構造が観察された。これは、水酸化ナトリウムと熱処理によって形成された特有なものであり、他の研究からも同様な報告がある<sup>6</sup>。

さらに、薄膜 X 線回折装置 (TF-XRD) を測定した結果、Fig1 に示すように処理サンプルでアナターゼとルチルと思われるピークが検出された。

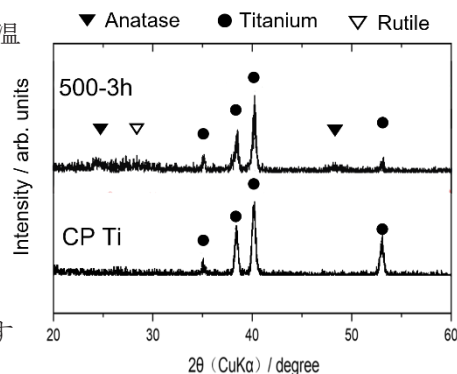


Fig.1 CPTi 窒素ドープ未処理と 500°C-3h 窒素ドープ処理における TF-XRD プロファイル

## 2-2 生成する活性酸素種

活性酸素種の測定を行うべく、電子スピン共鳴 (ESR) 装置を使用した。方法としてトラップ剤を用いるスピントラッピング法にて測定を行った。トラップ剤には DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide) を用いて行い、可視光照射時間は 15 分とした。

その結果、活性酸素種であるヒドロキシルラジカル ( $\text{HO}\cdot$ ) が確認できた。未処理の CP Ti と処理した 500-3h での N-doped  $\text{TiO}_2$  とを比較したところ、N-doped  $\text{TiO}_2$  サンプルの方が  $\text{HO}\cdot$  の生成量が顕著であった。

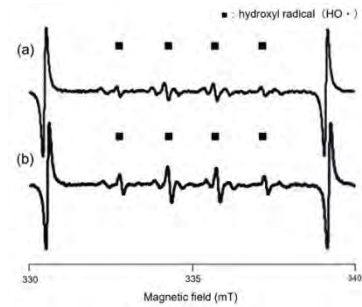


Fig.2 ESRにて得られた  $\text{HO}\cdot$  スペクトラム  
(a) CP Ti  
(b) 500-3h N-doped  $\text{TiO}_2$

## 2-3 抗菌試験

抗菌試験はサンプルに可視光を照射し行った。細菌は *Escherichia coli* (*E.coli*:JCM 5491)、*Staphylococcus aureus* (*S.aureus*:JCM 2413)を用いた。前培養を行い懸濁液の濃度が約  $10^6$  CFU/mLとなるよう菌液を調製した。サンプル上に、調製した菌液を滴下後、フィルムをかぶせた。可視光である 400 nm 以上の波長域で照射時間 15 分として行った。照射後、回収した菌は寒天培地に播種し 37°C で 24–48 時間培養した。培養後、コロニー数をカウントし、生菌数を求めた結果を Fig.3 に示した。500-3h での N-doped  $\text{TiO}_2$  では、CPTi と比較して、*E.coli* と *S.aureus* ともに抗菌効果を示した。しかしながら、*S.aureus* に対しては効果が弱い結果となった。これは細菌の構造が影響すると考えられる。

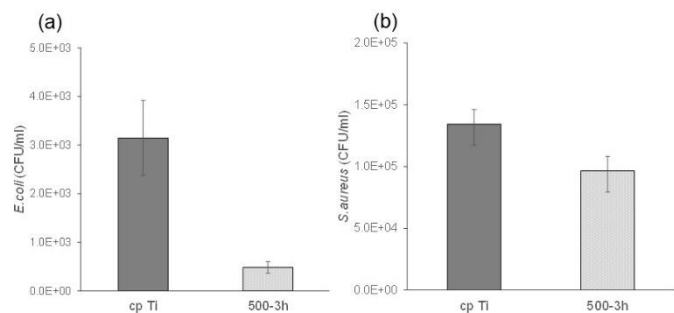


Fig.3 抗菌試験結果  
CPTi と 500-3h N-doped  $\text{TiO}_2$  における可視光照射時での a) *E. coli* と b) *S. aureus* 抗菌結果

## 3. まとめ

チタンを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、アンモニア雰囲気中にて加熱処理を行った 500°C で 3 時間処理での基板表面では、構造が異なっていることが示唆された。ESR 測定結果からは処理していない CPTi と 500°C で 3 時間処理の N-doped  $\text{TiO}_2$  を比較すると、本処理を行ったほうが活性酸素種である  $\text{HO}\cdot$  の生成量が顕著に確認できた。抗菌試験の結果に関しては、*E.coli* と *S.aureus* ともに 500°C で 3 時間処理の N-doped  $\text{TiO}_2$  で抗菌効果が認められたが、*S.aureus* に関しては効果がやや弱い結果となった。これは、グラム陽性菌と陰性菌での構造の違いにより効果に差が生じていると考えている。以上の結果をふまえて光触媒活性を効率よく得られる条件の確立に関しても引き続き進めていく予定であり、生体で利用できる材料開発を目指す。

## 4. 参考文献

1. T Narushima, *et al.*, Titanium and its alloys as biomaterials. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2005. 55(11): p. 561-565.
2. A Fujishima, *et al.*, Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. 1(1): p. 1-21.
3. S Sato., Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped  $\text{TiO}_2$  in the visible light region. Chemical Physics Letters, 1986. 123(1-2): p. 126-128.
4. R Asahi, *et al.*, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001. 293.
5. M Iwatsu, *et al.*, Visible Light-Induced Photocatalytic and Antibacterial Activity of N-doped  $\text{TiO}_2$ . Journal of Biomedical Materials Research : Part B - Applied Biomaterials, 2019
6. M. Uchida, *et al.*, Effect of Water Treatment on the Apatite-Forming Ability of NaOH-Treated Titanium Metal J. Biomed. Mater. Res. 63 (2002) 522.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 二段階熱酸化法による炭素・窒素共添加 TiO<sub>2</sub> 膜の作製 および可視光照射下における抗菌性評価

東北大学大学院工学研究科 ○上田恭介、古泉隆佑、成島尚之  
 東北大学加齢医学研究所 小笠原康悦、伊藤甲雄  
 東北大学大学院歯学研究科 金高弘恭  
 東北大学金属材料研究所 目代貴之

Fabrication of carbon and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> films and evaluation of their antibacterial activity under visible-light irradiation

by ○Kyosuke UEDA, Ryusuke KOIZUMI, Takayuki NARUSHIMA, Kouetsu OGASAWARA, Koyu ITO, Hiroyasu KANETAKA and Takayuki MOKUDAI

### 1. 研究目的

チタン・チタン合金は、長期間にわたり骨組織との接触が想定される硬組織代替デバイスに用いられており、実際に歯科用インプラントは現在、ほぼ 100%がチタン・チタン合金製である。これはチタン・チタン合金が優れた機械的特性、耐食性、骨と光学顕微鏡レベルでの結合を示すオッセオインテグレーションを有するためである。チタン・チタン合金製歯科用インプラントの埋入十年後生存率は 90-96%と高い数値を誇る。一方、歯科用インプラントは上皮を通貫しており、常に口腔内細菌に曝されている。そのため埋入時ばかりでなく埋入後も細菌の付着をトリガとする感染症のリスクがある。インプラントに起因する感染症リスク低減のためには、細菌の付着および増殖の段階で抑制することが重要であり、インプラント表面への抗菌性の付与は有効である。

TiO<sub>2</sub>は紫外光照射により活性酸素を生成し抗菌性を発現することから、インプラント表面への TiO<sub>2</sub> コーティングは感染症の予防・治療に有効である。しかし、紫外光は生体為害性を有することから、可視光応答化が必要である。TiO<sub>2</sub>の可視光応答化手法として軽元素添加<sup>1)</sup>があげられる。当グループではこれまで、チタンへの TiO<sub>2</sub>膜作製方法として二段階熱酸化法<sup>2-4)</sup>を開発してきた。本法は高い結晶性を有する TiO<sub>2</sub>膜を作製でき、基板との優れた密着力も有する。これまで、炭素含有雰囲気にて処理を行うことで、炭素含有アナターゼ優勢 TiO<sub>2</sub>膜を作製することに成功し、4 hの可視光(1 mW・cm<sup>-2</sup>)照射により抗菌性を発現することを明らかにした<sup>2)</sup>。本 TiO<sub>2</sub>コーティングの歯科用インプラントへの実用化には、より短時間での可視光照射による抗菌性発現が必要である。そこで本研究では、光触媒活性の可視光応答化に有効な窒素に着目し、二段階熱酸化法による炭素・窒素共添加 TiO<sub>2</sub>膜の作製を目的とした。得られた TiO<sub>2</sub>膜の短時間可視光照射による抗菌性を評価した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 炭素・窒素共添加 TiO<sub>2</sub>膜の作製

鏡面研磨を施した工業用純チタン(CP Ti, Gr. 2, φ12×1 mm)を基板として用い、Fig. 1に示す二段階熱酸化法により TiO<sub>2</sub>膜を作製した。一段階目は炭窒化処理として N<sub>2</sub>-1%CO 雰囲気中 1073 K, 1 hにて、二段階目は酸化処理として N<sub>2</sub>-1%O<sub>2</sub> 雰囲気中 973 K, 1~6 hにて、それぞれ熱処理を行った。一段階目後は、NaCl型構造を有する Ti(C,N,O)相が得られた。なお、XPS分析により、Ti(C,N,O)相中の C:N:O モル比は 4:2:5であった。二段階目後は、酸化処理時間によらずいずれもルチル型 TiO<sub>2</sub>となった。Fig. 2に、得られた TiO<sub>2</sub>膜の表面および断面 SEM像を示す。膜厚は二段階目処理時間の増加に伴い増加し、

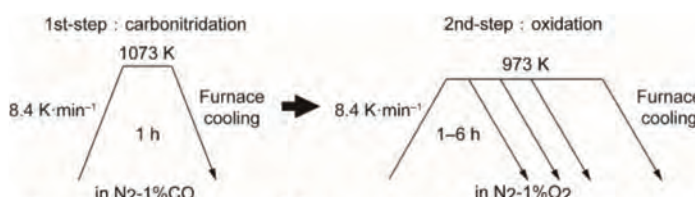


Fig. 1 Schematic diagram of the two-step thermal oxidation process.

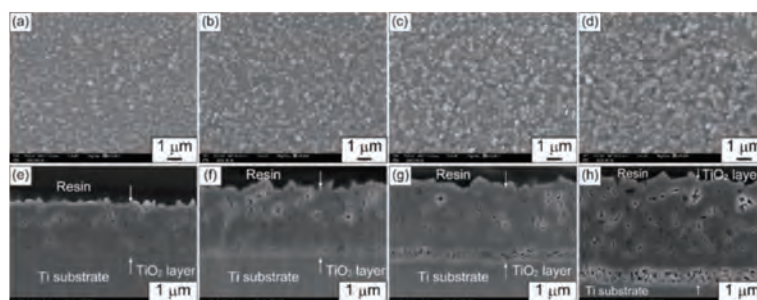


Fig. 2 (a-d) Surface and (e-f) cross-sectional images of the TiO<sub>2</sub> films on the Ti substrate formed by the 2nd step treatment at 973 K for treatment times of (a, e) 1, (b, f) 2, (c, g) 3, and (d, h) 6 h.



1~3  $\mu\text{m}$  程度であった。Fig. 3 に XPS 分析による  $\text{TiO}_2$  膜の膜厚方向の組成プロファイル(炭素、窒素のみ)を示す。 $\text{TiO}_2$  膜は炭素、窒素を含有しない Outer 層と炭素・窒素を含有する Inner 層の 2 層構造になっていることが分かる。Fig. 2 に示したように、 $\text{TiO}_2$  膜中には数十 nm オーダーのボイドが観察されたが、これは、一段階目に  $\text{Ti}(\text{C},\text{N},\text{O})$  として固溶していた炭素や窒素が、二段階目処理により  $\text{CO}_2$  や  $\text{N}_2$  ガスとして放出されたことを示唆している。

得られた  $\text{TiO}_2$  膜の密着力をピン引き抜き法により測定した。いずれの条件も 60 MPa 以上の密着力を示しており、特に、二段階目処理時間 1, 2 h の試料においては 70 MPa 以上と高い密着力を示した。

## 2. 2 炭素・窒素共添加 $\text{TiO}_2$ 膜の可視光照射下における抗菌性評価

可視光源として 400 nm 以下の波長をカットしたキセノンランプ(放射強度  $15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )を用い、改良フィルム密着法<sup>2)</sup>により大腸菌に対する抗菌性を評価した。Fig. 4 に、15 min の可視光照射下および暗所下における規格化生菌数(生菌数を初期菌数で規格化した値)の対数を示す。いずれの条件においても、暗所下においては規格化生菌数の対数はほぼ 0 であり、生菌数は減少しなかった。一方、15 min の可視光照射により、二段階目処理時間 2, 3 h の試料において規格化生菌数の対数が -1、すなわち、90% の大腸菌が死滅した。

生菌数の有意な減少が見られた二段階目処理時間 2 h の試料について、5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド(DMPO)をスピントラップ剤として用いた ESR スピントラップ法により、生成ラジカルの定性分析を行った。Fig. 5 に得られた ESR スペクトルを示す。可視光照射下において、暗所下よりもヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )のピーク強度比が高くなっており、光触媒活性によるヒドロキシラジカルの生成が示唆された。

以上の結果から、基板との優れた密着力を有し、可視光照射 15 分にて有意に生菌数を減少させる炭素・窒素共添加ルチル単相  $\text{TiO}_2$  膜を二段階熱酸化法により作製できた。

## 3. 参考文献

- 1) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, **293**, 269–271 (2001).
- 2) T. Ueda, N. Sato, R. Koizumi, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, and T. Narushima, Formation of carbon-added anatase-rich  $\text{TiO}_2$  layers on titanium and their antibacterial properties in visible light, *Dent. Mater.*, **37**, e37–e46 (2021).
- 3) S. Sado, T. Ueda, Y. Tokuda, N. Sato, K. Ueda, and T. Narushima, Formation of photocatalytically active  $\text{TiO}_2$  layers on Ti-Nb alloys by two-step thermal oxidation, *Mater. Trans.*, **60**, 1814–1820 (2019).
- 4) S. Sado, T. Ueda, K. Ueda, and T. Narushima, Formation of  $\text{TiO}_2$  layers on commercially pure Ti and Ti-Mo and Ti-Nb alloys by two-step thermal oxidation and their photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 2198–2205 (2015).

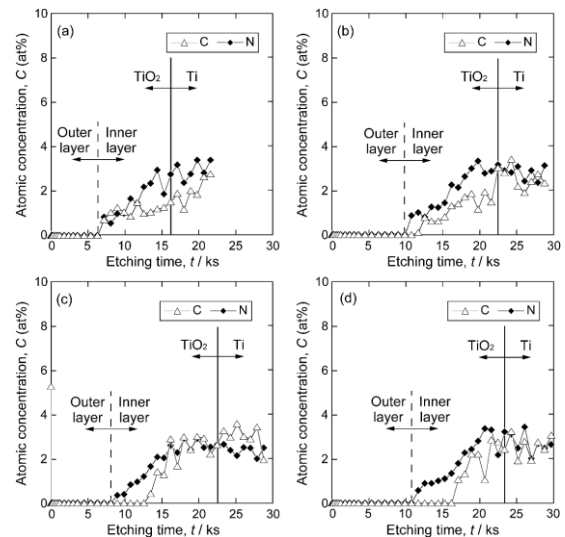


Fig. 3 XPS depth profiles of atomic concentrations of N and C in the  $\text{TiO}_2$  films formed by the 2nd step treatment at 973 K for treatment times of (a) 1, (b) 2, (c) 3, and (d) 6 h.

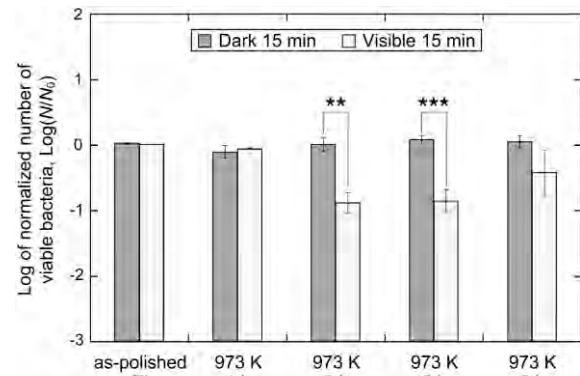


Fig. 4 Logs of the normalized numbers of viable bacteria on the as-polished Ti substrate and the  $\text{TiO}_2$  films formed by the 2nd step treatment for 1–6 h after visible-light irradiation and placement in dark for 15 min. \*\*:  $p < 0.01$ , \*\*\*:  $p < 0.001$

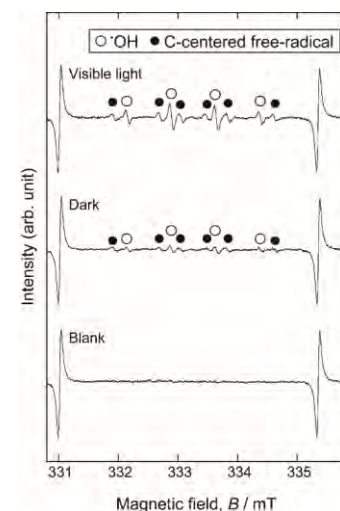


Fig. 5 ESR spectra of DMPO-OH radicals formed after 30 min of placement in the dark or visible-light irradiation on the  $\text{TiO}_2$  film formed by the 2nd step treatment for 2 h.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## ハイドロゲル膜を用いた高密度多点電極アレイとマイクロ流体デバイスの界面制御

東北大学電気通信研究所  
早稲田大学理工学術院

○佐藤有弥、山本英明、平野愛弓  
谷井孝至

Hydrogel films for controlling the interface between high-density microelectrode arrays and microfluidic devices

by ○Yuya SATO, Hideaki YAMAMOTO, Ayumi HIRANO-IWATA and Takashi TANII

### 1. 研究目的

多点電極アレイ (MEA) は基板に埋め込まれた微小電極を用いて活動電位の発生に伴う細胞外電位変化を電氣的に計測するデバイスである。従来、MEA 計測では、1 ms 以下の高い時間分解能で活動電位が発生したタイミングを計測することができるが、1 チップの電極数は通常 64 程度で、空間分解能も基板電極の間隔 (典型的なデバイスで 200  $\mu\text{m}$  程度) によって制限されていた。この問題を解決すべく、高密度多点電極アレイ (HD-MEA) の開発が進められた。HD-MEA では、基板内に内蔵したデジタル回路により信号をマルチプレクシングし、フィード線やコンタクトパッドを複数の作用電極で共有するため、電極数や電極密度が従来に比べて 2~3 桁上昇した。例えば、Maxwell Biosystems 社のチップでは、26,400 電極が 3,265 電極/ $\text{mm}^2$  の密度で配列されており、最大 1,024 個の電極から時間分解能 50  $\mu\text{s}$  で細胞外電位を計測することができる。このような新しい技術の到来により、神経活動計測における時間分解能と空間分解能のトレードオフが解決しつつある。そこで我々は、生きた神経細胞ネットワークにおける回路網の構造と活動パターンを調べることを目的として、マイクロ流体デバイスを使って HD-MEA 上に培養神経回路をパターンニングするプロセスを確立した<sup>1,2</sup>。

### 2. 研究成果

HD-MEA 上にマイクロ流体デバイスを直接貼り付け、そこにラット大脳皮質神経細胞を培養したときの様子を Fig. 1(a)に示す。HD-MEA 表面には数  $\mu\text{m}$  の凹凸が存在するため、この間隙から軸索がパターンの外側に非特異的に成長してしまうことが問題となった。このような表面形状は、他社の HD-MEA にも見られるものである。もちろん、HD-MEA デバイス表面を平坦化することがこのマイクロ流体デバイスの密着性を改善するための直接的な解決方法である。また例えば MultiChannel Systems 社の製品のように、表面の平坦性が高い HD-MEA も販売されている。しかし各社のデバイスはそれぞれ電極密度や電極数などに個性があるため、表面形状だけを重視して機種を選定することは難しい。また従来型の MEA と比べて、HD-MEA では各社独自の電子回路がチップに埋め込まれているため、自前でチップを作製することは事実上不可能である。

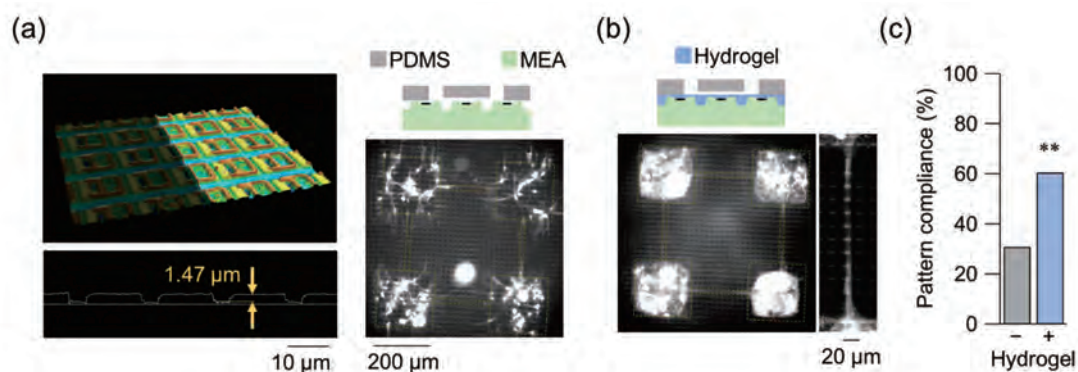


Fig. 1 (a)HD-MEA の表面形状 (左) と、マイクロ流体デバイスを直接設置した場合の神経細胞の成長の様子 (右)。神経細胞は蛍光色素 NeuO で染色している。(b)ハイドロゲルコーティング後の HD-MEA にマイクロ流体デバイスを設置した場合の神経細胞の成長の様子。右はモジュール間を結ぶマイクロチャネル部の拡大図。(c)マイクロ流体デバイスの形状に忠実にパターンニングできた確率。文献 1,2 より転載。

HD-MEA へのマイクロ流体デバイスへの密着性を向上させるために、我々はデバイスの表面を厚さ約  $2\ \mu\text{m}$  の水素ゲル膜で修飾する方法を考案した。具体的には、細胞外基質を構成するタンパク質の一種であるコラーゲンのゲル膜でデバイス表面を修飾し、それをクッション剤とすることで密着性を向上させた。これにより、非特異的に神経突起がパターン外に成長する確率を 31% から 61% に現象させることに成功した (Fig. 1(b,c))。

細胞外電位の振幅は、電極と細胞との距離が離れるのに従って減少するため、水素ゲル層を挿入すると信号振幅は必然的に減少する。この減少の度合いを見積もるために、計測された細胞外電位の信号振幅のヒストグラムを水素ゲルの有無で比較した。水素ゲル層を挿入したことで振幅の中央値が 29% 減少したものの、ノイズレベルよりは十分に高い振幅で活動電位が計測できていることが分かった。

水素ゲル層を介して貼り付けたマイクロ流体デバイスを用いて培養神経回路をパターンニングし、発火パターンを計測した例を Fig. 2(a,b) に示す。同期バーストが起きたタイミングでは、多くの電極において連続的に信号が検出されるが (Fig. 2(c) 中段)、時間軸を拡大すると、異なるモジュールに配置された電極では、それぞれの電極で数 100 ms の時間差が存在した (Fig. 2(c) 下段)。一方、同一のモジュールに配置された電極では、各電極で観察された活動電位信号の時間差が 1 ms 以下であった (Fig. 2(d) 下段)。前者は蛍光カルシウムイメージングでも計測されるが、後者は不可能である。

このように HD-MEA の高い時間分解能を活用することにより、モジュール内部での信号伝搬といったサブミリ秒の現象が解析可能になり、神経回路網の構造機能相関を解析するための新しい基盤技術を整えることができた。

### 3. 参考文献

- (1) Y. Sato, H. Yamamoto, H. Kato, T. Tani, S. Sato and A. Hirano-Iwata, Microfluidic cell engineering on high-density microelectrode arrays for assessing structure-function relationships in living neuronal networks, *Front. Neurosci.*, **16**, 943310 (2023).
- (2) 山本英明, 平野愛弓, 佐藤茂雄, マイクロ流体デバイスを用いた神経回路機能の実細胞再構成, 応用物理 (投稿中).

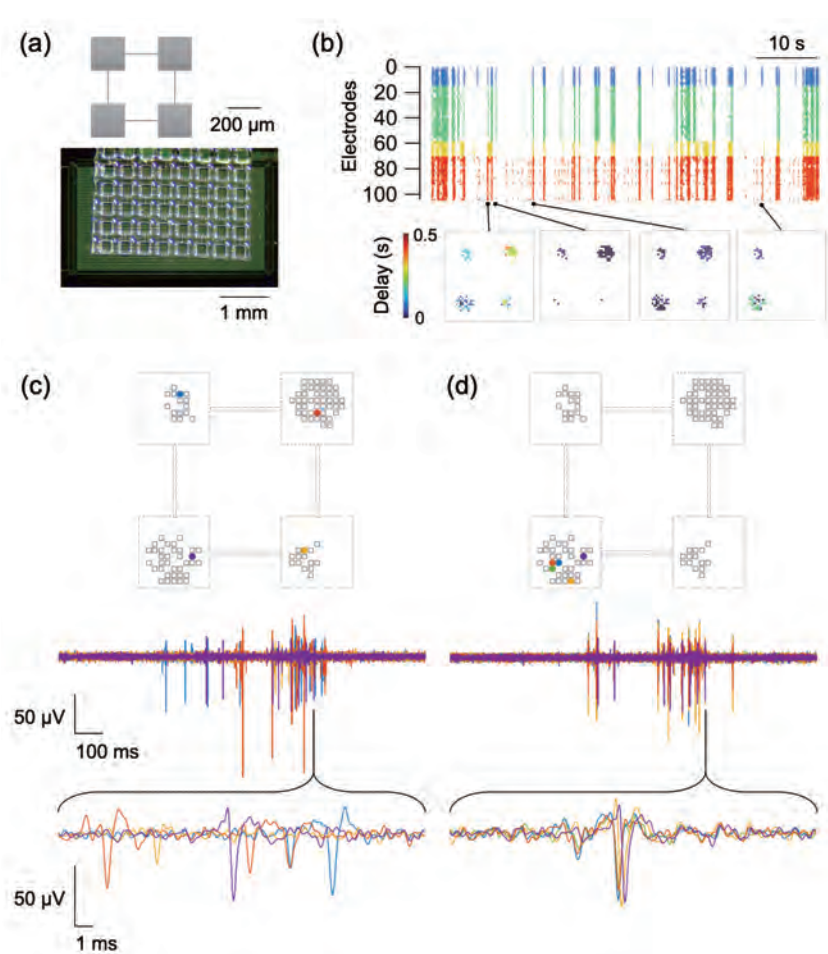


Fig. 2 (a)モジュール構造型培養神経回路の形状 (上) と HD-MEA 上に設置したマイクロ流体デバイス (下). (b) 上段: 自発的神経活動のラスタプロット. 活動電位が発生したタイミングを点で示す. 異なるモジュールに属する電極から計測された信号を色分けした. 下段: 代表的なタイミングで発生した神経活動の伝搬の様子. (c,d) 異なるモジュールに属する電極 (c)、同一モジュールに属する電極 (d) で計測された細胞外電位信号. 上段: 電極の配置. 中段: 同期的な連続発火が生じた際の信号波形. 下段: 波形の拡大図. 波形の色は上段の電極の色と対応している. また (c) と (d) は同一のタイミングで計測された信号を示している. 文献 1,2 より転載.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## インプラント用 Ti 基金属ガラス表面のマテリアルデザイン — 生体活性化ナノメッシュ表面における抗菌性の発現 —

東京工業大学物質理工学院材料系 久保田雄太、生駒俊之(フロンティア研兼務)・松下伸広(フロンティア研兼務)  
 東北大学金属材料研究所 和田 武、加藤秀実  
 大阪大学接合科学研究所 塚本雅裕  
 東京医科歯科大学学生体材料研究所 塙 隆夫

### Material Design of Ti based Metallic Glass Surface Applicable for Implant — Appearance of Antibacterial Property on Bioactive Nanomesh Surface —

by Yuta KUBOTA, Toshiyuki IKOMA, ○Nobuhiro MATSUSHITA,  
 Takeshi WADA, Hidemi KATO, Masahiro TSUKAMOTO, Kensuke KURODA, Takao HANAWA

#### 1. 研究目的

代表者の松下らは、インプラントとして優れた機械特性を有する Ti 基金属ガラス(Ti<sub>40</sub>Zr<sub>10</sub>Cu<sub>36</sub>Pb<sub>14</sub>) リボン基板を東北大金材研の加藤・和田研究室より得て、これに水熱電気化学法により形成した生体活性アモルファス酸化物層のナノメッシュ構造<sup>(1)</sup>や阪大接合研の塚本らの協力を得て形成したフェムト秒レーザー照射によるマイクロ構造とを組み合わせたマイクロ・ナノ構造制御表面について、医科歯科大生材研の塙による指導・助言も得て、次世代インプラント材料に向けた研究開発を進めてきた。

ナノメッシュ構造アモルファス酸化物表面を有する試料のインプラントに向けた実用化を進めるにあたり、表面の抗菌化が問題となり、昨年までにキトサン錯体<sup>(2)</sup>を足場として、ナノメッシュ層中 Na とのイオン交換によりナノメッシュ表面に Ag ナノ粒子が形成できること、カニ、エビの甲羅や殻の主成分のキチンから抽出されるキトサンのキレート効果を用いることで Ag ナノ粒子の溶出速度が変えられることを確認し、キトサンにより固定した Ag ナノ粒子からの Ag<sup>+</sup>イオン溶出による抗菌特性の評価の初期段階まで昨年度進めた。今年度は、抗菌特性の追加評価に加え、これらのイオン処理された試料、イオン置換時間を変えて大きさが異なる Ag ナノ粒子を表面にもつ試料の Ag<sup>+</sup>イオン溶出特性の比較を詳細に行い、より優れた抗菌測定を持ちうる表面処理条件を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法と各試料の処理条件

加藤・和田研究室より提供を受けた幅 10 mm、厚さ 0.03 mm のリボン状 Ti 基金属ガラス(Ti<sub>40</sub>Zr<sub>10</sub>Cu<sub>36</sub>Pb<sub>14</sub>)基板を長さ 40 mm に切断し、アセトン、超純水の順でそれぞれ 10 分ずつ超音波洗浄後、大気雰囲気下 60° C で乾燥させた。図 1(a)に示す様に Ti 基金属ガラス基板を作用極、白金板を対極とし、クリップで固定して電極間の距離 4 cm を保ちながら直流電流 5 mA/cm<sup>2</sup> を印加する水熱電気化学処理(HE)を行った。ここで電解液に 5 M 水酸化ナトリウム水溶液、反応温度 90° C、反応時間は 1 時間である。上記のナノメッシュ層を形成した基板をキトサン含有 1 %v/v 酢酸水溶液中に浸漬し即引き上げた後に乾燥炉で 60° C 30 分乾燥させた後に、一度 5 M の NaOH 水溶液中に浸漬してから超純水で洗浄し、さらに再度 60° C の乾燥炉で乾燥させる図 1(b)に示すキトサンディップコート(CD)処理を行った。HE および CD 処理後の試料を 1 cm 角に切断後、PP 管底部に膜面を接地面と平行に静置し、10mM 硝酸銀水溶液 20ml を加え、インキュベーターで 37° C にて最大 48 時間静置する図 1(c)に示す銀イオン交換(IE)処理を行った。各処理後の試料は自然乾燥後に、FE-SEM、XRD による構造の観察・評価に加えて、接触角測定により表面の濡れ性を評価、FT-IR、ラマン分光、XPS による組成や表面の化学結合などの解析を行った。

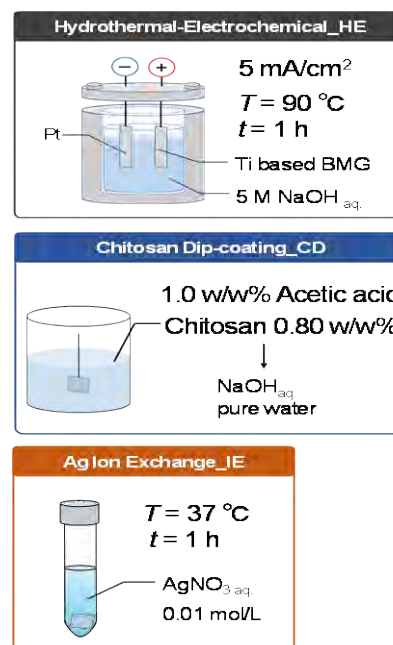


図 1 (a)HE 処理、(b)CD 処理、(c)Ag イオン交換処理の概略図

### 3 実験結果と今後の方針

図 2 に各試料を用いて行った抗菌性試験の結果をまとめて示す。各試料を LB 培地 10ml 中で 24 時間振盪したものに *E. coli* 5ml ( $1 \times 10^5$  CFU/ml) を加えた後に 24 時間培養したものの濁度測定により *E. coli* の数を評価するとともにコロニーの形成も目視で確認した。コントロール、処理していない Ti 基金属ガラス、HE 処理後ならびに CD 処理後の試料ではほぼ同じ濁度であったのに対して、IE 処理後および CD/IE 処理後の試料では濁度による *E. coli* 数の評価はほぼゼロに近い値となるとともにコロニーの存在も目視できないなど、十分な抗菌性の出現と確認できた。

$Ag^+$  イオンの継続的な放出特性の評価は、抗菌特性の長期化にとって不可欠なデータとなる。そこで、処理時間を変えて、表面における  $Ag$  ナノ粒子量を変えた各試料の  $Ag^+$  イオン溶出特性の評価を行った。この結果を図 3 に示す。

これより、IE 処理後にキトサン中に沈積した CD/IE 試料は IE12h 処理の試料に比べて 1.5 倍も高い  $Ag^+$  イオンの放出濃度が得られることから、表面における多量の  $Ag$  ナノ粒子の存在を示すこと、IS12h と IS24h はほぼ同じ量の  $Ag^+$  イオン放出濃度であったのに対して、IS48h はさらに高い放出濃度となり、17 日経過した後であってもさらに高い  $Ag^+$  イオン放出濃度が継続していることが分かった。さらに IS48h と CD/IE12h の試料の  $Ag^+$  イオン放出プロファイルより、CD/IE12h は 17 日間経過後は初期値の 30% 程度しか  $Ag$  ナノ粒子が残っていないのに対して、IS48h 試料では 74% もの  $Ag$  ナノ粒子が残っているなどさらに長期にわたる  $Ag^+$  イオン放出が可能であることが示された<sup>(3)</sup>。

### 4. 参考文献

- (1) N. Sugiyama, N. Matsushita, M. Tsukamoto, A. Inoue, M. Yoshimura et al.: Acta Biomaterialia, vol.5, pp.1367-1373 (2009).
- (2) C. Ma, Y. Liu et al.: Environmental Chemistry. vol.15(5), pp. 267-277 (2018).
- (3) N. Matsushita, J. Nishimoto, Y. Kubota, M Honda, T. Wada, H Kato, T Hanawa: "Antibacterial Design of Bioactive Nanomesh Ceramic Layers Using Chitosan Scaffold", Invited Talk in JW2022/DEJ2MA, Oct. 25, 2022.

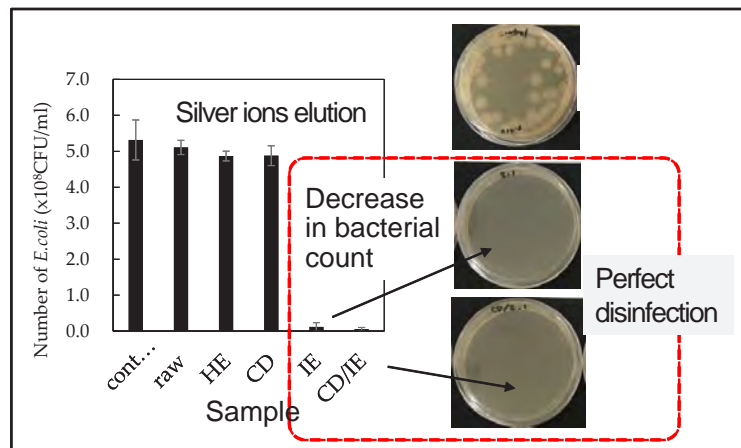


図 2. 濁度による *E. coli* 数の測定結果ならびにコロニーの有無の確認

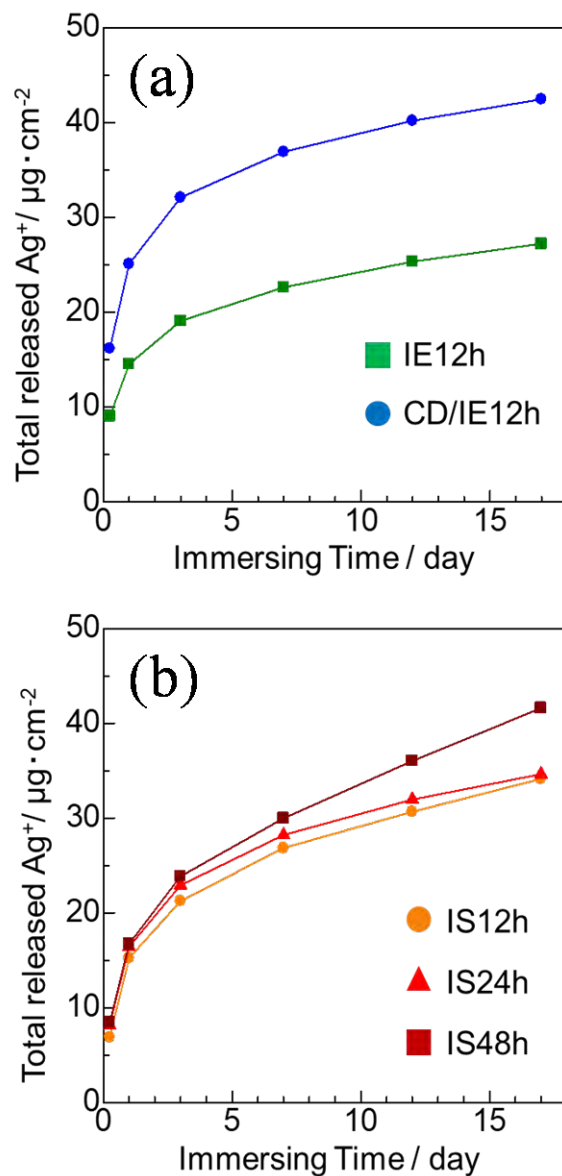


図 3. 各試料の  $Ag^+$  イオン溶出特性評価  
(a) IE12h と CD/IE12h  
(b) IS12h と IS24h と IS48h

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 生体用 Au-Cu-Al 形状記憶合金の相変化による機械的性質の向上

東京工業大学 科学技術創成研究院 未来産業技術研究所 兼  
 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 ○海瀬晃  
 東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所  
 (兼 未来産業技術研究所) Kang Wei Goo, 邱琬婷, Tso Fu Mark Chang,  
 田原正樹, 曾根正人, 稲邑朋也, 細田秀樹  
 東北大学大学院歯学研究科 金高弘恭  
 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 塙隆夫

Mechanical Properties Enhancement of Biomedical Au-Cu-Al Shape Memory Alloys by Phase Manipulation  
 by ○Akira UMISE, Kang Wei GOO, Wan-Ting CHIU, Tso Fu Mark CHANG, Masaki TAHARA,  
 Masato SONE, Hideki HOSODA, Hiroyasu KANETAKA and Takao HANAWA

## 1. 研究目的

Au-Cu-Al 合金は、生体適合性が高く、Au のような重元素を含む合金は、X 線造影性が高いため、生体医療の用途での使用が期待できる。また、Au-Cu-Al 合金の高温相である  $\beta$  相 ( $L2_1$  構造) と低温相であるマルテンサイト相 (M 相, Doubled B19 構造) の間の可逆的相変態から形状記憶効果 (SME) が観察されている。したがって、SME はその機能性から、さらに生体医療への応用が期待される。しかし、多結晶 Au-Cu-Al 合金は粒界破壊のため非常に脆く、破断ひずみは 11% 以下であることが明らかになっている[1]。このような脆性相の粒界に延性相を導入することにより、粒界が強化され、合金の延性が向上することが報告されている[2]。また、形状記憶合金の分野では、Ni-Al-Fe 合金や Co-Ni-Al 合金などの Ni-Al 系合金の脆性 M 相の粒界に延性相を導入することにより強化することに成功した[3]。さらに、Au-Cu-Al 系合金の機械的性質の向上についても同様の進展が報告されている[4-6]。そこで本研究では、Au-Cu-Al 系に延性相である  $\alpha$ -fcc 相[7]を導入し、M 相合金の機械的性質を向上させることを目的とした。本研究では、様々な割合の  $\alpha$ -fcc 相を持つ合金を得るため、Au 濃度を 50mol% で一定とし、合金を作製した。使用した合金の組成はそれぞれ 50Au-38Cu-12Al, 50Au-37Cu-13Al, 50Au-36Cu-14Al (mol%) である。Fig.1 に Levey らにより報告された 723K における AuCuAl 三元系の等温状態図を示す[8]。この状態図から、これらの合金は同じタイライン付近に位置する。したがって、合金組成の違いは、M 相および  $\alpha$ -fcc 相の化学組成に影響を与えず、 $\alpha$ -fcc 相の体積分率に寄与するものと考えた。

## 2. 研究成果

## 2. 1 組織・相構成

Fig.2 に各合金の室温(296K)における XRD プロファイルを示す。すべての合金が室温で M+ $\alpha$ -fcc の二相から構成されていることが明らかである。ここから、 $\alpha$ -fcc と M 相のピーク強度を比較することで、相対的な相分率を近似的に求めることができる。M 相のピーク  $\{104\}_M$  と  $\alpha$ -fcc 相のピーク  $\{111\}_\alpha$  を用いてピーク比を計算し、およそその相分率を求めた。その結果、50Au-38Cu-12Al, 50Au-37Cu-13Al, 50Au-36Cu-14Al の順に相対的な  $\alpha$ -fcc 相の割合が減少することが明らかとなった。この傾向は、Au-Cu-Al の 773K 等温相図とよく一致していた。さらに、各合金の M 相格子定数の合金間の差はほとんど無視できるほど小さく、これは M 相の化学組成がこれら 3 つの合金で類似していることを示している。Fig.3 に SEM で観察した合金の組織を示

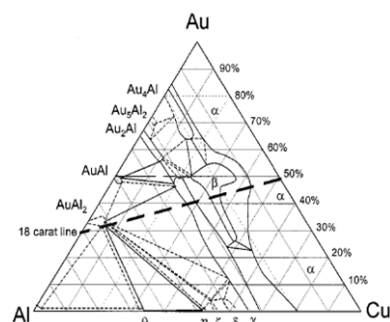


Fig.1 773KにおけるAu-Cu-Al合金の三元系状態図[8]

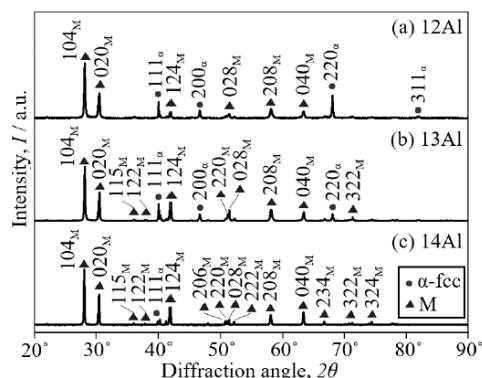


Fig.2 296KにおけるXRDプロファイル (a)50Au-38Cu-12Al, (b)50Au-37Cu-13Al, (c)50Au-36Cu-14Al



す。XRD プロファイルにおいて、相対的な  $\alpha$ -fcc の割合が最も高い 50Au-38Cu-12Al (Fig.3 (a))の組織では、SEM 像においてより多くの  $\alpha$ -fcc が含まれていることが明らかである。次に、 $\alpha$ -fcc の相分率が減少した 50Au-37Cu-13Al (Fig.3 (b))では、50Au-38Cu-12Al と比較して  $\alpha$ -fcc 相の量が減少していた。最後に、相対的な  $\alpha$ -fcc の相分率が最も低い 50Au-36Cu-14Al (Fig.3 (c))では、典型的なマルテンサイトプレートを有する M 相のみが観察された。XRD プロファイル(Fig.2 (c))で観察された  $\alpha$ -fcc の存在は、 $\alpha$ -fcc の相分率が少ないため、明確に確認することができなかった。

## 2. 2 機械的性質

Fig.4 に室温における各合金の応力-ひずみ曲線を示す。各合金の強度と延性は相対的な  $\alpha$ -fcc の相分率が高くなると増加することが明らかである。3つの合金の相の化学組成はほぼ同じであったことから、機械的性質に対する化学組成の影響は無視できることが示唆された。つまり、機械的性質の向上は主に  $\alpha$ -fcc 相の割合の増加によって寄与されたのである。また、50Au-38Cu-12Al (Fig.4 (a))は2段階降伏を示し、マルテンサイト変位の再配列に起因するものと考えられる。このことから、50Au-38Cu-12Al は M 相の機能を維持しつつ、適切な量の  $\alpha$ -fcc 相を導入することで機械的性質を向上させることができることが明らかとなった。今後、組織制御と機械的性質への影響についてさらに検討し、発展させていく予定である。

Fig.5 にマルテンサイト相と  $\alpha$ 相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係を示す。基本的にすべての合金は M 相および  $\alpha$ -fcc 二相合金であり、 $\alpha$ -fcc の相分率が異なる合金である。これまでに主要な  $\alpha$ -fcc 相に M 相を導入することで、合金の機械的性質も向上することを明らかにしてきた。しかし、本研究の 50Au-38Cu-12Al は大幅に向上した機械的性質を示し、 $\alpha$ -fcc 単相合金 (□) および  $\alpha$ -fcc 相を多く含む二相合金 (△) よりもはるかに高い値を示した。このことから、Au-Cu-Al 合金において高強度と伸びの良好な組み合わせを実現するためには、 $\alpha$ -fcc 相の割合が比較的高い M-rich 合金が望ましいと考えている。

## 謝辞

本研究はJSPS科学研究費21H01668および20K20544, 国際・産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出 DEJ<sup>2</sup>MAプロジェクト, 医歯工・ライフイノベーションシステム創成プロジェクトの助成を受けたものである。

## 参考文献

- (1) H. Hosoda, T. Hori, T. Morita, A. Umise, M. Tahara, T. Inamura, K. Goto and H. Kanetaka: J. Japan Inst. Met. Mater. **80.1** (2016) 27-36.
- (2) D. Anton and D. Shah: MRS Online Proceedings Library. **194** (1990).
- (3) K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno and T. Nishizawa: Metall. Trans. A. **22** (1991) 441-446.
- (4) A. Umise, T. Morita, T. Hori, K. Goto, H. Kanetaka, M. Tahara, T. Inamura and H. Hosoda: J. Japan Inst. Met. Mater. **80.1** (2016) 71-76.
- (5) A. Toriyabe, W.-T. Chiu, A. Umise, M. Tahara, K. Goto, H. Kanetaka, T. Hanawa and H. Hosoda: Intermetallics. **139** (2021) 107349.
- (6) K.-W. Goo, W.-T. Chiu, A. Toriyabe, M. Homma, A. Umise, M. Tahara, K. Goto, T. Sannomiya and H. Hosoda: Materials. **14** (2021) 3122.
- (7) F. Levey, M. Cortie and L. Cornish: J. Alloy Compd. **354** (2003) 171-180.
- (8) V. Raghavan: Journal of Phase Equilibria and Diffusion. **29** (2008) 260-261.

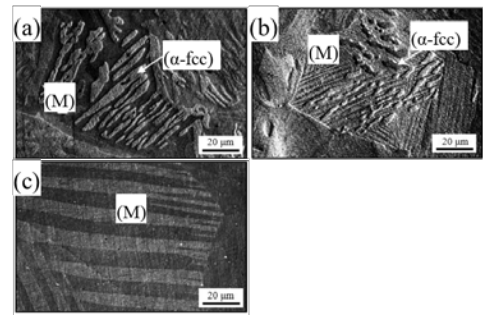


Fig.3 SEM 像 (a)50Au-38Cu-12Al, (b)50Au-37Cu-13Al,(c)50Au-36Cu-14Al

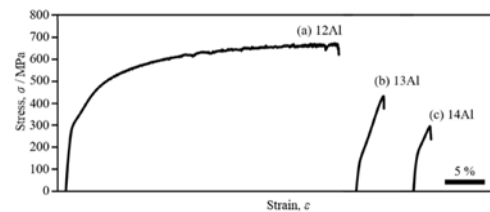


Fig.4 応力-ひずみ曲線 (a)50Au-38Cu-12Al, (b)50Au-37Cu-13Al,(c)50Au-36Cu-14Al

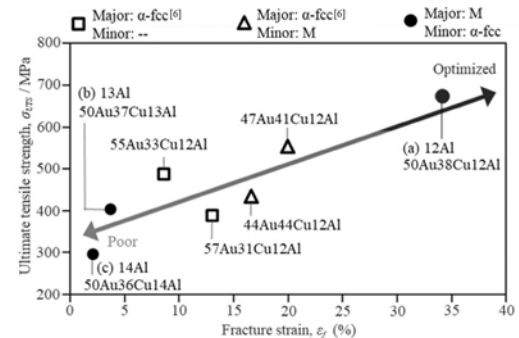


Fig.5 マルテンサイト相と  $\alpha$ 相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 水溶液からの析出とその後の加熱処理による窒化鉄膜の形成

東京医科歯科大学学生体材料工学研究所 工藤紘士、横井太史、島袋将弥、○川下将一  
 東北大学工学研究科電子工学専攻 小川智之

Formation of iron nitride film by deposition from aqueous solution and subsequent heat treatment  
 by Hiroshi KUDO, Taishi YOKOI, Masaya SHIMABUKURO, Masakazu KAWASHITA  
 and Tomoyuki OGAWA

## 1. 研究目的

現在、がんの磁気温熱療法の温熱種としてはマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) が広く知られ、欧州では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子を含む磁性流体が脳腫瘍の温熱治療に用いられ、前立腺がんや膵臓がんに対する温熱治療の臨床試験も進められている。演者らは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  よりも高い飽和磁化を示す窒化鉄 ( $\text{Fe}_x\text{N}_y$ ) に注目し、これを温熱種に用いる試みを進めている<sup>1,2</sup>。直径 20~30  $\mu\text{m}$  の  $\text{Fe}_x\text{N}_y$  微小球は、がんの近傍の毛細血管内に留まり、そこからがんを局所的に加温して治療する材料として有用であると期待される。そのような微小球は、液相法<sup>3</sup>によってコアとなるシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 系ガラス微粒子の表面にオキシ水酸化鉄を析出させ、これを還元・窒化处理することにより得られる可能性がある。本研究では、 $\text{SiO}_2$  コア- $\text{Fe}_x\text{N}_y$  シェル微小球作製の前段階として、スライドガラス基板上への  $\text{Fe}_x\text{N}_y$  膜の形成を試みた。

## 2. 研究成果

## 2. 1 スライドガラス基板上へのオキシ水酸化鉄膜の形成

先ず液相法によってスライドガラス基板上へのオキシ水酸化鉄膜の形成を試み、浸漬液のホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 濃度および浸漬時間がオキシ水酸化鉄膜の形成に及ぼす影響を調べた。

30°C の  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ・フッ化水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ -HF)・三フッ化鉄 ( $\text{FeF}_3$ ) の混合水溶液 20 mL にスライドガラス基板 (15 mm×15 mm×1 mm) を 1~72 時間浸漬した。 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、F<sup>-</sup>および  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度は、それぞれ 0.1~0.4 mol/L、92 mmol/L および 0.4 mmol/L とした。得られたサンプルの結晶構造を X 線回折装置 (XRD) により調べ、形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

$\text{H}_3\text{BO}_3$ ・ $\text{NH}_4\text{F}$ -HF・ $\text{FeF}_3$  混合水溶液浸漬後のスライドガラス基板の XRD 測定および SEM 観察の結果 (Fig. 1) によれば、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度が 0.1 mol/L の場合は、浸漬 72 時間後も基板上にオキシ水酸化鉄膜は形成しなかったが、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度が 0.2~0.4 mol/L の場合は、オキシ水酸化鉄の一つであるアカゲナイト ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) からなる膜が基板上に形成していた。また、 $\beta\text{-FeOOH}$  膜がスライドガラス基板上に最も効率よく形成する  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度および浸漬時間は、それぞれ 0.2 mol/L および 48 時間であることが明らかとなった。

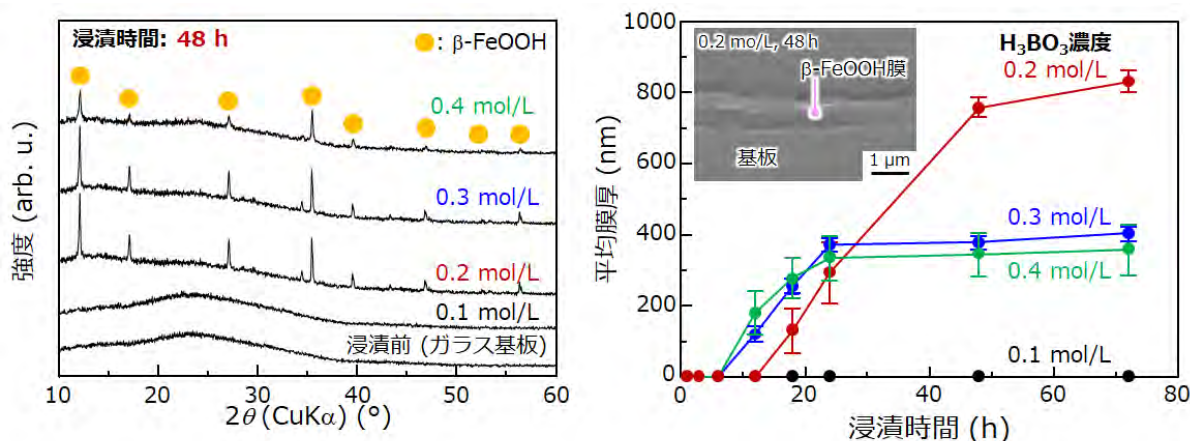


Fig. 1 種々の  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度の  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ・ $\text{NH}_4\text{F}$ -HF・ $\text{FeF}_3$  混合水溶液に 48 時間浸漬したスライドガラス基板の XRD パターン (左)、および基板上に形成された  $\beta\text{-FeOOH}$  膜の SEM 写真および平均膜厚 (右)

## 2. 2 繰り返し浸漬によるオキシ水酸化鉄膜の成長

基板を  $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度 0.2 mol/L の  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \cdot \text{FeF}_3$  混合水溶液浸漬に 48 時間浸漬するプロセスを繰り返すことにより、膜の成長を試みた。その結果、Fig. 2 に示すように、平均膜厚は浸漬の繰り返し回数に比例して増大し、また、1 回の浸漬で約  $0.75 \mu\text{m}$  の  $\beta\text{-FeOOH}$  膜が形成し、直径  $20 \sim 30 \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  コア- $\text{Fe}_x\text{N}_y$  シェル微小球を得るのに好適な、厚さ約 5 あるいは  $10 \mu\text{m}$  の  $\beta\text{-FeOOH}$  膜は、6 回あるいは 11 回の繰り返し浸漬によって形成できることが明らかとなった。

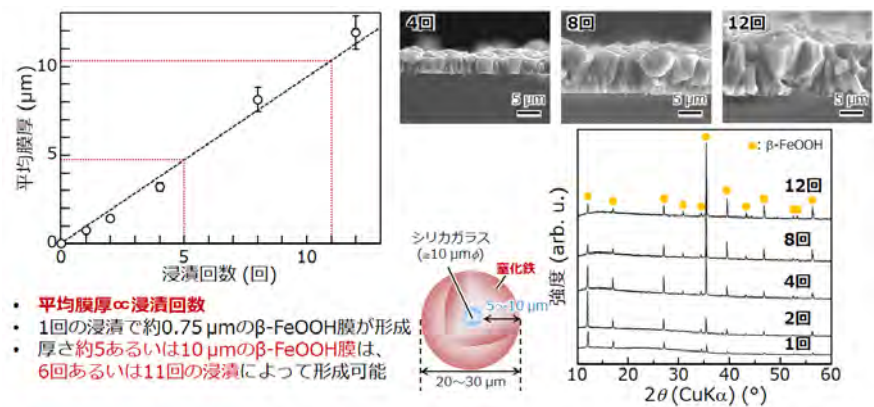


Fig. 2  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \cdot \text{FeF}_3$  混合水溶液に繰り返し浸漬したスライドガラス基板の SEM 写真、XRD パターンおよび基板上に形成された  $\beta\text{-FeOOH}$  膜の平均膜厚

## 2. 3 オキシ水酸化鉄膜の還元・窒化

最後にオキシ水酸化鉄膜の還元・窒化を試みた。 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \cdot \text{FeF}_3$  混合水溶液浸漬後の基板を超純水で洗浄し、24 時間乾燥させた。次に、基板上に形成した  $\beta\text{-FeOOH}$  膜を鉄粉 ( $\alpha\text{-Fe}$  粉末：一次粒径  $100 \text{ nm}$  以下) に接触させ、水素ガス中  $300^\circ\text{C}$  で 4.5 時間、続いてアンモニア雰囲気中  $150^\circ\text{C}$  で 40 時間加熱処理 ( $\text{H}_2\text{-NH}_3$  加熱処理) した。その結果、同膜を鉄粉に接触させながら  $\text{H}_2\text{-NH}_3$  加熱処理に付すと、同膜は膜厚約  $500 \text{ nm}$  の窒化鉄膜に変化した (Fig. 3)。一方、 $\beta\text{-FeOOH}$  膜を鉄粉に接触させずに  $\text{H}_2\text{-NH}_3$  加熱処理した場合は、同膜は窒化されなかった。これは、 $\beta\text{-FeOOH}$  膜の還元・窒化には、同膜近傍に鉄粉が存在する必要があることを示唆している。また、膜厚約  $5 \mu\text{m}$  あるいは約  $10 \mu\text{m}$  の  $\beta\text{-FeOOH}$  膜を  $\text{H}_2\text{-NH}_3$  加熱処理すると、膜が基板から剥離してしまった。これは、 $\text{H}_2\text{-NH}_3$  加熱処理によって、 $\beta\text{-FeOOH}$  が  $\alpha\text{-Fe}$  を経て窒化鉄に変化する際に、膜の収縮が生じるためと考えられる。

以上より、スライドガラス基板を  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \cdot \text{FeF}_3$  混合水溶液に浸漬し、その後、基板上に形成された膜を鉄粉に接触させ、水素ガス中、続いてアンモニア雰囲気中で加熱処理すれば、基板上に窒化鉄膜を形成できると明らかとなった。今後、膜厚約  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  の  $\beta\text{-FeOOH}$  膜を剥離させずに還元・窒化する加熱処理条件を見出す必要がある。

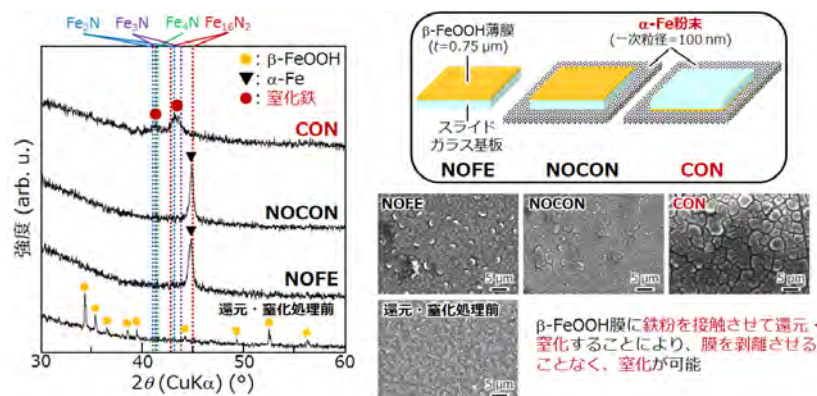


Fig. 3  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \cdot \text{FeF}_3$  混合水溶液浸漬後、 $\text{H}_2\text{-NH}_3$  加熱処理したスライドガラス基板の XRD パターンおよび SEM 写真

## 3. 参考文献

- (1) M. Shibata, T. Ogawa and M. Kawashita, Synthesis of iron nitride nanoparticles from magnetite nanoparticles of different sizes for application to magnetic hyperthermia, *Ceram. Int.*, **45**, 23707-23714 (2019).
- (2) M. Shibata, H. Kanetaka, M. Furuya, K. Yokota, T. Ogawa and M. Kawashita, Cytotoxicity evaluation of iron nitride nanoparticles for biomedical applications, *J. Biomed. Mater. Res.*, **109**, 1784-1791 (2021).
- (3) S. Deki, Y. Aoi, J. Okibe, H. Yanagimoto, A. Kajinami and M. Mizuhata, Preparation and characterization of iron oxyhydroxide and ironoxide thin films by liquid-phase deposition, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1769-1772 (1997).



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 銅修飾によるチタン表面への可視光増強型抗菌活性付与

東京医科歯科大学生体材料工学研究所  
東北大学金属材料研究所宋博丞、○島袋将弥、横井太史、川下将一  
目代貴之Visible light-enhanced antibacterial activity of titanium surface with copper modification  
by Po-Cheng SUNG, ○Masaya SHIMABUKURO, Taishi YOKOI, Masakazu KAWASHITA  
and Takayuki MOKUDAI

## 1. 研究目的

歯科用インプラントデバイスを用いた治療件数の増加に伴い、骨の喪失を伴うインプラント周囲炎が益々問題視されている。インプラント周囲炎を予防するためには、インプラントを構成するチタン表面において、細菌の付着と増殖とを抑制することが必須となる。とりわけ、光触媒効果を利用したインプラント表面への抗菌性付与がインプラント周囲炎の予防に有望視されている。チタン表面は、光触媒効果を示す酸化チタンによって被覆されているが、同効果の発現には生体組織に有害な影響を及ぼす紫外光照射が必要となるため、口腔内で使用する光としては好ましくない。そこで本研究グループでは、チタン表面を改質し、紫外光よりも生体に安全な可視光の照射によって、光触媒効果を発現する酸化チタン層の形成に取り組んでいる<sup>1</sup>。

本課題では、銅イオンの溶出によって抗菌効果を示すこと<sup>2,3</sup>に加えて、酸化チタンの助触媒として作用すること<sup>4,5</sup>が期待できる銅化合物に着目し、表面改質技術である過酸化水素-加熱処理と併用することで、可視光に応答する銅修飾酸化チタン層の形成に取り組んだ。

## 2. 研究成果

## 2. 1 表面特性評価

本研究では、優れた骨伝導性を示す過酸化水素-加熱処理を応用し、加熱前に 0.001、0.01、0.1 M の酢酸銅溶液に浸漬し、過酸化水素-酢酸銅-加熱処理とすることで銅修飾酸化チタン層の形成に取り組んだ。本論文では、未処理チタン、過酸化水素-加熱処理を施したチタンおよび、過酸化水素- (0.001-0.1M) 酢酸銅-加熱処理を施したチタンをそれぞれ、Polished-Ti、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HT、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT と命名した。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HT より網目状の微細構造が観察された (Fig. 1b)。一方、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT では、網目状の微細構造に加えて、銅を主成分とする微粒子の形成が確認された (Fig. 1c-e)。さらに、微粒子サイズは 0.001-Cu-HT < 0.01-Cu-HT < 0.1-Cu-HT の順であり、酢酸銅濃度によってサイズの制御が可能であった。EDS による表面銅濃度の分析結果より、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT の表面には、9.4、11、13 at.% の銅が存在しており、酢酸銅濃度の増加に伴い表面銅濃度も増加することがわかった。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HT、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT の XRD パターンより、アナターゼ相およびルチル相に帰属されるピークが検出された。さらに過酸化水素-酢酸銅-加熱処理を施した試料からは、酸化銅に帰属されるピークが検出された。これらの結果から、過酸化水素-加熱処理によって形成された網目状の微細構造はアナターゼおよびルチル相からなる酸化チタンであり、過酸化水素-酢酸銅-加熱処理を施した試料でのみ観察された微粒子は酸化銅であることが明らかとなった。

生体内での銅イオン溶出挙動を模擬するために、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT を 37 °C で生理食塩水中に 28 d 浸漬した。各試料の銅イオン溶出量は、0.55 ppm であり、酢酸銅濃度の相違によって溶出量は変化しなかった。このため、各

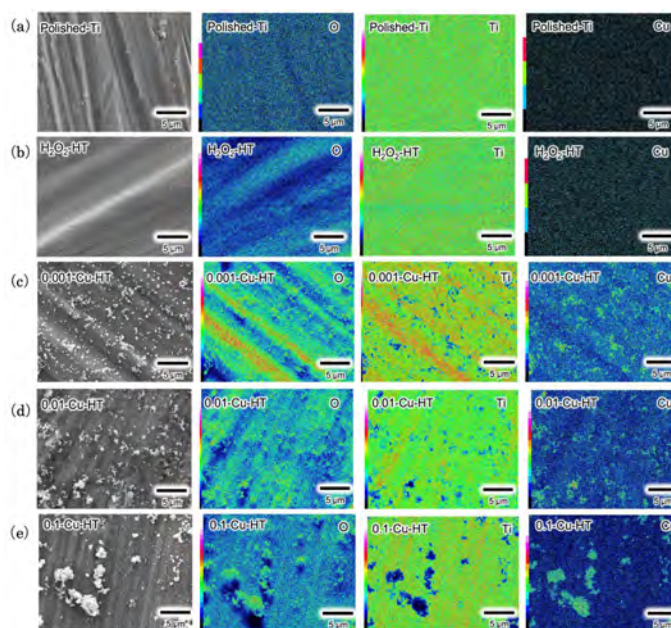


Fig.1 Polished-Ti (a)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HT (b)、0.001-Cu-HT (c)、0.01-Cu-HT (d)、0.1-Cu-HT (e) の EDS マッピング像。

試料の銅イオン溶出量は、表面銅濃度の相違と、銅粒子サイズ（溶液と接触する銅粒子の比表面積）の相違によって、同程度になったと考えられる。

## 2. 2 電子スピントラップ (ESR) 測定

0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT より得られた ESR シグナルより、1:2:2:1 の強度比となる鮮明な DMPO-OH ピーク (●) と DMPO-OH とは異なるピーク (▲) が確認された (Fig.2a)。可視光 ( $\lambda = 460 \text{ nm}$ ) 照射によって、これらの信号強度は増加しており (Fig. 2b)、銅修飾酸化チタンが可視光照射に反応して光触媒効果を示すことが明らかとなった。可視光照射によって 0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT から発生したヒドロキシルラジカル濃度はそれぞれ 3.03、3.23、4.36  $\mu\text{M}$  であり、酢酸銅の添加量とともに増加することが明らかとなった。

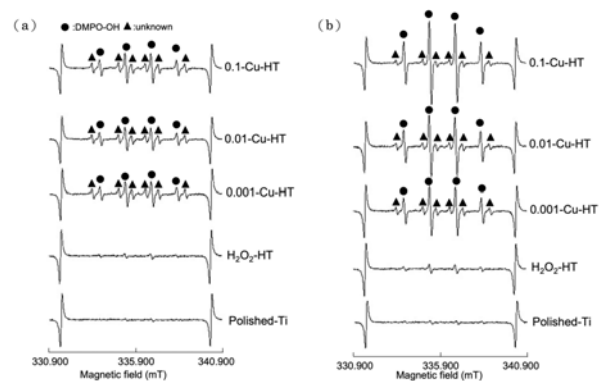


Fig.2 Polished-Ti、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HT、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT の暗所下 (a) および可視光照射下 (b) での ESR シグナル。

## 2. 3 抗菌性評価

暗所・可視光照射下での黄色ブドウ球菌を用いた抗菌性評価の結果を示す (Fig. 3)。暗所下においては、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT の生菌数が Polished-Ti および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HT 上よりも有意に減少していた。この結果より、過酸化水素-酢酸銅-加熱処理によって形成した酸化銅粒子から、銅イオンが溶出し、抗菌効果発現に寄与したと考えられる。また暗所および可視光照射下での各試料上の生菌数を比較すると、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT 群では可視光照射によって生菌数が有意に減少していた。このため、銅修飾酸化チタンは可視光照射によって生成されたヒドロキシルラジカルが抗菌効果の増強に寄与したと考えられる。以上の結果から、過酸化水素-酢酸銅-加熱処理によって、可視光照射に反応して光触媒効果を示す銅修飾酸化チタン層の形成が可能であり、銅酸化物層の抗菌効果が可視光照射によって増強することが明らかとなった。今後は開発物の細胞毒性や骨形成に及ぼす影響を解明する予定である。

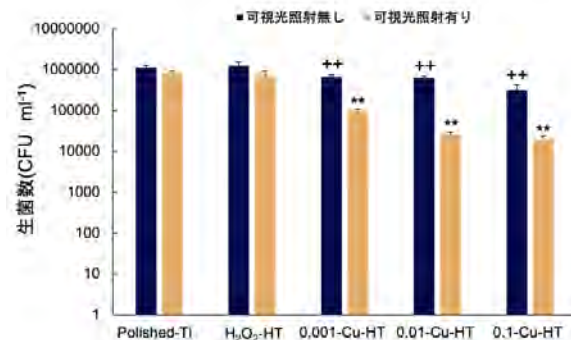


Fig.3 暗所・可視光照射下の Polished-Ti、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HT、0.001-、0.01-、0.1-Cu-HT 上で 30 min 培養した黄色ブドウ球菌の生菌数. (++) P < 0.01 vs. Polished-Ti (可視光照射無し)、\*\* P < 0.01 vs. Polished-Ti (可視光照射有り))

## 3. 参考文献

- (1) K. Suzuki, T. Yokoi, M. Iwatsu, M. Furuya, K. Yokota, T. Mokudai, H. Kanetaka and M. Kawashita, Antibacterial properties of Cu-doped TiO<sub>2</sub> prepared by chemical and heat treatment of Ti metal, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **9**, 1448-1456 (2021).
- (2) M. Shimabukuro, K. Hayashi, R. Kishida, A. Tsuchiya, and K. Ishikawa, Surface functionalization with copper endows carbonate apatite honeycomb scaffold with antibacterial, proangiogenic, and pro-osteogenic activities, *Biomaterials advances*, **135**, 212751 (2022).
- (3) M. Shimabukuro, Antibacterial property and biocompatibility of silver, copper, and zinc in titanium dioxide layers incorporated by one-step micro-arc oxidation: a review, *Antibiotics*, **9**, 716 (2020).
- (4) 宮内雅浩, 橋本和仁, 界面の光励起プロセスによる可視光応答型光触媒の開発, *Electrochemistry*, **81**, 93-97 (2013).
- (5) 砂田香矢乃, 橋本和仁, 宮内雅浩, 生活空間に存在するリスク低減を目指した可視光応答型光触媒の開発, *におい・かおり環境学会誌*, **44**, 174-183 (2013).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 生体応答性セラミックスの創製

東京医科歯科大学生体材料工学研究所  
名古屋大学大学院工学研究科  
九州工業大学大学院生命体工学研究科

○横井太史、川下将一  
三尾明義、鳴瀧彩絵、大槻主税  
中村仁

### Development of bioresponsive ceramics

by ○Taishi YOKOI, Masakazu KAWASHITA, Akiyoshi MIO, Ayae SUGAWARA-NARUTAKI, Chikara OHTSUKI and Jin NAKAMURA

#### 1. 研究目的

骨の欠損を修復するセラミックスは生体不活性セラミックス、生体活性セラミックス、生体吸収性セラミックスに分類される。これに対して我々は生体内の分子や環境に応答して動的に挙動を変化させる新しいタイプの骨修復用セラミックスを提案し、ヒトの血液中に存在する酵素の一種であるアルカリフォスファターゼ (ALP) に対して濃度依存的に応答して骨の無機主成分であるアパタイトに変化するリン酸エステルカルシウム塩に注目して研究を進めてきた<sup>1</sup>。

本研究では同カルシウム塩の反応速度の制御を目指し、ALP を添加した擬似体液 (SBF) 中におけるメチレン鎖長の異なるリン酸エステルカルシウム塩のアパタイトへの転化挙動を調べた。

#### 2. 研究成果

##### 2. 1 リン酸エステルカルシウム塩の合成とキャラクターゼーション

本研究では Fig. 1 に示すメチレン鎖長の異なる 4 種類のリン酸エステルを用いた。pH を 10 に調節したこれらのリン酸エステルの水溶液に、同じく pH を 10 に調節した塩化カルシウム水溶液を混合し、2 時間反応させて沈殿を得た。沈殿をろ過・乾燥して試料粉末とした。以降、methyl phosphate、ethyl phosphate、butyl phosphate および dodecyl phosphate を用いて合成した試料をそれぞれ CaMeP、CaEtP、CaBuP および CaDoP と記載する。

Fig. 2 に得られた試料の X 線回折図形を示す。全ての試料において層状化合物に特有の周期的な回折線が検出された。さらに、リン酸エステルのメチレン鎖長が長くなるほど低角度側にピークがシフトした。このことから、メチレン鎖長が長くなるほど層状化合物の層間距離が大きくなることが分かった。

CaMeP、CaEtP、CaBuP および CaDoP の Ca と P のモル比を調べたところ、1.06、0.99、0.97 および 1.04 であった。つまり、Ca と P の比は全ての試料においてほぼ 1:1 であった。そこで、試料を超純水に浸漬して溶解平衡に達した溶液中の Ca と P の濃度の積をそれぞれの試料の溶解度積として算出した。その結果、 $9.1 \times 10^{-5}$ 、 $9.4 \times 10^{-5}$ 、 $9.5 \times 10^{-6}$ 、 $1.4 \times 10^{-9}$  [(mol/L)<sup>2</sup>] となった。CaMeP と CaEtP の溶解度積の差はほとんど無かった。それに対して CaBuP では溶解度積が小さくなった。さらに CaDoP では溶解度積は極端に小さくなった。

##### 2. 2 ALP を含有する SBF 中における反応性

SBF と、ヒトの血液と同程度の ALP (50 units/L) を

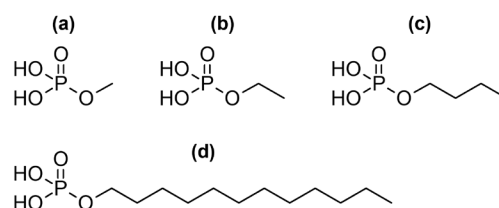


Fig. 1 本研究で用いたリン酸エステルの分子構造。(a)methyl phosphate、(b)ethyl phosphate、(c)butyl phosphate、(d)dodecyl phosphate.

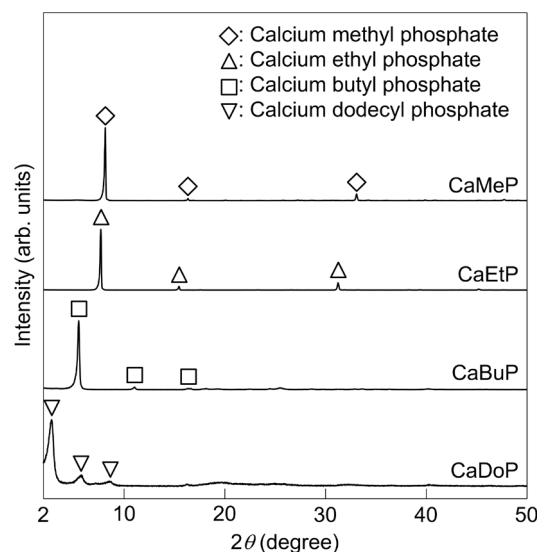


Fig. 2 合成したリン酸エステルカルシウム塩の X 線回折図形。



含む SBF に試料を浸漬し、形態と結晶相の変化を調べた。SBF 中においては、いずれの試料もほとんど形態の変化が見られなかった。一方、ALP を添加した SBF 中においては CaMeP と CaEtP は板状粒子から不定形の粒子への形態変化が観察された。CaMeP を SBF および ALP 添加 SBF に浸漬した際の形態変化を Fig. 3 に示す。CaBuP においても不定形の粒子の生成が観察された。一方で、CaDoP においては CaDoP 板状結晶上に繊維状の粒子生成が観察された。

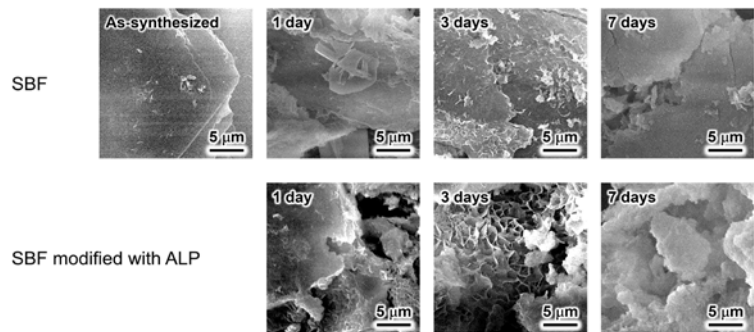


Fig. 3 (上段) SBF および (下段) ALP 添加 SBF に浸漬した CaMeP の走査電子顕微鏡写真。

ALP 添加 SBF に浸漬した CaMeP の X 線回折図形を Fig. 4 に示す。1 日目では結晶相の変化は見られなかったが、3 日目においてリン酸八カルシウムに帰属される回折線が検出され、7 日目では CaMeP 由来の回折線は検出されず、代わってヒドロキシアパタイトに帰属されるブロードな回折線が検出された。CaEtP においても 7 日目においてヒドロキシアパタイトに帰属される回折線が検出された。一方、CaBuP と CaDoP においては ALP 添加 SBF への浸漬による顕著な回折線の変化は検出されなかった。

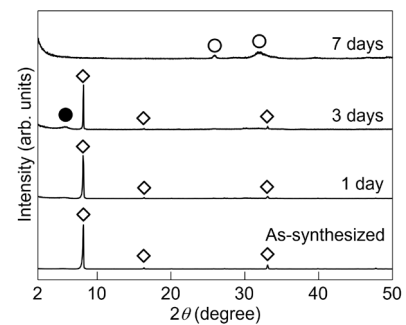


Fig. 4 ALP 添加 SBF に浸漬した CaMeP の X 線回折図形。

(◇ : calcium methyl phosphate, ● : octacalcium phosphate, ○ : hydroxyapatite)

SBF と ALP 添加 SBF 中におけるリン酸エステルカルシウム塩の反応性の違いを理解するために溶液中のイオン濃度の経時変化を調べた。ALP を添加していない SBF に試料を浸漬した場合、CaMeP、CaEtP、CaBuP においては 1 日目に溶解平衡に達し、その後、Ca と P 濃度はほぼ一定であった。さらに、溶解平衡時の Ca と P 濃度は溶解度積の大きさの順番と一致していた。一方、CaDoP においては Ca と P の濃度はやや低下した。これはリン酸カルシウムが析出したことを示している。ただし、その量が CaDoP の量に比べて少なかったことから走査電子顕微鏡や X 線回折で検出できなかったと考えられる。ALP 添加 SBF の Ca と P 濃度変化を Fig. 5 に示す。CaMeP、CaEtP および CaBuP において 1 日目に Ca 濃度が上昇し、その後、低下した。これはリン酸エステルカルシウムの溶解による Ca 濃度上昇と、その後のリン酸カルシウムの析出による Ca 濃度低下を示している。一方で、CaMeP、CaEtP、CaBuP の P 濃度については 1 日目以降に低下、ほぼ一定、上昇となった。これはアルキル鎖長が長くなるほど ALP によるリン酸エステルの加水分解速度が小さくなり、P がリン酸カルシウムとして析出せずに溶液中にリン酸エステルとして留まっていることを示している。一方、CaDoP においては ALP を添加しなかった場合と同様に Ca と P 濃度はやや低下した。

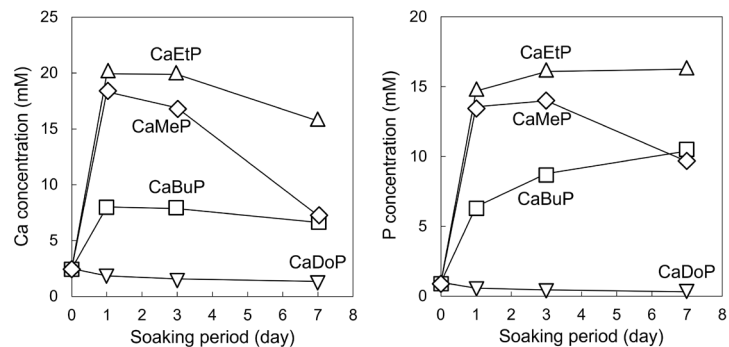


Fig. 5 リン酸エステルカルシウム塩を浸漬した ALP 添加 SBF の Ca および P 濃度の経時変化。

以上の結果から、リン酸エステルのアルキル鎖長を長くすることにより、同カルシウム塩の溶解度を小さくするとともに ALP による加水分解速度が低下することが明らかになった。この材料設計指針は生体内で ALP に応答してアパタイトに転化する生体応答性セラミックスの反応速度制御指針になると強く期待される。

### 3. 参考文献

- (1) T. Yokoi, T. Ujiyama, J. Nakamura, M. Kawashita and C. Ohtsuki, Behaviour of calcium phosphate ester salts in a simulated body fluid modified with alkaline phosphatase: a new concept of ceramic biomaterials, *Mater. Adv.*, **1**, 3215 (2020).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## Promotion of osteoconductivity of poly(methyl methacrylate) with micro-scaled grooves topography fabricated by femtosecond laser processing

東京医科歯科大学生体材料工学研究所  
大阪大学接合科学研究所  
岡山大学

○陳 鵬、埴 隆夫  
竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕  
篠永東吾

by ○Peng Chen, Keisuke Takenaka, Togo Shinonaga, Yuji Sato,  
Masahiro Tsukamoto and Takao Hanawa

### 1. Research Object

Various materials, including autologous bone tissue, titanium alloys, or polymethyl methacrylate (PMMA), have been used for the reconstruction of skull defects caused by traumatic insults. Due to the excellent biocompatibility and satisfied rigidity and high transparency, the PMMA is widely used. However, because of its relative high surface hydrophobic property (about  $80^\circ$ ), the surface modification of PMMA to improve its osteoconductivity is necessary. On the other hand, in our previous reports, it was demonstrated that the titanium (Ti) with controlled periodical micro/nanoscale grooves surface topography after laser processing, promoted the alignment of preosteoblast and followed an accelerated osteogenic differentiation and calcification of pre-osteoblasts [1]. Herein, a micro-scaled grooves topography on PMMA was fabricated by femtosecond laser processing and a mouse preosteoblast (MC3T3-E1) were employed to investigate the cellular calcification to this designed surface topography.

### 2. Experimental Results

#### 2.1 Fabrication of micron grooves on PMMA specimen

PMMA plate ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , 1 mm in thickness) was scanned with a femtosecond laser. The conditions of laser irradiation were optimized to form periodic nano-scaled structures on PMMA surface [2]: sapphire laser system, which had a wavelength, repetition rate, and pulse width of 800 nm, 1 kHz, and 150 fs, respectively. The surface morphology of PMMA specimen with micron grooves structure and surface chemical contents and their chemical states after laser scanning were detected by SEM (not shown) and XPS, respectively. As shown in Figure 1, there was no significant difference of surface compositions and chemical states among specimens with and without laser irradiation.

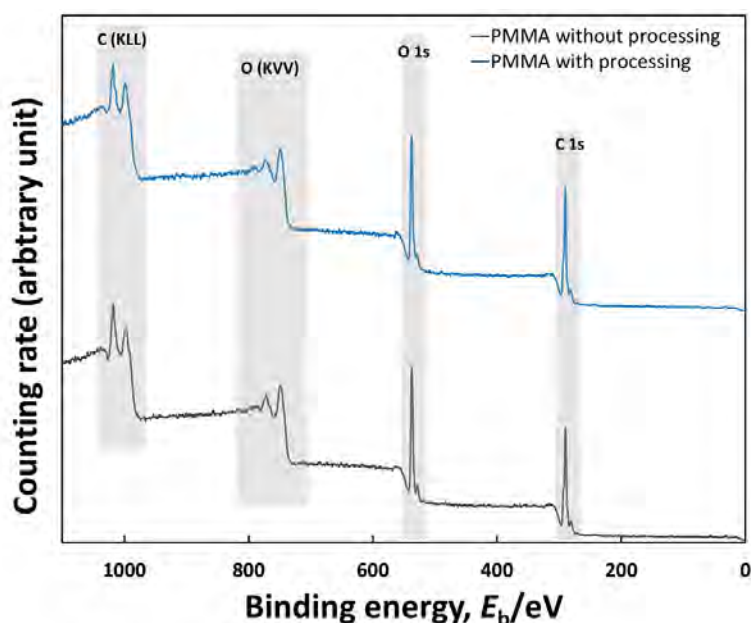
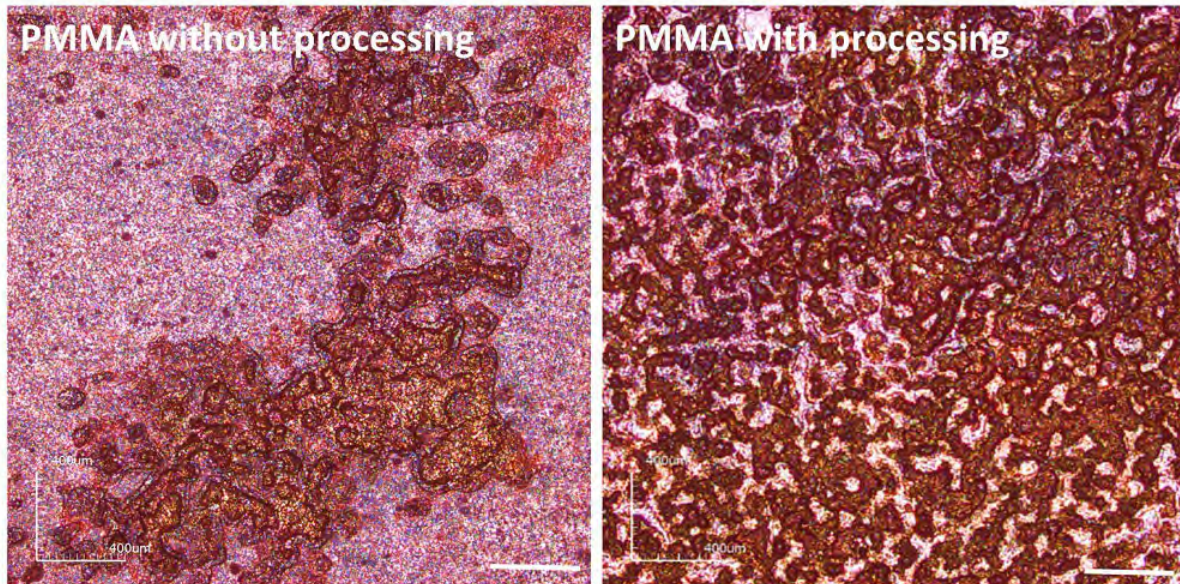


Figure 1. XPS spectra obtained from PMMA specimens with and without laser processing.



## 2.2 Promotion of cellular calcification to PMMA with surface grooves topography

To evaluate the osteoconductivity of PMMA specimen with surface micro-scaled grooves topography, the calcification of MC3T3-E1 cultured on PMMA with and without topographies was evaluated. The calcified deposits in the cellular matrix of osteoblasts were stained with alizarin red s after 21-day induction (Fig. 2). The calcified deposits formed on all specimens. Especially, the entire surface of PMMA with surface grooves topography was stained, which indicated a superior osteoconductivity comparing with the regen without surface grooves as showed in Figure 2. Our results indicated that the surface grooves topography promoted calcification *in vitro*.



**Figure 2.** Optical photos of calcification of MC3T3-E1 on PMMA specimens with and without laser processing. The calcified deposits were appeared a crimson color. Scale bar: 400  $\mu\text{m}$ .

Based on our current results, it indicated that, compared with PMMA without surface grooves topography, substrates with surface grooves topography promoted cellular calcification. In the future, the quantitative analysis of cellular calcification properties to designed surface topographies is necessary.

On the other hand, it have to be noticed that, comparing with the Ti specimen with the similar surface grooves topography, a better osteoconductivity of PMMA specimen with improved surface topography design is still expected. Our studying is expected to provide a basis for designing novel biomaterial–cell interfaces to improve the osteoconductivity of biomaterials for implant treatment.

## 3. References

- (1) Peng Chen, Masayoshi Miyake, Masahiro Tsukamoto, Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa. Response of preosteoblasts to titanium with periodic micro/nanometer scale grooves produced by femtosecond laser irradiation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* (2017) 105: 3456-3464.
- (2) Keisuke Takenaka, Masahiro Tsukamoto, Yuji Sato, Takahiro Ooga, Satoru Asai, Kensuke Murai. Periodic nanostructures formed on a poly-methyl methacrylate surface with a femtosecond laser for biocompatibility improvement. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, (2018) 124:410.

## Acknowledgement

This study was supported by the International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA) Project, Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) and partly supported by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), KAKEN, Grant Number: 20K18554. The femtosecond laser processing was performed under the Joint Usage/Research Center on Joining and Welding, Osaka University.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 擬似体液中でのチタン不働態皮膜のバンド構造—チタンの生体適合性の原理

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○埴隆夫、真中智世  
大阪大学大学院工学研究科 金成哲、土谷博昭、藤本慎司

### Band structures of passive films on titanium in simulated body fluids—Principle of biocompatibility of titanium—

by ○Takao HANAWA, Tomoyo MANAKA, Seong Cheol Kim, Hiroaki TSUCHIYA, Shinji FUJIMOTO

#### 1. 研究目的

耐食性および機械的性質に優れる Ti は、医療材料として広く使用されている。材料による生体反応は材料と生体組織との界面反応によって誘起されるため、材料表面の特性に支配される。Ti 表面に生成する不働態皮膜は、その優れた耐食性を生み出すだけでなく生体反応を支配するが、そのバンド構造については明らかになっていない。本研究では、X 線光電子分光 (XPS) と光電気化学応答解析によって、Ti 不働態皮膜のハンクス溶液および生理食塩水中でのバンド構造を明らかにした<sup>(1)</sup>。

#### 2. 研究成果

直径 8 mm、厚さ 1.5 mm の CP Ti (JIS 2 種) をエポキシ樹脂に包埋して研磨し、超音波洗浄した。Pt 対極と Ag/AgCl 参照極からなる 3 電極電解層を用いて開回路電位 (OCP) を 72 h まで測定した。一方、光電気化学応答試験は OCP が安定するまで試料をハンクス溶液および生理食塩水に浸漬した。その後、 $-0.2$ 、 $-0.1$ 、 $0$  V の電位 ( $E_f$ ) で 1 h 定電位分極して不働態皮膜を形成した。150 W キセノンアークランプとモノクロメーターによって波長 250 nm ~ 450 nm の範囲の単色光を試料表面に 20 s 照射し、生じた光電流を測定した。XPS 用試料は、各  $E_f$  において 1 h 分極した後、超純水で洗浄した。一方、価電子帯エネルギー領域スペクトルから、下地 Ti のフェルミ準位エネルギー ( $E_F$ ) と不働態皮膜の価電子帯上端とのエネルギー間隔 ( $E_v$ ) を求めた。

Fig. 1 に 72 h までの OCP の変化を示す。この結果から、上記の  $E_f$  を決定した。Fig. 2 に示す XPS の結果から、Ti の不働態皮膜は極めて薄く、主に  $TiO_2$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $TiO$  で構成され、水酸基および水を含むことがわかった。[OH<sup>-</sup>]/[O<sup>2-</sup>]比は両溶液とも定電位分極後に増加し、またハンクス溶液中に比べて生理食塩水の方が高かった。ハンクス溶液中で分極するとリン酸カルシウムを形成するが、生理食塩水では形成しなかった。 $E_v$  はハンクス液では 2.8~2.9 eV、生理食塩水では 2.8~3.0 eV であった。

定電位分極中の Ti 不働態皮膜に生じた光電流は、過渡応答を示した後、定常値に収束した (Fig. 3)。定常電流値を用いて整理した光電流スペクトルは、両溶液ともに光照射エネルギーが高い領域では正の光電流、低い領域では負の光電流が現れる特定の電位区間があった (Fig. 4)。光励起を間接遷移と仮定し、定常光電流を

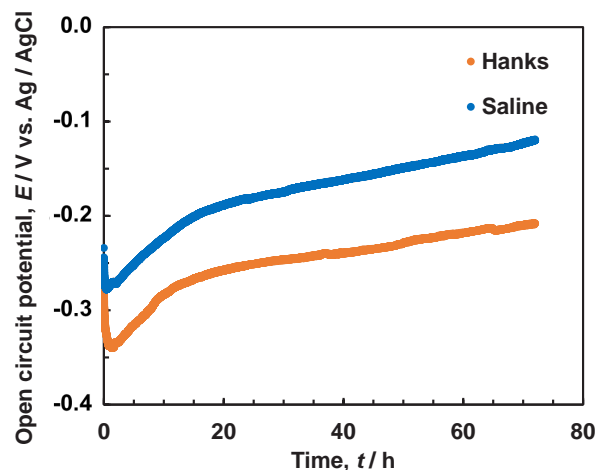


Fig. 1 Hanks 液および生理食塩水中での OCP の 72 h までの変化

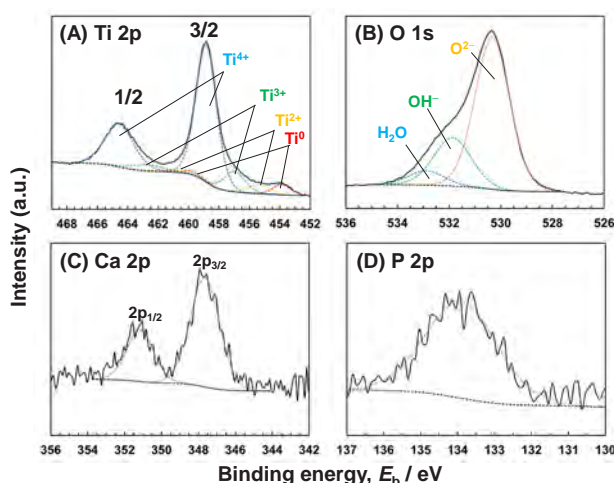


Fig. 2 Ti を 0 V で 1 h 分極した試料からの各元素電子軌道エネルギー領域の XPS スペクトル

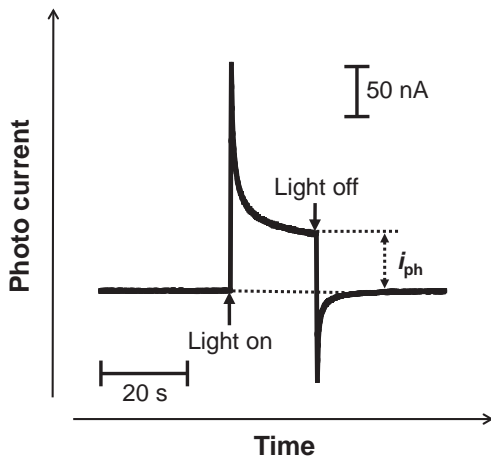


Fig. 3 Tiの不動態皮膜の光応答電流

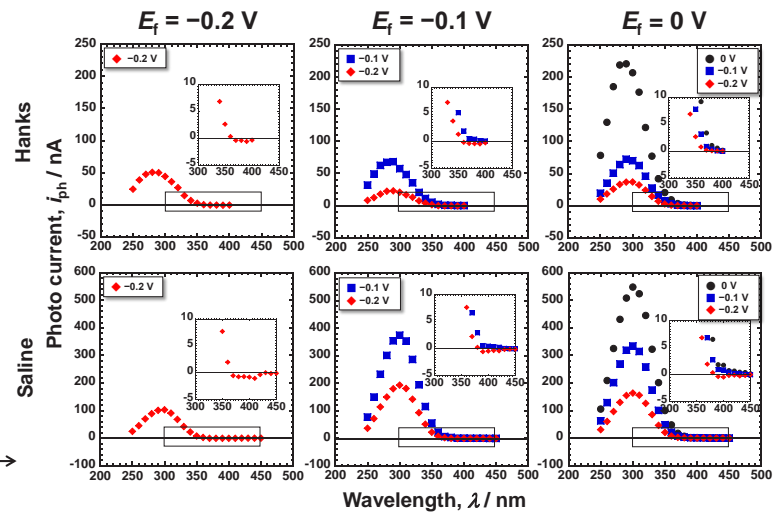


Fig. 4 ハンクス液中および生理食塩水中でのTi不動態皮膜の光応答電流の変化

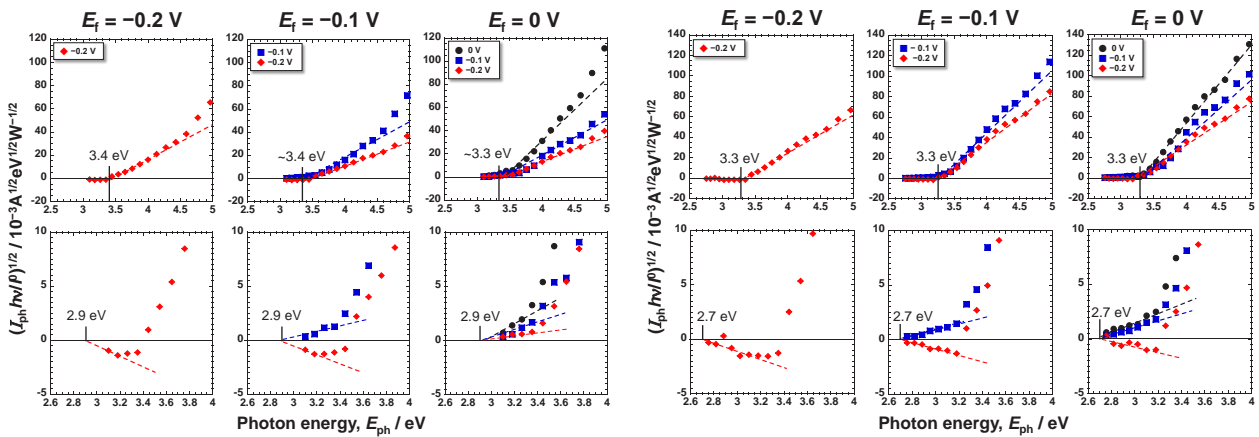


Fig. 5 Fig. 4の定常光電流から計算したハンクス液中（左）および生理食塩水中（右）での光電気化学応答スペクトル

$$i_{ph} = I_0 \cdot S \cdot (h\nu - E_g)^2 / h\nu (I_{ph} \cdot h\nu / I_0)^{1/2}$$

の式に代入して、光電気化学応答スペクトルを整理した。 $i_{ph}$ は定常光電流、 $h\nu$ は照射光エネルギー、 $I_0$ は照射光強度、 $E_g$ は不動態皮膜のバンドギャップエネルギーである。Fig. 6にハンクス溶液中および生理食塩水中でのTi不動態皮膜のバンド構造を示す。ハンクス溶液の場合、 $E_g$ は外層で2.9 eV、内層で3.3~3.4 eV、生理食塩水では外層で2.7 eV、内層で3.3 eVであった。

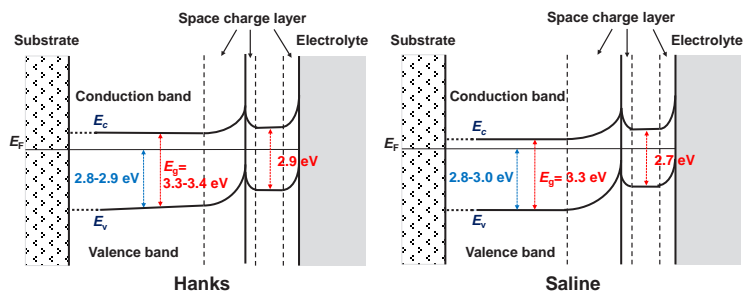


Fig. 6 ハンクス液中および生理食塩水中でのTi不動態皮膜のバンド構造

### 3. 結論

Ti不動態皮膜の最外層のバンドギャップはn型半導体のアナターゼヤルチルよりも小さく、Ti不動態皮膜の高耐食性と比較的小さいバンドギャップエネルギーがTiの良好な生体適合性の一因と考えられる。

### 参考文献

- (1) Kim SC, Hanawa T, Manaka T, Tsuchiya H, Fujimoto S: Band structures of passive films on titanium in simulated bioliquids determined by photoelectrochemical response: principle governing the biocompatibility, Sci. Technol. Adv. Mater., 23, 322-331, 2022. DOI: 10.1080/14686996.2022.2066960.

分野：バイオ・医療機器材料分野

# イットリア安定化ジルコニアの L929 細胞適合性—軟組織接着性評価の基盤—

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○中石-寺田典子, 陳 鵬, 蘆田茉希, 埜 隆夫

Cytocompatibility of yttria-stabilized zirconia polycrystalline with L929 cells  
—basis of evaluation of soft tissue adhesion—

by ○Michiko NAKAISHI-TERADA, Peng CHEN, Maki ASHIDA and Takao HANAWA

## 1. 研究目的

ジルコニア歯科インプラントと周囲軟組織との密封接着が不十分であると、その隙間から歯周病菌が侵入しインプラント周囲炎を惹起し、周囲炎から誘引されるインプラントの緩み、動揺、脱落など临床上の問題が懸念される。この懸念を払拭するには、ジルコニア歯科インプラントと周囲軟組織との密封接着の解明が肝要となる。しかしながら、その封鎖機構は未解明である。これまで本研究グループでは、純水およびハンクス液中における、イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (Y-TZP) とイットリア安定化立方晶ジルコニア単結晶体 (YSZ) 表面の水酸基の増加とリン酸イオンの取り込みを明らかにしてきた<sup>1,2)</sup>。

本研究では、ジルコニアと軟組織との接着機構を解明することを目的とし、Y-TZP と YSZ の線維芽細胞様細胞 L929 に対する適合性を評価する。

## 2. 研究成果

### 2. 1 細胞接着性評価

鏡面研磨した市販の Y-TZP (ZR-SS;株式会社松風, KATANA;クラレノリタケデンタル株式会社) 2 種類、(100)面, (110)面, (111)面を表面とする YSZ 3 種類、対照としての純ジルコニウム (Pure Zr, 99.2%) および純チタン (CP Ti, JIS 2 種) の各試料に対して、マウス線維芽細胞由来の L929 を 7,000 cells / cm<sup>2</sup> にて播種し、通法にて 1-24 時間培養を行った。

#### 2. 1. 1 走査型電子顕微 (SEM) 観察

細胞培養後、固定など通法にて処理を行い、SEM (S-3400N, 株式会社日立ハイテクノロジーズ) にて観察を行った。SEM 像から細胞密度を算出、評価し、さらに ImageJ にて画像処理後、細胞面積、アスペクト比 (短軸/長軸) を測定して細胞の形態変化を評価した。

細胞接着の初期では細胞が付着、伸展し、経時的に細胞面積が増加した (図 1-3)。また、概ね Y-TZP, Pure Zr よりも YSZ, CP Ti の方が細胞密度が高かった。また、アスペクト比から細胞が広楕円形から紡錘形に変化し、試料間には差が認められなかった (図 4)。

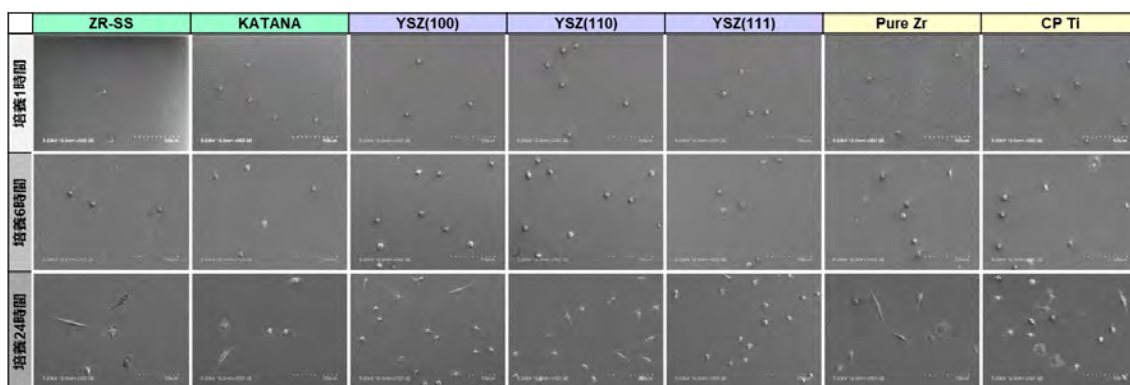
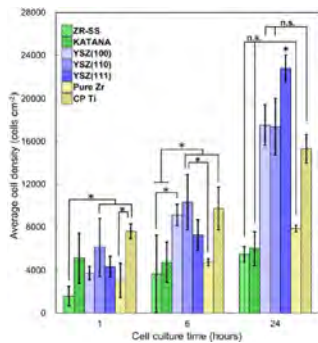


図 1. 各培養時間での平均細胞密度を表した SEM 観察像





n=3, ANOVA followed by Student-Newman-Keuls 法 (\*p<0.05, n.s : 有意差なし)

図 2. SEM 観察画像から求めた各試料における L929 の細胞密度の経時的変化

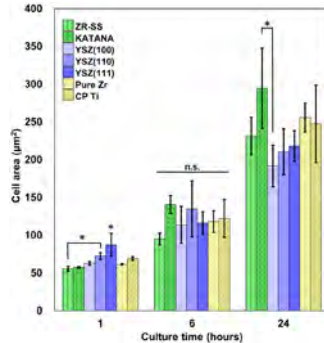


図 3. ImageJ を用いて測定した各試料における L929 の平均細胞面積の経時的変化

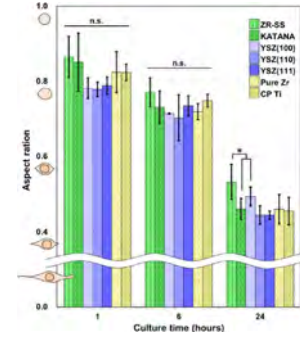


図 4. ImageJ を用いて測定した各試料における L929 のアスペクト比 (短軸/長軸) の経時的変化

### 2. 1. 2 免疫細胞染色

細胞培養後、細胞接着に関与する接着班に存在するタンパク質であるピンキュリンの発現から細胞接着性を評価した。抗ピンキュリン抗体 (マウスモノクローナル, Sigma-Aldrich Co. LLC) を反応させ、蛍光標識二次抗体 (Alexa Fluor 488, サーマフィッシュサイエンティフィック株式会社) にて標識し、蛍光顕微鏡 (IX71, オリンパス) にて観察したところ、培養 3 時間からピンキュリンの発現が認められ、Y-TZP より YSZ の方が強く発現した (図 5)。

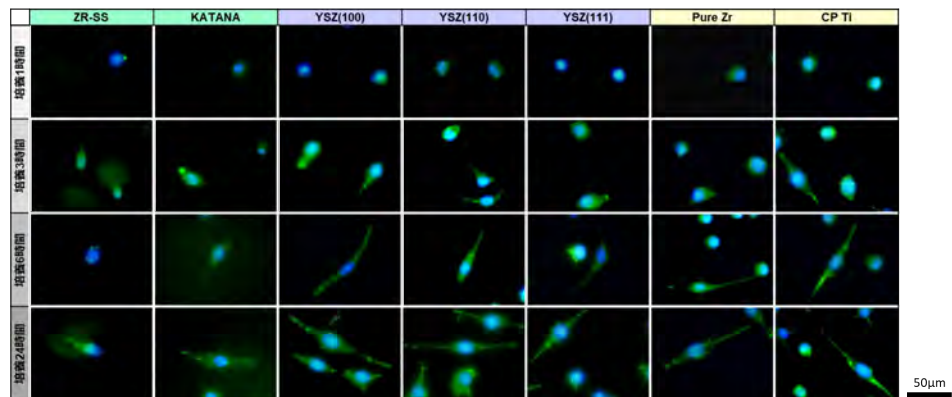


図 5. 各培養時間における免疫細胞染色像  
緑：ピンキュリン, 青：細胞核

### 2. 2 細胞増殖性評価

培養時間を 1-3 日とし 2. 1 と同様の培養を行った。

#### 2. 2. 1 WST-8 比色法

培養後、細胞増殖試験試薬 (Cell Counting Kit-8、株式会社同仁化学研究所) を各試料の培養液に添加し、37°C にて 4 時間呈色反応させた。マイクロプレートリーダーで 450 nm の吸光度を測定し、細胞密度を算出して経時的な細胞増殖を評価した。

細胞密度は各試料共に経時的に増加した。また、Y-TZP より YSZ, Zr, CPTi の方が大きく増加した (図 6)。

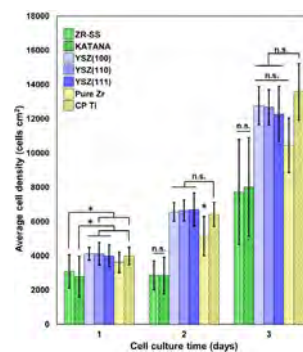


図 6. 細胞増殖試験における各試料での L929 の細胞密度の経時的変化

n=9, ANOVA followed by Student-Newman-Keuls 法 (\*p<0.05, n.s : 有意差なし)

### 2. 3 考察

Y-TZP は YSZ よりも細胞の増殖が遅く、接着が弱いことが明らかとなった。

Y-TZP と YSZ は共に表面へのリン酸イオンの取り込みによりタンパク質吸着が増加し、細胞接着が促進すると考えられるが、本研究では細胞接着および増殖において両者に差があった。このことから、これら以外の因子が作用している可能性があると考えられた。Y-TZP にのみ含有され YSZ には含有されていない添加元素、あるいは単結晶と多結晶との相違により、細胞の増殖、分化が抑制され、Y-TZP の経時的な細胞密度と細胞初期接着が YSZ より低くなったと推察できた。

### 3. 参考文献

- (1) Oishi M, Tsutsumi Y, Hanawa T, et al. Surf Interface Anal 2018; 50: 587-591.
- (2) Oishi M, Nakaishi M, Hanawa T, et al. Dental Mater J 2019; 38: 496-504.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 電気化学的表面処理による SUS316L 鋼の高耐食性化

東京医科歯科大学 大学院医歯学総合研究科 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所

○真中智世 堤 祐介 陳 鵬、埜 隆夫

Electrochemical Surface Treatment to Improve Corrosion Resistance of Type 316L Stainless Steel  
by ○Tomoyo MANAKA, Yusuke TSUTSUMI, Peng CHEN, Takao HANAWA

## 1. 研究目的

ステンレス鋼は、生体材料として広く使用されている材料である。ステンレス鋼は材料表面に不働態皮膜を形成することから、酸性やアルカリ性環境においても耐食性に優れる。しかし、塩化物イオンに対して局部腐食の感受性を示す。そのため、生体に埋入した際に局部腐食を発生するリスクがある。生体内における腐食の発生は、材料の劣化や破壊だけでなく、金属アレルギーを引き起こす可能性がある。特に、オーステナイト系ステンレス鋼に含まれる Ni は金属アレルギーを誘発しやすい元素である。ステンレス鋼では、材料表面に露出した MnS 系介在物が局部腐食の起点となることが明らかになっている。よって、MnS 系介在物の除去が耐食性の向上に有効であると期待される。従来法としては、不働態化処理と呼ばれる酸性溶液中への浸漬処理を施すことで、MnS 系介在物が除去され、耐食性が一定レベルで向上することが知られている。本研究では、ステンレス鋼の耐食性をさらに向上させる電気化学的な表面処理法を開発することを目的とした。

## 2. 研究成果

## 2. 1 化学的・電気化学的表面処理と耐食性への影響

試料には、代表的な医療用ステンレス鋼である SUS316L 鋼を用いた。試料表面は SiC 耐水研磨紙を用いて #800 まで湿式研磨を行った。表面処理として化学的手法である (A) 単純浸漬処理、電気化学的手法である (B) 0.5 V の定電位分極処理、および本研究で開発した電気化学的表面処理法である (C) アノード/カソード分極サイクル処理を行った。処理溶液には 333 K の 10wt% HNO<sub>3</sub> 水溶液を用いた。表面処理を施した試料について、アノード分極試験によって耐食性を評価した。耐食性評価溶液には、生理食塩水 (0.9mass% NaCl 水溶液) および、歯科材料用の加速腐食試験用溶液である 5.85 g L<sup>-1</sup> NaCl+10 g L<sup>-1</sup> 乳酸混合水溶液 (pH 2.3 ±0.05、JIS T 6002) (以下、NaCl+LA) を用いた。試験温度は 310 K とした。

Fig. 1 に各表面処理後のアノード分極試験より得られた孔食電位を比較する。生理食塩水中および NaCl+LA 中における、表面処理を施していない SUS316L 鋼の孔食電位はそれぞれ 0.43 (±0.03) V、0.40 (±0.02) V であった。よって、生理食塩水と比較して NaCl+LA のほうが、腐食性が高いことが確認された。(A) 単純浸漬処理を施した試料の孔食電位は、生理食塩水中で 0.94 (±0.24) V と上昇した。しかし、約 0.4 V の低い電位でも孔食が発生したことから、生体内環境においても一定の確率で孔食を生じうる。これは、HNO<sub>3</sub> 中の浸漬によって化学的に MnS 系介在物が溶解除去されたが、完全な除去には至らず、材料表面に残存したことによると考えられる。よって、(A) 単純浸漬処理は耐食性を向上させるものの、安定的な高耐食性化には不十分であることが分かった。

(B) 定電位分極処理を施した試料について同様に耐食性を評価したところ、生理食塩水中の平均孔食電位は 1.20 (±0.03) V であり、5 回の測定すべてで 1.0 V を超えた。よって、生理食塩水のような比較的腐食性の低い溶液中においては、(B) 定電位分極処理で十分な耐食性を示すことが分かった。一方で、NaCl+LA 中の平均孔食電位は 1.02 (±0.12) V であった。未処理の試料と比較して、耐食性は向上したものの、その孔食電位にはばらつきがあり、また約 0.6 V で準安定孔食を生じた試料もあった。これは、アノード電位を印加し続けたことで介在物の溶解が促進された一方、介在物自体の不働態化も進行し、完全な除去には至らなかったことによると考えられる。準安定

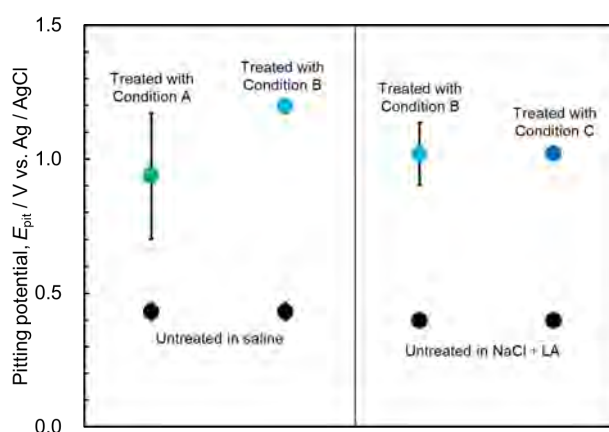


Fig.1 各表面処理前後の孔食電位

孔食の発生は、継続した腐食反応ではないが、一時的な金属イオンの溶出を伴う。よって、(B) 定電位分極処理は、腐食性の溶液中では十分とは言えない。

そこで、本研究ではアノード/カソード分極サイクル処理を考案した。本表面処理法は、介在物の溶解を促進するアノード分極ステップと、不働態皮膜の修復を促進するカソード分極ステップを繰り返す処理である。アノード分極ステップを定電流で制御することで、介在物の溶解と同時に生じる母材の溶解を抑制し、カソード分極ステップを定電位で制御することで瞬間的な再不働態化を試みた。本表面処理を施した試料および未処理試料の NaCl+LA 中における分極曲線を Fig. 2 に示す。表面処理を施した試料の平均孔食電位は、1.20 (±0.11) V であり、5 回の測定すべてで 1.0 V を超える、安定して高い耐食性を示した。また、未処理の試料と比較して不働態保持電流密度も低下した。よって、従来法である (A) 単純浸漬処理および (B) 定電位分極処理と比較して、(C) アノード/カソード分極サイクル処理は最も耐食性を向上させることが明らかになった。これは、アノード分極ステップ間にカソード分極を行うことで、MnS 系介在物自体の不働態化を抑制し、その結果効率的な介在物の除去が達成されたことによると考えられる。

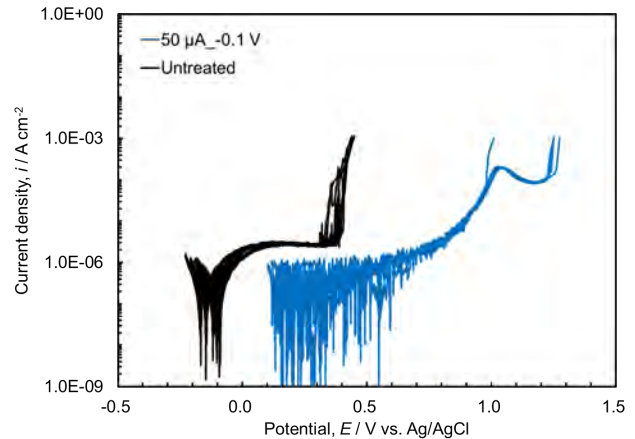


Fig. 2 (C) アノード/カソード分極サイクル処理前後の NaCl+LA 中における分極曲線

## 2. 2 電気化学的表面処理前後の材料表面解析

(C) アノード/カソード分極サイクル処理前後の試料表面を OM/LM および SEM/EDS によって解析した。試料の表面は介在物の存在および形状を明確にするため、鏡面仕上げとした。Fig. 3 に表面処理前後の SEM 像および EDS マッピング結果を示す。表面処理前には数  $\mu\text{m}$  の MnS 系介在物と Si 酸化物系の介在物が存在していた。一方で、表面処理後に同一の場所を観察したところ、MnS 系介在物が存在していた場所には凹みが生じており、EDS による Mn および S のシグナルも消失したことから、MnS 系介在物が除去されたことが確認された。LM によって同一箇所を解析したところ、凹みの深さは約  $1 \mu\text{m}$  であることが分かった。凹みは、表面処理前の MnS 系介在物と同形状であった。また、表面処理後の試料においても Si および O の偏析は、表面処理前と同様に確認された。以上より、(C) アノード/カソード分極サイクル処理は、母材や腐食因子以外の介在物の溶解を伴わず、MnS 系介在物のみの選択的な除去が可能であることが明らかになった。

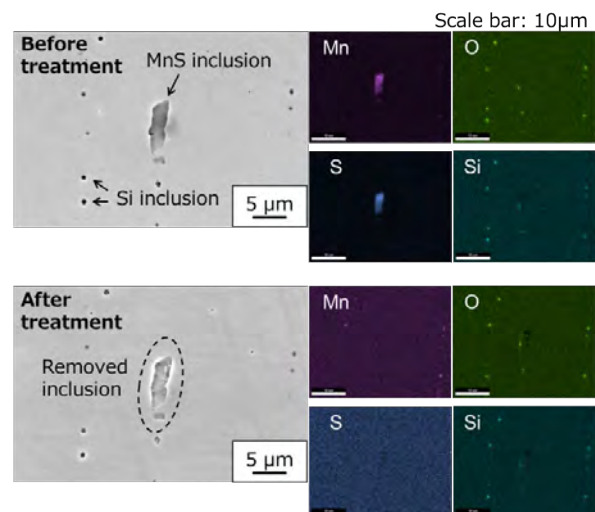


Fig. 3 表面処理前後の SEM 像および EDS マッピング結果

## 2. 3 電気化学的表面処理前後の不働態皮膜解析

表面処理前後の試料について XPS を用いて不働態皮膜の厚さおよび組成を解析した。不働態皮膜の厚さは、未処理の試料で、4.5 nm であったのに対し、(C) アノード/カソード分極サイクル処理後の試料では 5.3 nm とわずかに増加した。これは、酸性溶液に浸漬し、電位印加したことで皮膜が成長したことによる。ステンレス鋼の構成元素のうち、Cr は耐食性向上に寄与する元素である。よって不働態皮膜中の [Cr]/[Fe] 比は材料の耐食性を計る重要な指標の一つである。Fig. 4 に示すように、(C) アノード/カソード分極サイクル処理後の試料では 8.5 であり、未処理の試料や他の表面処理後試料と比較して大幅に上昇した。

以上より、本研究で開発した (C) アノード/カソード分極サイクル処理は、腐食因子である MnS 系介在物の完全除去および不働態皮膜中の Cr の濃縮によって SUS316L 鋼の耐食性を大幅に向上させた。

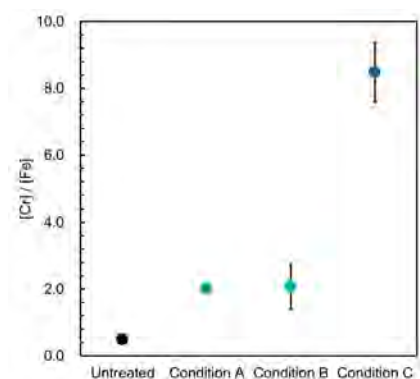


Fig. 4 各表面処理前後の不働態皮膜中の [Cr]/[Fe] 比



分野：バイオ・医療機器材料分野

## Effect of several heat treatment times on the microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Co–Cr–Mo alloys

東京医科歯科大学学生体補綴歯科学分野 ○加嶋 祐佳、高市 敦士、若林 則幸  
東京医科歯科大学学生材研 堀 隆夫

by ○Yuka KAJIMA, Atsushi TAKAICHI, Takao HANAWA, and Noriyuki WAKABAYASHI

### 1. Research Object

Selective laser melting (SLM) technology allows the rapid, low-cost, semiautomatic, and highly accurate fabrication of intricate products. In addition, SLM-processed Co–Cr alloys provide higher yields, greater tensile strengths, and better corrosion resistance than those fabricated by conventional casting [1], thus they have become increasingly employed as dental prostheses. However, during SLM, large temperature gradients are formed owing to the rapid heating and cooling of the fabricated parts. Therefore, post-heat treatment is commonly applied to relieve residual stress [2]. Nevertheless, information on the influence of heat treatment conditions on the microstructures and mechanical properties remains lacking. In this work, the microstructures and tensile strength of Co–Cr–Mo alloys manufactured by SLM were studied after heat treatment at 1150 °C for various times between 10 and 60 min and elucidate the influence of heat treatment time on the progress of recrystallization.

### 2. Experimental Results

Fig. 1 showed the typical stress–strain curves obtained for the specimens heat-treated at various times. When the heat treatment was conducted for up to 45 min, the 0.2% yield strength (YS) decreased, whereas elongation increased. In contrast, when heated for 60 min, both the 0.2% YS and elongation decreased. The EBSD images demonstrated that both

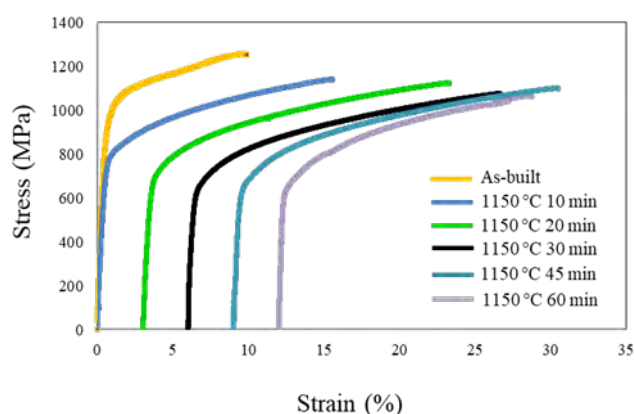


Figure 1 Typical stress–strain curves obtained for the alloy specimens heated for various

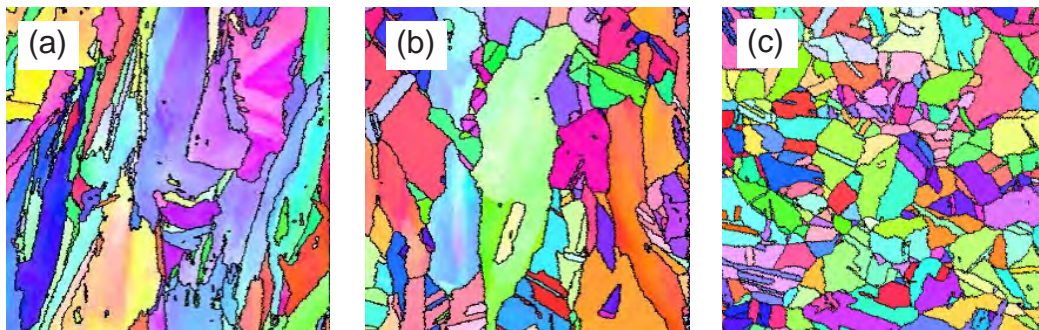


Figure 2. EBSD IPF maps of (a) as-built samples and the alloys heated to 1150 °C for (b) 10min, and (c) 45 min.

columnar and equiaxed grains existed, and recrystallization partially initiated after heating for 10 min (Figure 2). When heated for 45 min or more, the samples consisted entirely of equiaxed grains; however, TEM images showed regions with remaining subgrain boundaries and dislocations (Figure 3). Fully recrystallized microstructures were not obtained even after heating

for 60 min. In addition, heat treatments longer than 60 min induced coarse grains and precipitates along the grain boundaries, which decreased the strength and ductility of the alloys [3, 4]. Therefore, in terms of mechanical

properties, excellent strength and ductility are obtained by maintaining a certain amount of subgrains inside the grains rather than by increasing the heat treatment time to obtain fully recrystallized coarse grains.

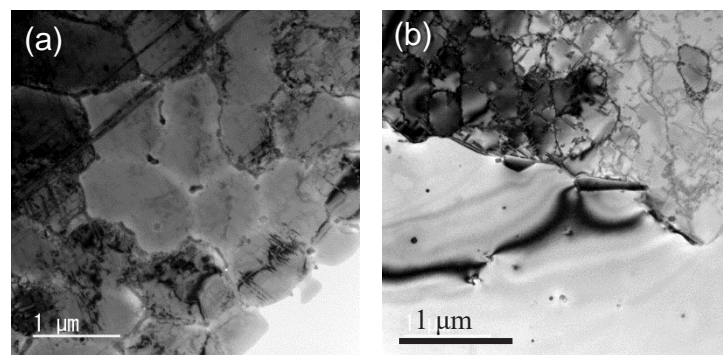


Figure 3. TEM images of samples heated to 1150 °C for (a) 0 min (as-built) and (b) 60 min.

### 3. References

- (1) A. Takaichi, Suyalatu, T. Nakamoto, N. Joko, N. Nomura, Y. Tsutsumi, S. Migita, H. Doi, S. Kurosu, A. Chiba, N. Wakabayashi, Y. Igarashi, T. Hanawa, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 21 (2013) 67–76.
- (2) G. Marchese, E. Atzeni, A. Salmi, S. Biamino, *J. Mater. Eng. Perform.* 30 (2021) 565–574.
- (3) N. Kittikundecha, Y. Kajima, A. Takaichi, H.H.W. Cho, H.L. Htat, H. Doi, H. Takahashi, T. Hanawa, N. Wakabayashi, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 98 (2019) 79–89.
- (4) A.K. Vasudévan, R.D. Doherty, *Acta Metall.* 35 (1987) 1193–1219.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## Fabrication of micro-/submicro-/nanostructured surfaces on Ti-Zr alloy by varying H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment conditions and investigations of fundamental properties of a typical surface

東京医科歯科大学生体補綴歯科学分野 ○趙 茜、上野剛史、野崎浩佑、譚 天博、若林則幸  
東京医科歯科大学金属材料学分野 陳 鵬、埴 隆夫

by ○Qian Zhao, Takeshi Ueno, Peng Chen, Kosuke Nozaki, Tianbo Tan, Takao Hanawa, Noriyuki Wakabayashi

### 1. Research Object

Binary Ti-Zr alloys are comparable to cp-Ti in terms of mechanical strengths<sup>1</sup>, corrosion resistance and biocompatibility. We previously investigated the effect of the Zr content on mechanical properties, the in-vitro biological response, and the corrosion resistance of Ti-Zr alloys by incrementally increasing the Zr content. Ti-45wt%Zr was found the highest strength<sup>2</sup>, and the highest corrosion resistance<sup>3</sup> and did not exhibit a significant decrease in its biological response<sup>3,4</sup>, compared with Ti, Zr, and the other Ti-Zr alloys.

Hierarchically micro-/nanostructured implant surfaces exhibit better physical, chemical, and biological characteristics than those of smooth and microstructured surfaces. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is a versatile surface modifying technique as it can transform surfaces at nanoscale, microscale or micro/nanoscale, with the excellent performance of morphing the topography and changing the chemistry of the surface and the resulting good biocompatibility. The combination of different treatments has been a popular way to create surfaces with improved performances. Associating to the classic SLA method that can produce microstructures, the chemical H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etching that is able to generate micro/nano structures can be seen as a promising alternative of dual acid etching.

For these reasons, in this study, we used H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etching combined with sandblasting for the first time to Ti-45Zr alloy with an aim to produce an equally comparable micro/submicro/nano (MSN) surface for use in dental implants.

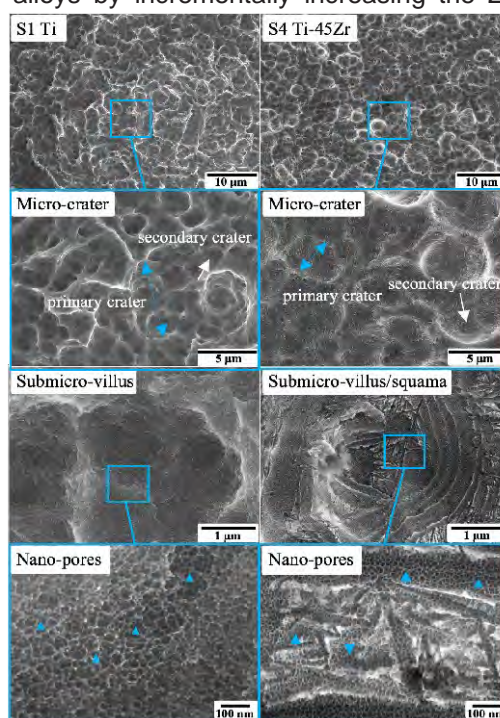


Figure1. SEM images of a typical MSN surface of Ti (S1, 50°C) and Ti-45Zr (S4, 80°C) after treatment with 78% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v = 1:1) by 0.5 h.

### 2. Experimental Results

Figure 1 shows there were two-level microcraters on Ti and Ti-45Zr surface. The primary microcraters of Ti-45Zr were smaller and shallower than those of Ti. The secondary microcraters on Ti were apparent than those on Ti-45Zr. Ti exhibited a uniform submicron villus-like structure while Ti-45Zr showed a dual structure of villus and squama. Nanopores covered the whole surface of Ti and Ti-45Zr. The nanopores of Ti were similar in size, but those in different submicron areas of Ti-45Zr were different in diameters.

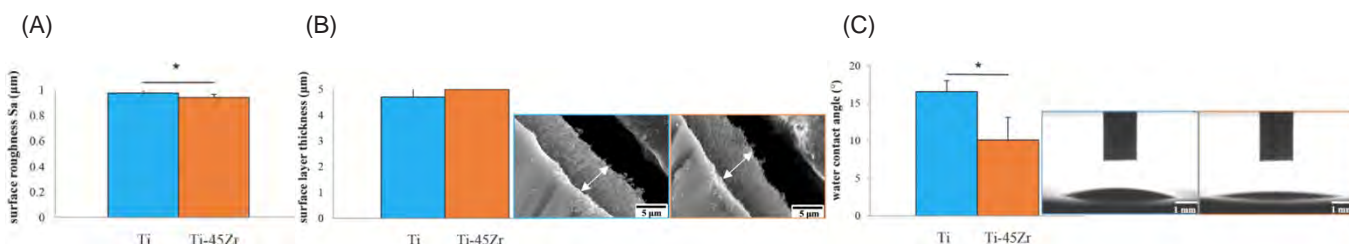


Figure2. Assessment of MSN surfaces of Ti and Ti-45Zr. (A) Surface roughness evaluated using 3D laser microscopy. (B) SEM cross-sectional images of the porous surface layers. (C) Water droplets (5 μL) on the surfaces. The differences (surface roughness, porous layer thickness, and water contact angle) were evaluated.



In Figure 2, the MSN surfaces of Ti-45Zr and Ti were found to exhibit minimal roughness (0.5–1.0  $\mu\text{m}$ ), and the surface roughness (Sa) of Ti-45Zr was significantly smaller than that of Ti. The thicknesses of the porous layers of Ti-45Zr and Ti were not significantly different. The water contact angle of Ti-45Zr was significantly smaller than Ti. The results of measurements on water contact angle showed both Ti-45Zr and Ti were highly hydrophilic.

In Figure 3, a relative higher ratio of surface  $[\text{OH}^-]/[\text{O}^{2-}]$  and  $([\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{O}])/[\text{O}^{2-}]$  are observed on the MSN Ti-45Zr surface, compared with those on MSN Ti surface, which implies a more hydrophilic property of MSN Ti-45Zr. The Ti 2p spectrum contains three oxide states from the surface oxide film,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , and  $\text{Ti}^{2+}$ , whereas the Zr 3d spectrum only contains one state  $\text{Zr}^{4+}$  originating from the oxide film.

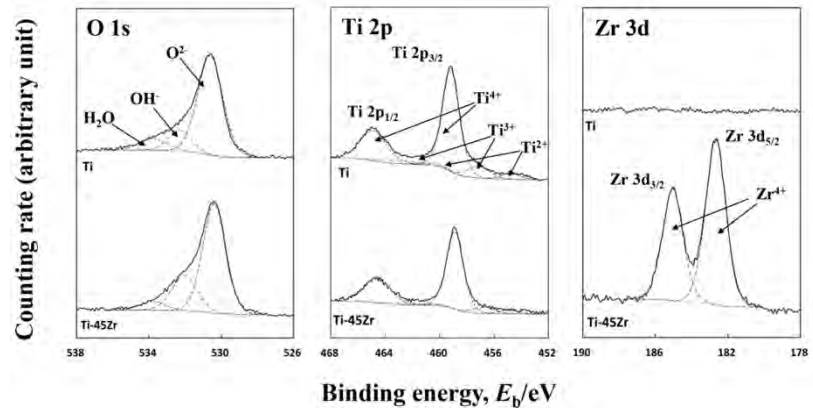


Figure 3. XPS analysis showing the O 1s, Ti 2p and Zr 3d spectra of the MSN Ti and MSN Ti-45Zr.

This indicates the surface of MSN Ti is mostly covered by  $\text{TiO}_2$ , and that of MSN Ti-45Zr is covered by both  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ .  $\text{Ti}^0$  and  $\text{Zr}^0$ , which originate from the pure metallic substrates, are not detected, which can be explained by the excessive thicknesses ( $>10$  nm) of the surface oxide films of both MSN Ti and Ti-45Zr.

Figure 4 shows the cell attachment level is significantly higher on the MSN Ti-45Zr surface than on the MSN Ti surface in 6 and 24h.

In this study, a novel typical MSN surface morphology with two-level structures at the micron, submicron and nano scale was for the first time produced on the Ti-Zr alloy via  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  surface modification method. The surface properties of the MSN surface of Ti-45Zr were comparable to those of Ti. The cellular attachment level of the MSN surface of Ti-45Zr was superior to that of Ti. Although more investigation is needed, it can be expected that Ti-Zr alloy surfaces subjected to  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  treatment have significant potential for use in dental implants.

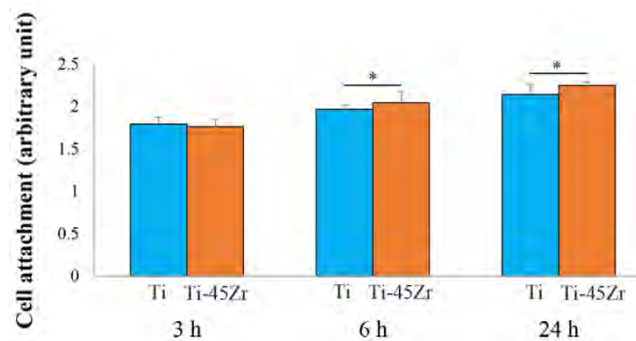


Figure 4. Cell attachment in 3 h, 6 h, and 24 h on MSN surfaces of Ti and Ti-45Zr measured using CCK-8 assay.

### 3. References

- (1) Medvedev AE, Molotnikov A, Lapovok R, Zeller R, Berner S, Habersetzer P, Dalla Torre F. 2016. Microstructure and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material. *J Mech Behav Biomed Mater.* 62:384–398.
- (2) Lee T, Ueno T, Nomura N, Wakabayashi N, Hanawa T. 2016. Titanium-Zirconium Binary Alloy as Dental Implant Material: Analysis of the Influence of Compositional Change on Mechanical Properties and In Vitro Biologic Response. *Int J Oral Maxillofac Implants.*
- (3) Akimoto T, Ueno T, Tsutsumi Y, Doi H, Hanawa T, Wakabayashi N. 2018. Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti-Zr binary alloys with a range of compositions. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater.* 106(1):73–79.
- (4) Tan T, Zhao Q, Kuwae H, Ueno T, Chen P, Tsutsumi Y, Mizuno J, Hanawa T, Wakabayashi N. 2022. Surface properties and biocompatibility of sandblasted and acid-etched titanium–zirconium binary alloys with various compositions. *Dent Mater J.* 41(2):266–272.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 分極ハイドロキシアパタイトの下肢虚血への血管新生効果

<sup>1</sup>東京医科歯科大学 疾患生理機能解析学, <sup>2</sup>東京医科歯科大学 循環制御内科学,  
<sup>3</sup>東京医科歯科大学難治疾患研究所 生体情報薬理学, <sup>4</sup>愛知学院大学歯学部解剖学  
 ○山口 純司<sup>1</sup>, 井原 健介<sup>3</sup>, 小室 博明<sup>2</sup>, 永井 亜希子<sup>4</sup>, 古川 哲史<sup>3</sup>, 笹野 哲郎<sup>2</sup>

## Angiogenic effect of hydroxyapatite electret in hind limb ischemia

by Junji Yamaguchi, Kensuke Ihara, Hiroaki Komuro, Akiko Nagai, Tetsushi Furukawa and Tetsuo Sasano

## 1. 研究目的

下肢虚血は血管の狭窄・閉塞により間欠性跛行や皮膚潰瘍、壊疽を起こす疾患であり、下肢切断や重症感染症につながることもある。標準治療に抵抗性を示すことも多く、その場合に自家細胞由来の幹細胞や前駆細胞を用いた血管新生療法が適用されることがあるが、現時点では効果が限定的で、治療費用が高額という問題がある。分極ハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite electret, HAE) は血管新生効果を有し、安価に大量生産できるメリットを持つ。我々はこの HAE を心筋注射することにより心筋梗塞モデルマウスにおいて血管新生を促し心筋梗塞巣を縮小させることを報告してきた。HAE による血管新生効果は心筋だけでなく下肢骨格筋でも有効と考えられ、本研究では下肢虚血モデルマウスにおいて HAE 局所注射が、血管新生効果および救肢率改善効果があるかを検討し、HAE の下肢虚血治療への臨床応用の可能性を示すことを目的とする。

## 2. 研究成果

## 2. 1 下肢虚血モデルマウスの作成

下肢虚血への効果の確認には、安定した下肢虚血モデルマウスの作成が必要である。そこで、まず我々は下肢虚血モデルマウスの作成を行い、各個体間で下肢虚血の程度にどの程度の差が見られるか確認した。C57BL/6 wild type マウス 6 匹に対し、既報に従い、十分な下肢虚血が得られるよう総大腿動脈、浅大腿動脈、深大腿動脈の 3 本を結紮、切断した (Fig.1)。術後 14 日の視覚的評価およびレーザー血流計による測定を行った。視覚的評価では、下腿脱落、足先壊死、壊死なしの 3 群で評価した (Fig.2)。レーザー血流計は剃毛後、深鎮静下で大腿、下腿の左右それぞれに ROI を配置し、患側/健側比を算出した (Fig.3)。

術後 14 日時点において、下腿脱落が 3/6 匹 (50%)、足先壊死が 2/6 匹 (33%)、壊死なしが 1/6 匹 (17%) であった (Fig.2)。また、レーザー血流計では大腿部の患側/健側比は平均  $0.54 \pm 0.06$  (標準誤差)、足先の患側/健側比は平均  $0.75 \pm 0.2$  (標準誤差) (下腿脱落を除く) であり、大腿部の血流に比して足先では血流の個体差が比較的大きいことが分かった。

視覚的所見は既報と大きく乖離が見られなかったため、このモデルマウスを用いて HAE の効果を検証することとした。

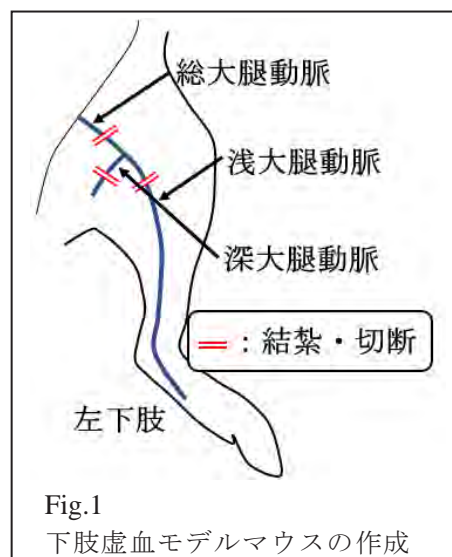


Fig.2 下肢虚血モデルマウスの視覚的評価

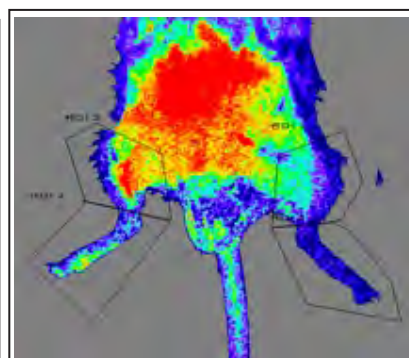


Fig.3 レーザー血流計による評価法

### 2. 2 HAE の効果の検証

前述した下肢虚血モデルマウス作成直後に、大腿～下腿に4カ所、①HAE 1 $\mu$ g/ $\mu$ l (HAE-1群)、②HAE 3 $\mu$ g/ $\mu$ L (HAE-3群)、③HAE 10 $\mu$ g/ $\mu$ L (HAE-10群)、④PBS (Control群)をそれぞれ50 $\mu$ lずつ局所注射した (Fig.4)。各群6匹ずつ作成した。視覚的評価は前述したものと同様、レーザー血流計の評価は術直前、術直後、3病日、7病日、14病日に行った。

Table.1 で示す通り、Control群では下腿脱落が3/6 (50%)見られたのに対し、HAE-1群で1/6 (17%)、HAE-3、HAE-10群では見られなかった。また、壊死なしはControl群で1/6 (17%)、HAE-1群で4/6 (67%)、HAE-3群で2/6 (33%)、HAE-10群で5/6 (83%)とHAE投与にて濃度に関わらず壊死が少ない傾向が見られた。

術前後～14病日までのレーザー血流計の測定結果を Fig.4 に示す。大腿部の血流は、第7病日から群間の差が広がり、14病日ではHAE-10、HAE-1、HAE-3、Control群の順に血流が良好であった。14病日の血流はControl群とHAE-10、Control群とHAE-1の間には有意な差が見られた (それぞれ  $P<0.01$ ,  $P=0.03$ )。下腿の血流速度はばらつきが大きく、14病日時点ではHAE-10、HAE-3、HAE-1、Control群の順に血流が良好であった。下腿の血流速度は足先壊死の有無により、個体間での差が大きく見られたため、群間に有意な差は見られなかった。

HAEの投与により下肢血流の改善、下腿脱落や足先壊死から保護する働きが観察された。今後組織の変化を確認し、血流改善の機序や投与量/方法最適化を行う予定である。

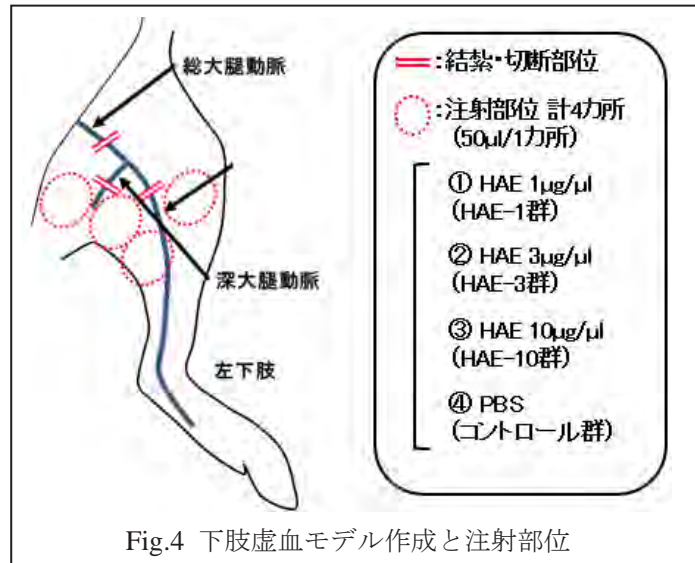


Fig.4 下肢虚血モデル作成と注射部位

|         | 壊死なし      | 足先壊死      | 下腿脱落      |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| Control | 1/6 (17%) | 2/6 (33%) | 3/6 (50%) |
| HAE-1   | 4/6 (67%) | 1/6 (17%) | 1/6 (17%) |
| HAE-3   | 2/6 (33%) | 4/6 (67%) | 0/6 (0%)  |
| HAE-10  | 5/6 (83%) | 1/6 (17%) | 0/6 (0%)  |

Table.1 各群の視覚的所見

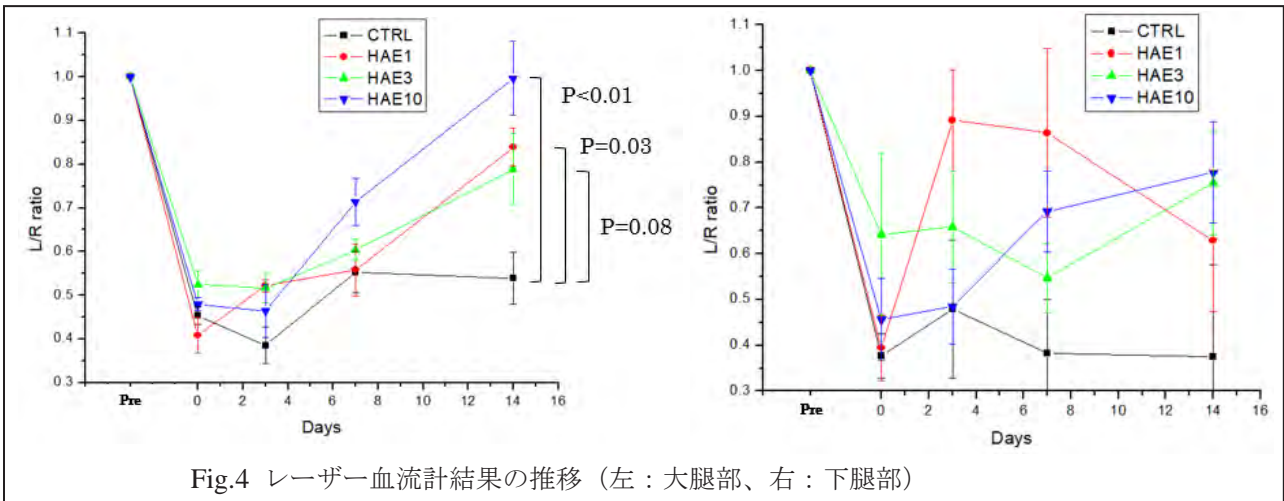


Fig.4 レーザー血流計結果の推移 (左：大腿部、右：下腿部)

### 3. 参考文献

- (1) Goto T, Fukuyama N, Aki A, Kanabuchi K, Kimura K, Taira H, Tanaka E, Wakana N, Mori H, Inoue H. Search for appropriate experimental methods to create stable hind-limb ischemia in mouse. Tokai J Exp Clin Med 2006; 31: 128-32.
- (2) Lotfi S, Patel AS, Mattock K, Egginton S, Smith A, Modarai B. Towards a more relevant hind limb model of muscle ischaemia. Atherosclerosis 2013; 227: 1-8.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 光造形法によるスポーツ用フェイスガードの コア材及びクッション材の作製と評価

東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科先端材料評価学分野

○和田敬広、村田歩、足立桃子、高村彩、宇尾基弘

東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科スポーツ医歯学分野

中禮宏

東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科口腔機能再建工学

塩沢真穂

Evaluation of core and cushion materials of face guards made by stereolithography additive manufacturing  
by ○Takahiro WADA, Ayumu MURATA, Momoko ADACHI, Aya TAKAMURA,  
Motohiro UO, Hiroshi CHUREI and Maho SHIOZAWA

### 1. 研究目的

フェイスガード (FG) は顎顔面の外傷を受けたアスリートが安全かつ早期に競技復帰するために用いられる保護具であり、剛性のあるコア材の内側、外側を柔軟なクッション材で挟んだ3層構造になっている (図1)。現状では印象材を用いた顔面印象を用いて顔面模型を製作し、その顔面模型上で熱可塑性樹脂を加熱加圧成形することで FG を製作している。しかしながら、この製作過程は患者の負担が大きく、術者の技量にも大きく依存する。近年、FG 製作に 3D スキャナ、プリンタを活用して、印象採得の高速化や作業者の技量に依存しない安定した品質確保が検討されている。しかしながら、その造形物の FG としての物性や応用範囲について不明な点も多い。本研究では、光造形 3D プリンタによる FG コア材、クッション材の作製検討のために材料の検討を行い、応用の可能性を検討した。



図1 スポーツ用フェイスガード (FG) とその断面図及び 3D プリンタによるプリント

### 2. 研究成果

#### 2.1 FG コア材作製の検討

3D プリンタ (Form3, Formlabs, Inc.) は光造形ステレオリソグラフィ方式を採用した。材料には、FG コア材として評価するために比較的硬質な 5 種類の光造形用レジンを (Formlabs, Inc.) を用いた。それぞれのレジンは耐衝撃性樹脂 (Durable)、高速プリント樹脂 (Draft V2)、フィラー入り強化樹脂 (Rigid 10K)、靱性樹脂 (Tough1500)、スタンダード樹脂 (Standard Clear) として販売されている。厚みを 1-4 mm (100×100 mm) と変化させて厚み方向に積層した。また、現行の FG で主流のコア材である厚み 3 mm の熱可塑性樹脂 (アクアプラスト、酒井医療) (AP3)) を比較対象とした。これらコア材の両面に FG で広く使用されるクッション材 (ネオプレン、酒井医療) を接着材で接着し試験片とした。

作製した FG コア材が FG として必要な保護能力を評価するために衝撃試験を改造デュポン衝撃試験機 (IM-201, テスター産業、図2) で行った。ステンレス鋼板上に試験片を設置し、試験片上に置いた撃芯 (先端直径 = 6.34 mm) に 500 g の重りを 240 mm 上方から自由落下させて試料に衝撃を与えた。この条件は人間が顔面骨折する際の力 (4930-5780 N) を参考に試験片がない時の最大荷重が  $4917.7 \pm 202$  N になるように設定した。衝撃試験後のコア材の破壊状況を目視で確認するとともに、試験片直下に設置した圧力測定フィルムで生体表面に相当する部位の圧力分布を、試験機下部のロードセルで衝撃力の時間変化と最大荷重を求めた。各試験は 5 回行った。

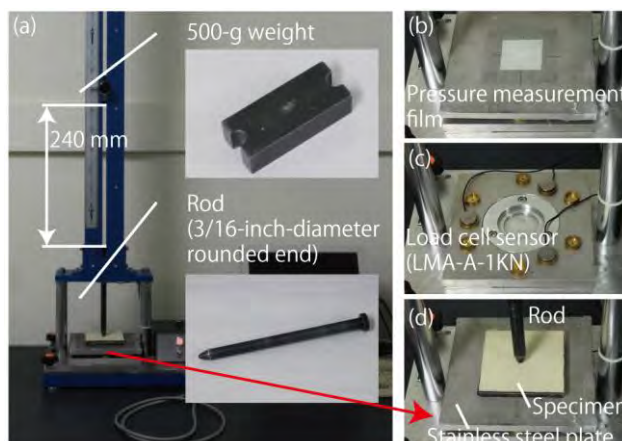


図2 衝撃試験 (a) 全体像、(b) 圧力測定フィルム、(c) ロードセル、(d) 測定試験片

衝撃試験の結果、厚み 2 mm 以下の物は、全ての試験片で破断し、FG コア材としては不適ということがわかった。厚み 2 mm 以上では材料により破断回数が異なり、Durable の厚み 4 mm, 3 mm (Du4, Du3) だけ 5 回中 1 度も破断しなかった。以上から、Du4, Du3 以外は不適であると考えられた。衝撃吸収能を調べるためにロードセルセンサーで測定した最大荷重の結果を図 3 (a) に示す。どの試験片でも試験片がない時 (4917.7 ± 202 N) と比較して 10% 程度の最大荷重になり衝撃が吸収されていることがわかる。Tukey-Kramer 法で多重比較の結果、Du4 は臨床で用いられている AP3 と比較して優位に大きい、Du3 は有意差がない結果となった ( $p < 0.05$ )。Du3 は十分な衝撃吸収能を有していると考えられた。圧力測定フィルムを解析した試験片直下の圧力分布 (図 3 (b)) より、試験片がない時 (Control) は、直径 4.5 mm の範囲に圧力が集中していた。一方、AP3 では、直径 20 mm 程度で圧力が検出され、Du4, Du3 では圧力がかかった跡が見られなかった。Du4, Du3 では広い面を使って衝撃を分散していることが示唆された。

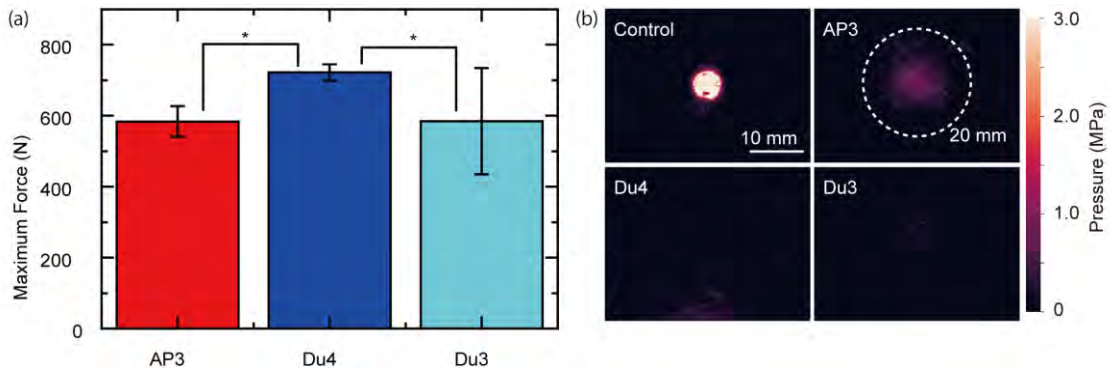


図 3 3D プリント FG コア材の衝撃試験結果 (a) 衝撃時最大荷重、(b) 衝撃圧力分布

厚み 3 mm 以上の Durable では破断が起きず、臨床で使用されている AP3 と比較しても衝撃吸収性は有意差が認められず、衝撃分散性は高かった。Du4, Du3 以外の試験片では破断が確認され FG として使用するには破断の危険があった。本研究より、光造形 3D プリンタで実用可能な FG コア材を簡便かつ安定して作製できることが示唆された。

## 2. 2 FG クッション材作製の検討

3D プリンタは複雑な構造体を作ることも可能である。柔軟性があるレジン (Elastic and Flexible, Formlabs, Inc.) を使用し、周期的な三次元構造を持つラティス構造体 (図 4 (a)) を作成した。この構造体は、積み上げる構造体の数を 2-4 層、頂点をつなぐ線の直径 (線径) を 0.3-0.7 mm に変化させた物を作成した。これを FG クッション材と想定し、市販の厚み 3 mm のコア材 (アクアプラス、酒井医療) (AP3)) に接着した。衝撃試験は上記の 2. 1 と同じ条件で行った。

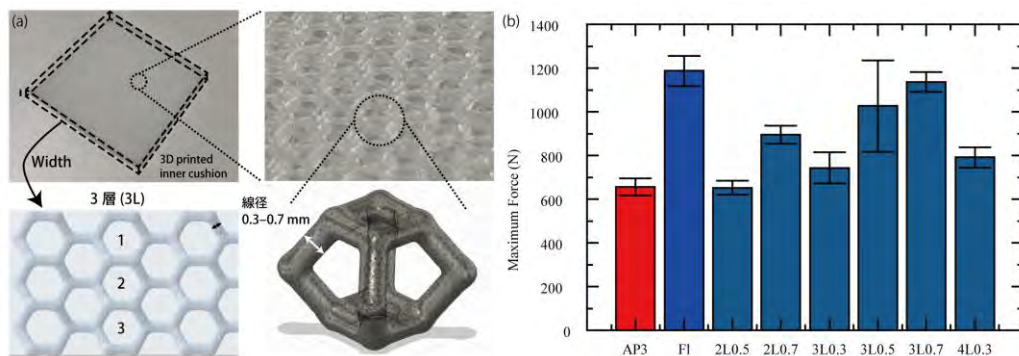


図 4 3D プリント FG クッション材 (a) クッション材の構造、(b) 衝撃試験結果 (衝撃時最大荷重)

造形の結果、2 層線径 0.3 mm、4 層線径 0.5, 0.7 mm 以外の造形に成功した。造形を失敗した物は低密度もしくは高密度で望みの構造を保てなかった。衝撃試験の結果を図 4 (b) に示す。2 層線径 0.5 mm (2L0.5) の最大荷重は 100% 充填物 (F1) よりも有意に衝撃が下がり、従来の FG クッション材を用いた物 (AP3) とは有意差がなかった。また、圧力分布では、AP3 と同等であることがわかった。以上より、光造形 3D プリンタと柔軟性があるレジンを使用し、ラティス構造を作製することでクッション性を変化させることができ、従来使用されていたクッション材と同等の性能を引き出すことが可能であることがわかった。パラメータを最適化することで更なる改善も期待できた。



分野：バイオ・医療機器材料分野

## シングルナノメートルサイズチタニアの開発と光触媒活性の向上

東京医科歯科大学医歯学総合研究科

○野崎浩佑, 小若泰之, 三原朋之, 山下仁大,  
若林則幸

大連理工大学

譚振権

大阪大学接合科学研究所

大原智

The single nanometer-sized titania with high photocatalytic activity

by ○Kosuke Nozaki, Yasuyuki Kowaka, Tomoyuki Mihara, Kimihiro Yamashita, Noriyuki Wakabayashi,  
Zhenquan Tan, and Satoshi Ohara

### 1. 研究目的

チタニア( $\text{TiO}_2$ )は表面での酸化還元反応により脱色・抗菌作用を発揮し、医療分野や歯科医療分野において応用されている。チタニアの脱色作用は、色素がチタニア試料表面へ吸着し、酸化還元反応により分解され達成されるが、その高効率化のため様々な表面改質方法が検討されている。生体材料で主に利用されているアナターゼ型チタニア粒子の結晶面は、主に {101} 面が 95% を占めており、{001} 面と比較して優位に表面に露出している。我々は、チタニアの高機能化のため、アナターゼ型チタニアの{001}面を多く露出した高次構造制御チタニアナノシートを作製し、従来のチタニアナノ粒子と比較して優れた光触媒活性を有することを明らかにした。チタニアナノシートの大きさは、長さ方向が約 29~550nm であり、出発原料中のフッ素とチタンの割合で {001} 面割合と大きさを制御することが可能である。

近年、数 nm のチタニアナノ粒子を基礎とした高機能化チタニアが報告されており、その有用性が期待されている。チタニアナノシートにおいては、いまだシングルナノメートルサイズの粒子を合成した報告は少なく、その機能性は不明である。そこで本研究では、シングルナノメートルサイズのチタニアナノシートの開発と、その機能を明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 シングルナノメートルサイズチタニアの作製

チタニアナノシートの出発原料として、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとチタンブトキシドを使用した。ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムは塩酸に溶解し、出発原料中のフッ素/チタン比が 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 (以下、NS0.3, NS0.5, NS0.8, NS1.0, NS1.5, NS2.0 とする) となるようにチタンブトキシドを滴下し、2 時間混和した。得られた前駆体を 180°C、6 時間で水熱合成した後、蒸留水およびメタノールで超音波洗浄し、凍結乾燥を行った。得られた粉体は X 線回折 (XRD) 装置および紫外可視 (UV-vis) 分光光度計、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてキャラクターゼーションを行った。

作製した粉体を XRD にて解析した結果、いずれの試料もアナターゼ型チタニアに一致するピークを有しており、ルチルおよびブルッカイトに一致するピークは認められなかった。また、NS0.3 になるに従い、ピーク幅の増加が認められた。X 線回折結果を、WPPD 法にて解析した結果、出発原料中のフッ素イオン濃度の増加に伴う結晶格子サイズはいずれも大きな変化は認められなかったことから、フッ素が結晶中に固溶していないことが明らかとなった。また、TEM 観察の結果 (図 1)、F/Ti 比の減少に伴い、長さおよび厚みが減少し、NS0.3 では長さ 6.3nm 厚み 4.9nm となり細小となった。また、TEM 画像より {001} 面割合を算出した結果、F/Ti 比の増加に伴い {001} 面割合は増加し、NS0.3 では、0.40

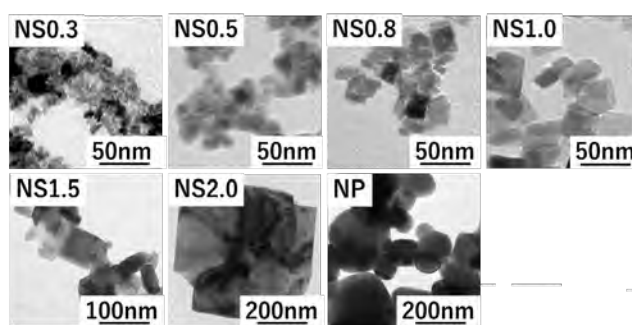


図 1 チタニアナノシートの TEM 像

表 1 チタニアナノシートの光学的バンドギャップ

| TiO <sub>2</sub> | 光学的バンドギャップ(eV) |
|------------------|----------------|
| NS0.3            | 3.20           |
| NS0.5            | 3.22           |
| NS0.8            | 3.20           |
| NS1.0            | 3.20           |
| NS1.5            | 3.24           |
| NS2.0            | 3.29           |
| NP               | 3.29           |



であった。UV-visによる吸光度の結果より、Tauc plotを作製し、光学的バンドギャップを求めたところ、F/Ti比の増加に伴い光学的バンドギャップは増加した（表1）。

## 2. 2 色素分解試験

光触媒活性の評価のため、メチレンブルー溶液（MB）を用いた脱色試験を行った。0.3mM MBに対して10mg/mLになるよう各チタニアナノシートを混和した。なお本研究では、対照群としてチタニアナノ粒子（酸化チタン（IV）、アナターゼ型、富士フィルム和光純薬）を用いた。高圧水銀ランプ（HL100G、セン特殊光源）を用いて、2.5mW/cm<sup>2</sup>になるよう試料を静置し、20°Cにて30、60、120、180、240、480分間紫外線（UV）照射を行った。なお、対象群として、同様に静置した試料にアルミホイルを用い遮光し、UV照射を行った。既定の時間UV照射を行った後に、一定量試料を採取し13000rpm、10分間遠心分離した後に、上清を10倍に希釈し、630nmにおける吸光度を、マイクロプレートリーダーを用いて測定した。

MBの吸光度を求めたところ、いずれの試料もUV照射により経時的に吸光度が減少し、MBの分解が促進していることが明らかとなった。紫外線照射480分後では、NS0.3が最も優れ、次いでNS0.5、NS1.0、NS0.8、NS1.5、NS2.0、チタニアナノ粒子の順で分解効率が減少した。反応速度を求めたところ（図2）、0.0007 min<sup>-1</sup>（NS0.3、NS0.5）、0.0006 min<sup>-1</sup>（NS0.8、NS1.0）、0.0005 min<sup>-1</sup>（NS1.5）、0.0002 min<sup>-1</sup>（NS2.0、NP）であった。また、紫外線非照射時においても、わずかに吸光度が減少していることから、反応速度を検討したところ、120分まで反応が進んでいることが明らかとなった。チタニアによる色素の分解は、色素の吸着と酸化還元反応による色素の分解が報告されていることから、本研究においても、作製したチタニアナノシートへ色素が吸着し、混和後120分でプラトーに達することが示唆される。

以上より、作製したシングルナノメートルサイズチタニアは、色素の吸着と光触媒活性の向上が認められ、チタニアの高機能化に寄与するものと考えられる。しかしながら、歯科材料へ応用する際には、ナノ粒子の細胞毒性が懸念される。今後、シングルナノメートルサイズチタニアの生体への影響を検討する必要がある。また、粉体は生体材料として応用する際に適応範囲が限定されることから、バルク体のような複合材料の開発やコーティング法の開発が必要と考えられる。

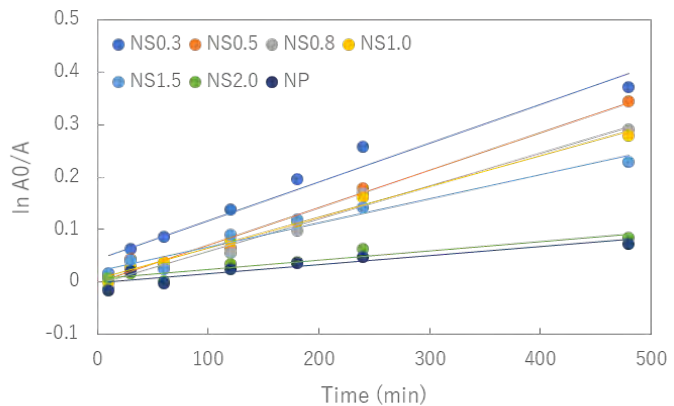


図2 メチレンブルー溶液の分解

## 3. 参考文献

- [1] Nozaki K, Nagai A, Endo T, Hashimoto K, Yamashita K. Electrical polarization and ionic conduction properties of  $\beta$ -tricalcium phosphate bioceramics with controlled vacancies by sodium ion substitution. *Ceramics International* 2022;48(11):15791-9.
- [2] Saleh O, Nozaki K, Matsumura M, Yanaka W, Abdou A, Miura H, et al. Emergence angle: Comprehensive analysis and machine learning prediction for clinical application. *Journal of Prosthodontic Research* 2022;advpub.
- [3] Saleh O, Nozaki K, Matsumura M, Yanaka W, Miura H, Fueki K. Texture-Based Neural Network Model for Biometric Dental Applications. *Journal of Personalized Medicine*. 12. 2022.
- [4] Deng J, Fukushima Y, Nozaki K, Nakanishi H, Yada E, Terai Y, et al. Anti-Inflammatory Therapy for Temporomandibular Joint Osteoarthritis Using mRNA Medicine Encoding Interleukin-1 Receptor Antagonist. *Pharmaceutics* 2022;14(9).
- [5] Nakai H, Inokoshi M, Nozaki K, Yoshihara K, Matsukawa A, Nagaoka N, et al. Osteoblast Response of Additively Manufactured Zirconia and Alumina-Toughened Zirconia. *Materials*. 15. 2022.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 脱細胞化骨格筋を用いたハイドロゲル作製と HSkMSC との相互作用

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○秋澤拓弥、橋本良秀、木村剛、岸田晶夫

Hydrogel preparation using decellularized skeletal muscle and its interaction with HSkMSC  
by ○Takuya AKIZAWA, Yoshihide HASHIMOTO, Tsuyoshi KIMURA, Akio KISHIDA

### 1. 研究目的

生体組織から細胞成分を除去して得られる脱細胞化組織は、コラーゲンなどの細胞外マトリクス (ECM) で構成されており、原料組織や脱細胞化法によって微細構造や構成成分が異なることが報告されている。我々はこれまでに、血管、小腸、膀胱などコラーゲンを主体とする様々な組織の脱細胞化と細胞との相互作用について検討してきた。近年では、脱細胞化組織 (dECM) の酵素可溶化により組織特有の微細構造を排除した再構成 dECM ハイドロゲルを調製し、その表面上ではコラーゲンゲル上と異なる細胞挙動がみられる<sup>[1]</sup>ことを明らかにした。一方で生体には骨格筋のようなコラーゲンを主成分としない生体組織も存在する。それらの dECM ハイドロゲルについての報告は少なく、脱細胞化骨格筋と他の脱細胞化軟組織 (膀胱等) のゲル形成能や特性の違いは未だ明らかになっていない。本研究では種々の脱細胞化法により調製した脱細胞化骨格筋と非骨格筋および脱細胞化組織上と組織特有の構造因子を排除した dECM コーティング表面上、dECM ハイドロゲル上における骨格筋サテライト細胞 (HSkMSC) の接着、増殖および筋管形成について検討した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1. 脱細胞化組織の作製と評価

骨格筋組織としてブタ舌および大腰筋、非骨格筋組織としてブタ膀胱マトリクス (UBM) を用いた。ブタ舌および、大腰筋は厚さ 1 mm にスライスした。ブタ膀胱は筋層を除去し、粘膜層を採取した。脱細胞化法は高静水圧法 (HHP 法)<sup>[2]</sup>と界面活性剤法 (SDC-TX 法)<sup>[3]</sup>を用いた。脱細胞化はヘマトキシリン-エオジン (HE) 染色、残存 DNA 定量にて評価した。脱細胞化組織の組成は総コラーゲン定量および総タンパク質定量により評価した。

HE 染色および残存 DNA 定量結果より、脱細胞化手法に依らずすべての組織で細胞核の除去が確認された。脱細胞化骨格筋組織において、SDC-TX 処理後では筋線維の除去が確認されたが、HHP 処理では筋線維が維持された (Fig.1)。総コラーゲン定量および総タンパク質定量より、HHP 脱細胞化組織は SDC-TX 脱細胞化組織よりも組織成分を多く維持していたことが示された。

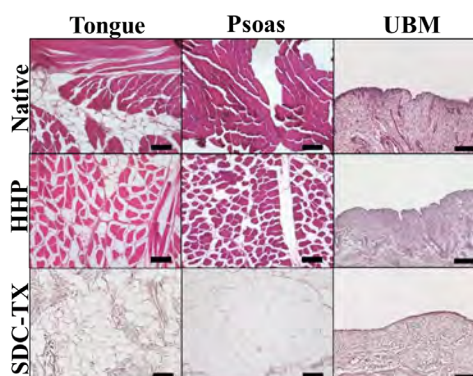


Fig.1 脱細胞化組織の HE 染色 (Scale bar: 100 μm)

#### 2. 2. 再構成 dECM ハイドロゲルの表面構造と線維径

脱細胞化組織をペプシン-塩酸溶液で溶解し dECM 可溶化液を作製した。水酸化ナトリウムと PBS を用いて生体の塩濃度に調整後、37°C でインキュベートすることで 0.8% dECM ハイドロゲルを作製した。HHP 処

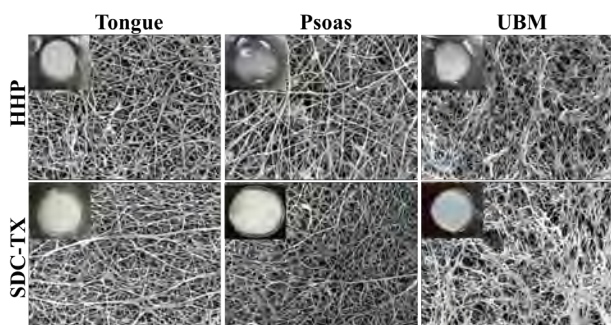


Fig.2 SEM による dECM ハイドロゲル表面構造 (×5.0 k)

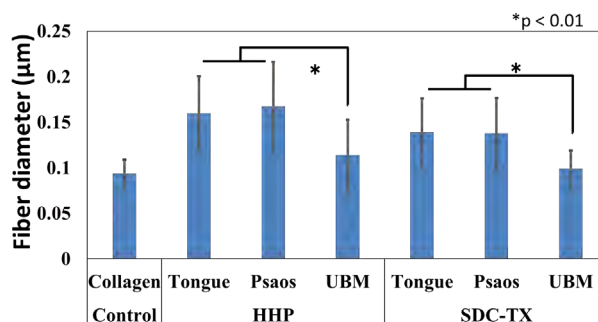


Fig.3 dECM ハイドロゲルの線維径測定

理 UBM と SDC-TX 処理組織では強度のあるハイドロゲルが作製でき、HHP 処理骨格筋組織ハイドロゲルは他のハイドロゲルよりも脆弱であった (Fig.2)。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて dECM ハイドロゲルの表面構造を観察すると、コラーゲンの架橋構造が観察された (Fig.2)。次に架橋されたコラーゲンの線維径を計測したところ、骨格筋ハイドロゲルの方が UBM ハイドロゲルよりも線維径が有意に長かった (Fig.3)。元々の組織を構成するコラーゲンタイプの割合が組織の種によって異なることより、線維径に違いが出たと考えられる。

### 2. 3. 骨格筋サテライト細胞挙動評価

HskMSC は骨格筋の幹細胞であり骨格筋の再生に深く関与している。脱細胞化組織上 HskMSC を播種し、Calcein-AM、PI 染色で蛍光観察したところ、HHP 処理骨格筋では細胞の接着がみられた一方で細胞増殖がみられなかった (Fig.4)。HHP 処理 UBM と SDC-TX 処理骨格筋・UBM では細胞の接着と増殖がみられた。SDC-TX 処理組織上では死細胞が一部見られた。筋線維存在下では細胞の増殖が抑制され、ECM 上では細胞の増殖が活性化すると考えられた。

次に dECM 溶液中の吸着タンパク質が細胞に与える影響について調査するため dECM コーティング上培養を行った。すべての試料においてコンフルエントの HskMSC を分化誘導したところ、徐々に細胞が融合し、誘導 4 日目に筋管が形成した。ミオシン重鎖、核を染色した像から筋管数と筋管当たりの核数 (FI) を算出し分化の度合いを算出した (Fig.5)。

dECM は組織培養用ポリスチレン (TCPS)、コラーゲンよりも筋管形成数が多く、HHP 処理と SDC-TX 処理で差はみられなかった。骨格筋と UBM の筋管形成数を比較すると骨格筋の方が多かった。HHP 処理骨格筋中にある吸着タンパク質は筋管形成を促進する生理活性物質を保持していると考えられた。

最後にゲル上培養では dECM コーティング上培養と同様の細胞密度、培養日数で分化誘導を行った。HHP 処理組織で筋管への誘導がみられ、有意に UBM ゲル上よりも骨格筋ゲル上で筋管数と FI 値が増加した。ゲルを構成するコラーゲンタイプやゲルにある成分が筋管形成を促進したと考えられた。

以上の結果から、脱細胞化骨格筋は HskMSC の分化や成熟を促進することが明らかとなり、骨格筋ハイドロゲルは HskMSC の足場材料として有用であることが示唆された。

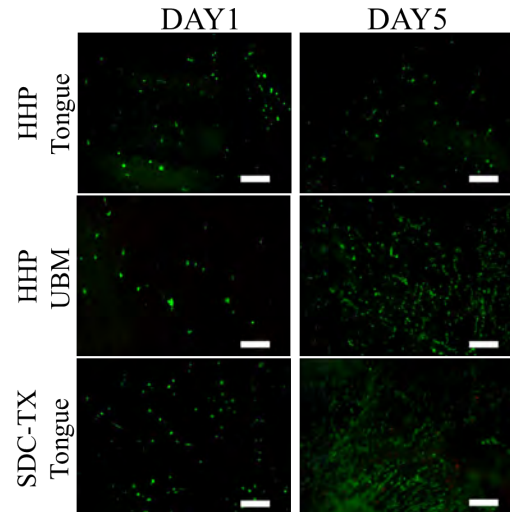


Fig.4 脱細胞化組織上での HskMSC 培養 (Scalebar : 200  $\mu$ m)

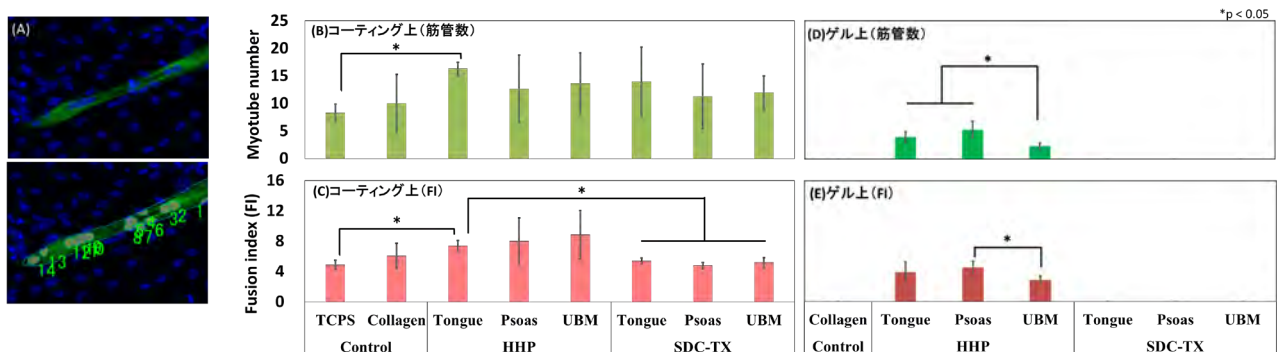


Fig.5 筋管形成像 (緑: ミオシン重鎖、青: 核) と FI 値計測 (A)、コーティング上 TCPS での筋管数 (B) と FI 値 (C)、ゲル上での筋管数 (D) と FI 値 (E)

### 3. 参考文献

- (1) Gong J, Sagiv O, Cai H, et al., *Exp Eye Res*, 2008; 86: 957-965.
- (2) Crapo PM, Medberry CJ, Reing JE, et al., *Biomaterials*, 2012; 33: 3539-3547.
- (3) Nakamura N, Kimura T, Kishida A, et al., *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2017; 3: 1236-1244.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 新規リン酸カルシウム系化合物の骨形成能の容量依存性評価

東京医科歯科大学整形外科 ○江川聡、吉井俊貴、橋本泉智、大川淳

Evaluation of Bone Formation Potential of New Calcium Phosphate Compounds  
by ○Satoru EGAWA, Yoshitaka YOSHII, Motonori HASHIMOTO, Atsushi OKAWA

## 1. 研究目的

整形外科領域において、骨欠損部や骨癒合を図るための骨補填材として人工骨が用いられることが多いが、現在臨床使用されている人工骨は骨誘導能に欠け、単に細胞の足場としてしか機能していないのが実状である。我々は新規リン酸カルシウム系化合物（以下化合物 X）を開発し、今回その骨形成能の容量依存性を定量的に評価することを目的とする。

## 2. 研究成果

## 2. 1 本化合物の骨形成能

化合物 X を C57BL/6j マウス（8 週齢、オス）大腿骨周囲に周囲に局所投与し 2 週にて屠殺し、摘出検体を組織学的に評価した。HE 染色にて骨の増生を認め、サフラニン O 染色では軟骨組織の増生を認めた（図 1）。以上のことから本化合物は内骨形成を促進し、内軟骨骨化を経て骨増生を惹起すると考えられた。

## 2. 2 容量依存性

化合物 X を C57BL/6j マウス（8 週齢、オス）大腿骨周囲に周囲に局所投与し 4 週にて屠殺し、検体を micro CT にて撮影した（図 2）。ImageJ にて硬組織の域値を一定とし、二値化して硬性仮骨の体積を計測した。化合物の投与量は 3.3mg, 8.3mg, 16.7mg, 25mg, 33mg, 67mg とした。図に示すとおり投与量には域値があり、最低でも 10mg 程度の投与量が必要であると考えられた。また投与量依存性に仮骨形成量も増加しており、投与量による骨増生能のコントロールが可能と考えられた。

今後はより臨床に即した動物モデルを確立し、そのモデルにおける治療促進効果を証明したい。

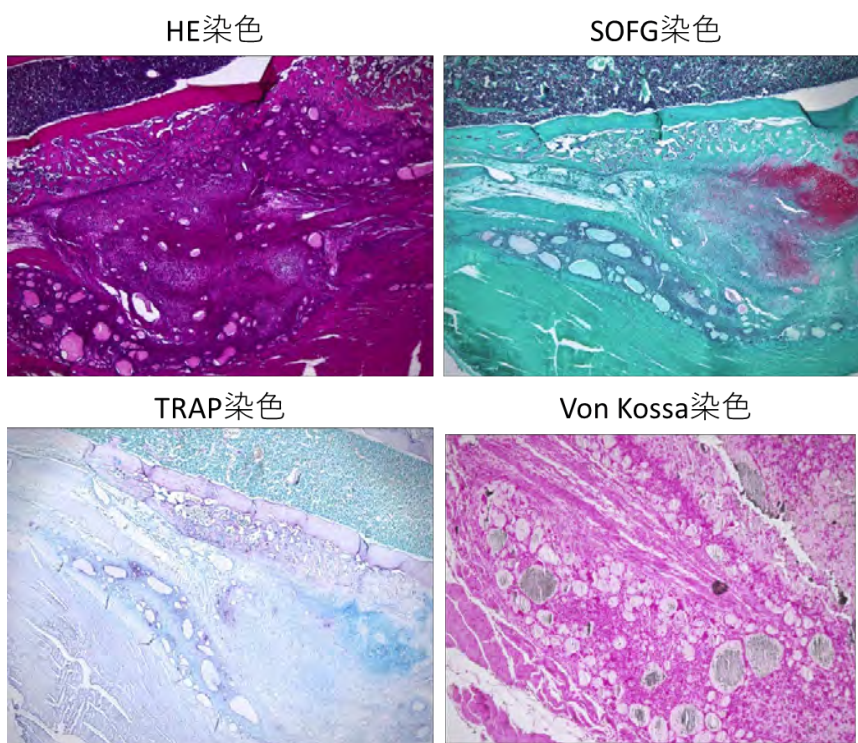


図1組織像

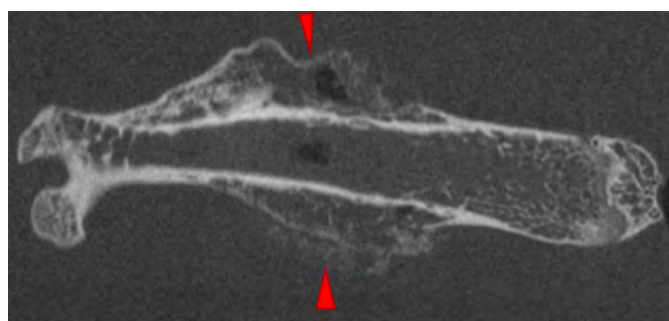


図2 micro CTにおける骨増生

### 3. 参考文献

- (1) Zhangling Nie, Zhiqiao Hu, Xiaodong Guo, Yu Xiao, Xian Liu, Joost D. de Bruijn, Chongyun Bao, Huipin Yuan, Genesis of osteoclasts on calcium phosphate ceramics and their role in material-induced bone formation, *Acta Biomaterialia*, 2022

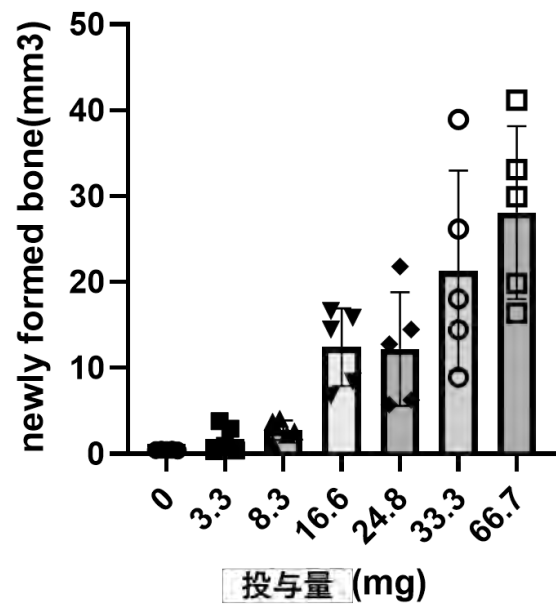


図3 投与量と新生骨量の関係

分野：バイオ・医療機器材料分野

## アモルファス Mg-Ca コーティングによる歯科インプラント表面の親水性保護

東京医科歯科大学大学院 ○寺内正彦、柴崎真樹、三宅理沙、依田哲也、丸川恵理子  
株丸エム製作所 成田健吾、山中 茂

## Hydrophilic Protection of Dental Implant Surfaces with Amorphous Mg-Ca Coatings

by ○Masahiko TERAUCHI, Masaki SHIBASAKI, Risa MIYAKE, Tetsuya YODA, Eriko MARUKAWA,  
Kengo NARITA and Shigeru YAMANAKA

## 1. 研究目的

歯科インプラントのオッセオインテグレーションの獲得には、表面性状を制御する技術である親水化処理が有効である。この技術は疎水表面を活性化し、親水性を向上させることで、インプラントと細胞や骨との親和性を向上させるものである。しかし、大気中で親水性の活性状態を維持することは非常に困難であることから表面を長期間保護するための新たな技術が求められている。そこで本研究グループでは Mg と Ca のターゲットを用いたスパッタリング法に着目し、各成分が原子レベルで均一に混合されたアモルファス状態の被膜を形成するアモルファス Mg-Ca コーティング技術を採用した。一般に Ca と Mg を 2%以上の濃度で混合すると、金属間化合物  $Mg_2Ca$  が生成され、皮膜が脆くなる。しかし、本コーティングの場合、Ca と Mg を 40%まで混ぜても  $Mg_2Ca$  は生成されない。そのため、強度や延性に優れるだけでなく、Mg と Ca が原子レベルで均一に混合された非晶質状態であるため、表面粗さが滑らかで密着性が高く、基材の空気中の親水性を保護することが期待できる。今回は様々な疎水性基材に本コーティングに施し、その有用性について評価した。

## 2. 研究成果

## 2. 1 試料の調整と物性評価

疎水性基材（ガラス・チタン・ジルコニア）表面にイオン照射を施すことにより親水化処理を施した。この親水化した基板の上に、Mg と Ca をスパッタリングすることにより、種々の Ca 含有率 (0-30%) の Mg-Ca 膜を作製した (Fig. 1, Table 1)。すべての Mg-Ca コーティングは、X 線回折 (XRD) と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。



Fig 1. 試験に使用したジルコニアプレート。左から未処理、親水化処理のみ、Mg コーティング処理、Mg30Ca コーティング処理。

Table 1. Mg-Ca コーティング濃度

|                          |                       |                           |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Mg10Ca (Mg90wt%+Ca10wt%) | ⇒ Mg93.7at%+Ca6.3at%  | (Mg: 10.8 mM, Ca: 0.7 mM) |
| Mg20Ca (Mg80wt%+Ca20wt%) | ⇒ Mg86.8at%+Ca13.2at% | (Mg: 9.5 mM, Ca: 1.4 mM)  |
| Mg30Ca (Mg70wt%+Ca30wt%) | ⇒ Mg79.4at%+Ca20.6at% | (Mg: 8.2 mM, Ca: 2.1 mM)  |

Fig. 2 は、ガラス基板上に作製した 0, 10, 20, 30 mass% Ca の Mg-Ca コーティング (それぞれ Mg, Mg10Ca, Mg20Ca, Mg30Ca) の XRD パターンを示している。Ca 含有量の増加とともにコーティングの結晶性が低下していることがわかる。Mg は結晶性、Mg20Ca はほとんど非晶質、Mg30Ca は完全に非晶質であった。



Fig. 3 はジルコニア基材上に施した Mg と Mg30Ca コーティングの SEM 画像を示す。Mg コーティングの表面形態は六角形の規則正しい結晶を示すのに対し、Mg30Ca のそれは非晶質であるように見える。以上からも Mg30Ca はアモルファスが形成されていることが確認できた。

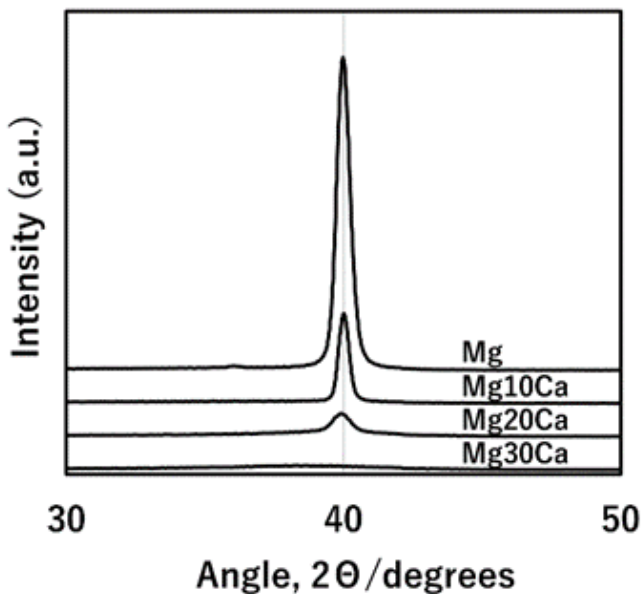


Fig.2. XRD 結果

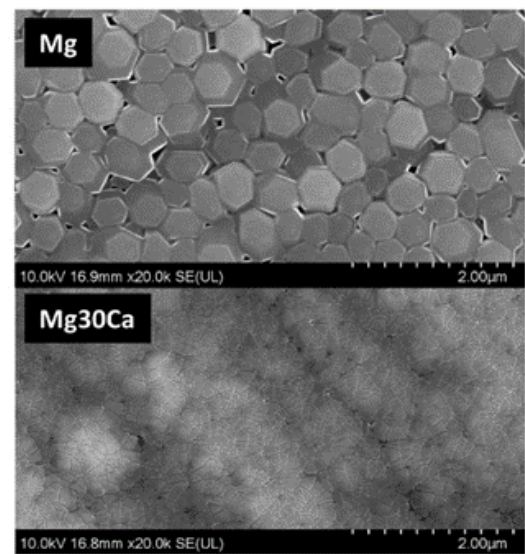


Fig.3. SEM 画像

## 2. 2. 親水性保持と細胞接着試験

イオン照射とスパッタリング後のジルコニア基材を2カ月大気中に保管した後、HCl 溶液にてコーティング膜を除去後の接触角の結果を示す (Fig. 4)。Mg 群にも親水面は残存していたが、アモルファスを施した群に高い親水性を示した。

Fig. 5 は骨芽細胞様前駆細胞を用いた細胞接着能試験の結果である。細胞播種後1時間での接着量を定量した。未処理と比較した場合、Mg30Ca 群は約2倍近い細胞接着率を獲得することができた。以上の結果から Mg30Ca は基材親水性保護という点で最高の性能を達成するために望ましい構造特性を示すことが示された。本研究で得られた知見をもとに、今後もより生体親和性の高い歯科用インプラントの開発を目指す。

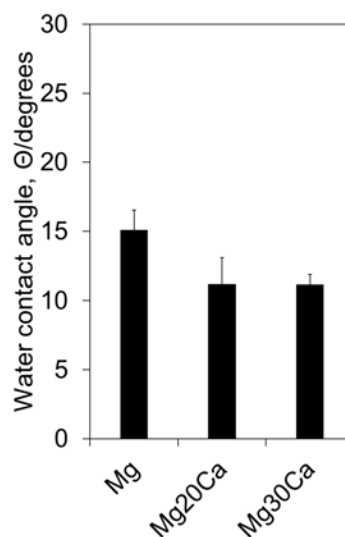


Fig.4. 接触角測定

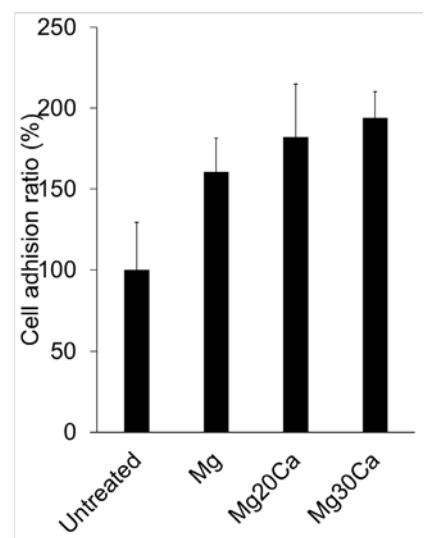


Fig.5. 細胞接着性試験

## 3. 参考文献

- (1) X. Li, P. Gao, P. Wan, Y. Pei, L. Shi, B. Fan, C. Shen, X. Xiao, K. Yang and Z. Guo. Novel Bio-Functional Magnesium Coating on Porous Ti6Al4V Orthopaedic Implants: In vitro and In vivo Study, *Sci. Rep.* **19**,40755 (2017).
- (2) JP 2022-102829A.
- (3) Y. Xie and L. Yang. Calcium and Magnesium Ions Are Membrane-Active against Stationary-Phase *Staphylococcus aureus* with High Specificity. *Sci.Rep.*,**11**, 20628 (2016).
- (4) J. W. Park, J. Y. Suh and H. J. Chung. Effects of calcium ion incorporation on osteoblast gene expression in MC3T3-E1 cells cultured on microstructured titanium surfaces. *J.Biomed.Mater.Res.A.*,**86**, 117 (2008).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## ダイヤモンド中のNVセンター電子スピンを用いた 有機シラン単分子膜中の核スピン計測

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○上田優樹、三宅悠斗、川原田洋、谷井孝至  
東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター 品田高宏

Detecting nuclear spins in an organosilane monolayer using NV centers  
by ○Y. Ueda, Y. Miyake, H. Kawarada, T. Shinada and T. Tanii

### 1. 研究目的

ダイヤモンド中の NV センター（窒素原子空孔発光中心）の電子スピンは室温でも優れたスピン特性を示す。そのため、量子情報処理や量子センシングに応用できる[1]。NV センターの電子スピンを用いた量子センシングの1つにナノスケールの NMR 計測が挙げられる[2]。NV センターを用いた NMR は、コイルをプローブとする従来の NMR に比べて、高い周波数分解能と高い空間分解能を有する。高い周波数分解能での測定から得られる周波数スペクトルには様々な情報が含まれる。標的核スピンの化学シフトや J 結合、分子構造などである。NV センターを磁気プローブとするセンシングは、ナノメートルオーダーの空間分解能を達成でき、1分子レベルの検出も達成されている[3]。

現在までに NV センターを用いた多くの NMR の報告がある。しかし、高い周波数分解能と高い空間分解能を両立した NMR の報告はない。CASR (Coherently Averaged Synchronized Readout) と呼ばれる NV センターを用いた NMR は、化学シフトや J 結合を得る周波数分解能を達成した[4]。しかし、CASR の空間分解能はマイクロメートルオーダーである。

本研究では、高い周波数分解能と高い空間分解能を両立した NMR の確立を目的として、浅い NV センターの電子スピンを量子センサーとしてダイヤモンド表面上の有機シラン単分子膜中の核スピン検出の実行可能性評価を行った。この手法では標的分子を固定することで高い空間分解能を達成することができる。また、分子拡散による周波数分解能の低下を抑制できる。しかし、スピン間の相互作用による周波数分解能の低下が懸念される。ここでは、4種類の有機シラン単分子膜を標的として NV センターを用いた NMR 計測結果について述べる。

### 2. 研究成果

化学気相成長法によってダイヤモンド基板表面に有機シラン単分子膜を成膜した。本実験では、アルキル鎖を持つ octadecyltrimethoxysilane (ODS) と decyltrimethoxysilane (DS)、フッ化アルキル鎖を持つ 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane (FDS) と trimethoxy(1H,1H,2H,2H-nonafluorohexyl)silane (NFS) の4種類のシランカップリング剤を用いた。共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CFM)を用いたダイヤモンド中の NV センターの蛍光強度計測によるパルス光磁気共鳴計測[1]を通して、FDS と NFS 中の  $^{19}\text{F}$  核スピンおよび ODS と DS 中の  $^1\text{H}$  核スピンの計測を試みた。また、液体試料(共焦点顕微鏡の対物レンズと試料間に滴下したイマージョンオイル)中の  $^1\text{H}$  核スピン計測も行い、計測結果を比較する。

表面に成膜した有機シラン単分子膜中の核スピン由来の交流磁場信号を取得した。本実験において、ダイヤモンド表面に成長させた有機シラン単分子膜中の核スピン由来の交流磁場信号が初めて取得された。図1に  $^1\text{H}$  核スピン計測結果を示す。NV センターを用いた NMR によって得られたスペクトル幅は以下ようになった。①イマージョンオイル>ODS>表面>DSの順で広がる。②表面に固定した試料のスペクトル幅は液体試料に比べて狭い。③アルキル鎖の長い単分子膜のスペクトル幅は広い。これらの結果は分子拡散による周波数分解能の低下を抑制できることを実験的に示している。なお、図2に示すように、 $^{19}\text{F}$  核スピン計測結果において、現時点で分子の種類による違いは見られていない。

本研究では、高い周波数分解能と高い空間分解能を両立した NMR 計測法の構築を目的として、浅い NV センターの電子スピンを量子センサーとしてダイヤモンド表面上の有機シラン単分子膜中の核スピン計測の実行可能性評価を行った。初めて、シランカップリング剤によりダイヤモンド表面に成長した

単分子膜中の数千個の核スピン由来の交流磁場が計測された。

表面固定分子の NV センターを用いた NMR 計測を通して、分子拡散による周波数分解能の低下を抑制できることを実験的に確認した。しかし、分子同士の距離が近い場合には、スピン同士の相互作用によって周波数分解能が低下している。高周波数分解能な NV センターを用いた NMR 測定の実現には、今後、分子同士の距離を長くするなどの工夫や、Qdyne[4]などの周波数分解能が高い測定を導入する必要であることを示している。

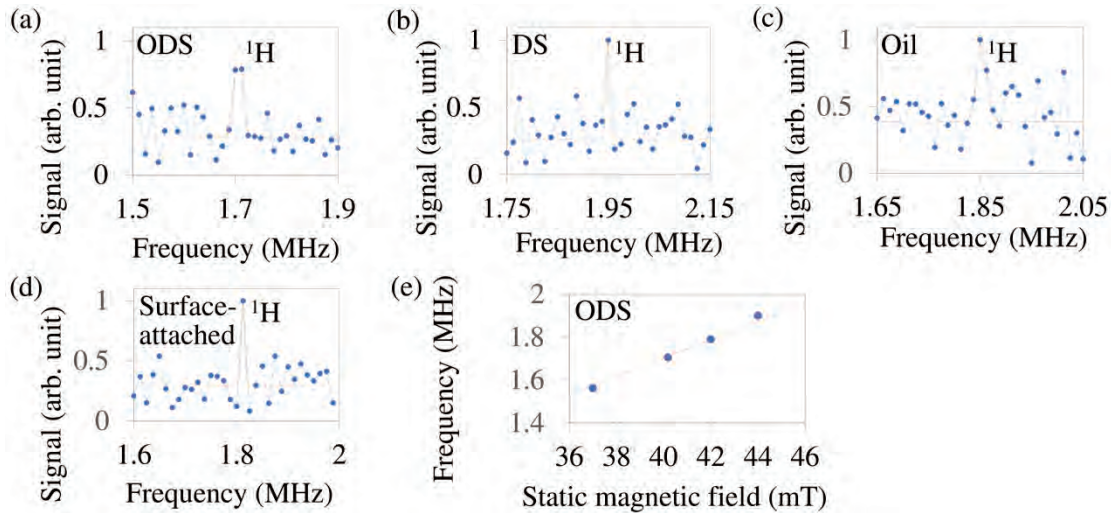


図1  $^1\text{H}$  核スピン計測結果

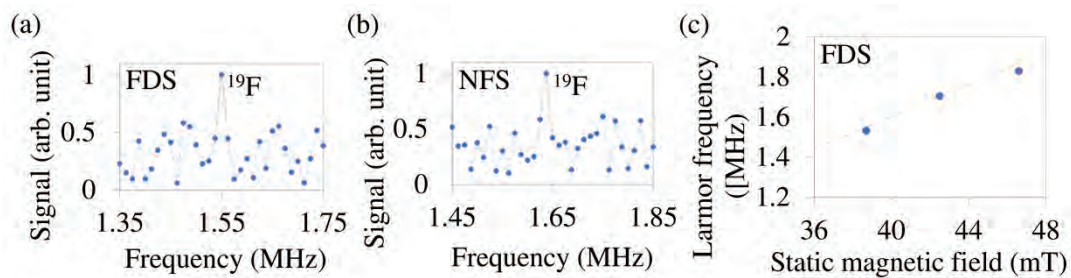


図2  $^{19}\text{F}$  核スピン計測結果

なお、 $^{13}\text{C}$  濃縮単結晶ダイヤモンド薄膜成長は物質・材料研究機構の寺地徳之博士のご協力の下に進められ、NV センター形成のためのダイヤモンド表面への窒素イオン注入は量子科学技術研究開発機構の小野田忍博士のご協力の下に進められた。ここに感謝の意を表す。また、NV センターの形成には文部科学省マテリアル先端リサーチインフラの共用設備を活用した。

### 3. 参考文献

- [1] 小野田忍, 谷井孝至, 寺地徳之, 渡邊幸志, 磯谷順一, (2021). 量子センシングNMRによる超極微量試料の化学構造同定, 技術情報協会. NMRによる有機材料分析とその試料前処理、データ解釈, 第2章.
- [2] Fukuda, R. *et al.* (2018). Lithographically engineered shallow nitrogen-vacancy centers in diamond for external nuclear spin sensing, *New J. Phys.* Vol. 20, 083029.
- [3] Maze, Z. R. *et al.* (2008). Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond, *Nature* Vol. 455, 644.
- [4] Lovchinsky, I. *et al.* (2016). Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic, *Science* Vol. 351, 836.
- [5] Glenn, D. R. *et al.* (2018). High-resolution magnetic resonance spectroscopy using a solid-state spin sensor, *Nature* Vol. 555, 351.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## Multi-Sensing Utilizing Common-Gate Ion-Sensitive FETs

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○野本 玲於奈、佐藤 弘隆、Yu Hao Chang,  
川原田 洋、

by ○Reona Nomoto, Hiroataka Sato, Yu Hao Chang, Hiroshi Kawarada

### 1. Research Object

Since the introduction of ISFETs [1][2], the development of multi-ion sensors including a pH sensor has been a great interest. Most of the multi-ion monitoring systems utilizing the FETs employ common-source FETs [3]. However, the systems with the common-source FETs have the following drawbacks. In order to operate the common-source multiple sensors, it is required to immerse multiple reference gate electrodes in sample solution and to apply a different gate voltage ( $V_{GS}$ ) for each FET. Consequently, it is regarded that simultaneous sensing of various ions is not practically performed. Moreover, Ag/AgCl glass electrodes, which are commonly used as the gate electrodes, are difficult to miniaturize, resulting in a larger sensing system for detection of a wider variety of ions, which required more glass electrodes. Therefore, it is difficult to perform multi-sensing that requires the use of a plurality of FETs at common source [4].

To solve these problems, we have proposed a pH measurement system utilizing common-gate FET [5]. In general, common-gate FETs are often used as cascade amplifiers and contribute to high output impedance in electronic circuits. The gate of the common-gate FETs is grounded, that is, gate bias is not applied. Instead, source voltage  $V_{SG}$  and drain voltage  $V_{DG}$  are applied and control drain current  $I_D$ . Sensing is also performed by changing only the source voltage  $V_{SG}$  and the drain voltage  $V_{DG}$ . Therefore, even when a plurality of FETs is used for common gate, only one gate electrode is completed. By using this common gate method, the gate is common, and multi-sensing of the source drain FET probe is possible in a compact system. In this study, we investigated whether multi-sensing is actually possible using common-gate ISFETs.

### 2. Results and Discussion

In this study, we utilized two n-channel ISFETs (ISFET 1, ISFET 2) with different threshold voltages. The  $I - V$  characteristics of the common-gate ISFETs were measured in the following two ways: Fig.1) measuring each ISFET independently, and Fig.2) measuring two both ISFETs shared a gate electrode simultaneously.

Fig.1 shows a measurement schematic diagram. A Carmody buffer solution was used for each pH solution (pH 2 - 12), and a gate electrode (Ag/AgCl) and ISFET were immersed in the Carmody buffer solution. First, the  $I_D - V_{DG}$  characteristics of the ISFET were measured in the range of  $V_{DG} = -2$  to 1 V at  $V_{SG} = -2$  V from pH 2 - 12. Next, the  $I_D - V_{SG}$  characteristics of the ISFET were measured in the range of  $V_{SG} = 0$  to -2V at  $V_{DG} = 0$  V from pH 2 - 12. From  $I_D - V_{SG}$  characteristics, the  $V_{SG} - \text{pH}$  characteristics were obtained from the source voltage  $V_{SG}$  at a certain drain current value  $I_D$ , and the pH sensitivity was calculated from the slope of the  $V_{SG} - \text{pH}$  characteristics.

Fig.2 shows a measurement schematic diagram for multi-sensing. Only one gate electrode (Ag/AgCl) and both ISFET 1 and ISFET 2 were immersed in the pH solution (pH 2 - 12). It is regarded that two ISFETs share are one gate electrode and this measurement system is more compact than the common-source one. The  $I_D - V_{SG}$  characteristics of two ISFETs was measured simultaneously. From this experimental result, we confirmed how applying voltage to two ISFETs simultaneously and measuring them affects the individual characteristics and investigated whether multi-sensing is possible.

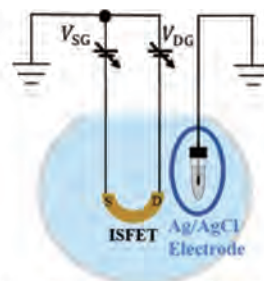


Fig. 1 Measurement schematic diagram at common gate

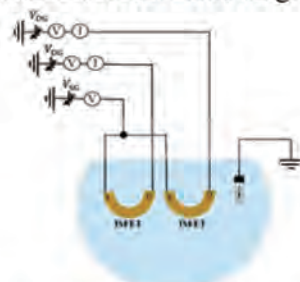


Fig. 2 Measurement schematic diagram by multi-sensing using common gate

First, The  $I_D - V_{DG}$  characteristics of ISFETs at common gate are shown in Fig.3. At common gate, the ISFET reaches the saturation region at  $V_{DG} = 0$  V, and a drain current  $I_D$  that is effective for sensing is obtained, so that measurements can be made at  $V_{DG} = 0$  V.

Fig.4 shows  $I_D - V_{SG}$  characteristics and pH sensitivity of common gate n-channel ISFETs. At common gate, the n-channel ISFET showed high pH sensitivity comparable to the Nernst response (About 59 mV/pH) with -49.4 mV/pH and -48.2 mV/pH. It is known that measuring the pH sensitivity of ISFET with conventional common source shows high pH sensitivity comparable to the Nernst response [6]. From the results shown in Fig.4, it is considered that sensing is possible even at common gate as well as common source.

Next, Fig.5 shows the  $I_D - V_{SG}$  characteristic when multi-sensing using two n-channel ISFETs. The pH sensitivity of the two ISFETs obtained by multi-sensing is shown in Fig. 6. If Fig.4 and Fig.6 are compared here, the pH sensitivity of ISFET1 (Fig. 4) was -49.4 mV/pH, and the pH sensitivity of ISFET1 in multisensing (Fig. 6) was -49.7 mV/pH. The pH sensitivity of ISFET2 (Fig. 4) was -48.2 mV/pH, and the pH sensitivity of ISFET2 in multisensing (Fig. 6) was -48.0 mV/pH. It can be seen that the characteristics hardly change when measured with one ISFET and when a voltage is applied to two ISFETs simultaneously and multi-sensing is performed. From this result, it is considered that the characteristics are not affected even if multiple FETs are moved simultaneously to perform sensing.

### 3. Conclusions

The n-channel ISFET operated normally at the common gate and pH measurement was possible. The pH sensitivity was as responsive as -49.4 mV/pH, comparable to the Nernst response.

Further, even when a plurality of FETs is used for common gate, only one gate electrode is completed. Therefore, multi-sensing using a plurality of FETs that cannot be done by common source is possible. In fact, it was confirmed that multi-sensing using two n-channel ISFETs was possible from the experimental results of Fig.6. From this result, it can be expected that multiple ions can be sensed simultaneously by using FETs having different ion-sensitive films.

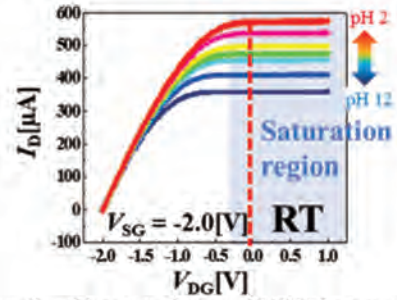


Fig.3  $I_D - V_{DG}$  Characteristics of ISFET at common gate

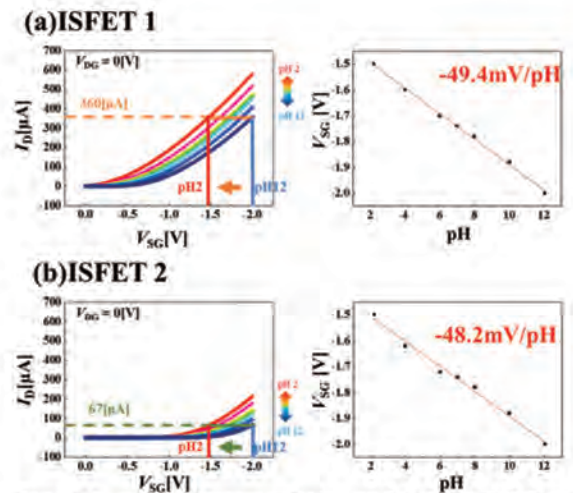


Fig. 4  $I_D - V_{SG}$  characteristics and pH sensitivity of (a) ISFET1 and (b) ISFET2 at common gate

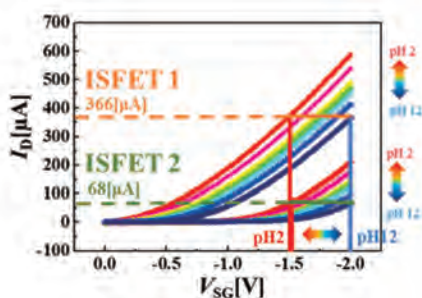


Fig. 5  $I_D - V_{SG}$  characteristics when multi-sensing using ISFET 1 and ISFET 2

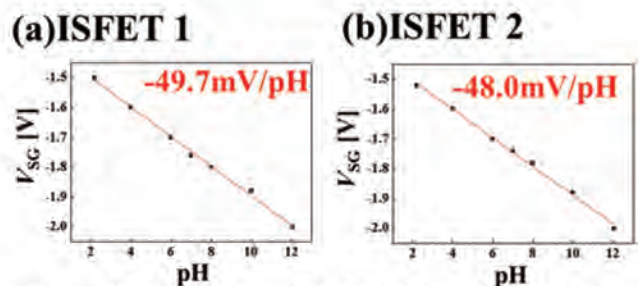


Fig. 6 pH sensitivity of (a) ISFET1 and (b) ISFET2 when multi-sensing

### 4. References

- [1] P. Bergveld et al., IEEE Trans Voll.BME-19, 5(1972).
- [2] T. Matsuo et al., IEEE Trans on Biomedical Engineering, 485-487 (1974).
- [3] J.-R. Zhang et al. IEEE Trans IEDM 18-269-272(2018)
- [4] H. Kawarada, R. Nomoto et al, Proceedings of the 69th Annual Meeting of the Japan Society of Applied Physics 24a-E105-4(2022).
- [5] H. Kawarada, K. Igarasi et al, Proceedings of the 63rd Annual Meeting of the Japan Society of Applied Physics 19p-H103-16(2016).
- [6] Y. Ohta, S. Shoji et al, Sensors and Actuators. 387-397 (1981).

分野：情報通信材料分野

## 高品質酸化物薄膜トランジスタの低温形成に向けたプラズマプロセス技術の開発

大阪大学接合科学研究所 ○節原裕一、竹中弘祐、都甲 将  
東京工業大学フロンティア材料研究所 神谷利夫、井手啓介

Development Plasma Processing Technology  
for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films

by ○Yuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO, Toshio KAMIYA and Keisuke IDE

### 1. 研究目的

フラットパネルディスプレイは大型化・高性能化・多機能化が顕著である。すでに放送が開始されている4K・8K放送に対応した高精細、高フレームレートのディスプレイの開発やフレキシブルデバイスやウェアラブルデバイスといった従来のディスプレイとは異なる機能を持つデバイスの開発が進められている。本研究では、機能性酸化物材料形成における低温・低ダメージプロセスを実現するため、プラズマ制御による低温プロセスの開発を行っている。特に、製膜中の精密なプロセス制御が必要な酸化物半導体薄膜の低温形成に向けて、マグネトロン放電プラズマに誘導結合プラズマを重畳することにより、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜系を開発し、スパッタ粒子の供給束と薄膜の結晶性や組成に影響する反応性粒子の供給束を独立に制御することにより、低温で高品質な a-IGZO 薄膜形成を実現している。本年度は、新規の機能性酸化物半導体を用いた高性能 TFT の低温作製を目指して、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜系を用いて、機能性半導体材料として注目されているアモルファス酸化ガリウム (a-GaO) 薄膜の形成を試みた。

### 2. 研究成果

プラズマ支援反応性スパッタリング法を用いた a-GaO 薄膜の製膜に向けて、スパッタリング装置の準備および薄膜形成を行った。直径 100 mm の絶縁性の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.99%)の焼結体を用いて a-GaO 薄膜を形成するため、プラズマ支援反応性スパッタリング装置を RF マグネトロンスパッタ放電を可能にする装置に改良した。低インダクタンスアンテナに高周波電流(13.56 MHz)を投入して高周波誘導結合型プラズマ (ICP) を生成し、ターゲットに高周波電圧(13.56 MHz)を印加することにより、スパッタリング製膜を行った。放電ガスとして Ar+H<sub>2</sub> 混合ガスを用い、水素分圧を変化させた条件にて薄膜形成を行い、作製した薄膜について抵抗率の評価を行った。また、各条件において薄膜トランジスタ(thin film transistor : TFT)を作製し、電気的特性の評価を行った。まず、高周波スパッタのみで形成した a-GaO 薄膜と、プラズマ支援高周波スパッタ製膜で形成した a-GaO 薄膜の堆積速度、及び薄膜の電気特性について調査を行った。水素分圧を変化させて製膜した a-GaO 薄膜の堆積速度を Fig.1 に示す。製膜速度は高周波スパッタのみ、お

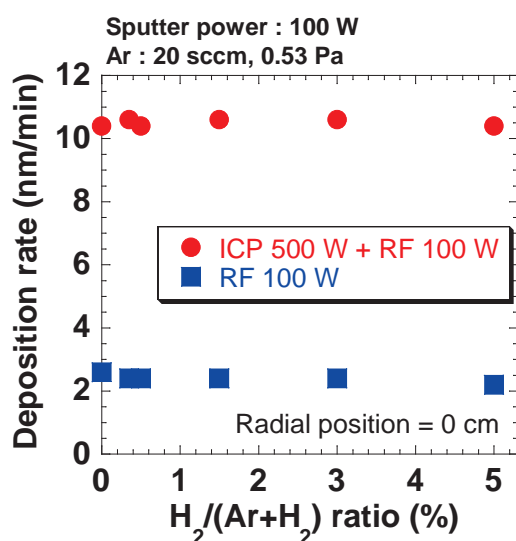


Fig. 1. Variation of film thickness of a-GaO films on process pressure.

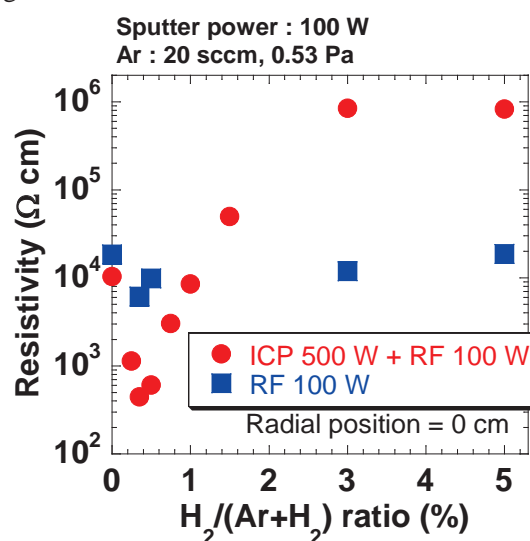


Fig. 2. Variation of resistivity of a-GaO films on process pressure.



よびプラズマ支援高周波スパッタ製膜ともに、水素分圧が増加しても製膜速度はほぼ一定となった。また、プラズマ支援高周波スパッタ製膜の製膜速度は、高周波スパッタのみに比べ、どの水素分圧においても高い結果となった。これらの条件で製膜した a-GaO 薄膜の抵抗率を測定した結果を Fig. 2 に示す。高周波スパッタのみで製膜した場合は、水素分圧が増加しても抵抗率はほぼ一定となった。一方、プラズマ支援高周波スパッタで製膜した a-GaO 薄膜は、水素分圧を変化させると、水素分圧 0.35 % までは抵抗率が減少し、水素分圧をさらに増加させると抵抗率は再び上昇に転じた。水素分圧 0.35 % までの減少は、製膜中のプラズマ雰囲気中の還元性に伴って、膜中の酸素欠陥に伴うキャリアの増加によるもの、その後の上昇は、OH ラジカル生成による酸化反応の促進効果によるものと考えられる。

プラズマ支援反応性スパッタリング製膜法を用いて作製した TFT の I-V 特性の測定結果を Fig.4 に示す。電流のオンオフ比と、明確なスイッチング特性を確認した。このことはプラズマ支援反応性スパッタリング製膜法を用いて酸化ガリウム薄膜を製膜することにより、薄膜の電気的特性を制御することが可能であることを示しており、次世代デバイス開発に向けた機能薄膜形成に有効なプロセスである可能性が示唆される。

### 3. 発表論文等

国際会議等発表

- Y. Setsuhara, H. Komatsu, S. Toko, K. Takenaka, A. Ebe, **Low-Temperature Formation of High-Mobility IGZO Thin Films Transistors Fabricated with Plasma-Assisted Reactive Processes**, 11th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-11)/2022 Gaseous Electronics Conference (GEC 2022)/40th Symposium on Plasma Processing (SPP-40)/35th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM35), Sendai International Center, Sendai, Japan, October 3- 7, 2022.
- Y. Setsuhara, K. Takenaka, S. Toko, K. Ide and T. Kamiya, **Development Plasma Processing Technology for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films**, The 6th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2022) & The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, 25-26 October, 2022
- K. Takenaka, T. Yoshitani, G. Uchida, A. Ebe and Y. Setsuhara, **Development of Plasma-Assisted Reactive Process for Large-Area Uniform Formation of High Mobility IGZO Thin-Film Transistors**, The 43rd International Symposium on Dry Process (DPS2022), Osaka International Convention Center, (Osaka, Japan) & Online, November 24 - 25, 2022
- K. Takenaka, S. Toko and Y. Setsuhara, **Low-temperature formation of functional oxide materials with plasma-assisted reactive processes**, 第 32 回日本 MRS 年次大会 (MRS-J2021), 産業貿易センター (横浜), December 5- 7, 2022

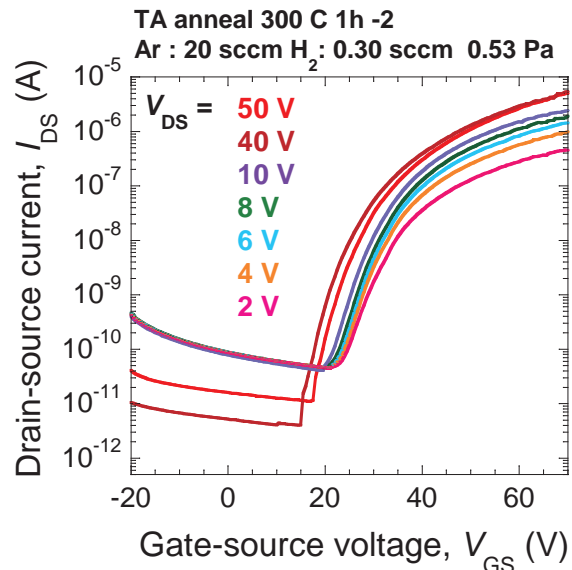


Fig. 3. Typical transfer characteristics of as-deposited a-GaO TFTs deposited by plasma assisted reactive

分野：情報通信材料分野

## ナノ構造誘起法による強磁性ナノワイヤ —高保磁力単結晶規則化ナノワイヤの新しい作製手法—

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○真島豊、遠山諒、新田亮介

Nanostructure Induced Novel Ferromagnetic Nanowire Fabrication Technique

○Yutaka MAJIMA, Ryo TOYAMA, Ryosuke NITTA

### 1. 研究目的

強磁性ナノワイヤは、トンネル磁気抵抗素子、磁気メモリ、磁気センサなどさまざまな用途で利用されているが、その作製方法としては、結晶性基板上に強磁性薄膜を作製し、エッチングによりナノワイヤ化する手法が主流である。本研究では、シリコン基板上にナノワイヤを直接形成し、アニール処理のみで強磁性ナノワイヤを作製する「ナノ構造誘起法」を新たに開発した。

本手法により作製した強磁性ナノワイヤは、コバルトと白金の交互積層ナノワイヤをアニール処理するだけで、線幅が 30 nm のどんぐり型の断面形状で、双晶を含む  $L1_0$  規則化単結晶構造からなり、10 kOe 以上の高保磁力を有することが確認できた。

今回開発した「ナノ構造誘起法」では、結晶性基板を用いる必要がなく、アニール処理のみで高保磁力強磁性単結晶ナノワイヤを作製できることから、従来手法よりも広い範囲の基板でスピンドバイスを簡便に作製でき、産業用途への応用が期待される。

### 2. 背景

強磁性体は、外部から加えた磁界と同じ方向に強く磁化され、その磁界を除いても磁化が残る材料であり、永久磁石や、スピントロニクス素子の材料として用いられている。例えば、強磁性ナノワイヤを用いるトンネル磁気抵抗素子は、磁気抵抗メモリやハードディスクの読み出しヘッド、磁気センサとして世の中で広く利用されている。一方で、 $L1_0$  型規則相を持つ強磁性合金薄膜は、正方晶規則格子により  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> を超える高い一軸結晶磁気異方性エネルギー(Ku)と 10 kOe を超える大きな保磁力(Hc)を有することから、精力的に研究されてきた。そうした  $L1_0$  規則化構造を持つ強磁性ナノワイヤを作製するには、従来、結晶性基板上でアニール処理をすることにより強磁性合金薄膜を形成してから、エッチングによってナノワイヤ化する手法が用いられてきた。しかしシリコン基板などの非晶質基板上に先にナノワイヤを作製し、アニール処理のみで  $L1_0$  規則相とする手法はこれまでなかった。

### 3. 研究成果

我々はこれまでに、電子線リソグラフィにより 20 nm 以下のギャップ長を有する白金ナノギャップ電極を作製する技術を確立してきた。<sup>1,2</sup> 本研究ではそれと同じ手法を用いて、シリコン基板上に、強磁性ナノワイヤ材料としてのコバルトと白金の交互積層ナノワイヤを直接形成し、アニール処理のみで 10 kOe を超える保磁力を有する強磁性ナノワイヤを作製するという「ナノ構造誘起法」を確立した。<sup>3-6</sup>

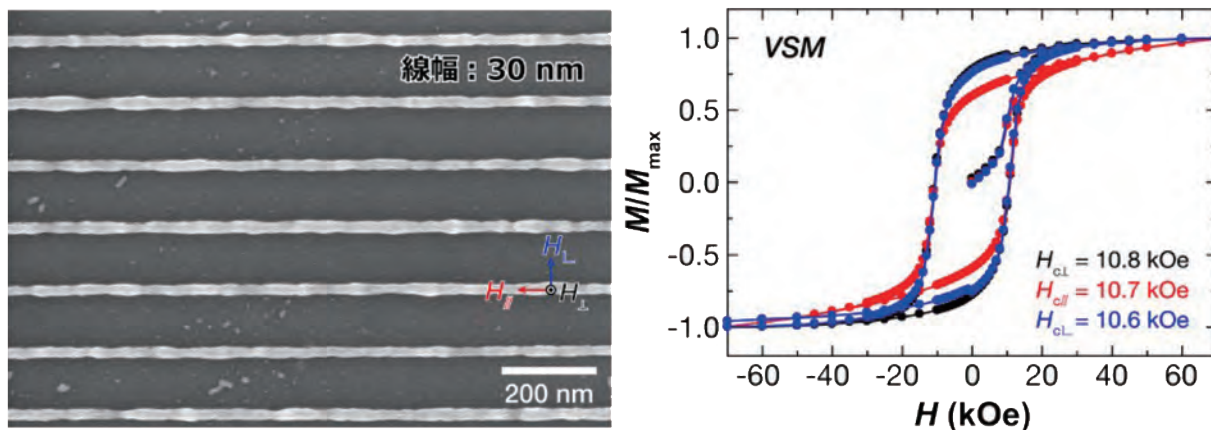


図1 ナノ構造誘起法により作製した  $L1_0$  規則化 CoPt 単結晶ナノワイヤの SEM 像 (左) と、磁気ヒステリシスループ (M-H カーブ) (右)

この手法で作製した強磁性ナノワイヤが  $L1_0$  型規則相を形成していることを、2次元微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) パターンと、ナノビーム電子回折 (NED) パターンにおいて確認した (図 2 左・中央)。またナノワイヤ断面は、ナノスケールにおいて表面エネルギーが最小になるどんぐり型の形状になっていた (図 2 中央左上)。さらに、高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像で断面を拡大し、ナノワイヤが双晶を含む単結晶になっていることを確認した (図 2 右)。

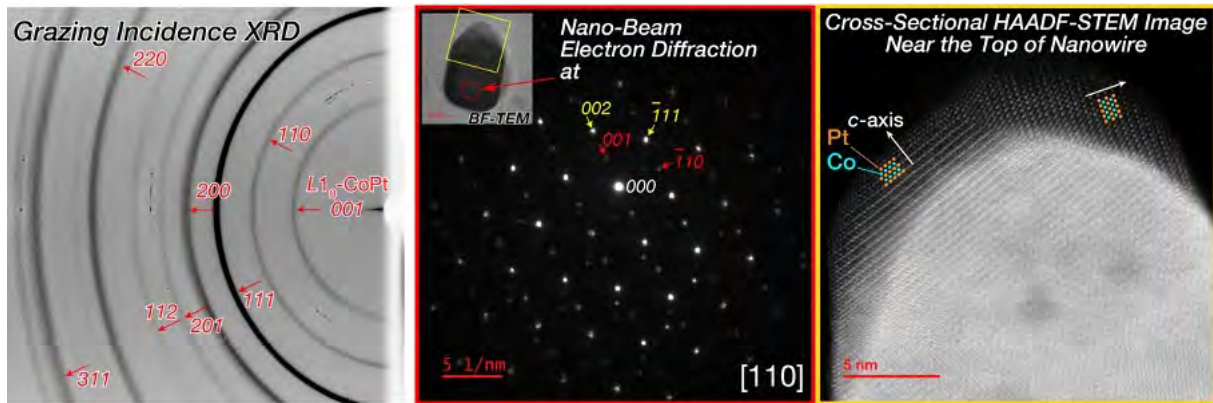


図 2 強磁性ナノワイヤの 2 次元微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) パターン (左)。どんぐり型のナノワイヤの断面 BF-TEM 像 (中央左上)、赤丸で撮影したナノビーム電子回折 (NED) パターン、超格子回折スポット (赤矢印) と、基本スポット (黄矢印) (中央)。高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像 (右)。

#### 4. 今後の展開

今回開発した「ナノ構造誘起法」は、この方法で作製した強磁性ナノワイヤが単結晶化しており、10 kOe を超える高保磁力を有することから、新しい規則化強磁性ナノワイヤの作製手法として有用である。また、スピントロニクス素子を一般的な半導体基板であるシリコン基板上に直接作製することを可能にするため、工業的な応用価値が高い。今後は、企業などと連携して実用化に向けた研究開発を展開する。

#### 5. 参考文献

- (1) Y. Y. Choi, T. Teranishi, Y. Majima, Robust Pt-based nanogap electrodes with 10 nm scale ultrafine linewidth, *Appl. Phys. Express*, **12**, 025002 (2019).
- (2) Y. Y. Choi, A. Kwon, Y. Majima, Heteroepitaxial spherical electroless Au-plated Pt-based nanogap electrodes of radius 5 nm and gap separation 0.7 nm, *Appl. Phys. Express*, **12**, 125003 (2019).
- (3) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Ti underlayer effect on the ordering of CoPt in (Co/Pt)<sub>4</sub> multilayer thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 075504 (2020).
- (4) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Formation of  $L1_0$ -ordered CoPt during interdiffusion of electron-beam-deposited Pt/Co bilayer thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by rapid thermal annealing, *Materials Res. Express*, **7**, 066109 (2020).
- (5) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Large coercivity of 13 kOe in  $L1_0$ -ordered CoPt on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by hydrogen annealing, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, 065002 (2022).
- (6) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, T. Fujita, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Nanostructure-induced  $L1_0$ -ordering of twinned single-crystals in CoPt ferromagnetic nanowires, *Nanoscale Advances*, **4**, 5270 (2022).



分野：情報通信材料分野

## トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた材料・素子の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所  
名古屋大学大学院工学研究科  
早稲田大学ナノ理工研究機構

○笹川崇男、小林賢、大島佑一  
矢野力三、片山尚行  
川原田洋

Exploration of Innovative Electronic Functions Emerging from Distinct Electronic Structures:  
Topological Electronic Materials  
by ○Takao SASAGAWA, Masaru KOBAYASHI,  
Rikizo YANO, Yoshihiko OKAMOTO and Hiroshi KAWARADA

## 1. 研究目的

現在開発が進んでいる量子ビットを用いて量子コンピュータを構成した場合、致命的な問題は高頻度のエラー発生である。この解決法へのブレークスルーとして期待されているのが、トポロジカル超伝導体を使った量子ビットで構成される「トポロジカル量子コンピュータ」である。トポロジカル超伝導体では、電子(粒子)と正孔(反粒子)が同一で特殊な非可換量子統計性をもつマヨラナ準粒子が生成し、これを量子演算に使う方式では原理的にエラーが発生しないとされるためである。ここでの大きな課題は、マヨラナ準粒子を発生できる素材やデバイス構造の実験研究が余り進んでいないことである。本研究では、量子情報技術の最難関課題に対して物質科学的に挑戦することを目指して、マヨラナ準粒子を創発することの出来る物質・材料の開拓と、それらを用いたデバイス構造化によるトポロジカル量子ビットの開発に取り組んでいる。

## 2 研究成果：トポロジカル量子ビットの実現に向けた「トポロジカル超伝導体」の開拓

ファンデルワールス(vdW)積層構造で準安定な単斜晶系 2M 型の  $WS_2$  (図1(a)) は、2018 年に初めて合成され、翌年に遷移金属ダイカルコゲナイド中で最も高い転移温度の 8.8 K を示す超伝導体であることも報告された。そして、つい最近に、2M- $WS_2$  がトポロジカル電子状態をもつことを示す実験結果が立て続けに報告されて、大きな注目が集まっている。 $WS_2$  には、六方晶系 2H 型や三方晶(菱面体晶)系 3R 型の安定構造がある。そのため、準安定相 2M- $WS_2$  を選択的かつ高品質な単結晶として開発することは、この系のトポロジカル超伝導性を検証する実験の出発点として重要である。

本研究では、ミリメートル級の 2M- $WS_2$  単結晶を得る方法として、2M- $K_{0.7}WS_2$  単結晶を育成した後に K をデインターカレーションする工程を開発した。2M- $K_{0.7}WS_2$  の単結晶育成では、石英管中での2段階の焼成(KとSの事前反応および  $K_{0.7}WS_2$  の合成反応)を経た後に熔融法に移行させる工程とし、それぞれの温度・時間条件などの最適化を行った。育成に成功した2M- $K_{0.7}WS_2$  単結晶を  $K_2Cr_2O_7$  水溶液中に浸し K イオンのインターカレーション処理を施すことで、図1(b)に示すような 2M- $WS_2$  単結晶を得た。所望の結晶構造になっていることは、図1(c), (d) に示した X 線回折パターンの実測とシミュレーションの比較で確認を行った。

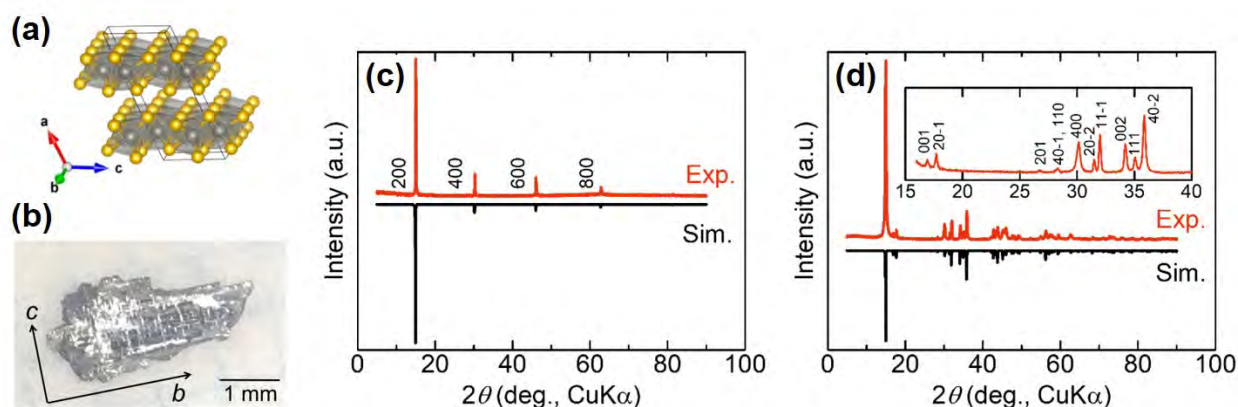


図 1. 2M- $WS_2$  の (a) 結晶構造、(b) 育成した単結晶、(3) 単結晶のへキ開面および (4) 単結晶を粉碎した多結晶からの X 線回折パターン(赤線:実験、黒線:シミュレーション)。

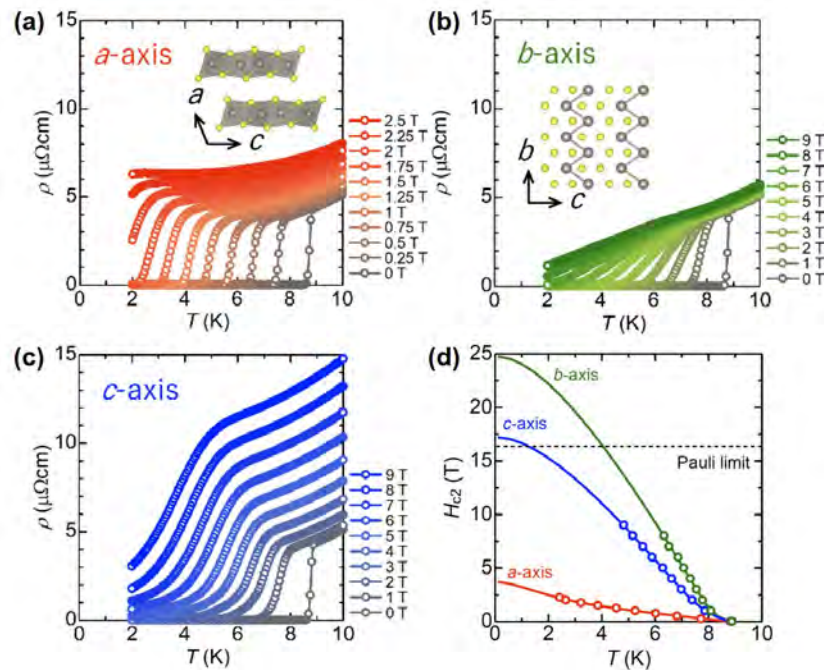


図2. 2M-WS<sub>2</sub> 単結晶における磁場中超伝導の3軸異方性。(a)-(c) 磁場がそれぞれ *a*, *b*, *c* 軸に平行。(d) 上部臨界磁場  $H_{c2}$  の温度依存性(実線:2ギャップモデル)。

単結晶 X 線回折から格子定数の決定と、結晶外形と3軸方位の対応づけも行った。その結晶を用いて、3軸の各方向に磁場を印加しながら超伝導転移の観測を行った結果を図2(a)-(c)に示す。上部臨界磁場  $H_{c2}$  の大きさが *a* 軸 < *c* 軸 < *b* 軸の順であることを初めて明らかにした。各軸方向について  $H_{c2}$  の温度依存性を図2(d)にプロットしたところ、単純な GL モデルでは完全なフィッティングが得られず、マルチバンド超伝導体に適用される2ギャップモデルが良いフィッティングとなった。その結果として、W のジグザグ鎖構造に平行な *b* 軸方向の  $H_{c2}$  が、パウリリミットを超える非従来型超伝導の振る舞いとなっていることも見出した。

以上のようなトポロジカル超伝導の可能性を示唆する結果を得たことを弾みに、トポロジカル量子ビットの実現に向けた次のステップとして、2M-WS<sub>2</sub> 単結晶を用いた vdW ジョセフソン接合デバイスの作製と評価を開始したところである。

### 3. 発表論文

- (1) “Unconventional Short-Range Structural Fluctuations in Cuprate Superconductors”  
D. Pelc, T. Sasagawa *et al.*, *Scientific Reports* **12**, 20483 (2022).
- (2) “Giant Second Harmonic Transport under Time Reversal Symmetry in a Trigonal Superconductor”  
Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* **13**, 1659 (2022).
- (3) “Dry Pick-and-Flip Assembly of van der Waals Heterostructures for Microfocus Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”  
S. Masubuchi, T. Sasagawa *et al.*, *Scientific Reports* **12**, 1659 (2022).
- (4) “Magnetic Field Reveals Vanishing Hall Response in the Normal State of Stripe-ordered Cuprates”  
Z. Wang, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* **12**, 3724 (2021).
- (5) “Evidence for a Higher Order Topological Insulator in a 3D Material based on van der Waals Stacked Bismuth-halide Chains”  
R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Materials* **20**, 473 (2021).
- (6) “Pair Density Wave at High Magnetic Fields in Cuprates with Charge and Spin Orders”  
Z. Shi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* **11**, 3323 (2020).
- (7) “Vortex Phase Diagram and the Normal State of Cuprates with Charge and Spin Orders”  
Z. Shi, T. Sasagawa *et al.*, *Science Advances* **6**, eaay8946 (2020).
- (8) “Zero-energy Vortex Bound State in the Superconducting Topological Surface State of Fe(Se,Te)”  
T. Machida, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Materials* **18**, 811 (2019).
- (9) “A Weak Topological Insulator State in Quasi-one-dimensional Bismuth Iodide”  
R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature* **566**, 518 (2019).

分野：情報通信材料分野

## Fabrication of FeNi ordered alloy thin films grown on Cu(001) by nitrogen surfactant epitaxy

名古屋大学未来材料・システム研究所      ○宮町俊生

by ○Toshio Miyamachi

### 1. Research Object

$L1_0$  ordered alloy thin films fabricated by the alternating deposition of magnetic or noble elements attract great attention for their strong uniaxial magnetic anisotropy. Especially,  $L1_0$  ordered FeNi alloy thin films, composed of cheap and abundant materials, raise the hope for rare-earth free permanent magnets compatible with NdFeB-based rare earth magnets. Previous studies revealed the close relationship between the strength of the uniaxial magnetic anisotropy and structural ordering. However, the order parameter  $S$  reported so far still remains low (up to  $\sim 40\%$ ) for  $L1_0$  ordered FeNi alloy thin films and the magnetic easy axis is still toward in-plane direction. The low  $S$  values could be caused by the atomic-scale disorder at the Fe/Ni interface during the fabrication processes, but the lack of the appropriate experimental method with high spatial resolution hampered the intrinsic improvement of structural and resulting electronic and magnetic properties of FeNi alloy thin films. Toward realizing high quality FeNi alloy thin films, we here focus on the fabrication method utilizing nitrogen surfactant effects in a monatomic layer magnetic nitride as shown in Fig.1. In this method, high lateral lattice stability, which is characteristic of a monatomic layer magnetic nitride [1,2], and surfactant nitrogen during the deposition of Fe and Ni layers can effectively suppress the interdiffusion at the Fe/Ni interface, leading to atomically flat and homogeneous surface and interface of FeNi alloy thin films.

### 2. Experimental Results

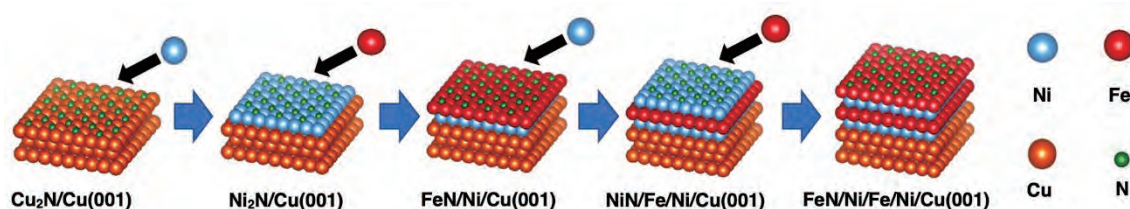


Figure1: Schematic formation processes of bilayer (FeN/Ni), trilayer (NiN/Fe/Ni) and quadruple-layer (FeN/Ni/Fe/Ni) FeNi alloy thin films on Cu(001) by nitrogen surfactant epitaxy

In this work, we investigated structural, electronic and magnetic properties of nitrogen-covered Fe/Ni bilayer, Ni/Fe/Ni trilayer and Fe/Ni/Fe/Ni quadruple-layer grown on Cu(001), which are initial steps for the fabrication of FeNi alloy thin films by means of nitrogen surfactant effects, using scanning tunneling microscopy (STM) combined with x-ray absorption spectroscopy/x-ray magnetic circular dichroism (XAS/XMCD) [3,4]. This complementary experimental approach allows to link macroscopic observations of element specific and quantitative electronic and magnetic properties by XAS/XMCD with microscopic origins of the Fe/Ni interface characteristics revealed by STM [5]. The monatomic layer nickel nitride ( $Ni_2N$ ) was first grown on Cu(001) and its surface structure was pre-checked by STM before XAS/XMCD measurements. Likewise the fabrication process of the monatomic layer iron nitride ( $Fe_2N$ ) [1,2],  $N^+$  ions with an energy of 500 eV were firstly bombarded to the Cu(001) substrate and 1 monolayer (ML) Ni was deposited at room temperature. By subsequent annealing at  $\sim 670$  K, well-ordered and flat 1 ML  $Ni_2N$  was grown on the surface. 1 ML Fe was thereafter deposited at a low temperature ( $\sim 150$  K). XAS/XMCD measurements were performed at BL4B in UVSOR by total electron yield mode at  $B = \pm 5$  T and  $T = 7.1$  K. The XMCD spectra are obtained at the normal (NI:  $\theta = 0^\circ$ ) and the grazing (GI:  $\theta = 55^\circ$ ) geometries by detecting  $\mu^+ - \mu^-$ , where  $\mu^+$  ( $\mu^-$ ) denotes the XAS recorded at Ni and Fe L adsorption edges with the photon helicity parallel (antiparallel) to the sample magnetization. Note that  $\theta$  is the angle between the sample normal and the incident x-ray.



Figure 2 shows a series of XAS ( $\mu^+$ ,  $\mu^-$ ) and XMCD ( $\mu^+ - \mu^-$ ) spectra at Fe L edge under  $\pm 5$  T in the NI and GI geometries. We find for the bilayer that the XMCD intensity at the L peak decreases considerably by 10 h annealing. In addition, the enhancement of the L<sub>3</sub> XMCD intensity is observed with increasing the thickness, but it is not monotonous manner. Since the L<sub>3</sub> XMCD intensity roughly scales with the size of the spin magnetic moment, considerable changes are expected in magnetic properties of the Fe layer in FeN/Ni bilayer before and after 10 h annealing, NiN/Fe/Ni trilayer and FeN/Ni/Fe/Ni quadruple-layer. The observed changes in the XMCD intensity can be understood from quantitative evaluations of the effective spin ( $m_{\text{spin}}$ ) magnetic moment by XMCD sum rules [6]. Figure 3 shows the thickness dependence of  $m_{\text{spin}}$ . We find several differences in  $m_{\text{spin}}$  among samples, the value of  $m_{\text{spin}}$  of the bilayer decreases from  $1.2 \pm 0.1 \mu_B/\text{atom}$  for Fe/Ni<sub>2</sub>N to  $0.8 \pm 0.2 \mu_B/\text{atom}$  for FeN/Ni by 10 h annealing. Second, the value of  $m_{\text{spin}}$  increases with increasing the thickness from the bilayer after 10 h annealing (FeN/Ni), but the trilayer (NiN/Fe/Ni) shows larger  $m_{\text{spin}}$  of  $1.8 \pm 0.2 \mu_B/\text{atom}$  than the quadruple-layer (FeN/Ni/Fe/Ni) of  $1.5 \pm 0.1 \mu_B/\text{atom}$ . The results could be interpreted from the modification of the atomic coordination of the Fe surface and subsurface atoms [2]. Considering that the value of  $m_{\text{spin}}$  of an Fe atom could decrease when it forms the strong Fe–N bonding with a N atom due to the delocalization of Fe 3d states near the Fermi energy ( $E_F$ ) via the hybridization with N 2p states[2], the decrease of  $m_{\text{spin}}$  of the bilayer before and after 10 h annealing could be induced by surface structural change from Fe/Ni<sub>2</sub>N to FeN/Ni on Cu(001) via the nitrogen surfactant effect. Since XMCD sum rules give the net magnetization, it is reasonable that the value of  $m_{\text{spin}}$  derived from “Fe” of the trilayer could be larger than that derived from “Fe + FeN” of the quadruple-layer.

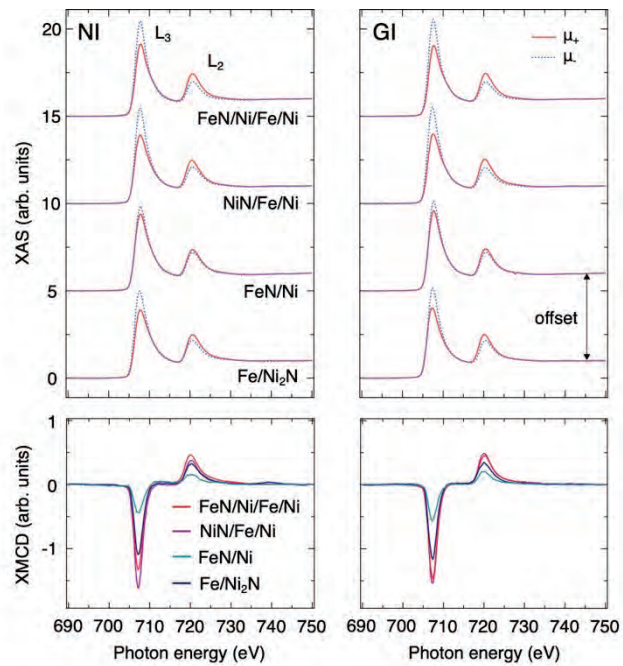


Figure2: Fe L<sub>2,3</sub> XAS ( $\mu^+$ ,  $\mu^-$ ) and XMCD ( $\mu^+ - \mu^-$ ) for the bilayer, trilayer and quadruple-layer recorded under  $B = \pm 5$  T in the NI and GI geometries

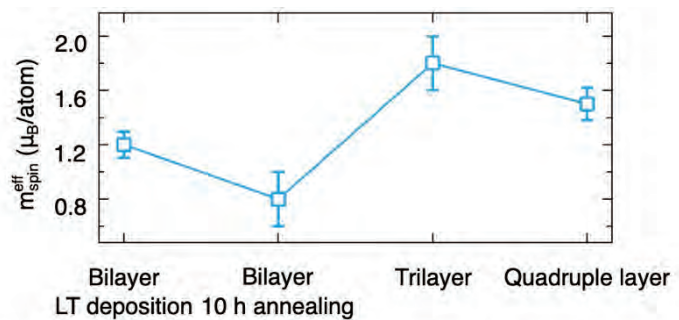


Figure3: Evaluated spin magnetic moment ( $m_{\text{spin}}$ ) for the bilayer, trilayer, and quadruple-layer by XMCD sum rules

### 3. References

- (1) Y. Takahashi, T. Miyamachi, K. Ienaga, N. Kawamura, A. Ernst, and F. Komori, Phys. Rev. Lett. **116**, 056802 (2016).
- (2) Y. Y. Takahashi, T. Miyamachi, S. Nakashima, N. Kawamura, Y. Takagi, M. Uozumi, V.N. Antonov, T. Yokoyama, A. Ernst, F. Komori, Phys. Rev. B **95**, 224417 (2017).
- (3) K. Kawaguchi, T. Miyamachi, T. Iimori, Y. Takahashi, T. Hattori, T. Yokoyama, M. Kotsugi, F. Komori, Phys. Rev. Materials, **4** 054403 (2020).
- (4) K. Kawaguchi, T. Miyamachi, T. Gozlini, T. Iimori, Y. Takahashi, T. Hattori, K. Yamamoto, T. Koitaya, H. Iwayama, O. Ishiyama, E. Nakamura, M. Kotsugi, W. Wulfhekel, T. Yokoyama, F. Komori Jpn. J. Appl. Phys. **61** SL1001 (2022).
- (5) S. Nakashima, T. Miyamachi, Y. Tatetsu, Y. Takahashi, Y. Takagi, Y. Gohda, T. Yokoyama, F. Komori, Adv. Funct. Mater. **29**, 1804594 (2019).
- (6) C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).

分野：情報通信材料分野

## InP (311)B 基板上 p ドープ 1550nm 帯量子ドットレーザの高温安定動作

早稲田大学ナノライフ創新研究機構 ○矢吹 諒太、勝原 龍海、ヘインサル シーム、宇高 勝之  
 情報通信研究機構 松本 敦、赤羽 浩一

### High-Temperature Stable Operation of 1550nm-band Quantum Dot Lasers on InP(311)B Substrate by p-type Doping

by ○Ryota YABUKI, Ryumi KATSUHARA, Siim HEINSALU, and Katsuyuki UTAKA,  
 Atsushi MATSUMOTO and Koichi AKAHANE

#### 1. 研究目的

半導体量子ドット(quantum dot: QD)は、電子状態を3次元的に束縛することにより先鋭化した状態密度が得られ、その結果キャリア注入により高い光学利得そのもののみならず微分利得も増加させることができるため、低しきい値発振に加えて高い変調速度、低雑音故に狭線幅スペクトル特性、そして耐反射光性に優れた特性が得られることが知られている。[1] その中で、高温動作が可能であることも QD レーザの大きな特長の一つであるが、[2] 実用上はさらなる高温動作や温度安定化が望まれている。そこで本課題では、QD レーザの高温動作、温度安定化のために、量子井戸(QW)レーザでは高速変調のために取り入れられている変調 p ドープを導入し、[3,4] 従来のノンドープ QD レーザとの特性比較により温度安定化に有望であることを確認した。[5]

#### 2. 研究成果

##### 2. 1 素子構造

実験に用いた QD ウエハは情報通信研究機構において作製されたものであり、InP(311)B 基板上に歪み補償技術で MBE 法により成長した 1550nm 帯 InAs/InGaAlAs QD 14 層構造であり、クラッドは InAlAs 層、キャップ層は InGaAs 層からなる。ウエハ断面構造を Fig. 1 に示す。[6] QD 層下 1nm に p ドーピングを行うことで温度特性の向上を図った。またノンドープを含めてドーピングの濃度を  $1 \times 10^{18}$ ,  $5 \times 10^{18}$ ,  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と変化させ温度特性を比較した。レーザ構造は両端面反射からなるファブリ・ペロー型とし、素子構造はパルス動作はストライプ幅  $50 \mu\text{m}$  の電極ストライプ構造、連続 (CW) 動作は導波路幅  $3.5 \mu\text{m}$  のリッジ型構造とした。さらに、温度特性としきい値の関係を評価するために、共振器長を  $750 \sim 1000 \mu\text{m}$  と変化させると共に、端面反射率を片端または両端面に  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  多層膜からなる高反射膜を堆積し、その影響を評価した。

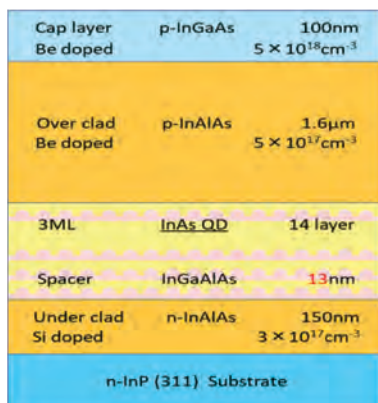


Fig 1. Cross section of 1550nm InAs/InGaAlAs QD wafer on InP (311)B substrate.

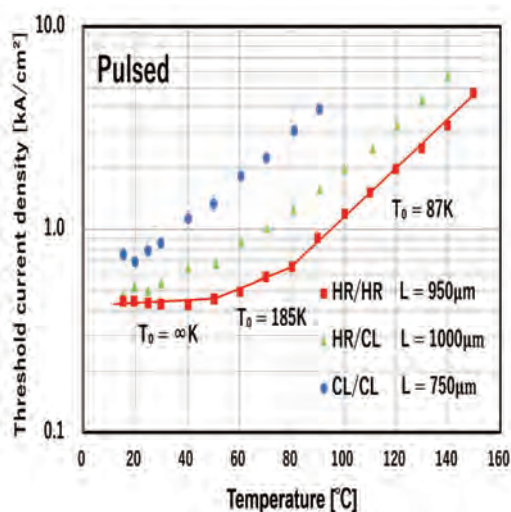


Fig 2. Temperature characteristics of the threshold current densities for the QD-LDs with CL/CL, HR/CL

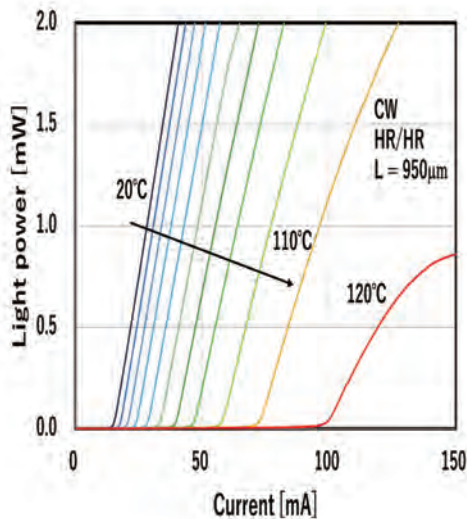


Fig 3. Temperature dependence of current vs. light output characteristics for the QD-LD with HR/HR

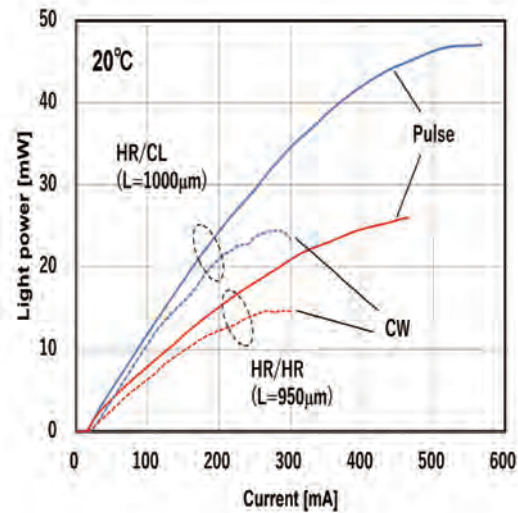


Fig 4. Current vs. light output characteristics of the OD-LDs with HR/CL and HR/HR

## 2. 2 素子特性

Fig.2 に種々の構造のレーザのパルス動作におけるしきい値電流密度  $J_{th}$  の温度特性を示す。端面反射構造として、1) 両端劈開 (CL/CL)、2) 片端高反射膜 (HR/CL)、そして両端高反射膜 (HR/HR) であり、素子長はそれぞれ図中に記載した通りである。ミラー損失の減少に伴い、CL/CL、HR/CL、HR/HR の順でしきい値電流密度が下がっていることが分かるが、HR/CL と HR/HR 構造では、HR/CL 構造の素子長が長い分だけしきい値電流密度の上昇が抑えられており、室温付近では  $J_{th} = 0.45 \sim 0.5 \text{ kA/cm}^2$  とほぼ同等であった。しかしながら室温から約  $50^\circ\text{C}$  までは HR/HR 素子の特性温度係数  $T_0$  はほぼ無限大と、温度無依存のしきい値特性が得られた。p ドープによる温度特性の改善効果は、1300nm 帯で種々の理由が挙げられているが、今回 1550nm 帯での高温安定動作はオージェ効果が室温付近で貢献したと考えられる。[7]

Fig.3 にリッジ型 HR/HR 構造 QD レーザの電流対光出力 (I-L) 特性の温度特性を示す。上記パルス動作で確認したように、しきい値減少効果により、 $120^\circ\text{C}$  の高温で CW 動作を得ることが出来た。

他方、高効率動作のためには片端面から光出力を効果的に取り出す HR/CL の反射率非対称構造が望ましい。Fig.3 に HR/CL 及び HR/HR 構造の室温 I-L 特性のパルス及び CW 動作特性を示す。HR/CL 構造によりパルスにおいて約 50mW、CW で 25mW と、HR/HR 構造に比べて出力飽和が抑えられ高出力特性が得られた。

## 3. まとめ

1550nm 帯 QD レーザの高温安定動作を目的として、QD バリア層への変調 p ドープ効果を検証した。その結果、特に HR/HR 膜を両端に施ししきい値電流密度を低減した素子構造において、約  $50^\circ\text{C}$  まで温度無依存パルスしきい値特性を実現した。さらに、HR/CL の反射率非対称構造により、室温では HR/HR 構造と同等のしきい値ながら約 2 倍の高出力特性を達成した。

今後の方針として、端面反射率の最適化により、温度安定性と高出力特性の両立に向けた素子特性の実現と波長可変レーザへの適用を検討して行く。

## 謝辞

本研究は一部 NICT 委託研究 (No.01301) の支援を得て実施された。

## 参考文献

- [1] Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett., vol.40, pp. 939-941, 1982.
- [2] A. Abdollahinia, et al., Opt. Exp., vol.26, no.5, pp.6056-6066, 2018.
- [3] Y. Qiu, et al., Appl. Phys. Lett., vol.79, pp.3570-3572, 2001.
- [4] A. Matsumoto, et al., Japanese J. Appl. Phys., vol.56, 04CH07, 2017.
- [5] R. Yabuki, et al., Int'l Conf. Opt. Fiber Commun. (OFC2023), Th2A.6, 2023.
- [6] K. Akahane, et al., Appl. Phys. Lett., vol.93, 041121, 2008.
- [7] S. Fathpour, et al., Appl. Phys. Lett., vol.85, no.22, pp.5164-5166, 2004.



分野：情報通信材料分野

## 超伝導 FET 実現に向けた超伝導ダイヤモンド電極と 2DHG ダイヤモンドチャネルから構成される FET の低温特性評価

早稲田大学ナノライフ創新研究機構 ○若林千幸、川原田洋  
物質・材料研究機構 高野義彦、立木実、大井修一、有沢俊一  
東京工業大学 フロンティア研究所 笹川崇男

Low Temperature Operation of 2DHG Diamond FETs  
with Superconducting Diamond Sources and Drains aiming at JoFET or SCFET operation  
by ○Chiyuki WAKABAYASHI, Yoshihiko TAKANO, Minoru TACHIKI, Shuuichi Ooi,  
Shunichi ARISAWA, Muneo SASAGAWA, Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

超伝導 FET は、半導体チャネルと超伝導ソース-ドレイン電極の組み合わせによって実現され、超伝導電極から近接効果によって、クーパー対が半導体チャネルにしみだすことによって、超伝導電流が誘起される。さらに、ゲート電界を印加するとキャリアの蓄積や空乏化が起きることで、超伝導臨界電流を制御することができる。実際、超伝導 FET は、Ge 量子井戸二次元正孔ガス(2DHG)チャネルと Al の超伝導電極半導体チャネルと超伝導ソース-ドレイン電極を代表とした超伝導電極と半導体チャネルの組み合わせによって実現されており<sup>1</sup>、応用先としては超高速、超低消費電力でのトランジスタ動作や、極低温で動作する量子コンピュータと組み合わせた量子ビットの読みだしが考えられる。ダイヤモンドはワイドギャップ半導体として知られる一方、ボロン濃度  $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  で超伝導転移温度  $T_c$  が最高 10 K を示す超伝導材料でもある<sup>2</sup>。そこで本研究では、他材料では困難である超伝導体と半導体のハイブリッドデバイスの作製が可能であるダイヤモンドを用いて FET を作製し、極低温特性を評価することによって、超伝導 FET としての実現可能性を検討した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 作製デバイスの概要

作製したデバイスの断面図を Fig.1 に示す。超伝導ボロンドープダイヤモンド ( $[B]=1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) を超伝導ソースドレインに、半導体チャネルに水素終端と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  によって誘起される 2DHG を用いた。また、ゲート絶縁膜として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 30 nm 堆積し、ゲート電極として Al を 100 nm 堆積させた。また、チャネル長  $L_{SD}$  は半導体中にしみだしたクーパー対が壊れずに伝導するために微細化する必要がある  $L_{SD}=65, 140 \text{ nm}$  としており、ゲート幅  $W_G = 25 \mu\text{m}$  である。

#### 2. 2 電流-電圧特性

$L_{SD} = 65, 140 \text{ nm}$  のデバイスについてそれぞれ、極低温環境(1.6 K)で電流-電圧特性を測定した結果を Fig.2 及び Fig.3 に示す。超伝導特性の測定のため、四端子法により、電流を印加した時の電圧変化を測定している。Fig.2 は -40~40 mA/mm の広い電流範囲で電流-電圧特性を測定した結果である。 $L_{SD} = 140, 65 \text{ nm}$  のどちらのデバイスについても、印加する電流が 21 mA/mm を超えたところで急激に抵抗が上昇していることがわかる。これは、ソース-ドレイン電極として用いている超伝導ダイヤモンドの臨界電流値を超えることによって、ソース-ドレイン電極の抵抗が急激に現

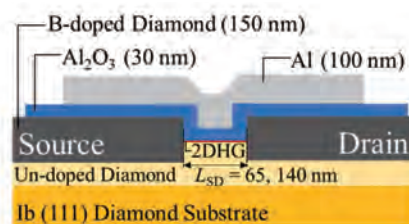
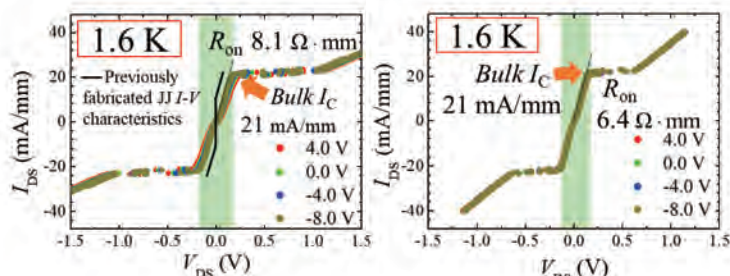


Fig.1 デバイス断面図

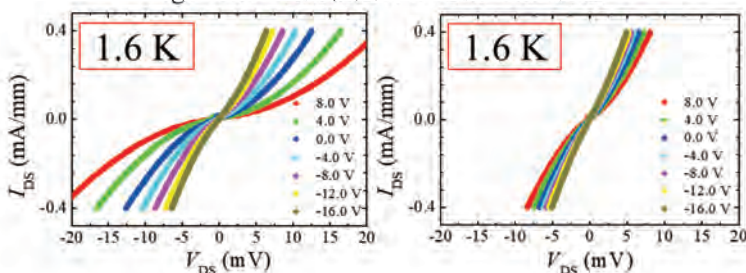
( $L_{SD} = 65, 140 \text{ nm}$ ,  $W_G = 25 \mu\text{m}$ )



(a)  $L_{SD} = 140 \text{ nm}$

(b)  $L_{SD} = 65 \text{ nm}$

Fig.2 広い電流範囲での電流-電圧特性



(a)  $L_{SD} = 140 \text{ nm}$

(b)  $L_{SD} = 65 \text{ nm}$

Fig.3 狭い電流範囲での電流-電圧特性

れたためであると考えられる。また、オン抵抗は Fig.2 (a)に示すように  $L_{SD} = 140 \text{ nm}$  で  $8.1 \ \Omega \cdot \text{mm}$  であるのに対して、Fig.2 (b)に示すように  $L_{SD} = 65 \text{ nm}$  の時は  $6.4 \ \Omega \cdot \text{mm}$  であり、オン抵抗が低減していることがわかる。この要因として、チャンネル長が短くなったことによって、チャンネル抵抗が減少したとともに、クーパー対のしみだしの影響が大きくなったと考えられる。また、Fig.3 に  $-0.4 \sim 0.4 \text{ mA/mm}$  の狭い電流範囲で電流-電圧特性を測定した結果を示す。Fig.3 に示したように極低温(1.6 K)でのトランジスタ動作を実現することができたが、 $L_{SD} = 140 \text{ nm}$  の場合と比較して  $L_{SD} = 65 \text{ nm}$  の場合に変調が小さくなってしまった。これは、 $L_{SD} = 65 \text{ nm}$  に対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚  $30 \text{ nm}$  が厚膜であり、電界効果がチャンネルに対して上手く加わらなかったためであると考えられる。また、狭い電流範囲で測定することによって、微小な超伝導電流が測定されることが期待されたが、超伝導電流を観測することができず、超伝導 FET としての動作を実現することができなかった。実際に、超伝導 FET として動作したときに期待される動作は Fig. 4 に示すようなものである。

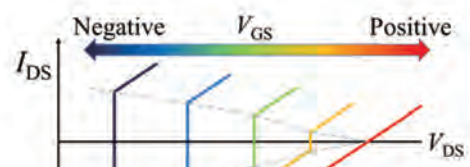


Fig.4 期待される超伝導 FET の動作

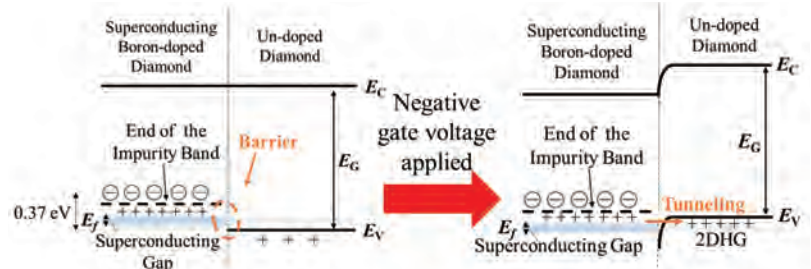


Fig.5 エネルギーバンド図

### 2. 3 超伝導 FET 実現に向けた課題

今回、超伝導 FET が実現できなかった要因として主に二つ考えられる。一つ目は、超伝導ボロンドープダイヤモンドと 2DHG 間に存在する障壁の影響である。Fig.5 にエネルギーバンド図を示しているが、負のゲート電圧を印加することによって、バンドが曲がり、障壁が薄くなることによって、障壁をトンネルし、キャリアが流れるようになる。しかしながら、障壁が存在することによって、超伝導ダイヤモンドから、半導体チャンネル中にクーパー対が染み出す確率が減少し、超伝導電流が半導体チャンネル中に流れ出すことを阻害してしまい、超伝導 FET の実現を妨げていると考えられる。二つ目は、極低温環境下でイオン散乱の影響が大きくなり、移動度が減少したことが挙げられる。半導体中のコヒーレンス長  $\xi_N$  は半導体中をクーパー対が壊れずに伝導することができる距離を表し、 $\xi_N = (\hbar^3 \mu N_s / 2k_B T m^*)^{-1/2}$  で計算することができる<sup>3</sup>。ただし  $\mu$  は移動度、 $N_s$  は表面キャリア密度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $e$  は電荷素量、 $m^*$  は有効質量である。この式について、温度 1.6 K でダイヤモンドの水素終端により誘起される 2DHG について典型的な条件である、 $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、 $N_s = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、 $m^*/m_0 = 0.4$  を代入して計算すると、 $\xi_N = 21 \text{ nm}$  と計算することができる。この結果から、チャンネル長を  $50 \text{ nm}$  程度まで微細化することによって、超伝導 FET の実現が期待されると考えられるが、低温でのイオン散乱による移動度の減少及び、障壁の存在によるクーパー対のしみだし確率の減少により、今回は超伝導 FET としての動作を実現することができなかったと考えられる。今後は、ゲート絶縁膜の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を薄膜化することによる電界効果による変調の増大、移動度の向上によって超伝導 FET 実現を目指す。

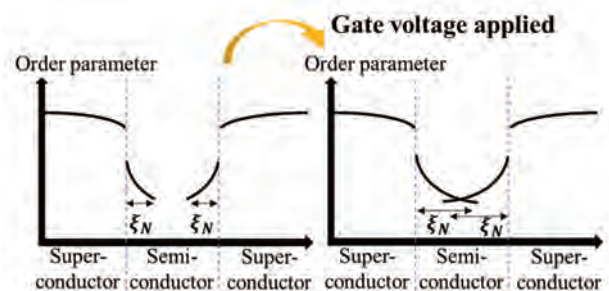


Fig.6 半導体中のコヒーレンス長

### 3. 参考文献

- (1) F. Vigneau, S. Franceschi, *et al.*, Germanium Quantum-Well Josephson Field-Effect Transistors and Interferometers, *Nano Lett.*, **19**, 1023, (2019).
- (2) T. Kageura, HK *et al.*, Superconductivity in nano- and micro-patterned high quality single crystalline boron-doped diamond films, *Diamond and Related Materials*, **90**, 181, (2018).
- (3) J. Seto, T. Van Duzer, Proceedings of the Seventeenth International Conference on Low Temperature Phys, **3**, 328, (1974).



分野：情報通信材料分野

## 縦型高周波ダイヤモンド MOSFETs の作製・特性評価

早稲田大学理工学術院 ○浅井風雅、荒井雅一、太田康介、高橋輝、Xuezhen Jia、長幸宏  
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、平岩篤 川原田洋

Fabrication and characterization of vertical high-frequency diamond MOSFETs  
by ○Fuga ASAI, Masakazu ARAI, Kosuke OTA, Akira TAKAHASHI, Xuezhen JIA, Yukihiro CHO,  
Atsushi HIRAIWA, Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

MOSFET を高出力化する方法として、実電流を向上させる事は有効であり、我々はゲート幅の効率的な拡大を考えている。過去に横方向のゲート幅拡大を最大 1 mm まで行ってきたが、この方法ではゲート抵抗が増大し、また自己発熱の影響が大きくなってしまったため、実電流は向上したものの、電流密度で換算すると劣化しており集積化が求められるトランジスタでは理想的な結果とは言えない。そこで、ゲートのフィンガー数を増やすマルチフィンガー構造が出来ればゲート抵抗の増大を抑えつつ、ゲート幅の合計を増やすことが出来ると考えられる。しかしこの構造は、ゲートフィンガーを挟むソースパッドを何らかの方法で導通させる必要が出てくる。具体的な方法として我々が考えているものは二つある。一つは図 1 に示すように、エアブリッジによってゲートの上空でソース電極とソース電極を接続するというものだ。もう一つはトレンチを利用した縦型構造によって、地下の p+層を介して各ソースとドレインを導通させるというものだ。この導通経路は断面図では図 2 のように示される。

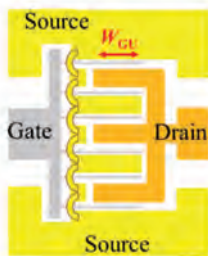


図 1 エアブリッジ構造の上面図

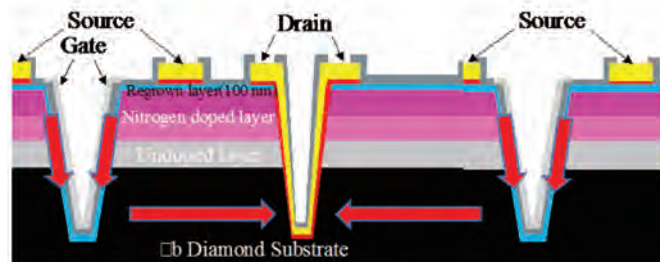


図 2 縦型マルチフィンガー構造の地下導通経路

従来の縦型ダイヤモンド MOSFET(1)では、裏面にドレイン電極を形成しており、縦方向に電流が流れる構造であったが、本デバイスでは高周波化を前提としているため、図 3 に示すような高周波測定のプローパーに適應させる必要があり、ドレイン電極を表面に形成しなくてはならない。エアブリッジマルチフィンガーは我々が過去に作製し、図 4 に示すようにその効果を立証済みである。ゲート幅が増大しているにもかかわらず、ゲート抵抗の増大が抑えられているため電流密度が劣化せず、ゲート幅を増大した分が実電流に反映されている。

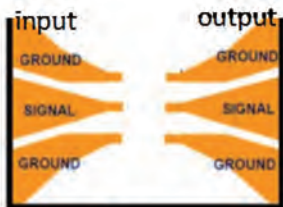


図 3 高周波測定プローパー

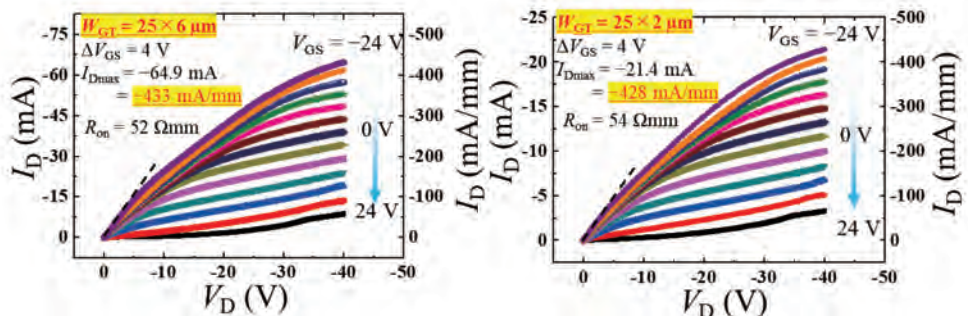


図 4 エアブリッジマルチフィンガー構造の DC 測定結果

### 2. 研究成果

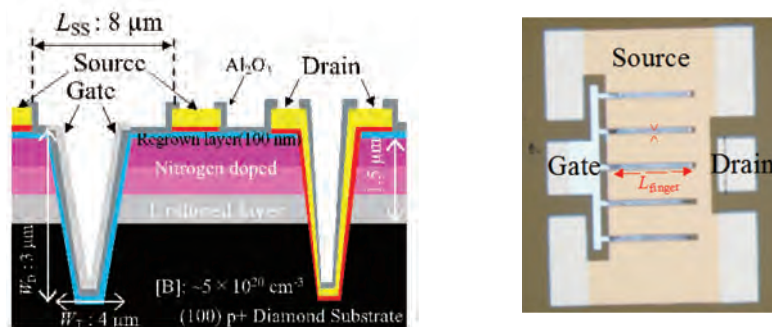
#### 2. 1 作製プロセス

本研究では II b(100)ダイヤモンド基板を用いて縦型高周波 MOSFETs を作製した。初めにアンドープ層 (500 nm)、窒素ドープ層 ( $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ :500 nm、 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ :500 nm)を成膜する。洗浄した後、ソー



ス用のトレンチ幅  $4\ \mu\text{m}$ 、トレンチ深さ  $3\ \mu\text{m}$  のトレンチを形成するが、エッチング用のマスクとして  $\text{MgO}$  を  $100\ \text{nm}$  堆積させた。続いて、リグロウン層を  $100\ \text{nm}$  成膜した。その後、ドレイン電極用に再びトレンチを形成するが、ソーストレンチ内部を確実に覆うために今回は  $\text{MgO}$  マスクを  $600\ \text{nm}$  堆積した。ドレイントレンチ形成後は、ソース・ドレイン電極として  $\text{Ti}:60\ \text{nm}$ 、 $\text{Pt}:60\ \text{nm}$ 、 $\text{Au } 600\ \text{nm}$  蒸着した。これも、トレンチ内部に確実に蒸着させるために厚くしている。続いて、アニール処理、基板表面の水素化を行った後、選択的に酸化化する事で素子分離を行う。次にゲート絶縁膜としてアルミナを  $200\ \text{nm}$  蒸着させ、最後にゲートを  $300\ \text{nm}$  蒸着する。デバイスの断面図と上面図を図 5 に示す。寸法に関しては、 $L_{\text{SS}} = 8\ \mu\text{m}$ 、 $L_{\text{G}} = 5.0\ \mu\text{m}$ 、 $W_{\text{T}} = 4.0\ \mu\text{m}$ 、 $W_{\text{D}} = 3.0\ \mu\text{m}$ 、 $W_{\text{G}} = 500\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \text{mm}$  とした。ゲート幅に関しては、一本あたりのフィンガー長が  $100\ \mu\text{m}$  であれば、図のようなフィンガー数 5 本の場合、各フィンガーに上面図矢印のように両側のソースから電流が流れ込むため、合計のゲート幅としては  $1\ \text{mm}$  となる。

図 5 縦型高周波 MOSFET の断面図と上面図



## 2. 2 測定結果

まず直流特性について、ゲート幅  $500\ \mu\text{m}$  の結果を図 6 に、ゲート幅  $1\ \text{mm}$  の結果を図 7 に示す。両者ともドレイン電圧に関しては  $0\ \text{V}$  から  $-40\ \text{V}$  まで印加し、ゲート電圧に関しては  $-36\ \text{V}$  から  $0\ \text{V}$  まで  $4\ \text{V}$  刻みで印加している。ゲート幅  $500\ \mu\text{m}$  では実電流  $8.4\ \text{mA}$  ( $= 16.8\ \text{mA/mm}$ )、ゲート幅  $1\ \text{mm}$  では  $16.8\ \text{mA}$  ( $= 16.8\ \text{mA/mm}$ ) となった。オン抵抗は特性中最も良い値を選んでおり、それぞれ順に  $2.10\ \text{k}\Omega\text{mm}$ 、 $2.44\ \text{k}\Omega\text{mm}$  という値が得られた。この結果より、マルチフィンガー構造によってゲート抵抗の影響を小さくし、ゲート幅増大によっても電流値の劣化が生じていない事が読み取れる。ダイヤモンド FET では低電圧帯の立ち上がりの悪さは目立つが、高い絶縁破壊電界を有するため高電圧動作が可能であり、高電圧化では良好な特性が得られる。いずれにせよ、初めて縦型高周波デバイスの動作を確認する事ができた。続いて、大信号測定結果について述べる。ドレイン電圧  $-40\ \text{V}$  とし、ゲート電圧を印加しながら  $1\ \text{GHz}$  の高周波信号を加える。入力側と出力側にはそれぞれ整合回路が設けられており、利得が最も高くなるような最適インピーダンスを求める。そのポイントにチューニングした状態で電力を入力していき出力電力や利得を評価する。結果を図 8 に示すが、結論を言うと電流値があまり高くなかった事もあり、どのゲートバイアス点においても利得が得られなかった。これは、FET の一つの大きな役割である増幅が出来ていない事を意味するため、高周波動作した事にはならない。しかし、本構造で FET 動作は確認出来たため、今後特性の改善をしていくことで初の縦型高周波ダイヤモンド MOSFET の完成が期待できる。

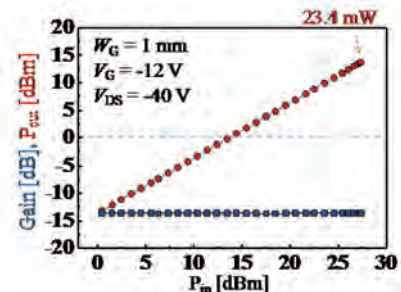
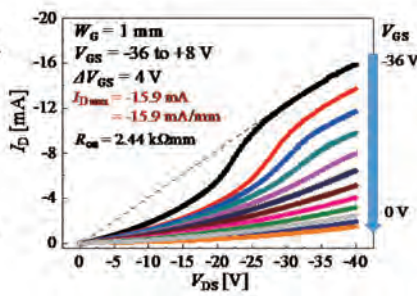
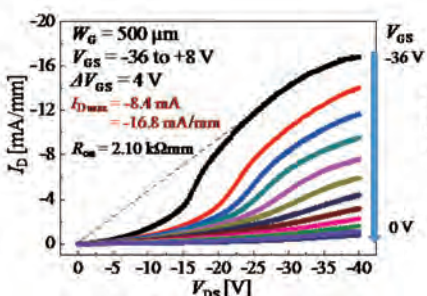
図 6 ゲート幅  $500\ \mu\text{m}$  の電流特性図 7 ゲート幅  $1\ \text{mm}$  の電流特性

図 8 大信号測定結果

## 3. 参考文献

- (1) Jun Tsunoda, Hiroshi Kawarada, “Low ON-Resistance ( $2.5\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) Vertical-Type 2-D Hole Gas Diamond MOSFETs With Trench Gate Structure”, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 68, NO. 7, JULY 2021

分野：情報通信材料分野

## 透過型電子顕微鏡による空孔形成を用いた高濃度 NV アンサンブルの作製

早稲田大学理工学術院 ○早坂京祐、金久京太郎、上田真由  
 量子科学技術研究開発機構 木村晃介、小野田忍  
 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 川原田洋

Highly concentrated NV ensembles produced by vacancy formation using transmission electron microscopy.  
 by ○Kyosuke HAYASAKA, Kyotaro KANEHISA, Mayu UEDA, Kosuke KIMURA, Shinobu ONODA,  
 and Hiroshi KAWARADA

## 1. 研究目的

ダイヤモンド中の窒素(Nitrogen)と隣接する原子空孔(Vacancy)がなす欠陥である NV センターは量子センシングや量子通信の候補としても注目を集めている。NV センターは、そのスピン状態に応じて発光強度が変化するために状態を光学的に読み出すことが出来るほか、数 GHz のマイクロ波を用いてスピン状態の操作が行うことができ、加えて光学的な初期化も可能である。

NV センターが高濃度で存在する試料を NV アンサンブルと呼ぶ。量子センシングにおいて、NV アンサンブルを用いた磁気センサは、NV センターの数  $N$  に対して磁気感度が  $\sqrt{N}$  に比例する<sup>1</sup>。センシング以外にも高濃度の NV アンサンブルは、量子物理学および凝縮系物理学の実験に用いられることも期待される。NV アンサンブルの場合は、イオントラップとは異なり、常温常圧で駆動できる。

高濃度な NV アンサンブルを作製するために最も用いられる方法は、シングルエンド加速器を用いた電子照射である。窒素を多く含む試料に対して、数 MeV に加速された電子ビームをダイヤモンド中の炭素原子に衝突することで原子空孔を生成させ、アニール処理により NV センターを形成する<sup>2</sup>。このプロセスにより NV センターはおおむね  $1\sim 10$  ppm ( $10^{17}\sim 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>) 程度作製される。

しかし、高濃度な NV アンサンブル作製には電子照射時間を増やす必要があり、このプロセスで作製された世界最高濃度の NV アンサンブル(45 ppm)においては電子照射時間が 285 時間も必要になっていることから<sup>3</sup>、今後さらなる高濃度な NV アンサンブルを作製することが難しいと予想されるため、更なる高濃度な NV アンサンブル実現には新たなアプローチが求められる。

そこで、本研究では、そこで、本研究では透過型電子顕微鏡(TEM)から照射される電子ビームを用いて高濃度 NV アンサンブルを作製した。TEM では、電子ビーム径を絞ることが出来るため、試料全域への電子照射は出来ないものの、単位時間当たりの電子照射量を増やすことが出来るため、結果的にシングルエンド加速器の照射量を上回る電子照射が可能になる。

## 2. 研究成果

## 2. 1 TEM での電子照射による世界最高濃度の NV アンサンブルの作製

高温高压(HPHT)法によって合成された窒素リッチな単結晶ダイヤモンド試料( $[N]=3\times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>)に対して TEM で電子照射を行った。ダイヤモンド中の炭素原子をはじき出すために必要な電子の閾値エネルギーは、面方位によって異なるものの、本研究で用いた(111)ダイヤモンドでは 220keV であるので<sup>4</sup>、加速電圧 300keV の TEM を用いた。共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CFM)による PL マッピング像を Fig1. に示す。電子照射した領域では NV センター由来の発光が確認できた。

NV アンサンブルの発光強度を単一 NV センターの発光強度と比較することによって、その NV アンサンブルの NV 濃度を算出した(Fig2.)。さらに、高濃度な NV アンサンブルにおいては、NV センター同士の相互作用から濃度を見積もることが出来るが、報告は少ない<sup>3</sup>。本研究では NV センター同士の相互作用を観察に成功したた

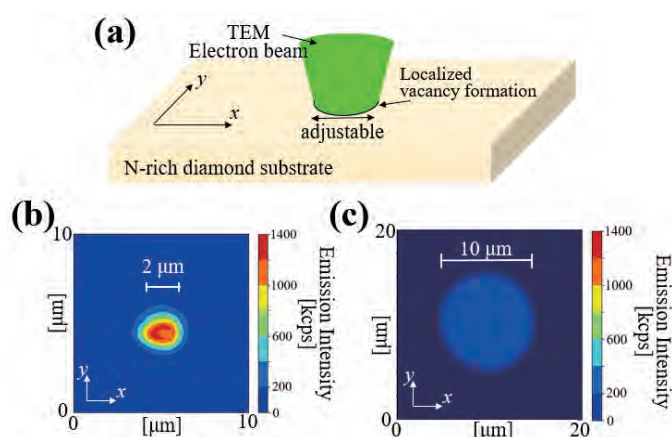


Fig1. TEM の電子照射. (a)基板への電子照射概要図. (b)直径 2μm の電子照射領域. (c)直径 10μm の電子照射領域.

め、発光強度からの NV 濃度の算出と比較を行った。これを Table 1. に示す。HPHT ダイヤモンド ( $[N] = 3 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$ ) に電子照射することで、世界最高濃度の NV アンサンブル ( $[NV] = 1.1 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$ ) を達成した。

### 2. 2 世界最高濃度の窒素ドーピング CVD ダイヤモンドの作製

研究室所有の CVD 装置を用いて、窒素濃度  $[N] = 8 \times 10^{20} \text{ [cm}^{-3}]$  を含む世界最高の窒素ドーピング CVD ダイヤモンドを作製した。CVD 法によるダイヤモンドの結晶成長では、酸素を添加することで品質が向上する。酸素と炭素の比率を 1 : 1 に保つことで高品質な薄膜が得られるほか<sup>5</sup>、炭素の割合が 5% 程度になると結晶の品質が向上するとも報告されている<sup>6</sup>。N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ガスを用いて、酸素と炭素の比率を 1 : 1 に保ちながら、炭素の割合は 4~5% になる条件で CVD 合成を行い、高濃度に窒素を含みながらも結晶性の良いダイヤモンドを作製した。さらに、この試料に対して TEM で電子照射を行うことで、高濃度 NV アンサンブルを作製した。

CVD ダイヤモンド ( $[N] = 8 \times 10^{20} \text{ [cm}^{-3}]$ ) への電子照射でも高濃度の NV アンサンブル ( $[NV] = 8.5 \times 10^{18} \text{ [cm}^{-3}]$ ) の作製に成功した。CVD ダイヤモンドでは、試料中に含まれる水素によるパッシベーションにより、同じ窒素濃度でも生成される NV センターの濃度が HPHT ダイヤモンドと比較して低くなる。これにより、窒素濃度を  $8 \times 10^{20} \text{ [cm}^{-3}]$  も含む CVD ダイヤモンドでも、窒素濃度  $3 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$  の HPHT ダイヤモンドよりも低い NV 濃度になったと考えられる。

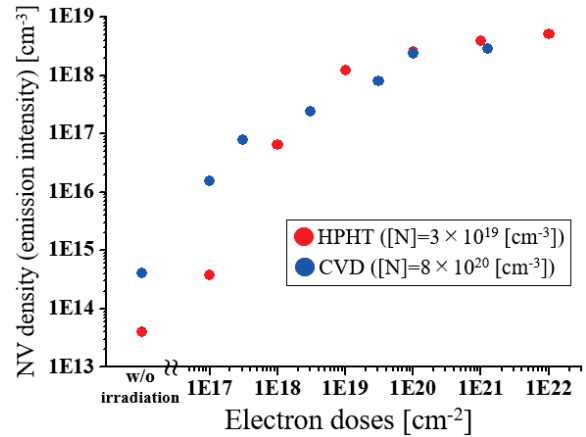


Fig2. 発光強度から推定した NV 濃度と照射量のグラフ。赤のプロットは HPHT ダイヤモンド試料、青のプロットは CVD ダイヤモンド試料を表す。

Table 1. NV アンサンブルの発光強度から算出した NV 濃度と、NV センター同士の相互作用から見積もった NV 濃度の比較

| Sample   | Electron doses [cm <sup>-2</sup> ] | NV ensemble concentration [cm <sup>-3</sup> ] |                      |
|--|------------------------------------|---|----------------------|
|  |                                    | NV-NV interaction                             | emission intensity   |
| HPHT<br>[N] = 3 × 10 <sup>18</sup> [cm <sup>-3</sup> ] | 1 × 10 <sup>22</sup>               | 1.1 × 10 <sup>19</sup>                        | 5 × 10 <sup>18</sup> |
|  | 1 × 10 <sup>21</sup>               | 6.5 × 10 <sup>18</sup>                        | 4 × 10 <sup>18</sup> |
|  | 1 × 10 <sup>20</sup>               | 1.7 × 10 <sup>18</sup>                        | 2 × 10 <sup>18</sup> |
| CVD<br>[N] = 8 × 10 <sup>18</sup> [cm <sup>-3</sup> ]  | 1 × 10 <sup>21</sup>               | 8.5 × 10 <sup>18</sup>                        | 3 × 10 <sup>18</sup> |
|  | 1 × 10 <sup>20</sup>               | 2.3 × 10 <sup>18</sup>                        | 2 × 10 <sup>18</sup> |

### 3. 参考文献

[1] Acosta VM, Bauch E, Ledbetter MP, Santori C, Fu K, Barclay PE et al. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications. *Physical Review B* 2009;80:115202.

[2] Wolf T, Neumann P, Nakamura K, Sumiya H, Ohshima T, Isoya J et al. Subpicotesla diamond magnetometry. *Physical Review X* 2015;5:041001.

[3] Kucsko G, Choi S, Choi J, Maurer PC, Zhou H, Landig R et al. Critical thermalization of a disordered dipolar spin system in diamond. *Phys Rev Lett* 2018;121:023601.

[4] Koike J, Parkin DM, Mitchell TE. Displacement threshold energy for type IIa diamond. *Appl Phys Lett* 1992;60:1450-2.

[5] Bachmann PK, Leers D, Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. *Diamond and related materials* 1991;1:1-12.

[6] Ito K, Ito T, Hosoya I. Diamond Synthesis by the Microwave Plasma CVD Method Using a Mixture of Carbon Monoxide and Hydrogen Gas (I). *Chem Lett* 1988;17:589-92.



分野：情報通信材料分野

## 2DHG diamond MOSFETs with multi-finger structure for gate width expansion and improved RF characteristics

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○高橋 輝、荒井 雅一、浅井 風雅、鈴木 優紀子、平岩 篤、川原田 洋

by ○Akira Takahashi, Masakazu Arai, Fuga Asai, Yukiko Suzuki,  
Atsushi Hiraiwa, Hiroshi Kawarada

### 1. Introduction

Diamond has a wide band gap (5.5 eV), high thermal conductivity (22 W/cm · K), and high breakdown field. Therefore, diamond is expected to apply RF amplifier. We fabricated 2DHG diamond MOSFET which  $W_G=1$  mm using a multi-finger structure for radio frequency (RF) application. Three-dimensional structure of air-bridges fabricated over the gate fingers. High output power performance is critical for the RF amplifier applications. It is valid for high output to increase actual current by extending the gate width. The device with extended  $W_G$  may deteriorate output current because of self-heating, and influence characteristics of devices caused by increase of gate resistance. In this work, a 2DHG MOSFETs with multi-finger structure were fabricated on a diamond substrate, and its DC and RF characteristics were evaluated and compared with those of the double-finger structure.

### 2. Device Information

Devices were fabricated on a (001) diamond substrate. Fig.1(a) shows the top view of 2DHG diamond MOSFET with double-finger structure, and Fig.1(b) shows the top view of 2DHG diamond MOSFET with multi-finger structure. Fig.2 shows the SEM image of air-bridge structure. We etched selectively by ICP-RIE through deposited metal mask to form space for heavily boron-doped epitaxial layer in the position directly below the electrode. After the boron-doped layer deposited, source and drain electrodes are deposited Ti/Pt/Au (20 nm/ 20 nm/ 90 nm). After the formation of p-type conductive region by H-termination and isolation of the conductive region by oxygen termination, deposited  $Al_2O_3$  as gate insulator. The thickness of  $Al_2O_3$  is 100 nm. After that, 100 nm of Al was deposited as a gate. The gate length was fixed  $L_G=0.5$   $\mu m$  and the source-drain length  $L_{SD}$  was fixed 4.0  $\mu m$ . the gate-drain length  $L_{GD}$  defined as 2.5  $\mu m$ . The air-bridge over the gate fingers shown in Fig.2 is made of Au (1 $\mu m$ ) after resist application.

### 3. Result and Discussion

Fig.3 shows the I-V characteristics of multi-finger device with  $W_{GT}=100$   $\mu m \times 10 (= 1000$   $\mu m)$ . At  $V_{GS}=-24$  V and  $V_{DS}=-40$  V, the maximum drain current density  $I_{Dmax}$  was 360 mA/mm,  $R_{on}$  was 66.1  $\Omega mm$ . In addition to this, we compared DC characteristics of double-finger structure and multi-finger structure. Fig.4 shows the I-V characteristics of double-finger device with  $W_{GT}=25$   $\mu m \times 2 (= 50$   $\mu m)$ . At  $V_{GS}=-24$  V and  $V_{DS}=-40$  V, the maximum drain current density  $I_{Dmax}$  was 428 mA/mm,  $R_{on}$  was 54  $\Omega mm$ . Fig.5 shows the I-V characteristics of multi-finger device by air-bridge with  $W_{GT}=25$   $\mu m \times 6 (= 150$   $\mu m)$ . At  $V_{GS}=-24$  V and  $V_{DS}=-40$  V, the maximum drain current density  $I_{Dmax}$  was 433 mA/mm,  $R_{on}$  was 52  $\Omega mm$ . The  $W_{GT}$  of multi-finger is three times larger than that of double-finger in association with the number of fingers. Since the drain current densities are almost the same in the double-finger and multi-finger devices the actual current value of multi-finger is almost three times higher than that of double-finger. Concerns of multi-finger structure are resistance of the air-bridge and the heat generated by the increased current value, but these results confirm that there is no deterioration of the current density. In multi-finger, the current density is not degraded by gate resistance or heat, because  $W_{GU}$  (finger length as shown in Fig.1(b)) remains the same even when  $W_{GT}$  is increased.

Fig.6 and Fig.7 show RF characteristics of double-finger and multi-finger devices, respectively. The frequency at MSG and MAG convert, defined  $f_k$ , is decreased with increasing gate width. But it is confirmed that the rate of decreasing  $f_k$  with the multi-finger device is much smaller than that of double-finger device. Comparing the maximum oscillation frequency ( $f_{max}$ ) with  $W_{GT}=500$   $\mu m \times 2 (= 1000$   $\mu m)$  and  $W_{GT}=100$   $\mu m \times 10 (= 1000$   $\mu m)$ , double-finger device indicates 4.8 GHz and multi-finger device indicates 9.0 GHz. Thus, there is a large difference between the respective values. The reason why high  $f_{max}$  is obtained with multi-finger is that the gate resistance becomes smaller and the decrease in  $f_k$  is smaller, because the  $W_{GU}$  is maintained. These results indicate that the multi-finger structure, in which the gate length ( $W_{GT}$ ) can be increased while keeping the length of one finger ( $W_{GU}$ ) short, can suppress the decrease in  $f_{max}$  and improve the high-frequency performance.

### 4. Conclusions

In this work, we fabricated 2DHG diamond MOSFETs which  $W_{GT} = 1\text{mm}$  with multi-finger structure on (100) diamond substrate for RF application and evaluated DC and RF performance. It was also confirmed that the introduction of the multi-finger structure did not cause deterioration in current density as the gate width expanded in association with the increase of gate fingers. In the RF characteristics evaluation, it was found that the multi-finger structure has a smaller rate of decrease in  $f_k$  with an increase in gate width, and the maximum oscillation frequency is 9.0 GHz at  $W_{GT}=100\ \mu\text{m}\times 10$  whereas 4.8 GHz at  $W_{GT}=500\ \mu\text{m}\times 2$ . The multi-finger structure makes it possible to fabricate diamond devices in densely integrated structure with much smaller  $W_S$  shown in Fig. 5(b). It improves high-frequency characteristics. Because of high thermal conductivity, the device integration is the advantage of diamond compared with GaN.

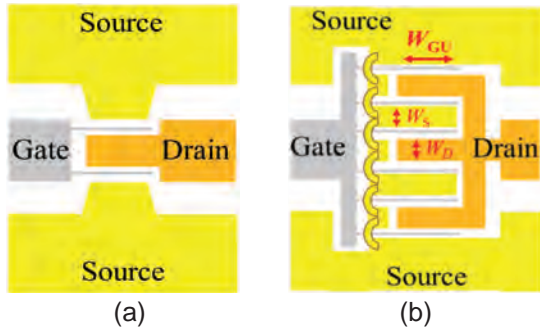


Fig. 1 (a) the top view of MOSFET with double-finger structure (b) the top view of the MOSFET with multi-finger structure

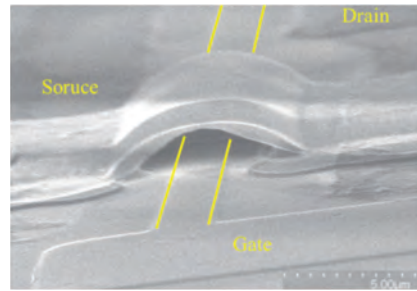


Fig. 2 the SEM image of air bridge structure

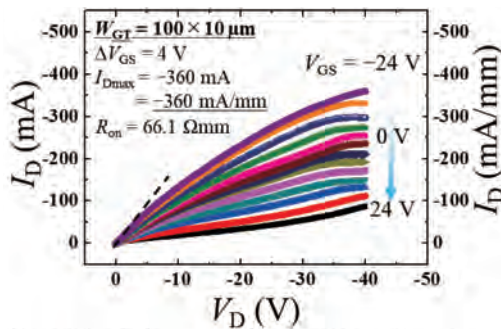


Fig. 3 The drain current density ( $W_{GT} = 1\ \text{mm}$ )

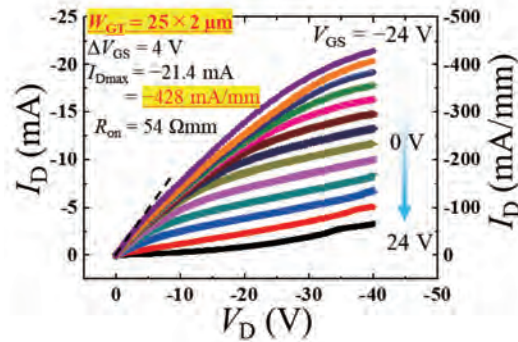


Fig. 4 The drain current density (double-finger FET)

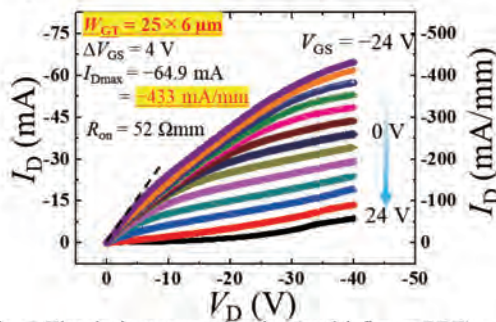


Fig. 5 The drain current density (multi-finger FET)

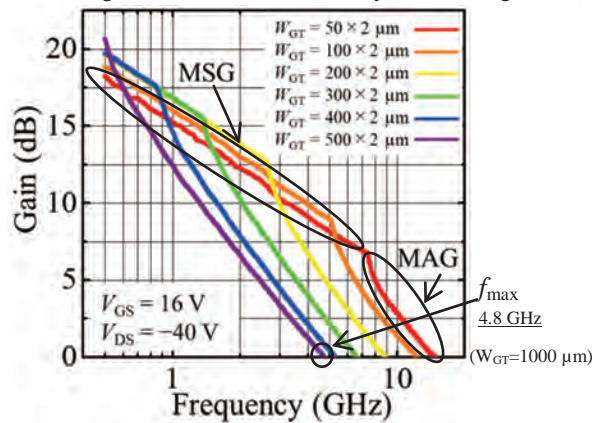


Fig. 6 RF characteristic (double-finger FET)

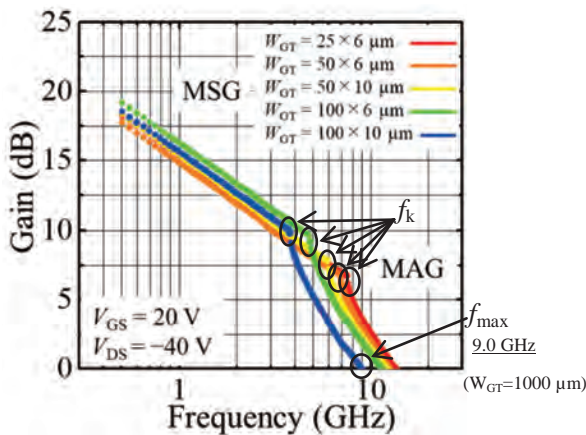


Fig. 7 RF characteristic (multi-finger FET)

分野：情報通信材料分野

## Characterization of Ultra High-Concentration Nitrogen-doped CVD Diamond

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○上田真由, 早坂京祐, 若林千幸, 川原田洋  
産業技術総合研究所 蔭浦泰資

by ○Mayu Ueda, Kyosuke Hayasaka, Kyotaro Kanehisa, Yasuhiro Takahashi, Chiyuki Wakabayashi,  
Taisuke Kageura and Hiroshi Kawarada

### 1. Research Object

High impurity doping in diamond using microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) has been actively investigated with many dopants such as boron, nitrogen, and phosphorus. In particular, high concentration doping as high as  $2 \times 10^{22}$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] has been achieved for boron doping [1], whereas the highest concentration for nitrogen is only  $2 \times 10^{20}$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] [2]. The fabrication of highly nitrogen-doped diamond is expected to realize highly sensitive magnetic sensing by NV centers and superconductivity theoretically predicted [3].

In general, increasing the proportion of supplied nitrogen gas degrades the film quality of diamond [4]. On the other hand, it has been reported that supplying carbon and oxygen at a ratio of 1:1 during deposition improves the film quality [5]. Diamonds doped with high concentrations of boron, which has a larger ionic radius than carbon, exhibit crystal expansion in vertical direction (growth direction) [1]. Up to now, there are no reports on crystal distortion in highly nitrogen doped diamonds where nitrogen, has a smaller ionic radius than carbon. Therefore, in this study, we fabricated diamond and characterized the physical properties of the thin films by reciprocal lattice mapping using an X-ray diffractometer (XRD) and cross-sectional imaging using a transmission electron microscope (TEM).

### 2. Experimental Results

#### 2.1 Experimental Details

CVD synthesis was performed using a waveguide confined MPCVD system with quartz tube where plasma was confined within waveguide, with a pressure of 110 [Torr], a microwave power 300 [W] and at a temperature of 850 [ $^{\circ}\text{C}$ ].  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CO}_2$  gases were used for homoepitaxial growth. The gas mixture conditions are shown in Table I. The total gas flow rate was fixed at 200 [sccm], and samples were prepared by varying the ratio of gases. High-pressure-high-temperature (HPHT) synthetic (111)-oriented diamond substrates were used. Cross-sectional TEM images (JEOL JEM-2100F) and Raman spectra (RENISHAW inVia Basis, 532 [nm]) were obtained of the nitrogen-doped diamond thin films. Furthermore, (113) plane asymmetric reciprocal lattice map measurements were performed using XRD. The measurement was performed using 4-axis XRD (Bruker D8 DISCOVER) for thin films. The (113) plane was scanned by  $\omega$ -scanning with a one-dimensional detector (Bruker Vantec1). The one-dimensional detector can simultaneously measure the diffraction intensity distribution for  $12^{\circ}$  in the  $2\theta$  direction, so the reciprocal space mapping can be measured over a wide area in a short time.

#### 2.2 Results and Discussions

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) experiments were applied to determine the nitrogen concentration in the diamond films. The nitrogen concentration of each thin film is shown in Table II. The nitrogen concentration of  $8 \times 10^{20}$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] is the world's highest concentration of nitrogen existed in diamond.

Cross-sectional TEM images of each sample were obtained (Fig. 1). From the cross-sectional TEM images, it was confirmed that twinning defects were introduced into the epitaxial layer in [C,O]=1.5, 2.0[%], and stacking defects were introduced into the epitaxial layer in [C, O]=1.2[%]. Furthermore, [C, O]=4.0[%] showed no twins or stacking faults, but dark spots which are observed to be nitrogen aggregation [6] in the epitaxial layer. The origin of these spots must be further investigated.

Table I CVD Synthesis Conditions

| Sample              | [C]<br>[%] | O/C | $\text{CH}_4$<br>[%] | $\text{CO}_2$<br>[%] | $\text{N}_2$<br>[%] | $\text{H}_2$<br>[%] |
|---------------------|------------|-----|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| [C, O]=1.2 [%]      | 1.2        | 1.0 | 0.6                  | 0.6                  | 1.8                 | 97.0                |
| [C, O]=1.5, 2.0 [%] | 1.5        | 1.5 | 0.5                  | 1.0                  | 2.0                 | 96.5                |
| [C, O]=4.0 [%]      | 4.0        | 1.0 | 2.0                  | 2.0                  | 8.0                 | 88.0                |

Table II SIMS experiments

| Sample              | N<br>[ $\text{cm}^{-3}$ ] | H<br>[ $\text{cm}^{-3}$ ] | O<br>[ $\text{cm}^{-3}$ ] | B<br>[ $\text{cm}^{-3}$ ] |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| [C, O]=1.2 [%]      | $2 \times 10^{20}$        | $2 \times 10^{20}$        | $2 \times 10^{18}$        | $1 \times 10^{18}$        |
| [C, O]=1.5, 2.0 [%] | $4 \times 10^{20}$        | $2 \times 10^{20}$        | $1 \times 10^{18}$        | $2 \times 10^{18}$        |
| [C, O]=4.0 [%]      | $8 \times 10^{20}$        | $2 \times 10^{20}$        | $1 \times 10^{18}$        | $2 \times 10^{18}$        |



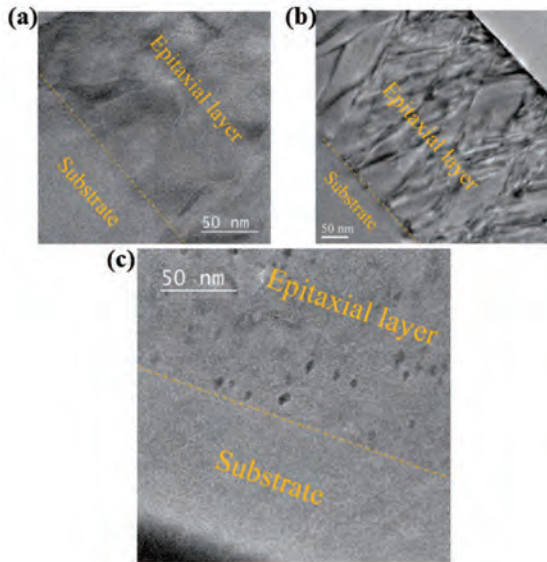


Fig. 1 Cross-sectional TEM image:

(a) [C, O]=1.2[%], (b) [C, O]=1.5, 2.0[%], and (c) [C, O]=4.0%

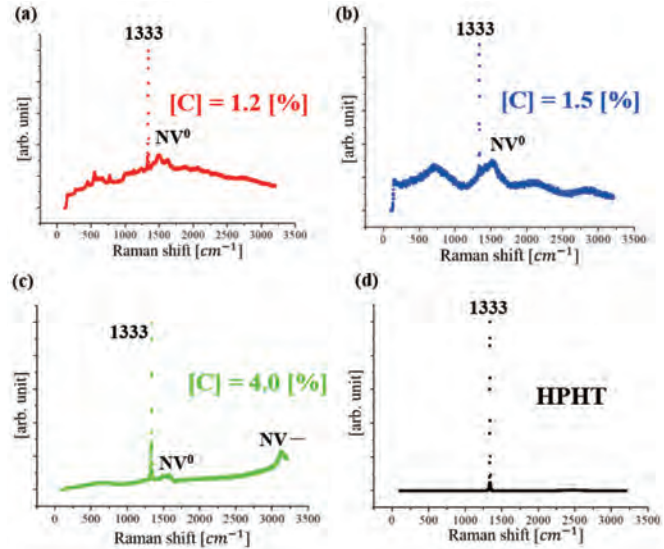


Fig. 2 Raman spectra: (a) [C, O]=1.2[%], (b) [C, O]=1.5, 2.0[%], (c) [C, O]=4.0[%] and (d) HPHT diamond.

In the Raman spectrum measurement, a peak at 1333  $[\text{cm}^{-1}]$ , the Raman peak of diamond, was confirmed for all three samples (Fig. 2). [C, O]=4.0[%] ( $[\text{N}]=8 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ ) showed the FWHM of 8.6  $[\text{cm}^{-1}]$  at 1333  $[\text{cm}^{-1}]$ . The FWHM is comparable to that of HPHT diamond with few defects. High quality nitrogen-doped diamond was produced despite containing as much as  $8 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$  nitrogen. In the Raman spectra, peaks of 1400  $[\text{cm}^{-1}]$  and 3100  $[\text{cm}^{-1}]$  were confirmed as  $\text{NV}^0$  and  $\text{NV}^-$ , respectively irradiated by a laser with 532[nm] in wavelength.

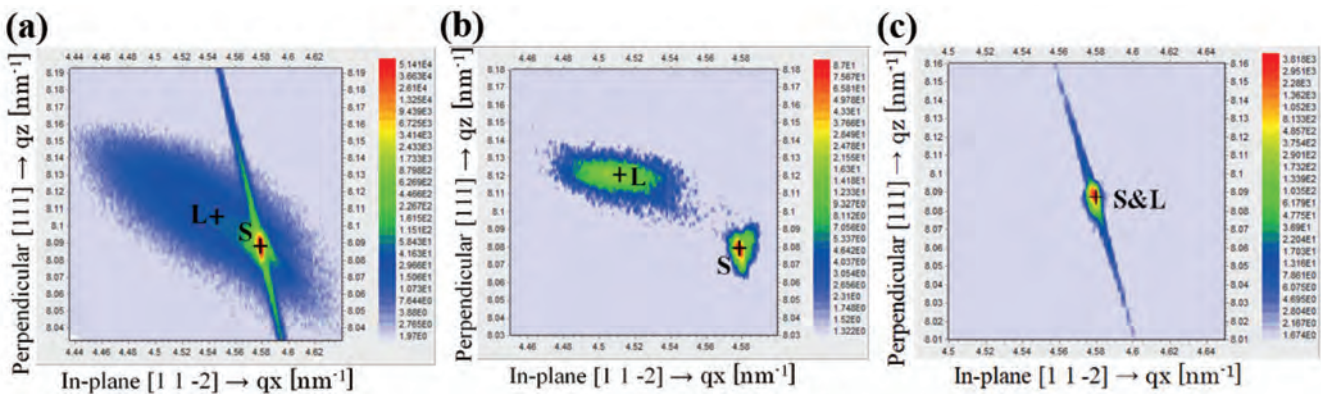


Fig. 3 Reciprocal space map: (a) [C, O]=1.2[%], (b) [C, O]=1.5, 2.0[%], and (c) [C, O]=4.0%.

S is the reflection from the (113) plane, and L is the reflection from the thin film. L to the left relative to S represents the crystal shrinking parallel to the plane, while the upper vertical axis represents the crystal elongating perpendicular to the plane.

The asymmetric reciprocal space mapping of (113) plane are shown (Fig. 3): lattice expansion was calculated from reciprocal space maps. [C, O]=1.2[%] exhibited 0.66 [%] expansion in the parallel direction and 0.20 [%] shrinkage in the perpendicular direction (Fig. 3(a)). [C, O]=1.5, 2.0[%] exhibited 1.47 [%] expansion in the parallel direction and 0.50 [%] shrinkage in the perpendicular direction (Fig. 3(b)). However, [C, O]=4.0[%] exhibited no crystal lattice expansion or shrinkage (Fig. 3(c)). We expected that the crystal lattice expansion would increase with increasing nitrogen concentration in the thin film, but in fact a well-crystalline CVD diamond has been fabricated with the highest nitrogen concentration of  $8 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ .

### 3. References

- [1] T. Kageura, H. Kawarada, *et al.*, *Diam. Mater.* **90**, 181-187 (2018).
- [2] Y. Nakano, N. Tokuda, *et al.*, *Diam. Mater.* **125**, 108997 (2022).
- [3] Y. Ma, G. Zou, *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 014306 (2005).
- [4] E.Boettger, C. -P. Klages *et al.*, *J. Appl. Phys.* **77**, 6332 (1995).
- [5] P. K. Bachmann, H. Lydtin *et al.*, *Diam. Mater.* **1**, 1-12 (1991).
- [6] T. Evans, J. Maguire, *et al.*, *J. Phys. C* **14**, L379 (1981).

分野：要素材料・技術開発分野

## Synthetic of Multi-Component Nanoparticles and their applications

大阪大学接合科学研究所 ○阿部浩也、李飛

by ○Hiroya Abe and Fei Li

**1. Research Object**

The concept of high-entropy, creating materials by alloying five or more elements in equimolar or near equimolar ratios, was established in 2004[1], and was extended beyond alloys into entire materials community [2]. High-entropy materials (HEMs) including alloys, oxides, hydroxides, etc., open a vast compositional space for materials design and property optimization.

Due to the increasing importance of HEMs, a large number of synthetic strategies for HEM nanoparticles have been recently reported. They all address the common challenge of homogeneous solid-state solutions and composed of at least five elements or cations at nanoscales. Recently, we introduced a soft chemistry, polyol process, followed by quenching to synthesize  $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$  high-entropy oxide (HEO) nanoparticles. Benefiting from the homogeneous distribution of cations in the inorganic-organic hybrid compound obtained from polyol process, the single-phase HEO nanoparticles were synthesized after quenching at 800 °C [3].

Low-dimensional high-entropy 2D materials or nanosheets have great potential. However, it is still challenging to synthesize 2D layered high-entropy materials through a bottom-up soft chemistry method, due to the difficulty of mixing and assembling multiple elements in 2D layers.

In this study, we developed a simple polyol process for the synthesis of 2D high-entropy transition metal hydroxides (HEHs), involving the hydrolysis and inorganic polymerization of metal-containing species in ethylene glycol-water media. The 2D layered HEHs with large area, high compositional homogeneity, and designed stoichiometry were successfully obtained.

**2. Experimental Results**

As shown in Fig.1, a 2D layered HEH had a sheet-like structure and high compositional homogeneity. From its XRD analysis, the 2D HEH was of edge-sharing metal-oxygen octahedra separated by bonded counter ions. The calculated interlayer distances of the as synthesized products vary from 0.846 nm. ICP-MS results confirm the existence of Co, Fe, Mn, Ni, and Zn cations in a near equimolar ratio. The main factor that governing the composition of HEHs in our polyol process is the solution pH.

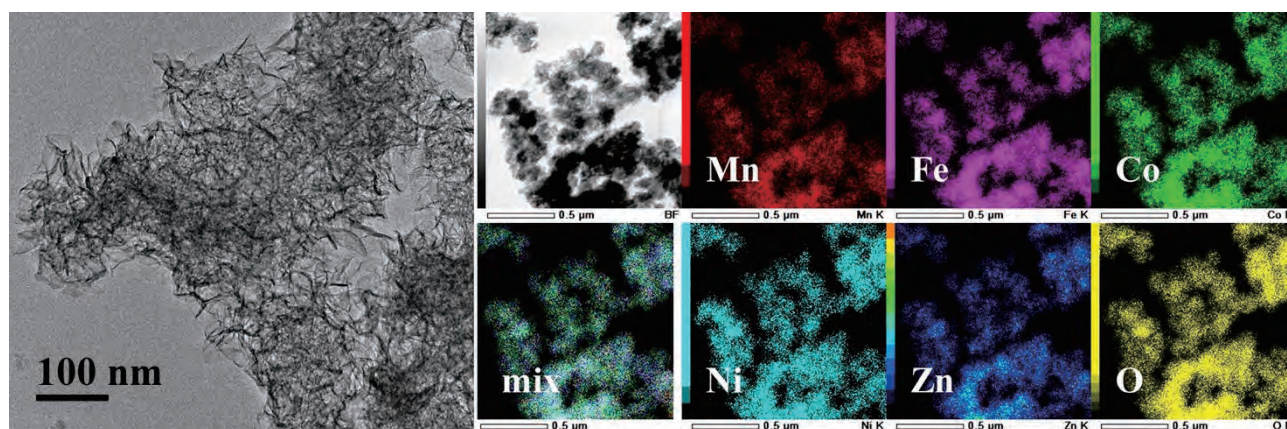


Fig.1 A TEM image of the 2D HEH including Co, Fe, Mn, Ni, and Zn cations and elemental mapping.



Magnetic properties of a 2D HEH were examined [4]. Fig.2 illustrates the zero field-cooled (ZFC) and field cooled (FC) magnetization curves for the HEH as-synthesized (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) and 600 °C-annealed nanoparticles measured at a magnetic field of 100 Oe. The ZFC and FC curves for HEH-1# EG-K/N samples after 1000 °C annealing treatment are also provided for comparison. The FC curve of the as-synthesized sample shows a steady decrease to near zero in whole measuring temperature range, while a weak anomaly is indicated where the ZFC curve show the maximum, indicating the magnetic transition is around 5 K. The corresponding M-H curve shows a ferromagnetic hysteresis loop at 2 K. However, it is not magnetically saturated even at  $50 \times 10^3$  Oe, suggesting that ferromagnetism and paramagnetism coexist. On the other hand, at high temperatures, the temperature dependence of magnetization (Fig. 2a) and the M-H curve (Fig. 2) indicate that it is paramagnetic. In fact, above about 100 K, the magnetization obeyed Curie-Weiss law with negative Weiss temperature ( $\theta$ ) (Figure 2b). The negative Weiss temperature indicates antiferromagnetic interaction between magnetic ions. The magnetic property observed in the as-synthesized samples at low temperatures may be due to the presence of multiple magnetic ions coupled antiferromagnetically with neighbouring magnetic ones having different magnetic moments.

The ZFC and FC curves for the 600 °C-annealed nanoparticles are more magnetized than those for the as-synthesized sample. They are also similar to the ZFC-FC observed for superparamagnetic nanoparticles; the ZFC curve exhibits peak, indicating a transition from a magnetically blocked state (low temperature) to a superparamagnetic state (high temperature). As can be seen from Figure 2a, the blocking temperature ( $T_B$ ) for 600°C-annealed nanoparticles is estimated to be 245K. For particles annealed at 1000 °C, the ZFC curve indicates a fast increase at 2~75 K and increase with a relatively slow rate above 75 K, and eventually overlaps the FC curve in the temperature above ~360 K. Assuming the overlapping point as the maximum of the ZFC curve, the  $T_B$  would be ~360 K. The crystallite size of the 1000 °C-annealed particles is 40.5 nm calculated by Scherrer Equation, which is larger than that of the 600 °C-annealed one. The blocking temperature increases as the volume of the particle increases, agreeing well with the previous publications.

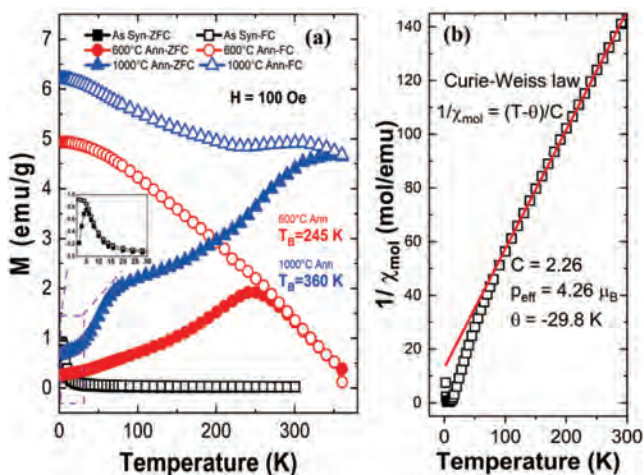


Fig. 2 (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility of the HEH (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) and the annealed one measured after ZFC and FC with magnetic fields of 100 Oe. (b) A fit of the Curie-Weiss law to the ZFC curve of the HEH.

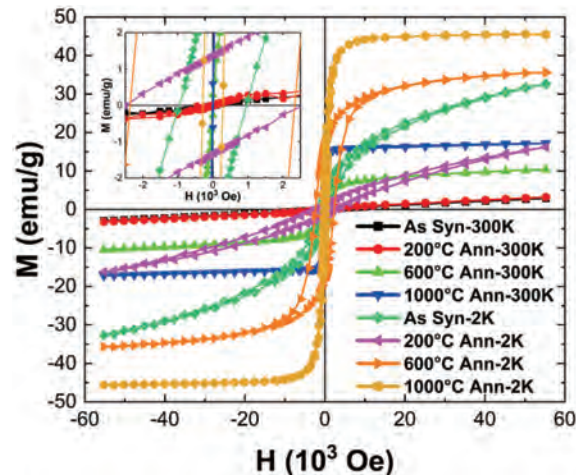


Figure 3 Magnetization curves vs magnetic field (M-H curves) for the HEH and annealed one measured at 300 K and 2 K. The inset shows the expanded view of the M-H curves.

### 3. References

- (1) J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, 6 (2004) 299-303.
- (2) C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8485.
- (3) F. Li, G-J. Zhang, H. Abe, *Open Ceramics*, 9 (2022) 100223
- (4) F. Li, S-K. Sun, Y. Chen, T. Naka, T. Hashishin, H. Maruyama, H. Abe, *Nanoscale Adv.* 4 (2022) 2468-2478.



分野：要素材料・技術開発分野

## 陽極接合の接合温度の低温化

大阪大学接合科学研究所 ○高橋 誠

Lowering the Bonding Temperature of Anodic Bonding  
by ○Makoto TAKAHASHI

### 1. 研究目的

陽極接合は、アルカリ金属などの動きやすい陽イオンを含むガラスと金属もしくは半導体を接触させ、両者の間に導体側を陽極として電圧を印加することで接合を行う方法である。電圧を印加するとガラスの中には電場が生じ、その電場から力を受けてガラスに含まれる可動な陽イオンが陽極である導体と接した側から陰極の側に向かって移動する。その結果、ガラス中の導体との接触面近傍には陽イオン欠乏層が生じる。陽イオン欠乏層は陽イオンの移動に取り残された  $O^{2-}$  イオンを過剰に含むため強い負電荷を帯びており、その負電荷と導体表面に現れる正電荷の間に働くクーロン力によってガラスと導体が強く密着する。さらに陽イオン欠乏層中で働く強い電場の作用で  $O^{2-}$  イオンがガラスと導体の接触面に移動し、導体の構成元素を酸化させることで恒久的な接合が成立する。陽極接合を用いると高強度のガラスと導体の継手をロウなどの中間材を用いない直接接合で比較的容易に得ることができ、またその接合界面は気密性を持つ。2枚のガラス板の間に導体の層をはさみ、その導体層と両側のガラスを陽極接合することで導体を仲立ちとしたガラス同士の重ね接合を行うこともできる。

陽極接合を行うためにはガラス中で陽イオンの移動を生じさせる必要があり、陽イオンの拡散移動を活性化させるために従来は材料を 500 K から 700 K 程度に加熱してから電圧の印加を行っている。この程度の温度では大半のガラスは軟化を生じず、また陽極接合では電圧の印加に伴って接合する部材同士が自発的に密着するため部材同士を接触させるための外力を加える必要がない。これらの特長を生かして、これまで陽極接合は主にシリコンとガラスの精密接合の手法としてセンサーや MEMS の組立に応用されてきた。しかし、接合する材料同士の線膨張率の差が大きい場合はこの程度の接合温度であっても接合後の冷却中に大きな残留応力が生じ、ガラスの破損や得られた継手の変形の原因となる。また加工対象によっては、接合中の熱変性を抑えるために極力接合温度を下げるのが望ましい場合もある。これらの問題が陽極接合の応用対象を大きく制限してきた。最近の研究で、アルミニウム層を仲立ちとしたソーダライムガラス同士の重ね陽極接合では従来の接合温度より大幅に低い 100 °C 以下の温度でも、長時間の電圧印加を行うことで接合界面のほぼ全体が密着した継手が得られることを見出した。このような低温での接合が可能になれば、従来陽極接合で健全な接手が得られなかったガラスとの線膨張率の差が大きい導体や、異種ガラス同士の接合を陽極接合の対象にすることができる。しかし陽極接合が可能になる温度は、ガラス中の陽イオンの動きやすさに影響するガラスの組成やガラスと接合する導体の酸化性、生じる酸化物の性質に影響されると考えられる。そこで、ソーダライムガラス以外のガラスでも温度ほかの接合条件を系統的に変化させて陽極接合を行い、低温での陽極接合を可能にする条件を明らかにする。

### 2. 研究成果

硬質ガラスは  $SiO_2$ 、 $BaO_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Na_2O$  を主成分とするホウケイ酸ガラスであり、小さな線膨張率 ( $\sim 3.3 \times 10^{-6}$ ) がもたらす高い耐熱衝撃性を持ち、また耐食性も高い。これらの性質のために理化学機器や調理器具、それにさまざまな工業製品に利用されている。また線膨張率がシリコンと近いためシリコンとの陽極接合にも長年用いられてきた。この硬質ガラス同士のアルミニウム層を仲立ちとした重ね陽極接合を接合温度と電圧印加時間を変えて行い、接合温度をどこまで下げられるか検討した。

材料として用いたのは硬質ガラスである Tempax (SHOTT社製) の厚さ 1 mm の両面磨き仕上げ板である。このガラス板を幅 25 mm、長さ 50 mm に切断し、片面に真空蒸着で厚さ 50 nm のアルミニウム層を製膜し、その上に同材の幅 25 mm、長さ 40 mm のガラス板をアルミニウム層をはさむように重ね合わせた。このように配置した材料のアルミニウム層に直流高圧電源の正極を、両側のガラスの外側の面に負極を接続してから純アルゴン雰囲気 (0.12 MPa) 中で所定の接合温度 ( $T_b$ ) まで加熱し、温度が安定した後に 400 V の接合電圧を所定の電圧印加時間 ( $t_b$ ) の間印加してアルミニウム層と両側のガラス板を陽極接合した。

接合温度を 433 K から 553 K まで 40 K ずつ変えて  $t_b = 3600$  s で接合を行ったところ、 $T_b = 433$  K では接合界面が密着しなかったが  $T_b = 473$  K 以上では界面全体が密着した継手が得られた。そこで、それぞれの温度で  $t_b$  を変

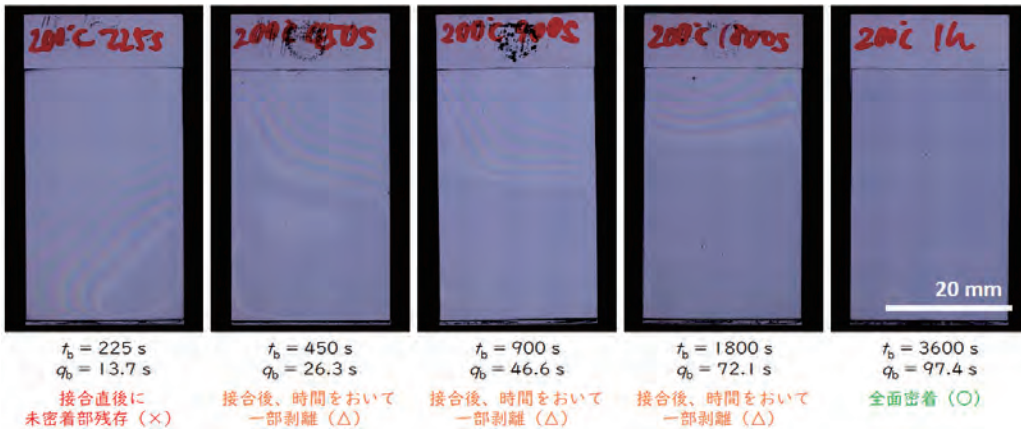


Fig. 1  $T_b = 473\text{ K}$  で接合した硬質ガラス同士の重ね継手の接合界面の外観

えて接合を行った。例として  $T_b = 473\text{ K}$  で接合した継手の外観写真と接合中にガラスを流れた電流、電流が運んだ電荷量の時間変化をそれぞれ Fig. 1、Fig. 2に示す。短い  $t_b$  では接合界面には未密着の部分が残った

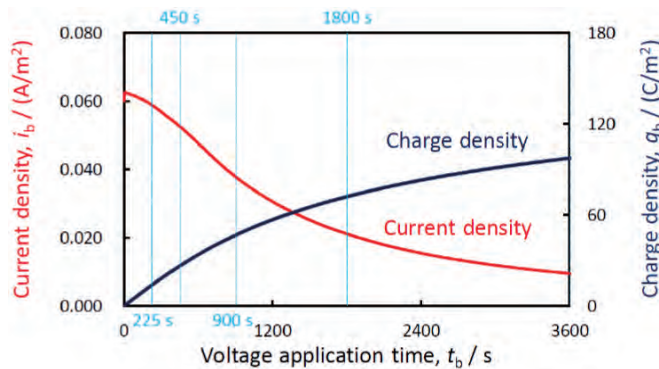


Fig. 2  $T_b = 473\text{ K}$  で硬質ガラス同士を接合したときにガラスを流れた電流 ( $i_b$ )、電流が運んだ電荷量 ( $q_b$ ) の時間変化

が、 $t_b$  が長くなるにつれて未密着部は小さくなりやがて全面密着に至った。ガラスを流れた電流 ( $i_b$ ) は電圧印加開始直後に最大となりその後減少した。電圧印加開始直後の  $i_b$  は  $T_b$  が高くなると急激に大きくなったがその後の減少のペースも大きくなり、 $t_b$  が長くなると  $i_b$  が運んだ電荷量 ( $q_b$ ) は飽和に近づいた。

$T_b$  と  $t_b$  を変えて接合を行った結果を Table 1 に示す。接合界面全体が密着した継手が得られた条件を O、接合直後には全体が密着していたがその後時間の経過とともに一部が剥離した条件を Δ、接合直後から一部が未密着だった条件を X で示した。またそれぞれの条件の  $q_b$  をいっしょに

| Bonding temperature, $T_b$ / K | (Voltage application time, $t_b$ / s) |             |             |              |             |              |             |              |              |  |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--|
|                                | 225                                   | 450         | 510         | 900          | 1800        | 3600         | 14400       | 57600        | 115200       |  |
| 433                            |                                       |             |             |              |             | X<br>(23.2)  | X<br>(71.2) | X<br>(122.9) | O<br>(150.0) |  |
| 473                            | X<br>(13.7)                           | Δ<br>(26.3) |             | Δ<br>(46.6)  | Δ<br>(72.1) | O<br>(97.4)  | Δ<br>(73.0) | O<br>(135.7) |              |  |
| 513                            | X<br>(62.8)                           | X<br>(91.0) | Δ<br>(99.3) | O<br>(122.1) |             | O<br>(145.0) |             |              |              |  |
| 553                            |                                       |             |             |              |             | O<br>(171.8) |             |              |              |  |

Table 1  $T_b$  と  $t_b$  を変えて行った硬質ガラス同士の陽極接合の結果

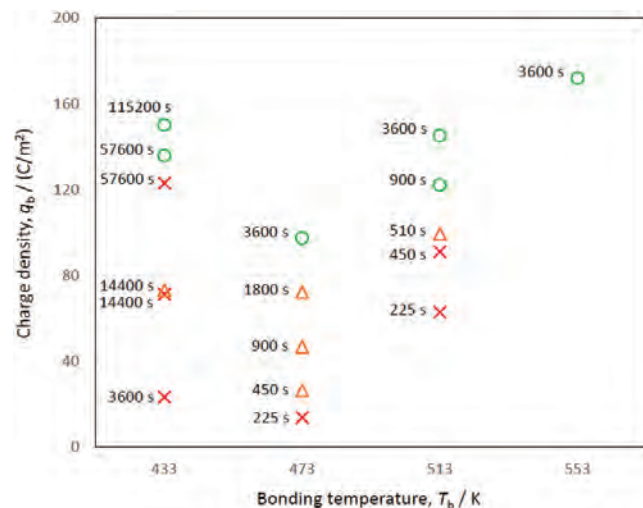


Fig. 3  $T_b$  と  $t_b$  を変えて行った硬質ガラス同士の陽極接合の結果と  $q_b$  の関係

示した。 $T_b$  が低くなると接合界面全体が密着するのに必要な  $t_b$  は長くなり、 $T_b = 433\text{ K}$  では 57600 s を要した。横軸を  $T_b$ 、縦軸を  $q_b$  として接合の結果をプロットしたグラフを Fig. 3 に示す。各データ点に  $t_b$  を添えて示した。いずれの接合温度でも  $q_b$  が  $100\text{ C/m}^2$  を超える前後で接合界面全体が密着した継手が得られるようになった。このしきい値はソーダ石灰ガラス同士をアルミニウム層を仲立ちとして接合した場合の結果に近いが、同じ  $T_b$  でも硬質ガラスではソーダ石灰と比べて流れる電流が小さいために低温での陽極接合が行いにくいことがわかった。

硬質ガラスの片面に製膜したアルミニウム層を高温 ( $473\text{ K}$ ) で硬質ガラスに、次にその上に重ねたソーダ石灰ガラスと低温 ( $353\text{ K}$ ) で 2段階の接合を行うことで、線膨張率  $\alpha$  の大きく異なる硬質ガラス ( $\alpha = 3.3 \times 10^{-6}$ ) とソーダ石灰ガラス ( $\alpha = 8.4 \times 10^{-6}$ ) の欠陥のない重ね継手の作成を試み、接合界面全体が密着しガラスの破損もない継手を得ることができた。比較のために  $473\text{ K}$  で硬質ガラスとソーダ石灰ガラスをアルミニウム層と同時に接合した重ね継手には二つのガラスの線膨張率の差で生じた残留応力に起因するガラスの亀裂と継手全体の湾曲が生じた。



分野：要素材料・技術開発分野

## プラズマミグハイブリッド溶接を用いた高張力鋼厚板の ワンパス溶接法の開発

大阪大学接合科学研究所 ○田代真一、田中 学

Development of single-pass welding process of high-strength steel using plasma-MIG hybrid system  
by ○Shinichi TASHIRO and Manabu TANAKA

### 1. 研究目的

厚鋼板の溶接に対する需要は、建設、土木機械、造船、鉄道産業等の分野で特に高い。典型的な溶接法はミグ溶接等による多層溶接プロセスであるが、鋼板に開先加工を要すること、板厚の増加に伴い必要とされるパス数が飛躍的に増加し作業の完了までに多くの工程を要すること、同時に鋼板への入熱が過多となること等が問題となる。この解決手法の一つにハイブリッド溶接法があり、近年研究開発が盛んに行われ実用化されつつある。その一つであるプラズマミグハイブリッド溶接法は後述する様にアーク間干渉等の影響によりプロセス制御の難易度は高いものの、低入熱、深溶込みが可能である。また、最も低コストな I 形開先を適用でき、ギャップ尤度も大きく、導入コストもレーザアークハイブリッド溶接等と比較して遥に安価というメリットがある。

プラズマミグ溶接ではプラズマアークとミグアーク間に適度な距離がある場合、電流値に比例しローレンツ力により互いに反発力が働きプラズマアークは前方側へ、ミグアークは後方側へと偏向する。一方、アーク間距離が近くなるとプラズマアークとミグアークの間を短絡する電流経路が形成され両アークは引かれあうこととなる(アークカップリング)。この両アーク間の電磁的な干渉によるアークの擾乱は、キーホール安定性及び溶融池形成に強い影響を及ぼすことが知られている。そこで本研究ではアークの分光計測を通じて当該現象の定量的解析を行い、その影響と原理を解明する。

### 2. 研究成果

本溶接法ではプラズマ溶接を先行極(マイナス極性)として高いアーク圧力で溶融池にキーホールを形成し裏面までの完全溶込みを行う。ミグ溶接は後行極(プラス極性)として用いられ、高い溶着速度でキーホール内を充填していく。ミグ溶接にはパルス電流を用いる。ここでは、野村らと同様の手法[1]によりプラズマ温度と金属蒸気濃度の三次元分光計測を実施する。溶接条件及び分光計測条件の詳細等については文献[2]に記載した。図 1 に実験装置構成及びプラズマ電流及びミグ電流の波形の一例を示す。ミグ電流波形のベース電流時を時刻  $t_1$ 、電流上昇時を時刻  $t_2$ 、ピーク電流時を時刻  $t_3$ 、電流下降時を時刻  $t_4$  と定義する。 $t_2$  においてアークカップリングが生じ、プラズマ電流の増加及びミグ電流の減少が生じていることがわかる。

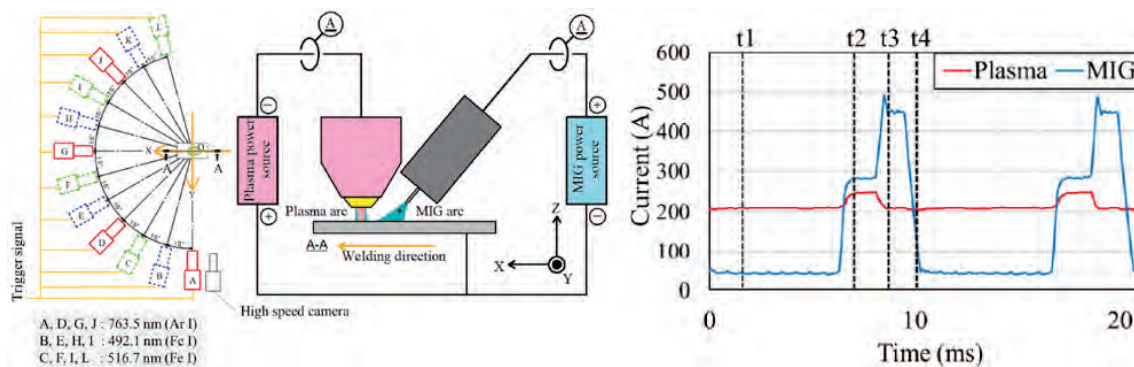


Fig. 1 Experimental setup and current waveforms



図 2 に時刻  $t_3$  におけるプラズマ温度と金属蒸気濃度の三次元分布を示す。プラズマアーク及びミグアークの最高温度は 19,000 K 及び 14,000 K である。ミグアークの中心軸付近では金属蒸気濃度が 60 %程度に達するため、金属蒸気による放射損失の影響により温度は 7,000 K に低下した。また、両アーク間の金属蒸気濃度は極めて低く、これがアークカップリングに及ぼす影響は小さいものと推測される。

図 3 に各時刻におけるプラズマ温度の二次元分布を示す。A-A は溶接線上の垂直断面、B-B~D-D は各高さにおける水平断面を表している。ミグ電流上昇時の時刻  $t_2$  においてのみ、両アーク間は幅 20 mm、高さ 5 mm 以上の範囲で 10,000 K 以上のプラズマにより接続されていることがわかる。これにより同領域は 5,000 S/m 以上に及ぶ十分な電気伝導率を持ち、強いアークカップリングが生じる。この時、図 2 に示した様にプラズマ電流が増加することでアーク温度は 1,000 K 上昇した。この電流増加はキーホール形成に必要なアーク圧力にも影響を及ぼしているものと考えられる。ピーク電流時の時刻  $t_3$  では両アークは切断されアークカップリングは解消されることがわかる。これはピーク電流により発生した磁場により強いローレンツ力が生じ、プラズマアークが前方へと偏向したことが原因と考えられる。

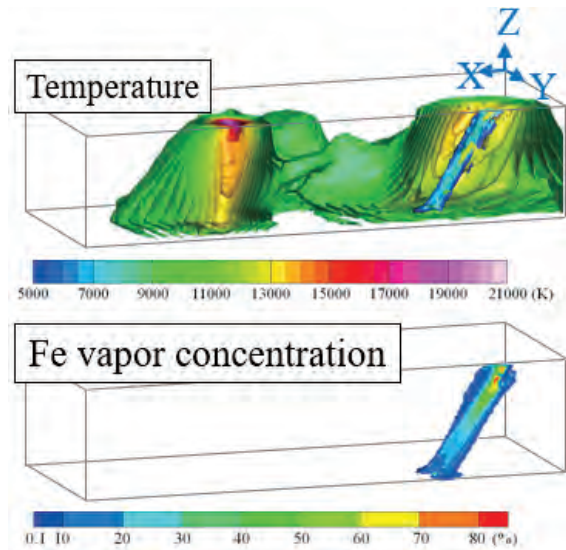


Fig. 2 3D distributions of plasma temperature and metal vapor concentration at  $t_3$

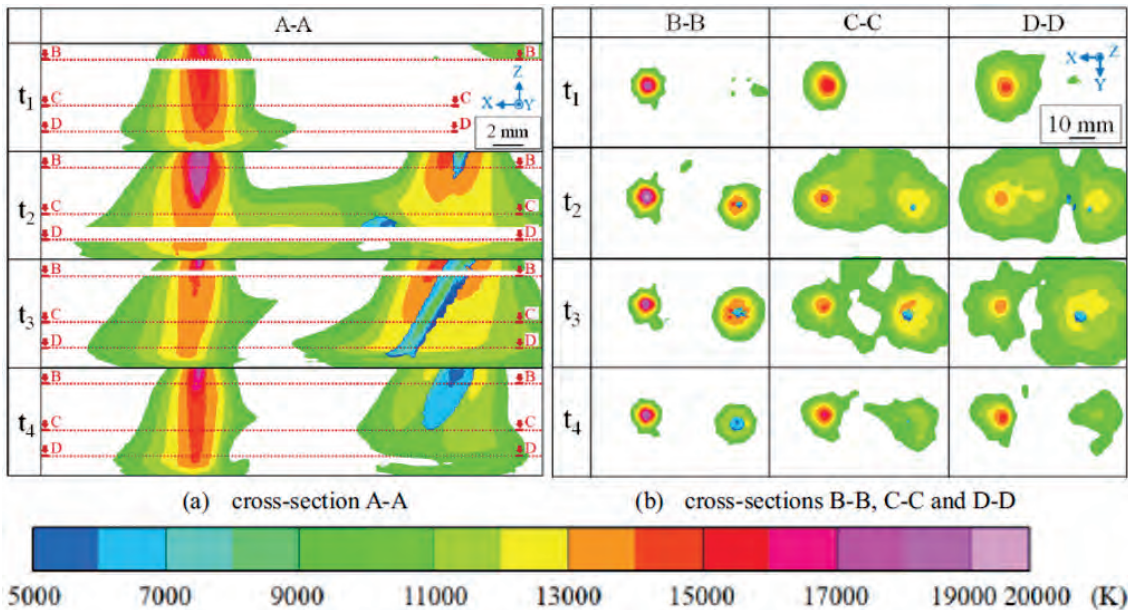


Fig. 3 2D distributions of plasma temperature

### 3. 参考文献

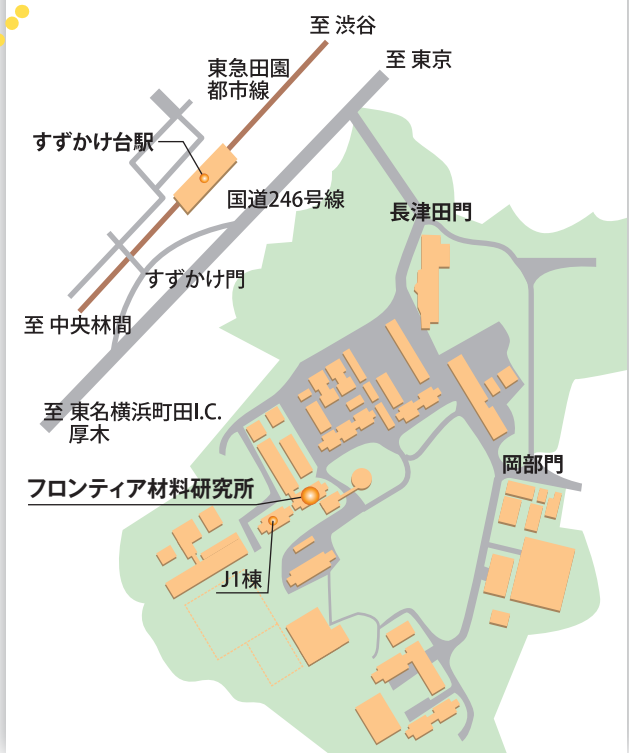
[1] K.Nomura, K.Yoshii, K.Toda, K.Mimura, Y.Hirata, S.Asai, J Phys D: Appl Phys, Vol.50, 425205, 2017.  
 [2] K.Ishida, S.Tashiro, K.Nomura, D.Wu, M.Tanaka, J Manuf Process, Vol.77, 743, 2022.



**東京工業大学**  
[すずかけ台キャンパス]

東京工業大学 フロンティア材料研究所

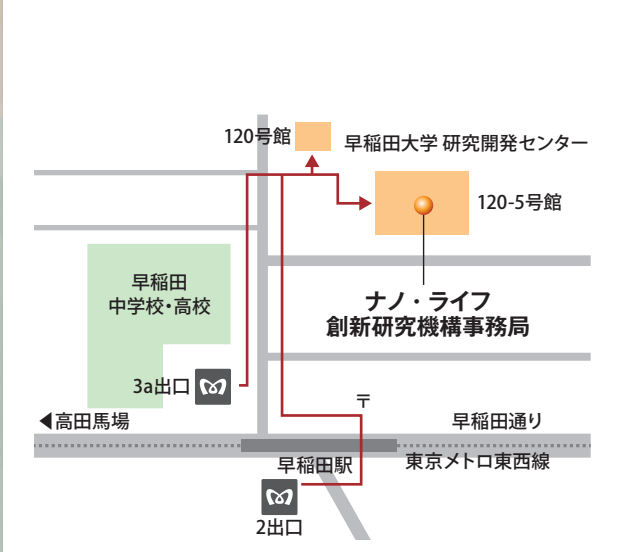
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259  
URL <http://www.msl.titech.ac.jp/>



**早稲田大学**  
[早稲田キャンパス]

早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構

〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町513  
URL <https://www.waseda.jp/inst/nanolife/>



《アクセス》東京メトロ東西線早稲田駅 2出口または3a出口から徒歩3分

**東京医科歯科大学**  
[駿河台地区]

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所

〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台2-3-10  
URL <https://www.tmd.ac.jp/ibb/>





東北大学

[片平キャンパス]

東北大学 金属材料研究所

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1  
URL <http://www.imr.tohoku.ac.jp/>



大阪大学

[吹田キャンパス]

大阪大学 接合科学研究所

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1  
URL <http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/>



名古屋大学

[東山キャンパス]

名古屋大学 未来材料・システム研究所

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町  
URL <http://www.imass.nagoya-u.ac.jp/>

