

文部科学省令和5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

## 尖った出島を目指して



大阪大学 接合科学研究所 所長 藤井 英俊

令和3年度から開始した「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: 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「インヴァーシブイノベーション」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ことを目的としております。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。

大阪大学接合科学研究所は、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。今年度は、出島コンソーシアムの活動もより一層活発化させ、担当の阿部教授を中心に、PLの節原教授と共に活動を

展開させて頂いております。出島コンソーシアムは、複数回のセミナー、チュートリアル講座、アドバイザーフォーラムから構成され、大学側のメンバーは400名を超え、企業メンバーからの「ニーズ」を受け入れる体制が整っています。組織整備事業の予算措置による専任教員4名の採用も完了し、具体的な成果を輩出するフェーズに移行いたしました。

弊所としましても、「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分野に跨る個々の研究課題にも積極的に取り組み、26名の教員（特任も含む）が13件の研究課題を掲げて本プロジェクトを推進しております。これからも引き続き「尖った出島」の形成を目指すとともに、生み出された多くのインパクトのある研究成果を、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これからも鋭意努めて参ります。

引き続き、各位のご協力とご支援を何卒よろしくお願い申し上げます。



## 6大学連携プロジェクトDEJI<sup>2</sup>MAと 金属材料研究所

東北大学 金属材料研究所 所長 佐々木 孝彦

令和3年度よりスタートした6大学連携プロジェクト「国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出 (DEJI<sup>2</sup>MA) プロジェクト」が3年目を迎え、実施期間の折り返し点に近くなってまいりました。6研究所それぞれの得意分野を連携、インテグレートした新しい研究開発の試み「インヴァースイノベーション」から社会課題解決を目指す材料研究が発展し、大阪大学接合科学研究所の主導の下で事業運営が進展していることを喜ばしく思います。さらなる密な連携を6研究所間で構築できることを期待しています。

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、5名の専任・兼任教員と学内連携教員（5名）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、情報通信材料分野それぞれで活発な6研究所間連携研究が進められています。

金属材料研究所のミッションは、「金属をはじめ、半導体、セラミックス、化合物、有機材料、複合材料などの広範な物質・材料に関する基礎と応用の両面の研究により、真に社会に役立つ新たな材料を創出することによって、文明の発展と人類の幸福に貢献する」と定めています。「文明の発展と人類の幸福に貢献する」ためには、後世に永続する学問を積み上げ続けること、社会を豊かにする技術を提供すること、そしてこの活動を担う人材を育成し輩出することだと思えます。本プロジェクトでは、このうち特に「コア出島・マルチ出島」構想、「出島コンソーシアム」事業による産業界

の要請に則した社会的課題解決に資するイノベーションと創出と産学連携による社会貢献活動の実践を目指されていますが、本所創設者本多光太郎博士の「産業は学問の道場」をDNAの一つとして有する金研は、特に社会との繋がりを実践する本プロジェクトを活発化させる責務を有していることを強く意識してまいりたいと思います。本年度は新型コロナウイルス感染症の全世界的拡大の脅威からようやく解放されつつあることを実感した1年でもあり、今後ますますオンサイトで顔が見える連携活動を加速させることでプロジェクトが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。

## 三人寄れば文殊の知恵



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

「三人寄れば文殊の知恵」に似た格言は世界中にあります。「四つの目は二つの目よりもよく見える（独）」、「二人の農夫は一人の教皇より多くを知る（伊）」、「知恵は3人のアドバイスから生まれる（西）」、「団結は力をつくる（葡）」、「靴職人が三人集まれば、諸葛孔明に匹敵する（中）」等、これらは知恵を出し合うことが問題を解決する上で重要なことを伝えています。この格言に対峙する格言としては「船頭多くして船山に登る」、「Too many cooks spoil the broth.」であるということが多くの教科書に記載されていますが、私はこの記述に納得していません。「三人寄れば文殊の知恵」の三人は上もなく、下もない同等の三人を指すものであり、指導的立場の人がいる場合はこの格言を使わないのが慣習です。一方、「船頭多くして船山に登る」は指導的立場の人間が複数いる場合の問題を指摘した格言であり、両者を同じ土俵で議論するのは無理があるのではないのでしょうか。このように考えると、「三人寄れば文殊の知恵」は反意の格言がない真理のように思えてきます。

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研究機関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6者の研究機関のコミュニティーが知恵を出し合い、新概念「インヴァースイノベーション」に基づく共同研究で新しい社会を支える材料の提案と実用化を図ると共に、コミュニティーを基盤に国際交流・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。このプロジェクトには6者が知恵を出し合うことによって文殊菩薩様の御知恵に迫るといった奢りは毛頭ありません。肩を組みあう六者がより良い共同研究のシステムを生み出すことがこのプロジェクトの本懐なのです。



## 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。

大阪大学接合科学研究所、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、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構および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情報発信がかなうものと考えます。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ります。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、6大学の研究所が連携して、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ことを目的としています。各研究所の機能、強みを融合し、共同研究や国際連携を通して、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、新たな学術研究体系の構築、未来を豊かにする革新材料を創出できる若手研究者・技術者の育成を行っています。東京医科歯科大学生体材料工学研究所は、本事業の課題のうち、バイオ・医療機器材料分野を担当し、これまで培ってきた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。

本事業はこれまで新型コロナウイルス感染拡大防止により多くの制限のもと活動してきました。令和5年度は、感染拡大防止をしつつ事業を推進する方向へと変わり、多くの共同研究者を含む研究者コミュニティ間で直接的な交流を図ることができ、本報告書に記載されているように、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の経験によって、人々の生活や医療における新たなあり方が求められるようになりました。本事業では、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

昨今地球温暖化対策としてカーボンニュートラルへの取り組みが盛んに行われていますが、本学も総合大学の強みを活かして、理工系のみならず人社系も上げての全学的な研究教育体制確立への取り組みが精力的に行われています。その中で地球的に取り組むべき課題は、クリーンな地球環境に向けたエネルギー問題、人口増に対する食糧問題、より豊かな生活を目指した健康問題、そして低消費電力な高度情報通信など多面的です。当ナノ・ライフ創新研究機構は、文字通りナノテクノロジーとライフサイエンスを基礎として、「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」のキーワードの元、現在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名の研究者が公的資金や企業との連携により活発に活動しており、早稲田大学の研究活動を支える大きな柱の一つとなっています。

本学における本格的なナノテクノロジーに関する組織的活動は、2001年に開始されたCOEプログラム「分子ナノ工学」に遡り、並行して学際的大学院専攻であるナノ理工学専攻の設置、そして現機構の源流となるナノ理工学研究機構が設置されました。その後、2015年に先端科学・健康医療融合研究機構（ASMeW）と合体して現在のナノ・ライフ創新研究機構に至っています。その活動は、文部科学省ナノプラットフォーム事業からマテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）事業に引き継がれたクリーンルーム施設であるナノテクノロジーリサーチセンター（NTRC）を中心として学内外に広く展開されています。さらに2004年

にナノテクノロジーフォーラム（NFM）を設立して産業界と大学、学生の交流を推進し、研究シーズの社会展開や人材育成を行っております。

本機構の最近のトピックスは耐エネルギーデバイスの切り札として期待されるダイヤモンドを用いたパワーデバイスに関するベンチャー企業の設立です。また、カーボンフリーを目指した高効率蓄電池の開発、土壌や農水産関係のムーンショット型プロジェクトへの参画、代替タンパク食開発への取り組みなどを通して、多くの成果を創出しています。

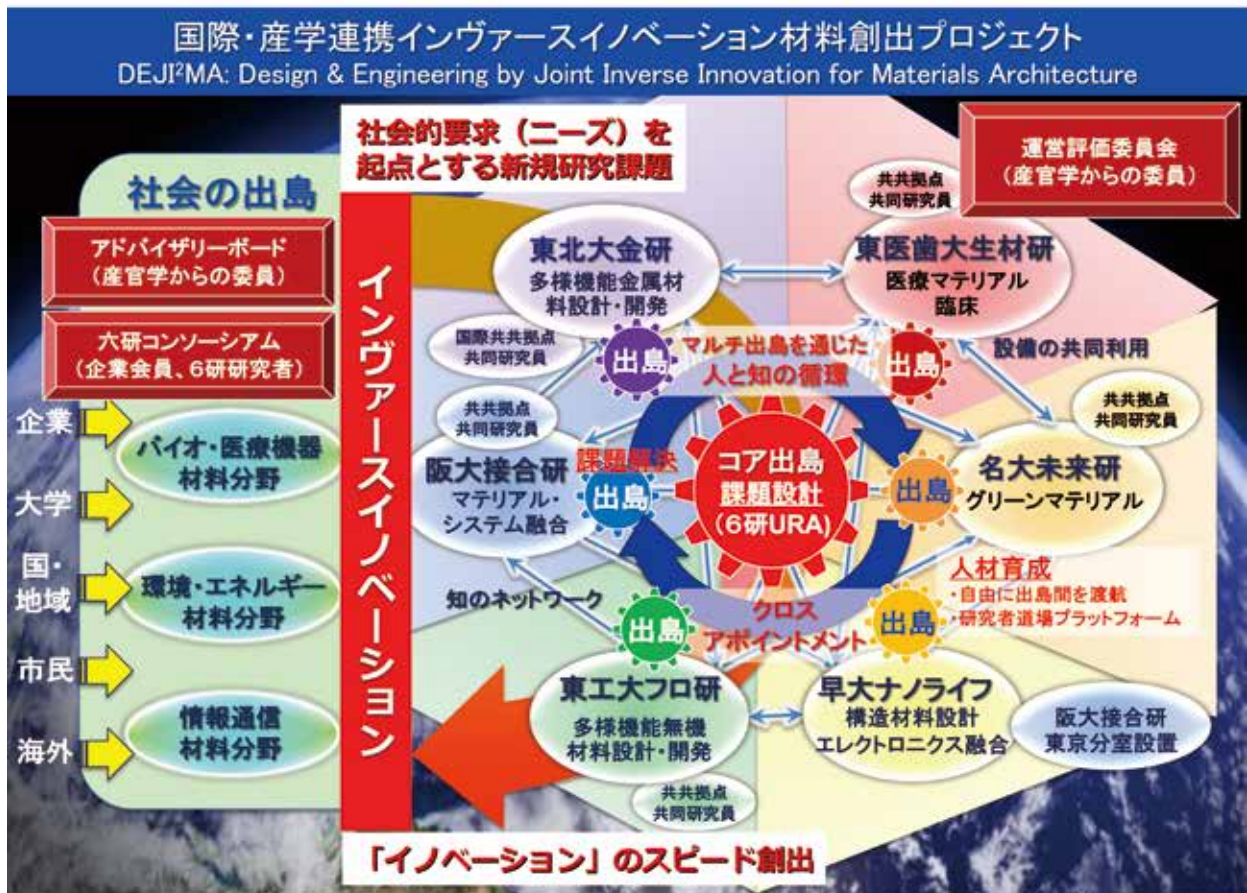
6大学付置研究所間連携からなる国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト（六研連携出島プロジェクト）は、これらの点からも当機構にとっても大変刺激的なこと考えています。昨年は幹事校として3月の公開討論会、10月の国際シンポジウムを開催させて頂きましたが、それぞれ実りある意見交換が行われ、参画校の皆様にはご協力頂き誠に有り難うございました。今年は幹事校として名古屋大学にお世話頂きますが、各大学機関のそれぞれの特徴を活かした更なる研究連携が展開されることを心から期待しております。

# 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・エネルギー材料分野では、様々な材料の合成プロセス、組織制御、物性研究、応用、シミュレーションなどを行い、資源・エネルギー・環境問題の解決に寄与する新しい材料・デバイスの開発を目指した研究を進めています。既存の材料・資源・エネルギーの効率的利用といった課題にとどまらず、将来のエネルギーシステムや省エネデバイスに役立つ新規材料に関する研究を推進し、長期的な視点に立って省エネ・創エネのための材料創製研究を行います。本年度は32件の研究課題を実施しました。特筆すべき研究成果の一つに「分子レベルの薄さのパラジウムナノシートの開発」があります(名大)。従来合成が困難であったパラジウムナノシートを、75℃の低温下、汎用的なガラス瓶のワンポットで簡便に合成する新しいプロセス(ワンポット法)を開発し、世界トップクラスの性能を持つ水素発生触媒の開発に成功しました。本成果は、ナノシートを利用した高性能触媒の開発や、使用量を大幅に削減した新しい触媒設計への重要な手がかりを与えるものと期待されます。また、研究所間共同研究の成果の一つとして、阪大-名大の「多成分系水酸化物ナノシート合成」があります。この材料はハイエントロピー効果による優れた触媒活性を示し、水浄化材料への応用が期待されます。

## 環境・エネルギー材料分野

### Environmental and Energy Materials

#### プラズマ触媒作用によるメタネーション技術の創生 ..... [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	服部将朋

#### 高張力鋼板とマグネシウムの抵抗スポット脱成分接合技術に関する研究 ..... [P-3]

大阪大学接合科学研究所	○麻寧緒、池田倫正、Weihaio Li、Paponpat Chaimano
東北大学金属材料研究所	加藤秀実、倉林康太

#### 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-5]

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

#### 摩擦攪拌接合による高性能なインバー合金接合部の実現 ..... [P-7]

大阪大学接合科学研究所	○山下享介、虎本陸希、潮田浩作、藤井英俊
東北大学金属材料研究所	小山元道
日本原子力研究開発機構	ゴンウー、川崎卓郎、ハルヨステファヌス

#### Development of low-dimensional and multi-elemental nanomaterials and exploration of interfacial functions ..... [P-9] (ナノ材料の低次元・多元素化と界面機能探索)

大阪大学接合科学研究所	○李飛、阿部浩也
名古屋大学未来材料・システム研究所	長田実

#### 金属相変化材料を用いた蓄熱システムの実用化に向けた耐熔融金属腐食性合金の開発 ..... [P-11]

東北大学金属材料研究所	○山中謙太
東北大学未来科学技術共同研究センター	千葉晶彦

#### 高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究 (Cu-Ni-Al合金の開発) ..... [P-13]

東北大学金属材料研究所 (※現・島根大学材料エネルギー学部)	○千星聡*
大阪大学接合科学研究所	伊藤和博

- 固相デアロイングを利用したFe-Mg継手の強度に及ぼすFe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub>中間層厚さおよびNi濃度xの影響** ..... [P-15]  
 東北大学工学研究科 ○倉林康太  
 東北大学金属材料研究所 和田武、加藤秀実
- 金属溶湯脱成分法を応用した非混和性純Ti/純Mgの機械的接合** ..... [P-17]  
 東北大学大学院工学研究科 ○大橋勇介、倉林康太  
 東北大学金属材料研究所 和田武、加藤秀実
- 4元系ホイスラー合金におけるハーフメタル型磁性体の探索研究** ..... [P-19]  
 東北大学金属材料研究所 ○梅津理恵、田中貴大、木村雄太
- 水素化バリウムによって促進された鉄触媒を用いた低温アンモニア合成** ..... [P-21]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○原亨和
- 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-23]  
 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
- 新規液相法による100℃以下でのCu<sub>2</sub>O膜の作製** ..... [P-25]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○新田亮介、真島豊
- ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発** ..... [P-27]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○片瀬貴義、野元聖矢、ホシンイ、井手啓介、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
- ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成** ..... [P-29]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 高橋智陽、気谷卓、川路均
- 硫化スピネルCu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の金属絶縁体転移にともなう特異な熱伝導率変化** ..... [P-31]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○気谷卓、橋本賢太、川路均
- Visualization of fast oxygen deintercalation reaction of oxygens storage material Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>** ..... [P-33]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○山本隆文、東正樹
- 計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索** ..... [P-35]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○大場史康、石井孝憲、長藤瑛哉、高橋亮
- 機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発** ..... [P-37]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○高橋亮、大場史康
- リン酸ピスマスナノ粒子触媒によるメタンの直接酸化反応** ..... [P-39]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○鎌田慶吾、松田蒼依、小原和彦、原亨和  
 東京工業大学環境・社会理工学院 石川敦之
- ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成と酸・塩基触媒反応への利用** ..... [P-41]  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 ○相原健司、青木航流、鎌田慶吾
- リチウムイオン電池正極材の傾斜組成エピタキシャル薄膜の作製と評価** ..... [P-43]  
 東京工業大学ZC研 武井奏介  
 東京工業大学フロンティア材料研究所、ZC研 ○安井伸太郎  
 東北大学大学院工学研究科 戸部匠人、神永健一
- 原子膜技術による環境・エネルギー材料の開発** ..... [P-45]  
 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

## Outline

- 深紫外線LEDと流体制御を組み合わせた気中ウイルスの不活化技術の開発** ..... [P-47]  
 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
- 生体親和性を有するハード柔軟フェノール樹脂多孔体の開発** ..... [P-49]  
 名古屋大学未来材料・システム研究所      日江井千佳、中西和樹、○長谷川丈二  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所      江田悠月、臼杵社一朗、川下将一
- 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-51]  
 名古屋大学未来材料・システム研究所      竹野智喜、坂本諒太郎、中西和樹、○長谷川丈二  
 東京工業大学フロンティア材料研究所      山本隆文
- Annealing temperature dependence of magnetic properties in FeCo ordered alloy thin films fabricated using the nitrogen surfactant effect** ..... [P-53]  
 名古屋大学未来材料・システム研究所      ○宮町俊生
- ナノ粒子集積による環境触媒とセンシング機能材の開発** ..... [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
- 複合アニオン未踏化合物の開発** ..... [P-57]  
 名古屋大学未来材料・システム研究所      ○小林亮、山本瑛祐、長田実
- 固体界面活性剤を用いた無機原子膜の精密合成** ..... [P-59]  
 名古屋大学未来材料・システム研究所      ○山本瑛祐、小林亮、長田実
- スピン熱磁気現象による高効率熱電変換素子の創成** ..... [P-61]  
 名古屋大学未来材料・システム研究所      ○水口将輝
- Development of Large-Scale Integrated Si-CMOS Micro Thermoelectric Generators for Energy Harvesting and Sensing** ..... [P-63]  
 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構      ○Md Mehdee Hasan Mahfuz、新井崇平、空閑敬大、松木武雄、渡邊孝信

## 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2024年1月16日に第8回バイオ・医療機器材料分野研究会「チタン製インプラントに対する抗菌ヨードコーティングの開発」を開催する予定である。

本年度の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「がん治療用セラミックスの創製」に関する研究がある。ヘマタイトとナトリウムアミドを密閉容器内で混合し、これを230~260℃で9~96時間熱処理すると、窒化鉄 (e-Fe<sub>2.3</sub>N) が得られた。e-Fe<sub>2.3</sub>Nの構造、磁気特性、および交流磁場下での発熱特性は、熱処理条件によって変化し、特に250℃、12時間の熱処理によって得られたe-Fe<sub>2.3</sub>Nは、飽和磁化29.4 emu/g、保磁力25.0Oeの磁性を示し、100kHz、1250eの交流磁場下で優れた発熱特性を示した (図1)。一方、同e-Fe<sub>2.3</sub>Nは、MRI造影剤原薬等の素材として用いられているマグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) よりも高い細胞毒性を示した。今後、e-Fe<sub>2.3</sub>Nの細胞毒性を低減させる必要があるが、優れた発熱特性を有するe-Fe<sub>2.3</sub>Nは、がんの磁気温熱療法の温熱種として有用であると期待される。

また、医科歯科大・東北大の「超高靱性なセラミックス骨修復材料の創製」や医科歯科大・阪大・東北大の「ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御」といった連携研究が展開されている。

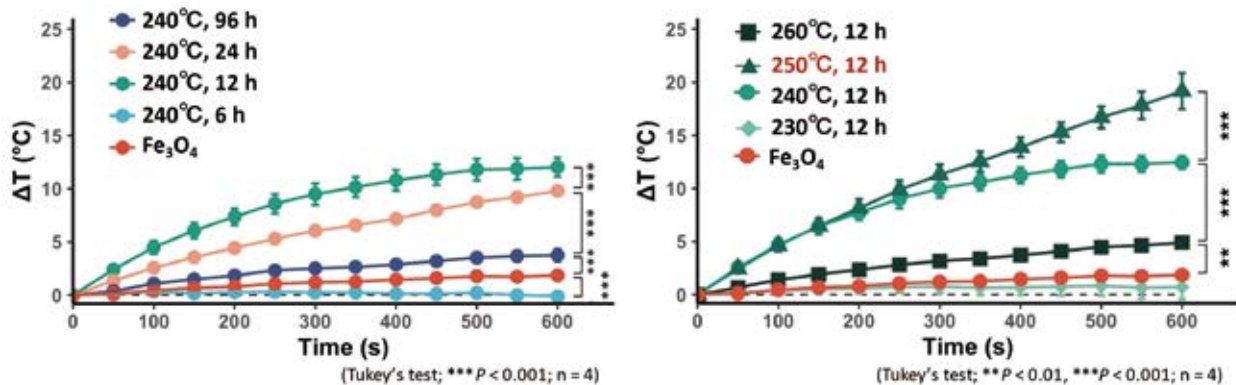


図1 種々の条件で作製したサンプルを分散させ、100kHz、1250eの交流磁場下に10分間置かれた寒天ファントムの温度上昇

## バイオ・医療機器材料分野

### Biomedical and Healthcare Materials

#### ウイルス不活化メカニズム解明およびウイルス不活化機能性向上のための表面構造形成 ..... [P-65]

大阪大学接合科学研究所	○竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕
大阪大学工学部	吉田環
東京工業大学フロンティア材料研究所	松下伸広
東北大学大学院歯学研究所	陳鵬

#### 鉄含有チタン二相合金の強度解析手法の確立と強化因子の特定 ..... [P-67]

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

## Outline

### 水との相界面を反応場とする粒子合成と機能探索 ..... [P-69]

大阪大学接合科学研究所 ○小澤隆弘、上村昌史、八木唯奈、伊福大翔、目代貴之、阿部浩也  
名古屋大学未来材料・システム研究所 長田実

### 軽元素添加TiO<sub>2</sub>膜の作製と可視光照射下における光触媒活性評価 ..... [P-71]

東北大学大学院工学研究科 上田恭介、○シムソンヨン、古泉隆佑、成島尚之  
東北大学金属材料研究所・大阪大学接合科学研究所 目代貴之  
東北大学加齢医学研究所 小笠原康悦

### マイクロパターン基板上の培養神経回路を用いた神経炎症のin vitroモデリング ..... [P-73]

東北大学電気通信研究所 ○酒井原一守、山本英明、平野愛弓  
早稲田大学理工学術院 谷井孝至

### 陽極酸化技術を利用した微細気泡の生成と活性酸素評価 ..... [P-75]

大阪大学接合科学研究所・東北大学金属材料研究所 ○目代貴之  
東北大学歯学研究科 金高弘恭、川田巳致、陳鵬、庭野道夫  
東北大学電気通信研究所 平野愛弓

### 熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成 —フェライトナノ粒子とメソポーラスシリカの合成— ..... [P-77]

東京工業大学物質理工学院材料系 ○松下伸広\*、佐野藍子、久保田雄太\*、中川泰宏\*、生駒俊之\*  
(※フロンティア材料研究所兼務)

### 生体用Au-Cu-Al形状記憶合金の機械的性質に及ぼす相構成の影響 ..... [P-79]

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 ○海瀬見  
東京医科歯科大学生体材料工学研究所  
東京工業大学フロンティア材料研究所 Kang Wei Goo、野平直希、邱琬婷、田原正樹、Tso Fu Mark Chang、曾根正人、稲邑朋也、  
(兼 未来産業技術研究所) 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 川下将一

### Formation of octacalcium phosphate with incorporated 3,3'-dithiodipropionate ions ..... [P-81]

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○横井太史、島袋将弥、川下将一

### 新規リン酸カルシウム含有無機化合物の骨形成能評価 ..... [P-83]

東京医科歯科大学整形外科 ○江川聡、橋本泉智、吉井俊貴

### 区画型スキャンストラテジー法を用いた積層造形法による歯科補綴装置製作 ..... [P-85]

東京医科歯科大学 ○高市敦士、加嶋祐佳、小林義男

### Local injection of Hydroxyapatite electret for hind limb ischemia ..... [P-87]

東京医科歯科大学循環制御内科学 ○山口純司、井原健介、笹野哲郎  
東京医科歯科大学生体補綴歯科学 野崎浩佑  
愛知学院大学歯学部解剖学 永井亜希子

### アモルファスMg-Caコーティングによる骨形成促進効果の検証 ..... [P-89]

東京医科歯科大学大学院 ○三宅理沙、島袋将弥、寺内正彦、川下将一、丸川恵理子  
㈱丸工ム製作所 成田健吾、山中茂

### Increased Mechanical Stability and Permeability by Filling the Interconnected Pores of Porous Microneedles ..... [P-91]

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○Barthelmes Kevin、池原清、松元亮  
チュラーロンコーン大学工学部 Kittipat Sathitaphiwan、Nuttawut Janwimaluang

- 磁気温熱療法用窒化鉄微粒子の開発** ..... [P-93]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 白杵壮一郎、横井太史、鳥袋将弥、○川下将一  
 東北大学工学研究科電子工学専攻 小川智之
- 表面微細構造制御によるチタン表面への抗菌性付与** ..... [P-95]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○湯川大洋、鳥袋将弥、川下将一
- 硬-軟組織境界組織への応用を目指した石灰化dECMの開発** ..... [P-97]  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○鈴木美加、橋本良秀、木村剛、岸田晶夫  
 岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 岡田正弘、松本卓也  
 東京女子医科大学先端生命医科学研究所 高橋宏信、清水達也  
 東北大学大学院歯学研究科 山田将博、江草宏  
 芝浦工業大学システム理工学部 中村奈緒子
- Lithium-modified TiO<sub>2</sub> surface by anodization for enhanced protein adsorption and cell adhesion** ..... [P-99]  
 東京医科歯科大学 ○吳華澤、上野剛史、野崎浩佑、徐汇川、若林則幸  
 東北大学 陳鵬
- Influence of three kinds of ionic antibacterial agents on the antibacterial effect of titania** ..... [P-101]  
 東京医科歯科大学 ○Jiang Mengtian、野崎浩佑、上野剛史、若林則幸  
 東北大学 大原智、目代貴之
- 3Dプリンタを用いた形状記憶ポリマー向けウォーターバス付き三点曲げ試験試験治具の作製と評価** ..... [P-103]  
 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科 ○和田敬広、野口隼輔、松下翔吾、宇尾基弘
- ダイヤモンドナノピラー構造中の単一NVセンター電子スピンを用いた量子ヘテロダイナ法による交流磁場計測** ..... [P-105]  
 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○Akirabha Chanuntranont、齋藤大樹、太田智基、川原田洋、谷井孝至  
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 寺地徳之  
 国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 小野田忍  
 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
- ゲート接地法を用いた複数のFETによるマルチセンシング** ..... [P-107]  
 早稲田大学ナノ理工研究機構 ○野本玲於奈、佐藤弘隆、Yu Hao Chang

# Outline

## 情報通信材料分野 (幹事大学: 東京工業大学)

### 〈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、「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」、「Mn-Bi電析膜の作製と磁気特性」、「新規ハーフメタル型フェリ磁性体の探索研究」、「ナノ構造誘起規則化法による強磁性体ナノワイヤを用いたスピンドバイスの創製」、「計算科学・データ科学を活用した新無機半導体の設計と開発」、「アモルファス酸化物半導体の新規応用の開拓」、「半導体産業が抱える致命的課題の解決に向けた革新的半導体デバイスの創成」、「新規機能性窒化物電子材料の探索」、「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」、「低消費電力・高温動作量子ドットレーザの開発」、「ダイヤモンド高周波パワーデバイスの実装技術」、「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」、「金属ガラスの温間インプリント加工に関する数値解析と実験検証」などに取り組んでいる。

## 情報通信材料分野

### Information and Communication materials

<b>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</b> .....	[P-109]
大阪大学接合科学研究所	○節原裕一、竹中弘祐、都甲将、上田拓海
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
<b>面内分極を用いた2次元強誘電半導体メモリ</b> .....	[P-111]
東京工業大学フロンティア材料研究所	○真島 豊
<b>超低電圧で駆動する青色有機EL</b> .....	[P-113]
大阪大学接合科学研究所・	○伊澤誠一郎
東京工業大学フロンティア材料研究所	
<b>スパッタリング法によるアモルファス酸化ガリウム薄膜の作製とダイオード特性の評価</b> .....	[P-115]
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
大阪大学接合科学研究所	竹中弘祐、節原裕一
<b>非晶質Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の光電子物性</b> .....	[P-117]
東京工業大学フロンティア材料研究所	○平松秀典、フゾンシュ、半沢幸太、片瀬貴義
愛媛大学大学院理工学研究科	光井和輝、斎藤全
<b>反応性スパッタ法を用いた重金属窒化物の薄膜成長</b> .....	[P-119]
東京工業大学フロンティア材料研究所	○半沢幸太、平松秀典
<b>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</b> .....	[P-121]
東京工業大学フロンティア材料研究所	○笹川崇男、山森亘、岡崎尚太
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・ライフ創新研究機構	川原田洋

- Si-MBD法を用いたC-Si-Oチャネルによるノーマリーオフ動作縦型ダイヤモンドMOSFETの開発** ..... [P-123]  
早稲田大学理工学術院 ○太田康介、成田憲人、山本稜将  
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 平岩篤、川原田洋
- ナノピラー構造作製によるダイヤモンド中SiVセンターの光子検出率増大** ..... [P-125]  
早稲田大学理工学術院 ○Lindsay Coe、石井智己、大本将也、谷井孝至\*  
(※ナノ・ライフ創新研究機構)
- P+基板をソース電極とした縦型マルチフィンガー構造を持つ高周波ダイヤモンドMOSFETsの作製** ..... [P-127]  
早稲田大学 ○高橋輝、太田康介  
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 平岩篤、川原田洋
- チャンバーフレーム法で合成したダイヤモンドへのNVセンターの作製** ..... [P-129]  
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○上田真由、浅野雄大、阿部和美、川原田洋
- 1550nm帯量子ドットDFBレーザの狭スペクトル線幅特性** ..... [P-131]  
早稲田大学 ○矢吹諒太、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



# Outline

## 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

マルチスケール材料融合によるはんだ材料の高機能化 .....	[P-133]
大阪大学接合科学研究所	○巽裕章、新田隼也、西川宏
健全な継手が得られる陽極接合条件の解明 .....	[P-135]
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-137]
大阪大学接合科学研究所	○田代真一、田中学
Ceramic Stereolithography of Yttria Stabilized Zirconia for dental applications .....	[P-139]
大阪大学接合科学研究所	○スピレット・フィオナ、桐原聡秀
産業技術総合研究所四国センター	吉原久美子
グラフェン/SiC界面における鉄インターカレーションとその界面構造 .....	[P-141]
名古屋大学大学院工学研究科	○榊原涼太郎
早稲田大学基幹理工学部	乗松航
超伝導ボロンドープダイヤモンドを用いた超伝導トランジスタの実現 .....	[P-143]
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	○若林千幸、橋本裕太郎、竹内雅治、川原田洋
物質材料研究機構	大井修一、立木実、高野義彦

## 国際会議 (DEJI<sup>2</sup>MA-3) 開催報告

### Report of the DEJI<sup>2</sup>MA-3

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プロジェクト) の第3回国際会議 (The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA-3)) が、2023年10月20日 (金) に早稲田大学国際会議場 (井深大記念ホール) において開催されました。

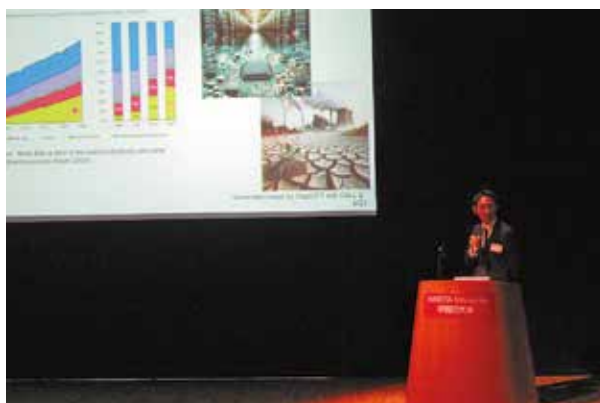
まず、本国際会議のチェアマンである早稲田大学の川原田洋先生より開会挨拶と本プロジェクトの概要が紹介されました。その後、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構の宇高勝之機構長より挨拶があり、本プロジェクト成功への期待が寄せられました。次に、国内外の研究者から12件の招待講演が行われました。講演者はMohd Syamsul 先生 (マレーシアサイنز大学)、Woosuck Shin先生 (産業技術総合研究所)、巽裕章先生 (大阪大学)、井出啓介先生 (東京工業大学)、稲葉優文先生 (九州大学)、阿部浩也先生 (大阪大学)、Renzhi Ma先生 (物質・材料研究機構)、山本瑛祐先生 (名古屋大学)、Qingshuo Wei先生 (産業技術総合研究所)、上田恭介先生 (東北大学)、松元亮先生 (東京医科歯科大学)、梅津理恵先生 (東北大学) で、最先端の研究成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、72件の発表がありました。活発な議論はその後の懇親会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112名で、国際会議DEJI<sup>2</sup>MA-3は成功裏に終了しました。



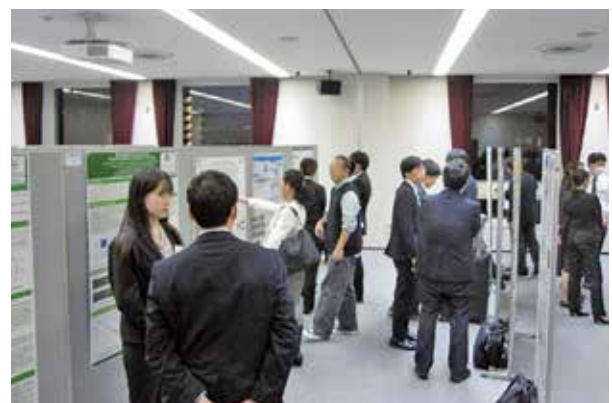
川原田先生の開会挨拶



Dr. Shamsul (Universiti Sains Malaysia) の招待講演



巽先生の招待講演



ポスターセッション

分野：環境・エネルギー材料分野

## プラズマ触媒作用によるメタネーション技術の創生

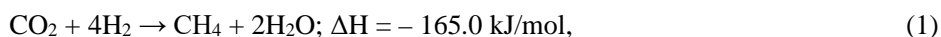
大阪大学接合科学研究所 ○節原裕一、竹中弘祐、都甲 将  
名古屋大学未来材料・システム研究所 服部将朋

### Development of Methanation with Plasma Catalysis Technology

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

#### 1. 研究目的

近年、地球温暖化や、世界情勢の緊迫化によりエネルギー問題が顕在化してきており、カーボンニュートラルを目指した炭素循環社会を創生するための方法が模索されている。これらの課題を解決するために、大気中から回収した二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を水素 (H<sub>2</sub>) と反応させ、天然ガスの主成分であるメタン (CH<sub>4</sub>) を合成するメタネーションの技術開発が進められている。反応式は以下で表される。



本反応では、触媒を用いることで反応の活性化エネルギーを低減し、熱によって反応を促進する熱触媒作用による研究が一般的であるが、過熱による触媒の安定性に課題がある。そこで、プラズマと触媒を併用するプラズマ触媒作用によってメタネーションの低温化を実現することに着目した。本手法における大きな課題は、1. 選択性が低いこと、2. 反応機構が未解明であること、にある。本年度は、プラズマのみでのメタネーション反応促進における基礎的な研究およびモレキュラーシーブ (MS) を用いて一部の生成物質を気相中から除去した場合の平衡状態の変化についての調査を行った。

#### 2. 研究成果

Fig. 1 に本研究で用いたプラズマ支援メタネーション装置の概略図を示す。外径 50 mm, 内径 42 mm のアルミナチューブ内でプラズマを生成した。高周波誘導結合アンテナとして 3 巻きのコイルを用いた。放電管の下流領域にプラズマが広がらないよう Cu のメッシュを設置した。ここで、Cu メッシュは放電体積に比べて十分に表面積が小さいためほとんどメタネーションには影響しないことが確認されている。実験のパラメータとして、放電電力を 400 W、圧力は 10 mTorr に保った。ガス流量は CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> をそれぞれ 1 sccm、6 sccm で一定とした。

また、MS による気相中粒子吸着の影響を検討するため、MS 使用無し (w/o MS)、MS をプラズマ内に設置 (w/ MS on mesh)、MS をプラズマ外に設置 (w/ MS below mesh) の 3 パターンについて調査した。

ガス組成の分析には四重極質量分析装置 (QMS) を用いた。メタネーション効率の評価指標として、しばしば CH<sub>4</sub> 収率が用いられる。CH<sub>4</sub> 収率は以下の式で導出される。

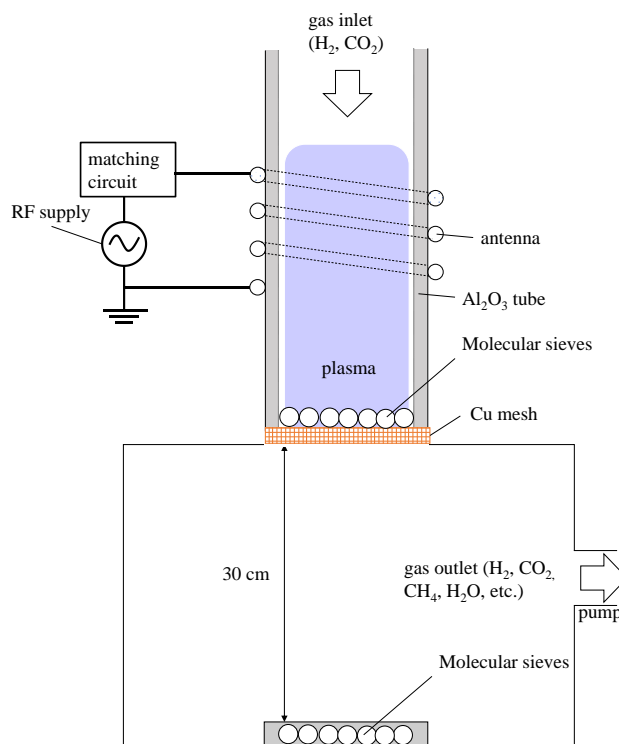


Fig. 1 プラズマ支援メタネーション装置の概略図

$$\text{CH}_4 \text{ yield} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{ON}} - [\text{CH}_4]_{\text{OFF}}}{[\text{CO}_2]_{\text{OFF}}}, \quad (2)$$

ここで、[molecule]は分子の分圧を示し、添え字 ON、OFF はプラズマの ON、OFF を示す。これは、変換前の  $\text{CO}_2$  が  $\text{CH}_4$  に変化した割合を示している。

Fig. 2 に w/o MS、w/ MS on mesh、w/ MS below mesh の 3 パターンにおけるプラズマ放電開始後の  $\text{CH}_4$  収率の時間変化を示す。w/ MS below mesh では時間とともに  $\text{CH}_4$  収率が増加していき、 $t = 300$  s 時点で w/o MS と比べて 3 倍以上の  $\text{CH}_4$  収率が得られた。一方、w/ MS on mesh では  $t = 50 \sim 200$  s の範囲では w/o MS よりも 1.5 倍ほど高い  $\text{CH}_4$  収率が得られているものの、その後急激に減少し、ほとんど  $\text{CH}_4$  が生成されなくなったことが分かる。以上の結果は、MS による粒子吸着がメタネーション反応に有効に働く一方で、その吸着限界から、MS に寿命が存在することを示唆している。プラズマ内の MS の寿命が短くなったことは、MS が分子だけでなく、プラズマ内で生成された様々な短寿命の反応活性種も同時に吸着していることを示唆している。また、MS の使用によって  $\text{CH}_4$  収率が増加した理由として、逆反応を引き起こす酸化源( $\text{H}_2\text{O}$  分子や  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  ラジカル等)が MS にトラップされたことが考えられる。プラズマ中では様々な反応性粒子が生成され、それによって化学反応が進行するが、同時にその反応性の高さから望まない反応も起こりやすく、選択性が低い主な原因となっていた。本結果は、MS の適切な使用が化学反応の平衡状態を制御しうる可能性を示した。

プラズマ触媒作用におけるメタネーションにおいては、酸化反応を抑制することが重要であることが明らかになった。今後は触媒とも組み合わせ、さらにメタネーション効率の改善を目指すと同時にその反応機構についての解明を推進していく予定である。

### 3. 発表論文等

#### 原著論文

- Susumu Toko, Taiki Hasegawa, Takamasa Okumura, Kunihiro Kamataki, Kosuke Takenaka, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Yuichi Setsuhara, **Optical emission spectroscopy study in  $\text{CO}_2$  methanation with plasma**, Japanese Journal of Applied Physics **62** (2023) SI1008/1-5.
- Susumu Toko, Taiki Hasegawa, Takamasa Okumura, Kunihiro Kamataki, Kosuke Takenaka, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Yuichi Setsuhara, **Contribution of active species generated in plasma to  $\text{CO}_2$  methanation**, Japanese Journal of Applied Physics **62** (2023) SL1023.

#### 国際会議等発表

- Susumu Toko, Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara, and Masatomo Hattori, **Synergistic Effects of Molecular Sieves and Plasma for  $\text{CO}_2$  Methanation**, The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), 20 October, 2023, International Conference Center - Waseda University, Tokyo, Japan.
- S. Toko, T. Okumura, K. Kamataki, K. Takenaka, K. Koga, M. Shiratani, Y. Setsuhara, **Catalytic ability of Cu and Ni in methanation with plasma catalysis**, MRM2023/IUMRS-ICA2023, December 11 - 16, 2023, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan.

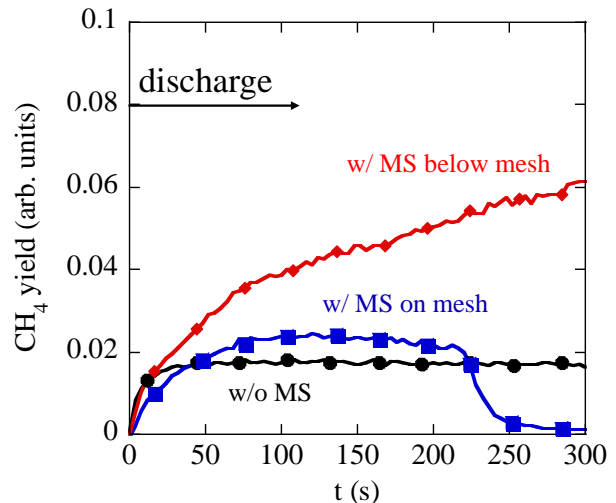


Fig. 2  $\text{CH}_4$  収率の時間依存性

分野：環境・エネルギー材料分野

## 高張力鋼板とマグネシウムの抵抗スポット脱成分接合技術に関する研究

大阪大学接合科学研究所 ○麻寧緒、池田倫正、Weihao Li、Paponpat Chaimano  
 東北大学金属材料研究所 加藤秀実、倉林康太

**Feasibility study on resistance Spot welding of steel and magnesium**  
 by ○Ninshu MA, Rinsei IKEDA, Weihao LI, Paponpat CHAIMANO,  
 Hidemi KATO, Kota KURABAYASHI

### 1. 研究目的

CO<sub>2</sub> 排出量を削減するため、自動車の車体を軽量化する技術の開発が必要不可欠である。他方、車体の衝突安全性を確保しなければならない。その二つの要求を両立するため、薄板高張力鋼板と比強度の高い軽量材料マグネシウムを利用するニーズが高まっており、関連の接合技術を開発しなければならない。一方、鋼材とマグネシウムの融点がそれぞれ約 1500°C、600°C で、3 倍ほど異なるため、両金属を同時に熔融溶接することが不可能である。そこで、ここでは、マグネシウムのみを熔融させ、薄板高張力鋼板の表面より Ni 成分を脱成分することで得られる Fe 相と Mg 相の共連続複合組織を介した機械接合を行う。具体的な接合として、高生産率と低コスト性に優れた抵抗スポット溶接を用いて基礎研究を行う。本技術を確立すれば、車体の軽量化を通して、CO<sub>2</sub> の削減と SDG s に貢献できる。

### 2. 研究成果

#### 2.1 58Fe-42Ni 合金とマグネシウム AZ31B の抵抗スポット溶接試験条件

Fig.1 には、Fe-Ni 合金とマグネシウム合金の抵抗スポット溶接試験のセットアップを示す。Fig.2 には、抵抗スポット溶接の電極形状と寸法を示す。電極先端の半径 R は 100mm である。溶接電流の時間変化を Fig.3 に示し、最大電流は 10kA で 60Hz の交流電源を用いた。Fig.4 には、抵抗スポット溶接試験片の形状と寸法を示す。Fe-Ni 合金とマグネシウム合金の板厚はそれぞれ 1.5mm と 1.0mm である。試験片の幅と長さは、それぞれ 30mm と 150mm である。溶接部の重ね領域は 30mm×30mm であった。

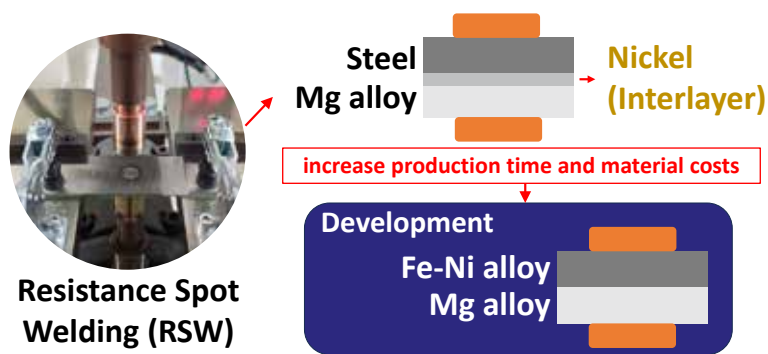


Fig.1 Experiment setup for resistance spot welding

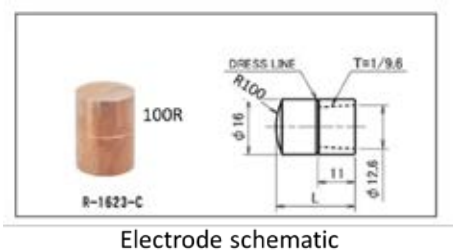


Fig.2 Electrode shape and dimensions

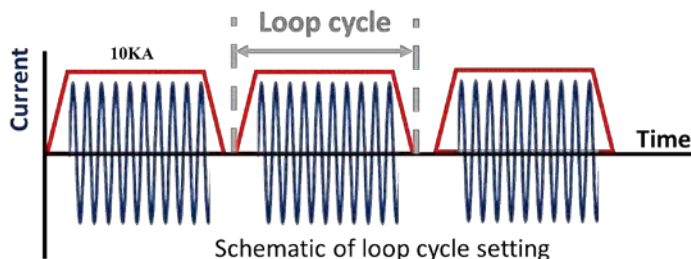
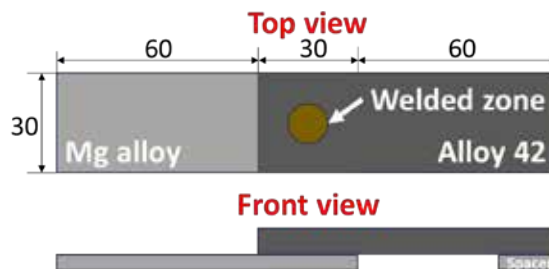


Fig.3 Welding current in resistance spot welding



Schematic of welding physical setting  
 Fig.4 Resistance spot welded specimen shape and size

### 2.2 58Fe-42Ni 合金とマグネシウム AZ31B の抵抗スポット溶接強度試験

Table 1 は、抵抗スポット溶接条件試験片の通電時間が変化させた 6 ケースに対して、引張りせん断試験による強度の変化を示す。Fig.5 は、試験で得られた荷重-変位の曲線を示す。通電時間 2 秒との Case 3 では、引張りせん断強度が最も高く、最大変位も大きい結果となる。6 ケースの中で最適な溶接条件である。長時間または短時間の通電加熱ケースでは強度の低下した現象が見られる。

Table 1 Resistance spot welding conditions for strength

	Case	Welding time (s.)	Loop Cycle (s.)	Total welding time (s.)	Maximum Load (N.)
Single cycle	1	0.5	1	0.5	1218.853
	2	1	1	1	2093.466
	3	2	1	2	<b>2979.46</b>
	4	3	1	3	2686.416
Multi cycles	5	2	5	10	1711.98
	6	2	10	20	2221.163

Parameters	Squeeze time (ms.)	Hold time (ms.)	Electrode force (N.)	Frequency (Hz)
Value	50	0.17	3920	60

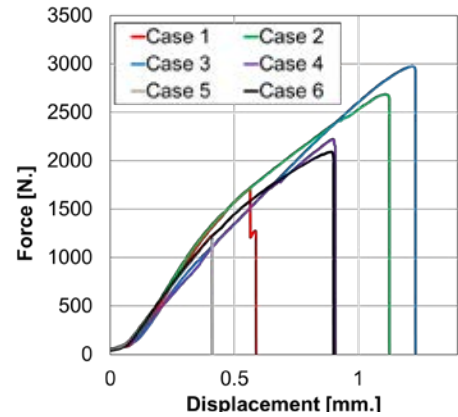


Fig.5 Force-stroke curves measured in strength tests

### 2.3 抵抗スポット溶接界面の SEM 観察結果

引張りせん断強度が最も高い試験片 (Case 3) の溶接界面を SEM で観察した結果を Fig.6 に示す。接合界面における Fe、Ni、Mg および Al の元素分布は、急に変化している。より詳細な分析で接合メカニズムの解明が必要である。

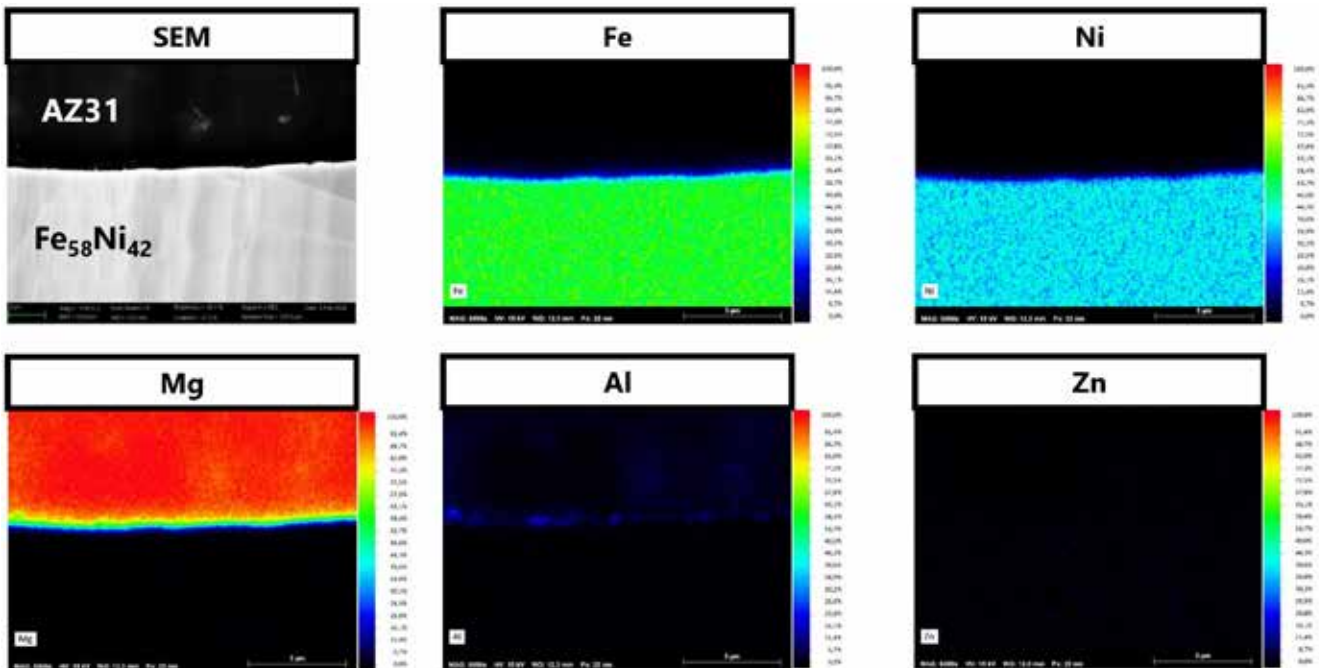


Fig.6 Chemical compositions analyzed based on SEM observation

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・レーザーを用いた溶融接合法の確立に向けて研究を進めてきた<sup>1,3</sup>。

本課題では、溶融接合法で問題となる溶融部のマルテンサイト化を抑制することを目的に、非溶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。加えて、水冷却への実適用に向けて、異材継手の水腐食特性の評価も進める。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 応力腐食特性評価試験結果

ファイバー・レーザーを用いた F82H と SUS316L との溶接接合では、溶融部のマルテンサイト化を抑制する手法として、Ni 基合金の Inconel 625 を中間層として挿入したうえで、レーザーの照射位置を SUS316L 側に移動することが有効であることが明らかとなった。そこで、長さ 100 mm、幅 50 mm、厚さ 4 mm の F82H と SUS316L との突合せ面に、厚さ 0.1 mm の Inconel 625 をはさみ、出力 4 kW、スポット径 0.2 mm のファイバー・レーザーを用いて突合せ溶接を行った。なおレーザー照射位置の SUS316L 側への移動量は、0, 0.1, 0.2 mm の三種類に変化させ、レーザー移動速度は 3 m/min とした。作製した異材継手から長さ 40 mm、幅 10 mm、厚さ 2.0 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ウールとともに挟み、Fig. 2 に示すオートクレーブ内に設置し、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 500 時間の浸漬条件で CBB (Crevice Bent Beam Stress Corrosion Cracking) 試験<sup>4</sup>を実施した。Fig. 3 に CBB 試験後の断面をレーザー顕微鏡で観察した結果を示す。シフト量 0 mm の試験と比較してシフト量 0.1, 0.2 mm の継手は SUS316L と F82H との表面の段差が大きいものの、いずれの試験片も研磨傷は認められるが表面から

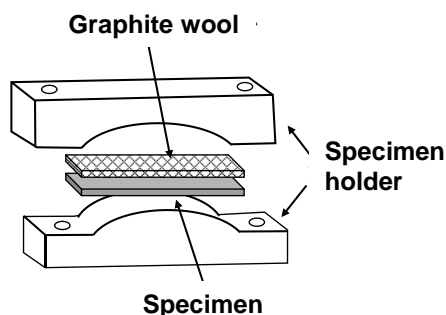


Fig. 1 Schematic illustration of fixture for CBB test.

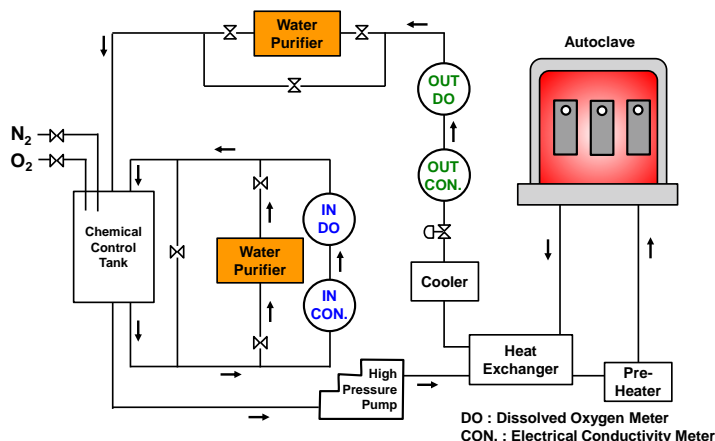


Fig. 2 Schematic illustration of corrosion facility.

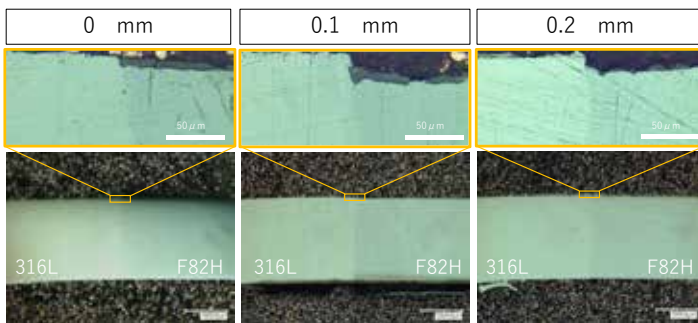


Fig. 3 Laser microscope observations of F82H/SUS316L joints after CBB test.

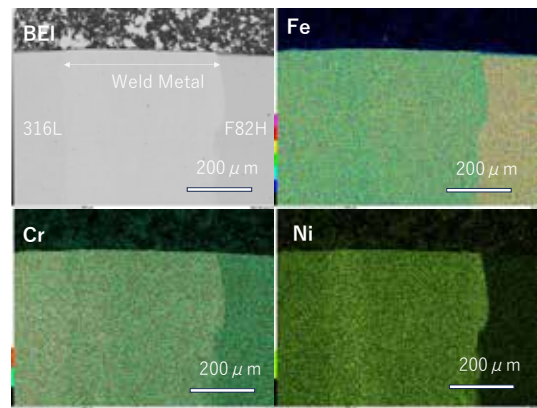


Fig. 4 EDS mappings of F82H/SUS316L joints after CBB test.



(a) Front side



(b) Back side

Fig. 5 Overviews of F82H/SUS316L dissimilar joint joined by friction stir welding. (Indentation Depth : 1.5 mm, Traveling Speed : 150 mm/min, Rotational Speed : 400 rpm).

のクラック進展は観察されなかった。接合界面近傍を反射電子像 (BEI) および EDS で分析した結果を Fig. 4 に示す。レーザー顕微鏡観察では SUS316L と F82H の界面は明瞭であるが、反射電子像では界面から SUS316L 側およそ 500  $\mu\text{m}$  程度の幅で SUS316L とコントラストが異なる観察結果となった。EDS で分析すると、この領域は Ni 含有量が大きく、中間層である Inconel 625 が溶融して形成された溶接金属部であると考えられる。

## 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、ツール移動速度、ツール回転速度を、それぞれ、1.5 ton、150 mm/min、350 rpm として接合試験を行い、異材接合継手を作製することに成功したが、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た。ツールが損耗する理由は、接合が進むにしたがって、接合線終端部の温度が上昇し、ツールの強度が劣化してしまったためと考えられる。そこで、接合線上の温度上昇を一定に保つ手法として、これまでの荷重制御から、ツールの押し込み深さ制御による継手作製を行った。F82H と SUS316L の配置、ならびにツールの挿入位置はこれまでと同じとし、ツール押し込み深さ、ツール移動速度、ツール回転速度を、それぞれ、1.5 mm、150 mm/min、400 rpm として接合試験を行った結果、入熱量は抑制されたが、接合線の途中から攪拌が不十分になってしまう結果となった。原因は、押し込み深さ制御において設定した深さが僅かに少なかったためと考えられる。次年度、最適な押し込み深さを同定し、接合時の入熱量が低入熱で均一な条件で、ツールが損耗しない接合方法を確立する予定である。

## 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).



分野：環境・エネルギー材料分野

## 摩擦攪拌接合による高性能なインバー合金接合部の実現

大阪大学接合科学研究所  
東北大学金属材料研究所  
日本原子力研究開発機構

○山下享介、虎本陸希、潮田浩作、藤井英俊  
小山元道  
ゴンウー、川崎卓郎、ハルヨステファヌス

Fabricating high performance invar-alloy joints via friction stir welding  
by ○Takayuki YAMASHITA, Riki TORAMOTO, Kohsaku USHIODA, Hidetoshi FUJII,  
Motomichi KOYAMA, Wu GONG, Takuro KAWASAKI, and Stefanus HARJO

### 1. 研究目的

インバー合金(不変鋼)は FCC 構造のオーステナイト単相から成る合金鋼である。その最大の特徴は線膨張係数がオーステナイト系ステンレス鋼の 1/10~1/100 であり、低温靱性や延性に優れる点である。しかし、溶接金属割れが生じやすいことから、その適用可能範囲は限られていた。近年ではその溶接性を改善するアプローチが開発され、LNG 配管などに適用できるようになった。持続可能な社会の実現に向けて、インバー合金のような高性能な特殊鋼の需要はさらに増大すると予想される。インバー合金をさらに活用していくためには、種々のインバー合金に対する溶接性の改善方法の提案に加えて、接合部の特性を今以上に高性能化させる革新的な接合法の実現が必要であると考えられる。

摩擦攪拌接合(Friction stir welding: FSW)は、摩擦による入熱と攪拌による塑性流動によって材料を固相状態で接合する技術である。接合部に形成される微視組織は、動的再結晶により非常に微細な結晶粒から成り、優れた機械的特性を発現する。FSW をインバー合金に適用し、優れた機械的特性を有する接合部が得られれば、FSW はインバー合金の適用可能範囲の拡大や補修溶接にも資すると予想される。しかし、インバー合金に対する FSW は報告例が非常に少なく、接合部の微視組織や機械的特性の詳細は不明である。

本研究では、インバー合金の一種であるスーパーインバー合金(Fe-32Ni-5Co (in mass%))に対して FSW を行い、接合部に形成された微視組織を電子線後方散乱回折(Electron backscattered diffraction: EBSD)法により評価するとともに、その微視組織の変形挙動と機械的特性を引張変形中その場中性子回折試験により解明することを目的とした。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 FSW 前後の微視組織の変化

Fig. 1 に EBSD 法より得た母材および FSW 材の結晶方位マップを示す。FSW 材は代表例として回転速度 300 rpm、接合速度 400 mm/min で FSW した試料(以下、FSW300-400)から得た結果である。中性子回折のピークプロファイル解析から母材および FSW 材はいずれもオーステナイト単相であった。母材の平均結晶粒径は 17.1  $\mu\text{m}$  程度であった(Fig. 1a)。600 rpm-150 mm/min の条件で得られた継手攪拌部(FSW600-150)および 300 rpm-150 mm/min の条件で得られた継手攪拌部(FSW300-150)の平均結晶粒径はそれぞれ 17.4  $\mu\text{m}$  と 6.8  $\mu\text{m}$  であった。FSW300-400 の平均結晶粒径は 2.3  $\mu\text{m}$  であり最も微細化していた(Fig. 1b)。母材では多数の双晶が見られたが、FSW 材ではほとんど見受けられなかった。Fig. 2 に母材と FSW 材における中性子回折のピークプロファイル解析から取得したマイクロひずみを入熱量の目安となる各試料の回転ピッチ(=接合速度/ツール回転速度)に対してプロットした結果を示す。なお、母材は回転ピッチをゼロとして取り扱った。回転ピッチは大きいほど低入熱な条件で FSW したことを意味している。マイクロひずみは転位線周りの弾性ひずみ場に起因する量を表し、転位密度に換算される値である。FSW 接合部では母材よりもマイクロひずみが大きいこと

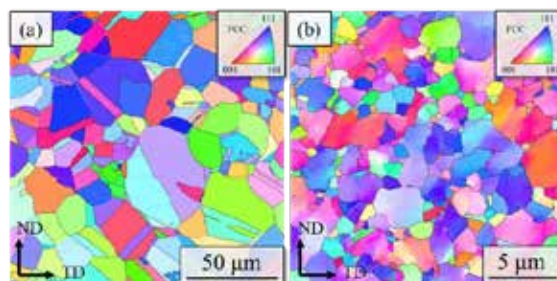


Fig. 1 EBSD inverse pole figure maps of (a) base metal and (b) stir zone of FSW300-400.

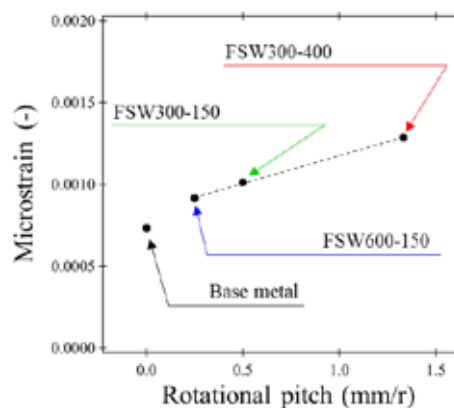


Fig. 2 The microstrains of base metal and FSWed specimens plotted against rotational pitch.

から、FSW 後では母材よりも転位密度が高く、低入熱な条件ほどその量は多いと示唆された。このような微視組織の違いは機械的特性に大きな影響を及ぼすと予想される。

## 2. 2 巨視的な引張特性

Fig. 3 に公称応力-公称ひずみ曲線を示す。母材は 400 MPa 程度の引張強度と 40% を超える全伸びを有していた。FSW600-150 は母材と同程度の引張強度を示したが、全伸びは母材よりも低下した。FSW300-150 は降伏および引張強度は母材よりも増大していた。FSW300-400 は母材や他の FSW 材と比較して著しい降伏強度と引張強度の増大を示し、引張強度は 600 MPa 程度を示した。低入熱な条件では良好な強度を示し、優れた接合部が得られた。Fig. 4 に母材および FSW 材の降伏応力(0.2%耐力)を各試料の平均結晶粒径に対してプロットしたグラフ(Hall-Petch プロット)を示す。プロットは直線近似することができ、粒径と降伏強度の間に相関があり、結晶粒の微細化が FSW 材攪拌部の強度の増大に対する主たる要因であると示唆された。加えて、Fig. 2 より FSW 材の方が母材よりも引張試験前のミクロひずみが大きいことから、FSW 材の降伏応力の増大には微細化だけでなく、転位密度の増加も寄与したと示唆される。

## 2. 3 引張変形中その場中性子回折

Fig. 5 に母材および FSW 材の  $hkl$  結晶粒群の格子ひずみを印加応力に対してプロットしたグラフを示す。母材(Fig. 5a)では、弾性域では印加応力の増大に伴い直線的に増加していたが、巨視的な塑性変形の開始点( $\sigma_{0.2}^{macro}$ )よりも低い応力で 200 がその直線から予測される値よりも大きく増大していた。これは巨視的な塑性変形の開始前に 200 が塑性変形していたことを意味する。巨視的な塑性変形の開始後では、方位によらず直線的に格子ひずみは増大していた。FSW 材(Fig. 5b および Fig. 5c)においても母材と同様に  $\sigma_{0.2}^{macro}$  よりも低い応力で 200 の塑性変形の開始が確認された。巨視的な塑性変形の開始後では、220 は他の方位と比較して印加応力に対する格子ひずみの増大が小さい。これは塑性変形の開始に伴う応力緩和に起因すると示唆され、FSW300-400の方がFSW600-150よりもその程度が大きいと予想される。塑性変形中に積層欠陥が発達している場合、同一指数面である111と222、もしくは200と400において格子ひずみのスプリットが生じることがハイエントロピー合金などで報告されている<sup>1)</sup>。しかし、本研究ではそのようなスプリットは確認されなかったことから、塑性変形中の積層欠陥の発達はほぼ生じていないと考えられる。

## 3. 参考文献

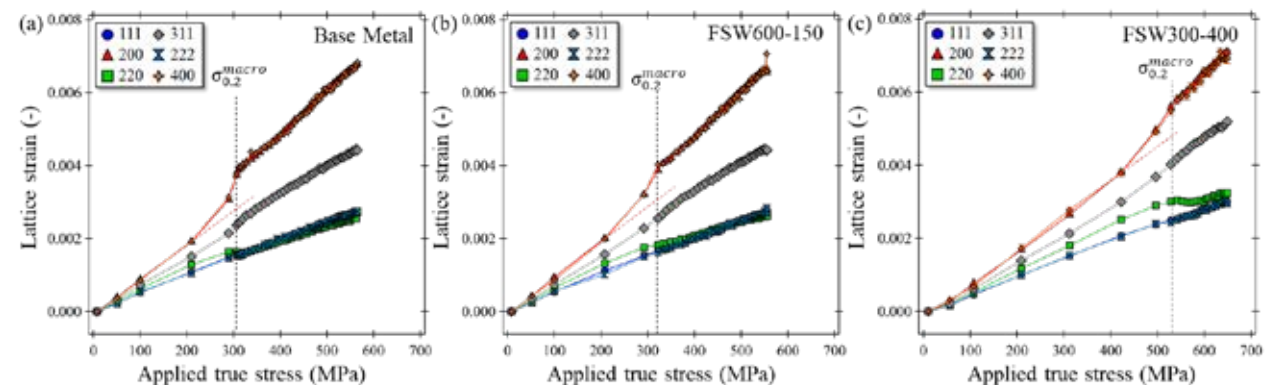


Fig. 5 Changes in the lattice strains of (a) base metal, (b) FSW600-150, and (c) FSW300-400 plotted against applied true stress.

(1) M. Naeem, H. He, H. Huang, S. Harjo, T. Kawasaki, B. Wang, S. Lan, Z. Wu, F. Wang, Y. Wu, Z. Lu, Z. Zhang, C-T. Liu, and X-L. Wang, Cooperative deformation in high-entropy alloys at ultralow temperatures, *Sci. Adv.*, 6(2020), eaax4002

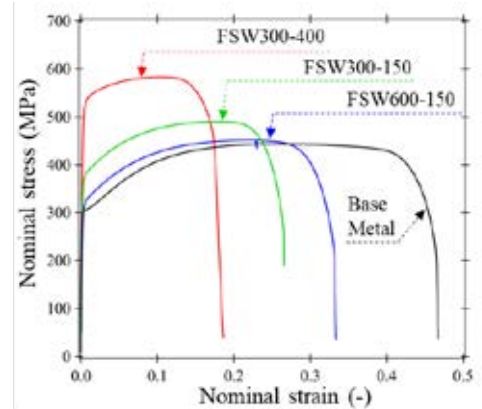


Fig. 3 Nominal stress-strain curves of base metal and FSWed specimens.

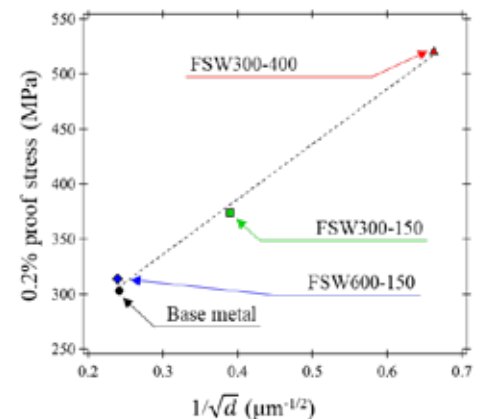


Fig. 4 Hall-Petch relationship of the base metal and FSWed specimens.

分野：環境・エネルギー材料分野

## Development of low-dimensional and multi-elemental nanomaterials and exploration of interfacial functions (ナノ材料の低次元・多元素化と界面機能探索)

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

○李 飛、阿部浩也

長田 実

by ○Fei Li, Hiroya Abe and Minoru Osada,

### 1. Research Object

High-entropy design concept, i.e., creating materials by increasing configurational entropy as a driving force, has been introduced to the two-dimensional hydroxides to explore novel materials with improved properties [1]. Several bottom-up methods such as hydrothermal, solvothermal and electrochemical processes have been reported to synthesize high-entropy hydroxides [2–4]. Solubility product constant ( $K_{sp}$ ) is one of the key factors when synthesizing materials from reactions in solutions [2]. The homogeneous precipitation of the targeted elements is important for the formation of high-entropy materials. How to obtain uniform precipitates with multiple metal species differing greatly in  $K_{sp}$  is a vital technical issue in synthesizing high-entropy hydroxides. Solvents are supposed to play vital roles in synthesizing high-entropy hydroxides via solution-based bottom-up processing. We report a comparative study on the bottom-up synthesis of multi-element hydroxides composed of Mg, Al, Fe and Zn cations to understand the role of solvents [5]. As two common solvents, water and ethylene glycol, a typical polyol, are used. The polyol-derived MgAlFeZn-OH are nanosheets with homogeneous elemental distribution, while the hydrothermal-derived MgAlFeZn-OH are mixtures of plate-like hydroxide layers and rod-like spinel oxides. The coordinating property and the high viscosity of the ethylene glycol provide possibility to mediate the hydrolysis rates and to control the particle growth. The high specific surface area of the polyol-derived multi-element hydroxide nanosheets guarantees them as excellent adsorbents for adsorbing anionic dyes in aqueous solution.

### 2. Experimental Results

Figure 1 shows the normalized XRD patterns of the polyol- and hydrothermal-derived MgAlFeZn hydroxides and MgAl LDH powders. The MgAlFeZn-polyol can be indexed as a rhombohedral lattice structure. The three main diffraction peaks of MgAlFeZn-Polyol can be assigned to (003), (012), and (110) plane, respectively. The major diffraction peaks of the MgAlFeZn-HT match well with that of MgAl-HT, however, the peak position of each reflection shifts slightly to higher angle. Diffraction

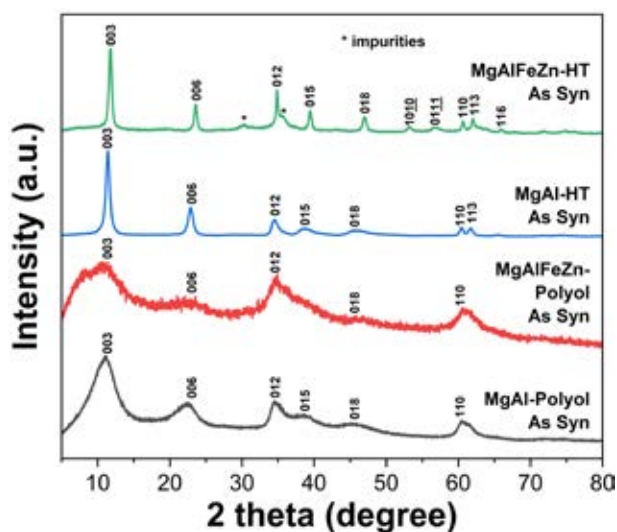


Figure 1 XRD patterns of the polyol- and hydrothermal-derived MgAlFeZn hydroxides and MgAl hydroxides.

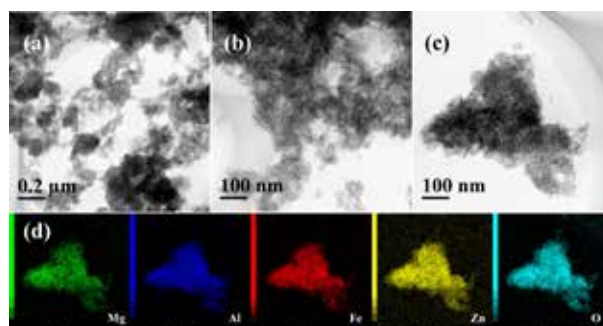


Figure 2 (a~c) TEM images and (d) EDS mapping of the MgAlFeZn-Polyol hydroxides.

peaks of impurities at around  $30^\circ$  and  $35.5^\circ$  are detected. These impurities might be spinel oxides. Figure 2 and 3 show the TEM images and elemental maps of the polyol- and hydrothermal-derived MgAlFeZn hydroxides. The MgAlFeZn-Polyol is composed of nanosheets of lateral size around 20 nm. All the four elements are homogeneously distributed in the nanosheets, as shown in Figure 2d. The composition of the MgAlFeZn-Polyol is determined to be Mg  $24.2 \pm 0.3$  at%, Al  $25.0 \pm 0.6$  at%, Fe  $19.1 \pm 0.6$  at%, and Zn  $31.7 \pm 0.3$  at%. The MgAlFeZn-HT powder has a similar composition to that of the MgAlFeZn-Polyol, i.e., Mg  $27.6 \pm 0.4$  at%, Al  $26.5 \pm 0.4$  at%, Fe  $18.1 \pm 0.6$  at%, and Zn  $27.9 \pm 0.6$  at%. However, three kinds of morphologies exist in the MgAlFeZn-HT. Nanoflakes of lateral size up to 100 nm, elongated nanorods of length up to 200 nm and particulate aggregates can be clearly observed in Fig. 3a~c. By combining the XRD result of MgAlFeZn-HT, which has two weak peaks of impurities, the nanorods in MgAlFeZn-HT can probably be considered as Fe and Zn co-doped magnesium aluminate spinel oxides. The specific surface area of the MgAlFeZn-Polyol and MgAlFeZn-HT is  $352.4$  and  $167.7$   $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively.

The surface of the polyol- and hydrothermal-derived MgAlFeZn hydroxides is positively charged. The zeta potential value is 11.1 and 15.6 mV for MgAlFeZn-Polyol and MgAlFeZn-HT in neutral aqueous suspension, respectively. They were used as adsorbents for Congo red (CR) removal in aqueous solution. Fig. 4 shows the CR removal efficiency for MgAlFeZn hydroxides in 0.1 mM and 0.2 mM CR aqueous solutions. Regardless of the CR concentrations, both in 0.1 mM and 0.2 mM, the MgAlFeZn-Polyol reaches high removal efficiency in less time than MgAlFeZn-HT. In 0.1 mM CR solution, the removal efficiency of MgAlFeZn-Polyol is 86.3 % in 30 seconds and increases to 99.7 % in 3 minutes. The MgAlFeZn hydroxides nanosheets show faster adsorption kinetics and higher maximum adsorption capability ( $819.7$   $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) toward CR than the hydrothermal-derived MgAlFeZn hydroxides ( $223.7$   $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

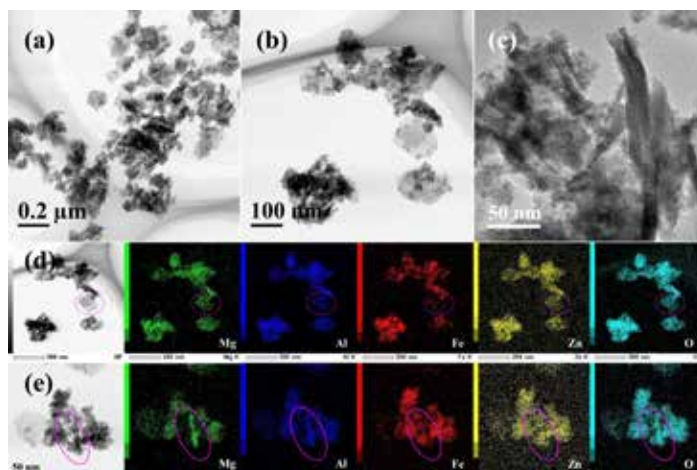


Figure 3 (a~c) TEM images, (d) and (e) EDS mapping of the MgAlFeZn-HT hydroxides.

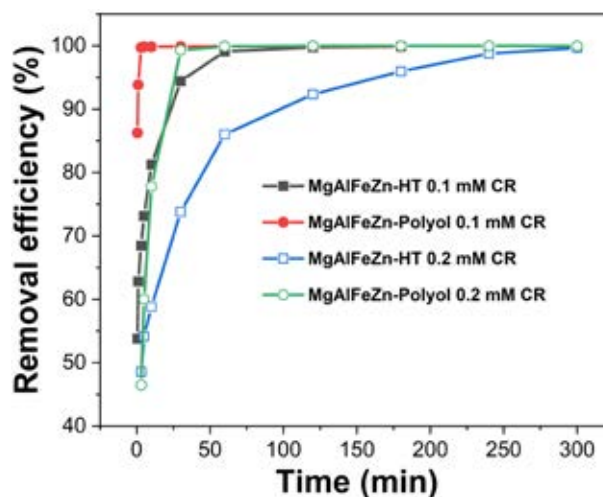


Figure 4 Time dependency of removal efficiency for polyol- and hydrothermal-derived MgAlFeZn hydroxides in 0.1 and 0.2 mM CR aqueous solutions, respectively.

### 3. References

- (1) S. K. Nemani, M. Torkamanzadeh, B. C. Wyatt, V. Presser and B. Anasori, *Commun. Mater.*, 2023, 4, 16.
- (2) F. Li, S.-K. Sun, Y. Chen, T. Naka, T. Hashishin, J. Maruyama and H. Abe, *Nanoscale Advances*, 2022, 4, 2468-2478.
- (3) F. Li, N. Kannari, J. Maruyama, K. Sato and H. Abe, *J. Hazard. Mater.*, 2023, 447, 130803.
- (4) A. J. Knorpp, A. Zawisza, S. Huangfu, A. Borzi, A. H. Clark, D. Kata, T. Graule and M. Stuer, *RSC Adv.*, 2022, 12, 26362-26371.
- (5) F. Li, K. Yoshida, N. Van Chuc, M. Osada and H. Abe, *RSC Adv.*, 2024, 14, 75-82.

分野：環境・エネルギー材料分野

## 金属相変化材料を用いた蓄熱システムの実用化に向けた 耐熔融金属腐食性合金の開発

東北大学金属材料研究所

○山中謙太

東北大学未来科学技術共同研究センター

千葉晶彦

Development of liquid metal corrosion resistant alloys for thermal storage systems  
using metallic phase change materials

by ○Kenta YAMANAKA and Akihiko CHIBA

### 1. 研究目的

2050年までのカーボンニュートラルの達成に向けて、太陽光発電や風力発電等の再生可能エネルギーの重要性が高まっている。しかしながら、再生可能エネルギーは給電量が天候や時間によって大きく変動するため、電力レジリエンス機能（調整力・予備力）の向上策として火力発電を活用した電力需給バランスの調整は必要不可欠である。近年、火力発電の付加追従性の向上や燃料節約に資するキーテクノロジーの一つとして熱エネルギー貯蔵（蓄熱）システムに注目が集まっている。これまで種々の蓄熱材料が検討されているが、熔融凝固に伴う潜熱を利用した金属相変化材料（Phase Change Material, PCM）は熔融塩や顕熱蓄熱材の水やコンクリートと比較して等蓄熱量での容積を約1/3~1/30に低減でき、コンパクトかつ迅速な需給調整が可能であることから、金属PCMを用いた蓄熱システムの開発、社会実装に大きな期待が寄せられている[1]。金属PCMとしてAl-Si系共晶合金が検討されているが、プラントを構成する金属部材には熔融Al-Si合金に対して優れた耐食性が求められる。

我々は先行研究にてアルミダイカスト装置のホットチャンバーへの応用に向け、熔融Alに対する金属材料の耐食性について研究を行ってきた[2, 3]。その結果、生体医療用材料として人工股関節等に使用されているCo-29Cr-6Mo (mass%)合金の表面に高温酸化処理によりCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を形成することで、純Al溶湯に対して優れた耐食性を有することを見出した。また、Si添加により高温酸化により形成するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が安定化し、Al溶湯による腐食が抑制されることを明らかにした。

本研究では、金属PCMとしての応用が期待されているAl-Si合金溶湯に対するCo-Cr-Mo合金の耐食性を、界面における腐食反応とそれに及ぼすAl溶湯中へのSi添加の影響に着目して調査した[4]。

### 2. 研究成果

#### 2.1 実験方法

先行研究を踏まえ、熔融Alに対する耐食性向上に効果のあるSiを生体材料規格（ASTMF1537）における上限値（1 mass%）を超えて添加したCo-28Cr-6Mo-1.5Si (mass%)合金を設計し、高周波誘導溶解法を用いて30 kg 鋳塊を溶製した。均質化熱処理後、断面形状がおおよそ50 × 50 mm<sup>2</sup>となるように加熱温度を1230 °Cとして熱間鍛造・熱間圧延を行った。得られた熱間加工材に対して1150 °Cにて30 minの真空熱処理を行い、熱処理後はArガスを用いて冷却した。

この焼鈍材を供試材として試験片を切り出し、純Alおよびダイカスト材料として使用されている商用合金ADC12（Al-10Si-2Cu (mass%)）を用いた浸漬試験を実施した。保持温度はAl-Si系における共晶温度よりも高い700 °Cとし、保持時間は10 hとした。試験片を直接Al溶湯に浸漬し、浸漬後の試験片の断面観察を行い、腐食量および熔融AlとCo-28Cr-6Mo-1.5Si合金の界面反応について考察した。

#### 2.2 実験結果

Co-Cr-Mo合金はAl溶湯と反応し、腐食が進行した。700 °Cにて10 h保持した試験片の板厚減少から求めた腐食量は純Al、ADC12溶湯に対してそれぞれ129 ± 19 μmおよび251 ± 16 μmであり、ADC12溶湯の方が高い腐食性を有していることが明らかになった。Si添加により液相線温度が低下するため、700 °C保持における腐食挙動に変化したことが示唆された。

Fig. 1に、純AlおよびADC12溶湯に10 h保持した試験片断面におけるFE-EPMA分析結果を示す。低倍率での観察では、本研究で実施した浸漬試験において溶湯の対流は顕著ではないことが示唆された。いずれの場合においてもAl溶湯はCo-Cr-Mo合金基板と直接接触しており、基板の構成元素であるCo、Cr、MoはいずれもAl溶湯中に溶出した。これらの金属元素の酸化物のうち最も熱力学的に安定なのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、

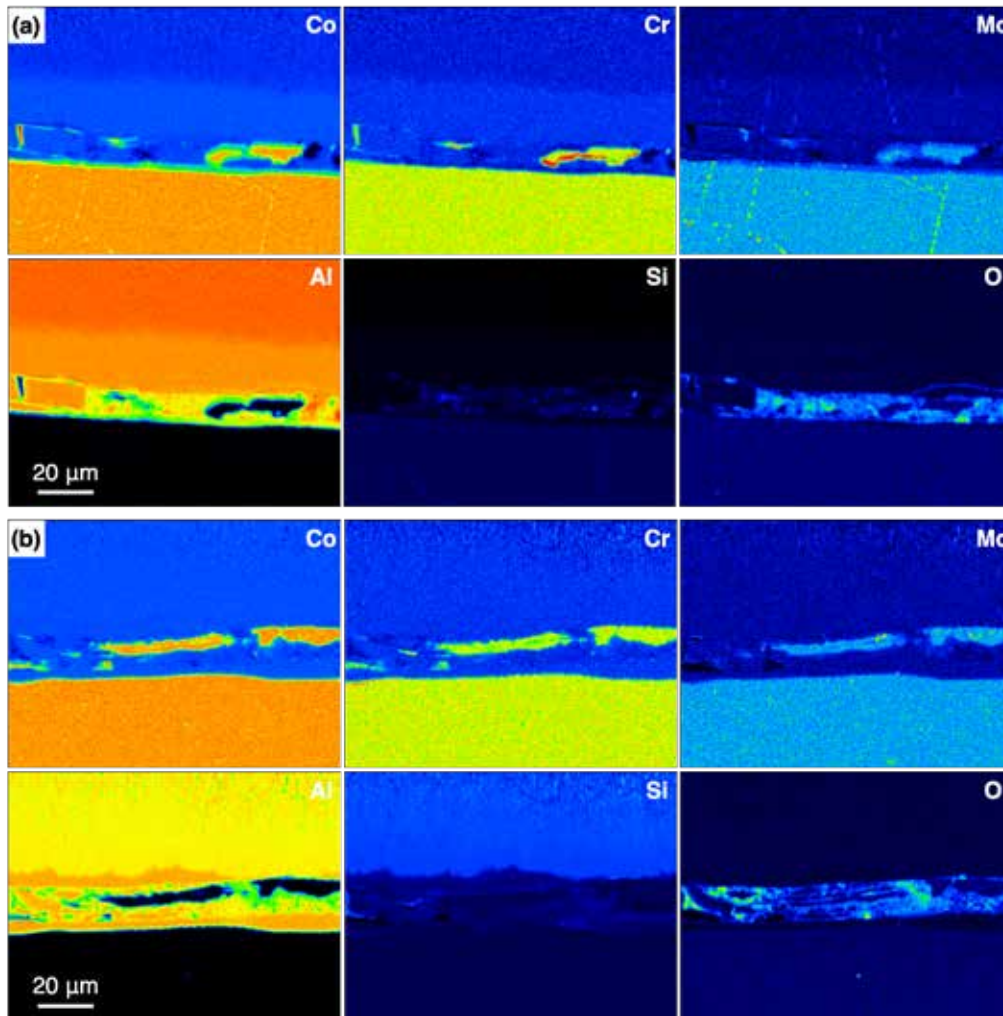


Fig. 1 700 °C にて 10 h 保持した Co-Cr-Mo 合金試験片の断面観察結果 : (a) 純 Al、(b) ADC12

耐食性の改善の有用であることが予想されたが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の形成は限定的で、基板との界面には金属 Al が存在していた。一方、合金中および ADC12 溶湯に含まれている Si の分布は Al と同様に不均一であった。さらに、熔融 Al に対する耐食性改善に有用である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [3] は界面領域において明瞭には観察されなかった。

以上の結果は、基材と Al 溶湯の界面において腐食反応に対してバリア性を有する酸化物の形成は限定的であることを示しており、高温酸化処理等による表面改質および得られる酸化皮膜の溶湯中における安定性が重要であることがわかった。

本稿の成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業（JPNP16002 : 「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／次世代火力発電基盤技術開発／石炭火力の負荷変動対応技術開発／石炭火力発電システムの運用性向上技術開発」）にて得られた。

### 3. 参考文献

- (1) 山本健次郎, 堂本和宏, 當房誠, 川水努, 山名崇裕, 太田裕二, 再生可能エネルギー時代の高效率電力レジリエンス蓄熱システム, 三菱重工技報, **57**, 14-22 (2020).
- (2) N. Tang, Y.P. Li, S. Kurosu, H. Matsumoto, Y. Koizumi, A. Chiba, Interfacial reactions between molten Al and a Co-Cr-Mo alloy with and without oxidation treatment, *Corros. Sci.*, **53**, 4324-4326 (2011)
- (3) P. Tunthawiroon, Y. Li, A. Chiba, Influences of alloyed Si on the corrosion resistance of Co-Cr-Mo alloy to molten Al by iso-thermal oxidation in air, *Corros. Sci.*, **100**, 428-434 (2015).
- (4) K. Yamanaka, M. Mori, K. Yoshida, P. Tunthawiroon, A. Chiba, P. Tunthawiroon, Y. Li, A. Chiba, Corrosion behavior of a Co-Cr-Mo-Si alloy in pure Al and Al-Si melt *High Temp. Mater. Process.*, **42**, 20220278 (2023).

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 (Cu-Ni-Al 合金の開発)

東北大学金属材料研究所 ○千星 聡\*  
 (\* 現・島根大学材料エネルギー学部)  
 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

スマートフォンなど小型電子機器では本体の薄肉化の要求に呼応して、構成部品類の高性能化が求められる。例えば、スマートフォンに組み込まれる板ばねやリードフレームなどの導電部材では小型化しても強度性能を充足できるような高強度素材が必要となる。現状では高強度銅合金として時効硬化型 Cu-Be 合金や Cu-Ti 合金が汎用されるが、最近ではこれらよりも高強度である時効硬化型 Cu-Ni-Al 合金が注目されている。例えば、Cu-20 at.% Ni-6.7 at.% Al 合金では溶体化後に 600 °C 前後の時効によって銅母相中に  $L1_2$  構造 (fcc の規則構造) をもつ  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al が 10~30 nm のサイズで微細に整合析出する。これにより合金のビッカース硬さは 300 Hv を超す<sup>1-2)</sup>。更に、本合金では時効材を強冷間圧延すると軟化 (所謂「加工軟化」) が生じるものの、強冷間圧延後に低温時効を施すと硬さが 100 Hv 以上も上昇する現象 (所謂「低温時効硬化」) が見られる<sup>3)</sup>。よって、時効-冷間圧延-低温時効の加工熱プロセスを最適化すれば、引張強さは 1400 MPa を超える超高強度の薄板材を作製できる<sup>3)</sup>。この強度特性は実用銅合金の中でも最高レベルである。

Cu-Ni-Al 合金にて更なる高強度化を目指すとき、本合金における加工軟化および低温時効硬化のメカニズムを把握することは重要である。笠谷らは、加工軟化は、冷間圧延によって Cu 母相中の  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子がせん断されて規則度が低下したことに起因する現象であると報告している。また、低温時効では、冷間圧延時に導入された転位はほとんど回復しないものの  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の再規則化が起こることが低温時効硬化の一因だと考察している<sup>4)</sup>。本研究では、時効-冷間圧延-低温時効の作製工程にともなう Cu-Ni-Al 合金の強度変化だけでなく、中性子回折を用いた構造解析によって転位密度や  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の規則度を定量的に評価することにより、加工軟化および低温時効硬化機構の真相を究明することを目的とした。

## 2. 研究成果

## 2. 1 薄板作製工程での強度の変化

Fig. 1 に Cu-20 Ni-6.7 Al 合金の溶体化材、ピーク時効材、冷間圧延材、低温時効材のビッカース硬さを示す。溶体化材の硬さは 116 Hv であり、580 °C でのピーク時効により 300 Hv に増加した。冷間加工することにより硬さは更に増加し、圧下率 48% では 362 Hv に達した。しかし、それ以降の圧延では徐々に硬さが低下し、圧下率 88% では 325 Hv となった。圧下率 88% の薄板材を 475 °C、1 min の低温時効に供すると硬さは 426 Hv (硬さ増分: 101 Hv) となった。

Fig. 2 に Cu-20 Ni-6.7 Al 合金のピーク時効材、冷間圧延材、低温時効材の応力-ひずみ曲線を示す。ピーク時効を冷間圧延すると、圧下率 48% までは降伏応力および引張応力は増加したが、冷間圧延後期では徐々に低下し、圧下率 88% では引張強度は 1180 MPa となった。その後の低温時効では引張強度は再び増加し、1420 MPa に達した。このように、Cu-20 Ni-6.7 Al 合金時効材は冷間圧延初期での加工硬化、後期では加工軟化を示し、その後の低温時効により顕著な硬化を示す。

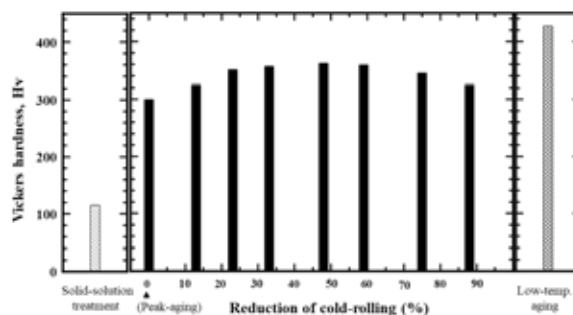


Fig. 1 Vickers hardness for Cu-20Ni-6.7Al alloys after solid-solution treatment, peak-aging, cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate, and aging at low-temperature.

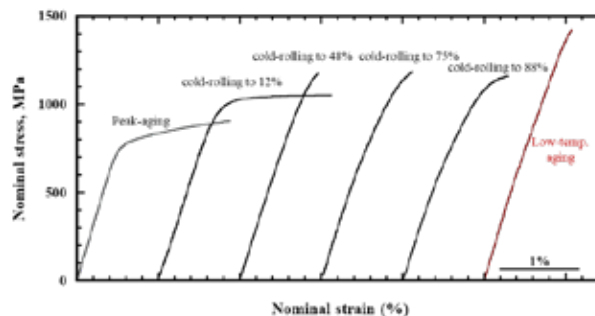


Fig. 2 Nominal stress-strain curves for Cu-20Ni-6.7Al alloys after peak-aging, cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate, and aging at low-temperature.

## 2. 2 薄板作製工程での組織構造の変化

Fig. 3 にピーク時効, 冷間圧延初期 (圧下率 12%), 冷間圧延後期 (88%), 低温時効材の TEM 暗視野像および電子回折図形 (Selected Area Electron Diffraction : SAED) 図形を示す. ピーク時効材 (Fig. 3(a)) では SAED 図形から fcc-Cu 母相に加えて,  $L1_2$  構造をもつ  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al からの回折斑点がみられた.  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al からの規則格子回折で結像された暗視野像では  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al が 10~20 nm の微細な球状を呈していることが示される. 12%冷間圧延材 (Fig. 3(b)) では, 冷間圧延により  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が{111}面上でせん断されていた. これは, ピーク時効材が粒子せん断機構で強化されているという報告と整合する<sup>2)</sup>. 88%冷間圧延材 (Fig. 3(c)) の SAED 図形では,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al からの規則格子回折斑点の輝度は非常に弱まるため暗視野像での析出物の観察が難しくなる. これは, 88%冷間圧延によって  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子がせん断されて規則度が低下したことを示唆する. 低温時効材 (Fig. 3(d)) では,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al からの規則格子回折斑点の輝度は再び強まり, 暗視野像では  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が明瞭に観察されるようになった. これは, 低温時効により  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の規則度が高くなったためだと説明できる.  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子の体積分率は時効材や 12%冷間圧延材と大きく変わらない.

中性子回折による構造解析では, 冷間加工に伴い Cu 母相による基本格子回折の半価幅が増大することが示された. また, 冷間加工するほど  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al による規則格子回折の比強度が低下した. これらは, 冷間加工に伴い転位密度が増加すること, および, 冷間圧延に伴い  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の規則度が低下することを示す.

以上の結果より, 冷間圧延初期では転位密度の増加による加工硬化が起こるといえる. 一方で, 冷間圧延が進むにつれて  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子の不規則化が進行する.  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子では規則度が低いほど逆位相境界エネルギーが小さくなるため強度が低下する<sup>5)</sup>. このため  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が不規則化すれば析出強化能は低下する. 冷間圧延初期では, 析出強化能低下よりも転位密度増加による加工硬化増分が大きいため加工硬化が起こる. しかし, 冷間圧延後期になると転位密度増加による加工硬化増分よりも析出強化能低下の方が大きくなるため, 加工軟化が生じる. 低温時効では, 再結晶温度よりも低い温度で短時間の熱処理であるため転位密度はほとんど減少しない. しかし, 原子の短距離拡散は起こるため  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子の規則度は向上し, 析出強化能が回復する. つまり, 強冷間圧延による加工硬化と  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al による析出強化の回復が重畳するため低温時効硬化が起こると結論できる.

## 3. まとめ

時効析出型 Cu-20 Ni-6.7Al 合金の冷間圧延-低温時効における強度および組織・構造の変化を系統的に調査し, 加工軟化および低温時効硬化の機構を検討した. Cu-20 Ni-6.7Al 合金時効材では, Cu 母相中に  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が微細に整合析出する. これを冷間圧延すると圧下率に伴い転位密度は増加し, 同時に  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子はせん断されて次第に規則度が低下する. 冷間圧延後期に加工軟化が起こるのは, 転位密度増加による加工硬化増分よりも析出強化能低下の方が大きくなるためである. また, 強冷間圧延後に低温時効すると  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子の再規則化する. これにより  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子の強度が向上し, 析出強化能が回復するため低温時効硬化現象が起こる.

## 4. 参考文献

- 1) 宮本隆史, 長迫実, 大森俊洋, 石田清仁: 銅と銅合金, **54** (2015), 192-196.
- 2) S. Semboshi, R. Hariki, T. Shuto, H. Hyodo, Y. Kaneno, N. Masahashi: Metall. Mater. Trans. A, **52** (2021), 4934-494.
- 3) 首藤俊也, 笠谷周平, 兵藤宏, 渡辺宏治, 成枝宏人, 菅原章, 千星聡: まてりあ, **60** (2021), 119-121.
- 4) 笠谷周平, 首藤俊也, 兵藤宏, 渡辺宏治, 成枝宏人, 千星聡, 宮本吾郎: 銅と銅合金, **61** (2022) 34-39.
- 5) D.J. Crudden, A. Mottura, N. Warnken, B. Raesina, R.C. Reed: Acta Materialia, **75** (2014), 356-370.

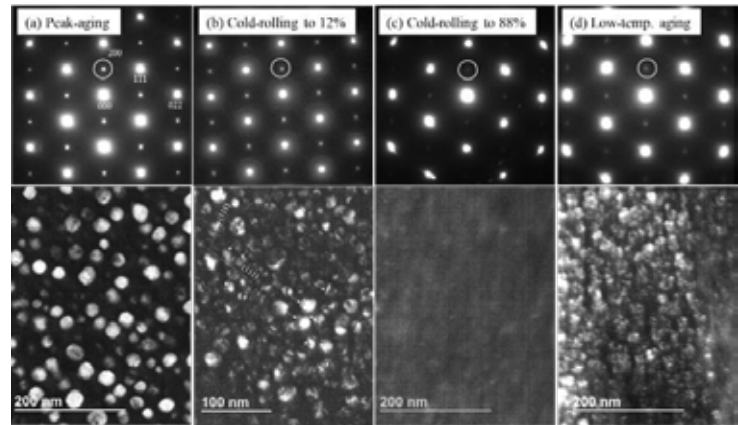


Fig. 3 Selected area electron diffraction and dark field (DF)-TEM images for Cu-20Ni-6.7Al alloys after peak-aging (a), cold-rolling to 12% (b) and 88% (c), and aging at low-temperature (d). The DF images were taken from super-lattice diffraction spot from  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, as marked by circle.



分野：環境・エネルギー材料分野

## 固相デアロイングを利用したFe-Mg継手の強度に及ぼすFe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub>中間層厚さおよび Ni濃度xの影響

東北大学工学研究科 ○倉林康太  
東北大学金属材料研究所 和田武、加藤秀実

Effect of the thickness and Ni composition  $x$  of Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> interlayer on the strength of Fe-Mg joining achieved by solid metal dealloying.  
by ○Kota KURABAYASHI, Takeshi WADA, Hidemi KATO

### 1. 研究目的

次世代輸送機器には車体を軽量化し、環境への負担を軽減することが求められており、これまで使われてきた鉄鋼材料の一部をより軽い材料で置き換える必要がある。実用金属の中で最軽量かつ高比強度を持つマグネシウム合金は鉄鋼の代替材料として期待される一方で、各合金の主成分元素である Mg と Fe は親和性が悪く、合金化しないため、鋼板と直接接合を試みても容易に剥離してしまう<sup>[1]</sup>。本研究では、合金化に頼らない Fe-Mg 間の新たな接合原理として「デアロイング」に注目した。先行研究において、Fe-Ni 合金/Mg 溶湯間でデアロイングが起きると、合金と溶湯の界面において Fe-Mg ナノ複合組織が形成すると報告された<sup>[2]</sup>。よって Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 中間層を利用し、Fe-Mg 接合界面において Fe と Mg がナノスケールで機械的に締結した複合組織を形成させることにより、合金化に頼らない強固な Fe-Mg 接合の達成を目指す。本研究では中間層に含まれる Ni 組成  $x$  が Fe-Mg 継手強度に及ぼす影響について発表する。

### 2. 実験方法

Φ15×15 mm の純 Mg ロッドおよび純 Fe ロッドの間に径 Φ15 mm, 厚さ 2.5 mm および 0.1 mm の Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> ( $x=20-70$  at. % Ni) 中間層を挟んで Fe/Mg 接合を行った。Fig.1 に接合プロセスの概略図を示す。Fe, Ni の相互拡散に必要な温度と Mg 中 Ni の拡散に必要な温度の差が大きいため、2 段階で接合を行った。Fe ロッド先端に Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 中間層を高温下長時間で予め拡散接合した後、Mg および Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 接合面を突合せて、773 K, 30 分, 25 MPa の条件下でホットプレスを行い、Mg-Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 接合界面においてデアロイングを促した。走査型電子顕微鏡による接合界面のマイクロ組織観察と引張試験による継手強度の測定を通して、Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 中間層の厚さおよび Ni 組成  $x$  が Fe-Mg 継手強度に与える影響について調査した。

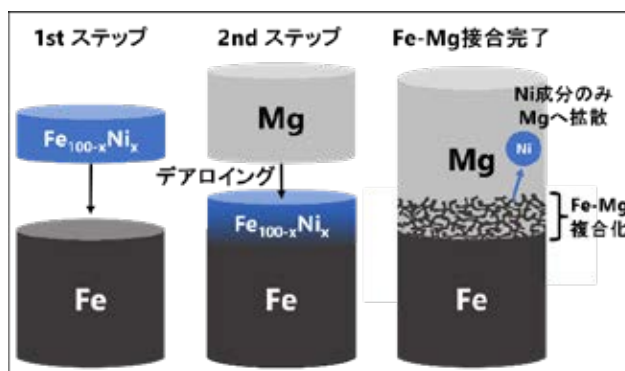


Fig.1 Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 中間層を用いた 2 段階 Fe-Mg 接合プロセスの概略図

### 3. 研究成果

#### 3. 1 引張試験による継手強度の評価

Fig. 2 に Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 中間層の Ni 組成  $x$  および Fe-Mg 継手強度の関係を示す。厚さ 2.5 mm の中間層を用いた場合、 $x=30-50$  at. % Ni の時、Mg 母材内で優先的に破断が起きるような強固な継手が得られたのに対し、 $x=20, 60, 70$  at. % Ni では低強度で界面破断が起きた。一方で、厚さ 0.1 mm の中間層を用いた場合、 $x=70$  at. % Ni において継手強度は改善し、Mg 母材内で破断が起きた。

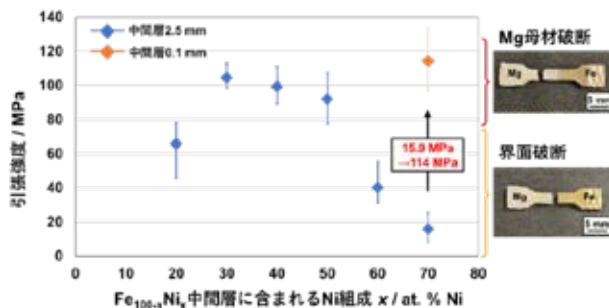


Fig.2 中間層の Ni 組成  $x$  と Fe-Mg 継手強度の関係

#### 3. 2 接合界面マイクロ組織の分析結果

Fig.3a に Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> 中間層(厚さ 2.5 および 0.1 mm)-Mg 接合界面に形成した反応層の SEM 像を示す。 $x=40, 70$  at. % Ni の時、接合界面には反応層が形成していたのに対し、 $x=20$  at. % Ni の時は反応層が観察されなかった。また  $x=70$  at. % Ni において、中間層厚さが 2.5 mm の時は Fe 側に未反応 Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> が残存していたが、中間層厚さが 0.1 mm では、Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> が Mg とすべて反応したため未反応層は残存しなかった。

Fig.3b に反応層  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  側(デアロイングフロント)における高倍率 SEM 像を示す。中間層厚さが 2.5 mm の場合、 $x=40$  at. % Ni の時はデアロイングフロントに向かって連続的に Fe と Mg が絡み合った構造が形成していたのに対し、 $x=70$  at. % Ni の時は Ni の拡散量が多いため、残存した Fe 同士がよく絡み合うことができず反応層中で孤立していた。さらに引張試験を行う前にも関わらず、 $x=70$  at. % Ni サンプルの反応層にはクラックが観察され、脆弱な界面であることが示唆された。一方で、中間層の厚さが 0.1 mm になると、 $x=70$  at. % Ni の時に Fe リガメントは孤立せず、デアロイングフロントに向かって Fe と Mg がよく絡み合っていた。厚さ 2.5 mm の  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  中間層を用いた場合、未反応層から継続的に 70 at. % Ni が Mg 側に拡散したため Fe は孤立したが、中間層を 0.1 mm まで薄くしたことで、デアロイングフロント近傍の Ni 量が Fe 側に向けて減少していき、Fe と Mg が互いによく絡み合った複合組織が形成した。

### 3. 3 破断面分析

Fig.4 に界面破断試料  $x=20$  および 70 at. % Ni の破断面における X 線回折結果を示す。 $x=20$  at. % Ni の時、Mg 側では Mg ピークのみ、 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  側には FCC の  $\gamma$ -(Fe, Ni) ピークおよび BCC の  $\alpha$ -Fe ピークが観測された。これはデアロイングが起きたことで、 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  から Ni が Mg へ拡散して  $\alpha$ -Fe へと結晶構造が変化したことを示唆している。また  $x=70$  at. % Ni の時、Mg 側および  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  側の両方において  $\alpha$ -Fe と  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  ピークが観測された。よって、複合組織の絡み合い方だけではなく、デアロイングの副生成物として形成した脆弱な  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  金属間化合物の存在も界面破断の原因となっていることが示唆された。

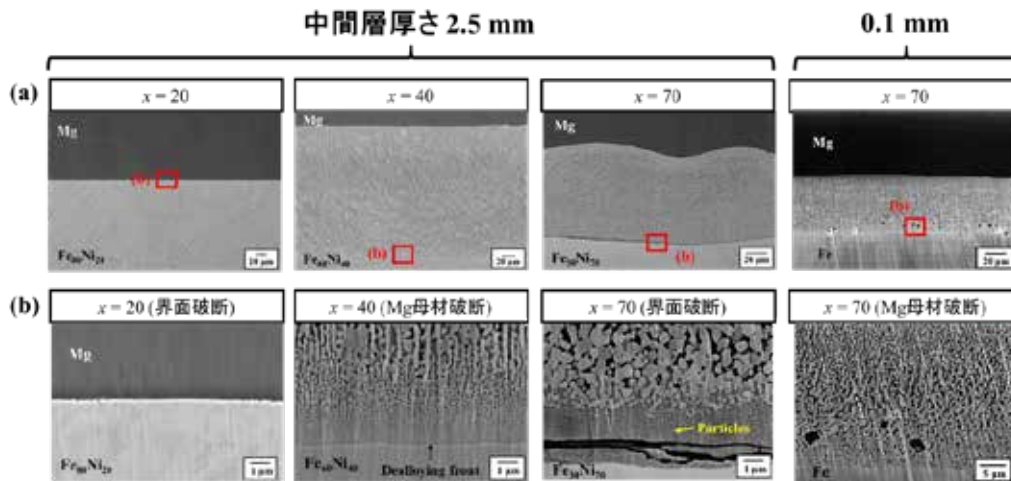


Fig.3 (a)2nd ステップ後に  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  中間層-Mg 接合界面に形成した反応層の SEM 像 および (b) 反応層  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  側における高倍率 SEM 像

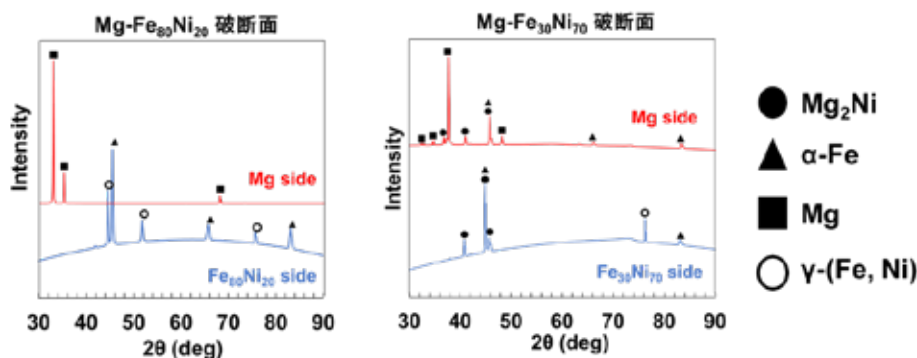


Fig.4 界面破断試料  $x=20, 70$  at. % Ni の破断面における X 線分析結果

### 3. 参考文献

- [1] L.M. Liu, X. Zhao, Study on the weld joint of Mg alloy and steel by laser-GTA hybrid welding, *Materials Characterization*, **59**, 1279-1284 (2008).
- [2] T. Wada, H. Kato, Three-dimensional open-cell microporous iron, chromium and ferritic stainless steel, *Scripta Materialia*, **68**, 723-726 (2013).

分野：環境・エネルギー材料分野

## 金属溶湯脱成分法を応用した非混和性純Ti/純Mgの機械的接合

東北大学大学院工学研究科      ○大橋勇介、倉林康太  
東北大学金属材料研究所      和田武、加藤秀実

Mechanical Joining of Immiscible Pure Ti/Mg by Liquid Metal Dealloying  
by ○Yusuke OHASHI, Kota KURABAYASHI, Takeshi WADA and Hidemi KATO

### 1. 研究目的

Ti合金とMg合金は共に高比強度材料として有望だが、主成分の融点差が大きく、固溶限が極めて小さいために、両者の接合が課題となっている。先行研究では、両材料と相性の良いインサート材や、微量溶質成分がもたらす金属結合を接合に利用しているが、脆性な金属間化合物の制御が問題となる<sup>[1]</sup>。本研究では、金属溶湯脱成分法 (Liquid metal dealloying, LMD) を応用して、非混和なTiとMgをミクロレベルで複雑に絡み合わせて機械的に接合した。LMDでは、高濃度の2元単相合金を金属溶湯に浸漬すると、原子間相互作用の違いに基づいて溶質成分が選択的に溶出し、浴成分と残存成分の共連続構造を自己組織化する<sup>[2]</sup>。脱成分法を応用した純Feと純Mgの異材接合は既に報告されており<sup>[3]</sup>、純Mgで母材破断する継手強度が得られている。本研究はその拡張性を検証する位置づけにある。LMDを接合に応用するために、本研究ではTi<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x = 33, 50, 65) 2元合金を中間層として使用した。まず中間層の片面を純Tiと拡散接合し、次に反対面を純MgとLMDを応用して接合した。純Mg母材全体を融解させず、かつ短時間で接合するために、共晶反応を利用して接合面のみを純Mgの融点以下で融解させ (共晶熔融)、その共晶融液によってLMD反応を誘起させる、共晶熔融誘起-金属溶湯脱成分 (Eutectic melting induced-liquid metal dealloying, EMI-LMD) 法を新たに導入した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 共晶熔融誘起—金属溶湯脱成分現象

Ti<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> 中間層と純Mgの接合界面に形成された組織を Fig. 1a に示す。接合温度は 530 °C、接合時間は 15 min、接合時の圧力は 5 MPa とした。凝固組織の拡大像は Fig. 1b に示すとおりである。凝固組織は組成分析によると Mg と Cu から構成される。Mg-Cu 2元系平衡状態図を踏まえると、483 °C以上で生成する Mg-Cu 融液が凝固し、α-Mg 初晶と α-Mg / Mg<sub>2</sub>Cu の共晶組織が形成したものと考えられる。すなわち純Mgの融点 (650 °C) 以下で Mg と Cu の共晶熔融が生じたことを示している。次に未反応 TiCu と凝固組織の間に存在する 2 層の反応層に着目した。Fig. 1c はその拡大像と EDX 線分析である。Mg が拡散し Cu 濃度は減少している。さらに Ti リガメントが形成しているが、これらは中間層が脱成分されたことを示唆している。中間層中の Mg が拡散した最前線を脱成分フロントとし、中間層表面を脱成分バックとする。Ti-Cu 合金の Mg による脱成分は 2 段階で進行し、脱成分フロント側のリガメントは Ti<sub>2</sub>Cu、脱成分バック側は α-Ti リガメントとなることが報告されている<sup>[4]</sup>。組成分析やイオンミリング組織を確認すると、本研究も同様の組織が形成されていると思われる。以上より、接合界面に形成された組織は Fig. 1d の EDX 線分析で示すとおりとなる。

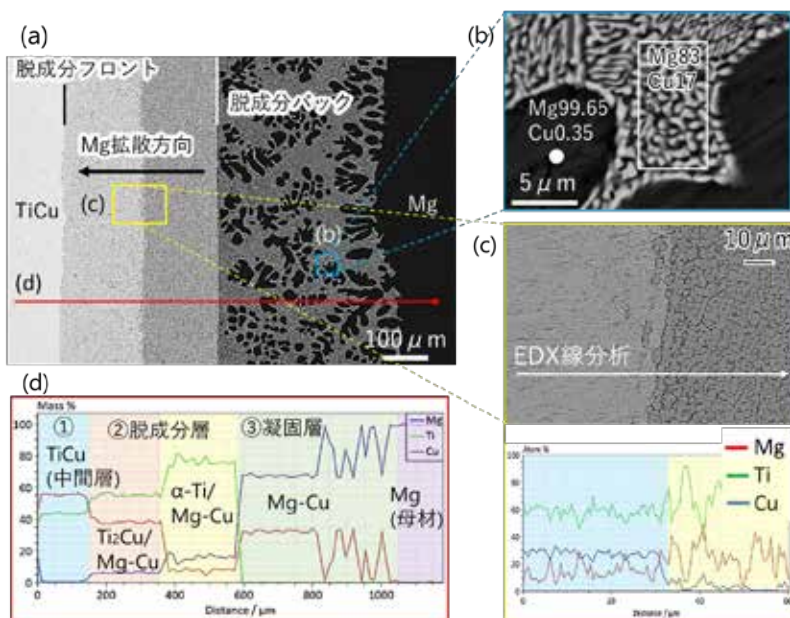


Fig. 1a Ti-Cu 中間層と純Mgの接合界面, b 凝固組織, c 脱成分層と白線に沿った EDX 線分析, d 赤線に沿った EDX 線分析

## 2. 2 接合条件を最適化した試料の組織観察

上記の組織のうち、(a)残留中間層、(b)Ti<sub>2</sub>Cu / Mg-Cu 相、(c)Mg-Cu 凝固層は、脆性な金属間化合物を多く含むため、継手の延性断面率を低下させる。そこで中間層全体がα-Ti / Mg-Cu 相の複合組織となるまで脱成分を進行し、Mg-Cu 凝固層は融液である昇温中に加圧し、接合面から排出することを試みた。接合温度、時間、圧力、中間層の厚みを適切に選択し、接合条件を最適化した。接合条件を調節後の EMI-LMD を利用した接合界面を Fig. 2a に示す。Fig. 2b の EDX 線分析で示すように、Ti 母材と Mg 母材の間は、α-Ti / Mg-Cu 凝固相の複合組織のみ形成している。脱成分フロントの拡大像は Fig. 2c に示すとおりである。中間層は全て脱成分され、残留していない。またα-Ti リガメントと Ti 母材は連続し、金属結合している。脱成分バックの拡大像は Fig. 2d に示すとおりである。圧力を 20 MPa まで高めたことで、Mg-Cu 凝固層が接合面から外部に排出され、残留していない様子が確認できる。

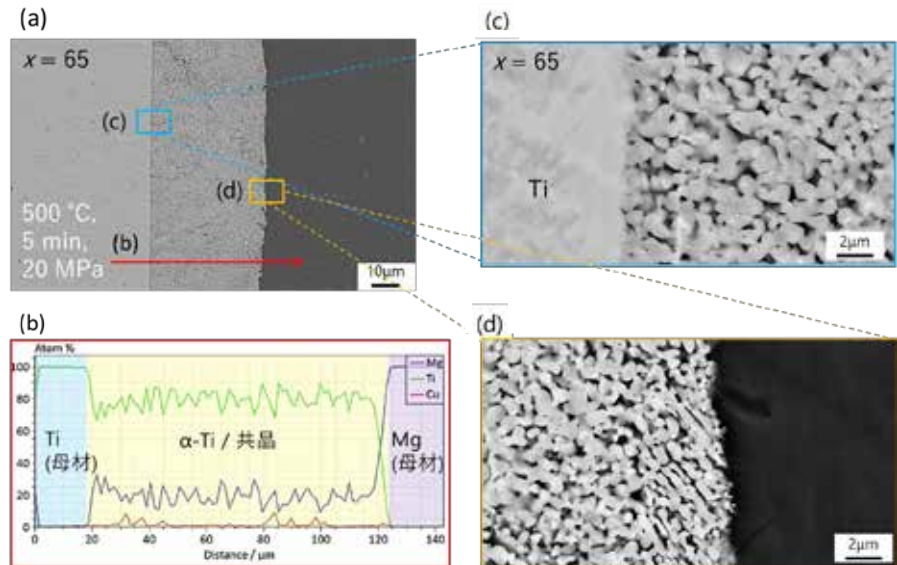


Fig. 2a 接合条件最適化後の Ti-Cu 中間層と純 Mg の接合界面、b 赤線に沿った線分析、c 脱成分フロント、d 脱成分バック

Fig. 2b の EDX 線分析で示すように、Ti 母材と Mg 母材の間は、α-Ti / Mg-Cu 凝固相の複合組織のみ形成している。脱成分フロントの拡大像は Fig. 2c に示すとおりである。中間層は全て脱成分され、残留していない。またα-Ti リガメントと Ti 母材は連続し、金属結合している。脱成分バックの拡大像は Fig. 2d に示すとおりである。圧力を 20 MPa まで高めたことで、Mg-Cu 凝固層が接合面から外部に排出され、残留していない様子が確認できる。

## 2. 3 継手強度の評価

中間層の Cu 濃度を変化させた時の引張強さを Fig. 3 に示した。赤丸は接合条件が最適化された試料を示し、 $x = 33 \sim 65$  の全ての試料において、83 ~ 90 MPa の引張強さを示し母材破断した。青丸は接合条件を最適化する前の試料を比較のために載せている。 $x = 40$  では残留した Mg-Cu 凝固層が破断面に存在し、 $x = 50, 65$  では残留した Ti / 中間層拡散接合界面の脆性相が破断面に存在している。いずれも界面破断し、接合強度が低下している様子が確認できる。すなわち脆性相全体に脱成分を施し延性相に変化させること、及び脱成分によって副次的に生成した Mg-Cu 融液を接合界面から排出する方策が継手強度を向上させるために有効であることが示された。

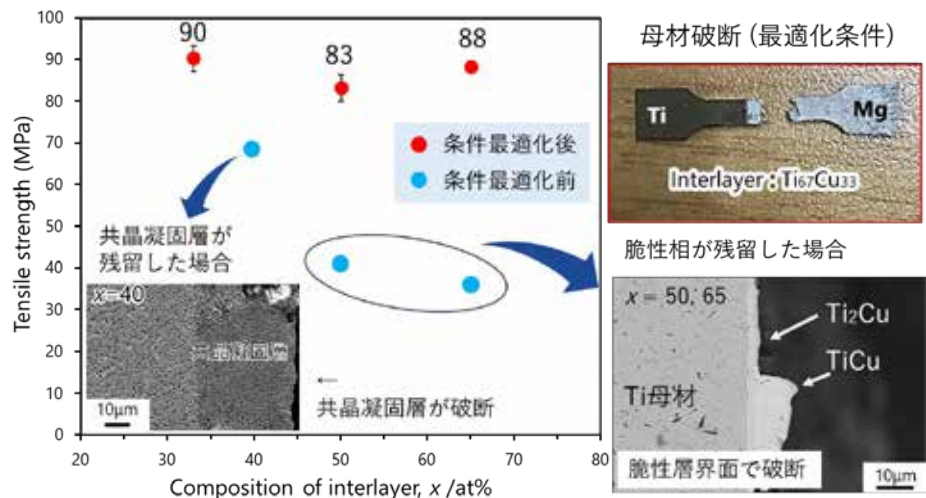


Fig. 3 中間層の Cu 濃度を変化させた時の引張強さと母材破断試料の外観、および界面破断した試料の破断位置

## 3. 参考文献

- (1) C. Tan et al., Influence of Ni coating on interfacial reactions and mechanical properties in laser welding-brazing of Mg/Ti butt joint, J. Alloys. Compd., **764**, 186-201 (2018).
- (2) T. Wada et al., Dealloying by metallic melt, Mater. Lett., **65**, 1076-1078 (2011).
- (3) K. Kurabayashi et al., Dissimilar Joining of Immiscible Fe-Mg using Solid Metal Dealloying, Scr. Mater., **230**, 115404 (2023).
- (4) M. Tsuda et al., Kinetics of formation and coarsening of nanoporous α-titanium dealloyed with Mg melt, J. Appl. Phys., **114**, 113503 (2013).

分野：環境・エネルギー材料分野

## 4 元系ホイスラー合金におけるハーフメタル型磁性体の探索研究

東北大学金属材料研究所 ○梅津理恵、田中貴大、木村雄太

Exploring of half-metallic magnetic materials in quaternary Heusler alloys  
by ○Rie UMETSU, Takahiro TANAKA, and Yuta KIMURA  
Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. 研究目的

$X_2YZ$  ( $X$ : 遷移元素や希土類元素、 $Z$ : 半金属・半導体、非金属系元素) の分子式で表されるホイスラー合金は非常に多くの物質の存在が報告され、多種多様な物性を示すことが知られている。 $X$  と  $Y$  を  $3d$  遷移元素に限定した場合でも、形状記憶合金、磁性形状記憶合金、熱電変換材料、ハーフメタル型電子状態を有する磁性体、と様々な機能を有することから、実用材料としても注目されている。

最近では、 $XX'YZ$  と 3 種の  $3d, 4d, 5d$  遷移元素を含む 4 元系ホイスラー合金が、ハーフメタルやスピングャップ型電子状態を有すると理論の立場から報告されるなど、更なる研究の展開が期待されている。電子状態を計算することは比較的容易であることから、様々な元素を組み合わせたホイスラー合金の電子状態に関する理論計算結果が次々と報告されているが、実際には理想通りの相状態や結晶構造を有するとは限らない場合もあり、実験によるデータが切望されている。特に、化学的な相互作用が似通った元素から構成される物質では、原子配列の乱れが実際にはどの程度導入され、それらを如何に制御すべきかの観点からの研究が必要とされる。

$XX'YZ$  ( $X, X', Y = 3d$  遷移元素) の 4 元系ホイスラー合金ともなると、その規則度を X 線回折測定のみで決定することはもはや不可能であり、中性子を用いた回折実験が必須である。これまでも申請者は、 $Co_2YGa$  ( $Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe$ ) ホイスラー合金 [1] や、 $Mn_2CoGa$  [2],  $CoVMnGa$  [3] 合金の規則度や原子配列を中性子回折測定で決定してきた。特に、 $Co_2YGa$  の規則度と、規則-不規則相変態温度に関する熱力学的観点からの考察を踏まえることで、ホイスラー合金の機能性を維持しつつ、より規則度の高い材料を得るための物質設計指針を提案するに至っている。

本研究では、 $X, X', Y$  が全て  $3d$  遷移元素で構成される、 $CrFeCoZ$  ( $Z = Al, Ga, Si, \text{ and } Ge$ ) 合金について相状態を確認し、磁気特性の評価を行った。

### 2. 実験方法

$CrFeCoZ$  ( $Z = Al, Ga, Si, \text{ and } Ge$ ) 合金は原料となる元素を目的の組成になるように秤量し、高周波溶解炉にて合金化した。それぞれの試料において、示差熱分析 (Differential Thermal Analysis : DTA) による熱分析測定を行って融点を確認し、各試料の熱処理温度を決定した。各試料における融点と熱処理条件を表 1 に示す。得られた試料について走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) やエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) で組織観察や組成分析を行った。単相の得られた  $CrFeCoAl$  と  $CrFeCoGa$  については X 線粉末

表 1. DTA により決定した各合金の融点(K)と熱処理温度(K)

試料	融点 (K)	熱処理温度 (K)
CrFeCoAl	1714	1423
CrFeCoGa	1487	1423
CrFeCoSi	1505	1423
CrFeCoGe	1373	1323

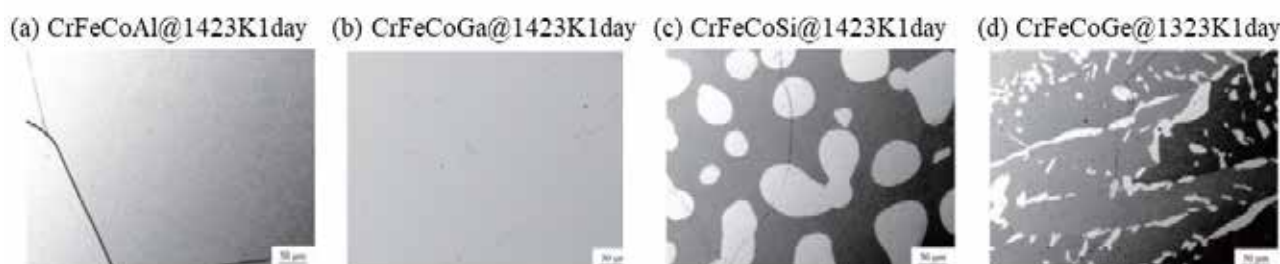


Fig. 1 均一化熱処理後の試料の組織。(a) CrFeCoAl, (b) CrFeCoGa, (c) CrFeCoSi, (d) CrFeCoGe

回折(XRD) 測定で結晶構造を調べた。さらに、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。

表 2. EDX にて決定した各試料の組成 (2 相分離した試料については析出相の組成も記す)

試料	母相の組成 (at.%)	析出相の組成 (at.%)
CrFeCoAl	Cr : 24.2, Fe : 25.8, Co : 25.1, Al : 24.9	—
CrFeCoGa	Cr : 24.4, Fe : 25.2, Co : 25.1, Ga : 25.3	—
CrFeCoSi	Cr : 22.7, Fe : 26.1, Co : 25.6, Si : 25.6	Cr : 28.9, Fe : 22.0, Co : 24.1, Si : 25.0
CrFeCoGe	Cr : 23.9, Fe : 24.7, Co : 23.9, Ge : 27.6	Cr : 21.5, Fe : 18.6, Co : 23.8, Ge : 36.1

### 3. 研究成果

#### 3.1 組織

Fig. 1 に均一化熱処理の後にそれぞれの温度から急冷して得た試料の SEM による組織観察の結果を示す。図に示されるように、CrFeCoAl と CrFeCoGa では単相組織が観測されたのに対し、CrFeCoSi と CrFeCoGe では 2 相分離組織、もしくは析出相が観測された。EDX より組成分析を行った結果を表 2 に示す。単相試料では、それぞれ化学両論組成に近い試料が得られたことが判明した。CrFeCoSi では Cr をやや多く含有する相と少ない相に分離し、CrFeCoGe では Ge の組成が多い相が析出したことが分かる。

#### 3.2 磁気特性

1423 K で熱処理した後に急冷して得た CrFeCoAl と CrFeCoGa の 5 K で測定を行った磁化曲線 ( $M-H$ ) を Fig. 2 に示す。Arrott Plot ( $H/M-H^2$ ) より得た自発磁化はそれぞれ 61.6, 51.0 emu/g であり、磁気モーメントに換算すると丁度同じ値、 $2.1 \mu_B/f.u.$  が得られた。両者とも総価電子数が同じであるので、Galanakis 等が提唱した Slater-Pauling 則によると [4]、ハーフメタル型強磁性であれば期待される磁気モーメントは  $2 \mu_B/f.u.$  であり、非常に近い値であった。先行研究にて報告されている値ともほぼ一致し、安定に得られる物質であることが示唆される [5,6]。

Figure 3 に 5 kOe の磁場中で測定を行った、CrFeCoAl と CrFeCoGa 合金の熱磁化曲線を示す。それぞれの温度微分にて極小値を示した温度をキュリー温度と定義し、図中の○印で示した。値はそれぞれ、474, 521 K であった。磁気モーメントの値は丁度同等であるが、CrFeCoAl の方がキュリー温度は約 47 K 低い値となった。また、CrFeCoGa 合金ではキュリー温度より高い温度にて一度磁化が増大し、降温過程では異なる曲線を示した。これは、得られた試料が 1423 K より急冷したことから平衡状態ではなく、昇温過程でより規則度の高い平衡状態に移行したことで、磁化の値が増大したものと考えられる。つまり、より規則度の高い試料を得るには、低温時効熱処理が必要であることが示唆される。CrFeCoAl 合金も同じ状況が考えられるが、同様な挙動が見られなかったのは、Al 元素の方が Ga よりも拡散速度が遅いためと推察される。今後、両者において時効熱処理を施し、磁化測定や規則度の評価が必要とされる。

#### 3. 参考文献

- [1] R.Y. Umetsu, *et al.*, J. Alloys Compds., 499 (2010) 1-6.
- [2] R.Y. Umetsu, *et al.*, J. Phys. Condensed Matter, 31 (2019) 065801.
- [3] R.Y. Umetsu, *et al.*, J. Alloys Compd., 855 (2021) 157389.
- [4] I. Galanakis, *et al.*, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [5] L. Bainsla, *et al.*, Phys. Rev. B 92 (2015) 045201.
- [6] S. Tsujikawa *et al.*, IEEE Trans. Mag., 58 (2022) 2600505.

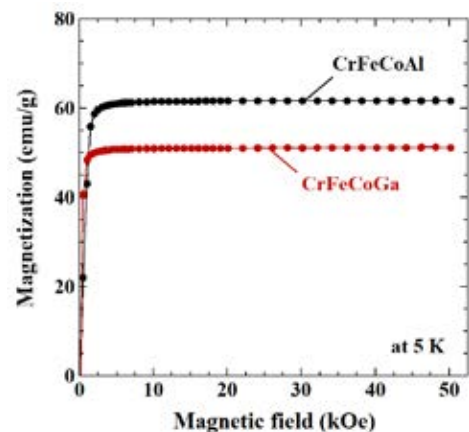


Fig. 2. CrFeCoAl, および CrFeCoGa 合金の 5 K における磁化曲線

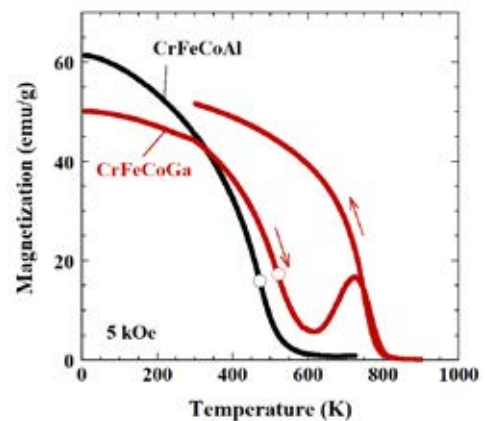


Fig. 3. CrFeCoAl, および CrFeCoGa 合金の 5 kOe の磁場中で測定した熱磁化曲線。図中の○は温度微分の極小値 (=キュリー温度)

分野：環境・エネルギー材料分野

## 水素化バリウムによって促進された鉄触媒を用いた低温アンモニア合成

東京工業大学フロンティア研究所 原 亨和

Low temperature ammonia synthesis over iron catalyst with BaH<sub>2</sub>  
by ○Michikazu HARA

## 1. 研究目的

アンモニアは化学肥料の原料として使われる重要な化合物である。鉄系触媒を使うハーバー・ボッシュ法による工業的なアンモニア製造は高温・高圧を必要とするが、そのアンモニア収率は 10 MPa においても 30～40%に過ぎない。一方、発熱反応であるアンモニア合成の理論収率は 200 °C以下になると 1 MPa においても 80%以上となる。従って、200 °C以下でアンモニアを合成できる触媒を開発することでハーバー・ボッシュ法のさらなる効率化が期待できる。

このような低温アンモニア合成触媒開発の課題として、遷移金属触媒表面への吸着水素による触媒活性の低下（水素被毒）が挙げられる。しかし、多くの遷移金属では吸着水素の脱離に 200 °C程度の温度が必要であるため<sup>1-3</sup>、目標とする温度領域で水素被毒を低減することは困難である。本課題では、水素の吸着エネルギーの弱さから低温でも水素被毒の影響を受けない Fe に着目し、Fe に低温で高い電子供与能をもつ BaO と BaH<sub>2</sub> の混合物（BaO-BaH<sub>2</sub>）を担持した触媒（BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe）を用いた、低温でのアンモニア合成を目指した<sup>4</sup>。

## 2. 研究成果

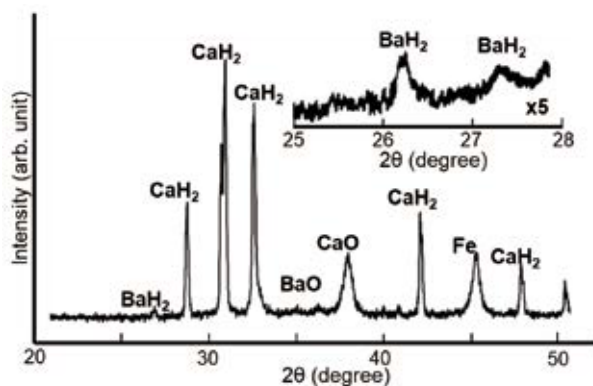
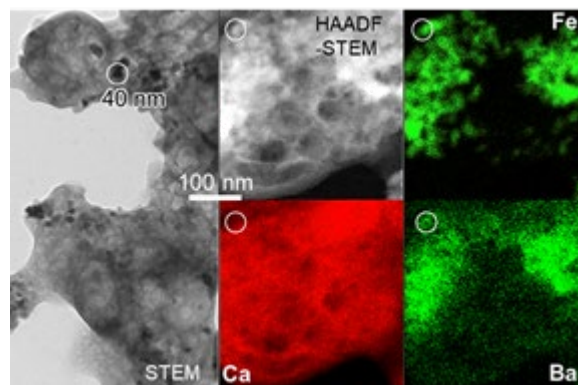
## 2. 1 触媒調製

BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe は以下の手順で調製した。Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O を 30 mL の純水に溶解した後、70 °Cにてエバポレーションして前駆体を得た。得られた前駆体を 300 °Cで焼成して Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を得た。Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 10 mL の純水に溶解した溶液に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を加え、70 °Cにてエバポレーションして Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 担持 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を得た。グローブボックス中にて CaH<sub>2</sub> と Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 担持 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を乳鉢にて混合して触媒前駆体を得た。触媒前駆体を装填したステンレス反応管を固定床流通反応系に設置し、水素流通下において 300 °Cで 2 時間還元して BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe を得た。得られた BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe における各元素のモル比は Fe:Ba:Ca=12.5:1:100 とした。

Fig.1 に示す BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe の XRD パターンより Fe<sup>0</sup> および BaH<sub>2</sub>、BaO に由来するピークが確認された。また Fig.2 に示す、TEM および TEM-EDX 観察結果から 20~40 nm の粒径の Fe 粒子上に Ba 粒子が一樣に分散した構造が確認された。

## 2. 2 触媒活性

Fig. 3 に 0.9 MPa における BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe および、300 °Cにおいて他の報告されている触媒の中でも高い活性を示す Ru を担持した BaO-BaH<sub>2</sub> 触媒 (Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>)<sup>5</sup> を含めた各触媒のアンモニア合成活性および TOF を示す。BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe および Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> 以外の触媒は 200 °Cにおいて活性を示

Fig.1 BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe の XRD パターンFig.2 BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe の TEM および TEM-EDX 観察結果

さず、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>も100℃では活性を示さない。一方、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feは300℃での活性はRu/BaO-BaH<sub>2</sub>の活性に劣るが、200℃以下の温度帯ではRu/BaO-BaH<sub>2</sub>より高い活性を示し、100℃でも活性を示した。また、BaO-BaH<sub>2</sub>/FeのTOFはRu/BaO-BaH<sub>2</sub>のTOFよりもはるかに高い値を示した。

### 2. 3 BaO-BaH<sub>2</sub>/Feにおける水素被毒の影響

BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>における触媒能の違いは、触媒における電子供与体が同じであることを考慮すると、FeとRuにおける水素被毒の影響の強さの違いによって説明できる。200℃におけるBaO-BaH<sub>2</sub>/Fe、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>のアンモニア合成活性の圧力依存性および各反応次数 (Fig. 4) より、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>では圧力上昇に伴い活性が低下する。一方、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feでは圧力上昇に伴い活性が増加する。また、水素次数は、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feが1.5であるが、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>は-1.6と負の値を取った。以上の結果は200℃においてRu/BaO-BaH<sub>2</sub>が水素被毒の影響を強く受け、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feではほとんど水素被毒の影響を受けないことを示しており、200℃以下の低温におけるRu/BaO-BaH<sub>2</sub>の低活性は吸着した水素による反応阻害が原因であると予想される。

本課題を通して、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feは加圧条件下で100℃でもアンモニア合成活性を発現し、またRu触媒よりも遥かに高いTOFを示した。このBaO-BaH<sub>2</sub>/Feの低温における高い触媒能は、アンモニア合成触媒の触媒活性を著しく悪化させる水素被毒の影響が抑制されていることに起因し、Fe触媒の低温アンモニア合成への有用性を強く示すものである。

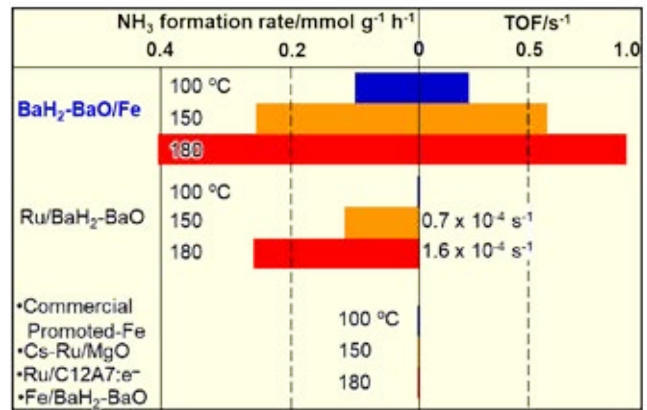


Fig.3 各触媒における0.9 MPaにおけるアンモニア合成活性およびTOF

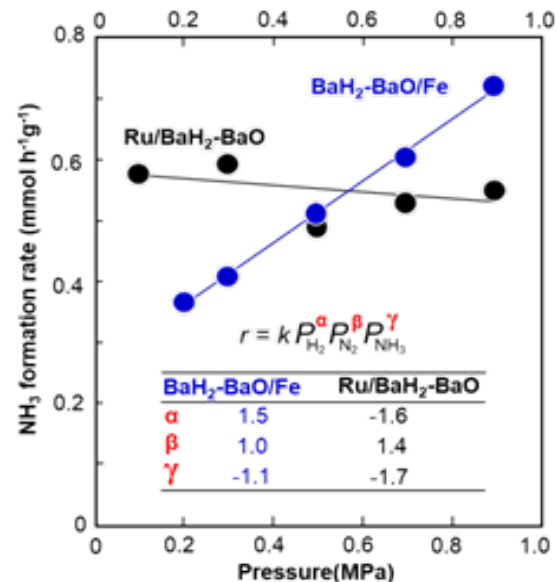


Fig. 4 BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe および Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> の200℃におけるアンモニア合成活性の圧力依存性および各反応次数

### 3. 参考文献

- (1) X. Xue *et al.*, Double-active site synergistic catalysis in Ru-TiO<sub>2</sub> toward benzene hydrogenation to cyclohexene with largely enhanced selectivity, *Chatal. Sci. Technol.*, **7**, 650 (2017).
- (2) Z. Huesges *et al.*, and A. Inoue, Interaction of hydrogen with a cobalt(0001) surface, *Phys. Chem.*, **227**, 881 (2013).
- (3) Z. Huesges *et al.*, Effects of support on hydrogen adsorption/desorption on nickel., *Appl. Chatal. A*, **334**, 268 (2008).
- (4) M. Hattori *et al.*, Low temperature ammonia synthesis on iron catalyst with an electron donor, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 7888 (2023).
- (5) M. Hattori *et al.*, Enhanced catalytic ammonia synthesis with transformed BaO, *ACS Chatal.*, **8**, 10977 (2018).



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、研究している。量子経路干渉法では、ダブルポンパルスとプローブパルスを用いた過渡反射率計測を行い、生成するコヒーレントフォノン強度に焼きついた電子コヒーレンスの干渉情報を調べることになる。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を行なっている。また、コヒーレントフォノンの新しい解析手法として、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ている。ここでは、理論計算の成果について示す。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 モデルハミルトニアンと系の時間発展

簡単なモデルとして、電子2準位系と調和振動子で構成されるモデルを考えると、注目する電子フォノン系のハミルトニアンは

$$H_0 = \hbar\omega b^\dagger b |g\rangle\langle g| + (\epsilon + \hbar\omega b^\dagger b + \alpha\hbar\omega(b + b^\dagger)) |e\rangle\langle e| \quad (1)$$

と書ける。ここで、 $|g\rangle$ は電子基底状態、 $|e\rangle$ は電子励起状態を表し、 $\epsilon$ は励起エネルギー、 $b^\dagger, b$ はそれぞれフォノンの生成と消滅演算子、 $\alpha$ は電子フォノン結合定数である。光と系との相互作用には、電子双極子相互作用と回転波近似を用いる。系の状態は

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n (c_n(t) |g, n\rangle + d_n(t) |e, n\rangle) \quad (2)$$

と書ける。ここで、 $|n\rangle$ はフォノン数状態、 $|g, n\rangle = |g\rangle \otimes |n\rangle$ 、 $|e, n\rangle = |e\rangle \otimes |n\rangle$ である。また、系の密度演算子は $\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ である。密度演算子の時間発展は、環境との相互作用をマルコフ過程として取り扱う場合には、Lindblad型量子マスター方程式で表すことができる。量子マスター方程式の数値計算に対して、本年度はPythonを用いて開発されたQuTip [3]を用いて計算を行なった。これにより、GaAsのコヒーレントフォノン生成における光強度依存性の計算を高速で行うことができたようになった。計算の結果から、光共鳴条件において、impulsive stimulated Raman 過程でのフォノン生成は、impulsive absorption 過程と比べて、低強度領域でフォノンの飽和が観測された。[2]

#### 2. 2 フォノンデコヒーレンス

コヒーレントフォノンが生成した後のデコヒーレンス過程について、マルコフ過程および非マルコフ過程による影響をモデル計算により調べた。この計算では、フォノン系だけに注目し、単純化のためにフォノン2準位 $|0\rangle, |1\rangle$ を考えた。

マルコフ過程によるデコヒーレンスの計算では、Lindblad型量子マスター方程式を用いた系の時間発展を計算する。2022年度には、純粋なデコヒーレンスを考えLindblad演算子として $\sqrt{\gamma}b^\dagger b$ を用いて計算し、デコヒーレンスに伴って、情報エントロピーが増加することを示した。本年度は、エネルギー緩和を含む演算子 $\sqrt{\gamma}b$ を用いて計算し、コヒーレントフォノン振幅の減衰に伴い、いったん情報エントロピーが増加したあとで、フォノン分布の緩和に伴い、情報エントロピーが減少しゼロに近づくことを示した。[4,5]

非マルコフ過程のモデルとして、相互作用する2つのフォノン2準位系を考えた。このとき、ハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_1 b^\dagger b + \hbar\omega_2 a^\dagger a - A(ba^\dagger + b^\dagger a) \quad (3)$$

とした。 $\omega_1, \omega_2$ はフォノン系1, 2の角振動数であり、 $b^\dagger, a^\dagger$ はフォノン系1, 2の生成演算子である。またAは相互作用定数である。全体系（フォノン系1+2）の時間発展は非ユニタリーな項をゼロとして、量子マスター方程式を計算することで求められる。また、フォノン系1を注目系、フォノン系2を環境として考え、環境側の部分トレースをとることで注目する系の情報エントロピーを計算した。結果をFig. 1に示す。フォノン振動状態は、系と環境の間を移り変わる。各系のフォノン振幅が最大のときに情報エントロピーがゼロになり、両方の系の振動振幅が同じときに情報エントロピーが最大となっている。また、全体の系の情報エントロピーは常にゼロであり、量子性が保たれている。各系の振動のうなりは、新しい振動モードが形成されていることを示している。この簡単なモデル系は、調和振動子でフォノン系とプラズモン系を模擬することで、GaAs中のフォノンプラズモン結合モードのダイナミクス計算に応用することが可能である。

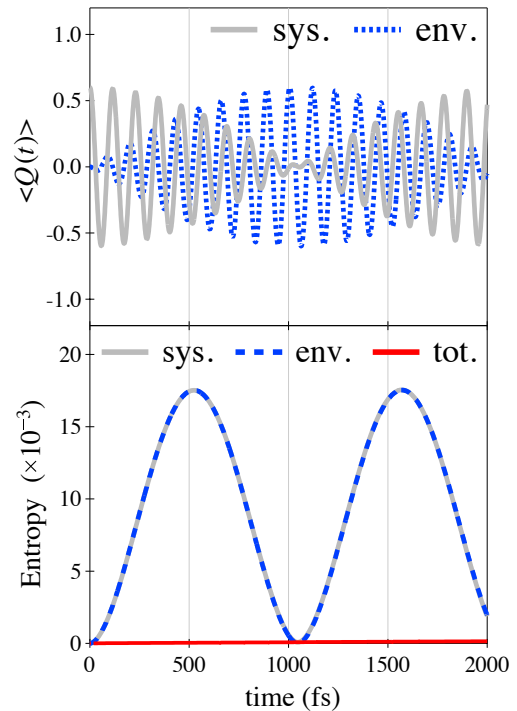


Fig.1 相互作用のある2つの2準位系フォノンの変位の期待値（上図）と情報エントロピー（下図）の理論計算結果。フォノン系1をシステム(sys),フォノン系2を環境(env)として、全体を(tot)として表示している。

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, 22KJ1342ならびに応用セラミックス研究所共同利用研究の補助を受けて行われた。

### 3. 参考文献

- (1) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "Ultrafast quantum path interferometry to determine the electronic decoherence time of the electron-phonon coupled system in n-type gallium arsenide", *Phys. Rev. B*, **107**, 184305 (2023).
- (2) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "Stimulated Raman blockade in coherent phonon generation", *Solid State Commun.*, **373-374**, 115316 (2023).
- (3) J. R. Johnson, P. D. Nation, and F. Nori, "QuTip 2: A Python framework for the dynamics of open quantum systems", *Comput. Phys. Comm.*, 184 (2013) 1234.
- (4) Y. Konno, I. Takagi and K. G. Nakamura, "Coherence and entropy of coupled quantum harmonic oscillators", 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA-3), Oct. 20, Tokyo (2023).
- (5) 今野佑磨, 高木一旗, 中村一隆, "コヒーレントフォノンのエントロピー解析", 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月21日。

分野：環境・エネルギー材料分野

新規液相法による 100°C以下での Cu<sub>2</sub>O 膜の作製

東京工業大学 フロティア材料研究所 ○新田 亮介, 真島 豊

Fabrication of Cu<sub>2</sub>O films below 100°C by novel wet processes  
by ○Ryosuke NITTA, Yutaka MAJIMA

## 1. 研究目的

亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) は無毒かつ安価であり優れた p 型半導体特性を示すことから、バイオセンサ、ガスセンサ、太陽電池など様々な分野で応用され、近年注目を集めている。これら応用は一般に Cu<sub>2</sub>O を成膜することが前提となるが、従来の成膜手法では CuO や Cu(OH)<sub>2</sub> などの不純物相が生成しやすく、単相の Cu<sub>2</sub>O 膜を作製することが難しい。また一般に成膜温度は高温で、最低でも 200°C 以上は必要であり基板へのダメージが大きいことも問題となっている。このよう中で、我々は液相法のひとつであるスピンスプレー法を用いてわずか 70°C で Cu<sub>2</sub>O 単相膜を作製することに成功した<sup>(1),(2)</sup>。

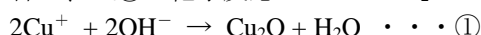
本課題では、スピンスプレー法での Cu<sub>2</sub>O の成膜において、成膜温度の違いが膜形状に与える影響について調査した。また新たに開発した液相法であるミストスピンスプレー法により、厚み 50nm 程度の Cu<sub>2</sub>O 膜を基板上に均一に成膜することに成功した。加えて、作製した Cu<sub>2</sub>O 膜がグルコースセンサとして応用可能であることを示した。

## 2. 研究成果

2. 1 スピンスプレー法による Cu<sub>2</sub>O 膜の作製

スピンスプレー法(Fig. 1)により、ガラス基板上(3cm×4cm)に Cu<sub>2</sub>O 膜を作製した<sup>(3)</sup>。原料溶液として硫酸銅と L-アスコルビン酸が 0.04M となるよう溶かした水溶液を使用し、反応溶液としては水酸化ナトリウムとアンモニアがそれぞれ 0.1M、0.4M となるよう調整した水溶液を使用した。成膜時間を 10 分、成膜温度を 50°C、60°C、70°C、80°C でそれぞれ作製し、成膜温度による膜形状の違いについて調査した。

Fig. 2 に作製した Cu<sub>2</sub>O 膜の表面・断面 SEM 画像を示す。スピンスプレー法では、Cu<sup>+</sup>イオンが含まれる原料溶液とアルカリ性の反応溶液を回転台に固定された基板に対してスプレーすることで成膜する。成膜過程において、これら 2 溶液が基板上で混合し、式①の化学反応によって Cu<sub>2</sub>O が析出する。



SEM 画像より、成膜温度が高いほど膜厚が大きく成膜速度が速いことが分かった。これは温度が高いほど Cu<sub>2</sub>O の析出が促進されたからである。また、膜を構成する粒径は成膜温度が高いほど大きくなった。本成膜では、反応溶液に水酸化ナトリウムだけでなく Cu<sub>2</sub>O を溶解するアンモニアを加えているが、これは Cu<sub>2</sub>O の析出過程において溶解反応も同時に起こすことで、溶解・再析出によるオストワルド成長を促すためである。これにより、膜厚がある程度均一な Cu<sub>2</sub>O 膜を作製することができる。成膜温度が高いほど、析出だけでなく溶解反応も促進されるため、よりオストワルド成長が促され、粒形が大きくなったと考えられる。

2. 2 ミストスピンスプレー法による Cu<sub>2</sub>O 膜の作製

ミストスピンスプレー法(Fig. 3)により、ガラス基板上(3cm×4cm)に Cu<sub>2</sub>O 膜を作製した<sup>(4)</sup>。原料溶液として硫酸銅と L-アスコルビン酸がそれぞれ 0.05M となるよう調整した水溶液を、反応溶液としては水酸化ナトリウムとアンモニアがそれぞれ 0.1M、0.015M となるよう溶かした水溶液を使用した。成膜時間を 30 分、成膜

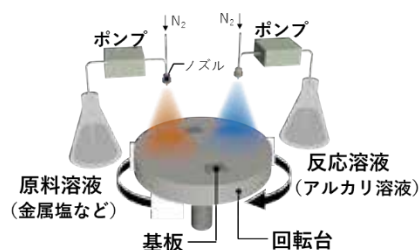
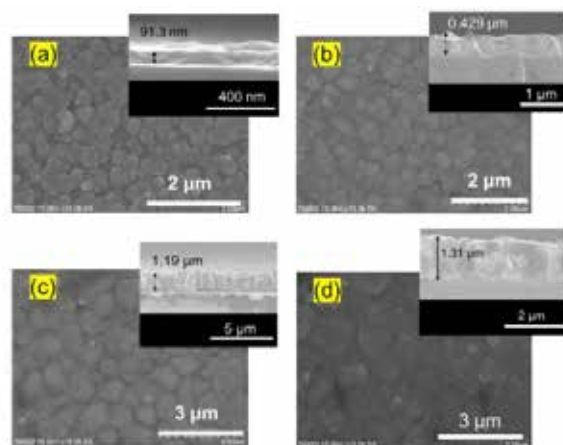


Fig.1 スピンスプレー法の装置図

Fig.2 成膜温度を (a) 50°C, (b) 60°C, (c) 70°C, (d) 80°C で作製した Cu<sub>2</sub>O 膜の表面・断面 SEM 画像<sup>(3)</sup>

温度を 90°C とした。

Fig. 4 に作製した  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の表面・断面 FESEM 画像を示す。膜厚 52nm 程度の  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜がガラス基板上(3cm×4cm)に均一に堆積していた。従来の液相法では一般に、膜厚が数十 nm の酸化膜を大面積で作製しようとする、まばらになり連続膜とならない。今回開発したミストスピンスプレー法は、超音波ミストと呼ばれる粒径が数  $\mu\text{m}$  程度のミストを利用する。原料溶液と反応溶液を超音波ミストにし、回転台上に固定した基板に吹き付け成膜する。そのため、スピンスプレー法と比較して基板への  $\text{Cu}^+$  イオンと  $\text{OH}^-$  イオンの供給量を極端に減らすことができ、その成膜速度が小さくなった。加えて、超音波ミストにして基板に吹き付けるため、基板全体に原料・反応溶液を均一に供給することができ、その結果、膜厚が 52nm 程度と薄いにも関わらず緻密な  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜となったと考えられる。

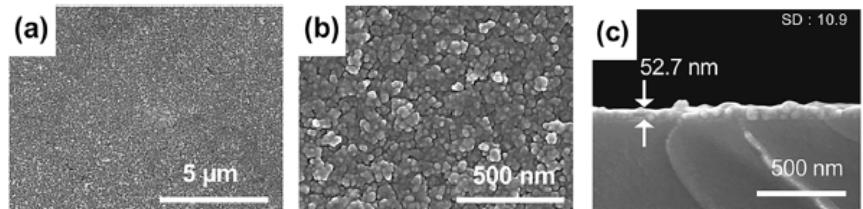


Fig.3 ミストスピンスプレー法の装置図

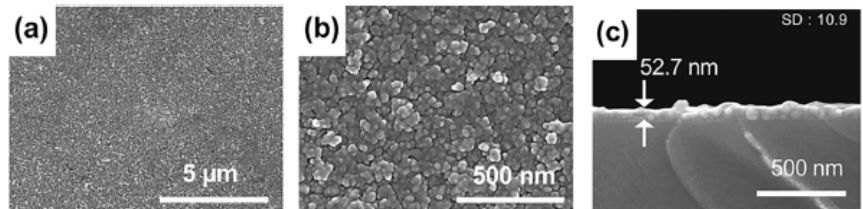


Fig.4  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の (a), (b) 表面と (c) 断面の FESEM 画像<sup>(4)</sup>

### 2. 3 ミストスピンスプレー法による $\text{Cu}_2\text{O}$ グルコースセンサの作製

ミストスピンスプレー法により、ITO/PET 基板上に  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜を作製し、フレキシブルグルコースセンサとした<sup>(4)</sup>。Fig. 5 にその外観写真と表面・断面 SEM 画像を示す。ITO/PET 基板に膜厚 65.6nm 程度の  $\text{Cu}_2\text{O}$  緻密膜が堆積していた。

作製した  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  のグルコースセンサ特性を電気化学測定にて評価した。なお、参照電極には  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極を使用した。Fig. 5(c)に 0.1M 水酸化ナトリウム溶液にグルコースを添加していった際の  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  電極の電流密度の変化を示している。なお、電流密度の変化はグルコース添加による  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜表面の  $\text{Cu(I)}$  の  $\text{Cu(III)}$  への酸化反応によるものである。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  電極は溶液中のグルコース濃度の変化に対して、10 秒程度と比較的高速で応答することが分かった。また、Fig. 5(d)にグルコース濃度に対する  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  電極の電流密度の関係を示す。グルコース濃度変化に対して、電流密度が線形に変化していることが分かった。また、その傾きはセンサ感度に相当し、0.562 程度と高感度であった。

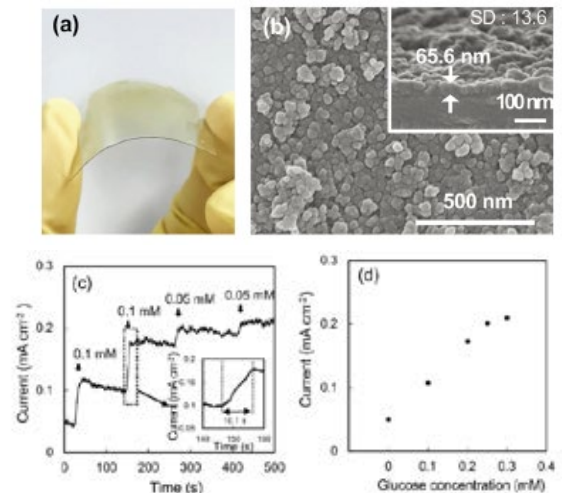


Fig.5  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  の (a) 外観図, (b) 表面・断面 SEM 画像とグルコース濃度変化に対する (c) 電流密度変化と (d) その相関プロット<sup>(4)</sup>

### 3. 参考文献

- (1) R. Nitta, Y. Kubota, T. Kishi, T. Yano, N. Matsushita, One-step direct fabrication of phase-pure  $\text{Cu}_2\text{O}$  films via the spin-spray technique using a mixed alkaline solution, Mater. Chem. Phys. 243 (2020) 122442.
- (2) R. Nitta, R. Taguchi, Y. Kubota, T. Kishi, A. Shishido, N. Matsushita, Novel bending sensor based on a solution-processed  $\text{Cu}_2\text{O}$  film with high resolution covering a wide curvature range, ACS Omega. 6 (2021) 32647-32654.
- (3) A. Endo, R. Nitta, Y. Kubota, N. Matsushita, Crystallized  $\text{Cu}_2\text{O}$  films fabricated at low substrate temperature of 50-90° C by spin-spray method, J. Ceram. Soc. Japan. 131 (2023) 797-801.
- (4) Y. Fujita, A. Yamasaki, R. Nitta, Y. Kubota, Y. Katayanagi, N. Matsushita,  $\text{Cu}_2\text{O}$  films without impurities fabricated via the mist spin spray technique using a mixed alkaline solution for flexible glucose sensors, Thin Solid Films. 787 (2023) 140123.

分野：環境・エネルギー材料分野

## ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発

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

○片瀬貴義、野元聖矢、ホシンイ、井手啓介、平松秀典、神谷利夫  
黒澤昌志

Design and development of eco-friendly high-performance thermoelectric materials  
by ○Takayoshi KATASE, Seiya NOMOTO, Xinyi HE, Masashi KUROSAWA, Keisuke IDE,  
Hidenori HIRAMATSU, and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

熱を電気に直接変換する「熱電変換」は、未利用な廃熱エネルギーを有効活用する技術として期待されている。熱電変換の効率は、材料の電気伝導率  $\sigma$ ・ゼーベック係数  $S$ ・熱伝導率  $\kappa$  で決まる性能指数  $ZT(=S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1})$  で評価される。 $ZT$  が 1 程度の重金属カルコゲン化合物 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  等) 熱電材料が実用化されているが、希少金属・毒性元素を含む問題があり、大規模な熱電技術応用の障害になっている。一方、 $\text{SrTiO}_3$  に代表される酸化物熱電材料は、無毒で豊富な元素で構成される利点があるものの、 $ZT$  が低いために特性を圧倒的に改善する材料設計が必要であった。高  $ZT$  の実現には、大きな  $S$ 、高い  $\sigma$  (出力因子  $\text{PF} = S^2 \sigma$ ) と低い  $\kappa$  が要求される。実用材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、高  $\text{PF}$  と低  $\kappa$  により室温付近で  $ZT \sim 0.8$  を示す (表 1)。電子ドーパ ( $\text{La}$  置換) した  $\text{SrTiO}_3$  は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と同程度の高い  $\text{PF}$  を示すが、原子量の小さい酸素を含むために  $\kappa$  が約 1 桁高く (キャリア拡散の駆動力になる温度勾配を稼げない)、 $ZT$  が室温付近で 0.08 と極めて低い。酸化物の弱点である高  $\kappa$  をいかに低減させるかが、高  $ZT$  化に向けた鍵である。

	$\text{SrTiO}_3$	実用材料, $\text{Bi}_2\text{Te}_3$
資源の豊富さ	○ クラーク数大	× Teのクラーク数 < Pt
毒性	○ 無し	× 有 (Te)
$ZT$ @ 室温	× 0.08	○ ~0.8
$S^2 \sigma$ @ 室温	○ 3.6 mW/mK <sup>2</sup>	○ 3.3 mW/mK <sup>2</sup>
$\kappa$ @ 室温	× 12 W/mK	○ ~1.5 W/mK

表 1 酸化物熱電材料  $\text{SrTiO}_3$  と実用熱電材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の特徴・特性の比較。

本研究では、上記の課題を克服するため、酸化物に水素の陰イオンであるヒドリド ( $\text{H}^-$ ) を導入して低  $\kappa$  化させる新しいアプローチを提案した。例えば、 $\text{SrTiO}_3$  の酸素位置に置換した  $\text{H}^-$  は、 $\text{O}^{2-}$  との大きな質量差によりフォノンを強く散乱する点欠陥として振る舞うと考えられる。また、 $\text{Ti-H}$  と  $\text{Ti-O}$  の結合力の違いから、局所構造に非対称性が生じることでフォノン非調和性を増強させ、 $\text{SrTiO}_3$  のフォノン振動数や振幅が変化し、格子熱伝導率を大きく低減させると期待した。更に、酸素位置を置換する  $\text{H}^-$  は 1 価のアニオンで、電子ドナーとして働くため [1,2]、高い電気伝導性を持たせることもできる。以上のことから、重元素を用いることなく、 $\text{H}^-$  を  $\text{SrTiO}_3$  に置換する方法で酸化物の弱点である高熱伝導率を克服し、高  $ZT$  化させられると期待した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$ バルク焼結体の合成と熱電特性評価

$\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  中の水素は 400°C で脱離するために、これまでバルク焼結体を作製するのが難しかった。そこで、セラミックの焼結に一般に用いられる放電プラズマ焼結法 (SPS) において、水素が脱離しないように金属箔で密閉する工夫を施し、高濃度に水素を含有する  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体の作製プロセスを開発した。まず、粒径 300nm 以下の  $\text{SrTiO}_3$  粉末と  $\text{CaH}_2$  粉末をグローブボックス内で混合し、430~520°C の低温で真空加熱して、水素化した  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  粉末を作製した。 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  粉末を 10mmφ × 1 mm<sup>t</sup> のペレットに成型してステンレスの金属箔で密閉した。その後、SPS により水素が脱離しないようにした密閉環境で 1050°C で 10 分間焼結を行うことによって、焼結密度 96~99% の  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体 ( $x=0.057 \sim 0.216$ ) を作製することに成功した。

作製した  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体 (代表として  $x=0.068$  と 0.216) の格子熱伝導率 ( $\kappa_{\text{kat}}$ ) の温度依存性を図 2 に示す。 $\text{SrTiO}_3$  多結晶体と比べて、僅か 2.3% の  $\text{H}^-$  置換 ( $x=0.068$ ) で  $\kappa_{\text{kat}}$  が 5.5W/mK まで減少し、更に  $\text{H}^-$  濃度を増やすと 3.6W/mK ( $x=0.216$ ) まで減少させることに成功した。図 3 には、 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体 ( $x=0.068$ ) の出力因子  $\text{PF}$  と変換効率  $ZT$  の温度依存性について、 $\text{La}$  ドープ  $\text{SrTiO}_3$  焼結

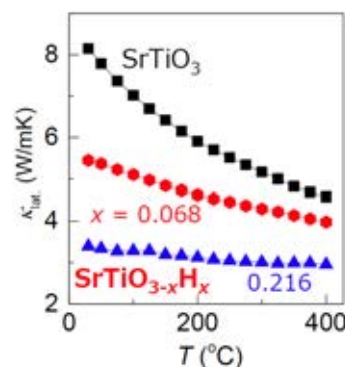


図 2  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体の格子熱伝導率  $\kappa_{\text{kat}}$  の温度依存性。

体との比較を示している。La ドープ SrTiO<sub>3</sub> 焼結体では、温度低下と共に PF が減少してしまうのに対して、SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体では温度低下と共に PF が増加して、室温で 22.6 μW/cm<sup>2</sup> に到達した (図 3 左)。La ドープ SrTiO<sub>3</sub> 焼結体では粒界散乱によって電気伝導度が下がってしまうために、室温付近での PF が制限されてしまう。一方で、SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体では粒界散乱が殆ど寄与しておらず、室温でも単結晶と同等の高い電気伝導度 (1740S/cm) を示すために、高い PF を実現できることが分かった。その結果、SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体の高い PF と低い  $\kappa_{\text{kat}}$  によって、La ドープ SrTiO<sub>3</sub> 焼結体よりも高い ZT を示すことが分かった (図 3 右)。

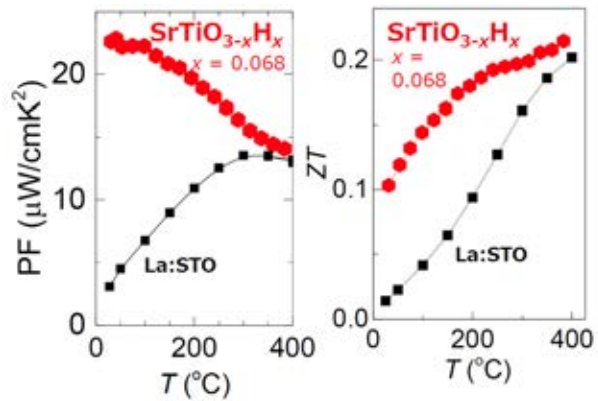


図 3 SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体の出力因子 PF (左) と熱電変換効率 ZT (右) の温度依存性。

## 2. 2 水素置換による SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> の格子熱伝導率低減のメカニズム

H 置換による SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> の  $\kappa_{\text{kat}}$  低減機構を解明するために、VASP と ALAMODE コードを用いた第一原理非調和フォノン計算により、SrTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> ( $x = 0.25$ ) のフォノン輸送解析を行った。一般に固体では置換元素との質量差によってフォノン散乱が増強されるが、酸素と水素の質量差は 16 倍もあり、フォノン散乱に大きく寄与している可能性がある。そこで、結晶構造と結合定数を維持したまま、水素の質量を重水素と酸素の質量に変えて  $\kappa_{\text{kat}}$  を計算した (図 4 左)。その結果、質量差による  $\kappa_{\text{kat}}$  への影響は殆ど無く、従来とは異なる機構でフォノン散乱が増強されていると考えられた。そこで SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> における水素置換位置と熱伝導との相関を調べることで、H 置換によってフォノン散乱が増強させるメカニズムを検討した。水素置換位置の全ての対称性を考えると A~G の 7 つの構造があり、全モデルの生成エネルギー差は室温のエネルギーよりも小さく、水素はどの置換位置も取りうるため、全構造モデルの  $\kappa_{\text{kat}}$  を計算した。その結果、どのモデルでも水素置換で  $\kappa_{\text{kat}}$  は低減されるが、置換位置によって大きなばらつきが出ることが分かった

(図 4 右)。この  $\kappa_{\text{kat}}$  の違いは、Ti-O<sub>6</sub> 八面体における結合の不均一性で説明できることが分かった。Ti-O 結合に比べて Ti-H 結合が非常に弱いために、Ti-O<sub>6</sub> 八面体が局所的に歪む (図 4 右上)。各モデルの Ti-(O,H) 結合距離の偏差に対する  $\kappa_{\text{kat}}$  の変化を図 4 右下に示すが、良い相関が見られており、Ti-O<sub>6</sub> 八面体における結合定数の不均一さがフォノン散乱を増強していると考えられる。

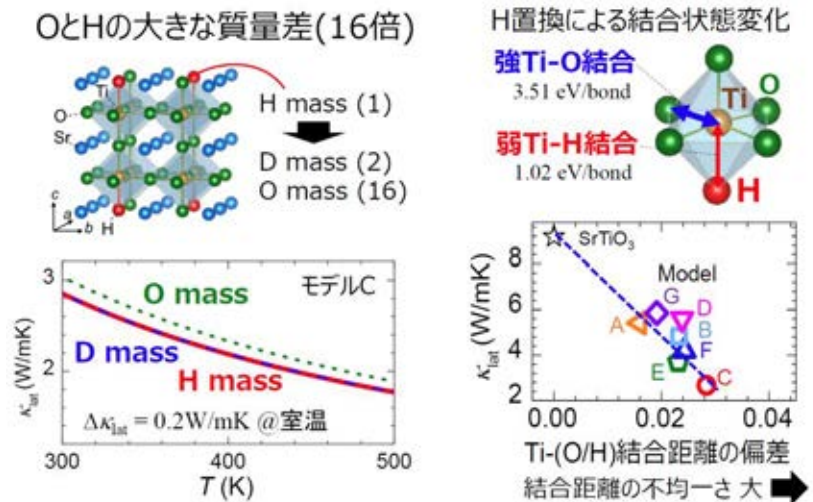


図 4 (左) SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> ( $x=0.25$ )モデルの水素 H を重水素 D と酸素 O の質量で置き換えた場合における格子熱伝導率 ( $\kappa_{\text{lat}}$ ) の温度変化。(右) 水素置換位置の異なる SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 構造モデル A~G における、室温の  $\kappa_{\text{lat}}$  と Ti-(O,H) 結合距離の偏差の関係。

## 3. 参考文献

- (1) Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, H. Kageyama, *Nat. Mater.* 11, 507-511 (2012).
- (2) T. Yajima, A. Kitada, Y. Kobayashi, T. Sakaguchi, G. Bouilly, S. Kasahara, T. Terashima, M. Takano, H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 8782-8785 (2012).
- (3) X. He, S. Nomoto, T. Komatsu, T. Katase, T. Tadano, S. Kitani, H. Yoshida, T. Yamamoto, H. Mizoguchi, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Kawaji, H. Hosono, and T. Kamiya, *Adv. Funct. Mater.* 33, 2313144 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

## ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成

東京工業大学フロンティア材料研究所 高橋 智陽、気谷 卓、川路 均

Synthesis and properties of new functional materials based on metal-organic frameworks  
by Tomoaki TAKAHASHI, Suguru KITANI, Hitoshi KAWAJI

## 1. 研究目的

多孔性材料は多数の細孔を持っており、その細孔に様々な物質を吸着することができる。このため、分子吸着剤やイオン交換剤、モレキュラーシーブス、触媒など機能性材料として幅広く応用されている。機能性多孔性材料の一つとして近年、有機金属錯体が注目されている。これらは、金属イオンとそれに架橋した有機配位子の自己組織化により結晶化し、三次元的に規則正しく制御された細孔構造を持つ物質である。その規則的な細孔構造中には、さまざまな気体分子や有機分子を大量に吸蔵することが可能であり、また架橋配位子の種類を変えることによって細孔の大きさや内包分子との相互作用を制御できるため、ゼオライトでは難しかった多様な細孔空間を作ることができる。高い空隙率を持たせることができるため、水素貯蔵材料や二酸化炭素吸蔵材料などへの応用が期待され、その実用化に向けた研究も盛んに行われている。しかし、ホスト格子と細孔内に吸蔵されるゲスト分子の相互作用の本質、吸蔵されたゲスト分子やホスト格子の運動状態、あるいはゲスト分子における協同現象などの基礎物性研究については不十分のままである。

私たちのグループでは、これまで典型的な有機金属錯体のIRMOF-1 [ $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$ ], HKUST-1 [ $\text{Cu}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2$ ]に加え、Fig.1 に示したMIL-100(Fe) [ $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(1,3,5\text{-benzenetricarboxylic acid})_2$ ]やMIL-101(Cr) [ $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(1,4\text{-benzenedicarboxylic acid})_3$ ]などの細孔径の異なる種々の多孔性有機金属錯体について、水分子や有機分子を吸着させたときの相転移挙動についての研究を行ってきた。一般にゼオライトなどの細孔が2 nmより小さいマイクロ孔ではゲスト分子の協同現象は起こらないと言われているが、これまでの研究によって、有機金属錯体に吸蔵された物質は融解や固相間相転移のような現象を示すことが分かってきた。昨年までの研究で、多孔性有機金属錯体に吸蔵された水の融解・凝固現象については、特に細孔径が小さいHKUST-1 (細孔径が0.5 nmおよび0.9 nm) については、これまでに知られている最も低い温度での吸蔵水の相転移現象やホスト-ゲスト相互作用に基づくと思われる得意な相転移を見出してきた。一方、比較的大きな細孔を有するMIL-100(Fe) (細孔径：2.5 nmと2.9 nm) やMIL-101(Cr) (細孔径：2.9 nmと3.4 nm) では、大きさの異なる細孔のそれぞれに対応すると思われる水の融解・凝固現象が観測されている。本研究ではMIL-100(Fe)やMIL-101(Cr)と同じ構造を持ち、金属イオン種がそれぞれ異なるMIL-100(Cr)およびMIL-101(Fe)について、これまでに観測された吸蔵された水の相転移の舞いについて、細孔サイズと金属イオンとの結合状態の違いについて明らかにするとともに、新規分子吸蔵錯体の開発のための知見を得ることを目的としている。

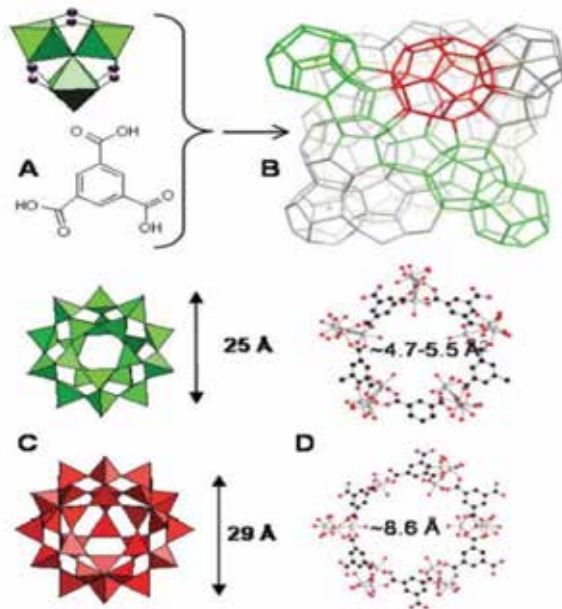


Fig.1 MIL-100(Fe)の結晶構造[1]

## 2 研究成果

MIL-100(Cr)はソルボサーマル法を用いて合成した[2]。硝酸クロム九水和物( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 2.0 g(0.005 mol)とトリメシン酸( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ ) 1.05 g(0.005 mol)を蒸留水25 mlで溶かし、30分間超音波を用いて攪拌し濃紺色の懸濁液を得た。その後、この混合溶液をテフロン耐性容器(taf-sa-100 耐圧工業株式会社)に封入し、493 Kで96時間静置した。本研究では安全面や環境面を考慮し、HFを使用しないでMIL-100(Cr)の合成を行った。生成物を蒸留水( $\text{H}_2\text{O}$ )、エタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )の順で洗浄し真空乾燥を行い、無吸蔵のMIL-100(Cr)を得た。MIL-101(Fe)についても同様にソルボサーマル法を用いて合成した[3]。

塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 1.32 g (0.005 mol) とテレフタル酸( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ) 0.41 g (0.0025 mol) を N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 30 ml で溶かし、30 分間超音波を用いて攪拌し、橙色の懸濁液を得た。その後、この混合溶液をテフロン耐性容器に封入し、383 K で 24 時間静置した。その後、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、メタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) の順で洗浄し、真空乾燥を行った。試料に対するゲスト分子の吸蔵方法は以下の方法で行った。無吸蔵物を、あらかじめ真空ライン中でフリーズ&ソウ法を用いて脱ガスしておいた純粋なゲスト分子蒸気を真空ライン中で、有機金属錯体に晒すことで、細孔内にゲスト分子を吸蔵した試料を得た。各々の試料同定には粉末 X 線回折測定(XRD)を行った。DSC 測定には TA 社製の Q-100 を用いた。DSC 測定は、吸蔵量を徐々に減少させながら、昇温速度；10 K/min，温度領域；93 - 300 K で行った。

水を吸蔵した MIL-100(Cr) の DSC 曲線を Fig. 2 に示す。図中において % で表した数字は最大吸蔵量に対する吸蔵割合である。MIL-100(Cr) の細孔中には 1 mol 当たり、26.3 mol の水を吸蔵することがわかった。未吸蔵の水が存在している場合(吸蔵量 100 % 以上)では 273 K 付近にバルク水の融解に起因すると考えられるピークが観測された。この図では見づらいが、それに加えて吸蔵水の融解と思われる非常にブロードな吸熱ピークが 220 K 付近に観察された。細孔径が同様な MIL-100(Fe) では、210 K 付近にブロードな吸熱ピークが観察されており、Fe 化合物と比較して 10 K 程度高温側で吸蔵水の融解が起っていると考えられる。また、同じ Cr 化合物で細孔径が異なる MIL-101(Cr) と比較すると転移温度は約 10 K 低くなっている。これは、MIL-100 の細孔径が MIL-101 の細孔径よりも小さいことと対応している。

つぎに水を吸蔵した MIL-101(Fe) の DSC 曲線を Fig. 3 に示す。未吸蔵の水が存在している場合(吸蔵量 100 % 以上)では 273 K 付近にバルク水の融解に起因すると考えられる吸熱ピークと 260 K 付近に吸蔵水の出入りに関係すると考えられる吸熱ピーク観測された。吸蔵量が 100 % 以下の場合には 220 K 付近に非常にブロードな吸熱ピークが観察された。MIL-100(Fe) と比較すると、細孔径が大きい分、高温側に観測されている。一方、細孔径が同様な MIL-101(Cr) と比較した場合、MIL-101(Fe) 中の吸蔵水の融解温度は約 10 K 低くなっている。MIL-100 系の場合と同様に、同じ細孔径の化合物では Fe 化合物の方が融点が低い。このことは、Cr で構成された結晶細孔と比較して、Fe で構成された結晶細孔の方が大きな融点降下が発現することであり、Fe 化合物の方が細孔壁と水分子間の界面自由エネルギーがより高いことを意味し、吸蔵水の水素結合ネットワークをより不安定化にすることを示唆している。この結果から MIL-100 群並びに MIL-101 群の配位不飽和金属サイトは吸蔵された分子と強く相互作用していると考えられ、触媒や、特定の分子のみをターゲットにした吸着材への応用が期待される。

### 3 参照論文

- [1] P. Horcajada, et al., *Chem. Commun.*, **27**, 2820-2822(2007).
- [2] P. Teerachawanwong, et al., *Fuel*, **331**, 125863 (2023).
- [3] A.M. Balu, et al., *Appl. Catal. A*, **455**, 261-266(2013).

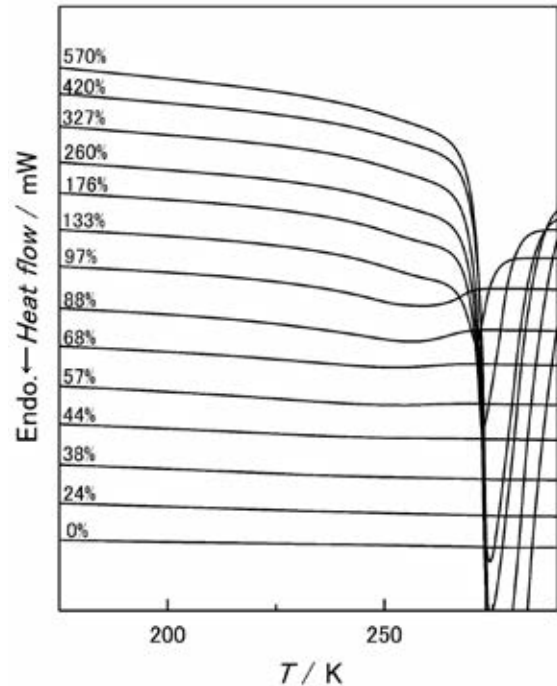


Fig.2 水を吸蔵した MIL-100(Cr) の DSC 曲線

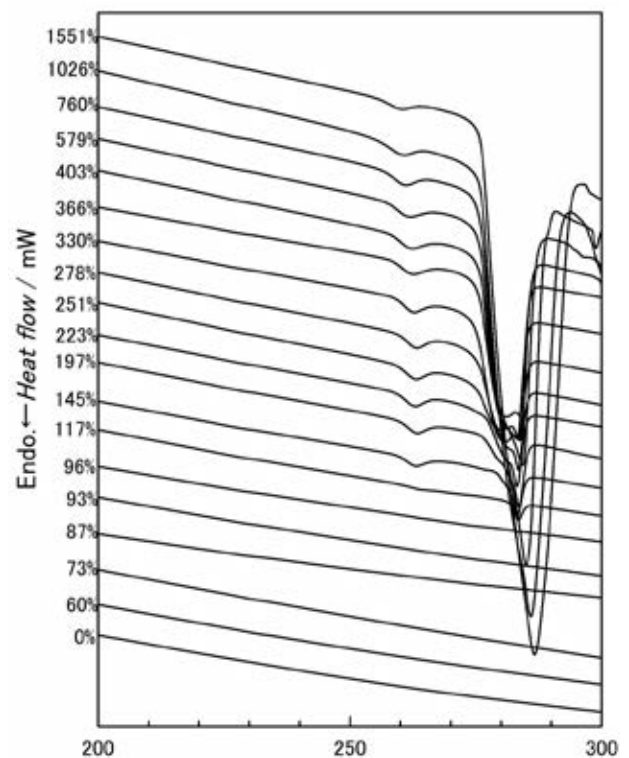


Fig.3 水を吸蔵した MIL-101(Fe) の DSC 曲線



分野：環境・エネルギー材料分野

# 硫化スピネル $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の金属絶縁体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, 橋本賢太, 川路均

Anomalous thermal conductivity change with metal-to-insulator transition in  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$   
by ○Suguru KITANI, 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。従来、温度の制御は外部装置を用いることで行われてきたが、材料自身で熱を制御することができればエネルギー消費量の大きな削減が期待できる。我々はその材料として、金属絶縁体 (M-I) 転移をもつ物質を有望視している。熱伝導はフォノンの伝達や電子の移動により生じ、電子熱伝導率  $\kappa_e$  は Wiedemann-Frantz (WF) 則によれば  $\kappa_e = L\sigma T$  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、M-I 転移を有する物質の  $\kappa_e$  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ことが予想される。しかし、これまでに行った研究から、予想通りの振る舞いを起こす物質が見つかった一方で、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てきた。

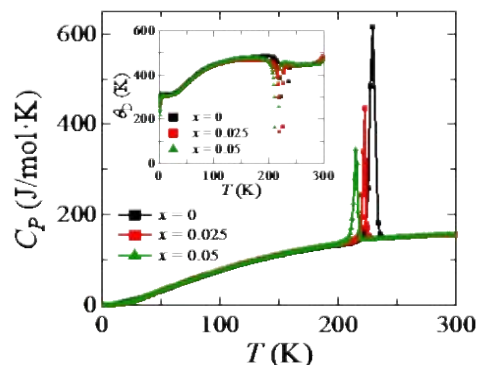
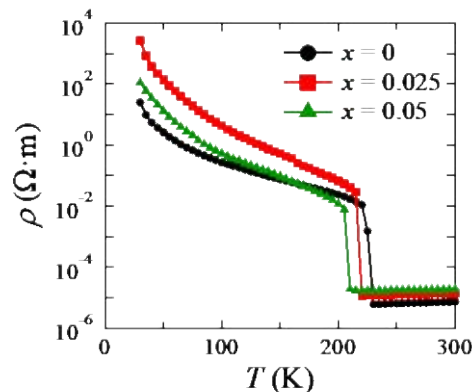
スピネル硫化物  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  は  $T_{\text{MIT}}=220 \text{ K}$  付近に M-I 転移を生じ、その際に、絶縁相よりむしろ金属相で熱伝導率が小さくなる振る舞いが報告されている<sup>1-3</sup>。我々はこれまで1価の Cu サイトへ2価の Zn をドープした  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  では相転移時の熱伝導率がどのように変化するかを調べることで、その異常な振る舞いの考察を行ってきた<sup>4</sup>。Zn ドープ量を増やしていくと、絶縁相から金属相への熱伝導率変化が現象から増加に転じることが分かった。この結果は、母相の  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  では  $\text{Ir}^{3.5+}$  が作り出す軌道ゆらぎがフォノンを強く散乱していることを示唆しており、それが Zn ドープによって抑制されたものと考えられる。したがって、Zn ドープ時に観測された振る舞いは、1価をとる Cu サイトに2価の Zn をドープすることによって Ir の価数が3価に近づき、軌道自由度を有する  $\text{Ir}^{4+}$  が減少したことにより起因して軌道ゆらぎによる散乱が減少したものと考えている。しかし、Zn ドープ時には格子定数も変化しており、Ir-Ir 間距離が軌道ゆらぎに大きな影響を与えている可能性も考えられる。そこで、本研究では Ir-Ir 間距離が金属絶縁体転移に与える影響を詳しく調べるため、1価の Cu サイトに同じく1価の Ag をドープした  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  について研究を行った。

## 2. 研究成果

多結晶  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  は  $x = 0.0, 0.025, 0.05$  とした比率の試料を、化学量論比の Cu および Ag, Ir, S 粉末を混合し、石英ガラス管に真空封入して  $850^\circ\text{C}$  で1週間焼成した。得られた試料の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。いずれの試料も不純物のない単相であることが確かめられた。

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の熱容量測定の結果を Fig. 1 に示す。熱容量の相転移ピークは  $x$  の増加につれ低温側にシフトし、ピーク強度が減少したことから転移エントロピーも減少していることが分かる。このことから、相転移にともなう Ir 八量体の形成が Ag ドープにより阻害されていると考えられる。一方で、相転移ピーク以外にはほとんど変化は見られず、挿入図に示したデバイ温度  $\theta_D$  もドープ前後で似たような値を取ることから、フォノン群速度はいずれの試料も同程度であることが分かった。

Figure 2 は電気抵抗率を示しており、室温から温度を下げていくと相転移温度で急激な上昇がみられた。置換量が増加するにつれ電気抵抗率は高くなっており、これは Ag ドープによる

Fig.1  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の熱容量Fig.2  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の電気抵抗率  $\rho$

不純物散乱の影響であると考えられる。

熱伝導率測定の結果は Fig. 3(a) のようになった。  $x=0$  の試料をみると、絶縁相で高く、金属相で低い値を示していることがわかる。  $T_{MIT}$  での振る舞いは、ドーピング量が増えるにつれて減少から増加に転じている。また、Cu を Ag で置換していくと、点欠陥の影響で全体的に熱伝導率が低下していることがわかる。フォノンだけの熱伝導率の変化をより詳しく見るため、電気抵抗率から見積もった電子熱伝導率を差し引いて求めたフォノン熱伝導率が Fig. 3(b) である。この図から明らかなように、金属相でのフォノン熱伝導率はドーピングにより上昇している。

この振る舞いを熱輸送の観点から考察するために、平均自由行程を議論する。熱伝導率  $\kappa$  と熱容量  $C_v$  ( $\simeq C_p$ )、フォノンの群速度  $v_g$ 、フォノンの平均自由行程  $l$  ( $l = v_g \tau$ ;  $\tau$  は散乱の緩和時間) の間には、 $\kappa = 1/3 C_p v_g l$  という関係が成り立つ。熱容量は相転移前後で大きな変化を示しておらず、デバイモデルから見積もったフォノン群速度も大きく変化しないため、 $l$  が大きく変化していることが示唆される。実際に  $l$  を計算した結果が Fig. 4 である。絶縁相の極低温部に注目すると、Ag の置換量の増加に伴って  $l$  が減少していることがわかる。これは、Ag の置換量が増えることで点欠陥が増加したことによってみられる一般的な振る舞いと考えられる。一方で、300 K 付近の金属相では  $x=0$  から  $x=0.25, 0.05$  ではむしろ値が大きくなっていることがわかる。これは、Ag の置換量を増やすことによって、異常なフォノン散乱が抑制されていることを示唆している。

最後に、異常フォノン散乱に対する Ag と Zn ドーピングの効果について説明する。Figure 5 は  $l = v_g \tau$  の関係式から見積もった 300 K での Ag と Zn の置換に対する  $\tau$  の依存性を示している。Ag ドーピング試料では、純粋な  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  に比べて  $\tau$  がより高い値を示すが、Zn ドーピング試料では  $\tau$  がより低くなっている。一般的に、ドーピングにより点欠陥散乱が導入され、 $\tau$  は減少する。この散乱には質量とイオン半径の違いが強く影響するため、Zn イオンより重く大きい Ag イオンのドーピングの方が点欠陥散乱の影響が強く現れることが期待される。しかし、実際の結果では Zn ドーピング試料は  $\tau$  が  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  よりも減少している一方で、Ag ドーピング試料では上昇している。この原因として考えられるのは、イオン半径の違いによる異常フォノン散乱の抑制度合いの違いである。Zn イオンは Cu イオンと同じイオン半径  $0.6 \text{ \AA}$  をもつ一方で、Ag イオンは  $1.0 \text{ \AA}$  と顕著に大きいイオン半径をもつ。そのため、Ag ドーピングは平均および局所的な Ir-Ir 距離の両方を増加させるのに対し、Zn ドーピングは格子定数が増加しても平均 Ir-Ir 距離にのみ影響を与える。結果として、Ag ドーピング試料では軌道ゆらぎが非常に起こりづらくなり、異常フォノン散乱が強く抑制されたものと考えられる。

### 3. 参考文献

- (1) H. Kang, P. Mandal, I. V. Medvedeva, K. Barner, A. Poddar, and E. Gmelin, Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 465 (1997).
- (2) K. Balcerek, Cz. Marucha, R. Wawryk, and T. Tyc, Phil. Mag. B **79**, 1021 (1999).
- (3) M. Ito, K. Sonoda, and S. Nagata, Solid State Commun. **265**, 23 (2017).
- (4) K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, Physica B **629**, 413675 (2022).

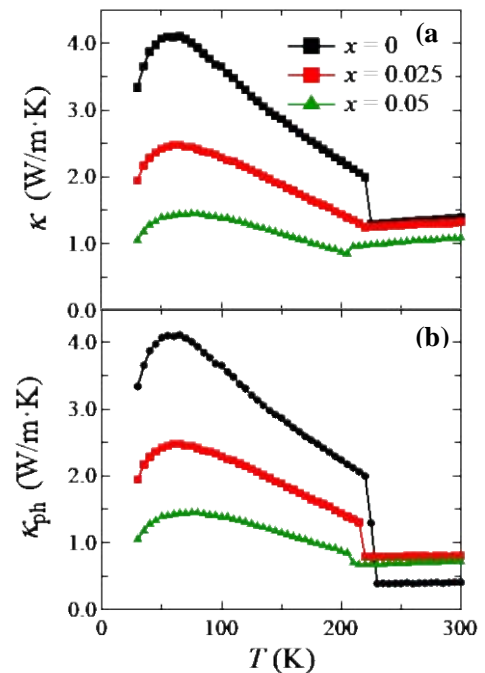


Fig.3  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の熱伝導率

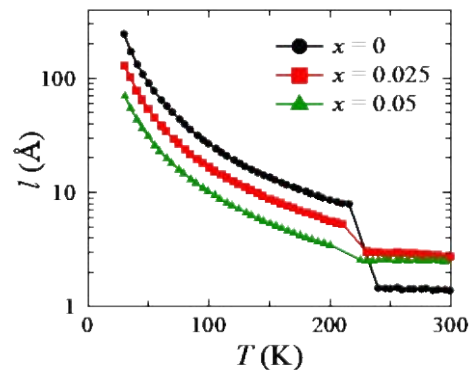


Fig. 4  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の平均自由行程

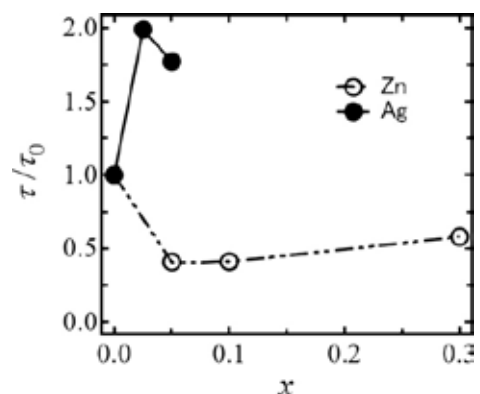


Fig. 5 300 K での Ag および Zn 濃度  $x$  に対する正規化フォノン緩和時間。  $\tau_0$  は  $x=0$  のフォノン緩和時間に対応する。

分野：環境・エネルギー材料分野

## Visualization of fast oxygen deintercalation reaction of oxygens storage material $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$

東京工業大学フロンティア材料研究所 山本 隆文、東 正樹

by ○Takafumi Yamamoto and Masaki Azuma

### 1. Research Object

In-situ X-ray diffraction (XRD) is a powerful tool for monitoring reactions in bulk materials, and the recent development of synchrotron X-rays enables us to access high-resolution data within a short time window. Time-resolved synchrotron XRD measurements have been used to investigate many reactions in crystalline phases, such as hydrothermal reactions, gas absorption, and solid-gas catalytic reactions. However, the development of a time-resolved XRD measurement of a solid-gas reaction that can reveal structural evolution precisely on a subsecond scale is still a challenge. When the time scale of the measurement becomes faster, one can capture intermediate phases with a shorter lifetime. This will provide further opportunities to develop optimization of the reactions and/or synthesis of metastable structures.

Here, we focus on the Ruddlesden-Popper layered perovskite  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , which has recently attracted attention as a high-performance oxygen storage material [1,2]. This compound shows a reversible topochemical redox reaction between  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 0.4$ ) and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  ( $\delta = 1.0$ ) under  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  at 773 K and excellent performance as an environmental catalyst material. Our previous study revealed that Pd loading dramatically promotes the oxygen release rate and decreases the release temperature under  $\text{H}_2$  flow on  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 0.4$ ), but the reaction pathways and structural evolution during the reduction were still unclear.

Therefore, we decided to observe the actual reduction steps of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  by hydrogen gas and the deintercalation of oxygen at the BL02B2 beamline of SPring-8 (Figure 1). In the measurement, a capillary into which a powder sample was introduced was connected to a gas atmosphere control device. This apparatus was originally developed for in-situ observation of the structure of gas absorption and release of coordination polymer complexes [3]. We attempted to visualize the reaction pathways of the solid-gas reaction by synchronizing the gas introduction and XRD measurements [4].

### 2. Experimental Results

To improve the reproducibility of the reaction, the sample was subjected to multiple redox cycles at 700 °C as a pretreatment. The sample in the oxidation state was then set at 500°C in a vacuum atmosphere, and hydrogen gas was introduced 3 seconds after the start of the time-resolved XRD measurement. The X-ray diffraction patterns near the main peak obtained at intervals of 100 ms are shown in Figure 2a and 2b. The horizontal and vertical axes correspond to time and  $2\theta$ , respectively. The measurements were performed for pristine  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.6}$  and Pd-loaded  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.6}$ . In both samples, the peaks shifted to the low-angle side immediately after the introduction of hydrogen, indicating that the reaction proceeded due to the gas introduction. The reaction takes about 30 seconds to complete for the unsupported sample, but for the Pd-supported sample, the reaction is dramatically accelerated and completes in a few seconds.

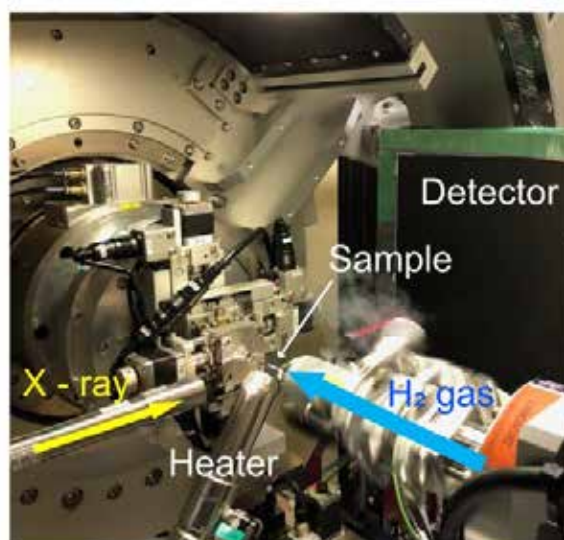


Figure1 Experimental setup around the sample at the BL02B2 beamline of SPring-8.

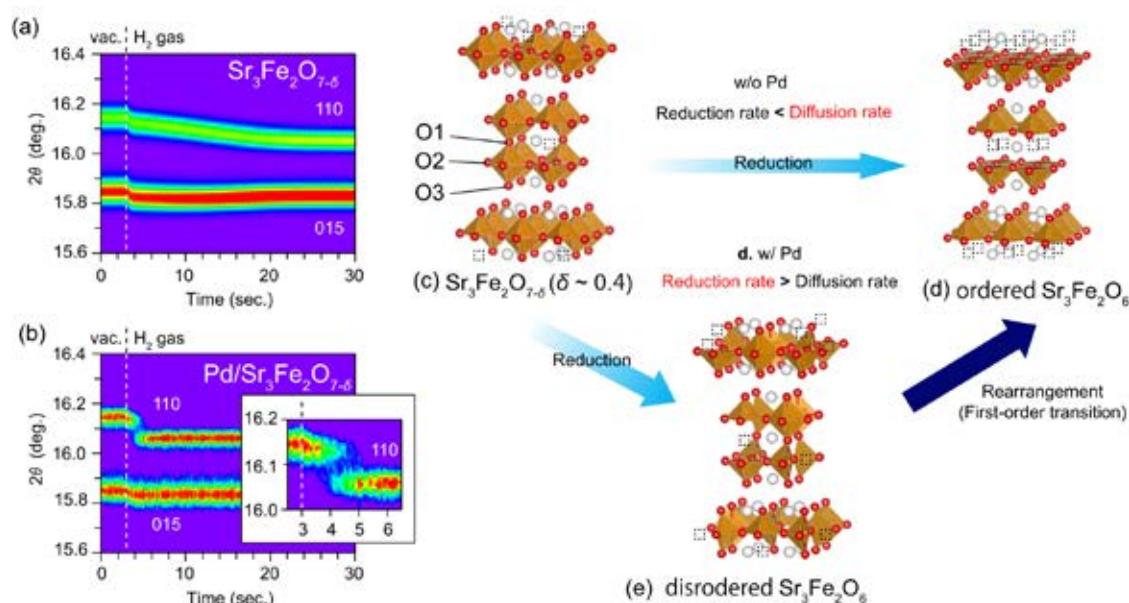


Figure 2 Time-resolved XRD patterns for the reduction of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) and  $\text{Pd}/\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (b) [4]. Structures of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.6}$  (c), ordered  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  (d), disordered  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  (e).

A more important finding is that the peak shifts continuously in the unloaded sample, whereas a discontinuous jump of the peak is observed in the Pd-loaded sample. This implies that a first-order phase transition of the structure occurs in the Pd-loaded sample, while the structure relaxes continuously (second-order phase transition-like) in the pristine sample. This means that the reduction rate at the surface is slower than the diffusion of oxide ions in the bulk, and the structure is continuously relaxed at each stage of reduction in the unsupported material, whereas in the Pd-loaded sample, the reduction rate at the surface is dramatically accelerated and the structural relaxation cannot follow up with the reduction. Therefore, in the Pd-loaded sample, the compound is reduced to  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  before the structural relaxation is completed, and then the first-order phase transition to the stable phase is considered to have occurred. In other words, as expected above, a dynamic intermediate phase,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  with random oxygen defects (Figure 2e), appeared before the phase transition.

In this study, thanks to advances in measurement techniques, we have succeeded in capturing fast phenomena that were previously impossible to observe. The elucidation of the reaction pathway in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  has an important significance for the establishment of design guidelines for future oxygen storage catalysts. Furthermore, the fact that the reaction pathway can be manipulated by surface modification is important for the future exploration of materials. In other words, it means that the reaction pathway may be selected by surface modification of inorganic solids, just as the reaction pathway can be selected by using functional groups in organic reactions. In the present reaction, we ended up with the same phase even though we changed the reaction pathway because of the high reaction temperature. However, we expect that it will be possible to selectively synthesize metastable phases that are inaccessible by ordinary reactions in the future by choosing appropriate reaction systems and reaction temperatures.

### 3. References

- (1) K. Beppu et al., *J. Mater. Chem. A*, **3**, 13540 (2015)
- (2) K. Beppu et al., *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 147 (2018)
- (3) S. Kawaguchi et al., *J. Synchrotron Radiat.*, **616**, 27 (2020).
- (4) T. Yamamoto et al., *Adv. Sci.*, **10**, 2301876 (2023).

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、石井孝憲、長藤瑛哉、高橋亮

Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science  
by ○Fumiyasu OBA, Takanori ISHII, Teruya NAGAFUJI, and Akira TAKAHASHI

### 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、ワイドギャップ半導体としてパワーデバイスや深紫外光検出器等への応用が注目されている  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体<sup>1</sup>について、その基礎物性と固有点欠陥の特性を詳細に調べた。

このような酸化物固溶体中には様々な配位環境が存在し、酸素空孔のような主要な点欠陥の局所環境依存性を理解することは固溶体の特性を精密に制御する上で重要である。本研究では、第一原理計算による  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体中の酸素空孔の形成エネルギーや電子状態等の系統的解析を行った。

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)<sup>2,3</sup> に実装された平面波基底 Projector augmented-wave 法<sup>4</sup> を用いて第一原理計算を行った。構造緩和には固体向けにチューニングされた Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol) 汎関数<sup>5</sup> を使い、またバンドギャップを補正するために Heyd–Scuseria–Ernzerhof ハイブリッド汎関数<sup>6</sup> を用いた non-self-consistent 計算を行った。 $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体モデル ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) として、コランダム型構造の conventional cell を 2×2×1 に拡張した全 120 原子の supercell の範囲で擬似的にランダムな構造である Special quasi-random structures (SQS)<sup>7</sup> を CLUPAN<sup>8</sup> を用いて作成した (Fig. 1)。酸素空孔モデルの作成と解析には vise<sup>9</sup> と pydefect<sup>9</sup> を使用し、結晶構造の可視化には VESTA<sup>10</sup> を用いた。

$\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) における酸素空孔の形成エネルギーを Fig. 2 に示す<sup>11</sup>。酸素空孔としては各 SQS モデル中の全 72 原子サイトを考慮しているが、図中では各酸素空孔の最近接 Ga 原子数で分類した際にそれぞれ最小となる形成エネルギーのみを描画している。酸素空孔の形成エネルギーは共通の化学ポテンシャル条件下では  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より高く、 $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体の中性酸素空孔の形成エネルギーは両者の間で約 2 eV 異なる値を取ることがわかる。また、酸素空孔の最近接 Ga(Al)原子数が増加すると

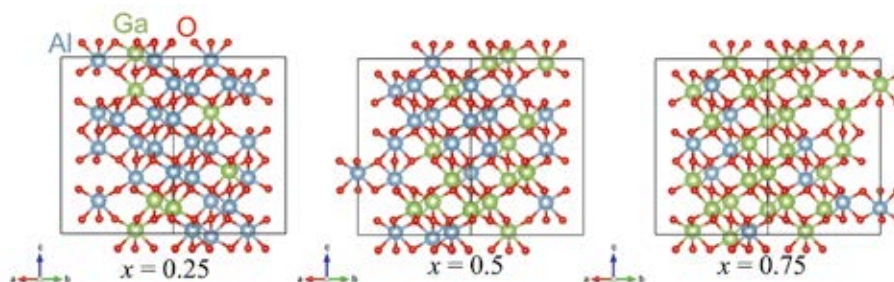


Fig. 1. Examples of SQS supercells of  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys with  $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$ .

固溶液中の酸素空孔の形成エネルギーの値は  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) に近づく。この原因として、中性酸素空孔のサイトには電子が局在しており、最近接カチオンの内向きの緩和が生じるため、空孔の最近接カチオンの種類の影響を大きく受けることが考えられる。

【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 DEJ<sup>2</sup>MA プロジェクトの支援の下で行った。

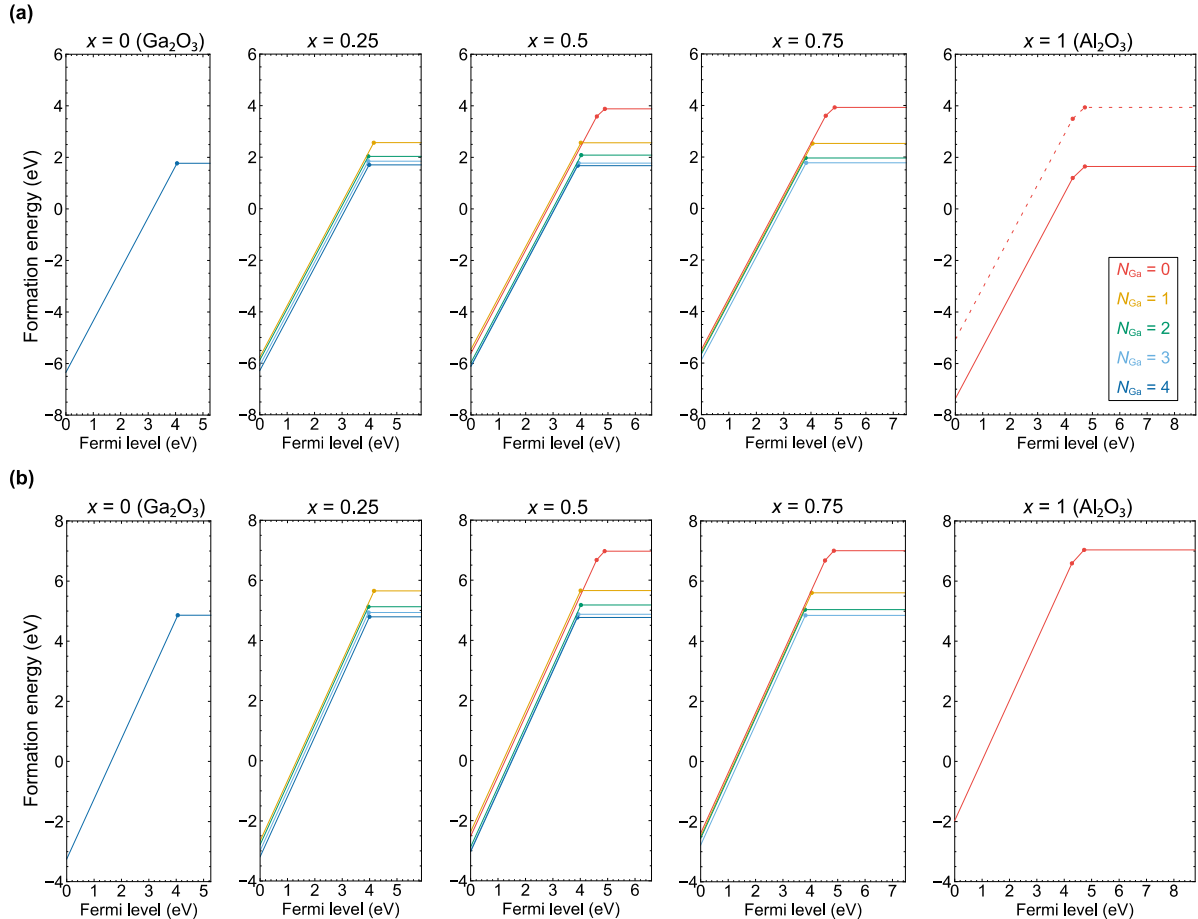


Fig. 2. Formation energies of O vacancies in  $\alpha\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{)}_2\text{O}_3$  with  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$  as a function of the Fermi level at (a) the O-poor limit ( $\Delta\mu_{\text{O}} = -3.1$  eV for  $x = 0, 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ ; and  $\Delta\mu_{\text{O}} = -5.4$  eV for  $x = 1$ ) and (b) the O-rich limit ( $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$  eV, corresponding to the total energy per atom for the isolated  $\text{O}_2$  molecule).<sup>11</sup> The vacancy formation energies are classified according to the number of nearest-neighbor Ga atoms ( $N_{\text{Ga}}$ ), and the minimum formation energy for each  $N_{\text{Ga}}$  value is shown. The lower and upper boundaries of the Fermi level are set at the valence band maximum and the conduction band minimum, respectively. The slope of the line corresponds to the charge state of the O vacancy, namely +2, +1, or 0 (neutral). The thermodynamic transition levels, which are vacancy levels relevant to thermal excitation and capture of carriers, are indicated by filled circles. The broken lines for  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in (a) assume  $\Delta\mu_{\text{O}} = -3.1$  eV to be compared with the  $\alpha\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{)}_2\text{O}_3$  alloys.

### 3. 参考文献

- (1) H. Ito, K. Kaneko, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 100207 (2012).
- (2) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- (3) G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- (4) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- (5) J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- (6) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- (7) A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
- (8) A. Seko, Y. Koyama, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **80**, 165122 (2009).
- (9) Y. Kumagai, N. Tsunoda, A. Takahashi, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 123803 (2021).
- (10) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- (11) T. Ishii, A. Takahashi, T. Nagafuji, and F. Oba, *Appl. Phys. Express* **16**, 061002 (2023).

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 via machine learning  
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、またベイズ最適化のような適応的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。

昨年度に我々はハイスループット計算技術とこのような適応的サンプリングの手法を組み合わせ、人間の介入を必要とせず所望の材料を優先的に計算する自律的な材料探索システムを開発した。本年度は、このシステムの効率と適用範囲を向上させるために機械学習を用いた材料探索手法の開発に取り組み、主として以下の2つの研究を行った。

### 2. 研究成果

#### 2.1 転移学習による材料探索の効率化

一般的に機械学習による探索手法は予測モデルの性能を担保するためにデータ数が多いことが望ましいが、一方で材料の研究・開発では実験や計算で物性値を評価するコストが大きく、学習データの不足により探索効率が十分でないことがある。こうした問題を緩和するために、別領域の豊富なデータを活用し、対象とするドメインでの予測モデルの精度を向上させる転移学習の手法が提案されている。本研究では転移学習とブラックボックス最適化手法を用いて自律的な材料探索を行う手法を開発し、酸素空孔形成エネルギーを目的変数とした材料探索シミュレーションにより探索効率を評価した。まず転移源として、第一原理計算により得た約3000物質のバンドギャップ、密度、形成エネルギー、電子系誘電率の4つの物性値のデータセットを用意した。次に matminer<sup>4</sup> に実装されている組成に関する記述子とニューラルネットワークを用い、それぞれの物性について予測モデルの構築を行い、さらに特徴抽出により新しく記述子を生成した。また熊谷らが作成した酸化物の第一原理計算データベース<sup>5</sup>から酸素空孔が水素様状態にならない787の酸化物を対象にフェルミ準位が価電子帯上端と一致する時の2価の酸素空孔形成エネルギーを取得し、この値が正となる酸化物を探索対象とした。PHYSBOコード<sup>6</sup>に実装されたガウス過程を用い、物性値が所望の領域に収まる確率<sup>7,8</sup>を獲得関数として探索シミュレーションを行った。それぞれの転移源を用いた場合と、全ての転移源を同時に用いた場合の探索性能を Fig. 1 に比較して示す。特にデータ数の少ない探索初期段階において、4つの物性全てを転移源として用いて探索を行うことで、転移学習を用いない場合よりも探索性能が向上した。

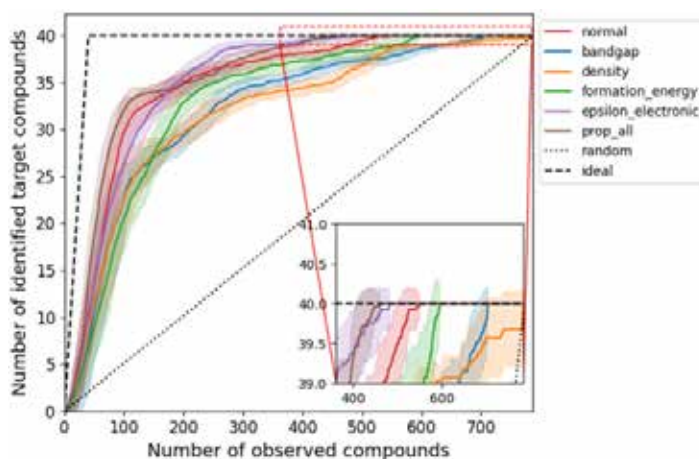


Fig.1 2価の酸素空孔の形成エネルギーが正となる酸化物の探索結果。赤色は転移学習を用いない場合の探索効率。

## 2. 2 E(3)NNによる物性予測モデルの開発

Crystal Graph Convolutional Neural Network (CGCNN)<sup>9</sup>は結晶構造を直接入力情報として取り扱うことが可能であり、物性予測モデルの構築に幅広く用いられているが、原子結合の距離情報のみを用いて角度情報を使わないグラフニューラルネットワークは結晶構造の表現が不十分であることが指摘されている<sup>10</sup>。一方、近年開発されたE(3)NN<sup>11</sup>では球面調和関数を介した畳み込み操作を用いることにより、回転対称性を保ちながら従来のグラフニューラルネットワークでは取り入れることが困難な角度に関する情報を効率良く取り入れられることが利点である。本研究ではChenらのコード<sup>12</sup>をベースとして、研究室内の計算材料データベースに含まれる酸化物の様々な物性に対してE(3)NNによる予測モデルを構築した。

結果の一例として、光吸収スペクトルの予測モデルについて示す。予測モデルは984物質の光吸収スペクトルのデータに基づいて構築されており、Fig. 2にモデル構築に用いなかった226物質の予測結果を示している。図のように、様々な酸化物の光吸収スペクトルを高精度に予測できることが分かった。

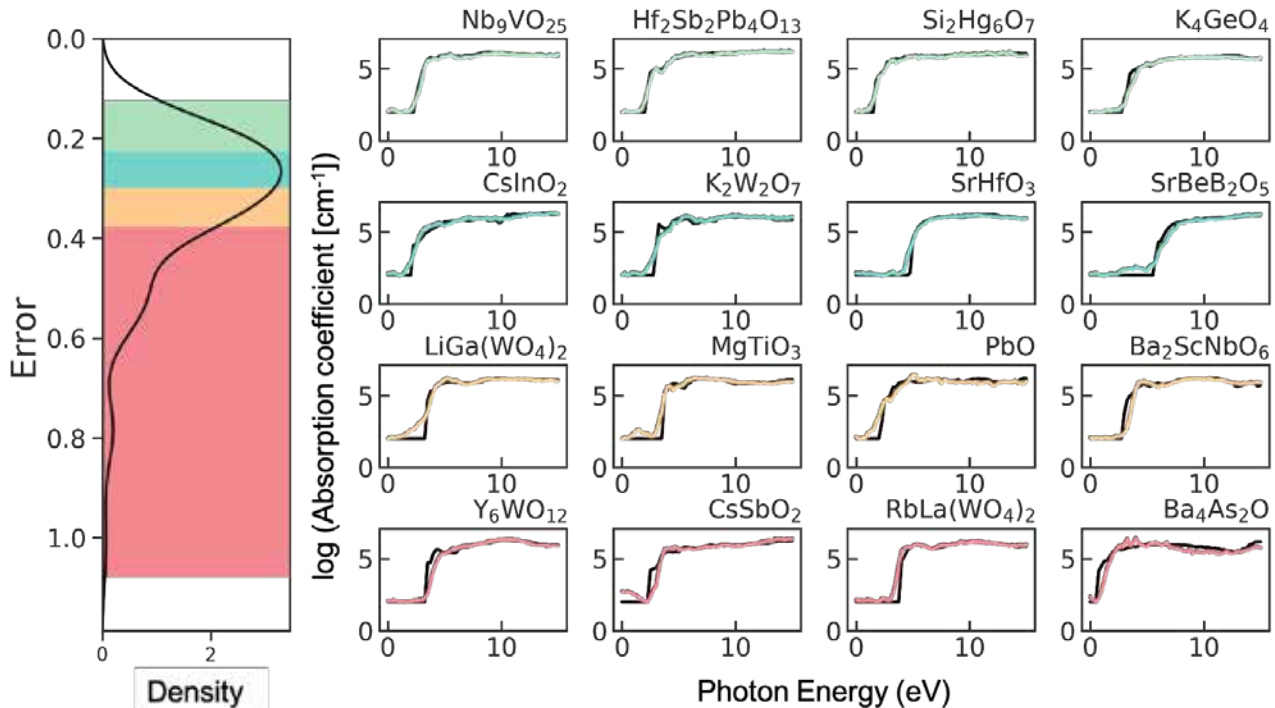


Fig.2 吸収スペクトルの予測結果。左図は誤差の分布を示し、緑、青、黄、赤はそれぞれ四分位範囲を示す。右図では参照した第一原理計算データを黒で示している。光吸収係数は回帰の都合上対数に変換し、また $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 以下となる場合は $0.01 \text{ cm}^{-1}$ と設定してモデル構築を行っている。

## 謝辞

本研究の成果は、国際・産学連携インヴァーسیون材料創出プロジェクトにより得られたものです。ここに感謝の意を示します。

## 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) L. Ward et al. *Comput. Mater. Sci.* **152**, 60–69 (2018)
- (5) Y. Kumagai et al. *Phys. Rev. Mater.* **5**, 123803 (2021)
- (6) Y. Motoyama et al. *Comput. Phys. Comm.* **278**, 108405 (2021)
- (7) T. Kishio et al. *Chemom Intell Lab Syst.* **127**, 70 (2013)
- (8) Y. Tsukada et al. *Sci. Rep.* **9**, 15794 (2019)
- (9) T. Xie and J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 145301 (2018)
- (10) S. N. Pozdnyakov and M. Ceriotti, arxiv:2201.07136
- (11) V. G. Satorras and et al. *PMLR.* **139**, 9323–9332, (2021)
- (12) Z. Chen et al. *Adv. Sci.*, **8**(12), 2004214, (2021)



分野：環境・エネルギー材料分野

## リン酸ビスマスナノ粒子触媒によるメタンの直接酸化反応

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、松田蒼依、小原和彦、原 亨和

東京工業大学環境・社会理工学院 石川 敦之

National Synchrotron Radiation Research Center, Taiwan

Tsai Meng-Hsuan、Wang Chia-Hsin

National Cheng Kung University, Taiwan

Yu-Chuan Lin

Direct oxidation of methane over bismuth phosphate nanoparticles

by ○Keigo KAMATA, Aoi MATSUDA, Kazuhiko OBARA, Michikazu HARA, Atsuhiko ISHIKAWA, Tsai MENG-HSUAN, Wang CHIA-HSIN and Yu-Chuan LIN

## 1. 研究目的

天然ガスの主成分であるメタン ( $\text{CH}_4$ ) は、石油等の化石資源に比べて 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) や有毒汚染物質の排出量が少ないため、化学品や燃料の原料として注目されている。しかしながら、 $\text{CH}_4$  の強固な C-H 結合 ( $440 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の活性化が困難であるため、 $\text{CH}_4$  の化成品合成への使用は限定的である。現在の  $\text{CH}_4$  から化成品への変換は、エネルギー消費の大きい水蒸気改質プロセスにより生成する合成ガス ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) を経由する間接的プロセスのみであるため、合成ガスを経由しない  $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  への直接酸化を可能とする優れた触媒開発が望まれている。このような研究背景の下、ゼオライト・酸化物・担持触媒・MOF など様々な触媒による  $\text{CH}_4$  の酸化的アップグレーディング反応が報告されている。我々は、三方晶系リン酸鉄 ( $\text{FePO}_4$ ) ナノ粒子を含む特異な表面酸化還元・酸塩基特性をもつ金属リン酸塩に着目してきた<sup>1-3</sup>。酸化還元能をもつ Lewis 酸性の金属ユニットと弱塩基性のリン酸ユニットが、 $\text{CH}_4$  の活性化と  $\text{HCHO}$  の  $\text{CO}_2$  への完全酸化の抑制にそれぞれ寄与すると考えられるが、 $\text{CH}_4$  の直接酸化における金属効果について不明である。

本研究では、工業的なプロピレン酸化プロセスにおいて触媒主成分であるビスマスに着目した。ジエチレングリコール (DEG) と水の混合溶媒中で合成した単斜晶リン酸ビスマス ( $\text{BiPO}_4$ ) ナノ粒子 ( $\text{BiPO}_4\text{-DEG}$ ) を含む種々のビスマス系触媒を用いて、分子状酸素 ( $\text{O}_2$ ) による  $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  への直接酸化について検討した<sup>4</sup>。これまでの  $\text{BiPO}_4$  触媒の研究は主に光触媒反応に限定され、 $\text{CH}_4$  の直接酸化における研究はほとんど行われていない。

## 2. 研究成果

Bi 種の水溶媒への溶解度は低いため、これ

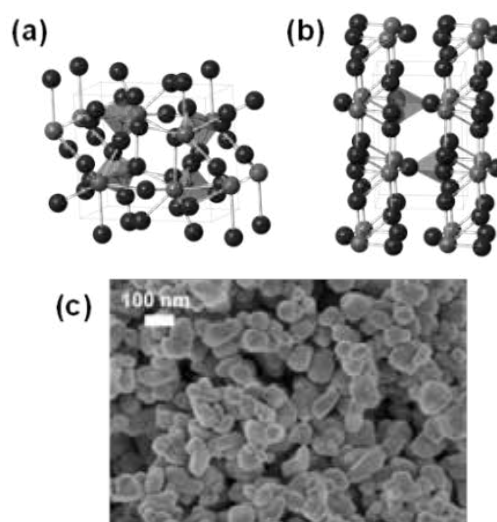


Fig. 1 Structures of monoclinic  $\text{BiPO}_4$  ((a)  $P21/n$  and (b)  $P21/m$ ). (c) SEM image of  $\text{BiPO}_4\text{-DEG}$ .

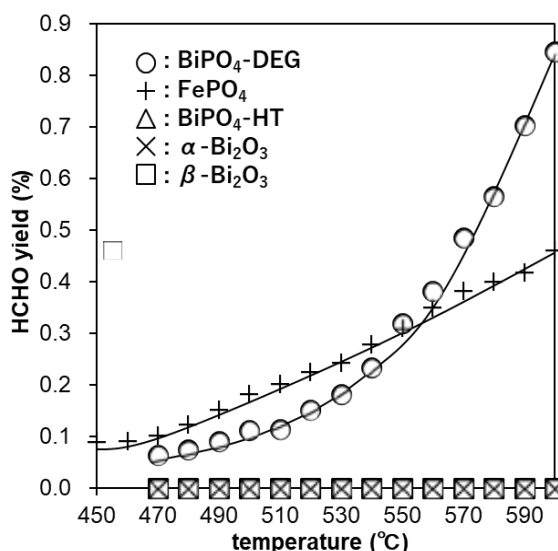


Fig. 2  $\text{CH}_4$  oxidation over Bi-based catalysts and  $\text{FePO}_4$ . Catalysts (0.1 g),  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  (2/6/2 sccm).

までの  $\text{BiPO}_4$  触媒を合成するには水熱処理などの厳しい反応条件が必要であり、表面積が小さくなる。本研究では、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  を水-DEG 混合溶液中で反応させて調製した前駆体を焼成することで、 $\text{BiPO}_4$ -DEG を合成した。 $\text{BiPO}_4$ -DEG の XRD 測定から、酸化ビスマスや酸化リン等の不純物相は確認されず、単斜晶系  $\text{BiPO}_4$  ( $P_21/n$  および  $P_21/m$ ) の混合物であることがわかった。 $\text{BiPO}_4$ -DEG の比表面積は  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、水熱法により合成した  $\text{BiPO}_4$ -HT ( $<1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) よりも大きい値であった。 $\text{BiPO}_4$ -DEG の SEM 観察から、粒子サイズが 50–100 nm の球状ナノ粒子の集合体であった (Fig. 1)。これらのナノ粒子サイズは、シェラー式より求めた結晶子径 (46 nm ( $P_21/n$ ), 51 nm ( $P_21/m$ )) と一致し、TEM 測定からもモナザイト型 ( $P_21/n$ ) および高温単斜晶系  $\text{BiPO}_4$  ( $P_21/m$ ) の (011) 面に由来する格子縞 (0.47 nm および 0.39 nm) が確認された。

固定床流通反応装置を用いて、種々の Bi 触媒上での  $\text{CH}_4$  の直接酸化反応について検討した。HCHO、一酸化炭素 (CO)、 $\text{CO}_2$  が主生成物であり、 $\text{CH}_3\text{OH}$  などの他の生成物は確認されなかった。450–600 °C の温度範囲で  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  (2/2/6 sccm) の条件で、反応温度に対する HCHO 収率を Fig. 2 に示す。 $\text{BiPO}_4$ -DEG が、検討した Bi 触媒 ( $\text{BiPO}_4$ -DEG、 $\text{BiPO}_4$ -HT、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) の中で最も高い触媒活性を示した。 $\text{BiPO}_4$ -DEG は、 $\text{CO}_2$  をほとんど生成させることなく選択的に HCHO を与えた。一方、 $\text{BiPO}_4$ -HT、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  などの他の Bi 系触媒では、 $\text{CO}_2$  が主生成物として観察された。特に、高温領域において  $\text{BiPO}_4$ -DEG は  $\text{FePO}_4$  ナノ粒子触媒よりも選択的に HCHO を与えた。600 °C での  $\text{BiPO}_4$ -DEG の空時収率は  $0.45 \text{ mmol-HCHO g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (HCHO 選択率: 40%) であり、HCHO の収率および選択率はこれまでに報告されている Bi 系触媒よりも高い値であった。

これまでに、金属リン酸塩の酸化力だけでなく、表面の酸塩基特性も  $\text{CH}_4$  の直接選択的酸化において重要であることを報告している。Bi 系触媒の酸化力を検討するために、 $\text{H}_2$ -TPR 測定を行った。550 °C 以下での  $\text{H}_2$ -TPR プロファイルから推定される  $\text{H}_2$  消費量は、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{BiPO}_4\text{-DEG} > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{BiPO}_4\text{-HT} > \text{FePO}_4$  の順で減少し、550 °C での  $\text{CH}_4$  転化率の順序とは大きく異なった。このように相関関係が確認されなかったことは、金属リン酸塩および酸化物の格子酸素原子が  $\text{CH}_4$  酸化に関与する反応機構では説明できない。また、パルス反応実験では  $\text{CH}_4$  パルスのみ用いたときには反応が進行しないことから、 $\text{BiPO}_4$ -DEG 中の酸素が  $\text{CH}_4$  と直接反応しないことが示唆された。触媒効果、反応速度論、オペランド XPS、DFT 計算などの反応機構検討から、 $\text{BiPO}_4$  の表面上で  $\text{O}_2$  が活性化され生成した表面酸素種により  $\text{CH}_4$  酸化が進行すると推定される (Fig. 3)。このような  $\text{BiPO}_4$ -DEG 上での  $\text{O}_2$  活性化は、表面格子酸素が反応に関与する  $\text{FePO}_4$  ナノ粒子とは対照的であり、高温での高い HCHO 選択性に寄与したと考えられる。

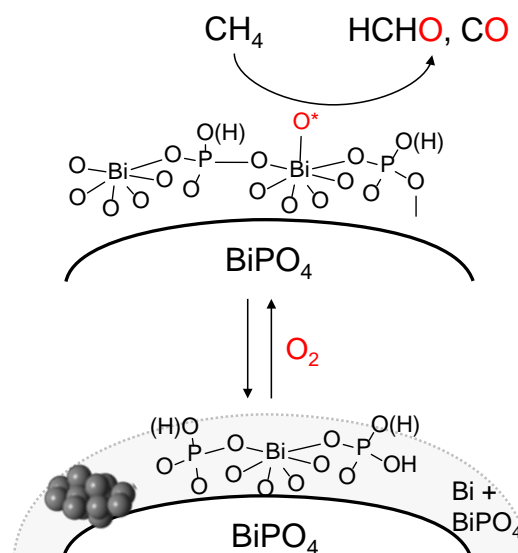


Fig. 3 Proposed reaction mechanism for oxidation of  $\text{CH}_4$  with  $\text{O}_2$  over  $\text{BiPO}_4$ -DEG.

### 3. 参考文献

- (1) S. Kanai, I. Nagahara, Y. Kita, K. Kamata and M. Hara, A bifunctional cerium phosphate catalyst for chemoselective acetalization, *Chem. Sci.*, **8**, 3146 (2017).
- (2) A. Sato, S. Ogo, K. Kamata, Y. Takeno, T. Yabe, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Hara and Y. Sekine, Ambient-temperature oxidative coupling of methane in an electric field by a cerium phosphate nanorod catalyst, *Chem. Commun.* **55**, 4019 (2019).
- (3) A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, Iron phosphate nanoparticle catalyst for direct oxidation of methane into formaldehyde: effect of surface redox and acid-base properties *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 6987 (2021).
- (4) A. Matsuda, K. Obara, A. Ishikawa, M.-H. Tsai, C.-H. Wang, Y.-C. Lin, M. Hara, K. Kamata, Bismuth phosphate nanoparticle catalyst for direct oxidation of methane into formaldehyde *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 5180 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

## ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成と酸・塩基触媒反応への利用

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○相原健司、青木航流、鎌田慶吾

Control of metal oxides surface and application for acid-base catalyzed reactions

by ○Takeshi AIHARA, Wataru AOKI and Keigo KAMATA

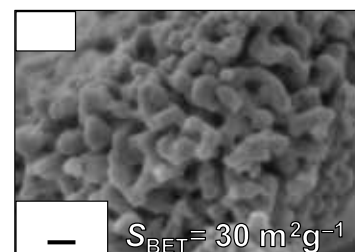
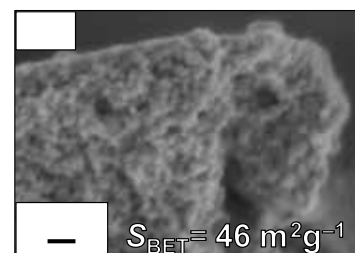
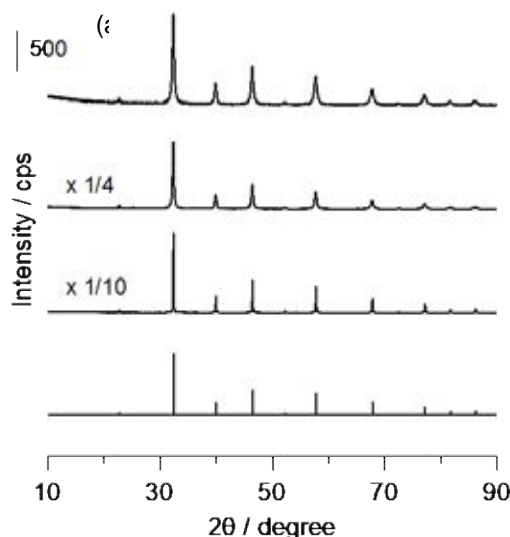
## 1. 研究目的

酸や塩基は、石油化学・バイオマス変換・ファインケミカルズ合成など、有機化合物を効率的に変換する過程で非常に重要な触媒要素である<sup>1,2</sup>。中でもペロブスカイト酸化物（一般式 $ABO_3$ ）は、酸性や塩基性を示す表面を持つことが報告されているが<sup>3</sup>、有機合成反応に広く応用した例はない。本課題では、材料表面の活性点を有効利用するためにペロブスカイト酸化物のナノ粒子化に着目し、合成条件が材料表面に与える影響と有機反応に対する触媒活性を検討した<sup>4,5</sup>。

## 2. 研究成果

## 2. 1 Ti 含有ペロブスカイトナノ粒子の合成と比表面積

Ti 含有ペロブスカイト酸化物は、リンゴ酸を用いた Sol-gel 法にて合成した。Ti 源として $Ti(Oi-Pr)_4$ 、アルカリ土類金属酢酸塩・過酸化水素・リンゴ酸を水に溶解、蒸発・乾固をすることで前駆体の粉末を得た。得られた粉末を 823 K で 5 h、所定の雰囲気中で焼成することで目的のペロブスカイト酸化物を得た。Figure 1 (a)には得られたチタン酸ストロンチウムの XRD パターンを示す。空气中で焼成したチタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3_{air}$ ) は、立方晶  $SrTiO_3$  に帰属される回折線のみが観測され、炭酸塩や単一酸化物などの不純物に由来するパターンは観測されなかった。また Scherrer 式より算出した(110)面の結晶子径は、31 nm と見積もられたことから、本合成法による高純度  $SrTiO_3$  ナノ粒子の合成に成功した。

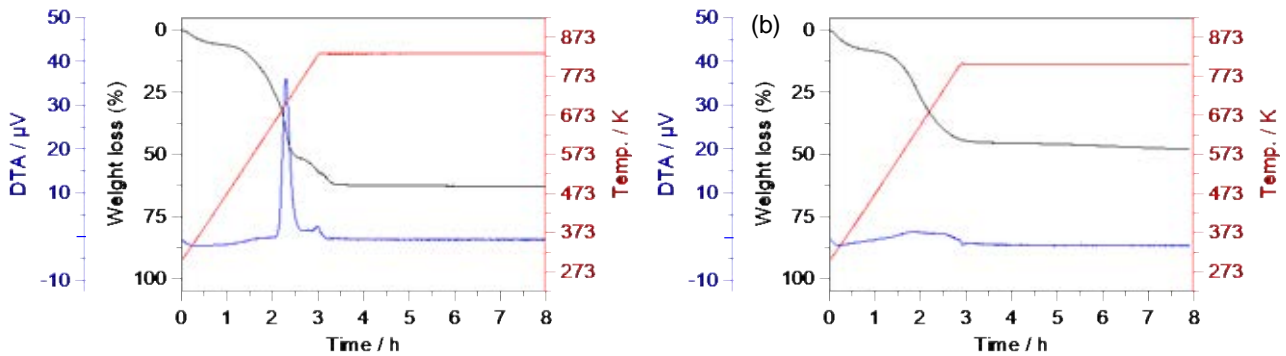


さらに前駆体を窒素で処理した後に雰囲気空気に切り替え得た  $SrTiO_3$  ( $SrTiO_3_{N_2-air}$ ) の結晶子径は、23 nm と算出された。SEM 測定から観察された  $SrTiO_3_{N_2-air}$  の粒子は 10–30 nm、 $SrTiO_3_{air}$  の粒子は 30–40 nm と見積もられ (Figure 1 (b), (c))、結晶子径と矛盾ない値であり、窒素処理による微粒子効果が確認された。窒素吸着測定より見積もった  $SrTiO_3_{N_2-air}$  の比表面積は  $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、 $SrTiO_3_{air}$  ( $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) の 1.5 倍、高純度化学より購入した試料 ( $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) の 10 倍以上の値を示した。また本合成法は、チタン酸カルシウム ( $CaTiO_3_{N_2-air}$ ) ならびにチタン酸バリウム ( $BaTiO_3_{N_2-air}$ ) の合成にも適応可能であり、高純度・高比表面積な種々のペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成に成功した。

## 2. 2 ナノ形成のメカニズム

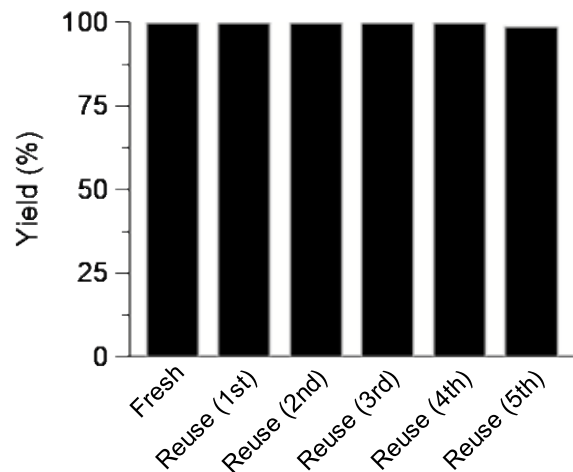
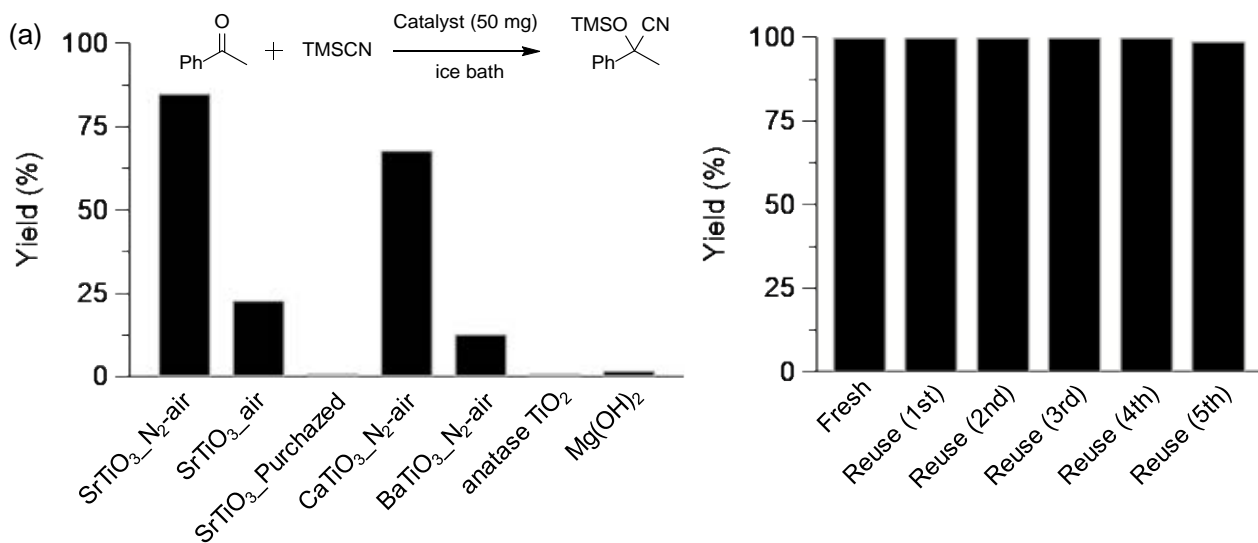
リンゴ酸を用いた Sol-gel 法で得た  $SrTiO_3$  の前駆体の粉末について、空気ならびに窒素雰囲気中で TG-DTA 測定を行った。空気下で測定した場合、773 K 付近に大きな発熱ピークと重量減少が確認されたことから、前駆体中の有機物が燃焼したと考えられる (Figure 2 (a))。その一方で窒素下で前駆体を処理した場合、同じ温度領域で発熱ピークは観察されず、重量減少のみが確認された (Figure 2 (b))。以上の結果より、窒素雰囲気中で処理することで有機物の燃焼による大きな発熱・粒子の凝集を抑制でき、高比表面積なナノ粒子が形成し

たと推定している。



### 2. 3 ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の触媒性能

リンゴ酸を用いた Sol-gel 法にて合成した種々の Ti 含有ペロブスカイト酸化物ナノ粒子を用いて、典型的な酸・塩基触媒反応として知られているトリメチルシリルシアニド (TMSCN) によるアセトフェノンのシアノシリル化反応を検討した。まず初めに比表面積の異なる  $\text{SrTiO}_3$  を用いて反応を行ったところ、比表面積の増加に伴い触媒性能の向上が確認され、中でも  $\text{SrTiO}_3\text{-N}_2\text{-air}$  は最も高い目的の生成物収率 (85%) を示した (Figure 3 (a))。このことから、ペロブスカイト酸化物の触媒利用における比表面積の重要性が示された。さらに、一般的に固体酸触媒ならびに固体塩基触媒として用いられるアナタース  $\text{TiO}_2$  や  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を用いた場合にほとんど反応が進行しなかった一方で、いずれの Ti 含有ペロブスカイト酸化物でも反応が進行した。反応終了後、濾過・洗浄により回収した  $\text{SrTiO}_3\text{-N}_2\text{-air}$  を再度反応に用いたところ、性能が低下することなく 5 回再利用率可能であった (Figure (b))。以上の結果より、本触媒が固体触媒として有効に機能することが示された。



### 3. 参考文献

1. H. Hattori and Y. Ono, Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications; 1st ed.; Jenny Stanford Publishing: New York, (2015).
2. Y. Ono and H. Hattori, Solid Base Catalysis; Castleman, A. W., Toennies, J. P., Yamanouchi, K., and Zinth, W.; Springer Series in Chemical Physics; Springer: Heidelberg, **101** (2011).
3. F. Polo-Garzon and Z. Wu, J. Mater. Chem. A, **6**, 2877 (2018).
4. T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata and M. Hara, ACS Appl. Mater. Interfaces, **15**, 17957 (2023).
5. T. Aihara, W. Aoki, M. Hara and K. Kamata, Catal. Today, **428**, 114448 (2024).

分野：環境・エネルギー材料分野

## リチウムイオン電池正極材の傾斜組成エピタキシャル薄膜の作製と評価

東京工業大学 ZC 研

武井奏介

東京工業大学フロンティア材料研究所、ZC 研

○安井伸太郎

東北大学大学院工学研究科

戸部匠人、神永健一

Fabrication and evaluation of compositionally-graded epitaxial thin films of cathode materials for lithium-ion secondary batteries

by Sosuke TAKEI, ○Shintaro YASUI, Takuto TOBE 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。近年、レアメタル元素である Co の使用量削減を実現するリチウムイオン電池正極材として、Co の一部を豊富な元素資源である Ni と Mn で置換した 3 元系  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)が注目されている。また、近年 NMC については、材料内部から表面にかけて Ni 濃度を連続的に変化させた傾斜組成構造の導入によりさらなる電池特性の向上が報告されている[1]。しかし、既報は結晶粒界や多形の影響を含んだバルク多結晶体での報告のみで、傾斜構造と電池特性の相関の解明にはエピタキシャル薄膜がより有効である。そこで本研究では NMC 傾斜組成エピタキシャル薄膜を作製し、電池特性の評価を行なったので報告する。

### 2. 研究成果

成膜にはパルスレーザ堆積法を用いた。SrTiO<sub>3</sub>(STO)(100) 基板上に SrRuO<sub>3</sub>(SRO)下部電極層を 50 nm 成膜したのち、基板温度 520°C、酸素圧 500mTorr、レーザー強度 0.57 J/cm<sup>2</sup> の条件で、NMC 均一組成膜、NM 均一組成膜及び傾斜組成膜を 130 nm 製膜した。傾斜組成(傾斜 UP)膜は、ガルバノ走査型パルスレーザ堆積法[2]により仕込組成  $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)と  $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NM)の 2 つのターゲットを高速で打ち分けることで作製し、基板側から膜表面側にかけて NM から NMC に連続的に組成が変化するように設計した。作製した薄膜は、X 線回折(XRD)および二次イオン質量分析(SIMS)により評価し、電解液に 1M LiPF<sub>6</sub>(EC:DEC=3:7)、負極に Li 金属を用いて CR2032 型コインセルを組んだ後に充電レートを変化させた充放電測定により電池性能評価を行なった。

### 3. 結果と考察

XRD 面外・面内  $2\theta$ - $\theta$ 測定(Fig. 1)から、傾斜 UP は均一 NMC と均一 NM に跨るブロードなピークを示し、面内 Phi scan 測定からエピタキシャル成長が確認された。また、SIMS 深さ方向分析(Fig. 2)から傾斜 UP に関して膜表面側から基板側に向かうにつれて、Ni の組成が線形に増加、Mn の組成はほぼ一定、Co の組成は線形に減少していることが示された。以上より、設計通りの傾斜組成構造を有するエピタキシャル薄膜が得られたことがわかった。作製した薄膜の電池特性は現在取得中であり、次年度の課題とする。

### 3. 参考文献

[1] Adv. Energy Mater. 6, 1601417 (2016).

[2] Rev. Sci. Instru., 90, 093901 (2019).

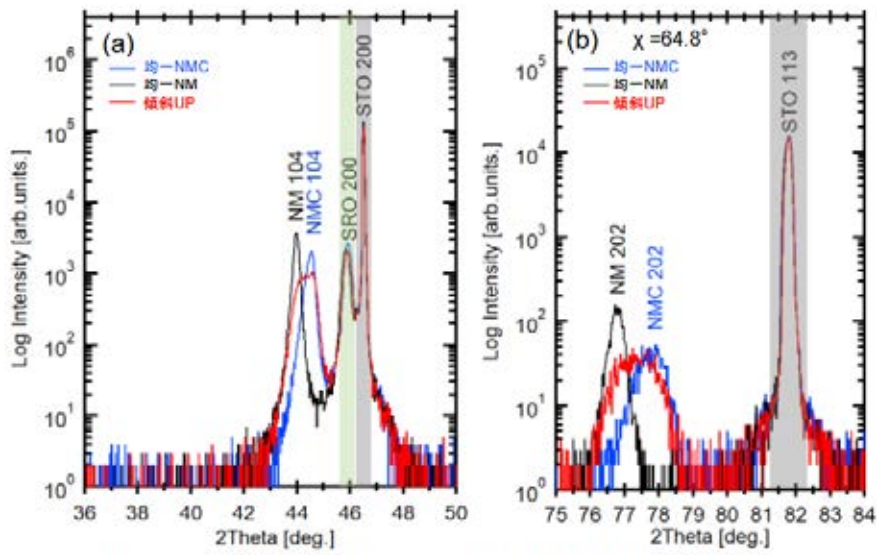


Fig.1 (a)面外 XRD $2\theta$ - $\theta$ 測定, (b)面内 XRD $2\theta$ - $\theta$ 測定.

(a)

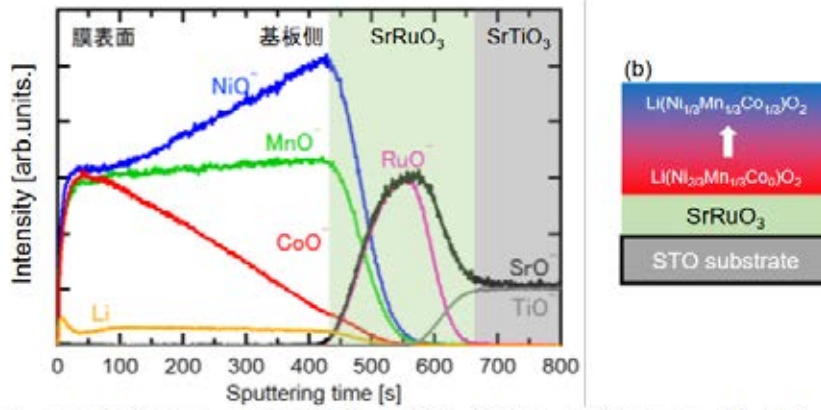


Fig.2 (a)傾斜 UP SIMS 深さ方向組成分析, (b)傾斜 UP 模式図.

分野：環境・エネルギー材料分野

## 原子膜技術による環境・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、新規無機ナノシート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. ボトムアップ合成技術の開発と非層状無機化合物への展開

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。この課題に際し、我々のグループでは、ボトムアップ合成技術の開発と非層状無機化合物への展開を進めている。単純酸化物のナノシート化に向けては、固体の界面活性剤結晶を利用したボトムアップ合成技術を開発し、アモルファスシリカなどの非層状酸化物のナノシート合成に成功した<sup>1)</sup>。他方、複合酸化物のナノシート化には、ナノシート自体をテンプレートとして利用し、厚み、組成、構造を精密に制御して合成する鋳型合成法を開発した。この手法により、工業的に重要な酸化物合成に挑戦し、 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  ナノシートを鋳型とした水溶液プロセスにより、 $60^\circ\text{C}$ という低温で単位格子数個の厚みを有する  $\text{BaTiO}_3$  ナノシートの合成に成功した<sup>2)</sup>。特性評価の結果、強誘電性は単位格子3個に相当する厚さ1.8 nmのナノシートまで維持されることを確認した。単位格子3個の  $\text{BaTiO}_3$  強誘電体は、自立膜としては最小の膜厚であり、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。

上記のボトムアップ合成法に加え、ワンポット反応法、剥離ナノシート技術の高度化にも取り組み、これらの合成技術を貴金属、酸化物、複合アニオン系に適用することで、従来合成が困難であった分子レベルの薄さのPdナノシート、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、酸フッ化物など、広範なナノシート合成を達成した<sup>3-5)</sup>。

#### 2.2. ナノシート技術による環境・エネルギー材料の開発：

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。我々のグループでは、ナノシートの精密集積技術を活用し、高性能ペロブスカイト太陽電池、全固体電池、高効率日射遮蔽膜<sup>6)</sup>などの開発に成功した。

さらに、ナノシートの新しい応用として注目したのが、誘電体デバイスである。独自の誘電体と液相集積技術を融合させ、グラフェンや他の2次元物質では実現できない誘電体デバイスの開発を推進した。ペロブスカイトナノシートに注目し、誘電特性のキーユニットである金属酸素八面体 ( $\text{NbO}_6$  八面体) を原子層で制御したナノシート ( $\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$ ;  $m=3-6$ ) を利用することで誘電特性の自在な制御を実現し、膜厚10nm以下の超薄膜領域で最高の誘電率を有する高性能誘電体素子や積層コンデンサなど、

革新的デバイスの開発に成功した (図 1 a, b)。さらに、ペロブスカイトナノシートを蓄電デバイスに応用することで、現行の誘電体キャパシタの性能限界を突破し、リチウム二次電池、電気二重層キャパシタに匹敵する高いエネルギー密度 (174–272 J/cm<sup>3</sup>) を実現した (図 1 c) <sup>7)</sup>。我々が開発した誘電体キャパシタは、短い充電時間 (数秒)、高い出力密度、長寿命、高温安定性などの優れた特性を併せ持っており、新しい全固体蓄電デバイスへの応用が期待されている。

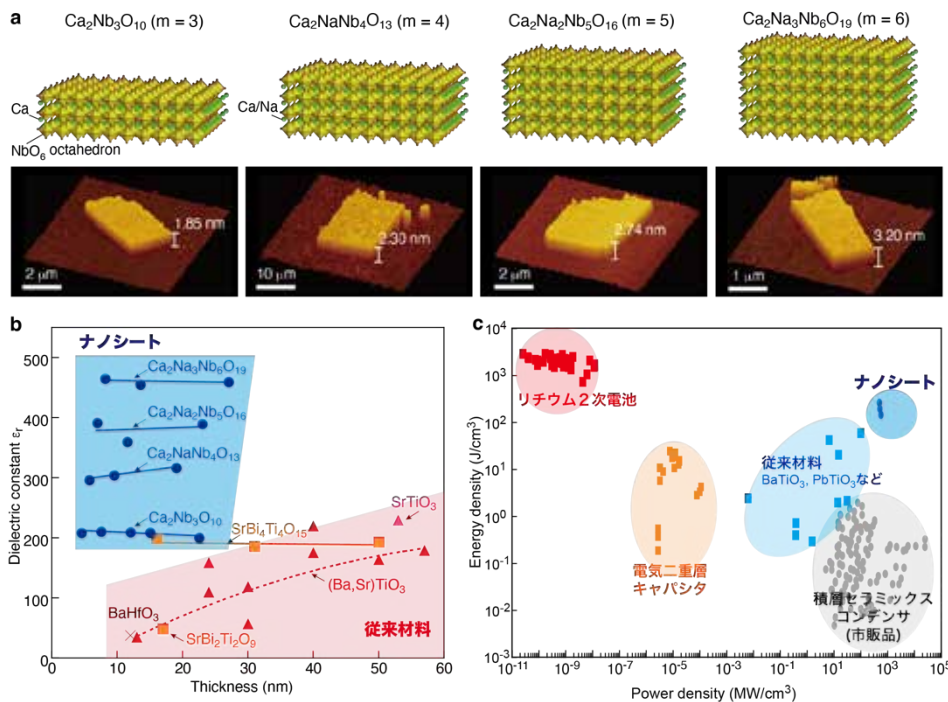


図 1. ペロブスカイトナノシートの誘電体デバイス応用.

(a) ナノシートの構造と AFM 像, (b) 誘電特性の比較, (c) 蓄電特性の比較.

上記のデバイス研究に加え、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<sup>8)</sup>、ダメージフリーLEDリソグラフィ技術<sup>9)</sup>などを開発した。

### 3. 参考文献

- 1) E. Yamamoto *et al.*, “Free-standing molecularly thin amorphous silica nanosheets”, *Small* **19**, 2300022 (2023).
- 2) K. Hagiwara *et al.*, “Molecularly thin  $\text{BaTiO}_3$  nanosheets with stable ferroelectric response”, *Adv. Electron. Mater.* **9**, 2201239 (2023).
- 3) S. Ando *et al.*, “Facile synthesis of Pd nanosheets and implications for superior catalytic activity”, *ACS Nano* **18**, 461 (2024).
- 4) L. Nurdiwijayanto *et al.*, “Thermal and chemical phase engineering of two-dimensional ruthenate”, *ACS Nano* **17**, 12305 (2023).
- 5) M. Kobayashi *et al.*, “2D bismuth oxyfluorides: a new member of cationic nanosheets”, *Chem. Lett.* **52**, 449 (2023).
- 6) H. Tsunematsu *et al.*, “Gigantic thermal shielding in 2D oxide nanosheets”, *ACS Nano* **17**, 11396 (2023).
- 7) H.-J. Kim *et al.*, “Ultrahigh energy storage in 2D high- $\kappa$  perovskites”, *Nano Lett.* **23**, 3788 (2023).
- 8) Y. Shi *et al.*, “Automated one-drop assembly for facile 2D film deposition”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 22737 (2023).
- 9) Y. Shi *et al.*, “Damage-free LED lithography for atomically thin 2D material devices”, *Sci. Rep.* **13**, 2583 (2023).



分野：環境・エネルギー材料分野

## 深紫外線 LED と流体制御を組み合わせた気中ウイルスの不活化技術の開発

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

Development of Aerosol Virus Inactivation Technology Combining DUV LED and Fluid Control  
by ○Tomomi UCHIYAMA, Kotaro TAKAMURE, and Yu MATSUDA

### 1. 研究目的

空気中のウイルスを除去するために、一般的に HEPA や ULPA などのフィルタ捕集技術が利用されるが、高流量に伴う圧力損失の増加や捕集効率の低下などの問題を抱えている。このような問題を解決するため、我々は図1に示すような電気集塵による静電気力と旋回流による遠心力を融合した技術により、空気中に含まれるウイルスを高い割合で捕集できる技術の創製を目指してきた。気流に旋回成分を加えることで、遠心力を作用させ、空気中の粒子を集塵電極に向かって大きく移動させることで、捕集効率の向上を狙ったものである。さらに、静電気力は粒子の直径に反比例し、遠心力は径の二乗に比例するため、さまざまな粒子径に対して効果的な捕集が期待できる。特に、流量が増加するほど、旋回流の効果も高まり、大きな粒子に対しては更に効果的に捕集できると考えられる。以上より、本装置は広範囲の粒子を高流量でも効率的に捕集する次世代の革命的技術としての可能性を秘めている。

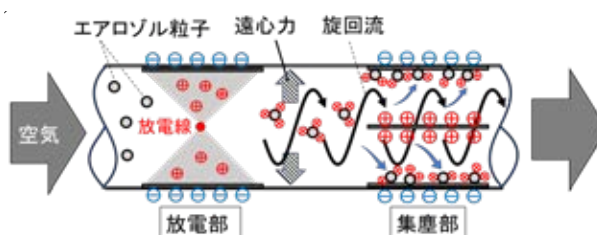


Fig.1 静電気力と遠心力によるウイルス捕集装置

今年度は、上記装置の要素技術を確認すべく、旋回流を発生させるノズルの開発および、電気集塵技術の原理確認を行った。さらに、静電気力と遠心力の技術を融合させたウイルス捕集装置を開発し、ミクロンサイズの粒子に対する捕集性能を評価した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 旋回流を発生させるノズルの開発

静電気力によるエアロゾル粒子の捕集技術を確認するため、図2に示すような粒子捕集装置を試作した<sup>(1,2)</sup>。本装置は、コロナ放電部と粒子捕集部で構成され、2台の高電圧装置により電極板に電圧を与えた。旋回流を付与しない条件で、対応電極には18kV、集塵電極には10kVを印加した。卓上型エアカーテン装置の2本の支柱への組込みを想定し、空気流量は最大で0.75 m<sup>3</sup>/min (流速5.9 m/s)とした。図3は粒子直径に対する大気じんの流路通過率を示している。流速が5.9 m/s以下の場合には、3μm以下の大気じんに対して、捕集率99.9%以上を達成した。

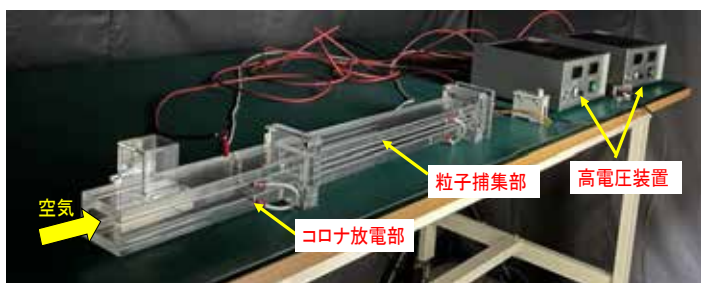


Fig.2 静電気力を用いた粒子捕集装置

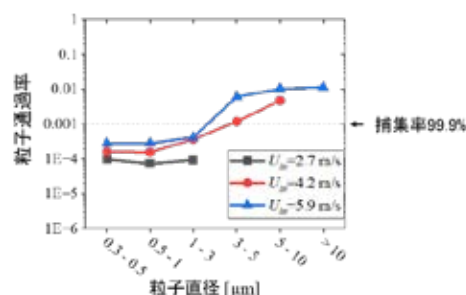


Fig.3 粒子直径に対する粒子通過率

#### 2. 2 遠心力を用いたウイルス捕集装置の試作

旋回流を発生させるための流路形状を調査した。図4に示すようなL字型流路を考案した。上流部の流路は矩形断面をもち、曲がり部下流の流路は円形断面をもち、曲がり部にスリットがあり、スリットを通過した流れが下流の円管内で旋回流となる。図5は製作した流路に対する可視化実験

の様子である。本研究では流量は  $0.75 \text{ m}^3/\text{min}$  に設定した。流路出口部にレーザシートを形成し、その部分を高速カメラで撮影することで、流路断面の旋回流の様子を可視化した。図 6 は実験における旋回流の可視化結果である。本検証実験により、旋回流を発生させる流路の適切な形状を決定した。

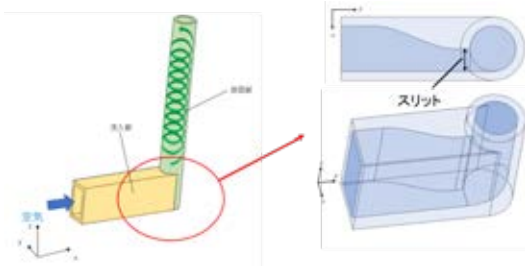


Fig.4 旋回流発生流路の概略図



Fig.5 実験の様子

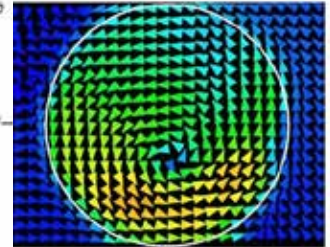


Fig.6 旋回流の可視化結果

### 2. 3 静電気力と遠心力によるウイルス捕集装置

前述した旋回流を発生させる流路に、粒子捕集機能を備えた装置を設計した<sup>(3)</sup>。本装置は、図7に示すように、送風機、接続部、放電流路、放電縮流部、捕集流路、および流出部からなる。放電縮流部のスリットで旋回流を発生させる。放電流路と放電縮流部には3本の放電線が設置されており、コロナ放電を起こすことで、粒子に電荷を帯電させる。帯電粒子はアルミ製の捕集流路の壁面に捕集される。

図8は、パーティクルカウンターで測定した粒子数、すなわちウイルス捕集装置を通過した粒子の個数を示す。横軸は粒子直径であり、縦軸は通過粒子数である。縦軸を対数スケールで表現するため、通過粒子数+1の値をとった。したがって、通過粒子数がゼロの場合、点線で示すように、(通過粒子数+1) =  $10^0$  となる。なお、ウイルス捕集装置が OFF と ON の各条件に対して、20秒間の測定を5回反復した結果をプロットし、それらの平均値を実線で示してある。OFF の場合、直径が増すほど粒子の個数が大きく減ることを確認した。一方、ON の場合の通過粒子数は、OFF 時よりも約2桁減じ、 $5\mu\text{m}$  以上の粒子はほぼ全て捕集された。測定の結果、全ての粒子径帯の捕集率の平均は 99.07% であり、非常に高い捕集率を達成した。

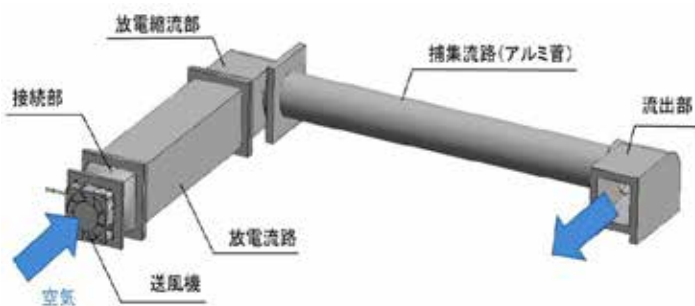


Fig.7 ウイルス捕集装置の概略図

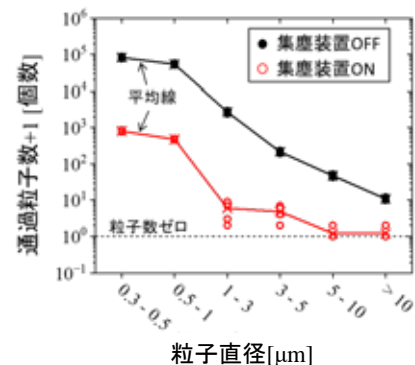


Fig.8 捕集装置を通過した粒子の個数

本研究の将来的な構想としては、捕集流路で捕集されたウイルスに深紫外線を照射することで、ウイルスを不活化することを想定している。そのため、今後は、ウイルスを効率的に不活化するための深紫外線 LED の発光波長及び配置を決定し、実際のウイルスを用いた実験を行い、性能評価を行う予定である。

### 3. 参考文献

- (1) T. Haruki, S. Ando, T. Yagi, H. Amano, Y. Iwatani, K. Takamura, T. Uchiyama, Particle Collection Characteristics of a Prismatic Two-stage Electrostatic Precipitator, Proc. 12th International Conference on Flow Dynamics, 2 pages (2023).
- (2) 高牟礼 光太郎, 岩谷 靖雅, 天野 浩, 八木 哲也, 内山 知実, 平板捕集電極をもつ電気集塵装置の粒子捕集特性, 日本機械学会 2023 年度年次大会, OS054-05 (2023)
- (3) 内山 知実, 高牟礼 光太郎, 流体浄化装置, 特願2023-176313 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

## 生体親和性を有するハード柔軟フェノール樹脂多孔体の開発

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

日江井 千佳、中西 和樹、○長谷川 丈二  
江田 悠月、臼杵 壮一朗、川下 将一

Development of hard and flexible phenolic resins for applications of biomaterials  
by Chika HIEI, Kazuki NAKANISHI, ○George HASEGAWA, Yuzuki EDA, Soichiro USUKI and  
Masakazu KAWASHITA

### 1. 研究目的

フェノール樹脂は、一般的にフェノール誘導体とホルムアルデヒドの重合により作製され、その代表例である resorcinol-formaldehyde (RF) ゲルをはじめ、細孔構造制御に関する研究が盛んに行われてきた。近年、ミセル鑄型法と相分離法を組み合わせたゾルーゲル法により、2d-ヘキサゴナル型の規則配列を有するメソ孔を内包するゲル骨格が三次元に分岐・連結したマクロ多孔構造を有する多孔質 RF ゲルが作製された<sup>1</sup>。加えて、ゲル骨格内部に線状高分子である界面活性剤が内包された状態のフェノール樹脂多孔体が、2 MPa を超える降伏強度と 80% の圧縮変形から回復する柔軟性を併せもつ特異な力学特性（ハード柔軟性）を示すことが報告された<sup>2</sup>。この多孔質フェノール樹脂は、軽量かつ固くて柔軟な性質を有することから、現在、脊椎など圧縮強度を有する部位に埋め込む生体材料として主に用いられているチタン系金属材料を代替する生体材料として有用であると考えられる。しかし、既報の多孔質フェノール樹脂は疎水性が高く<sup>2</sup>、生体親和性に乏しい。

本研究課題では、ハード柔軟性を有する多孔質フェノール樹脂の表面置換基を制御することにより、生体親和性を向上させたハード柔軟フェノール樹脂多孔体の開発を目指した。モノマーとして使用する resorcinol の一部を 3-aminophenol (3-AP) に置換することで、アミノ基を有するフェノール樹脂多孔体を作製したほか、ハード柔軟 RF ゲルの酸化処理による表面親水化を試みた。これらの試料について、擬似体液への浸漬によるヒドロキシアパタイトの析出試験<sup>3</sup>を行うことで、生体親和性の評価を行った。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 アミノ基置換フェノール樹脂多孔体の作製と力学特性評価

既報のハード柔軟フェノール樹脂多孔体の作製プロセスにおいて<sup>2</sup>、出発溶液中の resorcinol の 20 mol% (20N-RF) および 40 mol% (40N-RF) を 3-AP に置換してアミノ基置換フェノール樹脂多孔体を作製した。出発組成の最適化を行うことで、これらの置換割合の出発溶液から既報の多孔質 RF ゲルに類似の細孔構造を有するフェノール樹脂多孔体を作製することに成功した (Fig. 2)。加えて、力学試験の結果から、不活性雰囲気下 350 °C で熱処理を施した 20N-RF および 40N-RF が、それぞれ 2 MPa および 1 MPa 以上の降伏強度を有しており、70% の圧縮変形から回復する柔軟性を示すことを確認した。

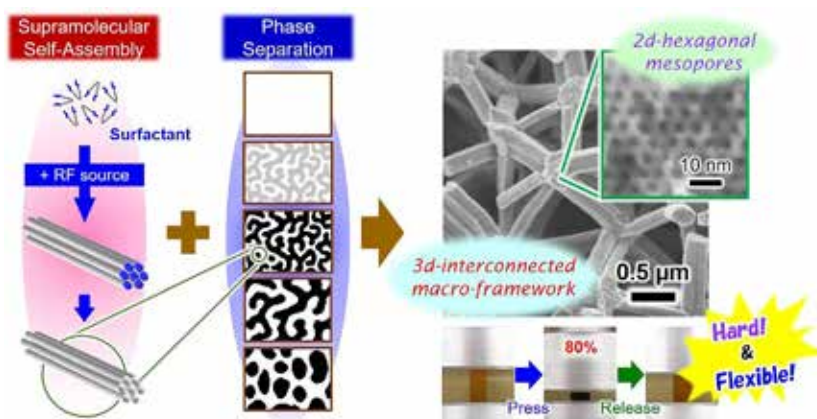


Fig. 1 ミセル鑄型法と相分離法を組み合わせたゾルーゲル反応により作製されたハード柔軟性を有する多孔質フェノール樹脂。

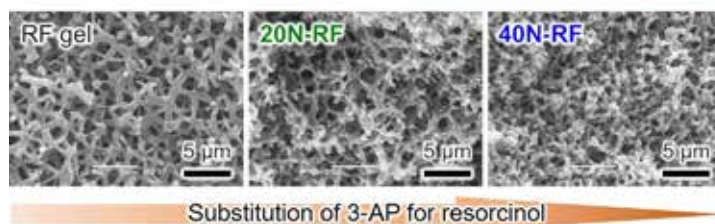


Fig. 2 多孔質 RF ゲルおよびアミノ基置換フェノール樹脂多孔体 (20N-RF・40N-RF) の細孔構造。

## 2. 2 ハード柔軟多孔質 RF ゲルの表面親水化

RF ネットワークのメチレン架橋部位を酸化してカルボキシル基へと変化させることで、ゲル表面の親水性が向上することが期待できる。しかし、架橋部位を切断する反応であるため、酸化条件が強いと RF ネットワークの分解につながる。本研究における検討により、RF ゲルを過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  aq.) に含浸させ、加熱することで緩やかに酸化反応を進行させることができることが分かった。異なる条件で酸化処理を施した多孔質 RF ゲルのフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) 結果を Fig. 3 に示す。 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を増加させるに従い、O-H 伸縮振動に帰属される  $3400\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドとカルボキシル基の C=O 伸縮振動に帰属される  $1720\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの強度が増加する傾向が見取れる。また、ゲル表面に水滴を滴下すると、未処理の RF ゲルでは水滴がはじかれる (接触角  $\sim 140^\circ$ ) のに対し<sup>2</sup>、酸化処理を施した試料では水滴が速やかにゲルに吸収される様子が観察された。以上のことから、多孔質 RF ゲルの表面親水化に成功したと言える。また、熱重量分析の結果、ハード柔軟多孔質 RF ゲル中の界面活性剤は、酸化処理により多少溶出するものの依然として大部分が RF ゲル中に維持されることを確認した。加えて、力学試験の結果から、表面を親水化させた多孔質 RF ゲルがハード柔軟性を有していることが確認された (Fig. 4)。

## 2. 3 ハード柔軟フェノール樹脂多孔体の生体親和性評価

上述の試料について、それぞれ円板状に成型したものを擬似体液 (SBF 溶液) に浸漬し、 $36.5^\circ\text{C}$  で 7 日間静置することにより、ヒドロキシアパタイトの析出実験を行った。浸漬後の試料を電子顕微鏡観察および X 線回折測定により評価した結果、全ての試料でヒドロキシアパタイトの析出が確認されなかった。多孔質 RF ゲルおよびアミノ基置換試料に関しては、表面の親水性に乏しく SBF 溶液中に沈まなかったことから、生体親和性が低いためヒドロキシアパタイトが析出しなかったと考えられる。一方、酸化処理により表面を親水化させた多孔質 RF ゲルに関しては、SBF 溶液に沈んだにもかかわらずヒドロキシアパタイトの析出が起らなかった。その理由については現在のところ明らかにはなっていないが、表面に生成させたカルボキシル基への SBF 溶液中のイオン (特に  $\text{Ca}^{2+}$  イオン) の吸着量が多く、ヒドロキシアパタイトの析出が始まる前に SBF 溶液の組成が著しく変化したためではないかと考えられる。そこで今後、表面を親水化させた多孔質 RF ゲルに対し、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンを予め吸着させた試料を作製し、生体親和性評価を行うことを検討している。加えて、アミノ基置換フェノール樹脂多孔体に関しても、同様の検討を行う予定である。

## 参考文献

- (1) G. Hasegawa *et al.*, Hierarchically Porous Carbon Monoliths Comprising Ordered Mesoporous Nanorod Assemblies for High-Voltage Aqueous Supercapacitors, *Chem. Mater.*, **28**, 3944 (2016).
- (2) G. Hasegawa *et al.*, Highly Flexible Polymer Aerogels and Xerogels Based on Resorcinol-Formaldehyde with Enhanced Elastic Stiffness and Recoverability: Insights into the Origin of Their Mechanical Properties, *Chem. Mater.*, **29**, 2122 (2017).-
- (3) T. Kokubo *et al.*, How Useful is SBF in Predicting in vivo Bone Bioactivity?, *Biomaterials*, **27**, 2907 (2006).-

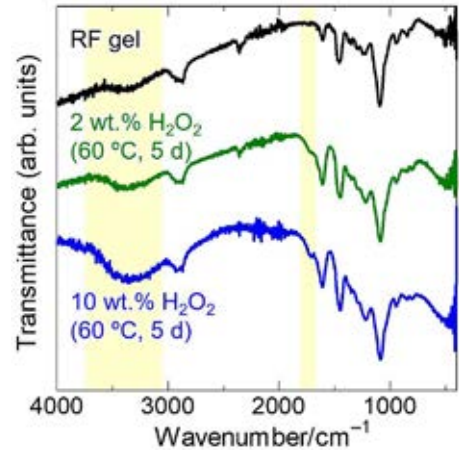


Fig. 3 異なる条件で酸化処理を施した多孔質 RF ゲルの FT-IR スペクトル。

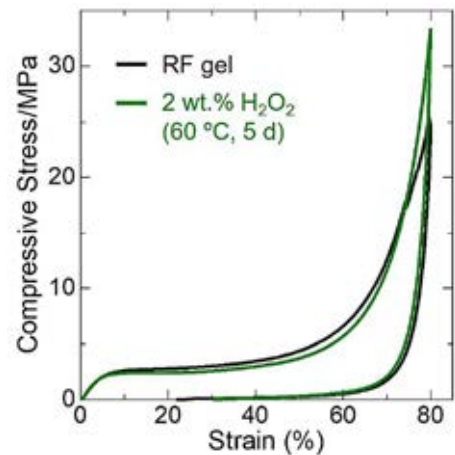


Fig. 4 多孔質 RF ゲルおよび酸化処理を施した試料 (湿潤状態) の一軸圧縮に対する応力-歪み曲線。

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 竹野 智喜、坂本 諒太郎、中西 和樹、○長谷川 丈二  
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 Tomoki TAKENO, Ryotaro SAKAMOTO, Kazuki NAKANISHI, ○George HASEGAWA, 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、熱分解を伴う結晶相転移における相分離を利用することで、セラミックス粒子の多孔質化が可能であることが報告された (Fig. 1)。具体的には、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( $\text{C12A7}$ )マイクロキューブ粒子が得られることが示された<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  $\text{SrFeO}_{3.5}$  ペロブスカイト多面体粒子を作製することも可能である<sup>2</sup>。酸素の吸蔵放出能を有する  $\text{SrFeO}_{3.5}$  は、一酸化炭素 (CO) や窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、その他の有害有機物の酸化触媒として有用であることが知られている。多孔質  $\text{SrFeO}_{3.5}$  ペロブスカイト多面体粒子の CO 酸化触媒能を調査した結果、固相法により作製した  $\text{SrFeO}_{3.5}$  を粉砕することにより得られた  $\text{SrFeO}_{3.5}$  粉末と比較して、優れた CO 酸化触媒能を有することが確認されている<sup>3</sup>。

本研究課題では、Fe の一部を異なる元素で置換した多孔質ペロブスカイト多面体粒子を作製することにより、酸素吸蔵放出挙動を変化させ、触媒能を向上させることを目指した。具体的には、ペロブスカイト前駆体となるハイドロガーネット多面体粒子の水熱合成において、出発組成に複数の元素を加えることで、様々な元素が固溶した  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  多面体粒子の合成を行った。その後、熱処理および副相として生じる  $\text{SrCO}_3$  の選択抽出を行うことで、多孔質ペロブスカイト粒子を作製した。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様々な元素の置換量と粒子形態の制御を試みた。

## 2. 研究成果

## 2. 1 ハイドロガーネット前駆体の水熱合成

Fe, Al, Cr, Ga 源として各塩化物六水和物を用いた。様々な比率で Fe と置換する元素 ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$ ) を含む塩を蒸留水に溶解させ、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  $\text{Sr}/(M, \text{Fe}) = 2$  のモル比で加え、混合して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 時間乾燥させてハイドロガーネット前駆体粉末を得た。

X 線回折測定の結果、10 mol% の Fe を Al, Cr, Ga に置換して作製した試料において、ハイドロガーネットの結晶相のみが確認された。これらの試料の走査型電子顕微鏡-元素マッピング分析 (SEM-EDX) 結果を Fig. 2 に示す。各試料において、同様の水熱反応により得られる  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネット<sup>2</sup> と類似の菱面十二面体形状をした多面体粒子が得られたことが分かる。また、粒径はおよそ 5  $\mu\text{m}$  であることが確認できる。加えて、EDX マッピング分析の結果から、それぞれの粒子に Al, Cr, もしくは Ga が含まれていることが確認

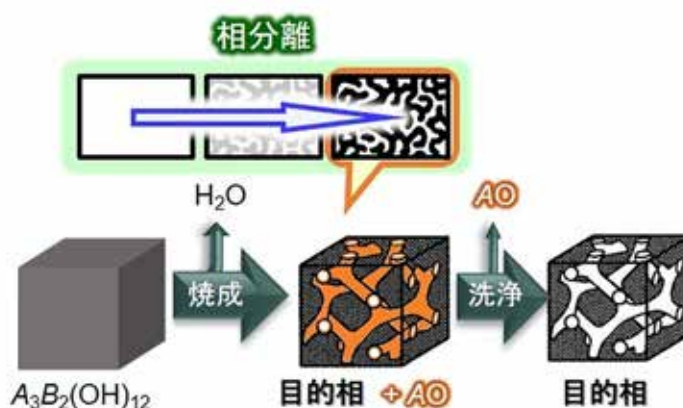


Fig. 1 ハイドロガーネット  $A_3B_2(\text{OH})_{12}$  を前駆体とし、熱分解誘起相分離を利用した多孔質セラミックス多面体粒子の作製。

できることから、全ての系において元素置換が成功し、固溶体を得ることができたと言える。マイクロ波プラズマ原子発光分析 (MP-AES) により置換量を見積もったところ、概ね出発組成と一致していることが分かった。

## 2. 2 多孔質ペロブスカイト多面体への変換

各ハイドロガーネット多面体粒子を、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、置換を行っていない場合と同様に<sup>2</sup>、ペロブスカイトと SrCO<sub>3</sub> 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、希酢酸・硝酸/アセトン溶液による洗浄を行い、副相の選択除去を試みたところ、全ての焼成試料について SrCO<sub>3</sub> のみを選択的に除去できたことが分かった。また、窒素吸着測定の結果、選択除去操作により、各試料において 40 nm 前後のメソ孔が生成することで比表面積が 10 倍程度に増加し、40–50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 程度となることを確認した。以上から、Al, Cr, Ga をそれぞれ置換した多孔質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。

## 2. 3 元素置換した多孔質ペロブスカイト多面体粒子の酸素発生挙動

多孔質 SrFeO<sub>3-δ</sub> 多面体粒子および3種類の置換ペロブスカイト多面体粒子について、熱重量-ガス発生 (TG-EGA) 分析により窒素気流中の酸素発生挙動を調べた結果を Fig. 3 に示す。置換を行っていないペロブスカイト多面体粒子が最も低温で酸素を放出しはじめ、異元素置換を行うと酸素の放出開始温度が高くなること分かる。既報において、SrFeO<sub>3-δ</sub> ペロブスカイトの Fe を Al に置換することで、ペロブスカイト相が安定化し、酸素放出とそれに伴うブラウンミレライト相への結晶相転移が起こる温度が高くなることが報告されており<sup>4</sup>、Fig. 3 の傾向と一致する。また、Al 置換および Cr 置換試料の酸素放出開始温度は同程度である一方、Ga 置換試料は最も高温 (約 380 °C) で酸素の放出が始まることが分かる。MP-AES による元素分析の結果、SrCO<sub>3</sub> の選択的除去後の試料中における導入された元素割合は、Al/Fe = 0.086、Cr/Fe = 0.053、Ga/Fe = 0.145 となり、選択除去後の試料においては、Ga の置換量が最も高いことが分かった。したがって、Ga 置換試料が最も安定となる理由として、Ga 置換による効果のほか、置換量の効果がある可能性が示唆された。

## 参考文献

- (1) G. Hasegawa *et al.*, Topotactic synthesis of mesoporous 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesocrystalline microcubes toward catalytic ammonia synthesis, *Chem. Mater.*, **30**, 4498 (2018).
- (2) G. Hasegawa *et al.*, Hydrogarnet-Derived Porous Polyhedral Particles of SrFeO<sub>3-δ</sub> Perovskite, *Chem. Mater.*, **35**, 6423 (2023).
- (3) K. Tamai *et al.*, Low-temperature NO oxidation using lattice oxygen in Fe-site substituted SrFeO<sub>3-δ</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 24181 (2020).
- (4) V. V. Kharton *et al.*, Processing, stability and oxygen permeability of Sr(Fe,Al)O<sub>3</sub>-based ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, **252**, 215 (2005).

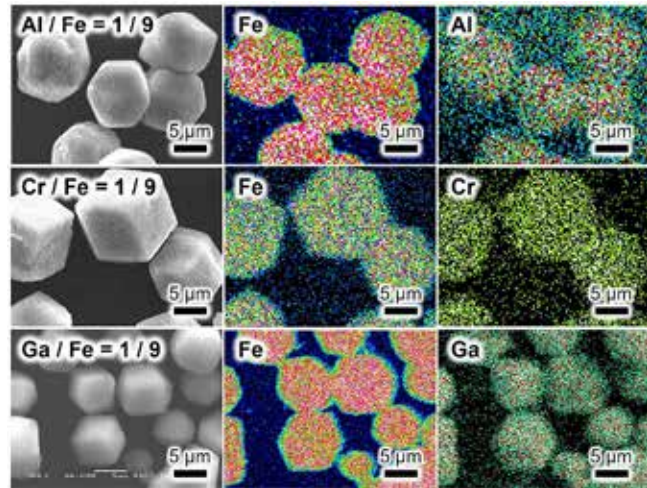


Fig. 2 出発組成で 10 mol% の Fe を置換して作製したハイドロガーネット多面体粒子の SEM-EDX マッピング結果: (上段) Al; (中段) Cr; (下段) Ga.

MP-AES により評価した元素比は、Al/Fe = 12/88、Cr/Fe = 12/88、Ga/Fe = 15/85.

以上から、Al, Cr, Ga をそれぞれ置換した多孔質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。

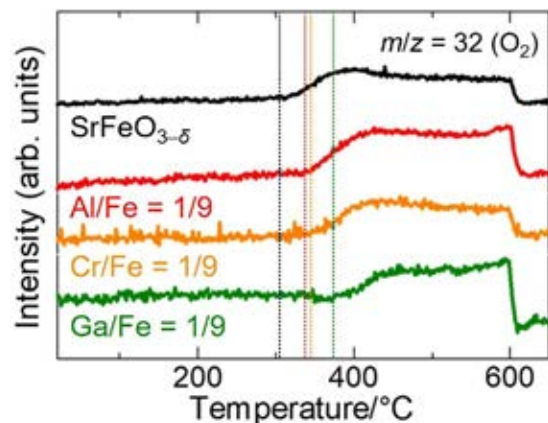


Fig. 3 窒素気流中における未置換および置換ペロブスカイトの多孔質多面体粒子の TG-EGA 曲線 ( $m/z = 32$ ) .

分野：環境・エネルギー材料分野

## Annealing temperature dependence of magnetic properties in FeCo ordered alloy thin films fabricated using the nitrogen surfactant effect

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

Large magnetic anisotropy, large magnetic moment, and high Curie temperature are essential for the development of practical magnetic materials. Magnetic materials currently used in magnetic memory devices and other devices are mainly made from rare earth elements and other rare metal materials. Therefore, 3d transition metal ordered alloys with L1<sub>0</sub>-type crystal structure having large magnetic anisotropy, large magnetic moment, and high Curie temperature have attracted much attention as rare earth-free permanent magnet materials. Among them, L1<sub>0</sub>-FeCo is predicted to have large uniaxial magnetic anisotropy, and many attempts have been made to induce uniaxial anisotropy in the L1<sub>0</sub>-FeCo phase. Using pulsed laser deposition, the growth of FeCo thin films with alternating Fe and Co atomic layers was investigated [1]. However, the L1<sub>0</sub> structure is a non-equilibrium state of the FeCo phase and hence the method for achieving the out-of-plane magnetization has not been established. The main bottleneck for the fabrication of L1<sub>0</sub>-FeCo is the disorder at the Fe/Co interface during the growth process, highlighting the need for microscopic characterization of the structural, electronic, and magnetic properties of L1<sub>0</sub>-FeCo.

### 2. Experimental Results

In this study, FeCo ordered alloy thin films in the initial growth stage were prepared using the nitrogen surfactant effect. Alloy thin films of Fe and Co were prepared on Cu (001) substrates in ultra-high vacuum ( $< 2.0 \times 10^{-10}$  Torr). Sample characterizations were conducted by low-energy electron diffraction (LEED). First, the Cu (001) substrate surface was cleaned by a cycle of Ar<sup>+</sup> sputtering and annealing at 720 K. Next, N<sup>+</sup> ion bombardment was first conducted with an incident energy of 500 eV onto the Cu substrate and 2 atomic layers of Fe were deposited at room temperature (RT). Subsequently, well aligned Fe<sub>2</sub>N/Fe were grown on Cu(001) by annealing at 570 K. Sharp LEED spots with p4gm(2×2) were observed for Fe<sub>2</sub>N/Fe at this stage. One atomic layer of Co was deposited on Fe<sub>2</sub>N/Fe at low temperature (~150 K), which results in the formation of CoN/Fe/Fe/Cu (001) via the nitrogen surfactant effect as shown in Fig.1. CoN/Fe/Fe/Cu (001) was then annealed at 300, 570, and 670 K. The annealing temperature dependence of electronic and magnetic properties

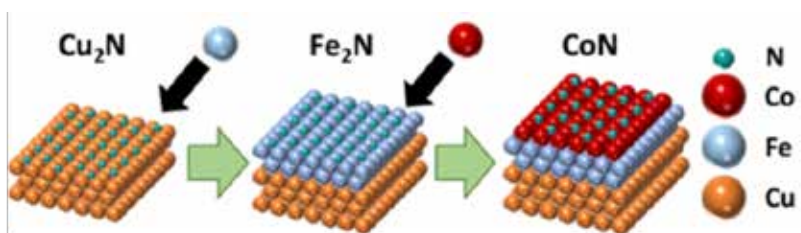


Figure1: Schematic model of the fabrication processes of CoN/Fe/Fe/Cu(001) via the nitrogen surfactant effect

The correlation between the structural changes at the interface of CoN/Fe/Fe/Cu (001) and its magnetic properties upon sample annealing treatment was investigated using LEED and x-ray absorption spectroscopy/x-ray magnetic circular dichroism (XAS/XMCD). XAS/XMCD measurements were performed at BL4B in UVSOR by total electron yield mode with circularly polarized light at  $B = 0 - \pm 5$  T and  $T = 7.9$  K. The circular polarization of the incident X-rays was set to 65 %, and the XMCD spectra are obtained at the normal (NI:  $\theta = 0^\circ$ ) and the grazing (GI:  $\theta = 55^\circ$ ) geometries. Note that  $\theta$  is the angle between the sample normal and the incident x-ray. Element specific magnetization curves were also recorded by plotting the L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> Fe and Co XAS intensities as a function of the magnetic field. The XAS/XMCD measurement system includes a UHV sample preparation chamber equipped with LEED optics, from which the sample is transported to the UHV measurement chamber.

First, we discuss the results of the LEED measurements. For  $\text{Fe}_2\text{N}/\text{Fe}/\text{Cu}$  (001), a sharp  $p4gm(2\times 2)$  LEED spot was observed. After the deposition of Co at low temperature, the intensity of the  $p4gm(2\times 2)$  LEED spot was decreased, while the  $c(2\times 2)$  LEED spot became stronger. This suggests that the proportion of  $\text{Fe}_2\text{N}$  on the surface decreases and that of CoN increases accordingly. Furthermore, upon annealing at 570 K, the  $p4gm(2\times 2)$  LEED spot weakened further, and the  $c(2\times 2)$  LEED spot became more prominent. However, annealing at 670 K the intensity of the  $p4gm(2\times 2)$  LEED spot is recovered. We assume that the Co-N bonding is broken during annealing process and the reconstruction of the Fe-N bonding on the surface occurs.

Next, we discuss the annealing temperature dependence of Fe magnetization curve, which is obtained by plotting the XAS intensity of  $L_3/L_2$  as a function of magnetic field (see Fig.2). We find that Fe magnetization curve of Fe is greater in the GI geometry than in the NI geometry, which reveals its strong in-plane magnetic anisotropy as previously reported [3]. No remanent magnetization was observed for all the magnetization curves recorded in the NI geometry. Adding 1 ML Co activates the nitrogen surfactant effect [2], leading to the formation of CoN in the topmost layer (CoN/Fe/Fe). Accordingly, we observed an increase in the out-of-plane magnetization in the Fe magnetization curves. The perpendicular magnetic anisotropy of the Fe layer is further enhanced by annealing at 570 K. At annealing temperature of 670 K, while no recognizable change was observed for the Fe magnetization curve recorded in the NI geometry, the decrease in the coercivity was observed for that recorded in the GI geometry. Taking the annealing temperature dependence of the LEED pattern into consideration, the enhancement of the out-of-plane magnetization by annealing up to 570 K could be attributed by nitrogen-surfactant-assisted improved ordering at the Co/Fe interface, which is characteristic of  $L1_0$ -FeCo. At 670 K, surface N atoms start to desorb, which induces the interdiffusion of interfacial Co and Fe atoms and consequently lowers the coercivity. It should be noted that adding one Fe atomic layer on CoN/Fe/Fe with annealing treatment at 570 K, i.e.,  $\text{Fe}_2\text{N}/\text{Co}/\text{Fe}/\text{Fe}$  further enhances the perpendicular magnetic anisotropy.

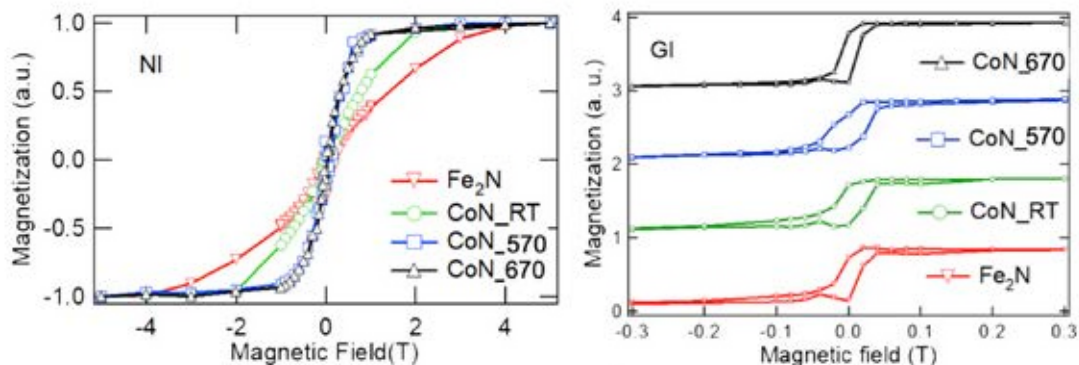


Figure2: Magnetization curves of the Fe layer in  $\text{Fe}_2\text{N}/\text{Fe}/\text{Cu}(001)$  and  $\text{CoN}/\text{Fe}/\text{Fe}/\text{Cu}(001)$  annealed at 300, 470 and 570K recorded in the NI (left) and GI (right) geometries. The  $\text{Fe } L_3$  XAS peak intensity normalized by the  $\text{Fe } L_2$  one is plotted one as a function of magnetic field.

Surface and interface structures and magnetic properties of nitrogen-surfactant-assisted FeCo ordered alloy thin films are investigated by LEED and XAS/XMCD. From the LEED observations, changes in the LEED pattern from  $p4gm(2\times 2)$  derived from  $\text{Fe}_2\text{N}/\text{Fe}$  on  $\text{Cu}(001)$  to  $c(2\times 2)$  are observed by depositing atomic layer of Co, reflecting the formation of CoN on topmost surface by the nitrogen surfactant effect. We find that the  $c(2\times 2)$  LEED pattern becomes sharper at annealing temperatures of up to 570 K, which indicates the increased proportion of the CoN lattice on the surface. Additionally, the XAS/XMCD measurements reveal the increase in the perpendicular magnetic anisotropy for CoN/Fe/Fe after annealing at 570 K and further for  $\text{FeN}/\text{Co}/\text{Fe}/\text{Fe}$ . These results demonstrate the improvement of magnetic properties by using the nitrogen surfactant effect to fabricate FeCo ordered alloy thin films. It should be noted that FeCo ordered alloy thin films fabricated in this work still exhibit the in-plane magnetization. Therefore, for future perspective, we will aim to stack Fe and Co layers to fabricate high-quality and thicker FeCo ordered alloy thin films with the help of the nitrogen surfactant effect toward achieving the out-of-plane magnetization.

### 3. References

- (1) H. Ito et al., AIP Advances 9, 045307 (2019).
- (2) K. Kawaguchi et al., Phys. Rev. Materials 4, 054403 (2020).
- (3) K. Kawaguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, SL1001 (2022).
- (4) H.F. Li, Y.B. Wang, Y. Cheng, Y.F. Zheng, Mater. Lett. 64 (2010) 1462–1464.
- (5) Y. Takahashi et al., Phys. Rev. B 95, 224417 (2017).



分野：環境・エネルギー材料分野

## ナノ粒子集積による環境触媒とセンシング機能材の開発

名古屋大学 未来材料・システム研究所 ○小澤正邦, 服部将朋

Study of environmental catalysts and sensing materials  
by integration of nanoparticles and substrate  
○Masakuni OZAWA, Masatomo HATTORI

### 1. 研究目的

シングルナノレベルの微粒子よりなる集積材は、金属分散、複合化、デバイス配置・設計などにより、環境浄化のための触媒材料やセンシング機能を付与された基本材としての有用性をもっている。さらに、各種の基材や多孔質基材、バックアップ回路との組み合わせを行えば、市場にニーズに対応した高性能部品として新規開発に結び付けることができる。本研究では、以下に述べるような異なる材質を複合搭載したナノ粒子集積材を用いて、実用性を有する環境関連機能材の開発を推進した。

### 2 研究成果

#### 2.1 包接分子複合材による疎水性制御と環境ガスセンシング

フォージャサイト型ゼオライトにコバルトフタロシニアンを包接させることにより、水系スラリーに適する親水性ゼオライトの内表面に良好なトルエン吸着性（疎水性）が付与された。この複合粉末を用いて有機バインダーを用いない環境負荷低減化（全無機物・水系）膜コート法による厚膜作製プロセスを検討し、良好なゼオライト膜の成型条件を見出した。さらに、この膜を水晶振動子上に形成することにより、QCM（Quartz Crystal Microbalance）センサーを作製した（Fig.1）。センサーには参照用を付与して温度変化にも対応できる重量検出機能をもっており、このセンサーがフォージャサイト型ゼオライトによる空气中トルエンガスの吸着量変化による敏速検出能を示すことを確認した。非極性分子は、親水性のフォージャサイト型とは本来相互作用しないが、本研究では、ゼオライト外表面の水系コロイド形成能と内表面での非極性分子吸着性を併せ持つ性質が達成された。

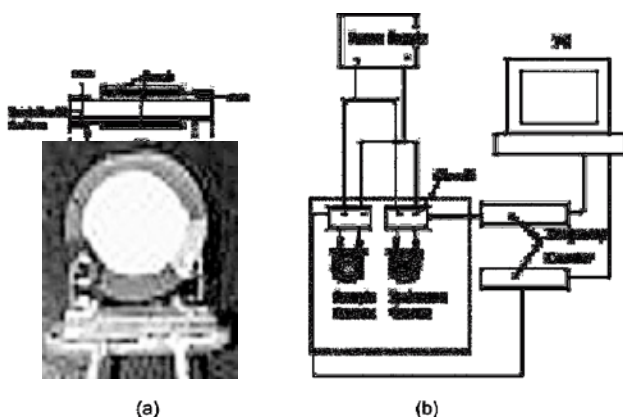


Fig. 1 An apparatus for a quartz crystal microbalance (QCM) experiment used in this work : (a) a real and schematic structure of QCM, and (b) a measurement system and sensors.

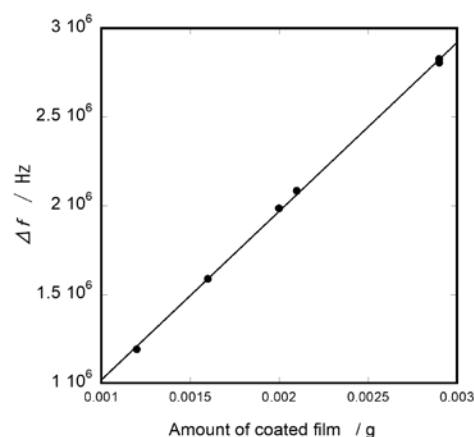


Fig. 2 A relationship between the change of resonance frequency and coated amount on QCMs.

#### 2.2 ナノ粒子 $\text{CeO}_2$ 複合化によるセンシング機能と浄化材料の開発

Pt ナノ電極を設置した基板の上に  $\text{CeO}_2$  粒子を分散させた微細センサーを作製した。このセンサーは、数個の  $\text{CeO}_2$  粒子連結からなり、表面敏感な応答性を示した。また、広い酸素分圧下で作動した（東工大真島教授との共同研究，特許出願中）。また、コアシェル型セリアジルコニアの浄化性能についても検討し、室温付近の酸化反応に関する格子酸素の関与についても研究した。

#### 2.3 ナノ粒子分散合金膜による PM 浄化フィルターの開発

ディーゼルエンジンやガソリンエンジン排ガス中に含まれる炭素を主成分としたパーティキュレートマター (particulate matter: PM) は、炭化水素の不完全燃焼時に発生する炭素質微粒子(煤)である。PM2.5 よりもさらに小さく多量に排出されるため、厳しい環境規制の対象となっている。従来、自動車等に排ガス浄化を行う触媒付き部材が搭載され、基材上には触媒粉末スラリーをコートし焼成することで触媒を形成する。激しい振動下での利用には材料面から剥がれなどの恐れもあるため、それに代わる機械的強度の高い部品化技術の開発は有用である。本研究では、新しいフィルター基材にメッシュ状の耐熱合金(SUS316)製材を用い、フィルター上には、PM 酸化触媒としての性能を保持させるため、プラズマ溶射法を用いる Ni-Pd 系触媒膜の新規担持方法を検討した。セラミック製に比べて小型で形状の自由度の高い PM 捕集・酸化再生用の部品として有用であると考えられる。(一部、工学研究科中村講師および企業との共同研究、別途で特許出願中)

#### 2.4 ナノ粒子／基材構造を制御した排気有害ガス浄化触媒

TiO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> などのナノ粒子を利用する環境浄化触媒はそのレドックス作用の有効性から広い応用が期待されている。一般に、触媒担持は粉末上や混合溶液からの複合組成物の調製プロセスがとられ、触媒作用の発現にはプロセス依存性がある。ナノ粒子の触媒性は、それ自身の電子状態のほかに担体(基材)界面での性質に依存する。そこで、より制御された複合化触媒の作製と性能向上を目指して、薄膜や基材(結晶)上に分散担持する理想的なナノ粒子／担体構造をもつ触媒についてその NO<sub>x</sub> および揮発性有機ガス(VOC) 浄化触媒性能を研究した。マイカ(雲母)のインターカレーションならびに吸着選択性を利用して TiO<sub>2</sub>-マイカ複合材を作製した。その後、薄片化し、マイカ基材上に TiO<sub>2</sub> が露出する状態の TiO<sub>2</sub>-マイカ触媒を作製した (Fig.3)。この複合化触媒についてアセトアルデヒド浄化特性を調べたところ、照射下で良好な性能を示した。(一部、阪大節原教授との共同研究)

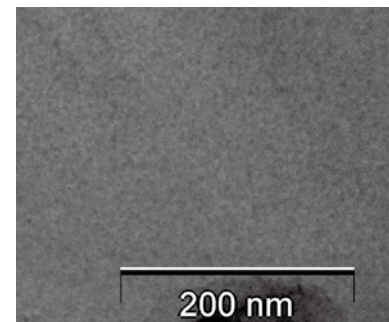


Fig.3 TEM images of TiO<sub>2</sub>-mica composite photocatalyst.

#### 2.5 金属ガラスから誘導した水素吸蔵性・ガス浄化機能材

金属ガラス Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub> は水素吸蔵特性を示さないが、これを酸化した複合材は特異な水素吸蔵性を示す。本研究では、この特性に着目して複合組織制御による特性向上の検討を行った。PCT 測定により水素吸蔵特性を評価した。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、PCT 曲線から求めたパラジウム 1 mol 当たりの水素溶解量は Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub> 誘導材作製時の熱処理条件に依存した。とくに低い水素圧力領域で水素溶解量の増大が見られるという特徴があった。この材料の 800°C で熱処理を行った試料でも水素吸蔵挙動を示し安定性に優れている。これらの特性が PdO 相-Pd 金属相共存による Pd 高分散 ZrO<sub>2</sub> 複合体の組織に影響されていることがわかった。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。また、Pd 分散状態の安定性を活用した浄化触媒への応用についても検討している。(東北大加藤教授との共同研究)

### 3. 参考文献

- (1) M.Ozawa, K.Kosaka, M.Hattori, H.Masuda, "Aqueous slurry coating and fabrication of QCM sensor by zeolite/cobalt- phthalocyanine ship-in-bottle powders", Journal of the Society of Materials Science Japan, in press.
- (2) M.Ozawa, T.Hattori, M.Hattori, Y.Majima, "Fast and slow reduction behaviors of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by H<sub>2</sub>-TPR kinetics and electronic current variation", submitted.
- (3) M.Nakamura, T.Minami, M.Ozawa, "Fabrication and evaluation of particulate matter purification filter using plasma-sprayed catalyst film on SUS316 mesh, submitted.
- (4) M.Hattori, M.Ozawa, "The chemical state and Cu<sup>+</sup> stability for three-way catalytic performance of Cu-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", Applied Catalysis A, in press.
- (5) M.Ozawa, A.Masuda, M.Nakamura, M.Hattori, H.Kato, "Soot-combustion catalyst of Pd/ZrO<sub>2</sub> composites prepared from Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub> amorphous alloy by oxidation treatment", Jpn.J.Appl.Phys. 59 SAAC06 (2020).
- (6) 小澤, 特願2021-052955, "酸素ストレージ材料".

分野：環境・エネルギー材料分野

## 複合アニオン未踏化合物の開拓

名古屋大学未来材料・システム研究所 ○小林亮、山本瑛祐、長田実

### Development of Mixed-Anion Compounds

by ○Makoto KOBAYASHI, Eisuke YAMAMOTO, Minoru OSADA

#### 1. 研究目的

材料に求められる機能の高度化および複合化に伴い、物質探索空間の拡大が求められている。無機固体材料においてはこれまでに、鉱物を基とした酸化物中心の材料開発が行われ、革新的な材料が多数見出されてきたが、多元素化や複合化、準安定相といった未踏領域の開拓が進められている。本研究では、未踏物質空間として、2種以上のアニオンを含む複合アニオン化合物に着目した。複合アニオン化合物では、酸化物ではなしえない配位構造や結晶構造が得られるため、これまでにない特異な電子構造およびそれに起因する高機能を有する可能性がある。本年度は、(2.1, 2.2) 酸窒化物および酸フッ化物ナノシートの合成と電子構造評価、および、(2.3) 特異な配位環境を有する酸窒化物の開発を実施した。

#### 2. 研究成果

##### 2. 1 酸窒化チタンナノシートのバンドエンジニアリング

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、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>。これまでに報告されてきたナノシートの多くは単一アニオン化合物であり、複合アニオンナノシートの開発は未踏領域であった。酸窒化チタンナノシートは、単純酸化物ナノシートの中では最大の誘電率を示すなど、高い機能性を有することから幅広く研究がされている<sup>3,4</sup>。複合アニオン化の研究としてはこれまでに、酸窒化チタンナノシートの前駆体であるレピドクロサイト型チタン酸塩  $\text{Cs}_{0.604}\text{Ti}_{1.84}\square_{0.16}\text{O}_4$  ( $\square$ : カチオン欠損) をアンモニア流通下で加熱することで作製した  $\text{Cs}_{0.604}\text{Ti}_{1.84}\square_{0.16}\text{O}_{4-x}\text{N}_y$  の剥離による酸窒化チタンナノシートの合成が報告されている。<sup>5</sup> この方法では、格子内に導入される窒素量は酸素に対して 3.6 %にとどまっている。本研究では、 $\text{Cs}_{0.604}\text{Ti}_{1.84}\square_{0.16}\text{O}_4$  より反応性が高い層状チタン酸塩  $\text{Cs}_{1.8}\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  を出発物質として用いた酸窒化チタンナノシートの合成を試みた。固相法により合成した  $\text{Cs}_{1.8}\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  をアンモニア流通下、1073 K で焼成すると、レピドクロサイト型チタン酸塩へと転移した。これを従来法と同様<sup>3</sup>に振とう剥離を行うと、厚み 1.5 nm、横幅  $1.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$  のナノシートが得られた。N1s XPS スペクトルでは、格子内窒素を示す 396 eV 付近にピークが観察されたことにより、酸窒化チタンナノシートの合成に成功したといえる。また、XPS スペクトルから窒素量を見積もると、酸素に対して 8.7 %に窒素が導入されており、従来法の2倍以上の窒素を導入した酸窒化チタンナノシートが得られた。窒素導入がナノシートの電子構造に与える影響を明らかにするために、紫外光電子分光法および逆光電子分光法を用いた価電子帯および伝導体の状態密度の評価を行ったところ、窒化によるバンドギャップの狭窄化、ドナー準位の形成およびフェルミ準位の上昇がみられた (Fig. 1)。これは窒素 N2p 軌道が価電子帯とドナー準位を形成したことによるものと考えられ、窒素の導入により、電子構造が変化したことが確認された。

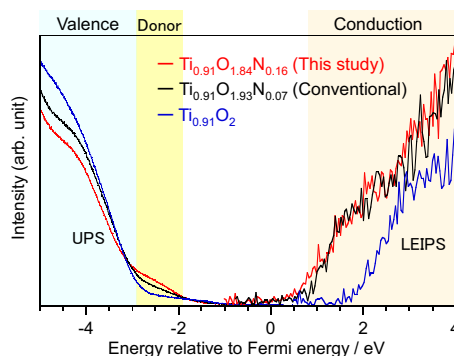


Fig. 1 UPS and LEIPS spectra of titanium oxide and oxynitride nanosheets.

##### 2. 2 酸フッ化物ペロブスカイトナノシートの合成

酸フッ化物は、電気陰性度が最大のフッ素を含むことから、特異な電子構造をもちうる。しかしながら、酸フッ化物無機ナノシートの例は多くはない。そこで本研究ではまず、既報<sup>6</sup>の酸フッ化物ペロブスカイトナノシート  $\text{SrNb}_2\text{O}_6\text{F}$  をベースとしたカチオン置換体ナノシート  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_6\text{F}$  の合成とその電子構造評価を実施することで、物質探索空間の拡大を狙った。固相法により合成した  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_6$  と RbF を石英管に真空封管し、加熱することで層状ペロブスカイト  $\text{Rb}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_6\text{F}$  を得た。これを既報<sup>6</sup>に倣い剥離を行い、ナノシートコロイド溶液を調製した。 $\text{Sr}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_6\text{F}$  および  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$  の組成に

では、すべての  $x$  及び  $y$  において、厚さが 1.5 nm 程度の酸フッ化物ペロブスカイトナノシートの合成に成功したことを各種測定により確認した。Sr(Nb<sub>1-y</sub>Ta<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F ナノシートコロイド溶液の吸収スペクトルの立ち上がりは、 $y$  の増加に伴い低波長側にシフトした (Fig. 2)。吸収の立ち上がりからバンドギャップを見積もると、組成により、4.09–4.58 eV の範囲で制御可能であるといえる。SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F ナノシートにおける 4.58 eV という値は、既存のペロブスカイトナノシートの中では最も大きい。吸収スペクトルにおいて、バンドギャップ吸収より低波長側で観察される谷の波長を励起波長として蛍光分光測定を行うと、発光が観察された。母層状化合物では同様の蛍光は観察されなかったことから、ナノシート化により電子構造が変化し、励起発光準位が形成されたものと考えられる。

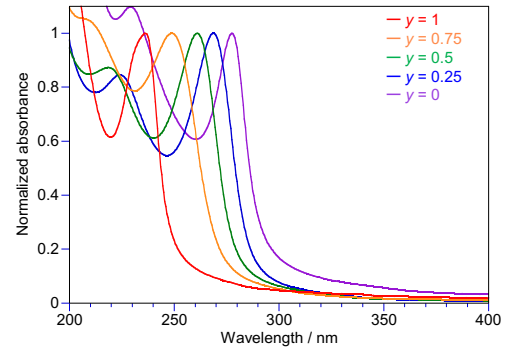


Fig. 2 Absorption spectra of Sr(Nb<sub>1-y</sub>Ta<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F nanosheet colloidal solutions.

### 2. 3 酸窒化物における特異な結晶場の発見

特異な配位環境や電子構造を有する化合物の開発を狙い、これまでに複数の新規酸窒化物を見出してきた。その中で見出した Ca<sub>4+x</sub>Y<sub>3-x</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>15+x</sub>N<sub>5-x</sub> で表される酸窒化物<sup>7</sup>に発光中心として機能する Ce<sup>3+</sup>を賦活したところ、2種類の発光が観察された。Ce<sup>3+</sup>の発光は、4f-5d 遷移によるものであるため、発光特性は配位環境に強く影響を受ける。この化合物では、Ca<sup>2+</sup>と Y<sup>3+</sup>がディスオーダーして2つのサイトを占有しており、ここに Ce<sup>3+</sup>が置換すると考えられた。しかしながら構造精密化および第一原理計算からは、Ce<sup>3+</sup>は一方のサイトには置換されないことが示され、観察される発光が、異なる2つのサイトに置換された Ce<sup>3+</sup>からの発光として説明できないことがわかった。第一原理計算により、より詳細な構造の最適化や電子構造解析を行うと、結晶学的に等価なサイトであっても、局所的に異なる配位環境が存在していることが示された。すなわち本化合物では、結晶学的に等価なサイトであってそこを占有する Ce<sup>3+</sup>には異なる結晶場分裂が生じ、その結果、Ce<sup>3+</sup>からの2種類の発光が観察されたといえる。このような特異な環境を有することで、本化合物は、Ce<sup>3+</sup>単一賦活蛍光体として初の白色発光を実現した (Fig. 3)。

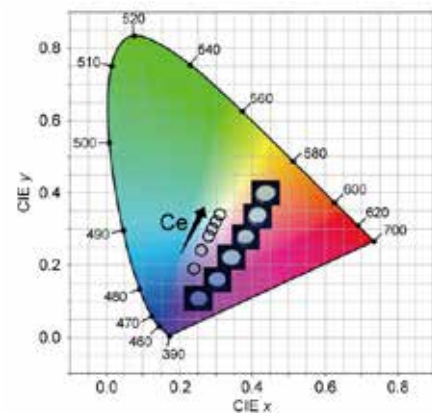


Fig. 3 CIE chromaticity coordinates for emission spectra of Ce-doped samples.

### 3. 参考文献

- (1) T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, R. Ma, T. Sasaki, T. Chemically exfoliated inorganic nanosheets for nanoelectronics. *Appl. Phys. Rev.* 9, 021313 (2022).
- (2) M. Osada, Emerging ceramic nanosheets: From tailored synthesis to electronic applications. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 131, 851-862 (2023).
- (3) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, Macromolecule-like Aspects for a Colloidal Suspension of an Exfoliated Titanate. Pairwise Association of Nanosheets and Dynamic Reassembling Process Initiated from It. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 8329 (1996).
- (4) M. Osada, T. Sasaki, Two-Dimensional Dielectric Nanosheets: Novel Nanoelectronics From Nanocrystal Building Blocks. *Adv. Mater.*, 24, 210 (2012)..
- (5) G. Liu, L. Wang, C. Sun, Z. Chen, X. Yan, L. Cheng, H.-M. Cheng, G. Q. Lu, Nitrogen-doped Titania Nanosheets Towards Visible Light Response. *Chem. Commun.*, 1383-1385 (2009).
- (6) T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, Soft-Chemical Exfoliation of RbSrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F into Homogeneously Unilamellar Oxyfluoride Nanosheets. *Inorg. Chem.*, 52, 415-422 (2013).
- (7) M. Kobayashi, T. Yasunaga, H. Kato, K. Fujii, M. Yashima, M. Kakihana, Crystal structures of Ca<sub>4+x</sub>Y<sub>3-x</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>15+x</sub>N<sub>5-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) comprising of an isolated [Si<sub>7</sub>(O,N)<sub>19</sub>] unit. *Acta Crystallogr. E*, 75, 260-263 (2019).
- (8) T. Yasunaga, M. Kobayashi, K. Oqmhula, H. Qi, T. Ichibha, K. Hongo, S. Yamamoto, R. Maezono, M. Mitsuishi, M. Osada, M. Kakihana, Multiemission of Ce<sup>3+</sup> from a Single Crystallographic Site Induced by Disordering of Ions. *Inorg. Chem.*, 63, 1288-1295 (2024).

分野：環境・エネルギー材料分野

## 固体界面活性剤を用いた無機原子膜の精密合成

名古屋大学未来材料・システム研究所 ○山本瑛祐、小林亮、長田実

Tailored synthesis of inorganic nanosheets using solid-state surfactants  
by ○Eisuke YAMAMOTO, Makoto KOBAYASHI and Minoru OSADA

### 1. 研究目的

グラフェンに代表される原子膜材料(ナノシート)は、原子レベルの薄さと二次元ナノ構造に起因した特異な伝導特性などから次世代の電子デバイス、エネルギー分野での応用が期待されている。二次元材料のさらなる機能開拓には、ナノシートの種類の拡大が重要であるが、従来のナノシート合成には層状化合物の剥離法が利用されており、得られる組成は安定な層状物質を形成する化合物に限定されていた。こうした中で、最近では層状構造を形成しない非層状系化合物のナノシート化が近年急速に関心を集めている。酸化物を例にしても、酸化亜鉛やチタン酸バリウムなどの有用物質の多くが非層状化合物であり、ナノシート化により二次元材料の可能性は大きく広がる。しかし、非層状化合物をナノシート化し、精密設計する汎用的な手法は未だに確立されておらず、新しい手法の確立が望まれている。こうした中で、我々は界面活性剤「固体」を鋳型として用いる、新たなナノシート設計法を展開してきた。固体の界面活性剤結晶は、その精緻に規定された構造や形態を反映した様々なナノシート合成が可能であり、これまでに我々は多結晶性白金ナノシート<sup>1</sup>やアモルファスシリカナノシート<sup>2</sup>など様々なナノシート合成を達成している。本稿では、固体の界面活性剤結晶を利用したナノシート合成のさらなる展開として、アモルファスシリカナノシート厚み制御を実施した。さらに、様々な組成のアモルファス酸化物やオキシ水酸化物ナノシート合成にも成功したので報告する。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 アモルファスシリカナノシートの厚み制御

これまでにクラフト点以下で固体として存在する非イオン性界面活性剤の分散液に対して、テトラエトキシシラン(TEOS)を添加することで、単層剥離可能なアモルファスシリカ界面活性剤層状複合体が合成できることを我々は報告してきた。<sup>2</sup>本年度は、さらに非イオン性界面活性剤の種類を変化させることで、アモルファスシリカナノシートの厚みが精密制御できることを見出した。アルキル鎖長やエキレンオキシド鎖長の異なる非イオン性界面活性剤( $C_{18}EO_2$ ,  $C_{16}E_{10}$ ,  $C_{16}SorbEO_{20}$ )は3°Cに液温を調整することで界面活性剤の固体を析出させた。その後、TEOSを加え20時間攪拌することで、白色粉末(シリカ-界面活性剤複合体)を得た。得られた複合体はエタノール中で超音波処理し、コロイド分散液とした。得られた各複合体のXRDパターン(Fig. 3(a))から、いずれの界面活性剤を利用した場合にも、メソ構造に由来する低角側のピークと $2\theta=21.4^\circ$ 付近にアルキル鎖の配列由来のピークが観測された。このことから固体相( $L_\beta$ 相)の層状複合体の形成が示唆される。さらに、SEM観察とEDS測定においても、シリカ-界面活性剤層状複合体の形成が確認された。各層状複合体の超音波処理後に得られたコロイド分散体のAFM観察からは、0.9 nm ( $C_{18}EO_2$ )、1.5 nm ( $C_{16}E_{10}$ )、2 nm ( $C_{16}SorbEO_{20}$ )の異なる厚みのアモルファスシリカナノシートを確認した(Fig. 3(b上))。厚みの分布から算出した標準偏差がいずれも6~10%程度であったことから(Fig. 3(b下))、約0.5 nm単位での

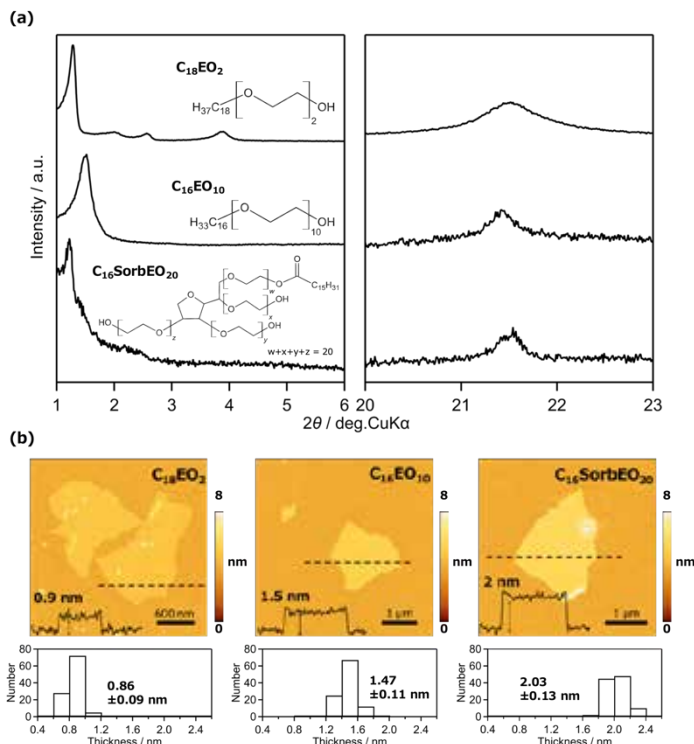


Fig. 1 各種界面活性剤を用いて合成した(a)層状複合体のXRDパターン および (b) 剥離後ナノシートのAFM像

厚みの分布から算出した標準偏差がいずれも6~10%程度であったことから(Fig. 3(b下))、約0.5 nm単位での

分子層制御の達成を確認した。また、各界面活性剤の化学構造の比較から、親水基のサイズが大きい界面活性剤を利用することで、より厚いシートが得られていることが分かった。これは固体界面活性剤中のラメラ層間に含まれる水層の厚みが親水性と共に増加し、ラメラ層間を鋳型とするアモルファスシリカナノシートの厚みも増加するためであると推測される。

## 2. 2 アモルファス金属酸化物/オキシ水酸化物ナノシートの合成

アモルファスナノシートは、その特異な特性や構造から、結晶性ナノシートとは異なる機能を発現することが知られている。しかし、これまでに多様な種類が合成されてきた結晶性ナノシートと比較すると、アモルファスナノシートの合成方法は未だに各論的な手法に限定されている。界面活性剤集合体を活用したナノシート合成方法は、様々な二次元化合物を合成する有効な手法として知られている。<sup>3</sup>しかし、従来の界面活性剤を鋳型とする手法では、原子数分厚みのナノシートが得られる組成は、限られていた。本年度は、固体相の界面活性剤結晶を活用することで、様々な組成のアモルファスナノシート合成する新しい手法を確立した。界面

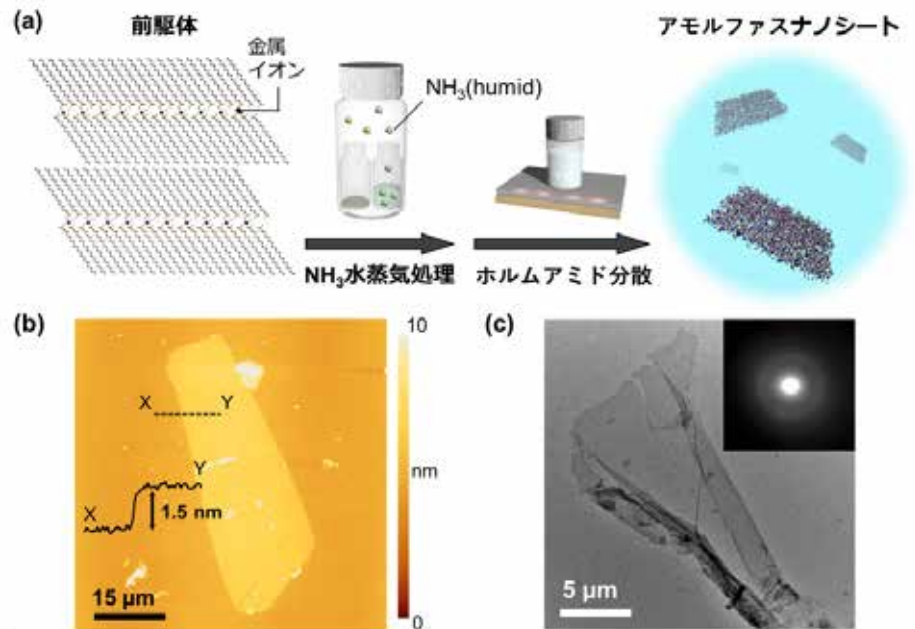


Fig. 2 (a) アモルファスナノシートの合成方法、アモルファス酸化ガリウムナノシートの(b)AFM像および(c)TEM像

活性剤結晶は、各種金属イオンの水溶液と界面活性剤水溶液を混合した後に、得られた粉末を乾燥することで合成した。さらに、この界面活性剤結晶をアンモニア蒸気で処理することで、層間で金属酸化物/オキシ水酸化物のクラスターを形成させた。最終的に、得られた界面活性剤と酸化物/オキシ水酸化物の複合体をホルムアミドに浸漬し、加熱処理をすることでアモルファス酸化物/オキシ水酸化物ナノシートを合成した(Fig.2 (a))。典型例としてガリウムを用いた合成結果について示す。XRD測定により界面活性剤-ガリウム複合体の形成を確認し、複合体を低温アンモニア水蒸気処理することで層間に酸化ガリウムクラスターが析出することをXAFS測定の結果から確認した。このアンモニア水蒸気処理後の中間体をホルムアミドに分散させたところ、AFM観察(Fig. 2 (b))、XPS測定、TEM観察(Fig. 2 (c))により、厚み1.5 nmのアモルファス酸化ガリウムナノシートが観察された。このナノシートは、酸化ガリウムクラスターが、ホルムアミド中で界面活性剤結晶と共に二次元再配列して生成したと想定される。また、ガリウム種以外の金属イオンとして、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ を用いた場合においても、同様に酸化物や水酸化物のアモルファスナノシートを合成することに成功した。以上より、固体界面活性剤を用いたアモルファスナノシートの汎用的な合成手法を確立したと言える。

## 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(32) 11561-11567 (2022).
- (2) E. Yamamoto, K. Fujihara, Y. Takezaki, K. Ito, Y. Shi, M. Kobayashi, M. Osada, Free-Standing Molecularly Thin Amorphous Silica Nanosheets, *Small*, 19(22) 2300022-2300022 (2023).
- (3) Z. Sun *et al*, Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets *Nat. Commun.*, 5, 4813 (2014).

分野：環境・エネルギー材料分野

## スピン熱磁気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。

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-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  $x = 0, 0.13, 0.17, 0.24, 0.35$  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、 $x = 0.24$  で極大値を

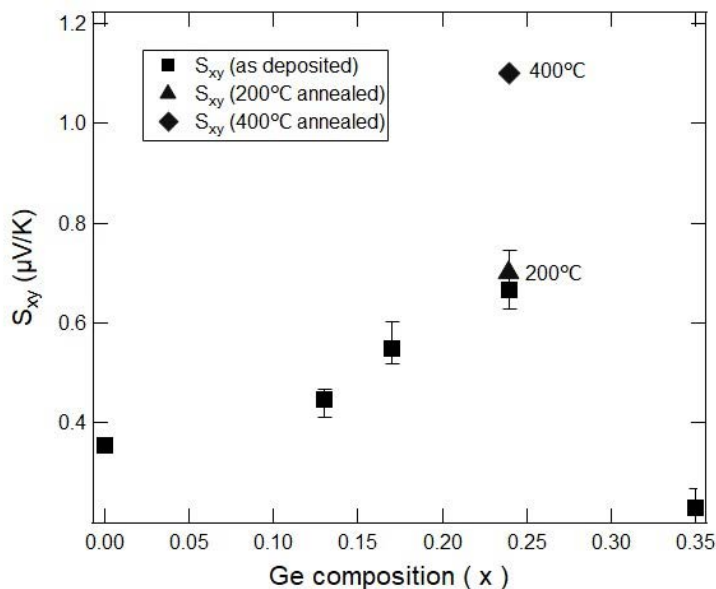


Fig. 1  $\text{Co}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜における横ゼーベック係数 ( $S_{xy}$ ) の Ge 組成依存性および成膜後の熱処理温度依存性。

示すことが分かった。 $0 \leq x \leq 0.24$  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。

続いて、この $x=0.24$ の試料について、薄膜作製後の熱処理の効果を調べた。図に示すように、 $200^{\circ}\text{C}$ の熱処理の結果、無処理の試料に対してわずかに $S_{xy}$ が増加する結果が得られた。さらに、 $400^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った結果、 $S_{xy}$ は大幅に増加し、 $1.1 \mu\text{K}$ が確認された。この熱処理による異常ネルンスト効果の増加の原因を調べるため、硬X線光電子分光測定を行った。価電子帯における電子状態の変化を調べた結果、試料のアニールにより、フェルミレベル近傍の電子状態が変調されたことがわかり、この電子状態の変化がネルンスト係数の増大に寄与している可能性が示唆された。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 超伝導体・強磁性体接合における異常ネルンスト効果

超伝導スピントロニクスは、スピン、磁性、超伝導を融合した研究分野であり、ジュール熱やエネルギーの散逸が極めて小さなスピン輸送が実現する。さらに、超伝導を用いたスピнкаロリトロニクスでは、熱励起された電荷や格子に加えて、準粒子、磁気渦、スピン流が同時に作用し合う研究分野になるため、熱・スピン機能の本質を明らかにすることができる。そこで、超伝導体/強磁性体の2層膜において、その界面が磁気渦ネルンスト効果や逆スピンホール効果に及ぼす影響を調べた。

Nb単層膜及びNb/Fe<sub>2</sub>層膜を作製し、薄膜面直に熱勾配を、薄膜面内に外部磁場を印加した状態で、超伝導転移温度( $T_c$ )付近および $T_c$ 以下での磁気渦ネルンスト効果を測定した。図2にNb単層膜及びNb/Fe<sub>2</sub>層膜における磁気渦ネルンスト電圧の磁場依存性を示す。Nb単層膜では、温度の上昇に従い、第二種超伝導体に特有なピーク構造が消失していく傾向が見られた。一方、Nb/Fe<sub>2</sub>層膜ではNb単層膜とは異なる電圧プロファイルが観測され、これはFeからNbへスピン流が注入されることに起因する逆スピンホール効果が重畳しているためであることが分かった。この結果は、超伝導体において、クーパー対のような準粒子を用いた熱磁気効果の制御が可能であることを示しており、超伝導スピнкаロリトロニクスデバイスの実現への道筋をつけるものである。

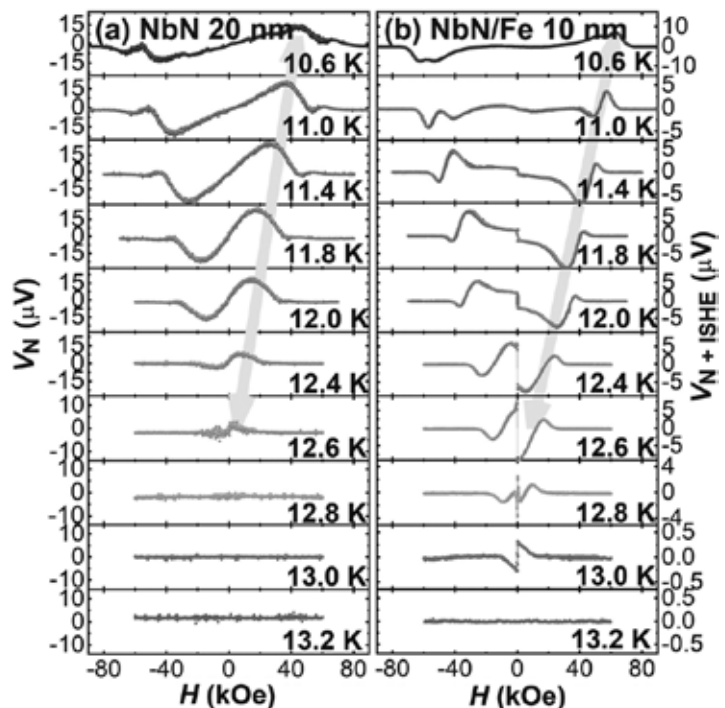


Fig. 2 (a)Nb単層膜と(b)Nb/Fe<sub>2</sub>層膜における磁気渦ネルンスト効果の磁場依存性。

## 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).
- (7) H. Sharma, Z. Wen, M. Mizuguchi, *Sci. Rep.* **13**, 4425 (2023).



分野：環境・エネルギー材料分野

## Development of Large-Scale Integrated Si-CMOS Micro Thermoelectric Generators for Energy Harvesting and Sensing

早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構 ○Md Mehdee Hasan Mahfuz、新井崇平、空閑敬大、松木武雄、渡邊孝信

by Md Mehdee Hasan Mahfuz, Shuhei Arai, Keita Kuga, Takeo Matsuki, Takanobu Watanabe

### Abstract

This research presents large-scale integrated micro thermoelectric generators (TEGs) consist of Silicon-Nanowire (Si-NW) without forming cavity beneath the substrate using a standard Si-CMOS technology. No cavity on the substrate provides a steep temperature gradient through the NWs opened the way to increase the output power while maintaining low thermal resistance of the device. The device utilizes medium to large-scale integration to demonstrate scalability where the 70668 units of integrated device exhibit a prominent heat flux sensitivity of 465 mV/W.

### 1. Introduction

In recent years, there has been a growing interest in analyzing unsteady heat transfer phenomena [1]. Precise temperature monitoring is crucial for effective thermal management, but heat flux measurements have underutilized [2] due to the limited sensitivity of conventional heat flux sensors with low-tech, as well as their sizable impact on the measurement target.

However, the superior TE performance of Si-NW [3] may change this situation. To date, CMOS-based TE power generator applications have been pursued [4], and the development of a cavity-free device architecture [5] has further opened the way to obtaining a large power output while maintaining the low thermal resistance of the device. That feature is suitable for highly sensitive heat flux sensing.

In this work, we fabricated medium to large-scale integrated TE device using conventional Si-CMOS technology, to demonstrate the superior heat flux sensitivity and scalability of the miniaturized cavity-free TE structure.

### 2. Experimental

The cavity-free TE device has fabricated on the SOI substrate. The thicknesses of the Si substrate, the buried oxide (BOX) SiO<sub>2</sub> layer and the top SOI layer were 745 μm, 145 nm, and 120 nm, respectively. The SOI layer was turned into wires and pads by photolithography and reactive ion etching. Phosphorus ions were implanted at doses of  $7.5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> at an acceleration energy of 40 keV. The implantation was followed by activation annealing at 1000 °C. Then, a 2-layer Al-wiring system, fabricated with a plasma CVD-SiO<sub>2</sub> (ILD) and TiN/AlCu /TiN/Ti, was formed on the Si-NWs and pads. The 1st Al layer, 200nm-AlCu is for transferring the generated electrical power, the second layer, 400 or 800nm-AlCu, is for introducing “heat” called as “heat guide”. The 1st Al layer was connected to the “hot” and “cold” Si-pads with contact holes electrically. The 2<sup>nd</sup>-Al layer, heat guide (HG), was formed over the “hot” pads, insulated electrically with 500 or 900 nm-SiO<sub>2</sub> locally. A stage of the device consists of 250~1000 nm length and

0.1 μm width of n-type 120 thermoelements which is known as unileg-type device. Besides, there is another type of device known as bileg-type device, where a stage consists of n and p-type thermoelements. Details of the device is shown in Fig.1. The medium to large-scale integrated devices has 144~70668 units in an area of 5 mm × 5 mm. The hot-side electrode including the heat guide layer was heated by attaching a heater on the top of the device, whose temperature was maintained at 25~35°C. The schematic of the heat flux measuring process is shown in Fig. 4. In order to maximize heat transfer and reduce interfacial thermal resistance, thermally conductive sheet and paste were used. The cold stage was maintained at 20 °C by a Peltier cooler.

### 3. Results and Discussion

The performance of the medium-scaled TE devices was analyzed at various lengths to evaluate scaling effect. The device footprint decreases with the shorter Si-NW length whereas the resistance also decreases. In contrast, the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) increases with larger length of Si-NW (Fig. 2a) due to larger thermal resistance which causes larger temperature difference across the NWs. The areal power density defined as ( $V_{oc}^2/4AR$ ): A is the device footprint and R is the electrical resistance, was improved for the shorter Si-NW device despite the lower  $V_{oc}$  due to smaller area and resistance as well (Fig. 2b), which means the TE performance was enhanced by miniaturization [6].

With the constant size of length and width between thick and thin HG with different ILD devices, the thicker HG with the larger ILD increases the distance from the cold side region, suppressed the heat flow injection into the cold side end of Si-NW causes more temperature difference through the NWs, consequences more output voltage (Fig. 3a) The height of the heat-guiding metal has a significant impact on the TE performance Fig. (3b) [7].

The fabricated large-scale integrated device comprising 70668 units of unileg type device shows a record sensitivity of 465 mV/W [8]. The sensitivity was normalized by dividing its output voltage by the externally applied heat flux and its applied area (Fig.5). Benchmarks of various heat flux sensors are shown in Fig. 6 [9-16]. The sensitivity of the heat flux sensor demonstrated in this work exceeds that of other sensors produced thus far. As the integration density can be further increased, such as by reducing the contact area, there is still significant potential for improving the sensitivity of the Si-CMOS heat flux sensors.

### 4. Conclusion

In this study, an integrated device with a cavity-free structure was demonstrated, where the device utilizes 144~70668 units of Si-NW thermoelements. The fabricated device

shows the highest heat flux sensitivity as compared to other sensors. The miniaturized integrated device with short length of Si-NWs and high HG layer should be considered to get improved TE performance.

**Acknowledgements**

This work was partly supported by CREST, JST (JPMJCR19Q5), JST SPRING (JPMJSP2128), JSPS KAKENHI (22H01530, 20H05188 and 21H01366).

**References**

[1] W. Tian, " *Jour. of Micr. Syst.*, vol. 29, no. 1, pp. 36-42, 2020

[2] S. Z. Sapozhnikov, *Heatmetry*, Springer 2020. [3] A. I. Boukai, *Nature* 451, 168 (2018). [4] T. Watanabe, *Thermoelectric Energy Conversion*, ed. by R. Funahashi, Elsevier, pp.503-520 (2021). [5] M. Tomita, *VLSI*, 2018, pp.93-94.[6] S. Arai, *JJAP* 2023 [7] K. Kuga, *JJAP* 2023 [8] M.M.H. Mahfuz, *SSDM* 2023, C-7-03 [9] Cui et al *Coatings* 12,1670,2022. [10] <http://www.hioki.com> [11] <https://www.greenteg.com> [12] <https://www.omega.com/en-us/about-us> [13] <https://www.hukseflux.com> [14] <https://www.prede.com/english/phf-1001.html> [15] Q. Xu *Measurement* 198, 111419 (2022). [16] A. Grifford, *J. Thermophys. Heat Trans.* 24, 69 (2010).

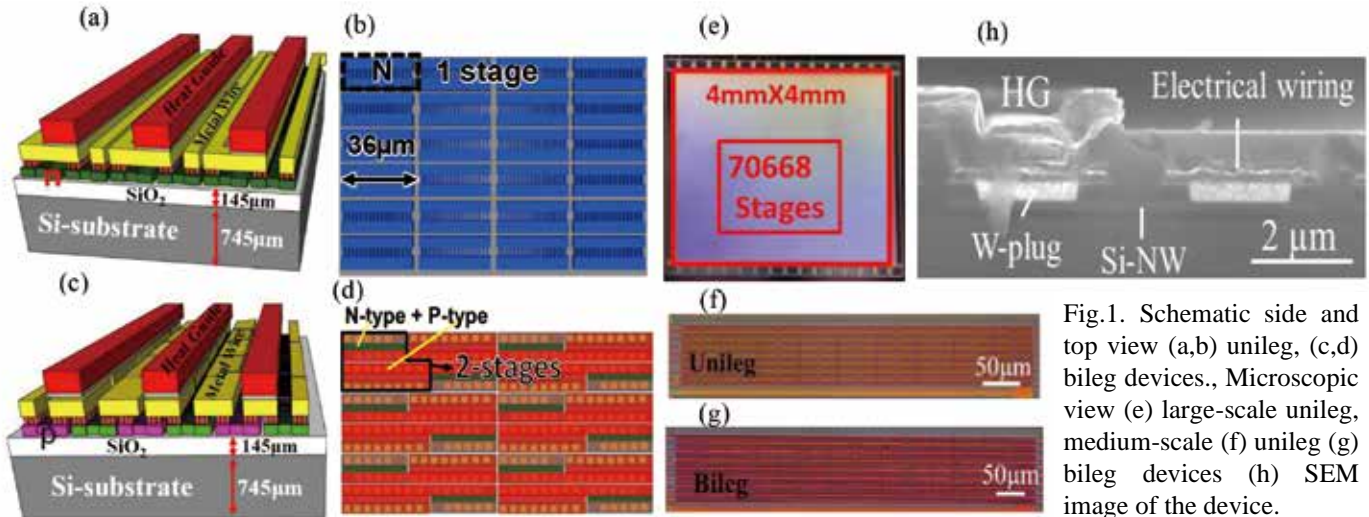


Fig.1. Schematic side and top view (a,b) unileg, (c,d) bileg devices., Microscopic view (e) large-scale unileg, medium-scale (f) unileg (g) bileg devices (h) SEM image of the device.

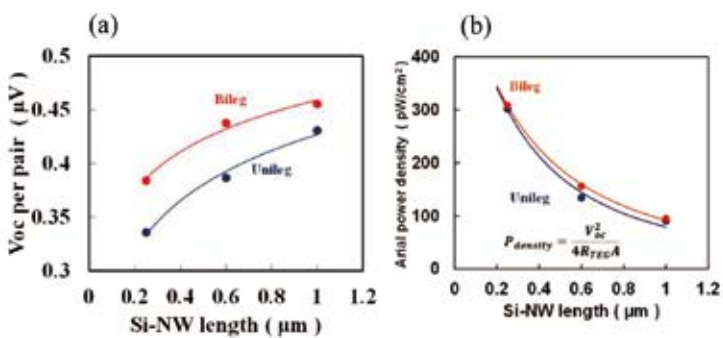


Fig.2. The dependency of NW length, (a) Open-circuit voltage (V<sub>oc</sub>) (b) Power density for each device [6]

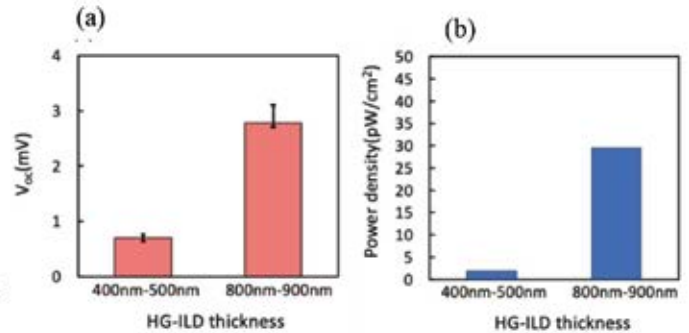


Fig.3. Thickness dependence of thermoelectric performance at ΔT=5K (a) Open-circuit voltage (V<sub>oc</sub>) (b) Power density [7]

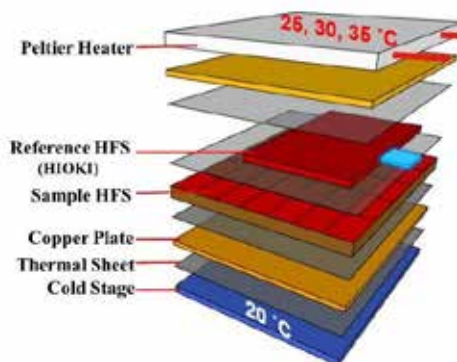


Fig.4. Experimental setup for characterizing heat flux sensitivity. The device and reference heat flux sensor were sandwiched between two copper plates.

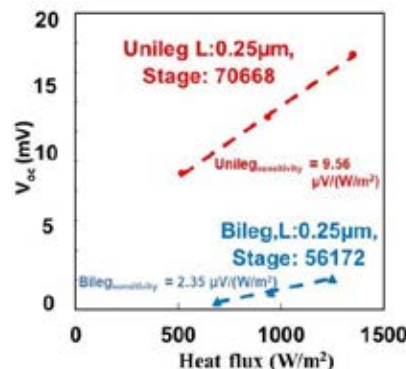


Fig.5. V<sub>oc</sub> vs heat flux relation of the large-scale integrated TE device. The heat flux sensitivity is proportional to the slope [8]

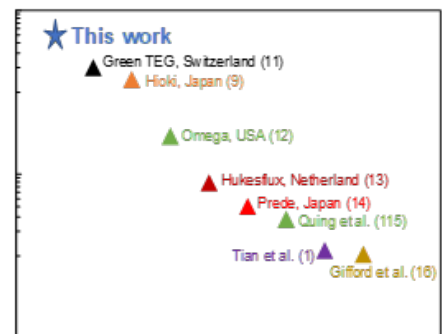


Fig.6. Benchmarks of the heat flux sensitivity. The result of the present work surpasses other demonstrations. [9-16]

分野：バイオ・医療機器材料分野

## ウイルス不活化メカニズム解明および ウイルス不活化機能性向上のための表面構造形成

大阪大学接合科学研究所 ○竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕

大阪大学工学部 吉田環

東京工業大学フロンティア材料研究所 松下伸広

東北大学大学院歯科研究科 陳 鵬

### Surface structure formation to improve virus inactivation functionality and elucidate the virus inactivation mechanism

by ○Keisuke Takenaka, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto,  
Tamaki Yoshida, Nobuhiro Matsushita, Peng Chen

#### 1. 研究目的

世界的な流行となった新型コロナウイルス感染症は、経済や暮らしに大きなダメージを与えた。ウイルス感染症が発生した場合に、迅速かつ的確な対応を可能とし、社会・経済活動への影響を最小限に留めることに貢献する技術開発が求められている。純銅は抗菌・ウイルス不活化作用を有する材料であり新型コロナウイルスに対しても有効であることが分かっている。銅の表面ではウイルスは4時間ほどしか活性を維持できないことが分かっており、ステンレスなどと比較して1/20以下の時間である。不特定多数の人が触れるドアノブや手すりといった製品に純銅コーティングを施すことで感染症拡大防止の効果が期待できる。さらにコスト削減および長寿命化の観点からも膜厚が薄く密着強度の高いコーティング技術が求められている。

そこで我々の研究チームでは、青色半導体レーザーを用いたマルチビーム金属堆積法を用いて SUS304 基板上への純銅の皮膜形成に取り組んできた<sup>1-3</sup>。青色半導体レーザーは純銅に対する光吸収率が高いレーザーである。マルチビーム金属堆積法は粉末を中央から供給し、複数のレーザーを周囲から照射することで基材の熔融を最小限に留めた皮膜形成を実現できる照射方法である。これまでに皮膜形成に必要な粉末への入熱量に関しては報告してきたが、それらは1ビードの皮膜形成に関わる結果であった。そのため、広い面積への銅コーティングを実現するためには複数のビードで平滑な面となるようなレーザー照射条件を調査し、1ビードの皮膜との形成過程の違いを明らかにする必要がある。

本課題では、1ビード皮膜の形成ではステンレスと銅の異種材料接合となるが複数ビードでのコーティング皮膜の形成においてはビードの重なった部分が銅同士の同種材料接合となる点に着目した。ステンレスと銅では熱伝導率や融点、濡れ性といった諸特性が大きく異なる。そのため1ビードの皮膜を形成する際と同一の条件で形成したコーティング皮膜には空隙が発生し皮膜品質が低下するという課題があった。したがって広い面積に平滑なコーティング皮膜を形成するには異材接合領域と同材接合領域の比が重要な因子となる。そこで本研究では、ビードが重なる箇所の皮膜品質が低下するメカニズムを解明し高品質で平滑なコーティングを実現することを目的とし、ビード間距離(ハッチング距離)をパラメータに実験を行った。

#### 2. 実験方法

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。波長 450 nm、最大出力 200 W の青色半導体レーザーモジュール 2 台から出射したレーザー光を光ファイバーで伝送しレンズで加工点に重畳した(Fig. 1(a))。スポット径は半値全幅で 233  $\mu\text{m}$  とした(Fig.1(b))。純銅粉末は粉末供給機から Ar ガスで搬送し、加工ヘッド中央のノズルより加工点に供給した。ステージを x 軸方向にハッチング距離だけ移動させ、y 軸方向への皮膜形成を繰り返すことで 15 mm $\times$ 15 mm の範囲に銅コーティングを行った。ビード間距離(ハッチング距離)と皮膜品質(粗さ、空隙、希釈)の関係を明らかにするため、レーザーの出力は 160 W に、掃引速度を 50mm/s に固定してハッチング距離を 110  $\mu\text{m}$  から 310  $\mu\text{m}$  まで変化させた。使用した純銅粉末の平均粒径は 21  $\mu\text{m}$  であり、加工点からの粉末供給量を 50 mg/s に固定した。基材には 15 mm $\times$ 15 mm $\times$ 5 mm<sup>1</sup> の大きさの SUS304 平板を使用した。形成した皮膜はマイクロカッターで断面を切断し、樹脂埋め・研磨ののち光学顕微鏡による断面観察を行った。

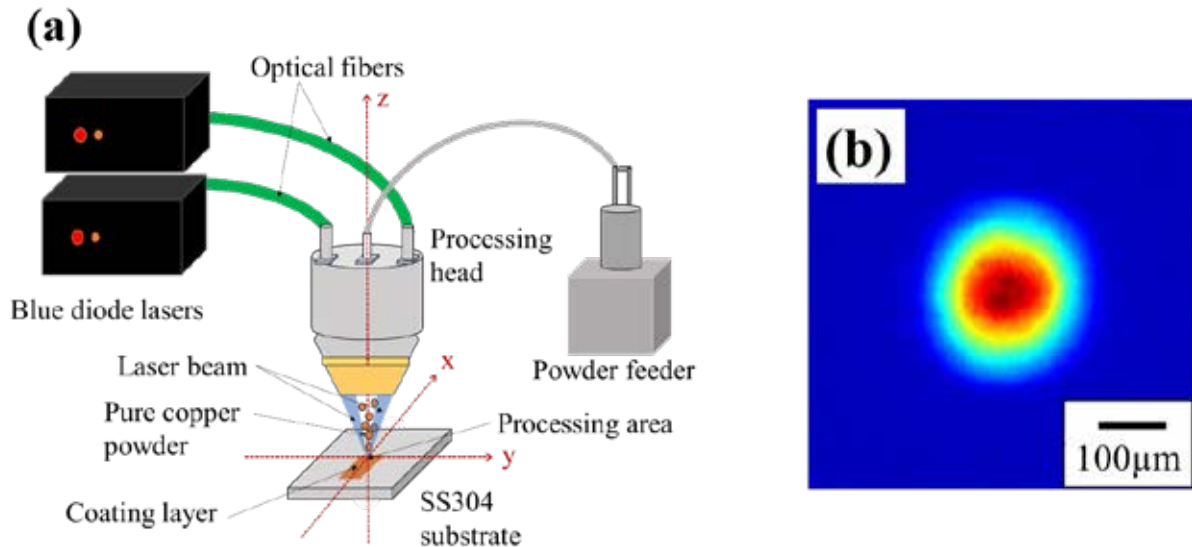


Figure 1. (a) Schematic diagram of copper coating with multi-beam B-LMD method, (b) beam profile of laser at the processing area

### 3. 実験結果

銅コーティング皮膜の断面観察写真を Fig. 2 に示す。ハッチング距離が(a)110  $\mu\text{m}$  のとき、希釈率は6%と小さいものの皮膜内部に空隙が多く、表面粗さが Sa 40  $\mu\text{m}$  と凹凸のある表面であった。ハッチング距離が(b)150  $\mu\text{m}$  のときには希釈率は11%であり空隙も少なく、表面粗さが Sa 10  $\mu\text{m}$  と平滑な高品質な皮膜が形成された。ハッチング距離が(c)310  $\mu\text{m}$  のときは空隙もなく表面は Sa 5  $\mu\text{m}$  と平滑であったものの希釈率は68%と希釈の大きい皮膜となった。

本実験結果より、ハッチング距離が小さいと基材への入熱量が不足して空隙の発生と表面粗さが高くなり、ハッチング距離が大きいと基材への入熱過多となるために希釈が増加して皮膜品質の低下につながってしまうことがわかった。今回形成したコーティング皮膜上での抗菌・ウイルス不活化作用試験については現在東北大学にて実施中である。

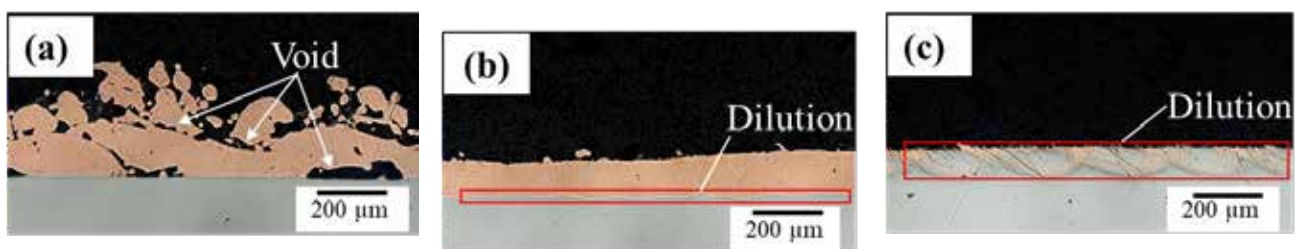


Figure 2. Cross-sectional image of copper layer on the SS304 substrate for the hatching distance of (a) 110  $\mu\text{m}$ , (b) 150  $\mu\text{m}$  and (c) 310  $\mu\text{m}$  with the output power of 160 W and scanning speed of 50 mm/s

### 4. 参考文献

- (1) Sato, Y., Tsukamoto, M., Shobu, T., Funada, Y., Yamashita, Y., Hara, T., ... & Abe, N. (2019). In situ X-ray observations of pure-copper layer formation with blue direct diode lasers. *Applied Surface Science*, 480, 861–867.
- (2) Hara, T., Sato, Y., Higashino, R., Funada, Y., Ohkubo, T., Morimoto, K., ... & Tsukamoto, M. (2020). Pure copper layer formation on pure copper substrate using multi-beam laser cladding system with blue diode lasers. *Applied Physics A*, 126, 1–6.
- (3) Asano, K., Tsukamoto, M., Funada, Y., Sakon, Y., Abe, N., Sato, Y., ... & Yoshida, M. (2018). Copper film formation on metal surfaces with 100 W blue direct diode laser system. *Journal of Laser Applications*, 30(3).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 鉄含有チタン二相合金の強度解析手法の確立と強化因子の特定

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

## Identification of Strengthening Factors for Ti-Fe Duplex Alloy

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

## 1. 研究目的

汎用チタン合金の添加元素であるバナジウムは、産出量の87%を中国とロシアが占めており、その価格と供給は地政学的影響を強く受ける。また、バナジウムは強い毒性を有することから医療用材料、特に長期間体内に存在する生体材料として使用するには懸念が残る。これに対して、当研究グループでは、資源的に豊富に存在し、Tiの精錬工程で不可避免的に混入するFeを合金化元素として活用したTi-Fe合金について研究を進めてきた。粉末冶金法で作製したTi-4 wt%Fe合金は、Fe含有量の多いβ相とFe含有量の少ないα相の二相からなるTi-6Al-4V合金に類似した組織を有する。しかも、1120MPaの引張強さと20%の破断伸びを兼ね備えており、Al成分を添加せずともTi-6Al-4V合金と同等以上の引張特性を発現する。これら引張特性について、従来、Hall-Petchの経験式、複合測、Labuschモデル等の強化量予測式が用いられてきた。しかしながら、これらは均質であることを前提としているため、二相合金であるTi-Fe合金への適用は困難である。また、その組織因子（結晶粒径、β相体積率、β相の分布形態、それぞれの相の強度、配向性、etc.）は非常に複雑で相互に影響し合い、いずれか1つを独立因子として制御することは不可能である。ゆえに、それぞれの引張特性への寄与を定量的に整理することは困難であった。一方、近年では機械学習を用いて鉄鋼材料の強度予測の可能性が報告されている[1]。そこで、本研究では、機械学習<sup>[1]</sup>を用いてTi-Fe二相合金の強度予測モデルを構築し、これを基にそれぞれの引張特性を決定づける主な組織因子の特定を目指す。

## 2. 研究成果

## 2.1 データセットの構築

異なる組織を持つ2種類の焼結体（焼結ままとその後溶体化処理を付与）に圧延加工を施して試料を作製した。前者をnon-ST材、後者をST材と呼ぶ。先ず、non-ST材およびST材の代表的な微細組織と、その応力ひずみ曲線をFig. 1に示す。(a) non-ST材はα相（暗部）およびβ相（明部）が層状に分布した組織を有するのに対して、(b) ST材は等軸状のαβ相結晶粒からなる組織を示した。また、組織解析を行った結果、結晶粒径は製法に寄らず同等であったが、β相面積率および1つなりのβ相の長さは、ST材がやや大きい傾向にあった。次に、常温引張試験の結果、non-ST材はUTS: 1377 MPa、破断伸び: 11.9%であったのに対して、ST材はUTS: 1164 MPa、破断伸び: 22.2%であった。Fe添加量に関わらず、non-ST材はST材と比較して強度に優れる反面、延性に劣る傾向にあった。これらの組織・強度解析結果を基に、β相面積率、αβ相の結晶粒径およびSchmid因子、引張方向およびこれに直交する方向のβ相粒長およびその比、付与するひずみと応力からなるデータセットを作成した。

## 2.2 強度予測モデルの構築と強度を決定する組織因子の特定

Ti-0, 2, 4, 6%Feに関する上述のデータセットを基に機械学習モデルを構築し、これを用いて、機械学習モデルの作成に使用していないTi-1%Fe(ST)の強度予測を行った。その結果をFig. 2に示す。実験値(黒)と予測値(緑)は大きく乖離しており、予測精度が高くないことが分かる。これは多数の組織因子を用いて機械学習モデルを構築したことに起因する過学習による結果と考えられる。そこで、BICを用いて組織因子の選定を行った。その結果、引張方向のβ相粒長、β相面積率、α相の結晶粒径、β相のSchmid因子の4つが選択された。これを用いて再度、機械学習モデルを構築し、応力ひずみ曲線を予測した(赤)。その精度は、組織因子の選定前と比べて大き

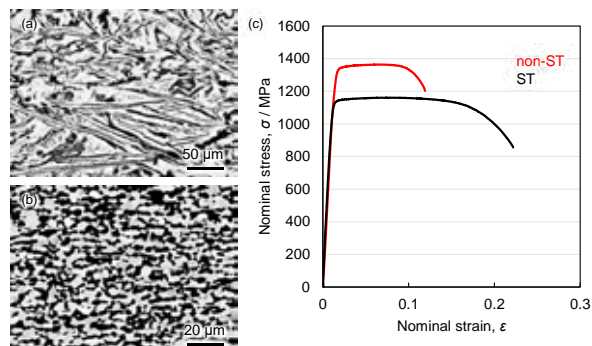


Fig. 1 Ti-6%Fe組成を有する(a) non-ST材および(b) ST材のCOMPO像と(c)その引張特性。

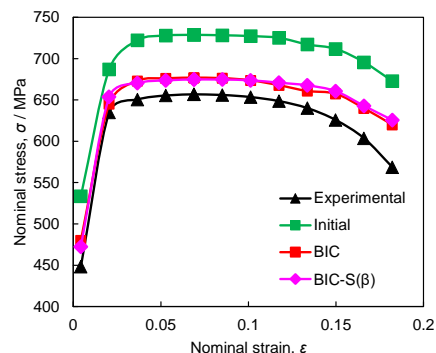


Fig.2 Ti-1%Fe(ST)の応力ひずみ曲線と機械学習モデルによる予測結果。

く向上しており、その誤差は、変数選択前は 70 MPa 程度であったのに対して、変数選択後には約 20 MPa となった。ここで、これら 4 つの組織因子と UTS の関係を調査したところ、 $\beta$  相の Schmid 因子を除く 3 つの組織因子の相関係数の絶対値は 0.7 を超える高い値を示したが、 $\beta$  相の Schmid 因子と UTS の相関係数の絶対値は 0.03 と非常に低い値を示した。そこで、これを除いた 3 つの組織因子を用いて機械学習モデルを構築し、応力ひずみ曲線を予測した(ピンク)。その誤差は 20 MPa と組織因子を 3 つとしたにも関わらず、同等の精度を示した。以上より、Ti-Fe 合金の強度特性は  $\beta$  相面積率、引張方向の  $\beta$  相粒長、 $\alpha$  相の結晶粒径の 3 つの組織因子に依存することが明らかとなった。

### 2. 3 $\beta$ 相の分布形態が強度特性に及ぼす影響の検討

上述の予測モデルの構築は、圧延加工に起因する  $\beta$  相分布を持つ試料に対して行った。これに対して、熱処理を施すことで、 $\beta$  相は結晶粒界にネットワーク上に形成されることを、同じ  $\alpha+\beta$  二相合金である Ti-3Al-2V 合金にて確認した。そこで、これら  $\beta$  相の分布形態が強度特性に及ぼす影響を、同様に機械学習を用いて調査した。その際、 $\beta$  相の分布形態について、Persistent homology[2]を用いた定量化を試みた。Persistent homology では、穴が形成されるまでの時間を  $b$ 、穴が消滅するまでの時間を  $d$  と表す。本研究では、ネットワークのサイズを表す指標として  $d$ 、ネットワークの完成度を表す指標として  $L(=b-d)/d$  を採用した。機械学習に取り込む際には、直径を  $d$  として算出した面積平均を用いた。ここで、熱処理前後の微細組織と、Persistent homology による  $L/d$  の解析結果、機械学習による強度予測モデルの精度を Fig. 3 に示す。

$L/d$  が 0.5 を超える領域は、いずれも周囲を  $\beta$  相により囲まれていることが分かる。特に、(b)の試料においてはネットワークの完成度と  $L/d$  値に相関がみられる。その面積平均を算出したところ、(a)では 0.25 であったのに対して、(b)では 0.30 とわずかではあるが増加した。続いて、2.2 で明らかにした二相合金の引張特性を支配する組織因子に加えて、Persistent homology を用いて定量化した  $d$  および  $L/d$  の 2 つの組織因子を加えて機械学習による強度予測モデルの構築を試みた。前項 2.2 と同様に BIC を用いて引張特性を支配する組織因子を同定した結果、 $\beta$  相面積率、ネットワークの完成度 ( $L/d$ )、 $\alpha$  相の結晶粒径が選択された。引張方向の  $\beta$  相粒長の代わりに Persistent homology により定量化したネットワークの完成度 ( $L/d$ ) が選択されていることがわかる。これらを用いて強度予測モデルを構築した結果、予測モデルの構築に用いた試料の予測精度が train データ、test データに関わらず 0.99 を超える高い値を示すだけでなく、予測モデルの構築に用いなかった試料の応力ひずみ曲線においても、実験値と予測値の誤差は 15 MPa 以内であり、高い精度でその応力ひずみ曲線を予測できていることがわかった。以上より、Persistent homology を用いた  $\beta$  相の分布形態の定量化により得られた値は強度を予測するための組織因子として有用であり、Fig. 3 に示した複雑な  $\beta$  相分布形態を持つ near  $\alpha$ -Ti 合金の強度特性は、 $\beta$  相面積率、ネットワークの完成度 ( $L/d$ )、 $\alpha$  相の結晶粒径の 3 つの組織因子に強く支配されることが明らかとなった。

### 3. 参考文献

- [1] Z. L. Wang and Y. Adachi, "Property prediction and properties-to-microstructure inverse analysis of steels by a machine-learning approach," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 744, pp. 661–670, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2018.12.049.
- [2] Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escobar, K. Matsue, and Y. Nishiura, "Hierarchical structures of amorphous solids characterized by persistent homology," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 26, pp. 7035–7040, 2016, doi: 10.1073/pnas.1520877113.

なお、昨年度申請した課題について、以下の論文を公表した。

- S. Kariya *et al.*, "Novel tensile deformation mode in laser powder bed fusion prepared Ti–O alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 892, 146057, 2023, doi: 10.1016/j.msea.2023.146057.

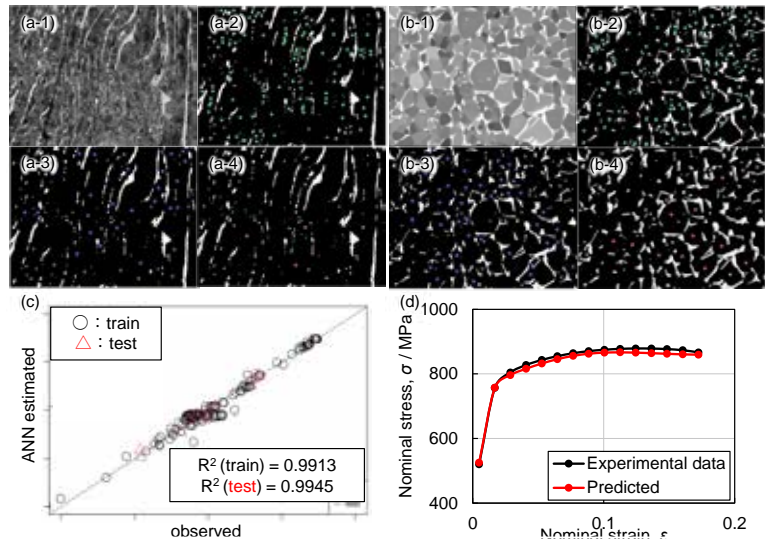


Fig. 3 (a), (b) 第二相のネットワーク分布形成のための熱処理前後の微細組織(-1)と、Persistent homology による組織評価結果 ((-2)  $0 < L/d < 0.25$ , (-3)  $0.25 < L/d < 0.5$ , (-4)  $0.5 < L/d$ )、および(c)引張応力の実験値と予測値の関係と(d)機械学習に用いていない試料の応力ひずみ曲線とその予測結果。

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 水との相界面を反応場とする粒子合成と機能探索

大阪大学接合科学研究所 ○小澤隆弘、上村昌史、八木唯奈、伊福大翔、目代貴之、阿部浩也  
名古屋大学未来材料・システム研究所 長田 実

Particle design and functional exploration using the phase interface with water as a reaction field

by ○Takahiro KOZAWA, Masashi UEMURA, Yuina YAGI, Hiroto IFUKU, Takayuki MOKUDAI,  
Hiroya ABE and Minoru OSADA

## 1. 研究目的

ナノテク技術の振興により多種多様なナノ材料が合成され、機能発現の要素材料として扱われるようになってきている。また、2次元化など、ナノ材料の形態制御に関する方法論に関しても広く研究が行われている。一方で、有害な化学物質を使用するなど、ナノ材料の合成プロセスは環境面での課題を抱えている場合も少なくない。

我々は「水」に着目した低環境負荷な粒子合成法の開発を行っている。特に、水との相界面を反応場として利用する合成に着目している。この相界面とは、水溶液が固体に接した固液界面や水蒸気が固体に接した固気界面である。共沈法や水熱合成などをはじめ、水は合成溶媒として古くからボトムアップ合成に用いられているが、多くはバルク水中での析出反応に基づいている。一方、水との相界面では、例えば、固液界面では反応種の特異な界面集積、水蒸気が接する固体表面では物質拡散やイオン種の交換反応、などが利用できる。しかし、それらに着目した粒子合成はほとんど行われていない。そこで本研究では、水との相界面現象を積極的に活用する方法論を開発するとともに、有害な化学物質を使用せずに粒子のサイズや形態が制御できる可能性を調べることを目的とした。本年度は、球状の緻密な固体粒子を水蒸気中で加熱分解することにより、「迷路状」の多孔質粒子を合成した。また、固液界面を利用することで、金属ナノ粒子の還元剤フリー合成を試みた。

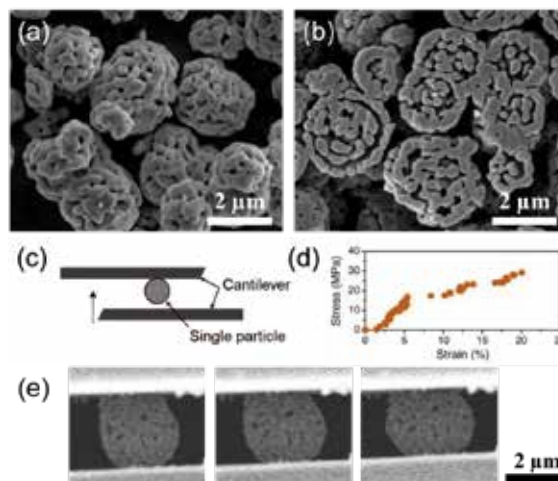
## 2. 研究成果

## 2. 1 水蒸気加熱による迷路状多孔質粒子の創製

炭酸塩や水酸化物に代表される無機塩は、加熱による脱炭酸や脱水などの分解反応を経て、酸化物に変化する。このとき、低速昇温（例えば1°C/min）で加熱すると、分解生成ガスが気孔形成剤となり、50 nm以下の微小な細孔を有する多孔質酸化物粒子が作製できる。多孔質粒子は大きな表面積を有することから、吸着剤、電極材料、触媒担体などとして幅広く利用されている。しかし、高温加熱による粒成長で細孔が閉塞する、単純な熱分解法ではマクロ孔と呼ばれる50 nm以上の細孔は形成できない等の課題がある。

本課題では、水蒸気雰囲気下での熱分解法により、マクロ開気孔からなる迷路状多孔質粒子を合成した[1,2]。MnCO<sub>3</sub>の一次粒子が緻密に集積した球状粒子を合成し、水蒸気発生装置を取り付けた横型管状炉を用いて加熱（昇温速度5°C/min）したところ、750°C保持においてMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相が生成した。その粒子形態は元のMnCO<sub>3</sub>の球状形態およびサイズをほぼ維持し、粒子表面はMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の一次粒子がランダムな方向に成長した特異な微構造を有した（Fig. 1a）。球状粒子表面には開いたマクロ孔が存在し、多孔質球内部はランダム成長した粒子の壁で区切られた迷路状の細孔構造が自発的に形成された（Fig. 1b）。一方、通常の大気加熱でMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相を得るには加熱温度900°Cを要したため、細孔の閉塞や粒子間のネック形成（焼結）が過度に進行し、平滑な表面を有したMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>焼結粒子が生成した。

平行に配置したカンチレバーで粒子一粒を挟み込みながら圧縮荷重や粒子の変形量を測定することで、迷路状多孔質粒子の力学的物性評価を行った（Fig. 1c）[3]。約3μm



**Fig. 1.** (a,b) SEM images of macroporous Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres and its cross-sectional surface. (c) Schematic illustration of a single-particle compressive test. (d) Stress-strain curve and (e) typical snapshots of the macroporous Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres.

の多孔質  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  粒子は外的応力を変形によって許容することが可能で、2段階の圧縮挙動を示すことを明らかにした (Fig 1d,e)。一方、粒子径が約  $10\ \mu\text{m}$  の多孔質  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  粒子では、変形することなく破壊が生じた。

合成した多孔質  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  粒子は表面にマクロ開気孔を有し、内部は迷路状であることから、微粒子の捕集や分離に適した構造といえる。例えば、カーボンナノ粒子が分散した溶液に多孔質  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  球を添加し、振動あるいは攪拌するだけで、カーボンナノ粒子は捕集され溶液の透過性は向上した (Fig. 2a)。本原理を基に、平均粒子径  $35\ \text{nm}$  のカーボンナノ粒子を取り込んだ  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  複合粒子を作製し (Fig. 2b)、リチウムイオン二次電池 (LIB) の負極としての性能を評価したところ、サイクル安定性に優れた高容量負極として作動することを見出した (Fig. 2b) [4]。

迷路状かつマクロ開気孔からなる細孔構造を活かし、現在、廃棄 LIB からのリチウム資源回収への適用を進めている。溶液内からの資源回収で  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  複合粒子とし、加熱することで Mn 系正極粒子への変換・再利用を試みている。加えて、多孔質球の磁性材料化も検討している。多孔質磁性粒子を用いた生体分子の濃縮や磁気分離等、バイオ・医療分野への応用に向けた取り組みを進めている。

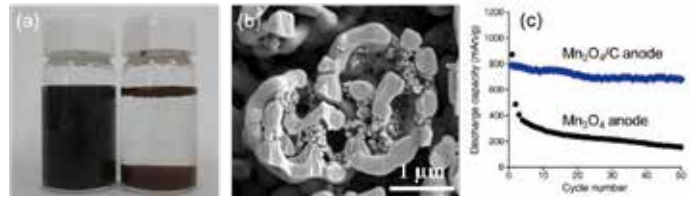


Fig. 2. (a) Photo of nanoparticle collection from carbon dispersion, (b) cross-sectional SEM image of the  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  composite particles, and (c) cycle performance of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  anodes for Li-ion batteries.

## 2. 2 金属ナノ粒子の還元剤フリー合成

Au や Ag ナノ粒子はバイオ・医療分野においても多様な用途で用いられており、今後も需要が高まると予想される。しかし、それらの合成で使用される還元剤は環境負荷が高いという問題がある。この解決のため、還元機能を有する生体親和性ポリマーを用いた方法[5]や還元剤を全く使用しない方法 (還元剤フリー合成) [6]の開発を進めている。後者に関して、水溶液と固体の界面を利用する方法を試みている。界面近傍でクラスターサイズの金化合物を析出させ、そのサイズ効果による低温熱分解を経て Au ナノ粒子を得る着想である。この合成コンセプトを、固液界面に集積しやすい反応種を選択して検証した結果、反応後に Au ナノ粒子のコロイド溶液が得られ、その溶液は Au ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴により赤色を呈した (Fig. 3)。

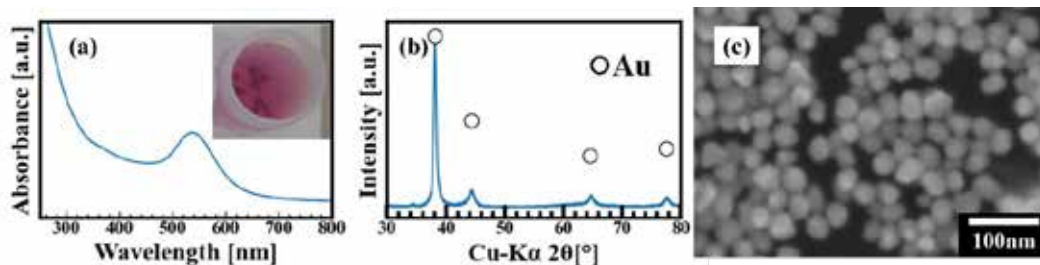


Fig. 3. (a) UV-Vis spectrum of the Au NPs colloid obtained in this study (Inset: appearance of the Au NPs colloid), (b) XRD pattern of the synthesized particles, and (c) Typical SEM image of the Au NPs.

## 3. 参考文献

- [1] 小澤隆弘, 多孔質球状酸化物粒子及びその製造方法, 特開2019-48733
- [2] T. Kozawa, Preparation of macroporous  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  microspheres via thermal decomposition in water vapor, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 1419-1423.
- [3] T. Kozawa, Y. Li and K. Hirahara, Formation mechanism of maze-like open macropores in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  microspheres by heating in water vapor and their single-particle compressive behavior, *Adv. Powder Technol.*, 33 (2022) 103844.
- [4] T. Kozawa, F. Kitabayashi, K. Fukuyama, M. Naito, Carbon nanoparticle-entrapped macroporous  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  microsphere anodes with improved cycling stability for Li-ion batteries, *Sci. Rep.*, 12 (2022) 11992.
- [5] Y. Yagi, K. Kozawa, T. Mokudai, M. Osada, H. Abe, submission in preparation
- [6] Y. Yagi, K. Kozawa, T. Mokudai, M. Osada, H. Abe, submission in preparation

## 謝辞

本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所間連携プロジェクト (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、DEJ<sup>2</sup>MA) および環境研究総合推進費 (2021R04) の助成を受けた。



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 軽元素添加 TiO<sub>2</sub> 膜の作製と可視光照射下における光触媒活性評価

東北大学大学院工学研究科 上田恭介、○シムソンヨン、古泉隆佑、成島尚之  
 東北大学金属材料研究所・大阪大学接合科学研究所 目代貴之  
 東北大学加齢医学研究所 小笠原康悦

Preparation of light-element-doped TiO<sub>2</sub> films and evaluation of their photocatalytic activities  
 under visible-light irradiation

by Kyosuke UEDA, ○Sunyong SHIM, Ryusuke KOIZUMI, Takayuki NARUSHIMA,  
 Takayuki MOKUDAI, Kouetsu OGASAWARA

### 1. 研究目的

歯科インプラントは口腔粘膜を通貫して用いられるデバイスであり、かつ口腔内には細菌群が多く存在するため、細菌の付着による感染症のリスクに曝される。そのため、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、デバイス表面への抗菌性付与は有効である。

当グループでは、歯科インプラント表面への TiO<sub>2</sub> コーティングによる抗菌性付与に着目してきた。TiO<sub>2</sub> は n 型半導体としても知られており、バンドギャップはルチル相において 3.02 eV (411 nm)、アナターゼ相において 3.23 eV (384 nm) と、紫外光(UV)の波長域に相当する。UV 照射により活性酸素種(ROS)であるスーパーオキシドアニオン( $\cdot\text{O}_2^-$ )やヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )を生成する。活性酸素種は高い酸化力を有するため、細菌を酸化分解して死滅させ、抗菌性を発現する。すなわち、TiO<sub>2</sub> の光触媒活性を利用することで、光照射により光励起したときのみ抗菌性を発現させる、スイッチング可能な表面を構築できる。

一方、TiO<sub>2</sub> の生体応用には、生体に有害な UV ではなく可視光において光触媒活性を示す可視光応答化が安全性の観点から求められる。TiO<sub>2</sub> への非金属元素添加により価電子帯上端に不純物準位を形成し、バンドギャップが狭窄され可視光応答化が可能となる。当グループでも、第一原理計算を用いた全電子混合基底法に基づいたバンドギャップの高精度計算により、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> への炭素・窒素共添加がバンドギャップ狭窄に有効であることを明らかにしてきた<sup>1</sup>。実験的にも、生体用 Ti 合金の二段階熱酸化法により炭素添加アナターゼ優性 TiO<sub>2</sub> 膜を作製し、光触媒活性の可視光応答化に成功し、可視光照射下における抗菌性の発現を明らかにしてきた<sup>2</sup>。

本課題では、添加元素として炭素および窒素に着目し、二段階熱酸化法や反応性スパッタ法による炭素・窒素共添加 TiO<sub>2</sub> 膜作製プロセスの検討を行ってきた。本報では、一例として、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について報告する<sup>3</sup>。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 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<sup>3</sup>

鏡面研磨工業用純チタン(CP Ti, φ12 mm)を基板として用い、Fig. 1 に示す二段階熱酸化を行った。第一段階目として N<sub>2</sub>-1%CO 雰囲気中にて 800 °C、1 h の炭窒化処理後、第二段階目として N<sub>2</sub>-1%O<sub>2</sub> 雰囲気中にて 700 °C、1-6 h の酸化処理を施した。Fig. 2(a)に第一段階目後、Fig. 2(b)に第二段階目後の XRD パターンを示す。第一段階目後では Ti(C,N,O)の形成が確認された。第二段階目後では、いずれの保持時間においてもルチル単相であった。Fig. 3 に第二段階目処理時間を変化させて作製した TiO<sub>2</sub> 膜の断面 SEM 像を示す。処理時間の増加に伴い膜厚は増加し、1.0~2.3 μm 程度であった。なお、TiO<sub>2</sub> 膜内および基板との界面にポイドが形成していた。ピン引抜法による TiO<sub>2</sub> 膜と基板との密着力を測定した結果、いずれの条件においても密着力は 60 MPa 以上を示した。特に膜厚の薄い短時間処理条件においては 70 MPa を超える密着力を有していた。ISO 13779-2 において、生体埋入デバイスへのコーティング膜密着力は 15 MPa 以上と規定されているが、本プロセスで作製した TiO<sub>2</sub> 膜はこの値よりも十分に高かった。

第二段階目処理時間 2 h にて作製した TiO<sub>2</sub> 膜の膜厚方向の炭素および窒素の濃度を XPS にて分析した結果を Fig. 4 に示す。図の横軸はスパッタ時間であり、表面から基板方向への深さを表すものである。点線の位置は TiO<sub>2</sub>/Ti 界面を表している。表面



Fig. 1 二段階熱酸化法による炭素・窒素共添加 TiO<sub>2</sub> 膜作製プロセスの模式図

側においては、炭素、窒素いずれも存在しない領域があることが分かる。一方、基板側からは炭素・窒素の両方が検出された。すなわち、本プロセスで作製した  $\text{TiO}_2$  膜は炭素・窒素の存在しない outer 層と炭素・窒素が共添加された inner 層の二層構造を有していた。この二層構造は、いずれの第二段階目処理時間においても確認された。

## 2. 2 可視光照射下における抗菌性評価<sup>3</sup>

可視光照射下における抗菌性は、JIS R 1702、JIS R 1752 および ISO 17094 に準拠した大腸菌を用いたガラス密着法により評価した。初期菌濃度  $10^8 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$  (CFU: Colony forming unit)の大腸菌液を  $5 \mu\text{L}$  播種し( $5 \times 10^5 \text{ CFU}$ )、その上からカバーガラスを被せ菌液と基板とを密着させた。その直後に試料をリン酸緩衝液 (PBS) 中にて濯ぎ、大腸菌液を回収した。このときの生菌数を初期生菌数( $N_0$ )とした。カバーガラスを被せ 15 分の可視光照射(400 nm 以下の波長をカットしたキセノン光、照射強度  $15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )もしくは暗所静置後、上記と同様に大腸菌液を回収し生菌数を測定した。このときのそれぞれの生菌数を  $N_{\text{vis}}$ 、 $N_{\text{dark}}$  とし、初期生菌数  $N_0$  で除した値を規格化生菌数として(1, 2)式を用いて評価した。

$$(\text{可視光照射下規格化生菌数}) = N_{\text{vis}} / N_0 \quad (1)$$

$$(\text{暗所静置下規格化生菌数}) = N_{\text{dark}} / N_0 \quad (2)$$

Fig. 5 は、各試料の可視光照射もしくは暗所静置後の規格化生菌数を示したものである。いずれの試料においても、暗所での培養では規格化生菌数はほぼ 1 であり、光触媒反応が生じない条件において細菌は死滅していないことを示している。一方、可視光照射下での培養では、二段階目処理時間 2 h の試料において生菌数は 1 桁程度減少しており、暗所静置下とも有意差が見られた。すなわち、この条件で作製した  $\text{TiO}_2$  膜は可視光照射時のみ抗菌性を発現することが分かった。

## 3. 参考文献

- (1) T. Ishikawa, R. Sahara, K. Ohno, K. Ueda, T. Narushima, Electronic structure analysis of light-element-doped anatase  $\text{TiO}_2$  using all-electron GW approach, *Comput. Mater. Sci.*, **220**, 112059 (2023).
- (2) T. Ueda, N. Sato, R. Koizumi, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, T. Narushima, Formation of carbon-added anatase-rich  $\text{TiO}_2$  layers on titanium and their antibacterial properties in visible light, *Dent. Mater.*, **37**, 991–1000 (2019).
- (3) R. Koizumi, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, H. Kanetaka, T. Mokudai, T. Narushima, Visible-light-induced antibacterial activity of carbon and nitrogen co-doped rutile  $\text{TiO}_2$  films, *Thin Solid Films*, **780**, 139944 (2023).

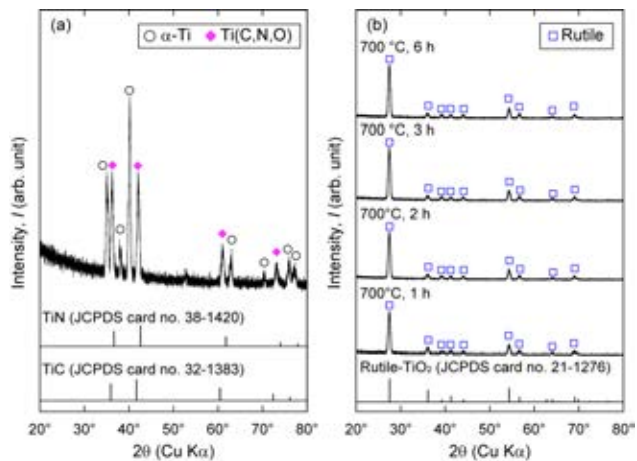


Fig. 2 (a) 第一段階目処理および(b) 第二段階目処理後反応膜の XRD パターン

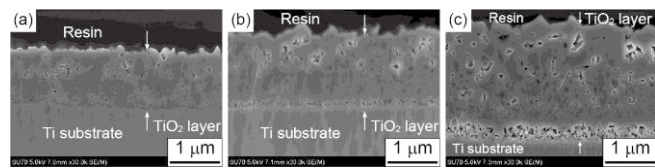


Fig. 3 第二段階目処理時間(a) 1 h, (b) 2 h, (c) 6 h にて作製した  $\text{TiO}_2$  膜の断面 SEM 像

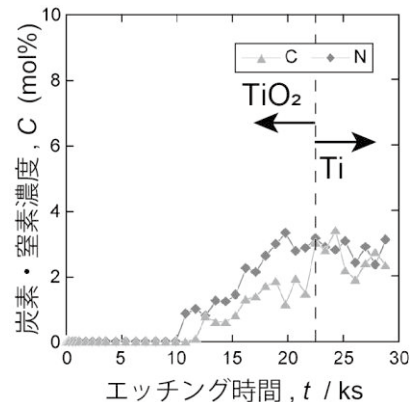


Fig. 4 第二段階目処理時間 2 h にて作製した  $\text{TiO}_2$  膜の炭素・窒素の深さ方向分布

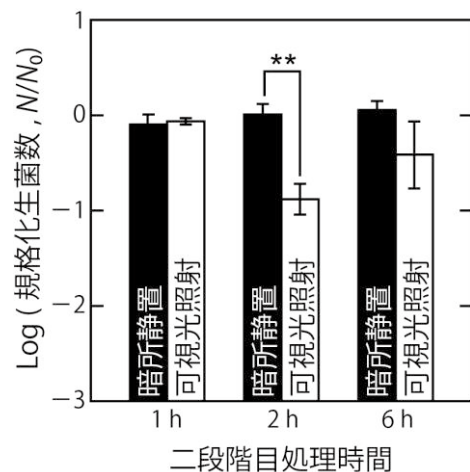


Fig. 5 各第二段階目処理時間にて作製した  $\text{TiO}_2$  膜の暗所静置および可視光照射下における規格化生菌数(\*\*  $p < 0.01$ )

分野：バイオ・医療機器材料分野

## マイクロパターン基板上の培養神経回路を用いた 神経炎症の in vitro モデリング

東北大学電気通信研究所      ○酒井原一守、山本英明、平野愛弓  
早稲田大学理工学術院      谷井孝至

In vitro modeling of neuroinflammatory states using micropatterned networks of cultured cortical neurons  
by ○Mamoru SAKAIBARA, Hideaki YAMAMOTO, Ayumi HIRANO-IWATA and Takashi TANII

### 1. 研究目的

神経炎症とは、インターロイキン(Interleukin: IL) -1 $\beta$ 、IL-6、腫瘍壊死因子(Tumor Necrosis Factor: TNF) - $\alpha$  などの炎症性サイトカインをミクログリアが分泌することによって生じる、中枢神経系(CNS)の免疫応答の活性化である<sup>1</sup>。近年流行している COVID-19 では、原因ウイルスの SARS-CoV-2 の一部が脳に直接侵入し、アストロサイトなどの細胞に感染して免疫反応を引き起こし、脳炎など様々な中枢神経疾患を引き起こす可能性があることが示され、神経炎症の理解は重要度を増している。

解剖から得られた神経細胞を用いた in vitro 系は、炎症性サイトカインを含む様々な化合物が神経細胞ネットワークの機能に及ぼす影響をモデル化する、ユニークな実験系である。本研究では、マイクロ流体デバイスを利用して、培養皮質神経ネットワークで形成される過剰な結合を制限し、生体の脳神経系における結合構造を模した、階層的モジュール構造を実現した。そして、COVID-19 患者において血中濃度が最も増加した炎症性サイトカインである IL-6 に着目し、慢性的に神経ネットワークに与える影響を調べた。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 マイクロパターン培養による活動変調

細胞パターンニング用のマイクロ流体デバイスは、ポリジメチルシロキサン(polydimethylsiloxane: PDMS)を用いて先行研究<sup>2</sup>と同様の手順で作成した(図 1A)。モジュールはマイクロチャンネルで接続し、モジュールを相互接続する神経突起の数を制御するために、高さと幅の異なる 2 パターン(wide-modular network, narrow-modular network)を用いた(図 1B)。自発活動の比較には均質な基板上で培養された神経ネットワーク(homogeneous network)を用いた。IL-6 は培地中に 10 ng/mL の濃度で 24 時間投与した。

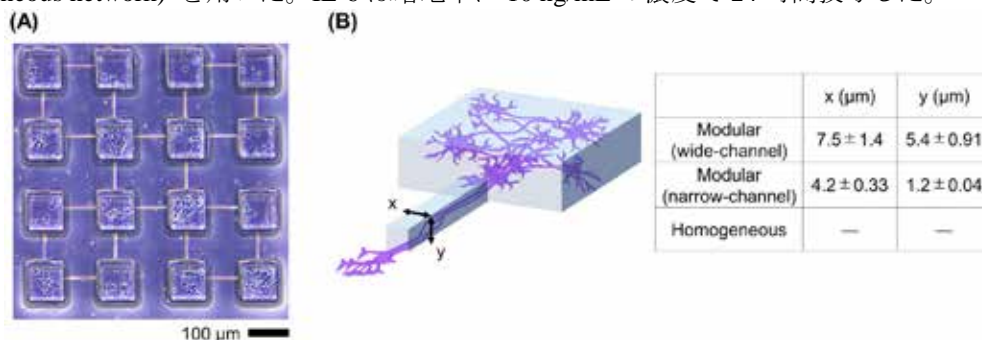


図 1: 実験系。(A) 16 モジュールを持つ階層的モジュラーネットワーク。(B) モジュール内で成長し、マイクロチャンネル内に神経突起を伸ばすニューロンの模式図。文献 3 より転載。

Homogeneous network の自発活動では、ネットワークバースト(ネットワーク内のニューロンの大部分を巻き込む集団的な活動イベント)が多く見られる。それと比較して、モジュラーネットワークでどのように活動が発達するかを調べるため、培養 20 日目(DIV 20)までの集団活動イベントの頻度と持続時間の変化を評価した。Wide-modular network では DIV 8 まで散発的で無関連な集団活動イベント(部分同期イベント)が生じ、DIV 12 以降はネットワークバーストへとシフトした(図 2A)。Narrow-modular network では DIV 20 まで部分同期イベントが持続した(図 2B)。Wide-modular network と narrow-modular network は Homogeneous network に対して、活動頻度の中央値がそれぞれ 65 ~ 93% と 74 ~ 98% 低下し、またイベントの持続時間は 9 ~ 44% と -19 ~ 225% 増加した(図 2C, D)。また神経活動の相関性を解析したところ、wide-modular network では DIV 12 以降では平均相関が約 0.9 に上昇したが、narrow-modular network では DIV 20 まで平均相関が低く維持された(図 2E)。

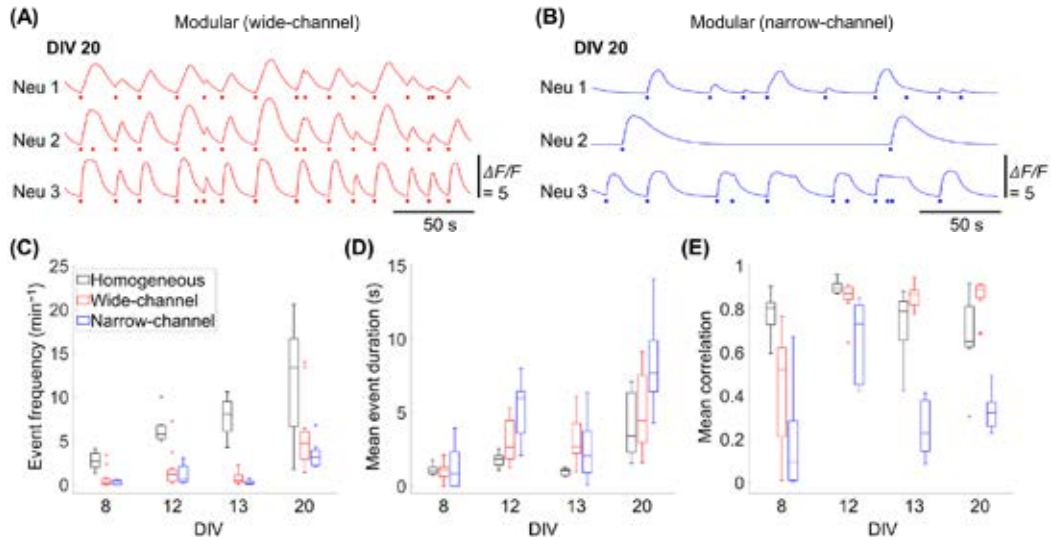


図 2: 自発活動の経時変化。(A, B) DIV 20 における wide-modular, narrow-modular network の代表的な蛍光トレース。シュミット・トリガー法で検出された活動開始点を各トレースの下にプロットした。(C) 培養神経ネットワークにおけるイベント頻度の中央値、(D) 平均イベント時間、(E) 平均相関係数の推移。Homogeneous network ( $n = 7$ ) は黒、wide-modular network ( $n = 12$ ) は赤、narrow-modular network ( $n = 8$ ) は青でプロットした。文献 3 より転載。

## 2. 2 インターロイキン(IL)-6 の慢性効果

IL-6 が神経ネットワークに対して長期的に引き起こす変化を調べるために、IL-6 投与の 1 週間後の自発活動を調べた。Narrow-modular network では対照群に比べ、DIV 20 の平均相関係数が 50% 増加することが分かった (図 3A)。このメカニズムをよりよく理解するために、全サンプルの Global Network Activity (GNA) を比較した。Narrow-modular network では、IL-6 投与は集団活動イベントに参加したニューロンの割合が増加した (図 3B)。一方、Homogeneous network と wide-modular network では、GNA は対照群と同様に GNA サイズが 1 付近に集まっていたため、IL-6 による効果は不明瞭であった。

以上の結果は、マイクロ流体デバイスを用いた細胞工学技術が、脳炎の進行を実験環境下で再現する in vitro モデルの実現に役立ち、神経疾患の研究に新たなプラットフォームを提供することを示している。

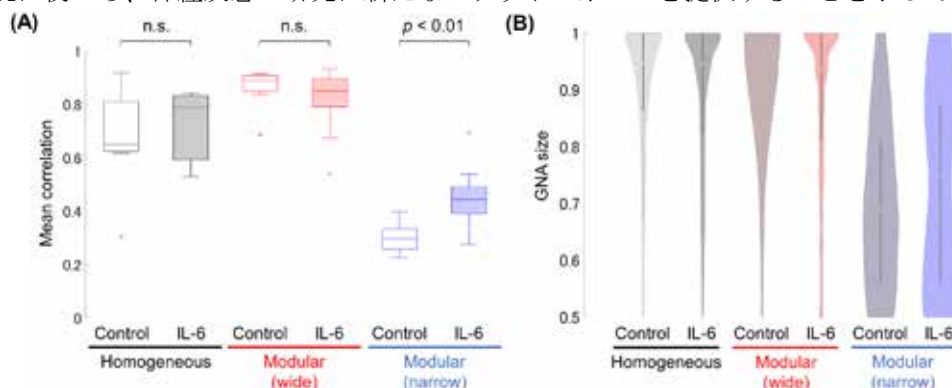


図 3: IL-6 の慢性効果。(A) DIV 20 における相関係数の比較。(B) GNA size > 0.5 における各ネットワークのバイオリンプロット。文献 3 より転載。

## 3. 参考文献

- [1] M. Schwartz, K. Baruch, The resolution of neuroinflammation in neurodegeneration: leukocyte recruitment via the choroid plexus, *EMBO J.* **33** (2014) 7–22.
- [2] T. Takemuro, H. Yamamoto, S. Sato, A. Hirano-Iwata, Polydimethylsiloxane microfluidic films for in vitro engineering of small-scale neuronal networks, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** (2020) 117001.
- [3] M. Sakaibara, H. Yamamoto, H. Murota, N. Monma, S. Sato, A. Hirano-Iwata, Enhanced responses to inflammatory cytokine interleukin-6 in micropatterned networks of cultured cortical neurons, *BBRC.* **695** (2024) 149379

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 陽極酸化技術を利用した微細気泡の生成と活性酸素評価

大阪大学接合科学研究所 東北大学金属材料研究所 ○目代貴之  
 東北大学歯学研究科 金高弘恭、川田巳致、陳鵬、庭野道夫  
 東北大学電気通信研究所 平野愛弓

Fabrication of bubbles using anodic oxidation techniques and evaluation of reactive oxygen species  
 by ○Takayuki MOKUDAI, Hiroyasu KANETAKA, Michi KAWADA,  
 Peng CHEN, Ayumi HIRANO-IWATA and Michio NIWANO

### 1 研究目的

固体基板上に多孔質薄膜を形成する方法として、アルミニウムやチタンの薄膜を電解液中に陽極酸化することで形成することができる。生体材料への表面処理方法として陽極酸化技術で作製した生体適合性材料に関する研究は数多くあり、我々も陽極酸化技術を利用して生体材料研究をおこなってきた。この金属酸化物薄膜には多数の小孔ができる。今回、我々はこの小孔を制御することで、陽極酸化によって形成された多孔質形状から、ガスを噴出させることにより水中に押し出される際に発生する微細気泡に着目した<sup>1)</sup>。一般的に、微細気泡に関しては、気泡の粒径の違いにより 1  $\mu\text{m}$  以上はマイクロバブル、1  $\mu\text{m}$  以下のものはナノバブルとされている。水中ではマイクロバブルはゆっくりと水中を浮上して消滅するが、マイクロバブルは水上まで浮上せず、水中に漂っているため、泡自体の寿命は長いとされている。我々の研究で作製した陽極酸化膜にガスを噴出されることでできた微細気泡はナノサイズの粒径を示していると同時に、比較的均一性を保っていた。そのため、多孔質アルミナ薄膜にガス圧を加えることで比較的容易にナノサイズのバブルを生成する方法を提案することができた<sup>2)</sup>。機能性面では、ナノバブルに関しては、極めて長寿命であることや内包するエネルギーが大きいこと、高い表面電荷といった特性からミクロンサイズ以上の気泡とは大きく異なる特性や機能を持っている。このような特性から、洗浄、農業など様々な分野で応用利用されているが、その特性や機能に関しては未解明な部分がある。マイクロバブルの特性の一つに、殺菌効果もあるとされ、このメカニズムとして、活性酸素が関与している報告がある<sup>3)</sup>。そこで、本研究では、ナノバブルでも同様に殺菌効果があるのではないかと、また、活性酸素が生成し関与しているのではないかと考え、機能性、特に活性酸素生成に関して研究を進めた。また、噴出するガス種を変更することで機能が異なる気泡をつくりだすこともできるため、陽極酸化で作製したアルミナフィルターを使ったガス種の違いによる微細気泡や活性酸素についても確認し報告する。

### 2 研究成果

#### 2-1 微細気泡をつくりだすアルミナフィルター

アルミニウムの陽極酸化により、酸化物薄膜としてアルミナフィルターを作製した。このフィルターは Fig.1(a)に示すように多孔質形状を示した。さらに、Fig.1(b)に示すように細孔が直線状に密着していた。そのため、この多孔質素材にガスを噴出されることで水中に微細気泡が生成される。この薄膜は、内径約 100 nm のナノサイズである。この多孔質のアルミナの細孔よりガス圧力を利用して水中に押し出すことで、気泡をつくりだすことができる。この細孔のサイズは比較的均一なため、均一なサイズの微細気泡をつくりだすことが可能となる。

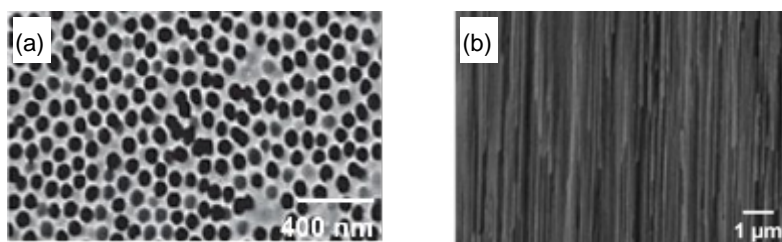


Fig.1 陽極酸化で作製されたアルミナフィルターでの SEM 画像  
 (a) ポーラス形状 (b) ナノチューブ形状

## 2-2 微細気泡の分析

作製した微細気泡の大きさを解析するため、ナノ粒子解析分析システムを使用した。本システムは、気泡のブラウン運動を検出し、これにより微細気泡を溶液中で直接可視化し、気泡サイズ、個数、濃度などに関する情報を収集することができる。CO<sub>2</sub>ガス注入により生成した水中の微細気泡の粒度分布を Fig.2(a)、O<sub>2</sub>ガス注入により生成した微細気泡の粒度分布を Fig.2(b)に示した。微細気泡の粒径は50~200 nm であり、気泡形成用ガスフィルターとして使用した多孔質アルミナ膜のナノ孔径とほぼ等しい状態であった。よって、微細気泡はナノバブルであると断定できた。しかし、ナノバブルのサイズは必ずしもナノ孔径の直径と同じではなかった。

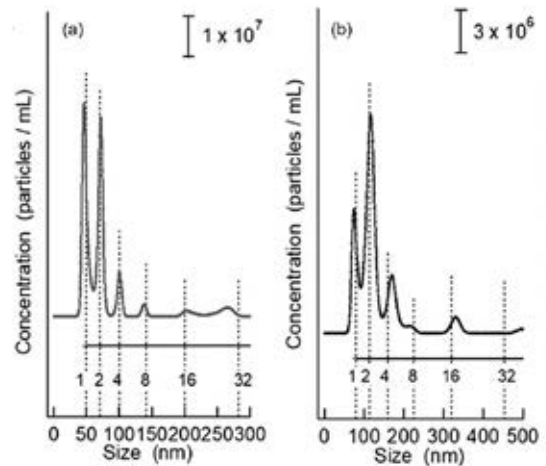


Fig.2 ナノ粒子解析分析システムより得られた結果  
(a) CO<sub>2</sub>ガスを注入して生成される微細気泡  
(b) O<sub>2</sub>ガスを注入して生成される微細気泡

## 2-3 生成する活性酸素

微細気泡は、ナノバブルであることが確認できたため、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) を用いて行った。Fig.3(a)は、CO<sub>2</sub>ガスを利用して生成した水中のナノバブルにおける活性酸素測定結果である。CO<sub>2</sub>ガスを利用した場合は、スペクトラムが検出された。一方、Fig.3(b)は、O<sub>2</sub>ガスを利用して生成した水中のナノバブルはほぼスペクトラムが検出できなかった。Fig.3(a)の解析の結果、検出された活性酸素種は一部ヒドロキシルラジカル (HO $\cdot$ ) であることが確認できた。この結果により、注入ガスの違いにより生成するラジカル量が異なることが示された。

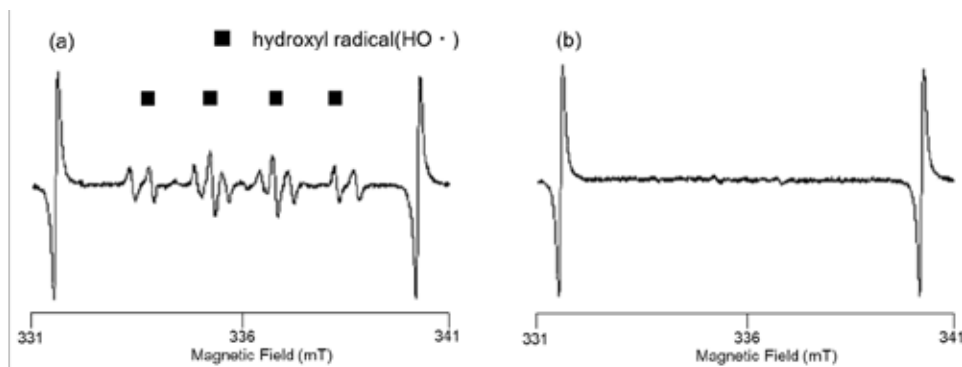


Fig.3 ESR 測定から得られたナノバブルにおける ESR スペクトラム  
(a) CO<sub>2</sub>ナノバブル (b) O<sub>2</sub>ナノバブル

## 3. まとめ

陽極酸化により作製されたアルミナフィルターからできる微細な気泡に関しては、構造の特性に依存して気泡の粒径をある程度制御することができる。生成した微細気泡はナノ粒子解析分析装置より、目的のナノバブルであることがわかった。さらに、ガス種を変更することでラジカル生成有無と種類の違いが示され機能が異なるナノバブルの生成が可能となり得る。確認されたヒドロキシルラジカルは、殺菌効果とも深い結びつきがあるため、今後、殺菌作用などの機能性も含め研究を進めていく予定である。

## 参考文献

1. 庭野道夫 チタニアナノチューブのデバイス応用 2018, 69, 12
2. Ma, T.; et al. Characterization of Bulk Nanobubbles Formed by Using a Porous Alumina Film with Ordered Nanopores. *J. Phys. Chem. B*, 2020, 124,25 5067–5072.
3. Masayoshi, T.; et al. Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 6, 1343–1347

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成 —フェライトナノ粒子とメソポーラスシリカの合成—

東京工業大学 物質理工学院 材料系 \*フロンティア材料研究所兼務  
○松下伸広\*、佐野藍子、久保田雄太\*、中川泰宏\*、生駒俊之\*

Creating Heat-releasing Drug Delivery System -Syntheses of ferrite nanoparticles and mesoporous silica-  
by ○Nobuhiro MATSUSHITA, Aiko SANŌ, Yuta KUBOTA, Yasuhiro NAKAGAWA and Toshiyuki IKOMA

### 1. 研究目的

体内における薬物の薬効の最大化には、薬物を働かせる場所・時間・量の制御が不可欠となる。これらを同時に叶える手法の1つにドラッグデリバリーシステム(DDS)がある。様々なDDS材料が研究されてきた中でフェライトナノ粒子は磁気誘導によってDDS粒子を目的位置まで搬送可能にするなど、重要なDDS材料と位置付けられるが、交流磁場(AMF)をかけた際に生じる発熱を利用した研究例はまだ蓄積量が多くない上に特定分子のみを目的として応用の汎用性が狭いことが課題となっている。そこで我々は図1に示すようなフェライトナノ粒子を用いた搬送とメソポーラスシリカ表面での選択的な薬物放出を同時に実現する新たなDDS粒子を作製し、その評価に関する研究を進めることとした。

本課題を開始した初年度にあたる今年度は、まず分散性に優れるフェライトナノ粒子を作製した上で、それをコアとして内容する薬物担持可能なメソポーラスシリカの合成へと研究を進めた。

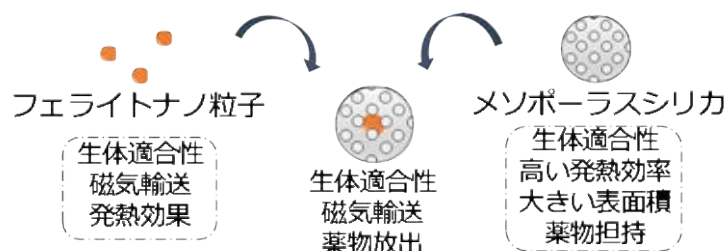


Fig.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子とメソポーラスシリカを組み合わせたDDS材料

### 2. 研究成果

#### 2. 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の合成

各種の作製条件によってFeCl<sub>2</sub>とFeCl<sub>3</sub>がモル比2:1(total 3.5 mmol)になるように、水15 mLに溶解した。そこに3.5 mmolに対して0.25の比率でオレイン酸ナトリウムを水15 mLに溶解したものを攪拌しながら滴下した。その後25 wt% NH<sub>3</sub> aqを5 mL攪拌しながら滴下した。40 cm<sup>3</sup> PTFE溶液に移し、オートクレーブに入れ、220°Cで3時間加熱した。室温まで下げて、5000 rpmで1時間遠心分離にかけた沈殿物を10000 rpm、10分間で2度洗浄した後で少量の水に分散させて60°Cで12時間乾燥させた。

XRDの結果より、合成された粒子はスピネルフェライト単相であり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子となっていることが分かった。さらにFig.2のTEM画像から、合成されたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子は平均粒径11.6 nmでほぼ均一な粒子となっていた。このFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子の磁気ヒステリシス(M-H)ループを測定したところ、飽和磁化は60.4 emu/g、保磁力は118.3 Oe で、一般的なFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子と同等の値であった。

メソポーラスシリカと複合化のために複数回合成を繰り返したところ、全ての試料において得られたXRD測定による結晶相とTEM像観察による粒子サイズがほぼ同等の結果であったことから、プロセスの再現性が確認できた。

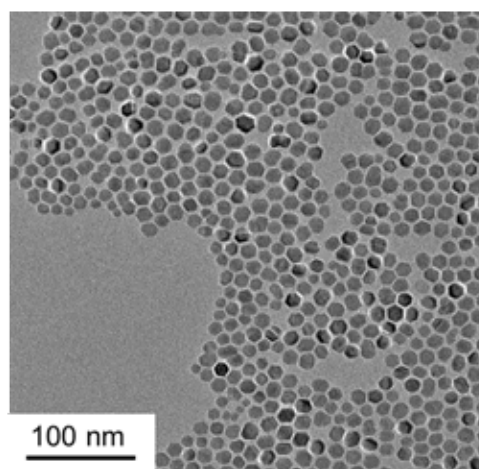


Fig.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子のTEM画像

## 2. 2 フェライトナノ粒子とメソポーラスシリカの複合化

純水 38 mL に CTAB 80.8 mg、フェライトナノ粒子 50 mg を入れた溶液に 2.0 M NaOHaq 282  $\mu$ L を加えた。80°C、600 rpm で 30 min. 攪拌した後に TEOS 403  $\mu$ L を滴下後に同条件で 80 min. 攪拌したものを吸引ろ過により回収、洗浄(純水 $\times$ 2, エタノール $\times$ 1)を行った。高温管状炉(550°C, 1°C/min, 4 時間)で加熱処理を行った。フェライトナノ粒子を含まず合成したメソポーラスシリカの BET 測定結果であるが、得られたヒステリシスがIV型と似ていることからメソ孔を有していると推測できた。Fig.3 に複合化処理後の試料の TEM 像を示す。これより、フェライトナノ粒子が約 60nm 径のメソポーラスシリカ内に内包していることを確認した。Fig.4 にはフェライトナノ粒子およびフェライトナノ粒子を内包したメソポーラス粒子の磁気ヒステリシスカーブを示す。フェライトナノ粒子をメソポーラスシリカで覆うと単位質量あたりの飽和磁化値[emu/g] が大きく減少した研究例も報告されている[1]。今回作製では元のフェライトナノ粒子のもつ飽和磁化  $M_s$  の 60 emu/g がメソポーラスとの複合化により 22 emu/g まで減少してはいるものの、今後の高周波磁界による加熱実験で、十分な発熱量が期待できる大きさであると言える。なお、元のフェライト粒子の保磁力  $H_c$  118Oe がメソポーラスとの複合化後の試料では 87 Oe と減少しているのは、フェライトナノ粒子自体の磁気特性が変化したというよりは、複合化によってヒステリシスループ測定時のフェライトナノ粒子間の距離が離れることによって静磁気的な結合が弱まった結果であると思われる。

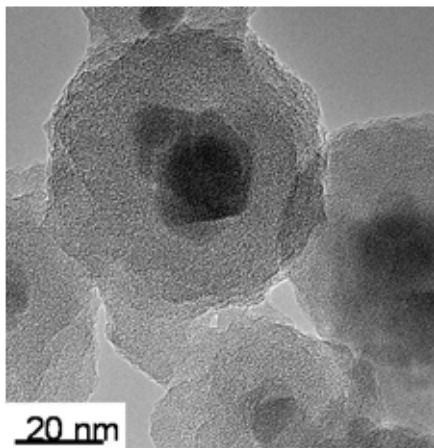


Fig.3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子を内包したメソポーラスシリカの TEM 像

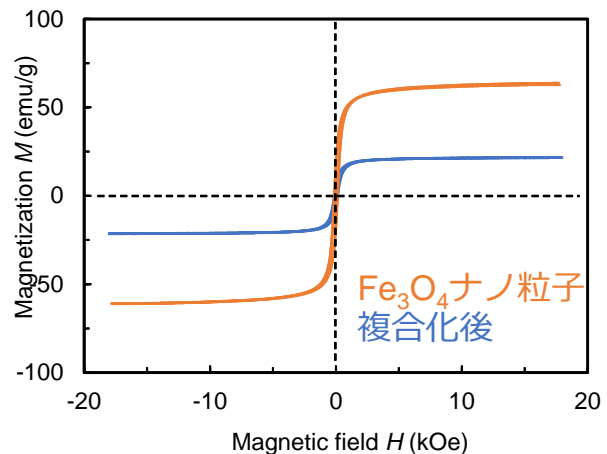


Fig.4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子とメソポーラスとの複合化処理後の粒子の M-H カーブ

## 3. まとめと今後の対応

界面活性剤のオレイン酸を含む水熱法によって分散性の高い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の作製した上で、メソポーラスシリカと複合化し、結果として 16 nm 径のフェライトナノ粒子を内包した 60 nm 径のメソポーラスシリカの作製に成功した。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子をメソポーラスシリカで覆った試料は、高周波磁界印加により 80°C 程に発熱すると薬剤を放出可能にできるとの報告<sup>[2]</sup>がある。来年度はまず、AMF を印加した加熱実験を繰り返して発熱特性の制御を可能とした上で、表面からの薬剤放出機能を持った DDS 材料の作製へと研究を進める。

## 4. 参考文献

- (1) Jixi Zhang, Synthesis and characterization of pore size-tunable magnetic mesoporous silica nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 361 (2011) 16-24.
- (2) Julien H, Comparison of thermoresponsive Diels-Alder linkers for the release of payloads from magnetic nanoparticles via hysteretic heating, *JCIS Open* 4 (2021) 100034.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 生体用 Au-Cu-Al 形状記憶合金の機械的性質に及ぼす相構成の影響

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, 野平直希, 邱琬婷, 田原正樹,  
 Tso Fu Mark Chang, 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 川下将一

Effect of Phase Constituent on Mechanical Properties of Biomedical Au-Cu-Al Shape Memory Alloys  
 by ○Akira UMISE, Kang Wei GOO, Naoki NOHIRA, Wan-Ting CHIU, Masaki TAHARA, Tso Fu Mark CHANG, Masato SONE, Hideki HOSODA, Hiroyasu KANETAKA and Masakazu KAWASHITA

### 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β相(L<sub>21</sub>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 相の粒界に延性相の導入することにより強化することに成功した[3]。Fig.1 にマルテンサイト相とα相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係を示す[4,5]。これまでに α-fcc 相を導入した Au-Cu-Al 合金の組織と機械的性質につ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、α-fcc 相の割合が比較的高い M-rich 合金が望ましいことを報告してきた[4-5]。Fig.2 に

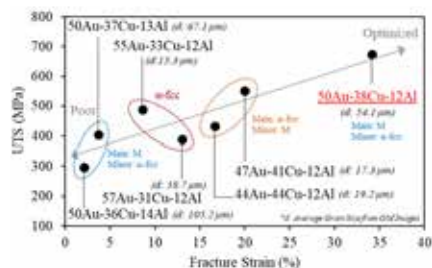


Fig.1 マルテンサイト相とα相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係[4, 5]

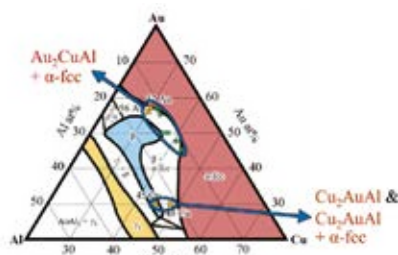


Fig.2 AuCuAl 三元系の等温状態図における本研究の組成領域[4-6]

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上に本研究の組成領域を記した図を示す。これまでの研究では、Au 濃度を 50mol% で一定とし、様々な割合の α-fcc 相を持つ合金を作製してきた。そこで本研究では、まず、これまで同様 Au-rich の Au<sub>2</sub>CuAl 合金において機械的性質を向上させることと、マルテンサイト変態温度が高く Au-rich の Au<sub>2</sub>CuAl 合金に比べ、室温でマルテンサイト相がより安定で存在する Cu<sub>2</sub>AuAl 合金において機械的性質に及ぼす α-fcc 相導入の影響を明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究成果

#### 2.1 Au<sub>2</sub>CuAl 合金の相と機械的性質

Au<sub>2</sub>CuAl 合金として、Cu 濃度を一定とした 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al (at.%) の合金を作製した。XRD による相構成はいずれも、マルテンサイト相 (M) と α-fcc 相であった。DSC によるマルテンサイト変態温度の測定結果は、56Au-30Cu-14Al は M<sub>f</sub>=353K, M<sub>s</sub>=388K, A<sub>s</sub>=397K, A<sub>f</sub>=424K であり、57Au-30Cu-13Al では M<sub>f</sub>=339K, M<sub>s</sub>=365K, A<sub>s</sub>=368K, A<sub>f</sub>=392K であった。Fig.3 に SEM で観察した合金の組織を示す。Fig.3 において明るい粒が α-fcc であり、暗い色の粒が M である。昨年報告した Au<sub>2</sub>CuAl 合金では M 相の粒内に α-fcc が形成していたのに対し、本研究で作製した 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al では M 相の粒内には α-fcc の形成は認められず、M 相の周りに同程度のサイズで α-fcc が形成していた。この組織観察の結果から、α-fcc の相分率を求めた結果、56Au-30Cu-14Al では 49%, 57Au-30Cu-13Al では 75% であることが明らかとなった。

Fig.4 に 56Au-30Cu-14Al と 57Au-30Cu-13Al の応力-ひずみ曲線を示す。比較のために 47Au-41Cu-12Al[6]の応

力-ひずみ曲線も併せて載せている。47Au-41Cu-12Al ではマルテンサイト相の再配列に起因するものと考えられる二段階降伏が確認されたが、今回作製した56Au-30Cu-14Al と 57Au-30Cu-13Al では二段階降伏は見られなかった。今回作製した  $\text{Au}_2\text{CuAl}$  では、 $\alpha\text{-fcc}$  の相分率が増加するに従い、破断ひずみは増加し、UTS は低下すること明らかとなった。

## 2. 2 $\text{Cu}_2\text{AuAl}$ 合金の相と機械的性質

$\text{Cu}_2\text{AuAl}$  合金として、Au 濃度を一定とした 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al (at.%) の合金を作製した。本研究では M 相+ $\alpha\text{-fcc}$  となるように合金選定を行ったが、XRD による相構成では、30Au-45Cu-25Al では第二相は  $\alpha\text{-fcc}$  では指数付けできず、 $\gamma_1$  相であった。一方で、30Au-48Cu-22Al は予測通り M 相と  $\alpha\text{-fcc}$  相であった。DSC によるマルテンサイト変態温度の測定結果は、30Au-45Cu-25Al は  $M_f=541\text{K}$ ,  $M_s=557\text{K}$ ,  $A_s=565\text{K}$ ,  $A_f=616\text{K}$  であり、30Au-48Cu-22Al では  $M_f=487\text{K}$ ,  $M_s=526\text{K}$ ,  $A_s=493\text{K}$ ,  $A_f=596\text{K}$  であった。 $\text{Au}_2\text{CuAl}$  の合金と比べマルテンサイト変態温度は 200K ほど高いことが明らかとなった。Fig.5 に SEM で観察した合金の組織を示す。Fig.5 において明るい粒が M であり、暗い色の粒が第二相 ( $\alpha\text{-fcc}$  または  $\gamma_1$ ) である。30Au-45Cu-25Al ではほとんど M 相であり  $\gamma_1$  は不均一に分散していた。一方で、30Au-48Cu-22Al では、56Au-30Cu-14Al と 57Au-30Cu-13Al の  $\text{Au}_2\text{CuAl}$  と同様に M 相の周りに同程度のサイズで  $\alpha\text{-fcc}$  が形成していた。Fig.6 に 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al の応力-ひずみ曲線を示す。M+ $\gamma_1$  相であった 30Au-45Cu-25Al は非常に脆く弾性域で破断した。一方で 30Au-48Cu-22Al の破断ひずみは 15%、UTS は 743MPa であった。この合金の  $\alpha\text{-fcc}$  の相分率は 42% であり、56Au-30Cu-14Al と同程度であり、機械的性質も同程度であった。しかし、30Au-48Cu-22Al は 2 段階降伏を示し、マルテンサイト相の再配列に起因するものと考えられる。このことから、30Au-48Cu-22Al は M 相の機能を維持しつつ、適切な量の  $\alpha\text{-fcc}$  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。2.1, 2.2 より、今後、加工熱処理といった組織制御と機械的性質への影響についてさらに検討し、研究を進展させていく予定である。

## 謝辞

本研究はJSPS科学研究費22K14491, 22K18899, 22H05276, 20K20544, 21H01668, 22H00256および、国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出DEJIPMA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) 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.
- (5) K.-W. Goo, W.-T. Chiu, A. Umise, M. Tahara, M. Sone, K. Goto, T. Hanawa, H. Hosoda: Materials Transactions, **64**.5 (2023) 962-966.
- (6) F. Levey, M. Cortie and L. Cornish: J. Alloy Compd. **354** (2003) 171-180.

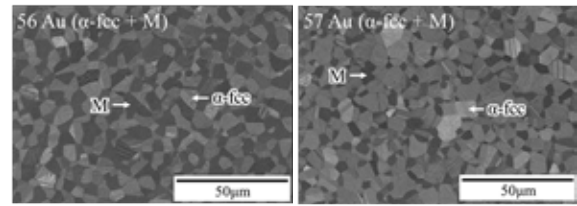


Fig.3 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al の SEM 像

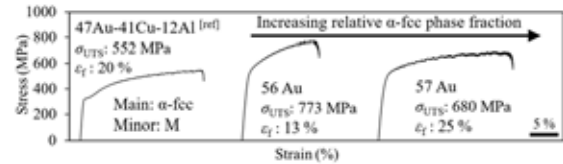


Fig.4 47Au-41Cu-12Al[6], 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al の応力-ひずみ曲線

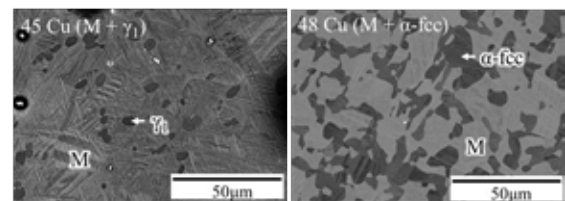


Fig.5 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al の SEM 像

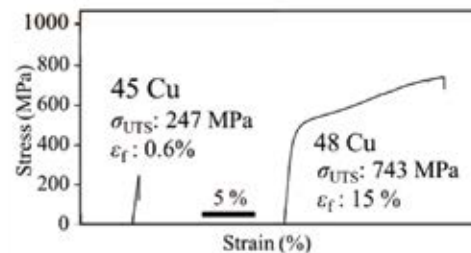


Fig.6 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al の 応力-ひずみ曲線

分野：バイオ・医療機器材料分野

## Formation of octacalcium phosphate with incorporated 3,3'-dithiodipropionate ions

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○横井 太史、島袋 将弥、川下 将一

by ○Taishi Yokoi, Masaya Shimabukuro and Masakazu Kawashita

## 1. Research Object

Octacalcium phosphate (OCP) is a layered inorganic compound, formed by stacking the apatitic and hydrated layers. Within the hydrated layer, hydrogen phosphate ions can be replaced by a diverse range of carboxylate ions, predominantly dicarboxylate ions. Incorporating carboxylate ions into OCP shows great potential for various applications, including bone-repairing materials, specific adsorbents, and electrode materials used in supercapacitors.

In previous studies, we successfully incorporated carboxylate ions containing aromatic rings into the OCP, resulting in the creation of fluorescent OCP materials<sup>1</sup>. This material development serves as an excellent example where the selection of guest molecules based on their chemical bonding contributes to the expression of desired functionalities. Hence, the selection of guest molecules by focusing on their chemical bonds is effective for developing new functional materials. Regarding the chemical bonding of guest molecules, only a few molecules with atoms other than carbon in the main chain have been studied.

Disulfide bonds, known for their weaker strength compared to carbon-carbon bonds, exhibit multi-stimuli responsiveness to heat, pH, and light<sup>2</sup>. Therefore, dicarboxylic acids containing disulfide bonds are valuable for the design of new OCP-based materials with dynamic properties. One such dicarboxylic acid is 3,3'-dithiodipropionic acid (DDPA), with a disulfide bond. Despite its great potential, previous attempts have not been made to incorporate DDPA into OCP. However, suberic acid (SUB), which has a molecular structure similar to that of DDPA, has been successfully incorporated into OCP in the previous study<sup>3</sup>. Based on this observation, we anticipated that DDPA could also be incorporated into OCP. In this study, our objective was to synthesise OCP with incorporated 3,3'-dithiodipropionate ions.

## 2. Experimental Results

Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of the Pure-OCP, DDPA-10, DDPA-25, and Sub-OCP. Here Pure-OCP, DDPA-10, DDPA-25 and Sub-OCP mean that these samples were synthesised without using dicarboxylate ions, using 10 mmol DDPA, using 25 mmol DDPA and using SUB, respectively. The reflection peaks of plain OCP (i.e., OCP without incorporated carboxylate ions) were detected in Pure-OCP patterns. The XRD pattern of Sub-OCP is consistent with the previously reported XRD pattern of suberate-ion-containing OCP<sup>3</sup>. In the XRD patterns of DDPA-10 and DDPA-25, two reflection peaks are detected in 3–5° range. According to previous studies, the 100 reflection peak of OCPs with incorporated dicarboxylate ions appeared at a lower angle compared to that of the plain OCP due to an increased  $d_{100}$  value owing to the substitution of hydrogen phosphate ions with larger carboxylate ions. Hence, it is reasonable to assume that these reflection peaks are 100 reflections of OCP. The reflection peak detected at a lower angle is attributed to the OCP with incorporated 3,3'-dithiodipropionate ions, and the reflection peak detected at a higher angle corresponds to plain OCP. With increasing amounts of DDPA used in the synthesis, the intensity of the 100

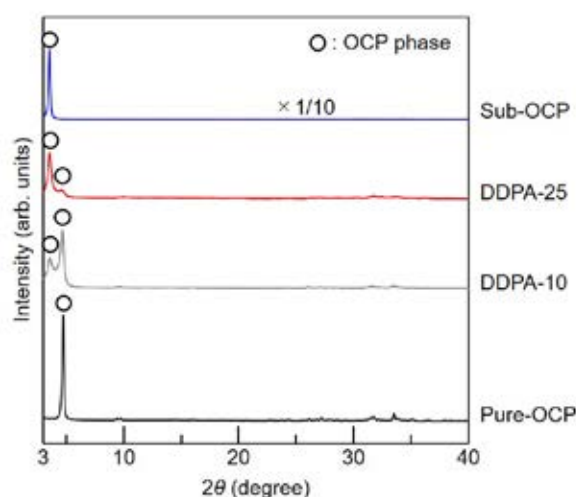


Figure 1 XRD patterns of Pure-OCP, DDPA-10, DDPA-25, and Sub-OCP.

reflection peak detected at lower angles increases, indicating an increase in the volume fraction of OCP with incorporated 3,3'-dithiodipropionate ions.

The incorporation of 3,3'-dithiodipropionate ions into OCP was confirmed using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and Raman spectroscopy. The FTIR spectra of Pure-OCP, Sub-OCP, and DDPA-25 are shown in Figure 2(a). The identification of the absorption peaks was based on a previous report<sup>4</sup>. All absorption peaks in the Pure-OCP and Sub-OCP spectra are attributed to the plain OCP and suberate-ion-containing OCP, respectively. The peak derived from the hydrogen phosphate ions in the hydrated layer is detected at 1193  $\text{cm}^{-1}$  in Pure-OCP, whereas it is absent in the Sub-OCP spectrum owing to the substitution of the hydrogen phosphate ions in the hydrated layer with suberate ions. In addition, the absorption peaks derived from COO and CH<sub>2</sub> groups of the suberate ions incorporated into OCP are detected within the 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$  range in the FTIR spectrum of Sub-OCP. For DDPA-25, an absorption peak is detected at 1193  $\text{cm}^{-1}$ , but its intensity is distinctively weaker compared with that of Pure-OCP. This result suggests that the hydrogen phosphate ions in the layers of DDPA-25 are substituted by 3,3'-dithiodipropionate ions, similar to the case of Sub-OCP. In addition, absorption peaks derived from COO and CH<sub>2</sub> groups are detected in a range similar to that of the Sub-OCP spectrum, namely, 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$ . These results also indicate the substitution of the hydrogen phosphate ion in the hydrated layer by 3,3'-dithiodipropionate ions. These results were consistent with the XRD results showing that the DDPA-25 was a mixture of plain OCP and OCP with incorporated 3,3'-dithiodipropionate ions (Fig. 1).

Disulfide bonds possess high Raman activity. Figure 2(b) shows the Raman spectra of the Pure-OCP, Sub-OCP, and DDPA-25. The characteristic Raman peak at 510  $\text{cm}^{-1}$  in DDPA-25 is attributed to the disulfide bonding. This peak is not detected for Pure-OCP or Sub-OCP. Therefore, XRD, FTIR, and Raman analyses comprehensively indicated that 3,3'-dithiodipropionate ions could be incorporated into the OCP interlayer, and the disulfide bond remained intact during the incorporation.

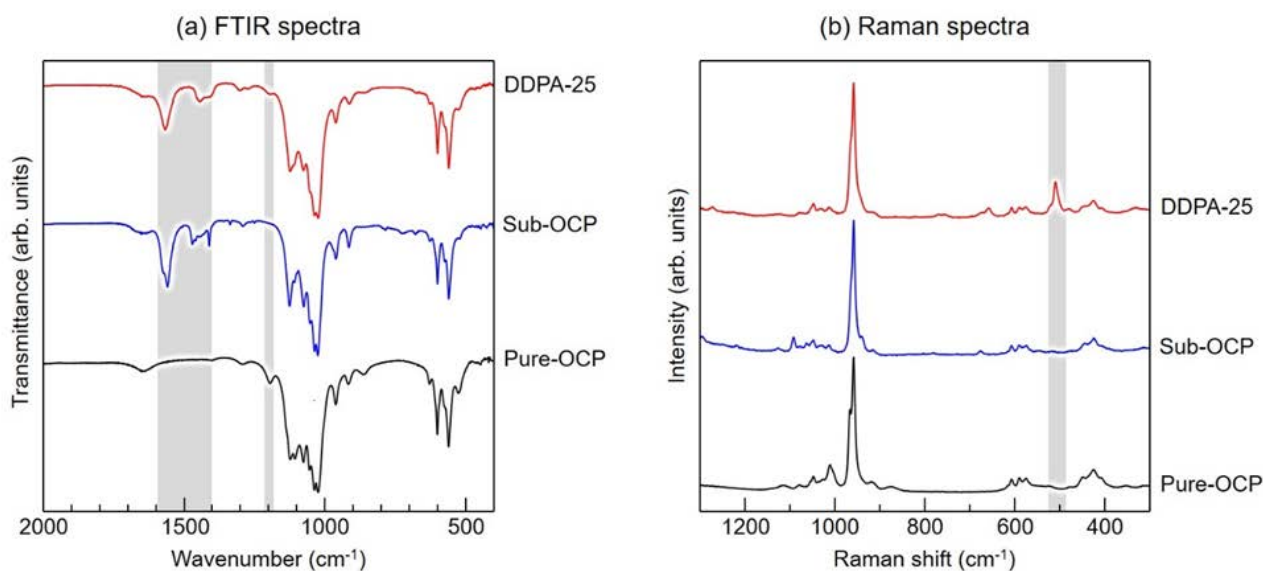


Figure 2 (a) FTIR and (b) Raman spectra of Pure-OCP, Sub-OCP, and DDPA-25.

### 3. References

- (1) T. Yokoi, T. Goto, M. Hara, T. Sekino, T. Seki, M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, S. Kitaoka, S. Takahashi, M. Kawashita, *Commun. Chem.* 4 (2021) 4.
- (2) D.K. Hohl, C. Weder, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019) 1900230.
- (3) T. Yokoi, H. Kato, I.Y. Kim, K. Kikuta, M. Kawashita, C. Ohtsuki, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3815–3820.
- (4) M. Marković, B.O. Fowler, W.E. Brown, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1406–1416.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 新規リン酸カルシウム含有無機化合物の骨形成能評価

東京医科歯科大学整形外科 ○江川聡、橋本泉智、吉井俊貴

Evaluation of Bone Formation Potential of a novel calcium phosphate-containing inorganic compound  
by ○Satoru Egawa, Motonori Hashimoto, and Toshitaka Yoshii

### 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評価およびメカニズムについて検証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。

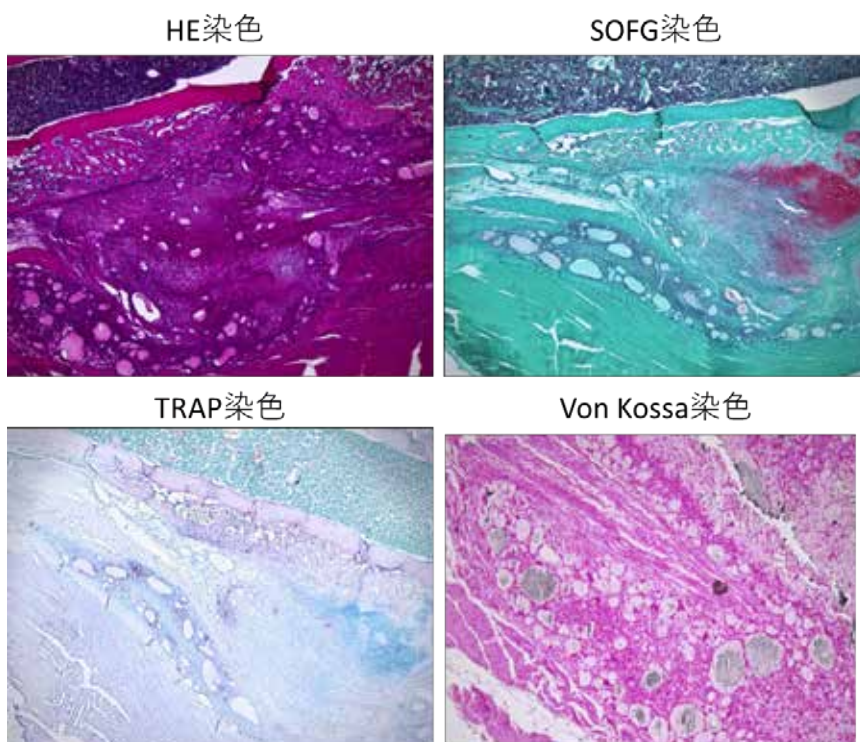


図1組織像

#### 2. 2 骨形成能の容量依存性

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。

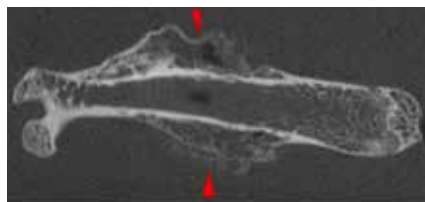


図2 micro CTにおける骨増生

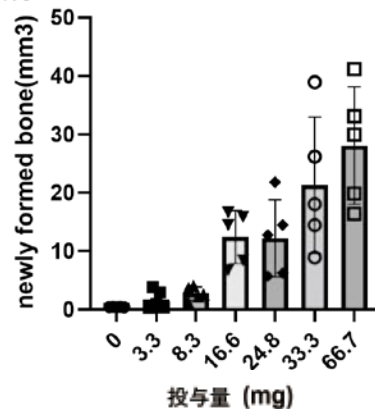


図3 投与量と新生骨量の関係

#### 2. 3 本化合物による異所性骨化能

次に、骨近傍ではない場所での化合物 X の骨形成能を評価した。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 1w ごとに micro CT にて撮影した（図 4）。2 週までは化合物 X が吸収され、4 週以降徐々に異所性骨化を認めた。

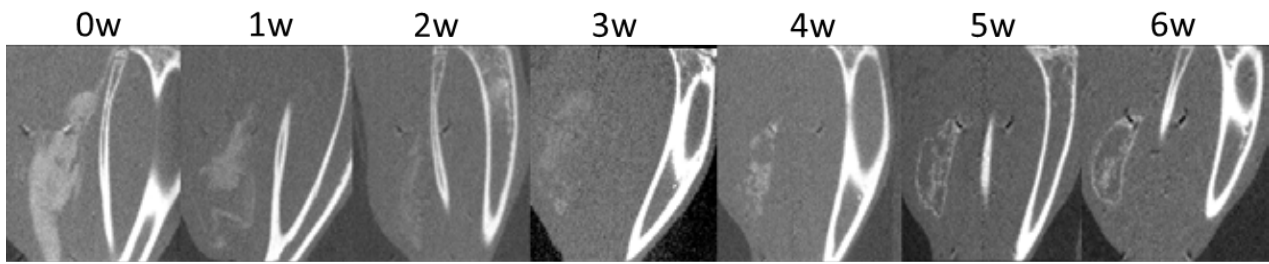


図4 下腿三頭筋内での異所性骨化

#### 2. 4 異所性骨化のメカニズム

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 1 週、2 週、4 週、6 週にて屠殺し、摘出検体を組織学的に評価した。1 週時点で TRAP 染色にて TRAP 陽性細胞を認め、2 週時点で SOFG 染色にて軟骨組織を認め、4 週時点で HE 染色にて骨組織を認め、6 週時点で HE 染色にて骨組織内に骨髄を認めた (図 5)。以上のことから本化合物は破骨細胞と思われる TRAP 陽性細胞の集積を起点として内軟骨骨化を介して骨髄を伴う異所性骨化を形成すると考えられた。

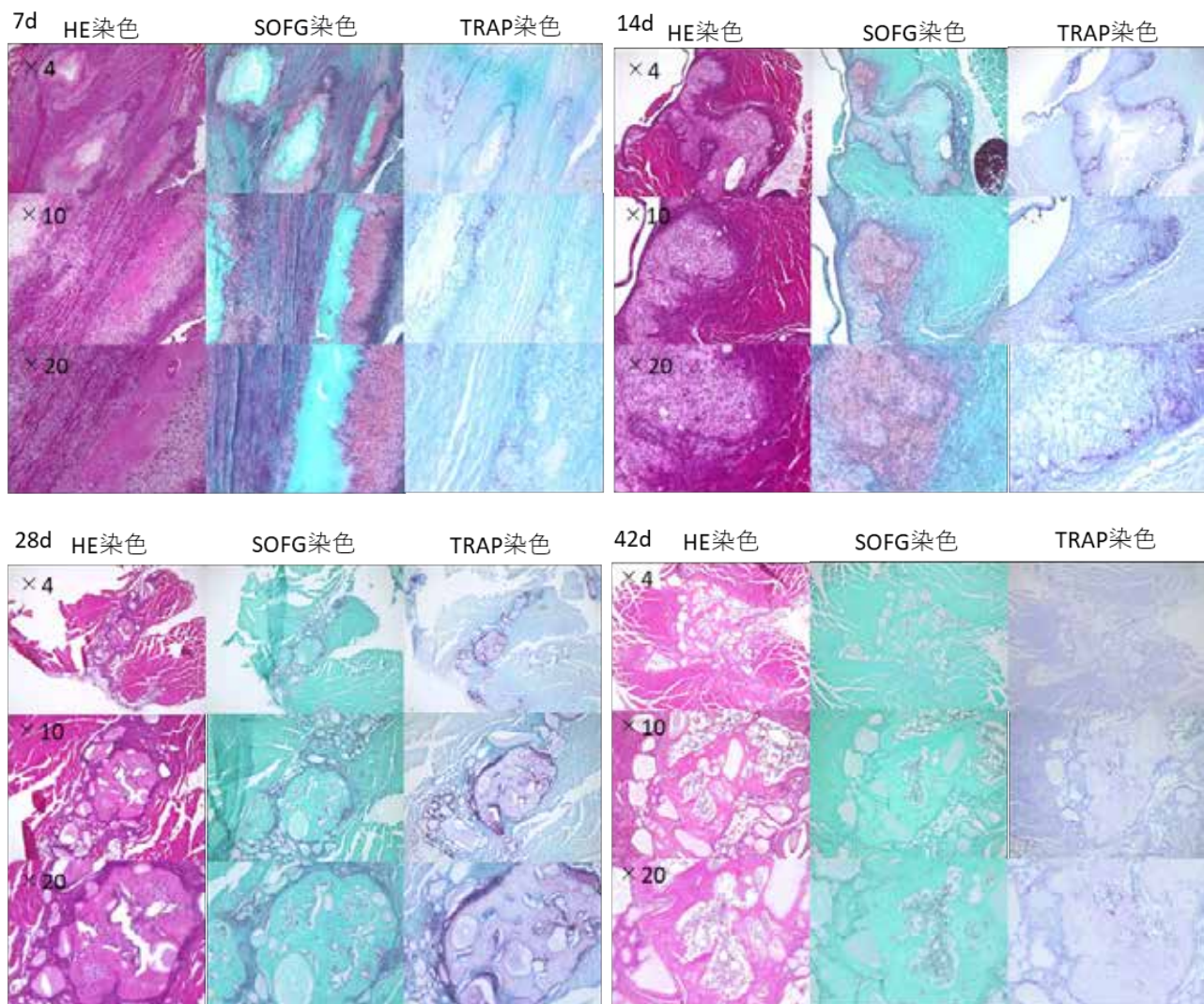


図5 下腿三頭筋内での異所性骨化の経時的組織像

### 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

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 区画型スキャンストラテジー法を用いた積層造形法による歯科補綴装置製作

東京医科歯科大学 ○高市敦士、加嶋祐佳、小林義男

SLM-fabricated 3-unit fixed dental prostheses using island scanning strategies.  
by ○Atsushi Takaichi, Yuka Kajima, and Kobayashi Yoshio

### 1. 研究目的

Additive manufacturing 技術の一つであるレーザー積層造形 (SLM) 法は、高出力のレーザーを粉末材料に照射し溶融凝固させた薄い層を積み重ねることで 3 次元的な製品を製造する技術で、本技術により複雑な形状でも半自動的に直接製造が可能となるため、医療分野において歯科補綴装置への応用が拡大している。しかしながら、SLM 法で製作したブリッジや義歯メタルフレームなどの複雑で大型な補綴装置では、従来の歯科鋳造法より適合性において劣ることが報告されている<sup>1,2</sup>。SLM 法では造形過程において金属粉末の溶融・凝固を繰り返すため、造形体に急激な温度勾配に起因した残留応力が発生し、変形が生じることが明らかになっている。そのため、補綴装置の適合性向上には、造形時の残留応力を低減する方策が有効と考えられる。SLM 法における残留応力を減少させる方法の一つにアイランドスキャンストラテジーと呼ばれる、積層物を小さな領域に区切ってそれぞれの領域でレーザー走査をおこなう方法が存在する<sup>3</sup>。そこで、本研究では大型の歯科補綴装置であるブリッジ製作に対しアイランドスキャンストラテジーを応用した積層造形方法を開発し、残留応力の低減および適合精度の向上を試みることを目的とする。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 3unit ブリッジの区画化型レーザー走査手法確立

Co-Cr 粉末 (MP-1、EOS 社) を用いて SLM 法でブリッジを製作した。区画化法では、ブリッジを 44 部、45 部、46 部の 3 区画に区別しレーザー走査を区画ごとに行い造形した。各層のレーザー走査は図 1 に示す順番のように、先に①45 部、続いて 44 部、46 部の順に造形した。45 及び 44 部、46 部との境界は、0.2mm ずつレーザー走査領域を重ねることにより各区画が一体かつ連結部の強度が十分になるようにした。ブリッジ製作後、アルゴン雰囲気下で、650 度で 30 分、その後 1150 度で 1 時間の熱処理を行った。熱処理後は空气中に放冷し室温まで冷却した。また、区画に区別せず、全体を一体として造形する通法を対照群として設定した。

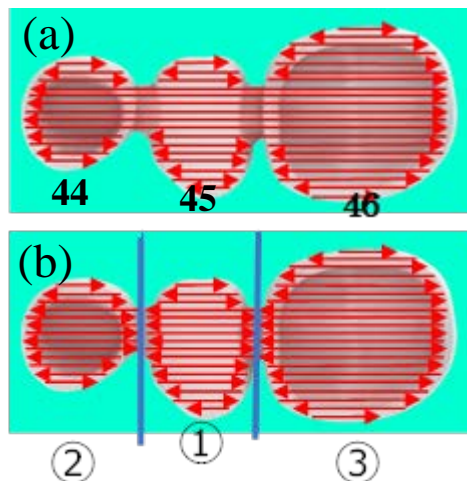


図 1. レーザー走査イメージ  
(a) : 通法 (b) : 区画化法

#### 2. 2 適合性評価

ブリッジの内部に適合診査材 (フィットチェッカーアドバンス、GC 社) を満たし、顎模型に装着した支台歯模型に 50N を加え 5 分間圧接させ、硬化させた (図 2)。その後、ブリッジ及び適合診査材を支台歯模型より

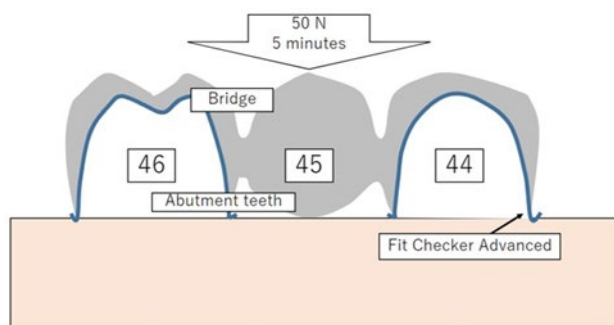


図 2. ブリッジ適合試験模式図

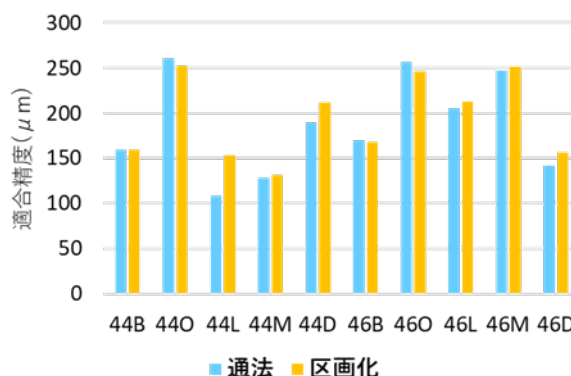


図 3. 通法及び区画化型における適合試験結果

除去し、適合診査材の内部に色の異なるシリコン材料(エグザミクスファインインジェクションタイプ、GC社)を流し入れ、硬化させることで適合診査材とシリコン材料を一体化させ、適合診査材を補強した。その後、適合診査材を切断し、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)にて近心、遠心、咬合面について適合診査材の厚みの測定を行った。測定箇所は、近心(M)、遠心(D)、頬側面(B)、及び舌側面(L)のマーヅン部と咬合面(O)5箇所とした。区画化法にて積層造形した試料と通法にて積層造形した試料の適合試験の結果を図3に示す。適合診査材の厚みは、すべての箇所で100 $\mu$ m~250 $\mu$ mの範囲であった。このグラフからは、区画化及び通法のどちらにおいても適合診査材の厚みは同程度であることが示され、適合精度に有意な差が認められなかった。

### 2. 3 残留応力試験

残留応力を測定するための試料を2.1で言述した通法および区画化法を応用してSLM法により製作した。適合試験に用いた同形状のブリッジ試料をおよそ歯冠部中央付近の高さで、かつ積層終了時のレーザー स्कアン方向がブリッジの長軸に対して直交する方向になる高さで造形を中止し製作した(図4)。このようにして製作された試料の上部には積層途中の平面が存在する。この試料の上部表面上でX線を用いた表面の残留応力測定法の一つであるXRD法を用いて測定した。測定箇所は44及び45の連結部、45中央部、45及び46の連結部とし、測定方向はブリッジの長軸に対してX軸方向、Y軸方向の2方向とした。残留応力測定を行った結果を図5に示す。区画化型では、レーザー走査方向と並行になるX方向の残留応力は、44及び45の連結部、45中央部、45及び46の連結部の3点全てにおいて通法と比較して減少が認められた。一方でレーザー走査と直交する方向のY方向については通法及び区画化型でほぼ同様の結果となった。また、45及び46連結部に関しては、区画化法のほうが通法と比較して残留応力が増加するという結果になった。残留応力において、X軸方向では区画化型スキャンストラテヅを適応することにより、通法より

応力低減が可能であることが明らかとなった。積層造形により発生する残留応力に關与する因子はいくつか知られているが、そのうちのひとつとしてレーザー स्कアン時の स्कアンベクトルの長さがあり、स्कアンベクトルが長くなればなるほど स्कアンに伴い発生する残留応力の量が増加するということが知られている。アイランド स्कアンストラテヅ法は、1回の स्कアンベクトルを短くして残留応力を低減することを目的として開発された स्कアン方法である。今回実験を行った区画化法はアイランド स्कアンストラテヅを応用した積層戦略であり通法と比較して一回の स्कアンベクトルをX方向において短くすることができており、残留応力が低減された可能性がある。一方でY軸方向では区画化型も通法も स्कアンベクトルの長さはほとんど変化がないため、残留応力もY軸方向においては有意な違いが認められなかったと考えられる。今回測定した箇所では、45/46連結部でのみ区画化型の方が通法と比較してより大きな残留応力が計測されたが、なぜこのような結果になったかはさらなる分析、追加の検証が必要と考えられる。

### 3. 参考文献

- (1) Chen H, Li H, Zhao Y, Zhang X, Wang Y, Lyu P. Adaptation of removable partial denture frameworks fabricated by selective laser melting. *J Prosthet Dent.* **122**, 316-324 (2019)
- (2) Nesse H, Ulstein DM, Vaage MM, Øilo M. Internal and marginal fit of cobalt-chromium fixed dental prostheses fabricated with 3 different techniques. *J Prosthet Dent.* **114**, 686-92 (2015)
- (3) Cheng B, Shrestha S, Chou K. Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting. *Addit. Manuf.* **12**, 240-251 (2016)

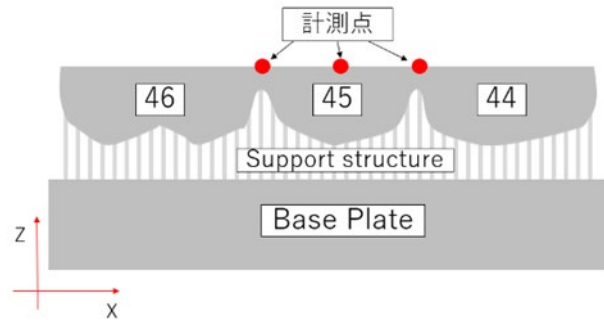


図4. 歯冠部中央付近の高さまで積層したブリッジおよび残留応力計測点

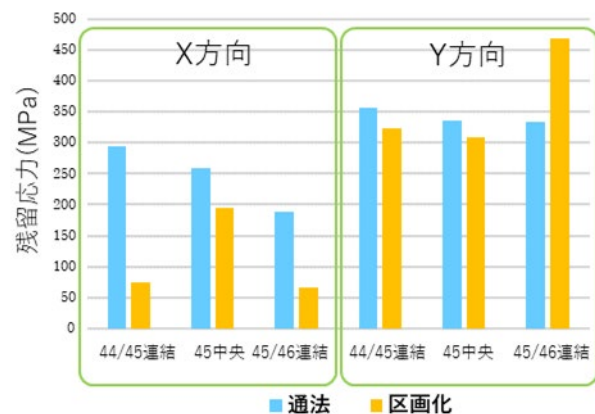


図5. 残留応力計測結果



分野：バイオ・医療機器材料分野

## Local injection of Hydroxyapatite electret for hind limb ischemia

東京医科歯科大学循環制御内科学      ○山口 純司、井原 健介、笹野 哲郎  
 東京医科歯科大学学生体補綴歯科学      野崎 浩佑  
 愛知学院大学歯学部解剖学      永井 亜希子

by ○Junji Yamaguchi, Kensuke Ihara, Kosuke Nozaki, Akiko Nagai and Tetsuo Sasano

### 1. Background/Objectives

Critical limb ischemia (CLI), which is caused by the stenosis or occlusion of the artery, is increasing with the growing aging population. Although oral vasodilator, antiplatelet agent, endovascular and surgical revascularization are the current standard treatments for CLI, the effect is limited. Hydroxyapatite electret (HAE), which is made by the polarization of hydroxyapatite ceramics, is biocompatible and is known to have the angiogenic effect [1,2]. This study aimed to clarify the effect of local injection of HAE on hind limb ischemia.

### 2. Methods

Hind limb ischemia (HLI) was made for BALB/c wild type mice (8-12 weeks of age) by ligating the common femoral artery, deep femoral artery, and superficial femoral artery on one limb (Figure 1). Immediately after the ligation, a total of 200  $\mu$ l of PBS, HAE (1, 3, 10 $\mu$ g/ $\mu$ l) were injected to the infarct area. Six mice for each group were made, and laser doppler velocimeter (0, 3, 7, 14 postoperative day (POD)), treadmill test (14 POD), and quantitative PCR (qPCR, 14POD) were performed.

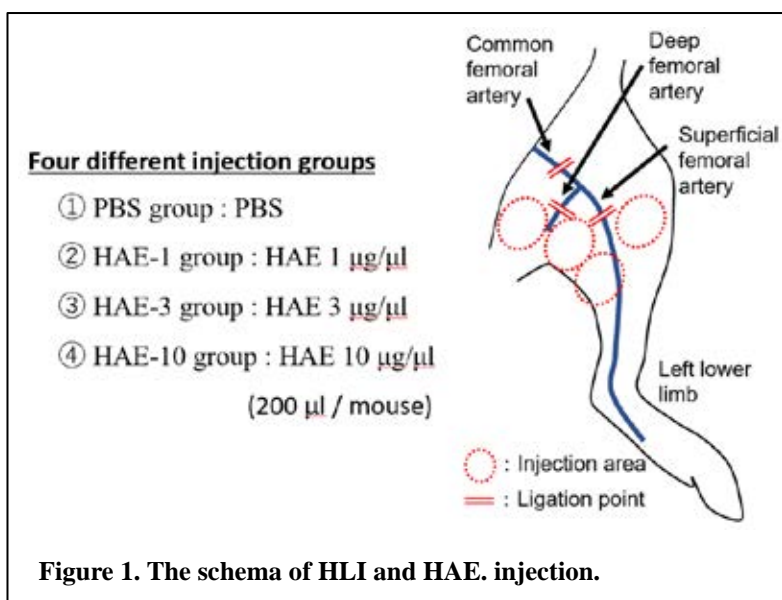
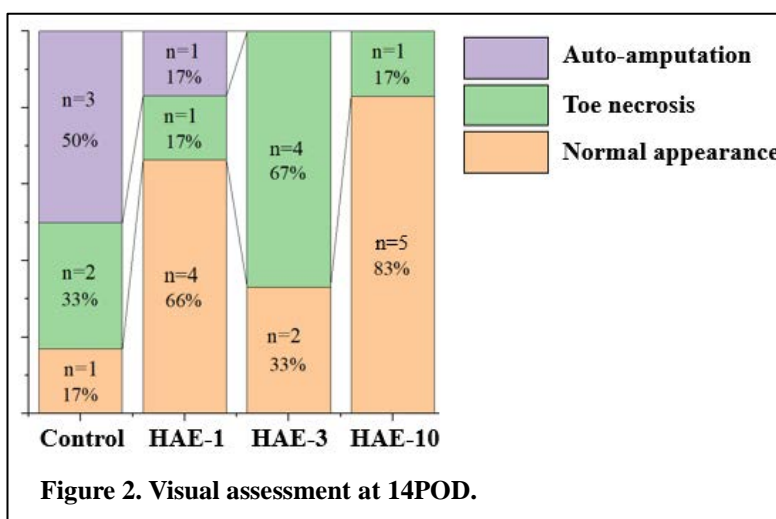


Figure 1. The schema of HLI and HAE injection.

### 3. Results

Auto-amputation of the limb was observed in 3 of 6 (50%) in PBS-injected mice (PBS group), 1 of 6 (17%) in HAE 1 $\mu$ g/ $\mu$ l-injected mice (HAE-1 group), however, none was observed in mice injected with HAE 3 $\mu$ g/ $\mu$ l (HAE-3 group) and 10 $\mu$ g/ $\mu$ l (HAE-10 group) as shown in Figure 2.

Treadmill test on 14POD presented that the total running distance was the longest for PBS,



followed by HAE-1, HAE-3 and HAE-10 groups (Figure 3).

As shown in Figure 4, laser doppler velocimeter demonstrated that the laser doppler value of thigh muscle was significantly higher in HAE-3, HAE-10 than in PBS group ( $p=0.03$ ,  $p<0.01$ , respectively).

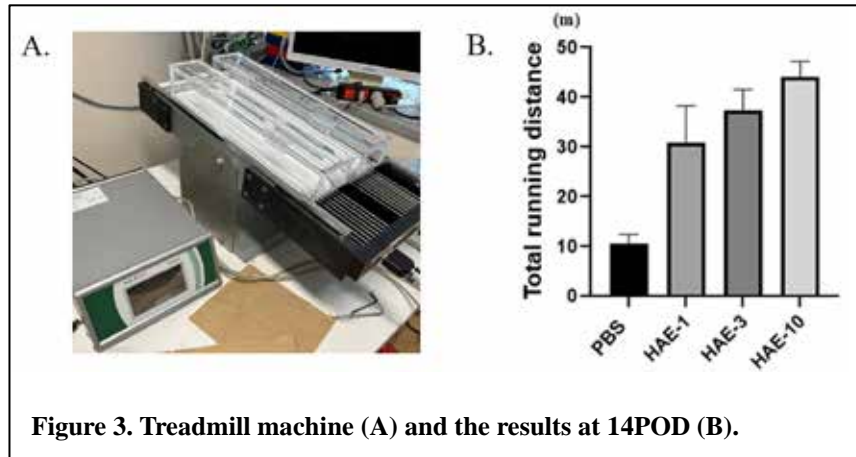


Figure 3. Treadmill machine (A) and the results at 14POD (B).

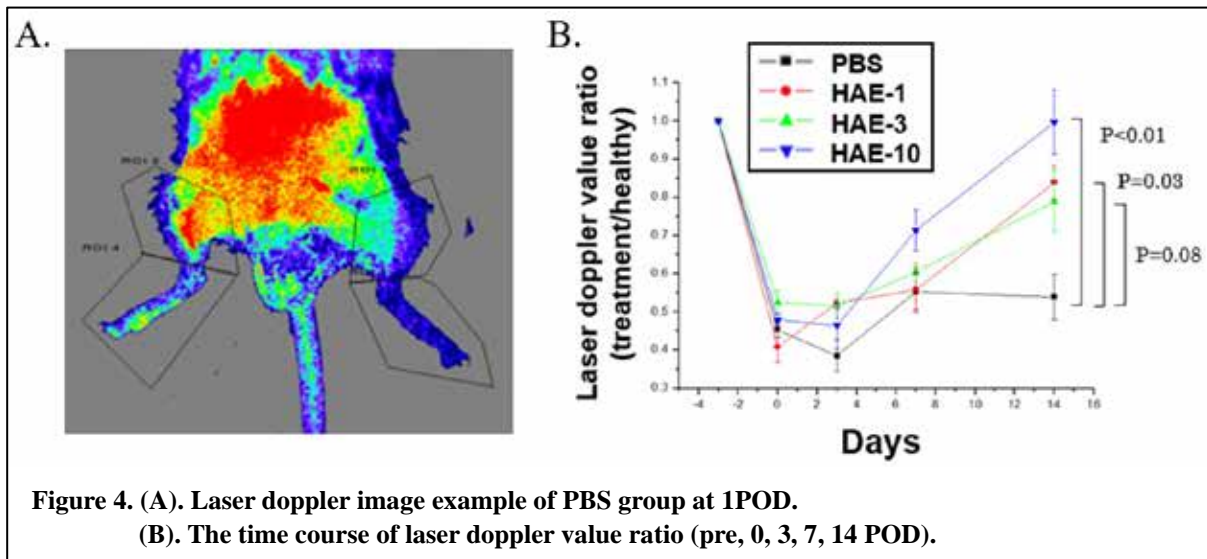


Figure 4. (A). Laser doppler image example of PBS group at 1POD.

(B). The time course of laser doppler value ratio (pre, 0, 3, 7, 14 POD).

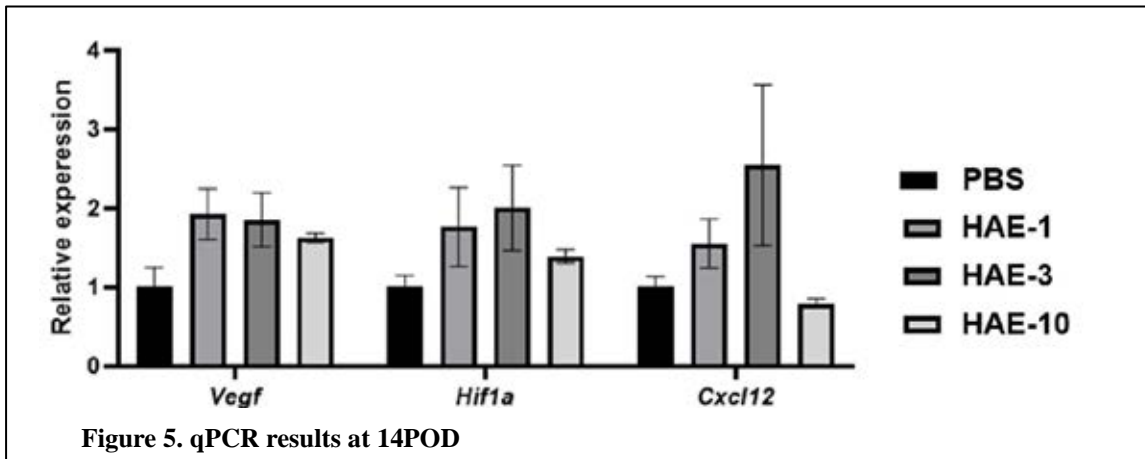


Figure 5. qPCR results at 14POD

However, *Vegf*, *Hif1a*, and *Cxcl12* expression levels did not differ significantly between groups (Figure 5).

By injecting the HAE to the infarct area, the decreased auto-amputation rate, preserved exercise capacity and preserved blood perfusion to the ischemic area were observed. However, angiogenesis factors of *Vegf*, *Hif1a*, and *Cxcl12* were not elevated with HAE injection, therefore, further studies are needed to clarify the mechanisms of beneficial effect of HAE on HLI.

#### 4. References

- [1] Nagai A, *Life Sci.* 82: 1162-68 (2008).
- [2] Yamaguchi J, *Circ Rep.* 4: 38-47 (2021).

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骨形成促進効果の検証

東京医科歯科大学大学院 ○三宅理沙、島袋将弥、寺内正彦、川下将一、丸川恵理子  
株丸エム製作所 成田健吾、山中 茂Amorphous Mg-Ca Coating for Dental Implant Surfaces is Enhancing Osseointegration  
by ○Risa MIYAKE, Masaya Shimabukuro, Masahiko TERAUCHI, Masakazu Kawashita,  
Eriko MARUKAWA, Kengo NARITA and Shigeru YAMANAKA

## 1. 研究目的

歯科インプラントにおいて、早期のオッセオインテグレーションの獲得は治療期間を短縮させるために重要である。早期のオッセオインテグレーションを達成する表面処理技術として親水化処理が確立されているが、大気中における親水性の維持が課題であった。これまでに本研究グループでは高純度 Mg・Ca 合金ターゲットおよびマグネトロンスパッタリングを用いた成膜技術によって得られるアモルファス Mg-Ca コーティングが親水性表面を大気中においても保護することを見出してきた。今回我々は、もう一つの特性であるアモルファス Mg-Ca コーティングの生体分解性および Mg と Ca のイオンに着目した。既報において Mg と Ca イオンが骨形成に有効なイオン種として知られている<sup>1, 2</sup>。以上よりアモルファス Mg-Ca コーティングが溶解して放出される Mg と Ca イオンが骨形成促進にどのような影響を及ぼすのかを *in vitro* 試験にて検証した。

## 2. 研究成果

## 2. 1 試料の調整と物性評価

基材であるチタン円板 ( $\phi 10 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ ) 表面にイオン照射により親水化処理を施した。この親水化した基板の上に、2 種の Ca 含有率 (0, 30%) である高純度 Mg・Ca ターゲットを Ar 雰囲気中でマグネトロンスパッタリングすることにより、純 Mg コーティングが付与されたチタン円板 (Mg0Ca) および Ca を 30 % 含む Mg コーティングが付与されたチタン円板 (Mg30Ca) を作製した (Fig. 1a)。すべての Mg-Ca コーティングは、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD)、表面粗さ測定による材料評価を実施した。Fig 1b より、Mg0Ca と Mg30Ca はチタン円板の研削面を反映するようにコーティングで覆われていた。Fig 2 より、Mg0Ca の Mg は結晶状態であるのに対し、Mg30Ca は  $35^\circ$  付近にブロードピークが確認され、Mg と Ca による完全なアモルファス状態であることが見出された。また、Fig 1c より、コーティング付与による表面粗さの増加はごく僅かであることが確認された。

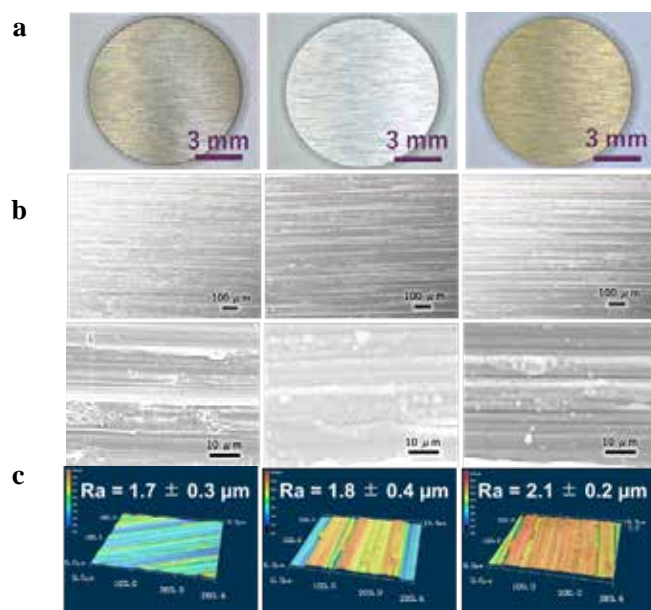


Fig 1. 試験に使用したチタン円板。左から未処理(NT)、Mg コーティング処理(Mg0Ca)、Mg30Ca コーティング処理(Mg30Ca) (a)、SEM 画像 (b) および表面粗さ測定結果 (c)

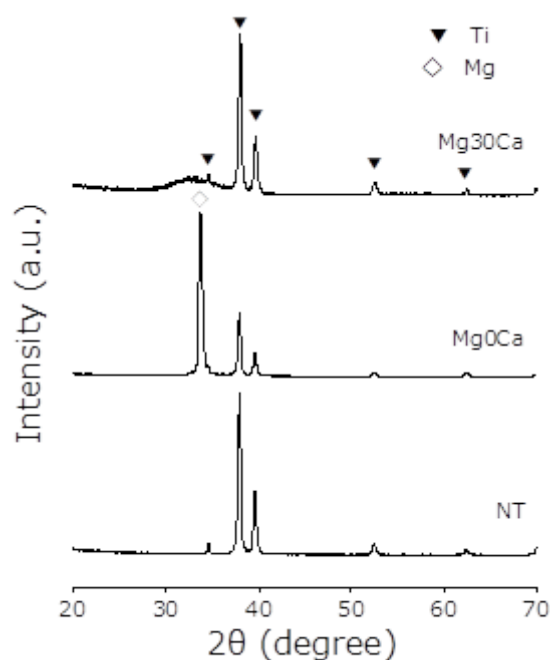


Fig 2. 各試料の XRD パターン

## 2. 2. 細胞増殖試験と ALP 活性評価

アモルファス Mg-Ca コーティングが生体内で溶解して Mg, Ca イオンを放出する環境を再現するため、模擬生体溶液中に各試料を浸漬し、その抽出液を用いて骨芽細胞様細胞 (MC3T3-E1) の増殖能や経時的な ALP 活性を評価した。コーティングの急速溶解により抽出液中の Mg, Ca イオンは超高濃度となり、これらのイオン発生が pH を上昇させるため、抽出液原液は培地として細胞毒性を示すと考えられる。実際の生体内では急速溶解後にイオンが拡散していくことが想定されるため、各試料を MEM $\alpha$  3.925 mL に浸漬させた後、得られた抽出液を MEM $\alpha$  で 10 倍希釈して評価を実施した。

ICP-AES によって測定した 10 倍希釈後の抽出液の Mg, Ca イオン濃度を Table 1 に示す。Mg0Ca および Mg30Ca の 10 倍希釈抽出液が、培養 1 日目において MC3T3-E1 細胞に対する毒性を示さないことを確認した (Fig 3a)。ALP 染色、ALP 活性、ARS 染色の評価のため、48 ウェルに MC3T3-E1 細胞を  $1.0 \times 10^4$  cells/mL で 500  $\mu$ L ずつ播種し、各試料の 10 倍希釈抽出液を培地として培養を行った。ALP 染色、ALP 活性、ARS 染色の評価においては、分化誘導培地 (MEM $\alpha$ + $\beta$ -グリセロリン酸二ナトリウム水和物 ; 10mM +L-アスコルビン酸 2-リン酸エステル三ナトリウム ; 50  $\mu$ g/mL +デキサメタゾン ; 150nM) で 10 倍希釈した抽出液を用いた。Fig 3b, c より、培養 7 日目での ALP 活性に各群有意差は認められなかったが、培養 14 日目において Mg0Ca と Mg30Ca が NT に比較して有意に高い ALP 活性を維持したことが見出された。さらに、培養 21 日目における ARS 染色では、Mg30Ca が NT と同等の石灰化度を示した (Fig 3d, e)。

以上より、Mg30Ca の抽出液が有する Mg/Ca イオン濃度比において、対照群に比較して有意な ALP 活性の持続と、同等の石灰化促進が認められたといえる。よって、アモルファス Mg-Ca コーティングから溶出した Mg, Ca イオンが細胞増殖に影響を与えることなく、骨形成に有効に働く可能性が示唆された。

Table 1. 各試料の抽出液 10 倍希釈後の Mg, Ca イオン濃度

	MEM $\alpha$	Mg0Ca	Mg30Ca
Mg concentration (mM)	0.9	2.2	1.5
Ca concentration (mM)	2.0	2.0	2.3

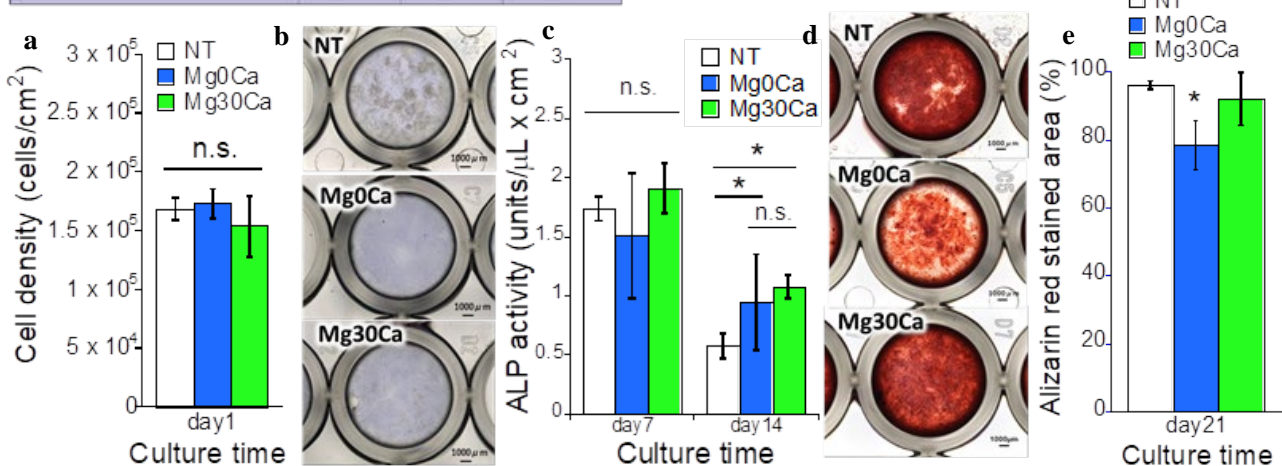


Fig 3. 各抽出液を用いた MC3T3-E1 細胞の 1 日培養後の細胞密度 (a)、14 日培養後の ALP 染色像 (b) および 7, 14 日培養後の ALP 活性 (c)、21 日培養後の ARS 染色像 (d) および面積定量結果 (e)

## 3. 参考文献

- [1] Murni Nazira Sarian, Nida Iqbal, Pedram Sotoudehbagha, Mehdi Razavi, Qamar Uddin Ahmed, Cortino Sukotjo, Hendra Hermawan, Potential bioactive coating system for high-performance absorbable magnesium bone implants, *Bioactive Materials*, Oct 27:12:42-63 (2021).
- [2] Shinichi Maeno, Yasuo Niki, Hideo Matsumoto, Hideo Morioka, Taku Yatabe, Atsushi Funayama, Yoshiaki Toyama, Tetsushi Taguchi, Junzo Tanaka, The effect of calcium ion concentration on osteoblast viability, proliferation and differentiation in monolayer and 3D culture, *Biomaterials*, Aug;26(23):4847-55 (2005).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## Increased Mechanical Stability and Permeability by Filling the Interconnected Pores of Porous Microneedles

東京医科歯科大学生材研 ○Barthelmes Kevin、池原 清、松元 亮  
 チュラーロンコーン大学工学部 Kittipat Sathitaphiwan、Nuttawut Janwimaluang

by ○Kevin Barthelmes, Kiyoshi Ikehara, Akira Matsumoto, Kittipat Sathitaphiwan and Nuttawut Janwimaluang

### 1. Research Object

The porous microneedle (PMN) patch, a two-dimensional array which contain sharp needles with interconnected pores, has recently attracted increasing interest as minimally invasive tool for transdermal drug delivery and fast interstitial fluid absorption.<sup>(1)</sup> Polymers as a porous material have been applied and they possess good biocompatibility, increased permeability, tunable molecular weight, and facile fabrication processes. Nonetheless, a sustain and long-term drug release/fluid absorption through the microchannels of a PMN is still challenging. PMN pose the risk of breakage and leave the debris of needles underneath the skin and inflammation of the tissue can happen. Moreover, clogging of the pores could result in discontinuity of the drug flow. A denser network structure is one approach to increase the mechanical strength; however, this usually results in less porosity and a reduced permeability of the material. Herein We report on the filling of the interconnected pores of a PMN array with a soft and permeable hydrogel to further increase the mechanical stability and retain the high drug release ability at the same time.

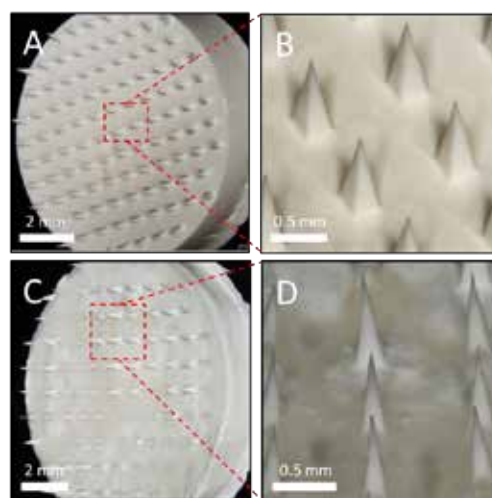


Figure 1 Optical microscopy images of the PMN array (A/B) and the hydrogel filled PMN array.

### 2. Experimental Results

We prepared the PMN array made of cellulose acetate (CA) by non-solvent induced phase separation (NIPS) (Figure 1) following a recently reported fabrication process.<sup>(2)</sup> The formed PMN array featured a smooth surface and uniform pyramidal shaped needles with a length of 800  $\mu\text{m}$  which is sufficient to penetrate the stratum corneum (Figure 1 A/B). The PMN are opaque which indicates that they are porous because of light scattering and SEM imaging showed a spongelike morphology in the needle cross section with a pore size of around 1-2  $\mu\text{m}$ . The porosity of entire PMN was estimated to be 80%. We observed that the surface of PMN array was rather hydrophobic and water absorption very slow. For that reason, we improved the hydrophilicity of the PMN array by deacetylation of the CA with NaOH solution. We immersed the PMN array in an ethanolic NaOH solution and IR spectroscopy was used to quantitatively follow the process at different time intervals. The stretching vibration of the carbonyl group at 1740  $\text{cm}^{-1}$  disappeared almost completely after 90 min treatment time (Figure 2) indicating the success of the surface treatment. Contact angle measurements revealed that the surface became more hydrophilic and the treated samples could absorb water significantly faster. Note that the treatment process did not change the porosity or the size of the PMN array. However,

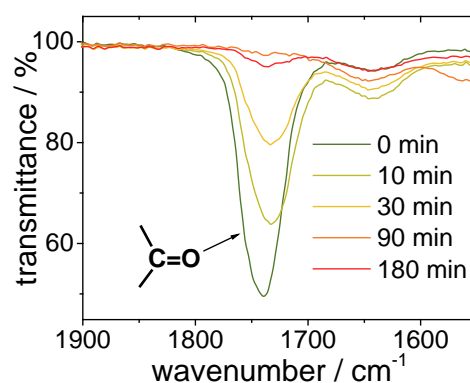


Figure 2 ATR-FTIR spectra of the PMN array and at different treatment time intervals by NaOH solution treatment.

after more than 30 min of NaOH treatment the mechanical stability reduced by around 30% according to the maximum transverse loading force before fracture of the needles.

Next the interconnected pores of the PMN and treated-PMN (t-PMN; 90 min) arrays were filled with a hydrogel by immersing them under reduced pressure in a monomer/crosslinker/initiator (NIPAAm/MBAAm/V-65) mixture dissolved in MeOH. The soaked MN arrays were quickly transferred to liquid paraffin and heated at 50 °C to initiate the gelation process.<sup>(3)</sup> The hydrogel is the dominant species in the hybrid structure (i.e., 80% hydrogel and 20% CA) and the characteristics of a hydrogel are present. For instance, after washing and drying we noticed that the entire array started to shrink by about 10% of the original size. Therefore, a slightly uneven surface is formed, and the needles start to bend a little (Figure 1 C/D). Nonetheless, the sharpness of the needles remained intact.

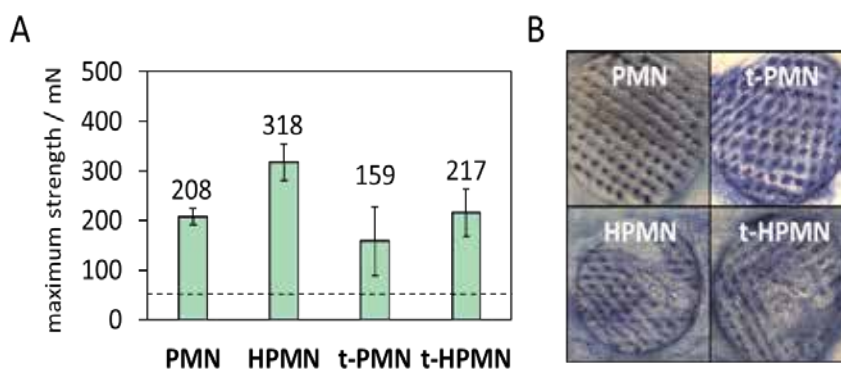


Figure 3 (A) Mechanical strength of needles (dashed line represents the minimum force for skin insertion). (B) Skin penetration tests of trypan blue stained mouse skin.

We analyzed the mechanical strength of the dried hydrogel-filled PMN arrays (HPMN & t-HPMN) by transverse stress tests of individual needles and compared them with the PMN and t-PMN array, respectively. In Figure 3A is the maximum stress before fracture of an individual needle is shown. The mechanical stability of HPMN was on average 317 mN/needle, which is a 50% increase due to the pore filling process and a 5.4-fold margin of safety over the force required for skin insertion without breaking (58 mN/needle). t-HPMN has a lower stability of about 217 mN/needle due alkali treatment (see above), which is still 37% higher than that of t-PMN. The skin penetration performance by insertion of the MN arrays into trypan blue stained mouse skin was investigated. After administration most of the needles remained intact and only buckling occurred. As shown in Figure 3B, all MN arrays formed microchannels on the skin, as indicated by dark blue spots.

To study the permeability, we decided to investigate the insulin release capability of HPMN and t-HPMN at room temperature and 37 °C. For this purpose, we loaded both arrays with a FITC-labeled insulin solution and checked the released amount by the fluorescence of the FITC. t-HPMN exhibits a much faster release rate compared to HPMN. The rate is even faster at 37 °C due to “burst” release induced by shrinking of hydrogel above the LCST.

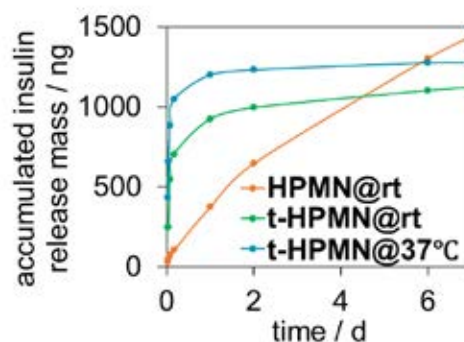


Figure 4 Accumulated insulin release versus the time at rt and 37 °C

These findings should validate our MN fabrication approach to establishing both at once the mechanical stability and the sustained drug release capability, an otherwise hard-to-achieve characteristic within a single MN. This research has been recently published in *Jpn. J. Appl. Phys.* (2024) (DOI: 10.35848/1347-4065/ad1d84).

### 3. References

- (1) L. Bao, J. Park, G. Bonfante, B. Kim, *Drug Deliv. and Transl. Res.* 2022, 12, 395-414
- (2) P. Liu, H. Du, Y. Chen, H. Wang, J. Mao, L. Zhang, J. Tao, J. Zhu, *J. Mater. Chem. B* 2020, 8, 2032-2039
- (3) A. Matsumoto, H. Kuwata, S. Kimura, H. Matsumoto, K. Ochi, Y. Morooka, A. Watanabe, H. Yamada, H. Ishii, T. Miyazawa, S. Chen, T. Baba, H. Yoshida, T. Nakamura, H. Inoue, Y. Ogawa, M. Tanaka, Y. Miyahara, T. Suganami, *Commun. Biol.* 2020, 3, 313.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 磁気温熱療法用窒化鉄微粒子の開発

東京医科歯科大学生体材料工学研究所  
東北大学工学研究科電子工学専攻臼杵壮一朗、横井太史、島袋将弥、○川下将一  
小川智之

## Development of iron nitride for magnetic hyperthermia

by Soichiro USUKI, 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。温熱種の磁気特性はその発熱特性に影響を及ぼす可能性がある。そこで演者らは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  よりも高い飽和磁化を示す窒化鉄に注目し、これを温熱種に用いる試みを進めている。これまでに、窒化鉄の一つである  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が磁気温熱療法の温熱種として有用である可能性を見出している<sup>1,2</sup>。しかし、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の合成には有毒なアンモニアガスを用いる必要がある。本研究では、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  とは異なる窒化鉄である  $\epsilon\text{-Fe}_{23}\text{N}$  に着目し、 $\epsilon\text{-Fe}_{23}\text{N}$  の合成条件がその構造、磁気特性、および発熱特性に与える影響を調べ、さらに、 $\epsilon\text{-Fe}_{23}\text{N}$  の細胞毒性を評価することにより、 $\epsilon\text{-Fe}_{23}\text{N}$  の磁気温熱療法用温熱種としての応用の可能性を検討した<sup>3,4</sup>。

## 2. 研究成果

## 2. 1 試料の合成・構造解析・磁気特性評価

出発原料として、ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) とナトリウムアミドを用いた。これらを秤量し、窒素雰囲気 (酸素濃度 <1.0%) のグローブボックス内で高压用反応分解容器に封入した。この容器を 230~260°C で 3~96 時間加熱した。その後、試料をエタノールで洗浄し、一晚乾燥させた。得られた試料の形態、結晶構造および窒素含有量をそれぞれエネルギー分散型 X 線分析装置付走査電子顕微鏡 (SEM-EDS) および X 線回折装置 (XRD) により調べ、同試料の磁気特性を振動試料型磁力計 (VSM) により評価した。

図 1 に 240°C、9~96 時間の熱処理により得られた試料の SEM-EDS イメージおよび XRD パターンを示す。SEM-EDS 観察の結果によれば、試料は粒径 200~300 nm の  $\epsilon\text{-Fe}_{23}\text{N}$  ナノ粒子からなり、試料表面の窒素量は反応時間が長くなるにつれ 29.5 at% から 11.0 at% に減少した (図 1 左)。また、EDS 測定により酸素が検出されたことから、試料表面が一部酸化されていることが明らかとなった。さらに、XRD 測定の結果より、試料の結晶相は反応時間が長くなるにつれ  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  から  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  に変化した (図 1 右)。これより、試料表面の窒素量の減少は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  から  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  への変化によるものと考えられる。

表 1 に試料の磁気特性を示す。240°C では、熱処理時間が長くなるにつれて、試料の飽和磁化 ( $M_s$ ) は 14.0 emu/g から 78.1 emu/g に増大し、保磁力 ( $H_c$ ) は熱処理時間 24 時間のときに最大 (32.0 Oe) となった。また、12 時間の熱処理時間では、熱処理温度が上昇するにつれて  $M_s$  は 13.0 emu/g から 45.9 emu/g に増大したが、 $H_c$  は熱処理温度 240°C のときに最大 (25.4 Oe) となった。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  および  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  の  $M_s$  はそれぞれ 22.2 emu/g

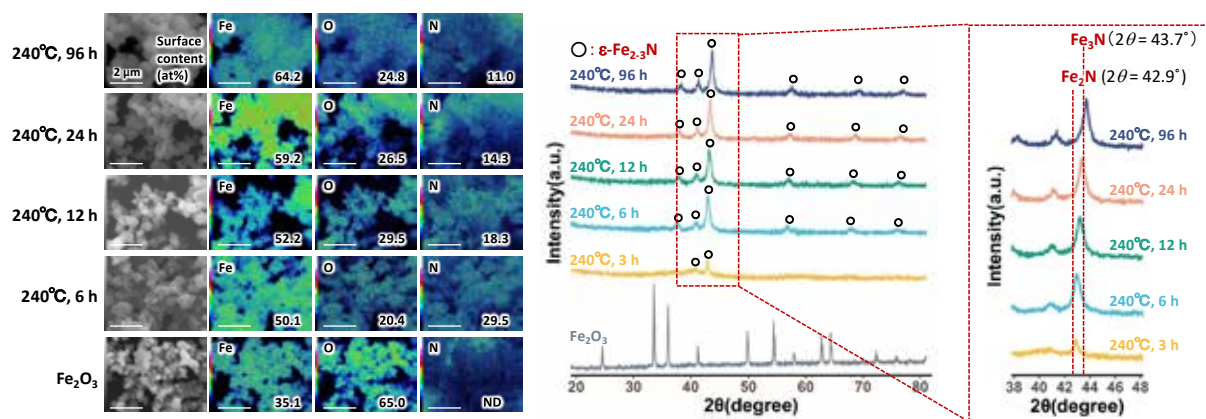


Fig. 1 種々の条件で作製した試料の SEM-EDS イメージ (左) および XRD パターン (右)

および 123 emu/g であることから、試料の  $M_s$  の増大は  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N から  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N への変化によるものと考えられる。また、 $H_c$  が特定の熱処理時間および熱処理温度で最大となったのは、熱処理条件によって、試料を構成する  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N ナノ粒子の結晶子サイズや凝集状態が異なったためと考えられる。

## 2. 2 試料の発熱特性・細胞毒性

種々の条件で作製した試料あるいは市販の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を分散させ、100 kHz、125 Oe の交流磁場下に 10 分間置かれた寒天ファントムの温度上昇を図 2 に示す。試料の発熱特性は、その合成条件によって変化し、250°C、12 時間の熱処理によって得られた  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N が特に優れた発熱特性を示した。

$\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N あるいは市販の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の細胞毒性を抽出液曝露試験によって評価した。本研究では、各試料を細胞用培地に 10,000  $\mu$ g/mL の濃度で 24 時間浸漬させて得た抽出液を 1~10,000 倍に段階希釈し（抽出液濃度 0.01~100%）、それをマウス線維芽細胞 (L929 細胞) に 24 時間曝露し、その生存率を測定した。その結果、 $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> よりも高い細胞毒性を示した (図 3 左)。この原因については現在検討中であるが、 $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> よりも多量の鉄を溶出した (図 3 右) ことから、鉄の溶出が細胞毒性の一因と考えられる。今後、 $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N の細胞毒性を低減させる必要があるが、優れた発熱特性を有する  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N は、がんの磁気温熱療法の温熱種として有用であると期待される。

Table 1 試料の磁気特性

熱処理条件	飽和磁化 ( $M_s$ ) (emu/g)	保磁力 ( $H_c$ ) (Oe)
240°C, 6 h	14.0	10.0
240°C, 12 h	30.9	25.4
240°C, 24 h	51.5	32.0
240°C, 96 h	78.1	170
-----		
230°C, 12 h	13.0	≈ 0.0
250°C, 12 h	29.4	25.0
260°C, 12 h	45.9	8.8

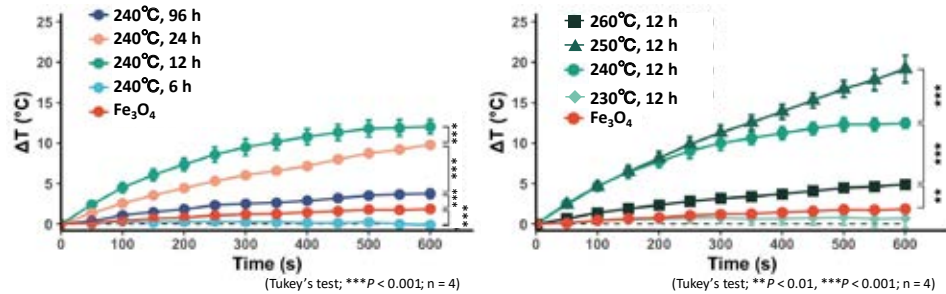


Fig. 2 種々の条件で作製した試料を分散させ、100 kHz、125 Oe の交流磁場下に 10 分間置かれた寒天ファントムの温度上昇

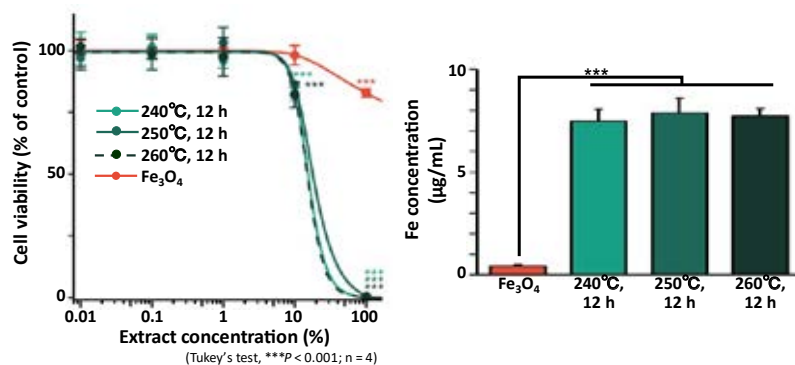


Fig. 3 種々の希釈倍率の抽出液に曝露された L929 細胞の生存率 (左) および試料から抽出液に溶出した鉄の濃度 (右)

## 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) 臼杵壮一郎, 小川智之, 島袋将弥, 横井太史, 川下将一, 磁気温熱治療用  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N ナノ粒子の磁気特性および発熱特性, 日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム, 2023 年 9 月 6 日, 京都.
- (4) 臼杵壮一郎, 小川智之, 島袋将弥, 横井太史, 川下将一, 磁気温熱療法用窒化鉄ナノ粒子の合成と細胞毒性評価, 第 45 回日本バイオマテリアル学会大会, 2023 年 11 月 6 日, 神戸.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 表面微細構造制御によるチタン表面への抗菌性付与

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 ○湯川大洋、島袋将弥、川下将一

Endowing Antibacterial Property to Titanium Surface by Surface Microstructure Control  
by ○Taiyo YUKAWA, Masaya SHIMABUKURO and Masakazu KAWASHITA

## 1. 研究目的

超高齢社会への移行により、股関節や膝関節の手術件数が増加しており、チタン (Ti) 製医療機器を用いた骨組織再建術が急増している。これに伴い、Ti 製医療機器の埋植を主因として、骨の喪失と機能障害を惹起する人工関節周囲炎感染 (PJI) が益々問題視されている。PJI の予防には、宿主細胞に悪影響を及ぼすことなく、細菌の増殖のみを抑制する Ti 表面が効果的な戦略として期待できる。トンボの翅はナノメートルの突起が林立した構造を持つことにより、細菌の細胞壁を変形・破壊し、細菌を物理的に死滅させることが報告されている [1]。すなわち、Ti 表面にナノメートルの突起を林立することができれば、その構造機能によって細菌増殖を抑制することが期待される。そこで、本研究では、Ti 表面へのナノメートルオーダーの支柱構造を有するチタン酸化物 ( $n\text{TiO}_2$ ) の形成と、 $n\text{TiO}_2$  の構造機能の実証を試みた。

## 2. 研究成果

## 2. 1 表面構造分析

化学処理によって Ti 基板表面に  $n\text{TiO}_2$  層の形成を試みた。化学処理に用いる溶液の組成、温度、処理時間の影響を検討した結果、ある特定の条件下において、Ti 基板表面に  $n\text{TiO}_2$  層が形成されることが明らかとなった (Figure 1A,B)。 $n\text{TiO}_2$  は支柱厚さ 100~200 nm の微細な支柱構造を有し、Ti 表面全体に支柱が林立していた。さらに  $n\text{TiO}_2$  の XRD パターンより、その結晶相は主としてルチル型  $\text{TiO}_2$  であることが明らかとなった。これらの結果から、化学処理によって、Ti 基板表面に微細な支柱構造を有するルチル型  $\text{TiO}_2$  層が形成されたことが明らかとなった。

## 2. 2 構造機能評価

化学処理によって Ti 基板表面に形成された  $n\text{TiO}_2$  層の構造機能を実証するために、Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) および骨芽細胞様細胞 (MC3T3-E1) を用いた *in vitro* 試験を行った。Ti と  $n\text{TiO}_2$  表面において MRSA を 24 時間培養すると、Ti 表面では MRSA の細胞分裂が確認されたが (Figure 1C)、 $n\text{TiO}_2$  表面では MRSA の細胞構造に変形が認められた (Figure 1D)。各試料表面における 24 時間培養後の MRSA

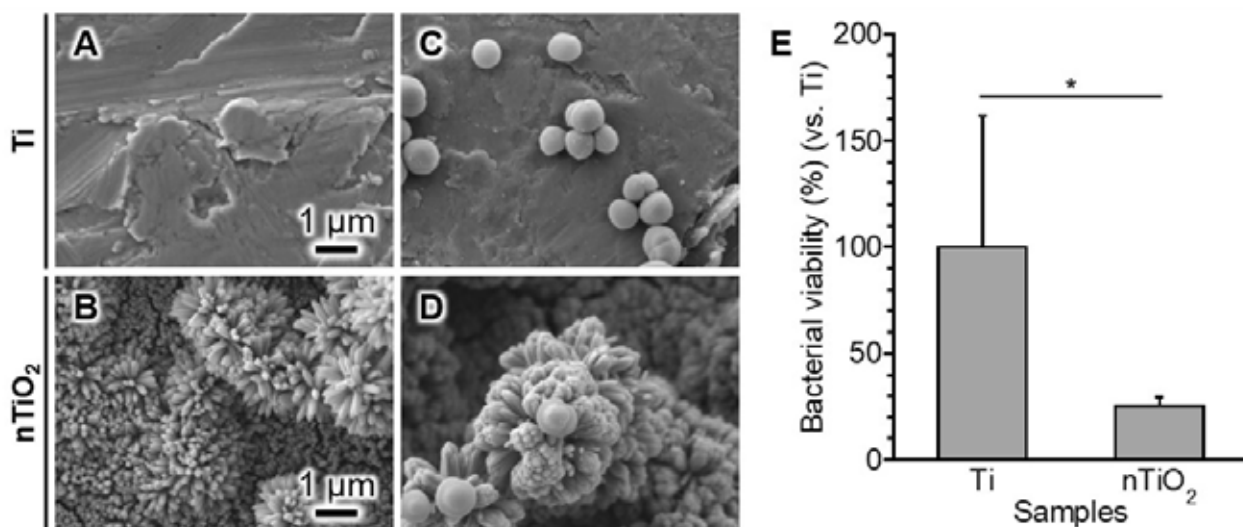


Figure 1. Ti (A) と  $n\text{TiO}_2$  (B) の表面 SEM 像. Ti (C) および  $n\text{TiO}_2$  (D) 上で 24 時間培養した MRSA の SEM 像と細菌生存率 (E) .

の生菌数を測定した結果、nTiO<sub>2</sub> 群における MRSA の生存率が未処理の Ti 群よりも有意に減少していた (Figure 1E)。以上の結果より、nTiO<sub>2</sub> はその表面微細構造によって MRSA の細胞構造を変形・破壊したことで、Ti 群よりも MRSA の増殖を著しく抑制したと考えられる。各試料表面において MC3T3-E1 細胞を 24 時間培養した結果を Figure 2 にまとめた。各試料表面における細胞の形態に差異が認められ、nTiO<sub>2</sub> 表面では細胞の伸展が抑制されていた (Figure 2A,B)。一方、各試料表面の細胞生存率においては、いずれも同程度であったことから (Figure 2C)、表面の微細構造は物理的な毒性効果を示さないことが明らかとなった。以上の結果より、nTiO<sub>2</sub> は細菌に対してのみ増殖抑制効果を示すことが明らかとなった。

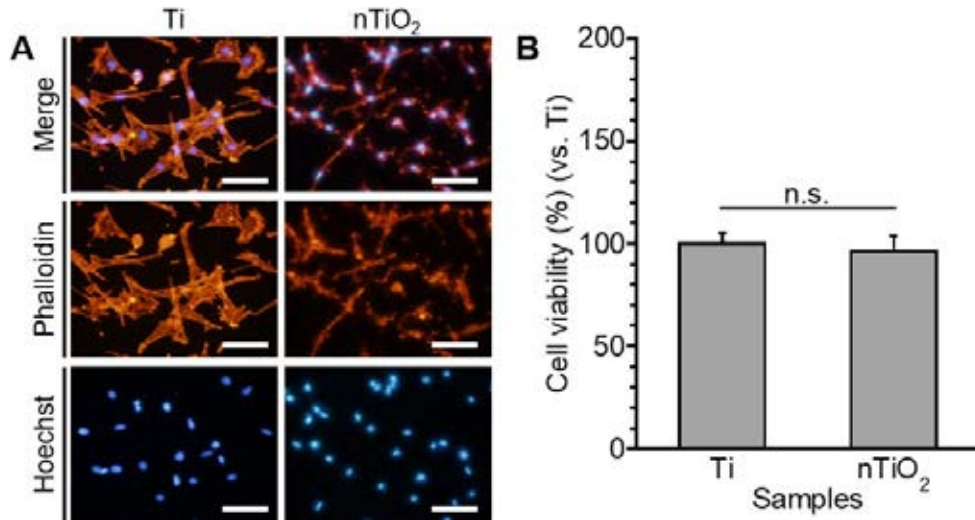


Figure 2. Ti および nTiO<sub>2</sub> 上で 24 時間培養した MC3T3-E1 細胞の蛍光染色像 (A) と細胞生存率 (B)。(図 A 中のスケールバーは 100  $\mu$ m を示す.)

これまでに、PJI の予防を志向した生体材料開発では、至適量の無機系抗菌剤を担持することで抗菌性付与が行われてきた [2-4]。しかし、それらの抗菌効果は抗菌剤の徐放期間に依存するため、時間依存的に効果が減弱・消失することが課題であった。nTiO<sub>2</sub> は構造機能によって増殖抑制効果を発現するため、半永久的に効果を持続する可能性がある。今後、nTiO<sub>2</sub> の増殖抑制効果の持続期間の実証や、nTiO<sub>2</sub> と Ti 基板との密着強度、nTiO<sub>2</sub> 上における骨芽細胞の増殖、酵素活性、組織形成を明らかにすることで、PJI 予防への応用可能性を探索する。

### 3. 参考文献

- (1) E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, G. Gervinskias, S. Juodkazis, V. K. Truong, A. H. F. Wu, R. N. Lamb, V. A. Baulin, G. S. Watson, J. A. Watson, D. E. Mainwaring, and R. J. Crawford, Bactericidal activity of black silicon. *Nat. Commun.* **4**, 2838 (2013).
- (2) M. Shimabukuro, Y. Tsutsumi, R. Yamada, M. Ashida, P. Chen, H. Doi, K. Nozaki, A. Nagai, and T. Hanawa, Investigation of realizing both antibacterial property and osteogenic cell compatibility on titanium surface by simple electrochemical treatment. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **5**, 5623–5630 (2019).
- (3) S. Aoki, M. Shimabukuro, R. Kishida, K. Kyuno, K. Noda, T. Yokoi, M. Kawashita, Electrochemical deposition of copper on bioactive porous titanium dioxide layer: antibacterial and pro-osteogenic activities. *ACS Appl. Bio Mater.* **6**, 5759-5767 (2023).
- (4) M. Shimabukuro, M. Kobayashi, and M. Kawashita, Metallic substrate influences on the osteogenic cell compatibility and antibacterial activity of silver-incorporated porous oxide layers formed by micro-arc oxidation. *ACS Appl. Eng. Mater.* **1**, 2288-2294 (2023).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## 硬-軟組織境界組織への応用を目指した石灰化 dECM の開発

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所  
 岡山大学大学院 医歯薬学総合研究科  
 東京女子医科大学 先端生命医科学研究所  
 東北大学大学院 歯学研究科  
 芝浦工業大学 システム理工学部

○鈴木美加、橋本良秀、木村剛、岸田晶夫  
 岡田正弘、松本卓也  
 高橋宏信、清水達也  
 山田将博、江草宏  
 中村奈緒子

Development of mineralized dECM for hard-soft interregional tissue application  
 by ○Mika SUZUKI, Yoshihide HASHIMOTO, Tsuyoshi KIMURA, Akio KISHIDA, Masahiro OKADA, Takuya MATSUMOTO, Hironobu TAKAHASHI, Tatsuya SHIMIZU, Masahiro YAMADA, Hiroshi EGUSA and Naoko NAKAMURA

### 1. 研究目的

生体には、骨-腱、骨-靭帯、骨-軟骨などの硬組織と軟組織との境界組織がある。これらの境界組織は、構造や成分、力学特性が段階的に変化（グラデーション）する複雑な構造を有し、硬-軟組織がシームレスに結合している。このような複雑な構造を有する境界組織を模倣するために、これまでに石灰化比率が異なるコラーゲンシートを積層した細胞足場開発や歯周靭帯細胞および骨芽細胞様細胞からなる異種細胞シート開発など生体類似の機能発現を目指した研究が広く行われている。当研究室では、生体組織から細胞を除去した細胞外マトリックスである脱細胞化組織（dECM）の応用の一つとして、ブタ心膜からなる dECM 膜を円柱状に立体成型した靭帯代替組織の開発や、この靭帯様組織の骨埋入部に骨組織親和性を付与するための部分石灰化法の開発を検討している。

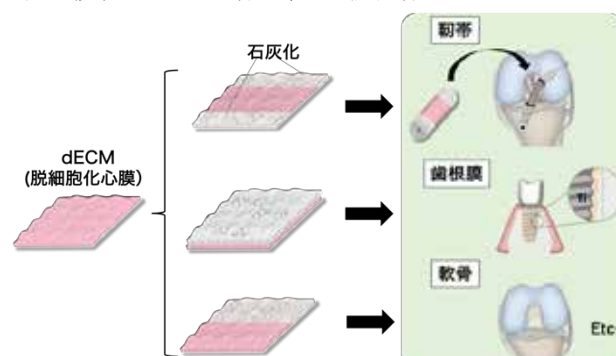


Fig.1 硬-軟組織境界領域への応用を目指した石灰化 dECM の開発戦略

### 2. 研究成果

#### 2. 1 石灰化 dECM の調製

ブタ心膜を購入し、漿膜性心膜を用いた。高静水圧（HHP）および界面活性剤法により脱細胞化心膜を調製した。HE 染色および残存 DNA 定量により脱細胞化を評価した。脱細胞化心膜の石灰化は、リン酸カルシウム形成法の一つである交互浸漬法を用いた。交互浸漬法は、材料をカルシウム溶液（200mM CaCl<sub>2</sub> in Tris-HCl(pH7.4)）およびリン酸溶液（120mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）に純水洗浄を挟みながら交互に浸漬する方法である。脱細胞化心膜の全体を浸漬あるいは部分的に浸漬し、浸漬時間を各溶液 10 秒として交互浸漬の回数（5-30 回）での石灰化を検討した。石灰化心膜を SEM 観察、ATR-FI-IR 測定にて評価した。

心膜の脱細胞化の前後で心膜の形状や厚みに変化は示されなかった。脱細胞化心膜の HE 染色では、ヘマトキシリン陽性の細胞が観察されなかった（Fig.2A）。また、脱細胞化心膜の残存 DNA 定量では、HHP 法脱細胞化心膜と界面活性剤法脱細胞化心膜の組織重量あたりの DNA 量が未処理心膜に比べ有意に減少した。以上より脱細胞化心膜が得られた。

得られた脱細胞化心膜を交互浸漬により石灰化を行った。石灰化した脱細胞化心膜は、サイクル数の増加に伴い硬くなり、20、30 サイクルでは形状を維持しながら把持でき、繊維間でも石灰化されたためと考えられた。SEM 観察では、小さな顆粒が脱細胞化心膜の繊維に不規則に多数集積していた

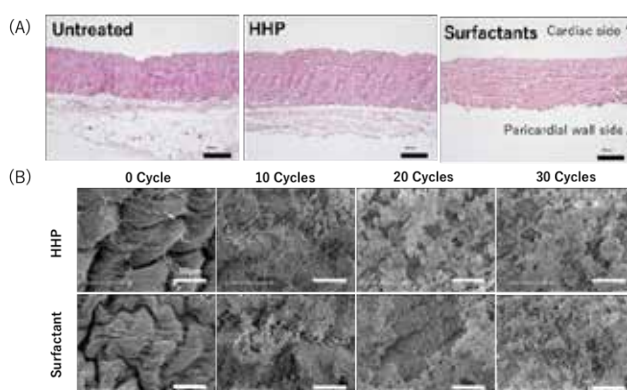


Fig.2 A) 脱細胞化心膜の HE 染色、B) 石灰化心膜の SEM 観察

(Fig.2B)。浸漬回数の増加に伴い脱細胞化心膜は顆粒に覆われ、20、30 サイクルでは心膜表面の繊維形状は観察できず、微小顆粒が集合してできた大サイズの顆粒で埋めつくされた。ATR-FT-IR 測定では、サイクル数の増加に伴いアミド結合由来のピークが減少し、リン酸由来のピークが増加し、リン酸カルシウムが脱細胞化心膜表面に析出したと考えられた。以上より、石灰化脱細胞化心膜が得られた。

## 2. 2 石灰化 dECM の in vivo 骨親和性

石灰化脱細胞化心膜、石灰化脱細胞化心膜 (10,30 サイクル) を 8 週齢のラット頭頂骨骨膜下へ埋植した。4 週間後にサンプルを採取し、HE 染色、TRAP 染色、マッソントリクローム (MT) 染色により組織学的評価を行った。埋植後 HE 染色、TRAP 染色、MT 染色の結果を Fig. 3 に示す。HE 染色においては、未石灰化、10、30 サイクルのいずれの心膜においても炎症反応は惹起されなかった。未石灰化では心膜内部に細胞が浸潤し、心膜が骨膜と同化した。10 サイクルでは内部にわずかに細胞が浸潤し、一部骨化している様子が観察された。30 サイクルでは内部への細胞の浸潤はほとんど示されず、頭頂骨の骨表面において骨芽細胞様の細胞が並び、心膜の骨側の半分程度が骨化し、新生骨の形成が示された。コラーゲン線維が青色、骨が赤色に染色される MT 染色でも、未石灰化では心膜内部は青く染色され、10,30 サイクルでは心膜内部が部分的に赤色に染色されたことから、石灰化心膜内部では新生骨が形成されていることが考えられた。また、心膜の石灰化サイクル数が増加するにつれて新生骨の形成が観察されたことから、心膜の石灰化量に応じて新生骨量も変化することが推察された。次に、破骨細胞を示す TRAP 染色においては、未石灰化では TRAP 陽性細胞は観察されず、10,30 サイクルではサンプル周縁部において TRAP 陽性細胞が観察された。このことから石灰化心膜内部では新生骨の形成反応と破骨細胞による分解反応の骨リモデリング反応が起こっていると推察され、石灰化脱細胞化膜が骨として生体に受容されたことが示唆された。以上より、未石灰化脱細胞化心膜は新生骨の形成および分解のどちらも生じず骨膜として受容され、石灰化脱細胞化心膜は骨として受容され、また、交互浸漬法では部分的・傾斜的に石灰化が可能であることから、傾斜型石灰化 dECM の硬-軟組織への応用が期待できる。

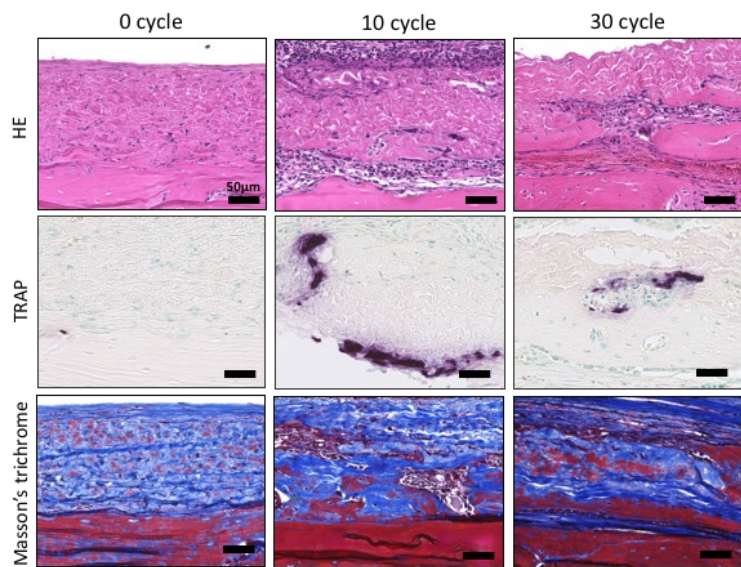


Fig.3 石灰化脱細胞化心膜の骨膜下移植 (4 週間)

## 3. 参考文献

- (1) M. Suzuki, T. Kimura, Y. Nakano, M. Kobayashi, M. Okada, T. Matsumoto, N. Nakamura, Y. Hashimoto and A. Kishida, Preparation of mineralized pericardium by alternative soaking for soft-hard interregional tissue application. *J Biomed. Mater. Res. A*, **111**, 198-208 (2023).
- (2) M. Suzuki, T. Kimura, Y. Yoshida, M. Kobayashi, Y. Hashimoto, H. Takahashi, T. Shimizu, S. Anzai, N. Nakamura, A. Kishida, In vitro tissue reconstruction using decellularized pericardium cultured with cells for ligament regeneration, *Polymers*, **14** (12), 2351 (2022).
- (3) M. Kobayashi, N. Ishida, Y. Hashimoto, J. Negishi, H. Saga, Y. Sasaki, K. Akiyoshi, T. Kimura, A. Kishida, Extraction and biological evaluation of matrix-bound nanovesicles (MBVs) from high-hydrostatic pressure-decellularized tissues, *International Journal of Molecular Sciences*, **23** (16), 8868 (2022).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## Lithium-modified TiO<sub>2</sub> surface by anodization for enhanced protein adsorption and cell adhesion

東京医科歯科大学 ○呉 華澤、上野 剛史、野崎 浩佑、徐 汇川、若林 則幸  
東北大学 陳 鵬

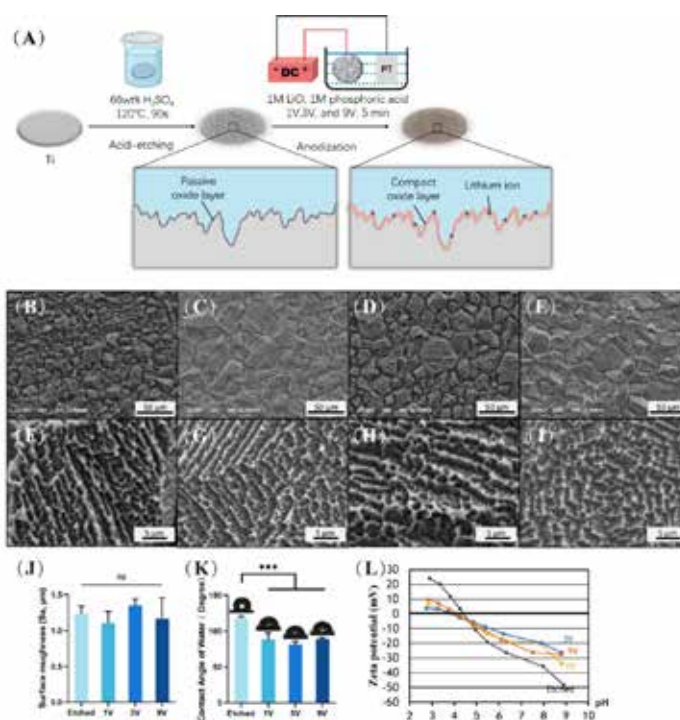
by ○Huaze WU, Takeshi UENO, Kosuke NOZAKI, Huichuan XU, Yuki NAKANO,  
Peng Chen, Noriyuki WAKABAYASHI

### 1. Research Object

The incorporation of various bioactive ions (Ag, Zn, Sr, and Mg) on a titanium surface has been investigated as a method to achieve enhanced bioactivity, antibacterial properties, and osseointegration. Lithium is a promising bioactive ion initially employed as a systemic psychiatric drug and later discovered to have an added benefit of increasing the bone mineral density in patients undergoing the osseointegration treatment. In a previous study, lithium incorporation was achieved by a wetting treatment in lithium hydroxide solutions of different concentrations for 2 h to obtain enhanced protein adsorption and osteogenic capacity. However, the lithium ions are confined to the surface and easy to diffuse to the surrounding environment due to contact with liquid, thus leading to surface modification failure. In this study, we introduced anodization as an effective method to integrate lithium ion on titanium surface. Anodization with phosphoric-acid as electrolyte has been unequivocally proved to integrate lithium ions uniformly on the compact titanium oxide layer. Here, surface characterization and biological activity of lithium-anodized surfaces were evaluated and optimized by adjusting voltage.

### 2. Experimental Results

Figure 1 showed the results of SEM and CLSM. SEM showed typical acid-etching topography comprising micron-scale pits, sharp peaks, and valleys. After long-term storage at room temperature, the specimens from the anodized groups exhibited better wettability than those from the etched group. The results of XPS showed anodization in an LiCl solution at 1, 3, and 9 V was sufficient to generate an oxide layer without changing the topography and, more importantly, to incorporate lithium ions. Compared with the etched titanium surface, the zeta potentials of the lithium-incorporated titanium surfaces shifted significantly in the positive direction. As expected, the anodized titanium surfaces with increasing zeta potential demonstrated enhanced adsorption capabilities for negatively charged proteins, albumin, fibronectin, and laminin. Lithium incorporated titanium surfaces showed enhanced biocompatibility and cells on those demonstrated enhanced osteogenic differentiation. The cells on lithium-incorporated titanium surfaces demonstrated enhanced attachment, adhesion. After 3 h of incubation, the number of cells attached on the 3 V titanium surface was significantly higher than that on the etched

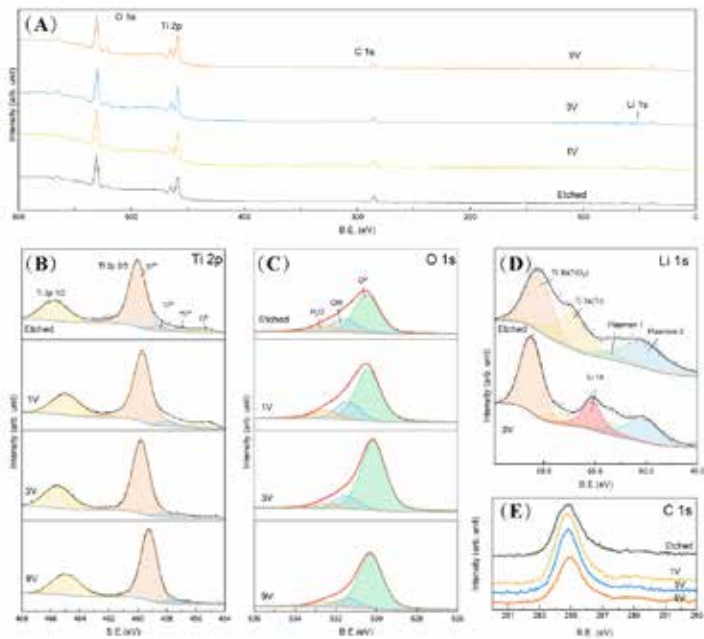


**Figure 1.** (A) Schematic of the process of lithium incorporation on titanium surfaces. (B, F) Surface topography of titanium surfaces with or without lithium incorporation by anodization in the etched group, (C, G) 1 V group, (D, H) 3 V group, and (E, I) 9 V group. (J) Surface roughness of titanium surfaces acquired by CLSM ( $n = 3$ ). (K) Wettability after three months of titanium surfaces ( $n = 3$ ). (L) Zeta potentials of etched and lithium-incorporated titanium surfaces from pH 2 to 10.

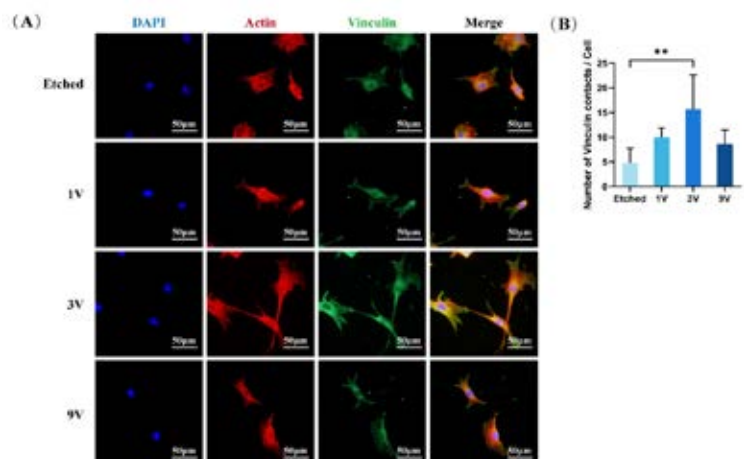
surface. Furthermore, while most of the cells in the etched group exhibited a spherical shape or just started to spread in different directions by the formation of protrusions, a higher proportion of extended cells on the 3 V surfaces exhibited a larger cell area, indicating enhanced cell spreading. Notably, the cell morphology was significantly affected by the change of zeta-potential. After 24 h, the adherent cells on the etched titanium surfaces were polygonal in shape with multi-directional protrusions, consistent with previous reports. Notably, the cells in the 1 V, 3 V, and 9 V groups were more elongated, with more frequent observations of abnormal long unidirectional protrusions on one side and well-developed lamellipodia on the counter side, resembling a migrating cell with an elongated tail. Meanwhile significant staining of actin bundles was observed more frequently, especially in 3V group, indicating higher cellular mechanical force. This observed cellular behavior suggested that the cells may under mechanical stress or encounter challenges when attempting to detach focal adhesions from the titanium surface at its rearward boundary.

### 3. References

- (1) Li, X.; Wang, M.; Zhang, W.; Bai, Y.; Liu, Y.; Meng, J.; Zhang, L. A Magnesium-Incorporated Nanoporous Titanium Coating for Rapid Osseointegration. *Int. J. Nanomedicine* 2020, 15, 6593–6603. <https://doi.org/10.2147/IJN.S255486>.
- (2) Akhavan, O.; Ghaderi, E. Enhancement of Antibacterial Properties of Ag Nanorods by Electric Field. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009, 10 (1), 015003. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/015003>.
- (3) Jin, G.; Qin, H.; Cao, H.; Qiao, Y.; Zhao, Y.; Peng, X.; Zhang, X.; Liu, X.; Chu, P. K. Zn/Ag Micro-Galvanic Couples Formed on Titanium and Osseointegration Effects in the Presence of *S. Aureus*. *Biomaterials* 2015, 65, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.06.040>.
- (4) Abdal-hay, A.; Gulati, K.; Fernandez-Medina, T.; Qian, M.; Ivanovski, S. In Situ Hydrothermal Transformation of Titanium Surface into Lithium-Doped Continuous Nanowire Network towards Augmented Bioactivity. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 505, 144604. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144604>.
- (5) Titania nanotubes for orchestrating osteogenesis at the bone–implant interface | *Nanomedicine*. <https://www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nnm-2016-0169> (accessed 2023-07-13).



**Figure 2.** (A) Wide-scan XPS profiles. Narrow-scan XPS profiles after peak fitting: (B) Ti 2p, (C) O 1s, (D) Li 1s, and (E) C 1s regions of the titanium surfaces with or without lithium incorporation.



**Figure 3.** Cell adhesion analysis: (A) Immunofluorescence images with nucleus (blue), actin (red), and vinculin (green) staining showing MC3T3-E1 cell adhesion on titanium surfaces after 24 h. (B) Number of vinculin adhesion plaques per cell at 24 h ( $n = 5$ ) (\*\* $p < 0.01$ ).

分野：バイオ・医療機器材料分野

## Influence of three kinds of ionic antibacterial agents on the antibacterial effect of titania

東京医科歯科大学  
東北大学○Jiang Mengtian, 野崎 浩佑, 上野 剛史, 若林 則幸  
大原 智, 目代 貴之by ○Jiang Mengtian, Kosuke Nozaki, Takeshi Ueno, Satoshi Ohara, Takayuki Mokudai,  
Noriyuki Wakabayashi

### 1. Research Object

Titania ( $\text{TiO}_2$ ) has antibacterial effects due to its photocatalytic activity and has been applied in the medical and dental fields. We have shown that highly-ordered  $\text{TiO}_2$  nanosheets (NS) exposing the {001} planes have superior photocatalytic activity compared to conventional  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (NP). Here, we aim to characterize silver, copper, and cerium-doped  $\text{TiO}_2$  NS ( $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  NS,  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  NS, and  $\text{Ce}/\text{TiO}_2$  NS) and explore the antibacterial effects of these metal-doped  $\text{TiO}_2$  NS.

### 2. Experimental Results

$\text{TiO}_2$  NS were prepared as previously described [1] After removing the fluorine on the surface of  $\text{TiO}_2$  NS by sodium hydroxide,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  NS,  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  NS, and  $\text{Ce}/\text{TiO}_2$  NS were synthesized using silver nitrate, copper sulfate pentahydrate, and cerium nitrate hexahydrate by photodeposition. Ag, Cu, and Ce were doped on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (NP) by photodeposition as control groups. An X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmittance electron microscope (TEM), and energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) were used to show the crystal structure, morphology, and chemical composition of metal-doped  $\text{TiO}_2$  NS and  $\text{TiO}_2$  NP. After culturing *Streptococcus mutans* and preparing a suspension of metal-doped  $\text{TiO}_2$  NS and metal-doped  $\text{TiO}_2$  NP, the antibacterial test was performed with UV and without UV irradiation.

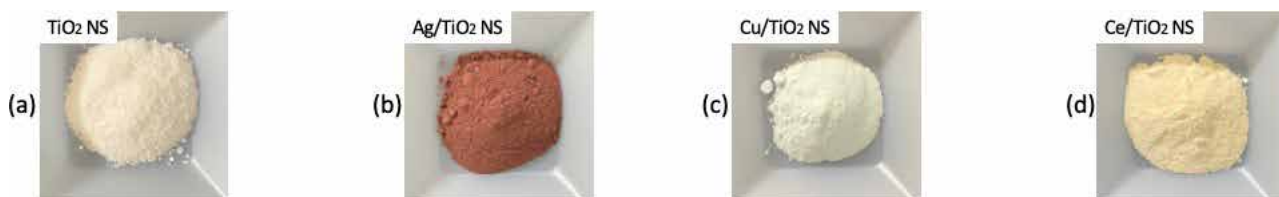


Fig. 1 Images of  $\text{TiO}_2$  NS(a),  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  NS(b),  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  NS(c) and  $\text{Ce}/\text{TiO}_2$  NS(d)

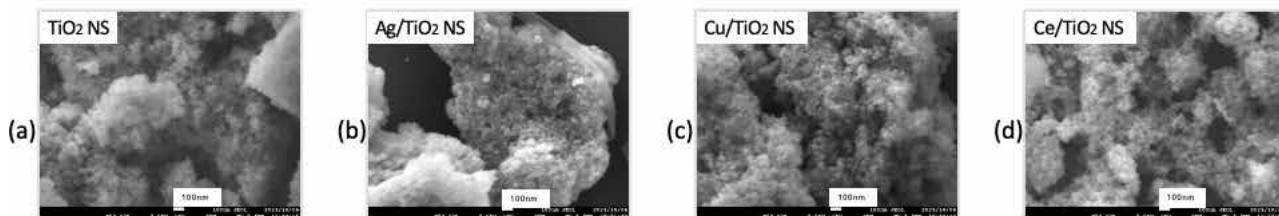


Fig. 2 SEM images of  $\text{TiO}_2$  NS(a),  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  NS(b),  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  NS(c) and  $\text{Ce}/\text{TiO}_2$  NS(d)

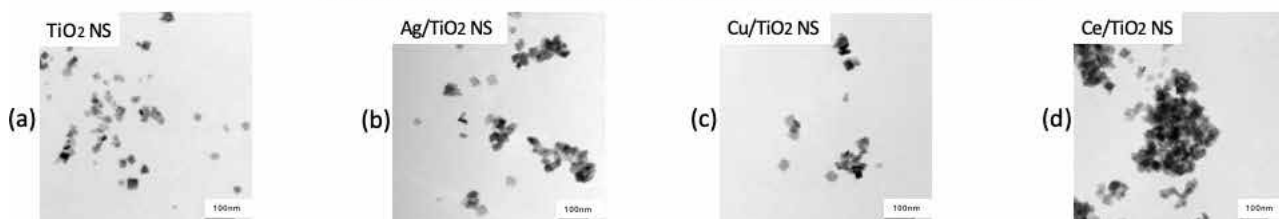


Fig. 3 TEM images of  $\text{TiO}_2$  NS(a),  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  NS(b),  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  NS(c) and  $\text{Ce}/\text{TiO}_2$  NS(d)

Metal doping of TiO<sub>2</sub> NS changed its white color to brown (Ag/TiO<sub>2</sub> NS), violet (Cu/TiO<sub>2</sub> NS), and blue (Ce/TiO<sub>2</sub> NS) (Fig. 1). Scanning electron microscope (SEM) and transmittance electron microscope (TEM) of TiO<sub>2</sub> NS showed a decahedron form. (Fig. 2 and 3)

X-ray diffractometer (XRD) showed the spectra peaks of TiO<sub>2</sub> NS and all metal-doped TiO<sub>2</sub> NS similar to TiO<sub>2</sub> anatase form (Fig. 4). Energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) presented meaningful differences in the mass% and sigma of the 3 metal-doped TiO<sub>2</sub> NS. EDS data presents a meaningful difference between the mass% and sigma of 3 kinds of metal-doped TiO<sub>2</sub> NS (Table 1). The antibacterial test showed that Cu/TiO<sub>2</sub> NS has higher antibacterial efficiency than TiO<sub>2</sub> NS, and metal-doped TiO<sub>2</sub> NP has higher antibacterial efficiency than TiO<sub>2</sub> NP with UV and without UV irradiation against *Streptococcus mutans*. Metal-doped TiO<sub>2</sub> NP has higher antibacterial efficiency than TiO<sub>2</sub> NP with UV and without UV irradiation.

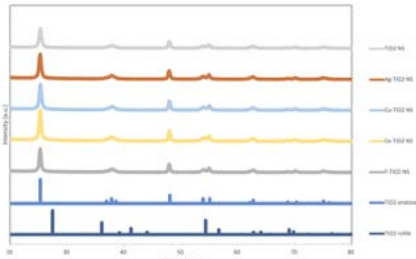


Fig. 4 XRD spectra of TiO<sub>2</sub> NS, Ag/TiO<sub>2</sub> NS, Cu/TiO<sub>2</sub> NS and Ce/TiO<sub>2</sub> NS, TiO<sub>2</sub> anatase and TiO<sub>2</sub> rutile

Table 1 EDS data of TiO<sub>2</sub> NS, Ag/TiO<sub>2</sub> NS, Cu/TiO<sub>2</sub> NS and Ce/TiO<sub>2</sub> NS

	TiO <sub>2</sub> NS	Ag/TiO <sub>2</sub> NS	Cu/TiO <sub>2</sub> NS	Ce/TiO <sub>2</sub> NS	F/TiO <sub>2</sub> NS
O Mass% , Sigma	36.47 , 0.37	43.61 , 0.37	47.56 , 0.35	47.45 , 0.37	58.74 , 0.36
Ti Mass% , Sigma	60.12 , 0.30	55.03 , 0.28	51.69 , 0.25	50.64 , 0.26	35.16 , 0.23
F Mass% , Sigma	3.41 , 0.11	/	/	/	6.10 , 0.14
Ag Mass% , Sigma	/	1.35 , 0.05	/	/	/
Cu Mass% , Sigma	/	/	0.75 , 0.07	/	/
Ce Mass% , Sigma	/	/	/	1.90 , 0.09	/

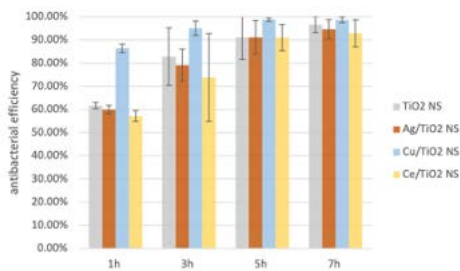


Fig. 5 Antibacterial efficiency of TiO<sub>2</sub> NS and metal/TiO<sub>2</sub> NS under UV irradiation

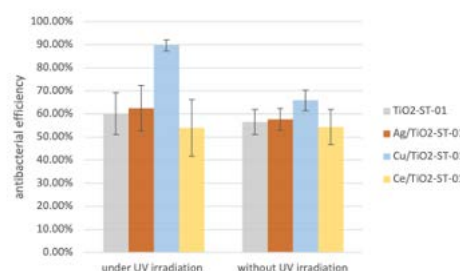


Fig. 6 Antibacterial efficiency of TiO<sub>2</sub>-ST-01 and metal/TiO<sub>2</sub>-ST-01 after 1 hour

In conclusions, Ag, Cu, and Ce could be successfully doped on TiO<sub>2</sub> nanosheets by photodeposition. Ag, Cu, and Ce doping by photodeposition could affect the antibacterial efficiency of TiO<sub>2</sub> nanosheets and TiO<sub>2</sub> nanoparticles against *Streptococcus mutans*.

### 3. References

- (1) Hayashi K, Nozaki K, Tan Z, Fujita K, Nemoto R, Yamashita K, et al. Enhanced Antibacterial Property of Facet-Engineered TiO<sub>2</sub> Nanosheet in Presence and Absence of Ultraviolet Irradiation. *Materials (Basel)* 2019;13(1).
- (2) Kowaka, Y.; Nozaki, K.; Mihara, T.; Yamashita, K.; Miura, H.; Tan, Z.; Ohara, S. Development of TiO<sub>2</sub> Nanosheets with High Dye Degradation Performance by Regulating Crystal Growth. *Materials* 2023, 16, 1229.
- (3) Mihara, T.; Nozaki, K.; Kowaka, Y.; Jiang, M.; Yamashita, K.; Miura, H.; Ohara, S. Enhanced Photocatalysis of Electrically Polarized Titania Nanosheets. *Nanomaterials* 2024, 14, 171.



分野：バイオ・医療機器材料分野

## 3D プリンタを用いた形状記憶ポリマー向け ウォーターバス付き三点曲げ試験試験治具の作製と評価

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、野口隼輔、松下翔吾、宇尾基弘

Fabrication and Evaluation of a 3D Printed Three-Point Bending Jig  
with a Water Bath for Shape Memory Polymer

by ○Takahiro Wada, Shunsuke Noguchi, Shogo Matsushita, and Motohiro Uo

### 1. 研究目的

近年、3D プリンター (3DP) は、研究や応用において目覚ましい進歩を遂げ、幅広い分野で使用されている。特に歯科分野では、歯列模型、サージカルガイドなどに実用化されており、マウスピースなどのオーラルアプライアンスも直接造形できるようになりつつある<sup>1,2</sup>。3DP でプリントできる材料の一つに形状記憶ポリマー (SMP) がある。SMP はその形状記憶能力を活かしたスポーツ用マウスガードや歯列矯正用アライナーへの応用が期待されている<sup>2</sup>。

本研究では、光造形方式 (SLA) 3D プリンタを用いて、ウォーターバス付き 3 点曲げ試験用治具 (3DP 治具) を作製し、その評価を行った。そして、熱溶解積層方式 (FDM) 3D プリンタで SMP を造形し、温度を制御した 3 点曲げ試験と形状記憶試験を行い、歯科分野での応用を検討した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 ウォーターバス付き 3 点曲げ治具の開発

3DP 治具 (Fig.1) のデータは、3D CAD ソフト (Fusion360, Autodesk 社製) を用いて作製した。プラスチックの曲げ特性に関する規格 (JIS K7171) を参考に支点間距離 64.0 mm, 圧子及び支持台の半径 5 mm とし、SLA 3D プリンタ (Form 3, Formlabs) で造形した。造形に使用した樹脂は強度と耐水性の観点からフィラー強化樹脂 (Rigid 4000, Formlabs) を用いた。造形物をメーカー推奨条件で洗浄、二次硬化し、設計通り 3DP 治具ができていることを確認した (Fig.2)。治具の評価は、万能試験機 (EZ-LX, 島津製作所) を用いテフロン板 (10 × 80 × 4 mm) を試験片として作製した治具で大気中及び水中での試験を行った (Fig.3)。また、比較対象として金属製の純正の治具での試験も行った (n=6)。

3 点曲げ試験では、曲げ強さは純正の治具で  $14.05 \pm 0.27$  MPa、空気中で  $14.38 \pm 0.16$  MPa、水中で  $14.38 \pm 0.30$  MPa であり、従来の治具と同等の結果が得られた。従って、作製した 3 点曲げ試験治具は実験に利用できると考えられた。



Fig.1 ウォーターバス付き  
3 点曲げ試験用治具  
の 3D モデル

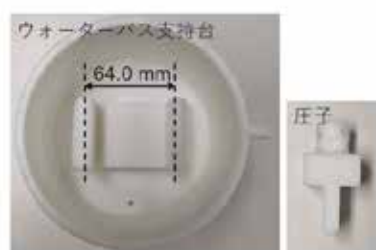


Fig.2 造形したウォーターバス付  
き 3 点曲げ試験用治具

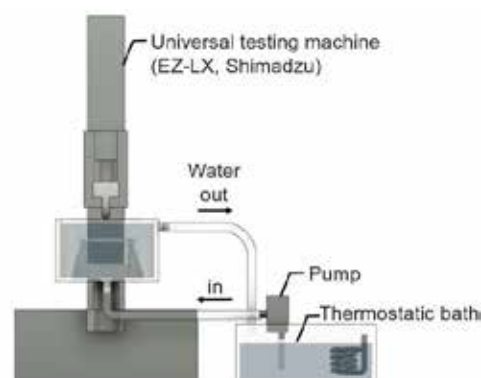


Fig.3 ウォーターバス付き 3 点曲げ  
試験用治具を使用した 3 点  
曲げ試験セットアップ

#### 2. 2 3DP 用 SMP の 3 点曲げ試験

FDM 3DP (Ender-3 S1 Pro, Creality) を使用して、SMP (SMP55, キョーラク) の試験片を Fig.4 の造形方向で作製した。試験片のサイズは  $10 \times 80 \times 4$  mm とした。3DP 治具で待機中及び水中 (室温 (RT ; 28°C) および口腔内温度 (38°C)) で 3 点曲げ試験を行った。また、純正の治具でも試験を行った (n=6)。

試験結果を Fig.5 に示す。純正の治具と大気中 28°C では有意差はなかった ( $p < 0.05$ )。一方、大気中 28°C と水中 28°C では水中のほうが有意に高い曲げ強さを示した。一方、液中の 28°C と 38°C では、38°C が有意差に低かった。本実験で使用した SMP はガラス転移点 55°C であるが、38°C でも軟化しはじめることがわかった。また、他の造形方向も試したが、有意に強度が下がる方向もあった。

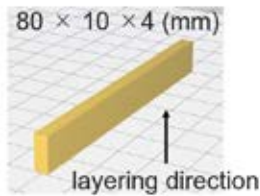


Fig.4 3点曲げ試験用試験片とその造形方向

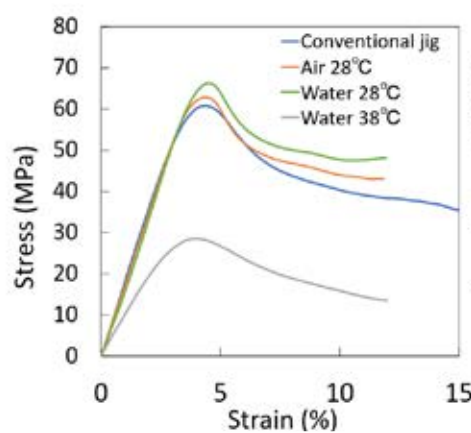


Fig.5 3点曲げ試験 応力歪み線図

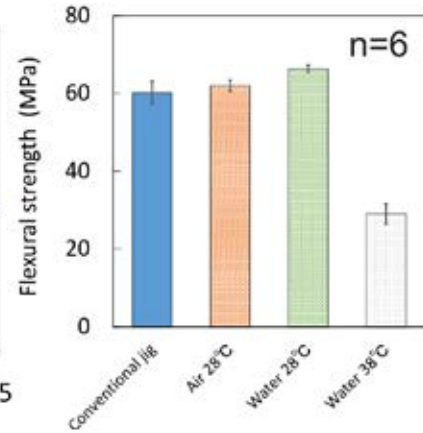


Fig.6 3点曲げ試験 曲げ強さ

### 2. 3 3DP 用 SMP の形状記憶試験

形状記憶試験は既報の論文 (4) を参考に行った。FDM 3D プリンタ (Ender-3 S1 Pro, Creality) を使用して、SMP (SMP55, キョーラク) の試験片を Fig.4 と同じ造形方向で作製した。試験片のサイズは、 $10 \times 50 \times 1$  mm とした。試験片を 55°C に加熱し、180° 曲げ、室温にまで戻した (Fig.7)。温浴槽 (38°C と 55°C) に入れ、カメラを用いて記録し、角度を測定した ( $n = 6$ )。

形状記憶試験の結果を Fig.8 に示す。38°C と 55°C では明らかに形状が戻る速度が異なり、55°C に関しては 4 秒でほぼ元の形状に戻った。一方、38°C では、1 時間経って 80 ± 6.2% に戻った。また、他の造形方向の試験片でも試験をしたところ、元の形状に戻らず、丸まってしまうものもあった。



Fig.7 形状記憶試験時の試験片の時間変化 (38°C)

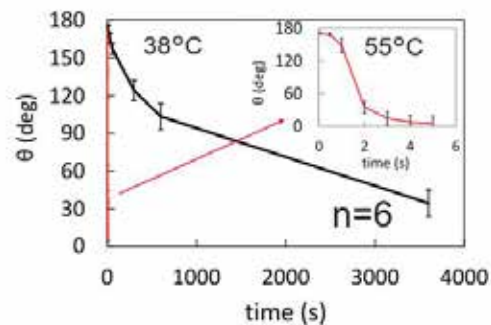


Fig.8 形状記憶試験時の試験片の 38°C と 55°C 時の形状復元の時間変化

以上より、口腔内で使用するには、口腔内温度や温度変化による物性変化、形状記憶能性、造形方向を考慮する必要があることがわかった。

度変化

### 3. 参考文献

- (1) Chenyuan LI. *et al.*, Optimizing additively manufactured mouthguards: assessing multi-layer materials for improved shock absorption and durability compared to conventional samples. *Int J Bioprinting*, accepted.
- (2) Hada, T. *et al.*, Fabrication of sports mouthguards using a semi-digital workflow with 4D-printing technology. *J Prosthodont Res*, 2024;68:181-5.
- (3) Lee SY *et al.*, Thermo-mechanical properties of 3D printed photocurable shape memory resin for clear aligners. *Sci Rep*, 2022;12:6246.

分野：バイオ・医療機器材料分野

## ダイヤモンドナノピラー構造中の単一NVセンター電子スピンを用いた 量子ヘテロダイン法による交流磁場計測

早稲田大学理工学術院 同ナノ・ライフ創新研究機構  
 ○Akirabha Chanuntranont、齋藤大樹、太田智基、川原田洋、谷井孝至  
 国立研究開発法人物質・材料研究機構 寺地徳之  
 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 小野田忍  
 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

Alternating magnetic field detection using a single shallow NV center in a nanopillar  
 fabricated in the diamond surface by quantum heterodyne measurements  
 by ○A. Chanuntranont, D. Saito, T. Ota, H. Kawarada, T. Shinada, T. Teraji, S. Onoda and T. Tani

### 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<sup>[1]</sup>。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スピン計測が挙げられる<sup>[2]</sup>。特に、ダイヤモンド表面から 5 nm 以内の NV センター（浅い NV センター）は、標的核スピンに非常に近いため、ダイヤモンド表面に配置した核スピン由来の交流磁場（AMF）検出に使用できる<sup>[3]</sup>。このことは、例えば、タンパク質などの分子構造解析に活用できるポテンシャルを持つことを示している。

浅い単一 NV センターは実際に高感度であるとされているが、2つの要因によりナノ NMR センサーとしての有用性が制限される。NV センターを用いた一般的な AMF 測定では、kHz オーダーの周波数分解能である。化学シフトと J カップリングを得て対象核スピン周囲の化学構造を特定するには、10 Hz 未満の周波数分解能が必要である。原理的には、測定時間を延長することでより高い周波数分解能を得ることができるが、これは NV センター電子スピンのコヒーレンス時間によって制限される<sup>[4]</sup>。2番目の制限要因は、ダイヤモンドの屈折率が空気とダイヤモンドの界面で約 2.42 であるため、光子収集効率が低いことである。こちらも測定時間を延長することで光子収集量を補うことは可能であるが、長い測定時間が必要となり、光学機器の安定性が限られていることを考慮すると現実的ではない。

これら 2つの問題に対する潜在的な解決策は、2つの独立した研究分野で明らかになっている。量子センシングプロトコルの開発に焦点をあてた、周波数分解能で NV センター電子スピンのコヒーレンス時間による制限を克服する量子ヘテロダイン法（Qdyne）が報告されている<sup>[5]</sup>。2つ目は、光子収集効率の向上を目的としたナノフォトニック導波路の開発である<sup>[6]</sup>。

本研究では、これら 2つの研究の流れを統合し、ダイヤモンド表面に形成したナノピラー中 NV センターを用いた Qdyne AMF 測定の結果を示す。

### 2. 研究成果

ダイヤモンド Ib(100)結晶に <sup>12</sup>C 濃縮薄膜（純度 99.95%）を CVD 成長させた。15N イオン注入(2.5 keV, 1.5 x 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>)と熱処理（水素アニール: 1000 °C, 2 h）を施し、表面全体に浅い NV センターを形成した。電子線リソグラフィ（50 keV）により 2層レジスト（230 nm 厚 PMGI 上の 220 nm 厚 ZEP-520A）に異なる直径の円形パターン（ナノピラー中の NV センターは平均 3 個）を配列形成し、リフトオフによる円形蒸着 Ti 薄膜（70 nm 厚）をマスクとして O<sub>2</sub> プラズマを用いた ICP-RIE によりナノピラー（直径 96 nm, 高さ 260 nm）を形成し、酸素アニール処理（465 °C, 8 h）を行った（Fig. 1）。

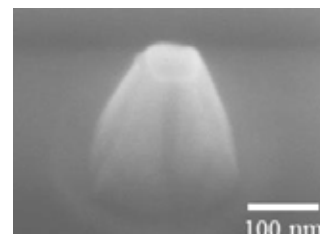


Fig. 1 ナノピラーの SEM 像

ナノピラーの寸法は有限差分時間シミュレーション（OptiFDTD、Optiwave Systems）を使用し、ダイヤモンド表面のから深さ 5 nm に配置された単一の NV 中心に対して最適化を行った。FDTD シミュレーションの結果の例を Fig. 2(a)(b)に示す。この結果は、ナノピラーからの蛍光の増強がナノピラーとバルクダイヤ

モンドの光学モードの違いによって引き起こされる光キャビティによるものである可能性を示唆している。ナノピラー内の光キャビティの存在は、Fig. 2 (a)で光がピラーの上部と底部の間で反射され、ピラーの頂点を通る光子の収集が増強されることからわかる。一方、図 2 (b)は、バルクダイヤモンドの測定において、空気とダイヤモンドの界面が NV センターから放出された光子のほとんどを反射し、ダイヤモンドのバルクに戻すことを示している。光キャビティモデルでは、ピラーの上部の空気-ダイヤモンド界面と底部のピラー-バルク界面の間で継続的な反射が光共鳴を誘発し、空気-ダイヤモンド界面での光子収集を増強する可能性がある。ただし、このモデルをさらに発展させるにはさらなる研究が必要である。

共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (CFM) を用いてダイヤモンドナノピラーとバルクダイヤモンドそれぞれから得られた浅い単一 NV センターの像を Fig. 3(a)(b)に示す。バックグラウンド蛍光を補正すると、ナノピラーおよびフラットダイヤモンドにおける単一の NV センターの蛍光強度は、それぞれ 140 kC/s および 40 kC/s であり、ナノピラー中 NV センターからの光子収集率は平らなダイヤモンドに比べて 3.5 倍高かった。

酸素終端後のナノピラー中 NV センターの電子スピンについて、コヒーレンス時間  $T_2$  を平らなダイヤモンド中電子スピンと比較するためにハーンエコー測定を実行した。ナノピラーでは  $T_2 = 5.7 \mu\text{s}$  で、これは平らなダイヤモンドの  $T_2 = 4.5 \mu\text{s}$  に匹敵する。この値は、ダイヤモンド表面に配置された  $^1\text{H}$  および  $^{19}\text{F}$  スピンの検出要件を満たす。この結果から、酸素終端ナノピラー中の浅い単一 NV センターの電荷特性はナノ NMR 測定の要件を満たしているといえる。

ナノピラー中の単一 NV センターの有効性をテストするため、Qdyne 測定を実行した。手巻きコイル (コイル直径 38 mm、ワイヤ直径 0.40 mm) を介して NV センターに 2 MHz の交流磁場を印加し、各測定は 600 秒間実行された。結果を Fig. 4 に示す。ナノピラー形成による光子収集率の増強が明瞭なスペクトルピークの検出に直接寄与していることがわかる。また、図にはモンテカルロシミュレーションを通じて得られた理論スペクトルも示している。各サンプリングポイントで検出された光子数は、光子収集率と AMF 周波数によってパラメーター化されたポアソン分布から決定される。Fig. 5 からわかるように、シミュレーションのピーク振幅と測定されたピーク振幅の間には差がある。これは、主にレーザー光学系の熱ドリフトによるものであり、一部は背景の蛍光と迷光によるものであると結論付けた。

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] Aslam, N. *et al.* (2017). Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic, *Science* Vol. 351, 836.
- [5] Schmitt, S. *et al.* (2017) Submillihertz magnetic spectroscopy performed with a nanoscale quantum sensor, *Science* Vol. 356, 832.
- [6] Volkova, K. *et al.* (2022) Optical and Spin Properties of NV Center Ensembles in Diamond Nano-Pillars *Nanomaterials* Vol. 12, 1516.

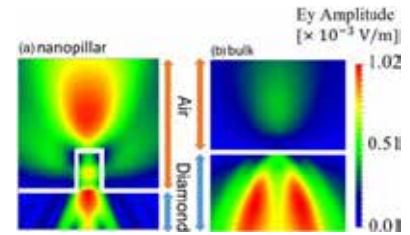


Fig. 2 FDTD シミュレーションの結果の例

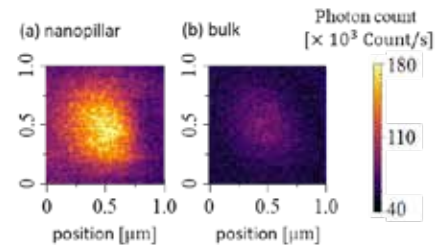


Fig. 3 NV センターの CFM 像

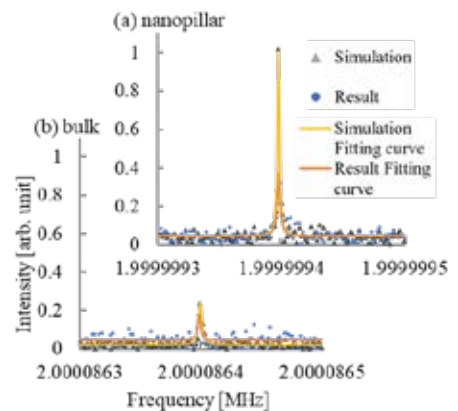


Fig. 4 Qdyne 測定の結果

分野：バイオ・医療機器材料分野

## ゲート接地法を用いた複数のFETによるマルチセンシング

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

Mult sensing with Multiple FETs using the Common Gate Method  
by Reona NOMOTO, Hiroshi KAWARADA, Hiroataka SATO, Yu Hao Chang

### 1. 研究目的

現在、FETを用いたイオンセンシングは数多く行われている。しかし、そのほとんどが1つのイオンを測定対象にしたセンシングであり、複数イオンの同時センシングを行うマルチセンシングは今日に至るまで行われていない。これは、従来のソース接地を用いたマルチセンシングの測定系では巨大化を避けられないためである。測定系の巨大化の原因として、微細化が難しいゲート電極を複数必要とすることが挙げられる。そこで、我々はFETを複数用いる場合であってもゲート電極が1つで済む測定方法としてゲート接地法を提案する。ゲート接地法はソース接地と比較して実用上で多くの利点を得られるだけでなく、マルチセンシングをも可能にする可能性を持っている。

本研究では実際にゲート接地法を用いたセンシングと、ゲート接地法を応用したマルチセンシングの可否を検証する。本研究の目的は複数イオンの同時センシング、マルチセンシングの様々な検証と研究を行い実用化に近づけることである。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 ゲート接地法による ISFET の pH 感性の測定

ゲート接地における ISFET の  $V_{DG} - I_D$  特性および  $V_{SG} - I_D$  特性を測定した。また、 $V_{SG} - I_D$  特性から pH 感性を算出した。Fig.1 にゲート接地における ISFET の測定系および  $V_{DG} - I_D$  特性を示す。Fig.2 にゲート接地における ISFET の  $V_{SG} - I_D$  特性および pH 感性を示す。Fig.1 の  $V_{DG} - I_D$  特性に注目すると、ドレイン電圧 0V で飽和領域に達することが分かる。これは、ドレイン電圧 0V でセンシングが行えるということであり、多くの利点が存在する。0V という低電圧で FET を動かすことができるため、酸化還元反応による FET の劣化を防ぐことが可能である。また、ドレイン電圧源を必要としないため測定系の簡易化と作成コストの削減に繋がる。

次に、ゲート接地における ISFET の  $V_{SG} - I_D$  特性および pH 感性に注目する。ゲート接地において ISFET は  $-48.1\text{mV/pH}$  という高い感性を得ることができた。 $V_{SG} - I_D$  特性のグラフや得られた pH 感性からわかるように、ゲート接地で得られる感性は従来のソース接地と同等の結果である。すなわち、ゲート接地は上記で挙げた利点を得ながら従来のソース接地と同等の特性を得られるということである。また、ゲート接地にはマルチセンシングが可能という大きな利点も持ち合わせている。

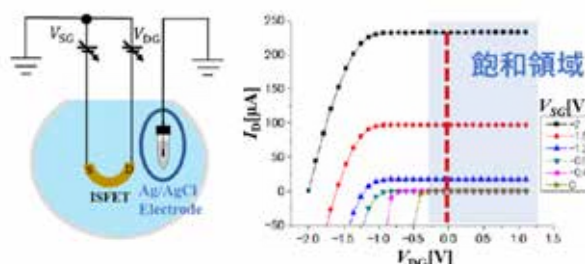


Fig.1 ゲート接地における ISFET の測定系および  $V_{DG} - I_D$  特性

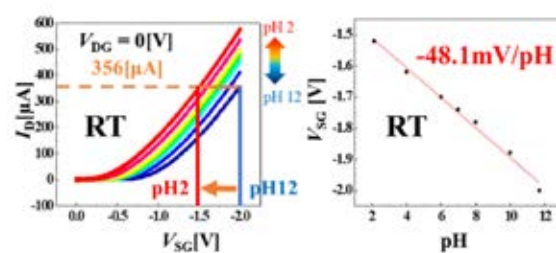


Fig.2 ゲート接地における ISFET の  $V_{SG} - I_D$  特性および pH 感性

#### 2. 2 ゲート接地法によるダイヤモンド SGFET の各感性の測定

2001年に我々が提唱した絶縁膜を必要としない微細化可能なセンサー、ダイヤモンド電解質溶液ゲート FET (ダイヤモンド SGFET) を用いて、ゲート接地法による測定を行った。ダイヤモンド SGFET は絶縁膜を必要としないことから表面修飾が容易であり、表面終端によって特性が変化する<sup>1,2</sup>。今回実験に使用

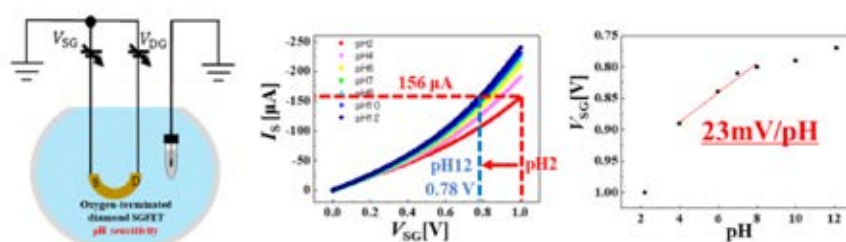


Fig.3 酸素終端ダイヤモンド SGFET の測定系と  $V_{SG} - I_S$  特性および pH 感性

したのは pH に感応性を示す酸素終端ダイヤモンド SGFET と Cl に感応性を示す水素終端ダイヤモンド SGFET である。2 種類のダイヤモンド SGFET の測定系および  $V_{SG} - I_S$  特性、各感応性を Fig.3 および Fig.4 に示す。酸素終端ダイヤモンド SGFET は pH4~pH8 において 23mV/pH という感応性を示した。また、水素終端ダイヤモンド SGFET は Cl 0.1M~1M において 69mV/Cl という感応性を示した。次に、この 2 種類のダイヤモンド SGFET を用いてマルチセンシングを行い、Fig.3 および Fig.4 の結果と比較し同等の結果が得られるかを確認する。同等の結果が得られればゲート接地法を用いたマルチセンシングが可能であるということである。

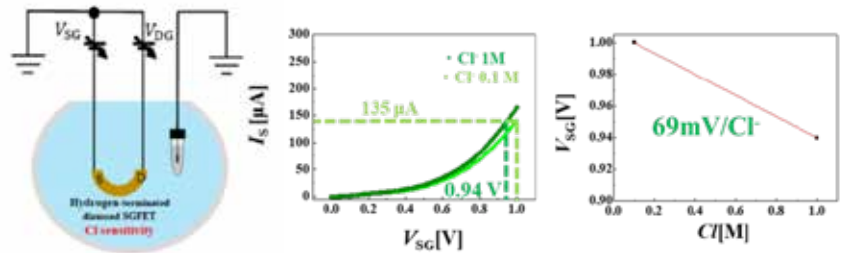


Fig.4 水素終端ダイヤモンドSGFETの測定系と  $V_{SG} - I_S$  特性およびCl感応性

### 2. 3 2 種類のダイヤモンド SGFET によるマルチセンシング

Fig.5 に酸素終端ダイヤモンド SGFET と水素終端ダイヤモンド SGFET を組み合わせたマルチセンシングの測定系を、Fig.6 に酸素終端ダイヤモンド SGFET と水素終端ダイヤモンド SGFET によるマルチセンシングによって得られた  $V_{SG} - I_S$  特性を示す。Fig.5 の測定系を見ると、二つの FET でゲート電極を共有していることが分かる。これは、ゲート接地法を用いることで可能になっており、微細化が難しいゲート電極が 1 つで済むため測定系の巨大化を防ぐことができる。次に、Fig.6 のマルチセンシングによって得られた結果に注目する。各感応性は電圧の変化分から算出することができる。そこで、2 種類のダイヤモンド SGFET がどのように電圧が推移しているかに注目する。酸素終端ダイヤモンド SGFET は pH4 から pH8 に変化したときのみ電圧が変化し、pH 感応性を算出すると 24mV/pH となった。これは、Fig.3 で得られた 23mV/pH とかなり近い値である。水素終端ダイヤモンド SGFET は Cl 0.1M から 1M に変化したときのみ電圧が変化し、Cl 感応性を算出すると 69mV/Cl となった。これは、Fig.4 で得られた 69mV/Cl と同等の値である。以上の結果から、マルチセンシングにおいて、酸素終端ダイヤモンド SGFET と水素終端ダイヤモンド SGFET は互いに感応性に影響を与えず本来の感応性を示した。これは、複数の FET を同時に動かしても FET が持つ本来の特性を得られるということであり、ゲート接地法を用いたマルチセンシングが可能であることを示している。今後はさらに多くの FET を同時に動かし、より多くのイオンの同時センシングを可能にしたい。

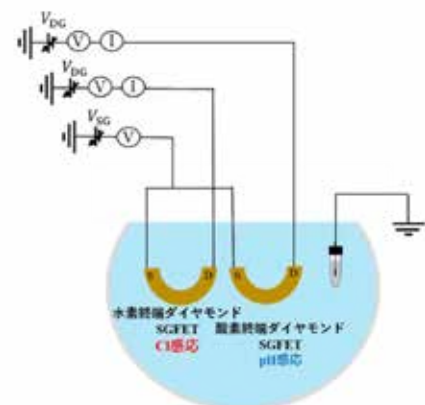


Fig.5 酸素終端ダイヤモンドSGFETと水素終端ダイヤモンドSGFETを組み合わせたマルチセンシングの測定系

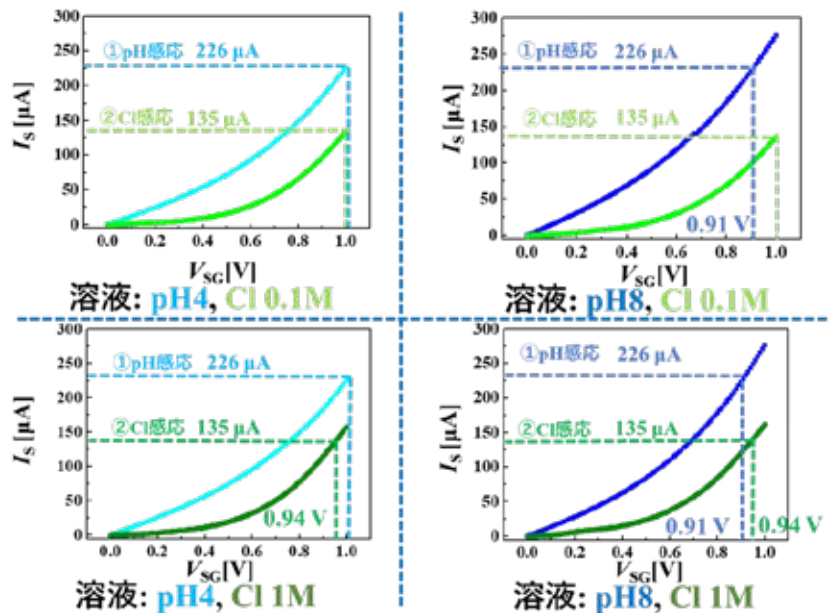


Fig.6 酸素終端ダイヤモンドSGFETと水素終端ダイヤモンドSGFETによるマルチセンシングの  $V_{SG} - I_S$  特性

### 3. 参考文献

- (1) H Kawarada, . physica status solidi (a) **208**, 2005-2016 (2011).
- (2) Y Shintani, H Kawarada, . Sensors 17, 1040 (2017).

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

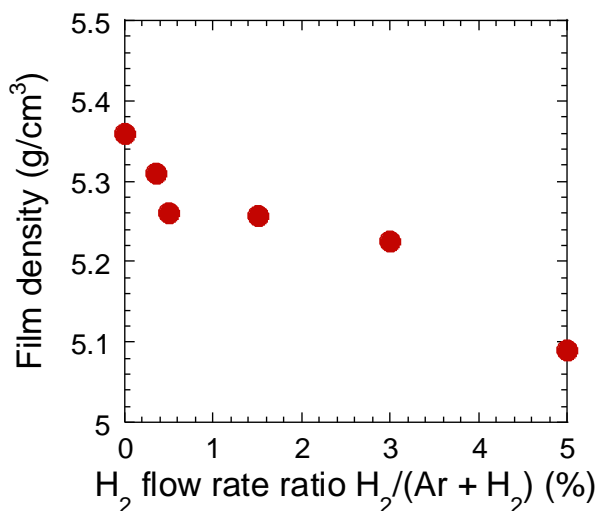
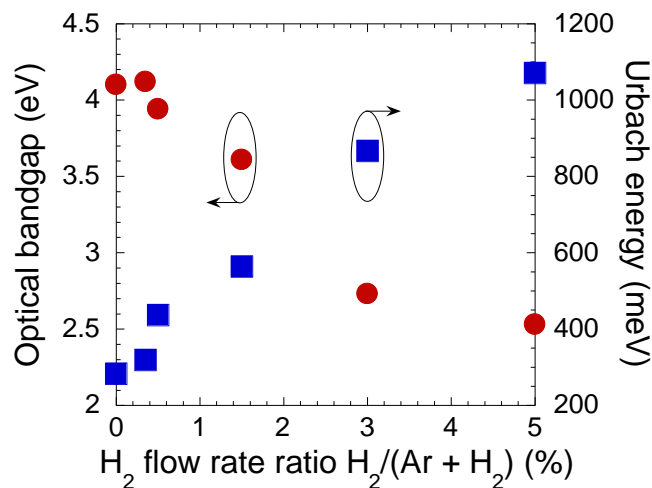
大阪大学接合科学研究所 ○節原裕一、竹中弘祐、都甲 将、上田拓海  
東京工業大学フロンティア材料研究所 神谷利夫、井手啓介Development Plasma Processing Technology  
for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films  
by ○Yuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO, Takumi UEDA,  
Toshio KAMIYA and Keisuke IDE

## 1. 研究目的

フラットパネルディスプレイの大型化・高性能化・多機能化により、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新たなデバイスの開発が求められている。本研究では、新規デバイスの高機能化に向けた機能性酸化物薄膜形成における低温・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、マグネトロン放電に誘導結合プラズマを重畳することにより、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が可能な、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜技術を開発し、これまでに低温で高品質な 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) 薄膜を用いた薄膜トランジスタの形成を試み、その特性評価を行った。

## 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  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (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  $\text{Ar}+\text{H}_2$  混合ガスを用い、 $\text{H}_2$  流量を変化させた条件にて a-GaO 薄膜形成を行った。また、その薄膜をチャネル層として用いた薄膜トランジスタ (thin film transistor : TFT) を作製し、電気的特性の評価を行った。この結果、 $\text{H}_2$  流量を変化させると電気抵抗率を絶縁体から半導体に大きく変化させる

Fig. 1. Variation of the film density of a-Ga<sub>2</sub>O thin films as a function of H<sub>2</sub> flow rate ratio.Fig. 2. Optical bandgap energy and Urbach energy of a-Ga<sub>2</sub>O thin films as a function of H<sub>2</sub> flow rate ratio.

ことができることを明らかにした。

そこで、これらの要因を調べるために、酸化物半導体の薄膜中の欠陥密度と関連がある、膜密度の  $H_2$  流量比依存性を調べた。Fig.1 に結果を示す。 $H_2$  流量比を変化させて製膜した a-GaO 薄膜の膜密度は、 $H_2$  流量比が 0% から 0.5% 増加すると  $5.36 \text{ g/cm}^3$  から  $5.26 \text{ g/cm}^3$  に急激に減少したのち、 $H_2$  流量比増加に伴って緩やかに減少し 5% で  $5.09 \text{ g/cm}^3$  となった。パルスレーザー堆積法(PLD)で作製した a-GaO 薄膜では、膜密度が  $5.2 \text{ g/cm}^3$  以上の場合にのみ電気伝導度が得られ、膜密度の増加とともに電気伝導度は指数関数的に増加する<sup>1)</sup>。本研究では、膜密度が  $5.25 \text{ g/cm}^3$  と高い a-GaO 薄膜が、抵抗率  $< 10^5 \Omega\text{cm}$  程度で半導体特性を持つことから、先行研究とほぼ一致する結果が得られた。

つぎに、紫外可視分光法の結果を用いて推定した、a-GaO 薄膜の光学的バンドギャップエネルギー:  $E_g$  とアーバックエネルギー:  $E_u$  の  $H_2$  流量比依存性の結果を Fig.2 に示す。 $H_2$  流量比の増加に伴い、 $E_g$  は 0.5% までは  $4.10 - 3.94\text{eV}$  でほぼ一定であったが、5.0% では  $2.53\text{eV}$  と大幅に減少した。一方、 $E_u$  は 0.35% の  $319\text{meV}$  から  $H_2$  流量の増加とともに  $1071\text{meV}$  まで単調に増加した。 $E_u$  は伝導帯 (CB) と価電子帯 (VB) のテール状態の組み合わせである。これは、サブギャップの乱れと欠陥分布の程度を表し、アモルファス乱れや欠陥不純物などに起因すると考えられる。このことは、高  $H_2$  流量比領域における小さな  $E_g$  値は、サブギャップの乱れを反映しているが、基本的なバンドギャップには対応していないことを示している。a-GaO 薄膜の構造の乱れは、 $H_2$  流量比の増加とともに増加する傾向がある。さらに、この場合、製膜過程で a-GaO 薄膜に発生するサブギャップの乱れは、酸素欠損、水素欠陥不純物、アモルファスの乱れの組み合わせによるものであると考えられる。

#### 参考文献

- <sup>1)</sup> J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, K. Kimoto, K. Ide, Y. Toda, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, *NPG Asia Mater.* **9**, e359 (2017).

### 3. 発表論文等

#### 原著論文

- Kosuke Takenaka, Masashi Endo, Hiroyuki Hirayama, Susumu Toko, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Analysis of residual oxygen during a-IGZO thin film formation by plasma-assisted reactive sputtering using a stable isotope**, *Vacuum* **215** (2023) 112227.
- Kosuke Takenaka, Hiroyuki Hirayama, Masashi Endo, Susumu Toko, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Analysis of oxygen-based species introduced during plasma assisted reactive processing of a-IGZO films**, *Japanese Journal of Applied Physics* **62** (2023) SL1018.
- Kosuke Takenaka, Shota Nunomura, Yuji Hayashi, Hibiki Komatsu, Susumu Toko, Hitoshi Tampo and Yuichi Setsuhara, **Stability and gap states of a-IGZO TFTs fabricated with plasma-assisted reactive process: Impact of sputtering configuration and post-deposition annealing**, *Thin Solid Films* **790** (2024) 140203.

#### 国際会議等発表

- Kosuke Takenaka, Hibiki Komatsu, Susumu Toko, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Formation of Ga-based amorphous oxide thin film transistors using plasma-assisted reactive processes**, 25<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC25), May 21 – 26, 2023, Kyoto, Japan.
- Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Akinori Ebe, **Reactivity-Control Plasma Processes for Low-Temperature Formation of High-Quality Oxide Thin-Film Transistors**, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec2023), July 03 – 07, 2023, Vienna, Austria.
- Kosuke Takenaka, Susumu Toko, Yuichi Setsuhara, Keisuke Ide and Toshio Kamiya, **Development of Plasma Processing Technology for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films**, The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA-3), 20 October. 2023, International Conference Center, Waseda University, Tokyo, Japan.



分野：情報通信材料分野

## 面内分極を用いた 2次元強誘電半導体メモリ

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 ○真島 豊

2D ferroelectric semiconductor memory based on in-plane polarization  
Yutaka Majima

### 1. 研究目的

2次元 (2D)ファンデルワールス (VdW)材料の  $\alpha$ 相セレン化インジウム ( $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) は、強誘電性、光電性、半導体性を兼ね備えた 2D 強誘電半導体材料である。 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  のバンドギャップエネルギーは 1.43eV[1]であり、原子レベルで面外(Out of plane: OOP)及び面内(In plane: IP)の双方で強誘電性を示すため[2,3]、強誘電体電界効果トランジスタ(Ferroelectric field-effect transistor: Fe-FET)の有望なチャンネル材料である。

Fe-FET は、ゲート絶縁体の一部に強誘電体を含む FET であり、ゲートとチャンネル間に電界を与えて、強誘電体の自発分極を変化させる。このため、電源を切っても残留分極によりデータを保持できる不揮発性メモリとして動作する。次世代不揮発メモリである、抵抗変化型メモリ、相変化型メモリ、磁気抵抗型メモリなどは電流で書き込みを行うのに対して、Fe-FET では電界により書き込みを行うため、消費電力を低減できる。

これまでに報告されている  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  を用いた Fe-FET は、 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  上にソース/ドレイン電極を形成するトップコンタクト型で、チャンネル長は 1 $\mu\text{m}$  以上であり、OOP 分極反転によりメモリ特性を得ている [2-7]。しかしながら、 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  の IP 分極反転を制御する Fe-FET はこれまで報告が無かった。我々は、電子線リソグラフィ(EBL)を用いて線幅 10 nm、ギャップ長 6 nm のナノギャップ電極を作製する技術をこれまでに確立してきた[8]。

本研究では、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上にギャップ長 100 nm、ギャップ幅 50 nm のナノギャップ電極を EBL で用意し、ナノギャップ電極上に  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  を転写したボトムコンタクト型の Fe-FET を作製し、IP 強誘電半導体メモリー効果を得ることを目的とする[9]。

### 2. 研究成果

EBL により SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 100nm のギャップ長を有するナノギャップ電極を作製した。ナノギャップ電極上に  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  をスタンプし、ボトムコンタクト型  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  Fe-FET を作製した (図 a)。ドレイン電圧  $V_d$  印加時の抵抗変化を示す (図 b)。 $\pm 6.5$  V のドレイン電圧からなる 12 V の大きなメモリウィンドウが観察された。ボトムコンタクト型 Fe-FET では、 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  の面内方向

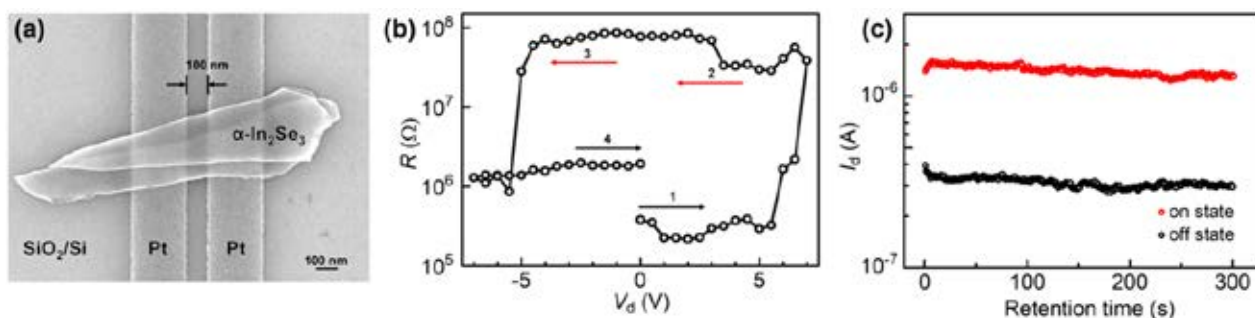


Figure (a) SEM image of bottom contact  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  Fe-FET with 100 nm channel length. (b) R-V hysteresis with a large memory window of 12 V. (c) Retention of on and off current lasting over 300 s.

に電界が加わるため、面内 (IP) 分極による不揮発メモリーとして動作している。保持時間は、300 秒以上安定した持続している (図 c)。これらの結果から我々は、 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  の面内分極を用いた不揮発メモリー効果をボトムコンタクト型 Fe-FET 構造で実現した。

ナノチャンネルボトムコンタクト型強誘電半導体  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  メモリでは、面内分極が横方向電界によって再配列するため、次世代のマルチレベルセル(MLC)に相当する様々な記憶状態が得られる可能性がある。ギャップ長を微細化したナノチャンネル強誘電半導体メモリは、高密度な次世代不揮発性メモリとして、産業用途への応用が期待される。幅広いメモリー応用を示唆している。

### 3. 参考文献

- [1] C. Julien, M. Eddrief, K. Kambas, M. Balkanskiet, *Thin Solid Films*. **1986**, *137*, 27.
- [2] C. Cui, W.-J. Hu, X. Yan, C. Addiego, W. Gao, Y. Wang, Z. Wang, L. Li, Y. Cheng, P. Li, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 1253.
- [3] Y. Li, C. Chen, W. Li, X. Mao, H. Liu, J. Xiang, A. Nie, Z. Liu, W. Zhu, H. Zeng, *Adv. Electron. Mater.*, **2020**, *6*, 2000061.
- [4] Y. Zhou, D. Wu, Y. Zhu, Y. Cho, Q. He, X. Yang, K. Herrera, Z. Chu, Y. Han, M. C. Downer, H. Peng, and K. Lai, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 5508.
- [5] W.-Y. Kim, H.-D. Kim, T.-T. Kim, H.-S. Park, K. Lee, H.-J. Choi, S.-H. Lee, J. Son, N. Park, and B. Minet, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10429.
- [6] M. Si, A. K. Saha, S. Gao, G. Qiu, J. Qin, Y. Duan, J. Jian, C. Niu, H. Wang, W. Wu, S. K. Gupta, and P. D. Ye, *Nat. Electron.* **2019**, *2*, 580.
- [7] F. Xue, X. He, J. R. D. Retamal, A. Han, J. Zhang, Z. Liu, J.-K. Huang, We. Hu, V. Tung, J.-H. He, L.-J. Li, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901300.
- [8] Y. Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima, *Appl. Phys. Express*, **2019**, *12*, 025002.
- [9] S. Miao, R. Nitta, S. Izawa, and Y. Majima, *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2303032.

分野：情報通信材料分野

## 超低電圧で駆動する青色有機 EL

大阪大学接合科学研究所、東京工業大学フロンティア材料研究所 ○伊澤誠一郎

### Blue Organic Light-Emitting Diode with Extremely Low Driving Voltage by ○Seiichiro IZAWA

#### 1. 研究目的

青色発光は三原色の中で最も高エネルギーであること、また白色光源を作り出す元となることなどから、発光素子の開発において最も重要である。有機 EL は既に市販されているものの、青色の発光に関しては駆動電圧が大きいことや、耐久性が低いなどの問題を未だに抱えている。例えばスマートフォンディスプレイ程度の発光輝度である  $100 \text{ cd/m}^2$  の青色発光を得るためには  $4 \text{ V}$  程度の電圧を印加する必要がある<sup>1</sup>。

市販の青色有機 EL の発光材料としては従来の蛍光材料が用いられている。近年盛んに研究されている燐光材料や熱活性化遅延蛍光材料は、発光効率は高いものの、蛍光材料と比べて耐久性に劣る。これは燐光材料や熱活性化遅延蛍光材料は発光効率を向上させるために、三重項励起子の準位を青の光エネルギーと同程度の  $3 \text{ eV}$  程度まで高エネルギー化させる必要があり、この高エネルギーの三重項励起子が材料の劣化を引き起こすからである<sup>2</sup>。一方、蛍光材料の三重項励起子は、例えば代表的な青色蛍光材料のアントラセン誘導体では  $1.7 \text{ eV}$  程度と低エネルギーである<sup>3</sup>。

我々は、この青色蛍光材料の低エネルギーの三重項励起子を、低電圧で選択的に励起し、三重項—三重項消滅(TTA)によるアップコンバージョン発光を実現できれば、青色有機 EL の駆動電圧を大幅に低減できると考えた(Fig. 1a)。そこで青色発光材料と電子輸送材料の新規の組み合わせを開拓し、乾電池 1 本分の起電力である  $1.5 \text{ V}$  で  $462 \text{ nm}$  の青色の発光が観測でき、ディスプレイ程度の発光輝度である  $100 \text{ cd/m}^2$  には  $1.97 \text{ V}$  で到達できる超低電圧で駆動する有機 EL を開発した<sup>4</sup>。

#### 2. 研究成果

まず青色発光体としてアントラセン誘導体：1,2-ADN を用いた(Fig. 1b)。1,2-ADN は最低三重項励起準位( $T_1$ )が  $1.7 \text{ eV}$  で、最低一重項励起準位( $S_1$ )がその二倍のエネルギーよりも小さい  $2.9 \text{ eV}$  である[3]。従って、高効率な TTA を起こすためのエネルギー準位の要件を満たす。この 1,2-ADN に対して、ヘテロ接合界面を形成する電子輸送性材料または電子アクセプター材料として、従来有機 EL 分野で用いられてきた TmPyPB、BPyOXD、B4PYMPM と、強いアクセプター性を有する NDI-HF を用いた(Fig. 1b)。有機 EL デバイスは真空蒸着によって作製し、その構造は ITO/MoO<sub>3</sub>/発光層/電子輸送層/LiF/MoO<sub>3</sub>/Al である。

Fig. 1c に 1,2-ADN と 4 種類の電子輸送性材料を用いた有機 EL デバイスの発光輝度( $L$ )-電圧( $V$ )特性を示す。すべてのデバイスで 1,2-ADN からの  $424 \text{ nm}$  ( $2.92 \text{ eV}$ )の青色発光が観測された。一方、その発光開始電圧は電子輸送性材料の種類によって大きく異なった。有機 EL デバイスのターンオン電圧、つまり発光輝度が  $1 \text{ cd/m}^2$  となる電圧は、TmPyPB、BPyOXD、B4PYMPM、NDI-HF でそれぞれ、 $4.3 \text{ V}$ 、 $2.9 \text{ V}$ 、 $3.0 \text{ V}$ 、 $1.7 \text{ V}$  であった。

この発光開始電圧の違いを明らかにするために、EL 発光の減衰挙動を観測した。まず従来の電子輸送性材料である TmPyPB、BPyOXD、B4PYMPM を用いた場合には、 $0.1 \mu\text{s}$  以下で迅速に減衰する成分が  $90\%$  程度を

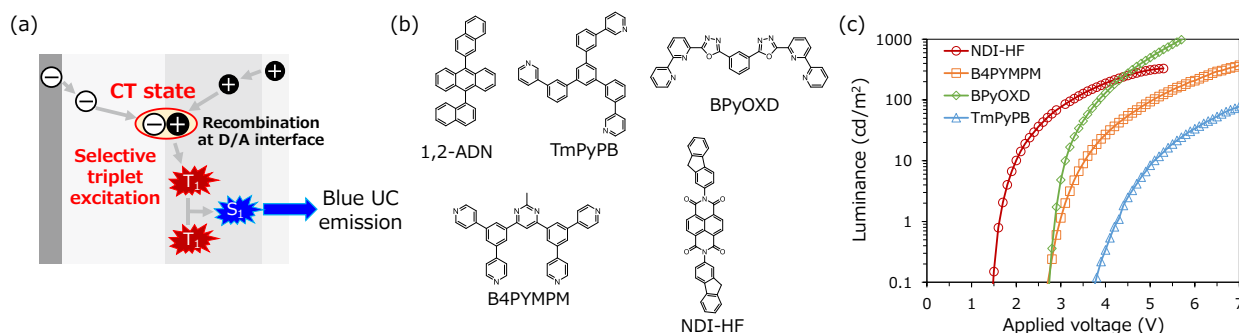


Fig. 1 (a) 有機 EL 素子と発光メカニズムの模式図. (b) 分子構造. (c) 輝度—電圧特性.

占めることが分かった。これは電荷注入後に直接  $S_1$  が励起され発光する成分に由来する。一方、NDI-HF を用いた場合は、 $\mu\text{s}$  オーダーの遅い発光減衰のみ観測された。これは遅いプロセスである  $T_1$  の拡散を伴った TTA 発光に由来する。つまり 1,2-ADN/NDI-HF のデバイスでは、低電圧で選択的に  $T_1$  が励起されて TTA を介して発光することが分かった。

そこで低電圧で青色発光が開始する 1,2-ADN/NDI-HF の組み合わせに対して、蛍光材料として TbPe を発光層にドーピングすることで、デバイス構造の最適化を行った。このデバイスでは 1,2-ADN から TbPe にエネルギー移動が起き、462 nm (2.68 eV) にピークを持つ青色発光が観測された (Fig. 2a)。このデバイスの  $L$ - $V$  特性は、ターンオン電圧が 1.47 V と非常に小さく、スマートフォンディスプレイ程度の発光輝度である  $100 \text{ cd/m}^2$  には 1.97 V で到達できることがわかった (Fig. 2b)。さらにフォトダイオードで高感度に測定を行うと、青色発光が 1.26 V という超低電圧から観測できることがわかった。この有機 EL デバイスは 1.5 V の乾電池を 1 本つなぐだけで青色の発光が観測できた (Fig. 2c)。この青色発光の外部量子収率は 3.25% であることがわかった。今後は新たな材料系の開拓により発光効率向上が見込める。

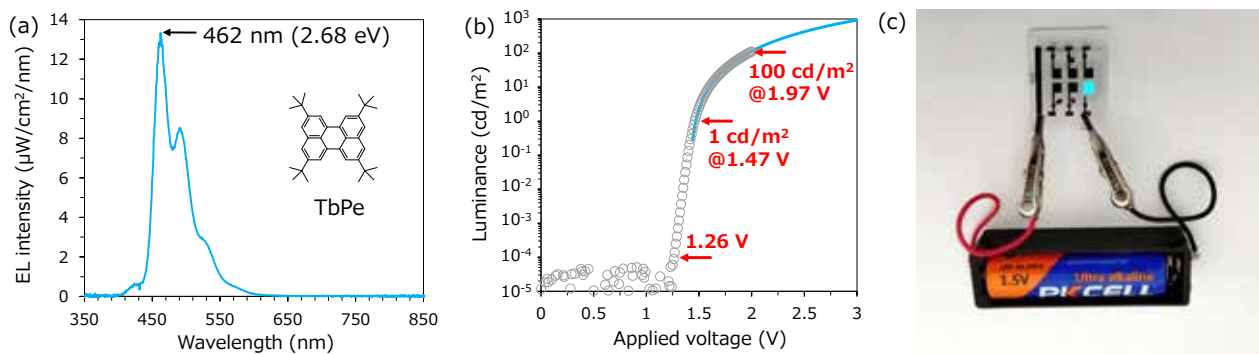


Fig. 2 (a) 発光スペクトル. (b) 最適化デバイスの輝度—電圧特性. (c) 乾電池 1 本で光る青色有機 EL 素子の写真.

### 3. 参考文献

- (1) J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, J. Kido, Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2064 (2014).
- (2) D. Wang, C. Cheng, T. Tsuboi, Q. Zhang, Degradation Mechanisms in Blue Organic Light-Emitting Diodes, *CCS Chem.*, **2**, 1278 (2020).
- (3) B. Y. Lin, C. J. Easley, C.-H. Chen, P.-C. Tseng, M.-Z. Lee, P.-H. Sher, J.-K. Wang, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, C. J. Bardeen, J.-H. Lee, Exciplex-Sensitized Triplet-Triplet Annihilation in Heterojunction Organic Thin-Film, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 10963 (2017).
- (4) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, M. Hiramoto, Blue organic light-emitting diode with a turn-on voltage of 1.47 V, *Nat. Commun.*, **14**, 5494 (2023).

分野：情報通信材料分野

## スパッタリング法によるアモルファス酸化ガリウム薄膜の 作製とダイオード特性の評価

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

○井手啓介、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫  
竹中弘祐、節原裕一

Sputtering Formation of Amorphous Gallium Oxide Thin Film for Diode Semiconductor Devices  
by ○Keisuke IDE, Takayoshi KATASE, Kosuke TAKENAKA, Yuichi SETSUHARA, Hidenori  
HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

アモルファス酸化物半導体(AOS)は、400℃以下の低温または室温において大型で安価なガラス基板上に均一に成膜でき、高移動度、低欠陥密度、キャリア密度の幅広い制御、高い光透過率などといった優れた特徴を持つ[1,2]。代表的なAOSはIn-Ga-Zn-O系のa-IGZOであり、大型有機EL TVなどの駆動用薄膜トランジスタ(TFT)に実用化されている。InやZnを含まない純粋なアモルファス酸化ガリウム(a-GaOx)は、当初導電性を示す薄膜が得られず、絶縁体だと考えられていた。しかし、PLDによって高速成膜したa-GaOxにおいて、高密度な薄膜が得られた場合に欠陥密度が低減され、その結果導電性を示すことが2017年に報告された[2]。さらに半導体の性能を示す移動度がIGZOに匹敵する値の良好な半導体となることも明らかになった。a-GaOxは4.1 eVのバンドギャップを持つ超ワイドバンドギャップアモルファス半導体である。そのため、ガラス基板上にもパワーデバイスで低温で作製できる可能性が示唆される。今回は、これまでPLD法だけで実現していた半導性のa-GaOxを、より実用的な手法であるRFマグネトロンスパッタリング法を用いて成膜することに挑戦し、ダイオード特性の評価まで行った。

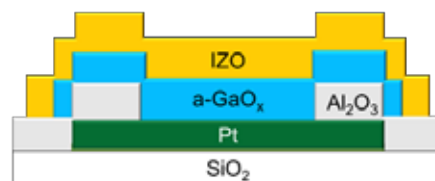


Fig. 1 a-GaOx/Pt SBD device

### 2 実験方法

a-GaOx 薄膜はRFマグネトロンスパッタリング法を用いてガラス基板上に成膜した。まず、酸素流量比0%、全圧1 PaにおいてRFパワーを30 W~240 Wまで変えて成膜し、密度の変化を測定した。次に最も密度の高かった240 Wについて、全圧1 Paで酸素流量比を0%~5%まで変えて成膜を行い、Transmission Line Mode (TLM)デバイスで4端子測定を行うことで電気伝導率を測定した。その後、酸素流量比2%、全圧1 Pa、RF出力240 Wにおいて、上部電極にIZO、下部電極にPtを使用したIZO/a-GaOx/Pt SBDを作製し、ダイオード特性の評価を行った。SBDの構造はFig. 1に示す。

### 3 結果及び考察

酸素流量比0%、全圧1 Paでガラス基板上にa-GaOx 薄膜を成膜したところ、Fig. 2(a)に示すようにRF出力が増加するにしたがって成膜速度は直線的に増加し、Fig. 2(b)のように膜密度も増加し、 $7 \times 10^{-6}$  S/cmの電気伝導率が得られた。最も密度の高かったRFパワー240 Wの条件において、成膜時の酸素流量比を変化させることで電気伝導率の変化を測定した。その結果、Fig. 3に示すように、酸素流量比が大きくなるにしたがって電気伝導率が低下した。これは、O2比が低い領域では、酸素欠陥によるドナー準位の生成を抑えているが、O2が非常に高い領域では弱結合酸素によって電子がトラップしている効果もあると考えられる。また、唯一O2比0%で成膜し

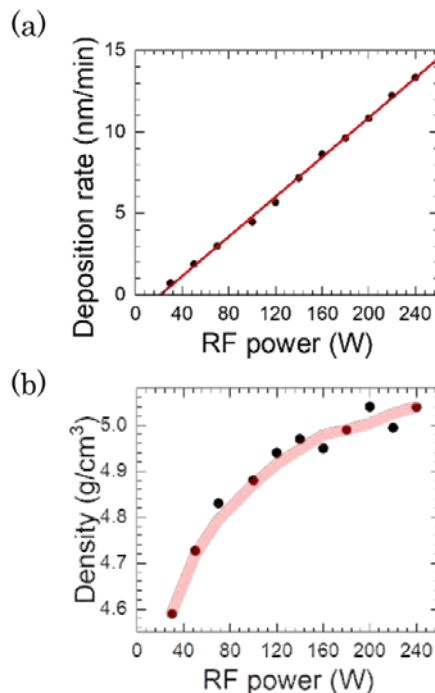


Fig. 2 (a)The relationship of deposition rate and RF power of a-GaOx (b)The relationship of density and RF power of a-GaOx

た薄膜について、Hall 測定が可能であり、キャリア濃度は  $5.97 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 、移動度は  $4.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

Fig. 4(a)がJ|I-V 特性の結果である。5桁以上の整流比のダイオード特性を示している一方で、-2 V 付近から徐々に逆方向電流が大きくなっていることがわかった。一般的に SBD の順方向バイアスにおける電流特性は熱電子放出理論によって、

$$J = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right]$$

と表される。ここで、 $A^{**}$ は有効リチャードソン定数、 $q$  は電気素量、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $\phi_B$  はショットキー障壁高さ、 $n$  はダイオード因子であり、ショットキー障壁高さ  $\phi_{BJV}$  は  $0.61 \text{ eV}$  と見積もられた。ただし、有効リチャードソン定数  $A^{**}$ には、41 を使用した。また、Fig. 4(b)の  $C^{-2}$ -V 特性から、内蔵電位は  $2.2 \text{ eV}$  と得られた。Fig. 5 に示すのは、過去に PLD で作製された ITO/a-GaOx/Pt SBD と今回作製した IZO/a-GaOx/Pt SBD のショットキー障壁のバンド図である。PLD で作製された SBD はショットキー障壁高さが  $0.97 \text{ eV}$ 、内蔵電位は  $0.42 \text{ eV}$ [1]となっており、今回作製した SBD は大きな内蔵電位を実現していることが分かった。

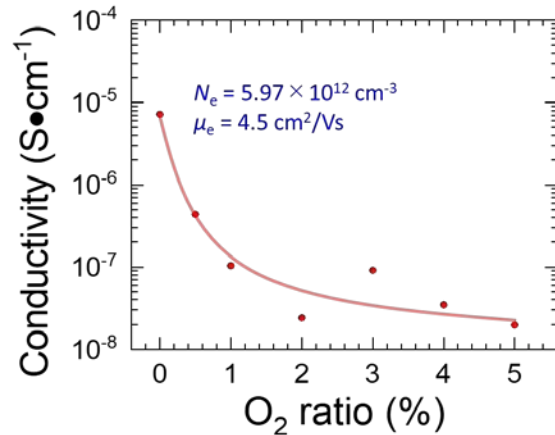
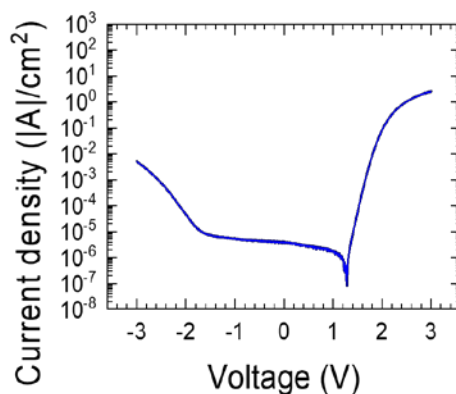


Fig. 3 Relationship of the conductivity and O<sub>2</sub> flow rate.

(a)



(b)

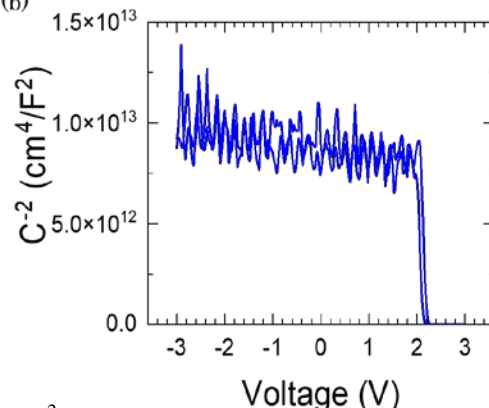


Fig. 4 (a)  $|J|$ -V characteristic and (b)  $C^{-2}$ -V characteristic of a-GaOx/Pt SBD using a-GaOx layer fabricated at 1 Pa with 2 % O<sub>2</sub> flow rate.

### 3. 参考文献

- [1] H. Hosono, Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 851 (2006).
- [2] K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, T. Kamiya, Physica Status Solidi A, **5** 1800372 (2019).
- [3] J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, K. Kimoto, K. Ide, Y. Toda, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, NPG Asia Materials **3**, e359 (2017).

4. 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.

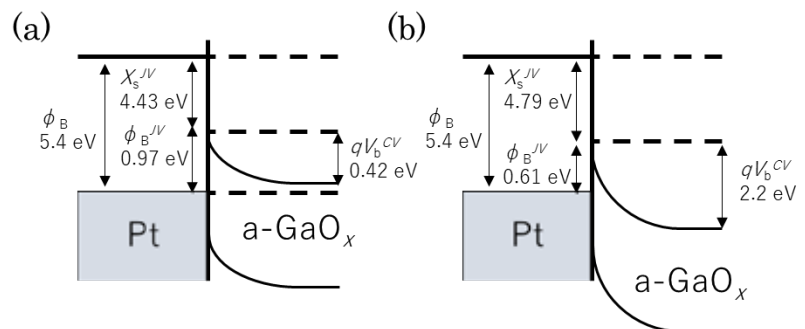


Fig. 5 a-GaOx/Pt Schottky barrier band alignment using a-GaOx layer (a) fabricated by PLD, and (b) fabricated by sputtering.

分野：情報通信材料分野

非晶質  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  の光電子物性

東京工業大学 フロンティア材料研究所 ○平松 秀典、フ ゾンシュ、半沢 幸太、片瀬 貴義  
愛媛大学大学院 理工学研究科 光井 和輝、斎藤 全

Optoelectronic properties of non-crystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$   
by ○Hidenori HIRAMATSU, Zhongxu HU, Kota HANZAWA, Takayoshi KATASE,  
Kazuki MITSUI, and Akira SAITOH

## 1. 研究目的

アモルファス IGZO (In, Ga, Zn, O からなる化合物) は、非晶質物質では珍しくキャリアドーピングが実現した数少ない例であり、室温において移動度約  $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  を示す n 型半導体である<sup>1</sup>。一方、酸化物ガラスでは、遷移金属を多量に含み、電子を伝導キャリアとする  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラス<sup>2</sup> や  $\text{CdO-GeO}_2$ <sup>3</sup> が報告されており、電子伝導メカニズムは、前者はホッピング伝導<sup>2</sup>、後者はバンド伝導である<sup>3</sup>。酸化物結晶とは異なり、電気伝導性酸化物ガラスでは、アモルファス構造に起因する局在準位が存在し、試料が高抵抗であるために、信頼できる直流電気伝導度および移動度の値は報告されていない<sup>2,4</sup>。本研究では、非晶質  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をドーピングすることで、電子伝導の発現を期待した。

## 2. 研究成果

## 2.1 試料作製と光電子物性測定

急冷凝固法によって、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をドーピングした非晶質  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (組成:  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0\text{-}10 \text{ mol}\%$ ) を作製した<sup>5</sup>。試料の光透過率を分光光度計で測定し、光吸収係数の光子エネルギー依存性を得た。そして、光吸収スペクトルに対する Tauc プロットを実施し、光学バンドギャップを得た。ホール移動度、キャリア濃度、キャリアの極性を求めるために、ホール起電圧とゼーベック係数の温度依存性を、室温から  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で測定した。

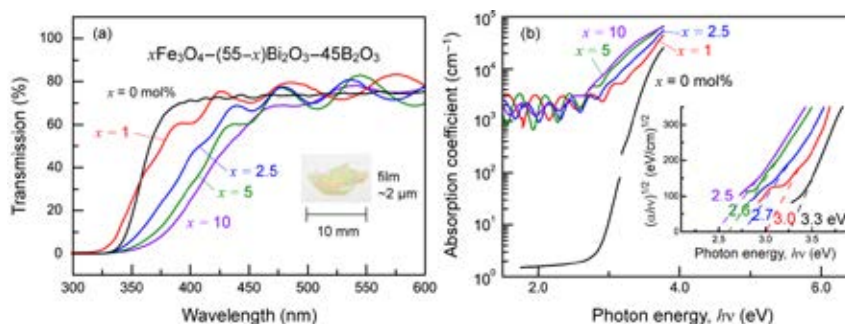


Fig. 1 Compositional dependence of (a) transmission and (b) absorption coefficient spectra of non-crystalline  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$  with  $x = 0, 1, 2.5, 5, \text{ and } 10 \text{ mol}\%$  for  $\sim 2 \mu\text{m}$ -thick films. The insets in (a) and (b) show a sample photo of the 10 mol% sample and the Tauc plots, respectively.

## 2.2 光学物性

Figure 1(a)に、 $x = 0\text{-}10 \text{ mol}\%$ における非晶質  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$  の光透過率の組成依存性を示す。Figure 1(b)には、吸収係数を示した。 $x = 0 \text{ mol}\%$ 試料の吸収係数スペクトルの Tauc プロットから、光学バンドギャップは  $3.3 \text{ eV}$  と判断した。可視領域における試料 ( $x = 1\text{-}10 \text{ mol}\%$ ) の光吸収係数は、試料中の  $\text{Fe}^{3+}$  濃度の増加に伴って増加した。

## 2.3 電子輸送特性

Figure 2(a)に、非晶質  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$  の直流電気伝導度を温度の逆数の関数として示した。 $400 \text{ }^\circ\text{C}$  における伝導度は、 $x = 0, 5, 10 \text{ mol}\%$ 試料でそれぞれ、 $10^{-7}, 10^{-5}, 10^{-3} \text{ S/cm}$  であった。図中には、傾きから推定した活性化エネルギーの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  濃度依存性を示している。活性化エネルギーは  $x = 5 \text{ mol}\%$  を超える試料で急激に  $1.30 \text{ eV}$  から  $0.25 \text{ eV}$  まで減少した。以降、最も高い伝導度を示した  $x = 10 \text{ mol}\%$  試料について述べる。

$x = 10 \text{ mol}\%$  試料の伝導度は、 $100\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で時間依存性は観測されなかったことから、電子伝導であることが示唆された。電流-電圧特性は、上記の温度範囲ですべて線形であり、ショットキー障壁などのないオーミックな特性を確認した。

400 °Cにおける $x = 10$  mol%試料の伝導度は $4.4 \times 10^{-4}$  S/cmであった<sup>5</sup>。さらに、400 °Cにおけるホール移動度は $1.3 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/(V·s)であり、キャリア濃度は $5.8 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>であった<sup>5</sup>。ホール係数とゼーベック係数の符号はともに負で、キャリアは電子であることが確認できた。400 °C未満では信頼性のあるホール起電圧は得られなかった。Figure 2 (b)に熱膨張曲線を示す。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、膨張曲線から外挿したスロープの切片温度を用いて決定した。

Figure 3に、 $x = 10$  mol%試料のゼーベック係数 ( $S$ ) を温度の関数として示した。ゼーベック係数は負であり、255–388 °C の温度範囲で電子が主キャリアであることを確認した<sup>5</sup>。すなわち、キャリア濃度が温度の上昇とともに増加し、半導体的挙動を示している。非晶質物質に観察されることがある、ホール係数とゼーベック係数の間の符号反転は、 $x = 10$  mol%試料では観察されなかった。

Figure 4に、電子伝導モデルを示した。ドーピングした $Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ のホッピング混合によって電子が発生する電子伝導のメカニズムが有力と考えられる。Figure 2(a)で示した活性化エネルギー (0.25 eV) は、 $Fe^{2+}$ および $Fe^{3+}$ から成る不純物準位間のエネルギーギャップに対応する。

以上より、非晶質 $xFe_3O_4-(55-x)Bi_2O_3-45B_2O_3$ の電子伝導メカニズムについて、 $Fe_3O_4$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ )を高濃度にドーピングすることでキャリア電子が生成し、主としてホッピング伝導、あるいは $Bi^{3+}$ の6s軌道が一部寄与した伝導帯への熱励起により電子が非局在化されるモデルを提案した<sup>5</sup>。

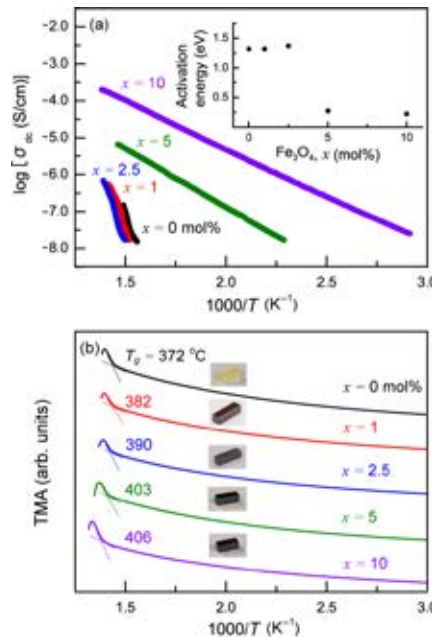


Fig. 2 (a) The dc conductivity of non-crystalline  $xFe_3O_4-(55-x)Bi_2O_3-45B_2O_3$  with  $x = 0, 1, 2.5, 5,$  and  $10$  mol%, plotted as a function of the reciprocal temperature. The inset is the dependence of activation energy on the  $Fe_3O_4$  concentration.

(b) Thermal expansion curves of non-crystalline  $xFe_3O_4-(55-x)Bi_2O_3-45B_2O_3$  with  $x = 0, 1, 2.5, 5,$  and  $10$  mol% as a function of reciprocal temperature, with the accompanying  $T_g$  and macroscopic appearances of samples.

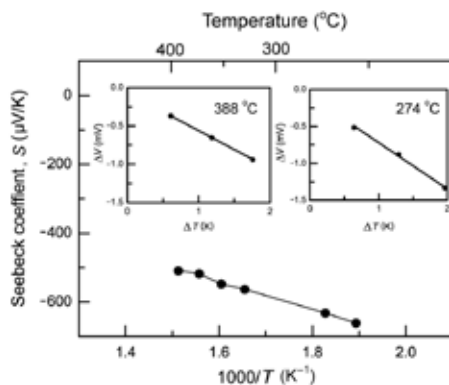


Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficients for non-crystalline  $10Fe_3O_4-45Bi_2O_3-45B_2O_3$ . The insets show the  $\Delta T-\Delta V$  plots at  $T = 274$  and  $388$  °C.

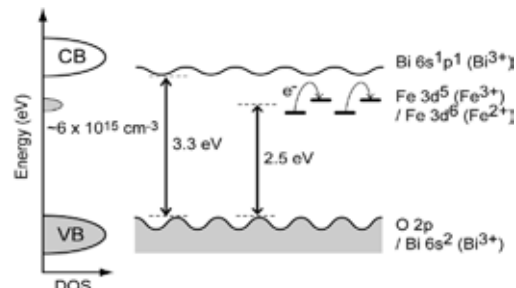


Fig. 4 Diagram of the density of states (DOS) versus electronic energy of non-crystalline  $10Fe_3O_4-45Bi_2O_3-45B_2O_3$  at  $400$  °C. The carrier density, optical bandgap (3.3 eV), and apparent gap energy (2.5 eV) ascribed to the  $Fe_3O_4$  substitution are indicated.

### 3. 参考文献

- (1) K. Nomura *et al.*, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors” *Nature*, **432**, 488 (2004).
- (2) E. P. Denton *et al.*, “Vanadate glasses” *Nature*, **173**, 1030 (1954).
- (3) S. Narushima, *et al.*, “Electronic transport and optical properties of proton-implanted amorphous  $2CdO \cdot GeO_2$  films” *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 313 (2000).
- (4) H. H. Qiu *et al.*, “DC conductivity of  $Fe_2O_3-Bi_2O_3-B_2O_3$  glasses” *Mater. Chem. Phys.*, **58**, 243 (1999).
- (5) K. Mitsui, Z. Hu, K. Hanzawa, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, “Effect of iron substitution on electronic conductivity of bismuth sesquioxide glasses” *J. Appl. Phys.*, **134**, 0751011 (2023).



分野：情報通信材料分野

## 反応性スパッタ法を用いた重金属窒化物の薄膜成長

東京工業大学 フロンティア材料研究所 ○半沢幸太、平松秀典

Thin-film growth of heavy-metal nitrides by reactive sputtering  
by ○Kota Hanzawa and Hidenori Hiramatsu

## 1. 研究目的

近年、第一原理計算によって、優れた半導体特性を発現すると予測されている新規窒化物が、数多く提案されている。しかしながら、それらの大多数は、いまだに実験的に合成されていない未知化合物のままである。この主な原因として、窒化物の多くが大気中で不安定であることや、 $N_2$  分子が持つ三重結合の解離エネルギーが非常に大きいため、窒素ガスが有効な窒化源として利用しにくいこと、などが挙げられる。そのため、3 元系や 4 元系といった多元系窒化物だけでなく、簡単な 2 元系窒化物ですら、物性が未解明なものも多い。我々の研究グループではこれまで、電子供与性 (= 仕事関数) の異なる様々な元素と窒素源 (= 窒化プロセス) の関係を網羅的に調べることで、次に示す窒化物合成に関する 3 つの特徴を見いだしてきた。1) 遷移金属に代表される大きな仕事関数を持つ元素の窒化では、金属と N が反応しづらく、例えば W 窒化物の場合は、WN と  $W_2N$  のように複数の価数状態が安定化した混相が生成しやすいこと、2) 周期表で Zn を境界にして合成の難易度が変わり、Zn 付近から右側に位置する元素を窒化する場合は、一般的には高活性とされる  $NH_3$  ガスでさえ有効な窒素源とならず、薄膜成長のようにさらに高活性・高効率な非平衡プロセスが試料合成に必要不可欠になること、3) Pb や Sn の二元系窒化物がこれまで報告されていないように、Zn 付近から右下に位置する重金属元素の窒化物合成は非常に難しいこと。

これらの先行研究から、W のように複数の価数を取り得る遷移金属の高純度・高品質な窒化物や Pb のような未報告の新規窒化物を合成するためには、薄膜成長プロセスを用いることが効果的であると考えられる。そこで本研究課題では、薄膜成長プロセスの中でも高活性な窒素プラズマを窒素源とする反応性スパッタ法を用いて、Pb と W に関連する窒化物薄膜を作製し、その結晶構造解析と光物性評価を行った。

## 2. 研究成果

はじめに、金属 Pb をターゲットとした dc マグネトロンスパッタ法で、2 元系窒化物薄膜の窒化製膜を試みた。Fig. 1 に 0.8 Pa の  $N_2$  ガス (分圧 100%) 雰囲気下において、Pb カソード電力 20 W で作製した試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。得られた回折ピーク位置は、PbO の高温相である  $\beta$ -PbO の 100 回折に近いが、わずかに低角側へシフトしていた。このピークシフトから求めた格子定数は、 $\beta$ -PbO の a 軸長である 5.90 Å よりも長い 6.00 Å であった。 $N^{3-}$  (1.46 Å) のイオン半径が  $O^{2-}$  (1.38 Å) に比べて大きいこと、真空チャンバーの背圧が  $<1 \times 10^{-2}$  Pa であることから、チャンパー中の残留 O とプロセスガス中の N が共に Pb と反応し、 $PbO_xN_y$  の状態が安定化されたと考えられる。薄膜中に N が存在するかを確かめるために、この薄膜の昇温脱離ガス分析 (TDS) を行ったところ、温度上昇に伴う N (質量数 14) と  $N_2$  (質量数 28) の脱離が観測された (Fig. 2)。TDS 前後の XRD を比較すると (Fig. 1)、TDS 後には  $PbO_xN_y$  の

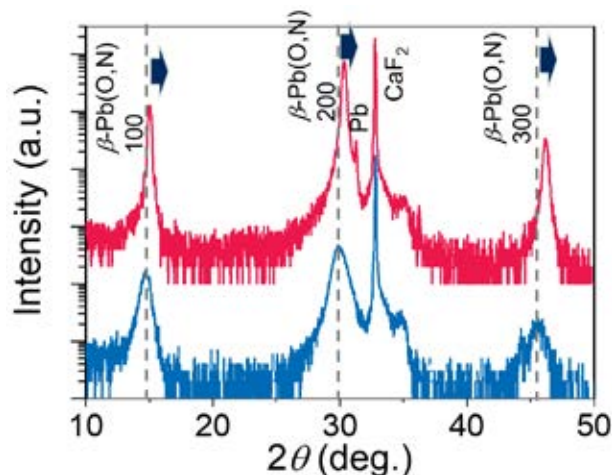


Fig.1 XRD patterns of the  $PbO_xN_y$  thin films on  $CaF_2$  single-crystal substrates before (blue, bottom) and after (red, top) TDS measurement.

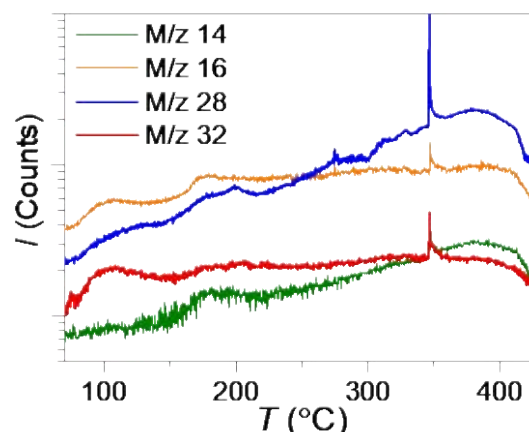


Fig.2 TDS spectra of the  $PbO_xN_y$  thin film.



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、山森亘、岡崎尚太  
矢野力三、片山尚行  
川原田洋

Development of Quantum Materials and Innovative Device Structures  
towards Topological Quantum Computers

by ○Takao SASAGAWA, Wataru YAMAMORI, Shota OKAZAKI,  
Rikizo YANO, Naoyuki KATAYAMA, and Hiroshi KAWARADA

## 1. 研究目的

量子コンピュータの開発が進められているが、大規模かつ信頼性のある量子ビット操作の確立が課題となっている。特に、個々の量子ビットがノイズやエラーに弱く、巧妙なエラー訂正を必要とすることが、ボトルネックとなっている。この解決策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)の両方の性質を同時にもち、特殊な非可換量子統計性を示すマヨラナ準粒子を発生できることが理論予言されており、これを使う量子コンピュータでは原理的にエラーをゼロにできることが示されているためである。一方で、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は余り進んでいない。そこで本研究では、このような量子情報技術の最難関の課題に対して物質科学的なアプローチから挑戦し、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:

ファンデルワールス(vdW)積層構造をもち、バルクではトポロジカル(Weyl)半金属で、単原子層では2次元トポロジカル絶縁体(2DTI)になることで知られる  $\text{WTe}_2$  を、入手できる最高純度(99.9999%以上)の原料を用いて高品質な単結晶試料として開発した。へき開を繰り返して単結晶を単原子層化した  $\text{WTe}_2$  を用いて、転写・vdW積層法およびリソグラフィ技術を駆使して、図1(a)に概念図で示したようなデバイス構造を作製した。原子レベルで平坦な h-BN 絶縁体で 2DTI の単原子層  $\text{WTe}_2$  の上下面を保護し、 $\text{WTe}_2$  に Pd/NbTi 電極をエッジコンタクトさせた構造とした。適切な熱処理(熱拡散)によってできる  $\text{PdTe}_x$  超伝導体がトポロジカルジョセフソン接合することにより、トポロジカル量子ビットとしての機能の発現が期待されるデバイスとして設計した。実際に作製したデバイス構造の光学顕微鏡写真を図1(b)に示す。

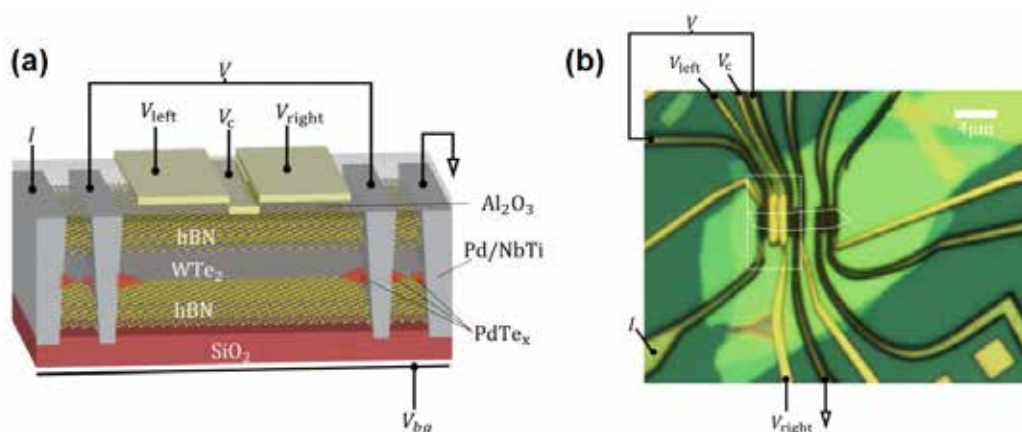


図 1. 2次元トポロジカル絶縁体の単原子層  $\text{WTe}_2$  と、超伝導電極  $\text{PdTe}_x$  との組合せで構成したトポロジカル量子ビットの構成要素となるトポロジカルジョセフソン接合デバイス。(a) 概念図。(b) 作製したデバイス写真。

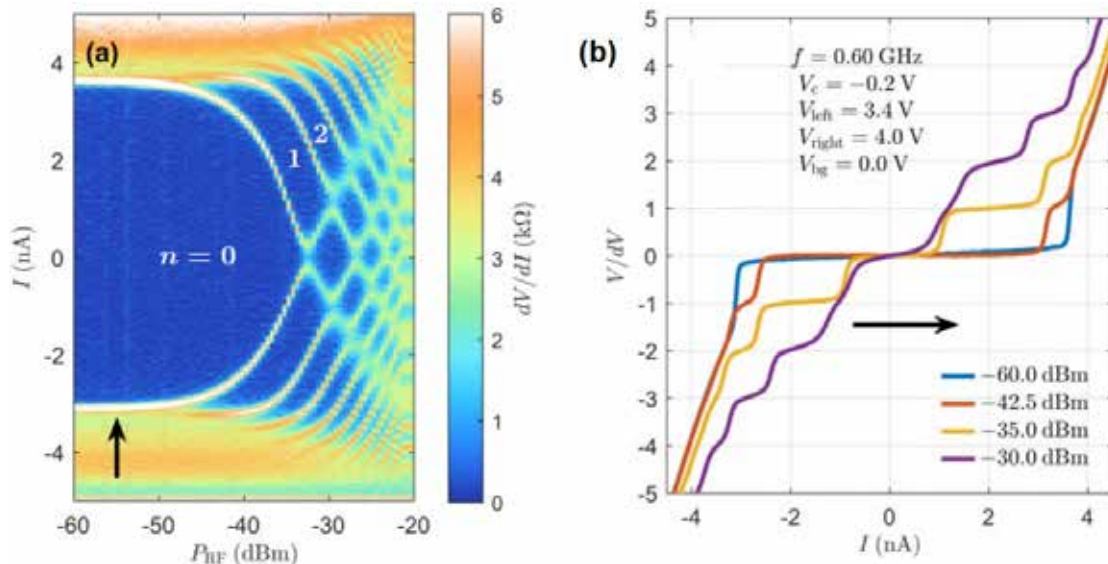


図2. 超伝導ジョセフソン接合デバイスのマイクロ波(シャピロ)応答。(a) 0.6 GHz のマイクロ波照射時の微分抵抗 ( $dI/dV$ ) のデバイス電流およびマイクロ波強度依存性。(b) 代表的なシャピロステップ応答曲線。

作製したデバイスでは、下部の  $\text{SiO}_2$  絶縁膜を介したバックゲートおよび、上部の  $\text{h-BN}$  絶縁原子層を介したトップゲート制御を行える構成にしてあり、これらの調整によってデバイスのジョセフソン接合特性の詳細な実験検証を行った。マイクロ波照射時の微分抵抗 ( $dI/dV$ ) の変化を、デバイス電流およびマイクロ波強度の依存性として測定したところ、デバイスが超伝導ジョセフソン接合として機能することの決定的な証拠となる、シャピロ応答の観測に成功した(図2)。図2(b)に代表的な応答曲線を示したように、超伝導電流が特定の電圧に量子化されるシャピロステップが明瞭に観測された。今後は、デバイス作製・制御技術を更に向上させて、ジョセフソン効果におけるマヨラナ準粒子の応答を検出し、トポロジカル量子ビットの実現に挑戦してゆく。

### 3. 発表論文

- (1) “Gate-tunable Giant Superconducting Nonreciprocal Transport in Few-layer  $\text{T}_d\text{-MoTe}_2$ ”  
T. Wakamura, T. Sasagawa *et al.*, **Phys. Rev. Research** (2024), in press.
- (2) “Gate-Defined Josephson Weak-Links in Monolayer  $\text{WTe}_2$ ”  
M.D. Randle, T. Sasagawa *et al.*, **Adv. Mater.** 2301683 (2023).
- (3) “Unconventional Short-Range Structural Fluctuations in Cuprate Superconductors”  
D. Pelc, T. Sasagawa *et al.*, **Scientific Reports** **12**, 20483 (2022).
- (4) “Giant Second Harmonic Transport under Time Reversal Symmetry in a Trigonal Superconductor”  
Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, **Nature Commun.** **13**, 1659 (2022).
- (5) “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).
- (6) “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).
- (7) “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).
- (8) “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).
- (9) “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).
- (10) “Zero-energy Vortex Bound State in the Superconducting Topological Surface State of  $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ ”  
T. Machida, T. Sasagawa *et al.*, **Nature Materials** **18**, 811 (2019).
- (11) “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

## Si-MBD 法を用いた C-Si-O チャネルによる ノーマリーオフ動作縦型ダイヤモンド MOSFET の開発

早稲田大学理工学術院 ○太田康介、成田憲人、山本稜将  
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 平岩篤、川原田洋

### Normally-off vertical diamond MOSFET with C-Si-O channel formed by Si molecular beam deposition method

by ○Kosuke OTA, Kento NARITA, Ryosuke YAMAMOTO, Atsushi HIRAIWA and Hiroshi KAWARADA

#### 1. 研究目的

低炭素社会の実現に向け、パワーエレクトロニクスのコア技術となる次世代インバータとして、上アームに n 型パワー電界効果トランジスタ(n-FETs)、下アームに p-FETs を用いる小型化が可能な高出力高速相補型インバータが提案されている<sup>(1)</sup>。単一のゲートドライブ回路により、同符号のゲート・ソース電圧( $V_{GS}$ )において、ノーマリーオフ動作の n-及び p-FETs が同時にオン状態になり得ないことから、スイッチング時のデッドタイムが不要となる。よって高周波スイッチングが可能であるため、インダクタンスが小さくなり、フィルタ及びトランスの小型化が可能となる。近年、SiC や GaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等のワイドバンドギャップ半導体を用いた n-FETs の開発及び商用化が盛んであるが、次世代相補型インバータ応用に向けて、高性能な n-FETs だけではなく、下アームに対応する高性能な p-FETs の開発が求められる。特に集積化と高耐圧化の両立に適した縦型 p-FETs の開発は必須である。ダイヤモンドは、広いバンドギャップ(5.5 eV)、高い熱伝導率(22 W·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)、高い絶縁破壊電界(20 MV/cm)、低い誘電率(5.7)、高い正孔バルク移動度(3800 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)、高い正孔チャネル移動度(700 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)<sup>(2)</sup>など半導体材料として優秀な物性値を有していることから、次世代 p-FETs として期待がされている。数百ボルトの高電圧を扱うパワー MOSFET では、フェールセールの観点から、ゲート・ソース間電圧が 0 V 時はオフ状態になるノーマリーオフ動作が求められているが、従来の水素終端ダイヤモンド(C-H)チャネルを用いた縦型 MOSFET ではノーマリーオン動作( $V_{th}$ : +15 ~ +30 V)<sup>(3-6)</sup>となっていた。本研究では、分子線ビーム堆積(Molecular Beam Deposition, MBD)法を用いて、酸化シリコン終端(C-Si-O)チャネルを持つ縦型ダイヤモンド MOSFET を作製し、ノーマリーオフ動作に加え 200 mA/mm 以上の最大ドレイン電流密度を達成したため、報告する。

#### 2. 研究成果

##### 2. 1 デバイス作製プロセス

C-Si-O チャネルの縦型ダイヤモンド MOSFET の断面図を図 1 に示す。最初に(001)p<sup>+</sup>ダイヤモンド基板にマイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法により縦方向リーク電流のブロック層として、アンドープ及び窒素ドープ層を計 1.5 μm 成膜する。次に O<sub>2</sub> と CHF<sub>3</sub> ガスを用いた誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング(ICP-RIE)により、トレンチを形成し、この時のエッチングマスクは 300 nm の Al である。エッチング後、トレンチエッチングダメージの回復と二次元正孔ガス誘起のため、MPCVD 法によりリグロウンアンドープ層を 200 nm 形成する。その後、テトラエトキシシランを材料としたプラズマエンハンス型 CVD 法により 300 nm の SiO<sub>2</sub> マスクを堆積し、リグロウン層 50 nm と SiO<sub>2</sub> マスク 300 nm を ICP-RIE にて p<sup>+</sup>層成膜領域をエッチングした。MPCVD 法により p<sup>+</sup>層([B]: ~1×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>)を成長させ、HF(20%)処理および熱混酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> = 3 : 1)処理により、SiO<sub>2</sub> マスクを除去し、リモートプラズマ法での水素ラジカル照射を行った。その後、MBD 装置にて 0.5 nm の Si を堆積し、続けて 920 °C で 15 分間真空アニールを行った。この時、ダイヤモンド表面と Si の間で反応が起こり、C-Si-結合が生じる<sup>(7-8)</sup>。そして基板を MBD 装置から取り出すと C-Si-表面は自然酸化され、C-Si-から C-Si-O へと変化し、C-Si-O チャネルが形成される<sup>(9)</sup>。その後、CHF<sub>3</sub> と Ar ガスによりアクティブ領

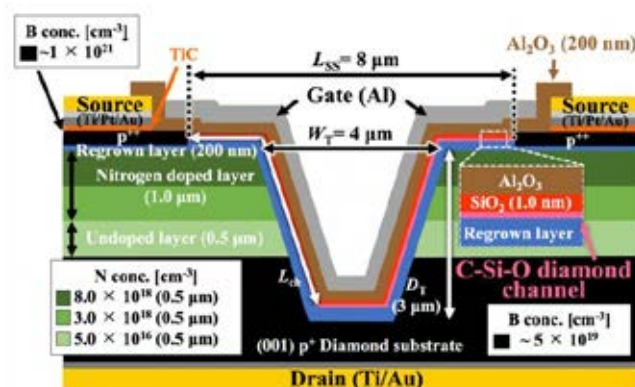


図 1 Si-MBD 法を用いた C-Si-O チャネル (001)縦型ダイヤモンド MOSFET の断面図

域以外をエッチングすることで素子分離を行い、表面の p<sup>+</sup>層上にソース電極(Ti/Pt/Au: 30/30/100 nm)を形成し、次に酸化剤として H<sub>2</sub>O を用いた 450 度の原子層堆積法によりゲート絶縁膜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 200 nm 形成する。最後に基板裏面にドレイン電極(Ti/Au: 30/250 nm)、ゲート電極(Al: 300 nm)を形成してデバイス完成となる。

## 2. 2 作製デバイスの電流電圧特性

真空中(~10<sup>-4</sup> Pa)で測定を行った電流電圧(I-V)特性を示す。ソース・ドレイン間距離(L<sub>SD</sub>): 5.4 μm, 実効チャンネル長(L<sub>ch</sub>): 5.2 μm, トレンチ幅(W<sub>T</sub>): 4 μm, ソース・ソース間距離(L<sub>SS</sub>): 8 μm, ゲート幅(W<sub>G</sub>): 25 μm とし、アクティブ領域は L<sub>SS</sub> × W<sub>G</sub> で定義した。図 2(a)より、V<sub>DS</sub>: -45 V、V<sub>GS</sub>: -40 V において、I<sub>D,max</sub> は、214 mA/mm, 5350 A/cm<sup>2</sup>、オン抵抗 R<sub>on</sub> は 8.0 mΩ·cm<sup>2</sup> となった。

図 2(b)より、V<sub>DS</sub>: -10 V において、ON/OFF 比は 10<sup>7</sup> であり、ゲートリーク電流は V<sub>GS</sub>: -40~20 V の範囲で 10<sup>-5</sup> mA/mm 未満であった。また、V<sub>GS</sub> の増加時と減少時の間に、5.1 V のヒステリシス(ΔV<sub>th</sub>)が確認された。これはゲート絶縁膜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> へのホールトラップによるものと考えられる。加えて、最大相互コンダクタンス(g<sub>m,max</sub>)は 15 mS/mm で、最大チャンネル移動度(μ<sub>FE,max</sub>)は 68 cm<sup>2</sup>/Vs であった。図 2(c)より、V<sub>th</sub> は -4.5 V である。これによりノーマリーオフ動作を兼ね備えた 200 mA/mm を超える I<sub>D,max</sub> を達成した。

従来の C-H チャンネルデバイスよりも V<sub>th</sub> が 20 V 以上負方向へシフトしていることが確認できる。この大きな負方向へのシフトは C-Si-O 界面の電子親和力(-0.25 eV)<sup>(9)</sup>が C-H 界面(-1.3 eV)<sup>(10)</sup>よりも大きく、ダイヤモンドと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドオフセットが小さくなること、また C-Si-O 界面上の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の負の固定電荷が C-H 界面上よりも少ないことで説明できる。今後は、C-Si-O チャンネルによるノーマリーオフ動作に加えて、p-ドリフト層の導入及びゲート幅の増加(W<sub>G</sub>: >100 nm)を行うことで、高耐圧かつ大電流動作可能なノーマリーオフ縦型ダイヤモンドデバイスを目指す。

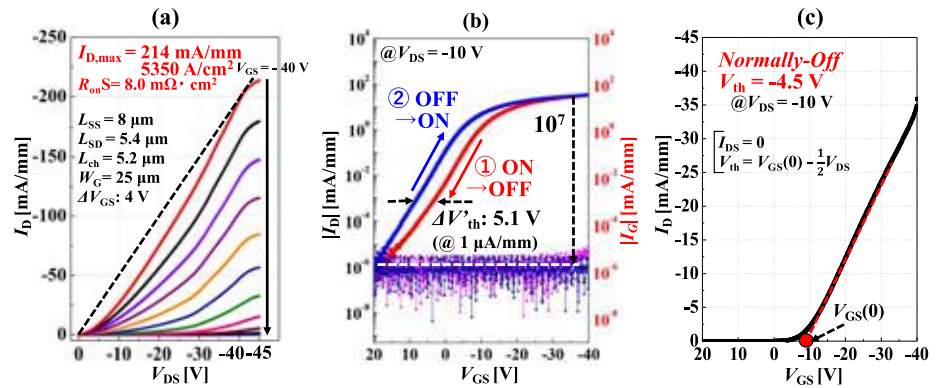


図 2 (a) I<sub>D</sub>-V<sub>DS</sub> 特性 (b) |I<sub>D</sub>|-V<sub>GS</sub>&|I<sub>G</sub>|-V<sub>GS</sub> 特性(Double scan) (c) I<sub>D</sub>-V<sub>GS</sub> 特性

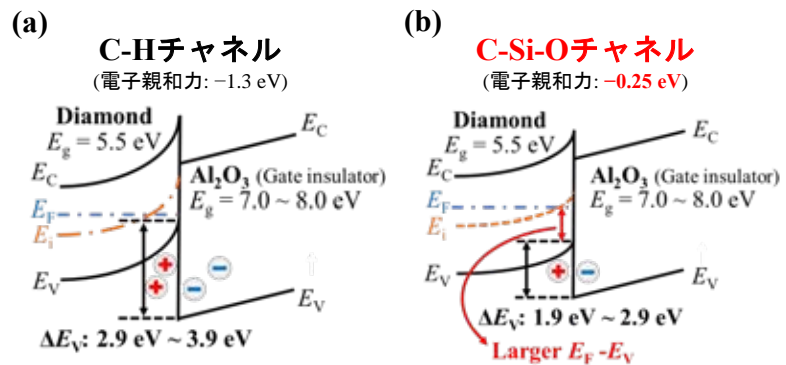


図 3 ダイヤモンドと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面におけるエネルギーバンド図のモデル (a) C-H チャンネル (b) C-Si-O チャンネル

## 3. 参考文献

- (1) K. Okuda, N. Iwamuro et al., 2016 18th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'16 ECCE Europe) pp. 1-10, 2016.
- (2) Y. Sasama, Y. Takahide et al., Nature Electronics, 5, pp. 37-44, (2022).
- (3) N. Oi, H. Kawarada et al., Scientific reports, vol. 8, no. 1, Art. no. 10660, pp. 1-10, (2018).
- (4) J. Tsunoda, H. Kawarada et al., Carbon, vol. 176, pp. 349-357, (2021).
- (5) J. Tsunoda, H. Kawarada et al., IEEE Transaction on Electron Devices, vol. 68, no. 7, pp. 3490-3496, (2021).
- (6) J. Tsunoda, H. Kawarada et al., IEEE Electron Device Letters vol. 43, no. 1, pp. 88-91, (2021).
- (7) A. Shenk, C. Pakes, et al., Applied Physics. Letter, 106(19), 191603. (2015)
- (8) Y. Fu, H. K, et al., IEEE Transaction on Electron Devices, 69(7), p3604-3610. (2022)
- (9) A. Schenk, C. Pakes, et al., J. Phys., Conds. Matt, 29, 025003. (2017)
- (10) J. B. Cui, J. Ristein, and L. Ley, Physics Review Letter 81, 429. (1998)

分野：情報通信材料分野

## ナノピラー構造作製によるダイヤモンド中SiVセンターの光子検出率増大

早稲田大学 理工学術院<sup>1</sup>, 同ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup> ○Lindsay Coe、石井智己<sup>1</sup>、  
大本将也<sup>1</sup>、谷井孝至<sup>1,2</sup>

Enhancing the photodetection rate of silicon-vacancy centers in diamond by nanopillar fabrication  
by ○L. Coe, T. Ishii, M. Omoto, and T. Tani

### 1. 研究目的

ダイヤモンドに不純物元素を添加することでバンドギャップ中に不純物準位が生成される。ここに適切な波長の励起光を照射することで電子が励起・発光遷移を起こし、光子を放出する。ダイヤモンド中の発光センターは500種以上と数多く存在するが[1]、中でもシリコン(Si)と原子空孔(V)の複合欠陥であるシリコン原子空孔発光中心(SiV センター)は優れた発光特性を持ち、量子暗号通信に用いる単一光子源としての応用に期待されている。

しかしながら、ダイヤモンド中の発光センターからの室温発光強度は極めて低いことが応用に向けた課題となっている。ダイヤモンドの高い屈折率(2.4)により蛍光が基板内部に全反射されてしまうことが要因の一つである[2]。検出光子数増大のためのアプローチとしてソリッドイマージョンレンズ[3]、ナノピラー[4]、共振器等[5]が挙げられる。中でもナノピラーは構造作製の簡便さ、デバイスとの整合性の高さから優位[6]であり、構造との共鳴により光子放出率、励起光吸収率の増大が期待される。

本研究では、高輝度な単一光子源の開発を目的とし、SiV センターを内包したダイヤモンドナノピラー構造を作製する。また、FDTD (Finite Difference Time Domain Method)法を用いた光学シミュレーションにより光子放出率、励起光吸収率のピラー直径依存性を調査し、発光強度増大のメカニズムを解明する。

### 2. 研究成果

FDTD 法を用いた光学シミュレーションにより、SiV センターに見立てた単一光源(波長 738 nm)のピラー上面方向への放出率のピラー直径・高さ依存性、および励起レーザー(波長 532 nm)のナノピラー領域での吸収率のピラー直径依存性を調べた。また、イオン注入法によって SiV センターを形成し、ピラー直径を変えてナノピラー構造の配列を作製した。Si イオン注入濃度を  $1.0 \times 10^{13}$  [ions/cm<sup>2</sup>]とし、ピラー直径を 50~350 [nm](50 nm 間隔, 7 パターン)とした。レーザー走査型共焦点顕微鏡(CFM)を用いてフォトルミネッセンス(PL)測定を行い、シミュレーション結果と比較した。

光子放出率のピラー直径・高さ依存性のシミュレーション結果を図 1 に示す。直径 200 nm、高さ 500 nm 付近にピークをもち、ナノピラー構造を作製しない場合と比較して光子放出率が最大約 5 倍となることが分かった。また、ピラー高さを 500 nm とした場合の光子放出率および励起光吸収率のピラー直径依存性のシミュレーション結果をそれぞれ図 2、図 3 に示し、それらの積を縦軸にとったものを図 4 に示す。実験における光子検出率は光子放出率と励起光吸収率の積に依存すると考えられるため、ピラー直径 200 nm の場合に最大で約 8 倍の光子検出率増大が期待されることが分かった。

作製したナノピラー配列の CFM 像およびナノピラー領域で取得した PL スペクトルを図 5 に示す。PL スペクトルのピークから、SiV センターが生成されていることを確認した。一方、本来の目的はナノピラー内に単一 SiV センターを作製することであったが、Si イオン注入量が多くナノピラーあたりの SiV センターの個数が多くなってしまった。そこで、今回は SiV センター由来の発光強度を単位面積あたりで規格化することで光子検出数のピラー直径依存性を評価することにした。ただし、今回の実験では作製した 7 つの領域のうち 3 領域でのみナノピラーが形成されており、その他 4 領域ではナノピラーの形成を確認できなかった。

実験結果とシミュレーション結果の比較を図 6 に示す。横軸はナノピラーを形成できた 3 つの領域における単位面積当たりの SiV センター由来の発光強度、縦軸はそのナノピラー直径におけるシミュレーション結果を表している。3 つのプロットは最小二乗近似で引かれた直線付近におおよそ位置している

ことから、ナノピラー構造作製による検出光子数増大は光子放出率および励起光吸収率の増大に依るものであると結論付けた。

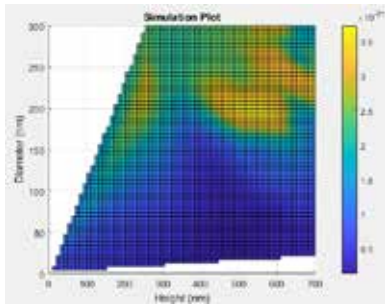


図 1 光子放出率のピラー直径・高さ依存性

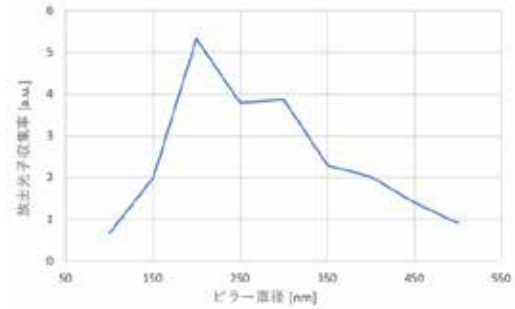


図 2 光子放出率のピラー直径依存性

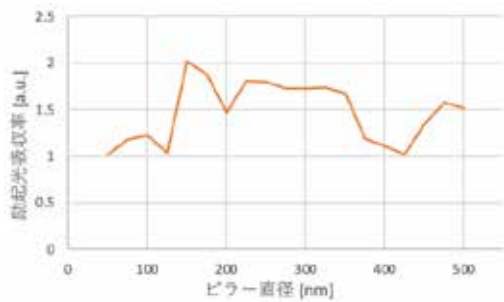


図 3 励起光吸収率のピラー直径依存性

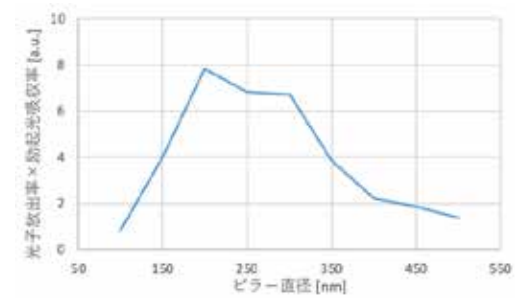


図 4 光子放出率 × 励起光吸収率のピラー直径依存性

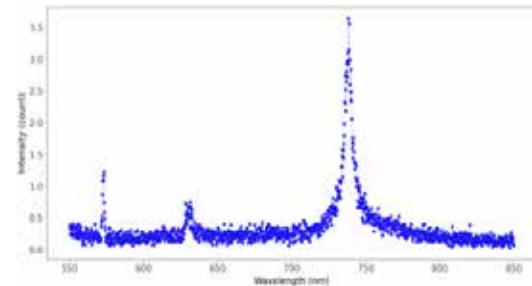
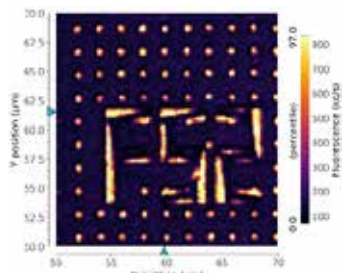


図 5 取得した CFM 像・PL スペクトル

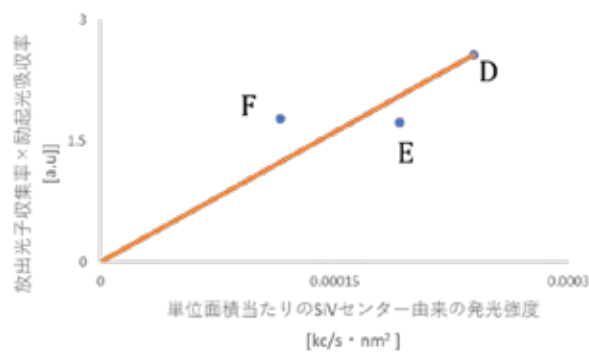


図 6 実験結果とシミュレーション結果の比較

### 3. 参考文献

- [1] I. Aharonovich et al, *Rep. Prog. Phys* **74**, 076501 (2011)
- [2] T. M. Babinec et al, *Nat. Nanotechnol*, **5**, (2010)
- [3] L. J. Rogers et al, *Nat. Commun*, **5**, 4739, (2014)
- [4] J. L. Zhang et al, *Optica*, **4**, (2017)
- [5] D. Y. Chu et al, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2843 (1995)
- [6] T. Fujimoto et al, *SNW 2020*, 123, (2017)



分野：情報通信材料分野

## P+基板をソース電極とした縦型マルチフィンガー構造を持つ 高周波ダイヤモンド MOSFETs の作製

早稲田大学 ○高橋 輝、太田 康介  
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 平岩 篤、川原田 洋

Fabrication of Vertical Multi-finger Structure RF Diamond MOSFETs with P+ substrate as Source Electrode  
by ○Akira TAKAHASHI, Kosuke OTA, Atusshi HIRAIWA, Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

現在の社会では 5G の施行に始まり高速大容量通信の需要が拡大しています。その ため高周波領域において高出力な半導体デバイスが必要不可欠となっており、その ためには絶縁破壊電圧の向上や電流密度の増加が必要になります。半導体不足が叫ばれる現在、ダイヤモンドは従来多用された半導体材料であるシリコンに代わる新 たな半導体材料として研究が活発化している。ダイヤモンドは装飾品としての価値 だけでなく広いバンドギャップや高い熱伝導率などの複数の良好な物性値を有して おり、表面の水素終端化及びアルミナの原子層堆積によって 2 次元正孔ガスを誘起 する事で、高いキャリア密度を有するホールの蓄積層を形成するため高周波・高出 力増幅器としての応用が期待されています。またダイヤモンドの高い熱伝導率を活 かしたマルチフィンガー構造を実現することで単位面積当たりの出力を増加することができ、今回空中配線のエアブリッジ構造ではなく地下を導通する縦型構造を導入したことでダイヤモンドの良好な物性やトレンチ側壁および表面の終端による特 性を生かしてダイヤモンドが他材料に比べて優位性を確立できることが期待されています。本研究では、P+基板をソース電極として用い、縦型構造のマルチフィンガー構造を持つ高周波ダイヤモンド MOSFETs デバイスの作製を行った。

### 2. 研究成果

#### 2.1 DC 特性

今回測定した DC 特性を示す。ゲート幅とトレンチ幅をいくつか振り分けて設計しており、全部で 14 種類ある。その中でも最大の実電流を記録したのは総ゲート幅 2000 $\mu\text{m}$ 、トレンチ幅 8 $\mu\text{m}$  のデバイスで  $I_{DS\text{max}}=-499.9\text{mA}$  だった。また最大の電流密度と相互コンダクタンスを記録したのは総ゲート幅 500 $\mu\text{m}$ 、トレンチ幅 8 $\mu\text{m}$  で  $I_{DS\text{max}}=-297.4\text{mA/mm}$ 、 $g_m=13.16\text{mS/mm}$  であった。DC 特性の結果を下の fig.1 に示す。

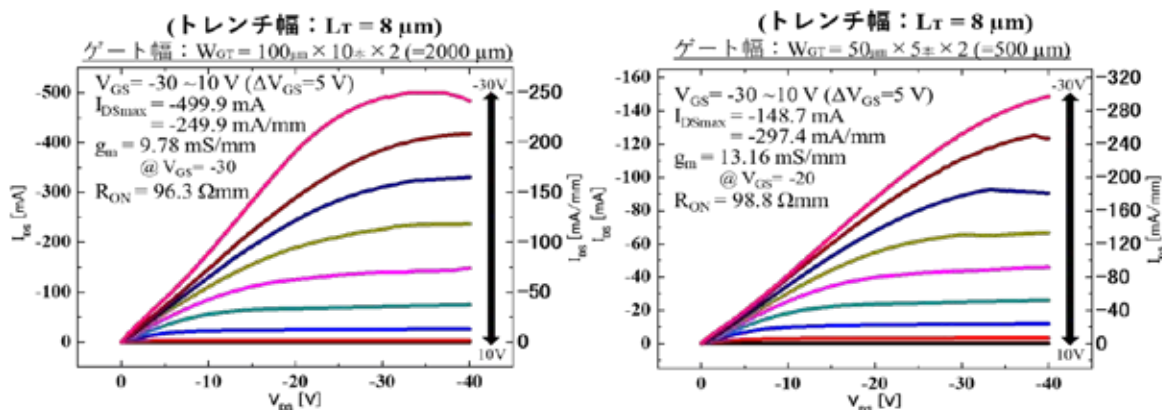


Fig.1 トレンチ幅毎の DC 特性の変化

またマルチフィンガー構造の特徴的な点であるゲートフィンガーの本数を 2 倍にしたことで実電流が 2 倍に増加し、かつ電流密度を維持しているという特徴も見られた。この特性を次の fig.2 に示す。

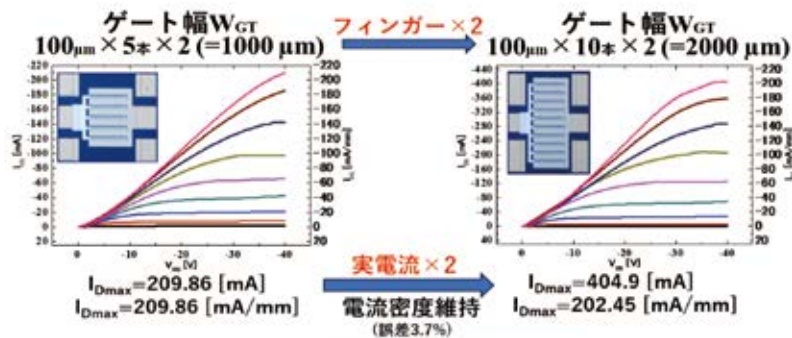


Fig.2 マルチフィンガー構造の効果

また次の fig.3 ではトレンチ幅での DC 特性を比較した時、トレンチ幅が大きいほど実電流および相互コンダクタンスが大きくなり、オン抵抗は小さくなるという傾向も見られた。

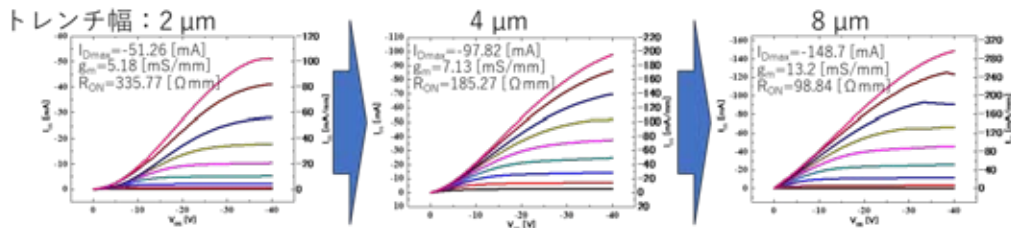


Fig.3 トレンチ幅毎の DC 特性の変化

### 2. 2 RF 特性

高周波特性だが DC 特性で得たデータを元に相互コンダクタンスが大きいバイアス点で測定を行った。その結果、右に示す小信号特性の結果が今回測定できた中で最大発振周波数の値が最も大きい  $f_{max}=0.9\text{GHz}$  であった。また今回の測定においてトレンチ幅が大きくなるにつれて高周波特性に向上が見られ、トレンチ幅拡大に伴う相互コンダクタンスの向上によって高周波特性が向上するといった傾向も観察できた。またトレンチ幅はソース・ゲート間の容量に影響を及ぼさないということも今回の測定結果から確認することができた。

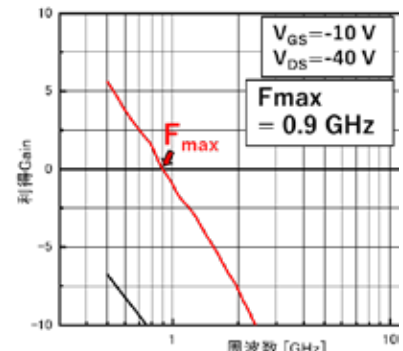


Fig.4 小信号特性

### 2. 3 デバイス構造の変更に伴う特性の改善

ここでは特性向上に向けて下記の fig.5 の様に断面構造になるようにデバイスのゲート電極部分のみを作製し直した。具体的にはゲート長( $L_G=L_T(2,4,8\mu\text{m})+4\mu\text{m}$ )からの 1 本のゲート長が  $2\mu\text{m}$  になるまで短くした。

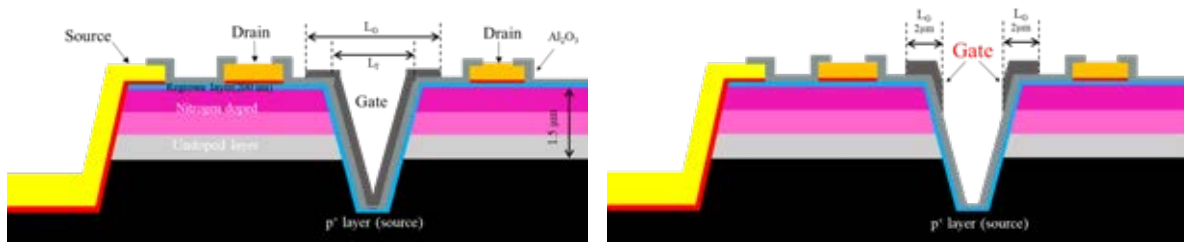


Fig.5 断面構造の変化 前(左) 後(右)

DC 測定においては電極付替前と同様にマルチフィンガー構造の効果とトレンチ幅による効果を確認できたため、高周波測定を行った。右の fig.6 に示すのは電極付替後の小信号特性の結果だが、この構造変更によって最大発振周波数の最高値が  $f_{max} = 1.3\text{GHz}$  となり、縦型高周波ダイヤモンド MOSFET において  $1\text{GHz}$  以上の高周波動作を確認することができた。

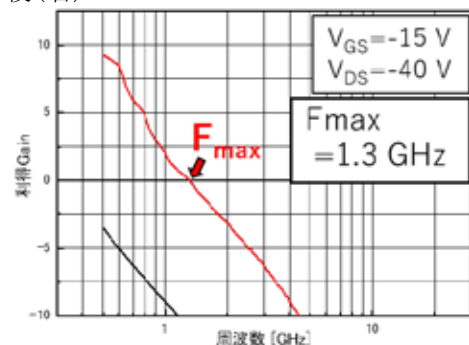


Fig.6 小信号特性(電極付替後)

分野：情報通信材料分野

## チャンバーフレーム法で合成したダイヤモンドへの NV センターの作製

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○上田真由, 浅野雄大, 阿部和美, 川原田洋

Fabrication of NV Centers on Diamond synthesized by Chamber Flame Method  
by ○Mayu UEDA, Yudai ASANO, Kazumi ABE, and Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

NV センターはダイヤモンド結晶中の置換型窒素(Nitrogen)とそれに隣接する原子空孔(Vacancy)から構成される結晶欠陥のことである。負電荷を持つ NV センターは、工学的に検出可能なスピン特性と長いコヒーレンス時間から、量子コンピューターや磁気センシングのプラットフォームとして期待される[1]。

ダイヤモンドの作製方法には大きく分けて、高温高压(HPHT)法と化学気相成長(CVD)法の2種類がある。CVD 法は加熱源の違いにより、マイクロ波プラズマ法、熱フィラメント法、燃焼炎法などに細分化される。これまで我々は、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いて高濃度かつ高品質な窒素ドープダイヤモンドを作製し、NV センターの評価を行ってきた。その結果、 $8.5 \times 10^{18} \text{ [cm}^{-3}]$ という世界最高濃度の NV アンサンブルの作製に成功している。そこで、さらに高密度な NV センターを作製するために、他の CVD 法の検討を行った。本研究ではCVD 法の1つである燃焼炎法を改良したチャンバーフレーム法により窒素ドープダイヤモンドを作製し、その評価を行った。

### 2. 研究成果

#### 2.1 チャンバーフレーム法を用いた窒素ドープダイヤモンドの作製

燃焼炎法は1988年に広瀬によって考案された酸素とアセチレンを用いたダイヤモンドの合成方法である[2]。ダイヤモンドの合成時に電力を必要とせず、大気開放中での合成が可能で、成膜レートが速いという特徴を持つ。しかしながら、大気開放下での合成には不純物制御が困難であるという課題があった。そこで、竹内が燃焼炎法を改良し、大気を遮断したチャンバー内(図1)で合成することで不純物制御を可能にした。この方法をチャンバーフレーム法と呼ぶ[3]。チャンバーフレーム法最大の特徴は、結晶性の良いダイヤモンドを合成できる点である。結晶性の評価指標の一つにカソードルミネッセンス測定を用いた F/A 比がある。結晶の完全性に起因する FETO ピーク強度 F と、結晶欠陥等に起因する Band A ピーク強度 A により F/A 比を算出し、値が大きいほど結晶性が良いとされる。チャンバーフレーム法でホモエピタキシャル成長させたアンドープダイヤモンドの F/A 比は 625 であり、他の合成方法で作製したダイヤモンドと比較しても極めて高い値となっている[4]。これまでチャンバーフレーム法をもちいて窒素ドープダイヤモンドを作製し、NV センターの評価を行った例はない。

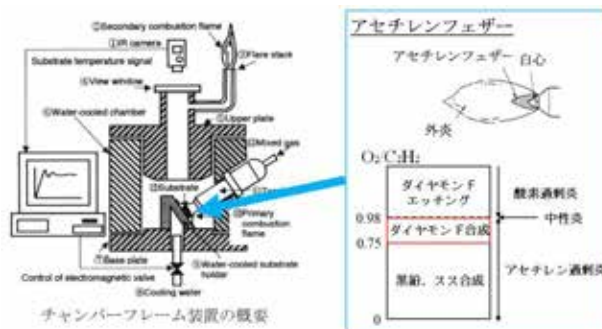


図1 チャンバーフレーム装置[3]

窒素ドープダイヤモンドの合成条件を表1に示す。原料ガスには酸素、アセチレン、窒素を使用し、窒素の流量を 50 [sccm], 100 [sccm], 150 [sccm]の3条件に設定し合成を行った。合成は日本工業大学の竹内貞雄教授と佐藤勇斗氏によって行われた。基板には3mm角、(001)配向のHPHTダイヤモンドを用いた。

表1 合成条件

Sample	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	N <sub>2</sub> [sccm]	O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	成膜時間 [h]
50 [sccm]	4050	3600	50	0.89	1
100 [sccm]	4000	3500	100	0.88	1
150 [sccm]	4000	3700	150	0.93	1

#### 2.2 合成結果

図2に50 [sccm]基板の光顕画像を示す。いずれの基板も50 [sccm]基板と同様に、基板の外郭部分には単結晶ダイヤモンドが成膜されている一方で、基板中央には多結晶ダイヤモンドが成膜された。窒素を流さずに

成膜を行った基板では、全面への単結晶ダイヤモンドの成膜に成功しているため、この部分的な膜質の低下は成膜時の酸素の供給が原因であると考えられる。これ以降の物性評価では各基板の単結晶領域の測定を行った。

2.3 (113)面非対称逆格子マップ測定

X線回折装置を用いて(113)面非対称逆格子マップ測定を行った。(113)面での非対称測定を行うと、結晶の成長面垂直方向と成長面平行方向の双方の評価



図2 50 [sccm] 顕微鏡画像

を行うことが出来る。HPHTダイヤモンド基板からのピーク S に対して、エピタキシャル層からのピーク L がどの位置にあるかを求めることで、結晶格子伸長率を算出した。

図3に(113)面非対称逆格子マップ、表2に結晶格子伸長率を

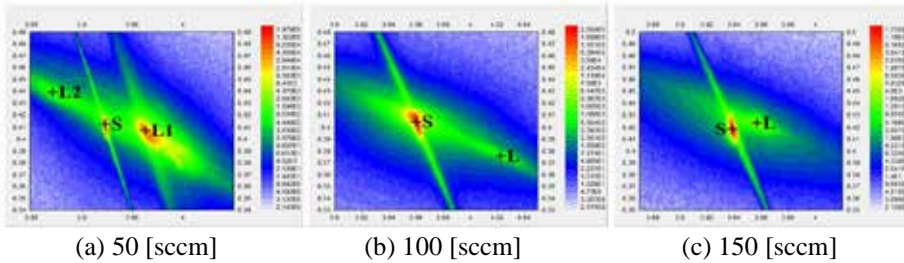


図3 (113)面非対称逆格子マップ

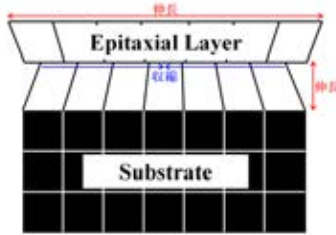


図4 50 [sccm] 結晶成長モデル

確認出来た。50 [sccm]では成長面平行方向の収縮と伸長双方のピークが確認出来た。このことから、他の2つの基板と同様に成長面平行方向へ収縮しながら成長していたものの、収縮限界を迎え、反動で一気に緩和したと考えられる(図4)。

2.4 NV センター濃度

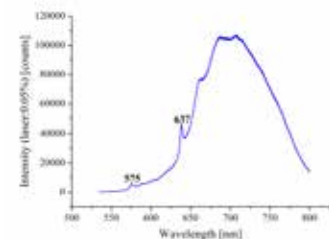
フォトルミネッセンス(PL)測定結果を図5に示す。いずれも575 [nm]にNV0のピークが、637 [nm]に鋭いNV-のピークが確認できる。このことから、窒素ドープダイヤモンド内にNVセンターが作製できていると言える。

次に、共焦点レーザー顕微鏡を用いて各基板のNV濃度を算出した。その結果、50 [sccm]の基板では $4.0 \times 10^{16}$  [cm<sup>-3</sup>], 100 [sccm]の基板では $2.3 \times 10^{16}$  [cm<sup>-3</sup>], 150 [sccm]の基板では $7.1 \times 10^{16}$  [cm<sup>-3</sup>]であった。 $10^{16}$  [cm<sup>-3</sup>]オーダーのNV濃度はas-grown基板としては極めて高い値であり、チャンバーフレーム法はNVセンターの形成に有用であると言える。今後の展望としては、合成した基板に対する電子線照射、合成条件の最適化、より不純物をドープしやすい(111)配向ダイヤモンド上への成膜の3方向からのアプローチによるNVアンサンブルの更なる高濃度化が挙げられる。

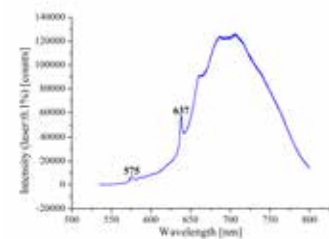
表2 結晶格子伸長率

Sample	面平行方向伸長率[%]	面垂直方向伸長率[%]
50 L1	-1.01	+0.07
50 L2	+1.31	-0.03
100	-1.59	+0.32
150	-0.45	-0.06

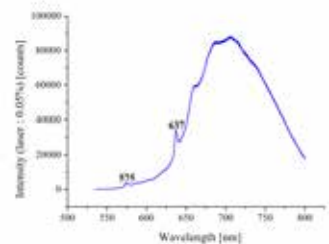
示す。100 [sccm]と150 [sccm]では成長面平行方向の収縮が



(a) 50 [sccm] PL スペクトル



(b) 100 [sccm] PL スペクトル



(c) 150 [sccm] PL スペクトル

図5 PL スペクトル

3. 参考文献

[1] F. M. Stürner, A. Brenneis, T. Buck, J. Kassel, R. Rölver, T. Fuchs, A. Savitsky, D. S. J. Grimm, S. Hengesbach, et al. Integrated and portable magnetometer based on nitrogen-vacancy ensembles in diamond. *Advanced Quantum Technologies*, Vol. 4, No. 4, (2021).

[2] 広瀬洋一, 坂本明徳, 藤田信行. 燃焼炎を用いた大気中でのダイヤモンド合成とその応用. *表面技術*, Vol. 40, No. 1, pp. 104–105, (1989).

[3] 竹内貞雄, 村川正夫. 燃焼炎法による切削チップ基板へのダイヤモンドコーティング. *精密工学会誌*, Vol. 59, No. 2, pp. 263–268, (1993).

[4] 竹内貞雄, 村川正夫. カソードルミネッセンス分光分析によるダイヤモンド中の結晶欠陥の評価. *表面技術 The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 52, No. 1, pp. 120–124, (2001).

分野：情報通信材料分野

## 1550nm 帯量子ドット DFB レーザの狭スペクトル線幅特性

早稲田大学 ○矢吹 諒太、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

Very Narrow Linewidth of 1.55  $\mu\text{m}$ -Band Quantum Dot DFB Laser

by ○Ryota YABUKI, 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] 昨年度は高温動作に着目し、p ドープにより室温付近の温度無依存パルス動作や120°CまでのCW動作を達成した。[2, 3] 今年度は低雑音性に着目した。その背景として、近年デジタルコヒーレント方式による高速・大容量光通信が普及する中で、一層狭スペクトル線幅な光源の開発が重要視されており、QDを用いた狭線幅半導体レーザが着目されている。[4] ここではQDレーザに波長安定化機構である分布帰還型(DFB)を導入したQD-DFBレーザ[5]により、高微分利得を有するQDレーザのその潜在的な低雑音特性の評価を目的とした。

### 2. 研究成果

#### 2.1 素子構造

実験に用いたQDウエハの断面構造をFig. 1に示す。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層からなるもので、情報通信研究機構において作製されたものである。[6] 今回はQD層はノンドープとした。低雑音評価のためには揺らぎを低減化するために単一波長制御が不可欠である。そこで単一波長の安定性に優れた分布帰還型レーザ(DFB-LD)構造を作製した。QD-DFB-LDの模式図をFig. 2に示す。横モード閉じ込めのリッジ導波路は実効幅約3.0  $\mu\text{m}$ とし、共振器長は1000  $\mu\text{m}$ である。回折格子は再成長が不要であったり、電流注入の容易性や作製の容易性から、電子ビーム露光(EBL)とドライエッチング(ICP-RIE)により、図のように側面に形成した。その際、エッチング深さにより回折効率が変化するが、回折効率として約20  $\text{cm}^{-1}$ が見積もられた。また、単一波長の安定性を向上するために、光伝搬方向での光閉じ込め増強のため素子中央部に4分の1波長( $\lambda/4$ )シフトを導入した。加えて両端面にはしきい値低下と光取り出し効率向上のために、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 多層膜により、前方に低反射率(AR)、後方は高反射率(HR)コーティングを施した。

#### 2.2 素子特性

Fig. 3はQD-DFB-LDの室温でのCW動作時のI-V及びI-L特性であり、しきい値電流は $I_{\text{th}} = 17.3\text{mA}$  ( $J_{\text{th}}$ は約0.49



Fig 1. Cross section of 1550nm InAs/InGaAlAs QD wafer on InP (311)B substrate.

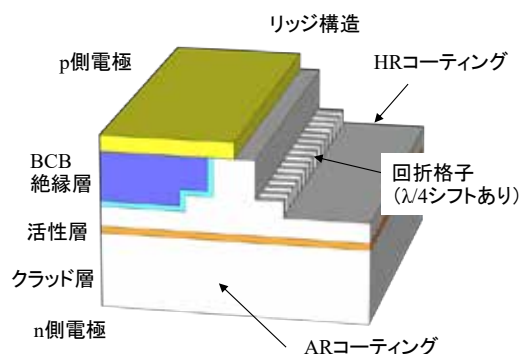


Fig 2. Schematic structure of QD-DFB LD.

$\text{kA/cm}^2$ ) と通常の FP 構造の QD-LD と同等の低しきい値特性が得られており、回折格子を活性層近傍までドライエッチングで形成した影響はほぼ無いことが確認された。

Fig.4 はフリーランニング下でしきい値電流の 1.27 倍 ( $I = 22 \text{ mA}$ ,  $P \sim 0.5 \text{ mW}$ ) で動作させたときの自己遅延ヘテロダイン検波方式を用いたスペクトル線幅の測定結果である。ローレンツ関数によるフィッティングにより見積もられたその線幅は  $20 \text{ kHz}$  であり、温度制御をしていないにもかかわらず極めて狭いスペクトル幅特性を示した。

Fig.5 にバイアス電流を変化させた場合のスペクトル線幅特性を示す。量子井戸レーザなどの通常のレーザは、バイアス電流の増加による光強度に反比例してスペクトル線幅が減少し、共振器内部の光強度の過剰な増加による非線形によってスペクトルの再広がりが発生するが、本 QD レーザではしきい値直後から狭スペクトル線幅特性を一定バイアス状態で示しており、QD レーザの低雑音性を顕著に示した特性が得られた。が出来た。

### 3. まとめ

$1550 \text{ nm}$  帯 QD-DFB-LD において、フリーランニングにおいて約  $20 \text{ kHz}$  と極めて狭いスペクトル特性を達成した。また本狭線幅特性が電流バイアスに依らないという興味深い特性が観察された。本素子は、リッジ導波路両側面に一回のエッチングで作製可能という簡易な構造であり、コヒーレント伝送や光計測などへの広範な普及が期待される。

今後の方針として、p ドープ構造と併用して、温度安定性に優れた狭線幅レーザの実現を目指す。

### 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。また作製に当たっては文科省 ARIM の支援を得た。

### 参考文献

- [1] Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett., vol.40, pp. 939-941, 1982.
- [2] A. Matsumoto, et al., Japanese J. Appl. Phys., vol.56, 04CH07, 2017.
- [3] R. Yabuki, et al., Int'l Conf. Opt. Fiber Commun. (OFC2023), Th2A.6, 2023.
- [4] T. Septon, et al., Opt. Fiber Commun. Conf. (OFC2019), p.1-3, 2019.
- [5] R. Kaneko, et al., Phys. Status and Solid., A., vol.219, p.2100453-n/a, 2022.
- [6] K. Akahane, et al., Appl. Phys. Lett., vol.93, 041121, 2008.

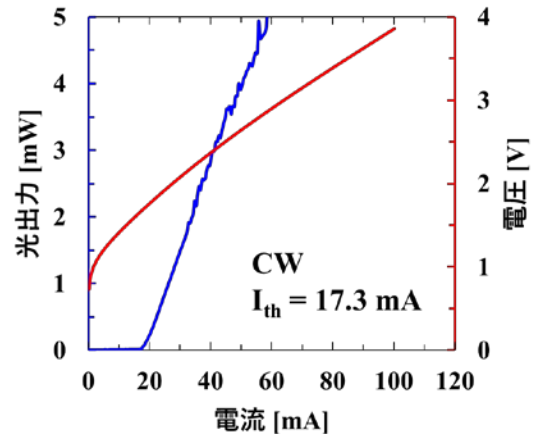


Fig 3. I-L and I-V characteristics of QD-DFB-LD

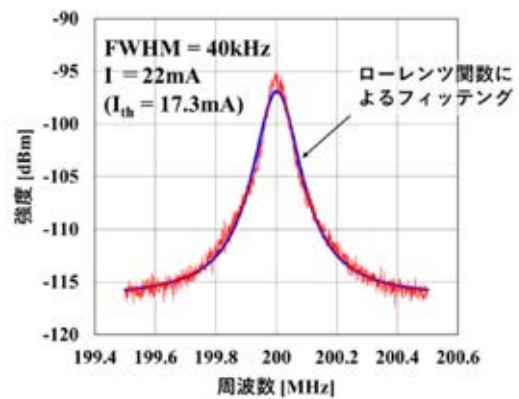


Fig 4. Linewidth spectrum of QD-DFB LD

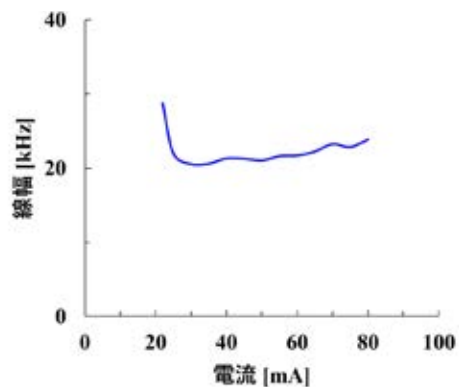


Fig 5. Current dependence of the linewidth of QD-DFB LD

分野：要素材料・技術開発分野

## マルチスケール材料融合によるはんだ材料の高機能化

大阪大学接合科学研究所 ○巽裕章、新田隼也、西川宏

Enhanced thermal conductive performance of solder-based composite joint utilizing Cu porous materials  
by ○Hiroaki TATSUMI and Hiroshi NISHIKAWA

## 1. 研究目的

近年、情報化社会の急速な発展や電気自動車の普及、エネルギー使用の高効率化、ヘルスケア分野の拡大などにより、半導体デバイスの小型化、高集積化、高効率化が急務となっている。これらのデバイスは、電子機器の性能向上や省エネ化を実現し、持続可能な社会の構築に貢献している。しかし、デバイスの性能向上に伴い、はんだ接合部の高熱伝導化や高信頼化が重要な課題となっている。従来、はんだ材料への元素添加による新規合金組成が長年にわたって検討されてきたものの、求められる特性には至っていない。

これまで著者らは、はんだ材料を基材とした複合材料・構造として、Cu ポーラス材料の気孔にはんだを溶解・浸透させて得られる Cu ポーラス材料・はんだ複合構造を提案し、はんだの2倍以上の優れた熱伝導性を実証した<sup>1)</sup>。また、NiO で被覆した ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を添加したナノ粒子複合 Sn-In はんだを提案し、基材となる Sn-In はんだに対して36%優れた引張強度が得られることを示した<sup>2)</sup>。

本課題では、本手法を発展させたはんだ基複合構造を創出する接合技術の開発と、デバイスへの応用の可能性を探ることを目的とする。本報告では、上述の Cu ポーラス材料・はんだ複合構造として、一方向に配列した気孔を有するロータス型ポーラス Cu を用いた手法と、そのデバイスへの応用例について報告する。

## 2. 研究成果

## 2.1 ロータス型ポーラス Cu・はんだ複合構造の熱伝導性評価

ロータス型ポーラス Cu シートとはんだシートを用いて接合部を作製した。本研究では、Fig. 1 に示す厚さ 0.2 mm、開口率が約 50%のロータス型ポーラス Cu シートを使用した。はんだシートには Sn-3Ag-0.5Cu (SAC305) はんだを用いた。接合プロセスの模式図を Fig. 2 に示す。直径 10 mm の上下の Cu ディスクの間に挟むようにロータス型ポーラス Cu シートとはんだシートを積層して配置し、N<sub>2</sub> 中でリフローすることによって接合部を作製した。接合温度を 250 °C、接合時間を 60 s とし、接合部のボイドを減らすためにはんだ溶解中に二度真空引きを行った。得られた Cu-Cu ディスク接合部の定常熱伝導率測定を行った。

ロータス型ポーラス Cu-はんだ複合構造を形成した Cu-Cu ディスク接合部を作製した。Fig. 3 に接合部の断面観察結果を示す。ロータス型ポーラス Cu の気孔に対してはんだが狙い通り充填された構造を形成することが明らかとなっている。得られたサンプルに対して、定常法を用いて接合部の熱抵抗を算出し、そこから接合部の見かけの熱伝導率を算出した。その結果、接合部の見かけの熱伝導率は 142 W/m・K であった。SAC305 はんだ単体の熱伝導率 55 W/m・K に対して、約 2.5 倍の優れた高熱伝導性を示すことが明らかとなった。

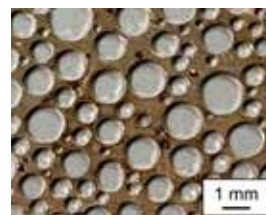


Fig. 1 ロータス型ポーラス Cu シート

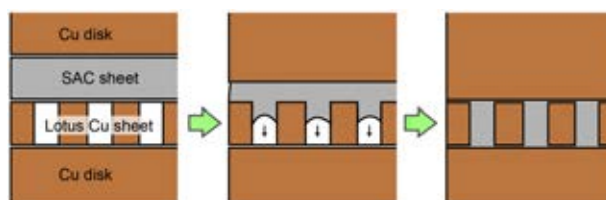
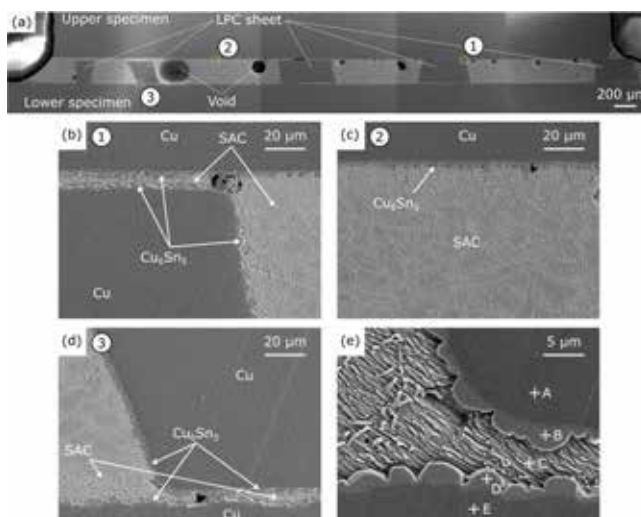


Fig. 2 ロータス型ポーラス Cu・はんだ複合構造の形成プロセス

Fig. 3 断面 SEM 観察結果<sup>1)</sup>

## 2.2 ロータス型ポーラス Cu・はんだ複合構造を用いたモジュール試作評価

ロータス型ポーラス Cu-はんだ複合構造をダイアタッチ部とベースアタッチ部に用いて、片面冷却構造の簡易なパワーモジュールを作製した。模式図を Fig. 4 に示す。抵抗ヒーターを内蔵した  $5 \times 5$  mm の TEG チップ、絶縁基板 (FJ コンポジット社製、Cu/Si3N4/Cu 基板<sup>3)</sup>)、および Cu ベース板を、挟み込んだ接合材料とともに載置し、リフローにより接合した。チップ表面の温度 ( $T_j$ ) と Cu ベース板裏面中央の温度 ( $T_c$ ) を計測しながらチップに所定の電流を流して発熱させ、このときのチップ表面から Cu ベース板裏面までの熱抵抗  $R_{th(j-c)}$  を算出した。

ロータス型ポーラス Cu-はんだ複合構造を活用したベースアタッチ部の X 線透過画像を Fig. 5 に示す。ロータス型ポーラス Cu とその気孔に充填されたはんだが、それぞれ薄灰色および濃灰色として観察される。白色として観察されるボイドがほとんど見受けられず、気孔にはんだが良好に充填されていることが確認できた。次に、チップ-Cu ベース板間の熱抵抗を測定した。ダイアタッチ部とベースアタッチ部の 2 層の接合層にはんだのみを用いた場合と比較した。その結果、接合層にロータス型ポーラス Cu・はんだ複合構造を用いた場合、はんだ単体に比べて約 13% 熱抵抗を低減できることがわかった。

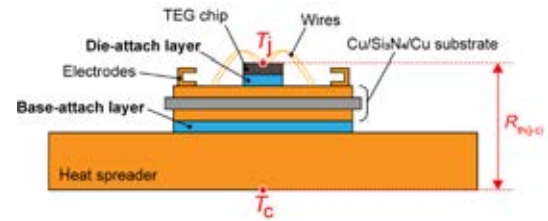


Fig. 4 試作モジュールの断面模式図

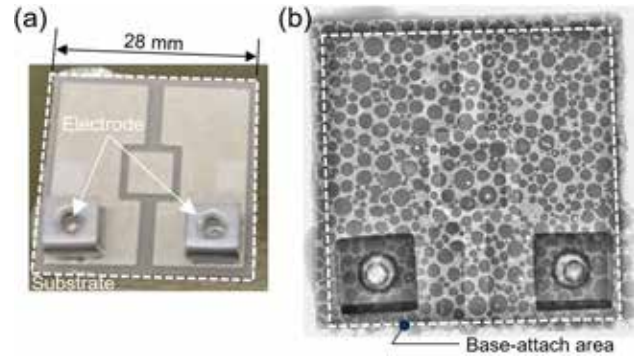


Fig. 5 接合部の透過 X 線観察結果

## 3. 参考文献

- (1) H. Tatsumi and H. Nishikawa, Anisotropic Highly Conductive Joints utilizing Cu-Solder Microcomposite Structure for High-Temperature Electronics Packaging, *Materials and Design*, **223**, 111204 (2022)
- (2) S. Nitta, H. Tatsumi, and H. Nishikawa, Strength-enhanced Sn-In low-temperature alloy with surface-modified ZrO<sub>2</sub> nanoparticle addition, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **34**, 2066 (2023)
- (3) H. Tatsumi, S. Moon, M. Takahashi, T. Kozawa, E. Tsushima, and H. Nishikawa, Quasi-direct Cu-Si3N4 bonding using multi-layered active metal deposition for power-module substrate, *Materials and Design*, **238**, 112637 (2024)



分野：要素材料・技術開発分野

## 健全な継手が得られる陽極接合条件の解明

大阪大学接合科学研究所 ○高橋 誠

Elucidation of the Conditions for Anodic Bonding That Yields Sound Joints

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で電場が働き、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から取り残された  $O^{2-}$  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て反応層を形成することで恒久的な接合が成立する。

陽極接合の進行に必要なガラス中の陽イオンの拡散移動を活性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、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り、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。そこでこれらの課題を解決するため低温での陽極接合の研究を行い、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 333 K (60 °C) での接合を達成した。しかしホウケイ酸ガラスの一種である硬質ガラス同士を同じくアルミニウム層を仲立ちとして重ね陽極接合した場合、接合界面全面が密着した継手は 433 K 以上の接合温度でしか得られなかった。これらの接合では、ガラスの品種や接合温度にかかわらず接合中にガラスを流れる電流が運んだ電荷の接合面での面密度が  $100 \text{ C/m}^2$  を超えると接合界面全体が密着した継手が得られることが実験的に見いだされた。陽極接合においてガラス中を流れる電流のキャリアは移動するイオンなので、電荷量はガラスから接合界面に供給されアルミニウムと反応した  $O^{2-}$  イオンの量を代表しており、従って界面反応による接合の進行をよく示していたものと考えられる。接合中にガラス中を移動する電荷量で健全な継手が得られる条件を整理することができれば、ガラスを流れる電流量と陽極接合のパラメータである接合温度・接合電圧の関係を明らかにすることで健全な継手が得られる接合条件を予想することができる。そこで、接合の条件を系統的に変化させた陽極接合を行い、電圧印加中に移動する電荷量と接合の進行の関係を検討した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 健全な陽極接合界面の形成に必要な導体側材料の酸化量

健全な陽極接合継手を得るために必要な接合中のガラス中の電荷移動量と導体側材料の酸化量に関係づけるため、導体層を仲立ちとしたガラス板同士の重ね陽極接合を仲立ちの導体層の厚さと電圧印加時間を系統的に変えて行い、得られた継手の接合界面の状態を観察した。

継手材料にはソーダライムガラス Matsunami 50 を用いた。厚さ 1 mm の両面磨きガラス板を幅 25 mm、長さ 50 mm の長方形に切断し、その片面に真空蒸着で 5 nm、10 nm、20 nm の 3 通りの厚さのアルミニウム層を施した。以後アルミニウム層の厚さを  $D$  とする。これらの板の上に同じ Matsunami 50 の厚さ 1 mm、幅 25 mm、長さ 40 mm の長方形の板をアルミニウム層をはさんで重ね合わせ、純アルゴン雰囲気中で接合温度  $T_b = 443 \text{ K}$  に加熱してからアルミニウム層を陽極、両側のガラス板の外側の面を陰極として 400 V の接合電圧を印加して陽極接合を行った。まず  $D = 20 \text{ nm}$  で電圧印加時間  $t_b = 5400 \text{ s}$ 、 $D = 10 \text{ nm}$ 、 $5 \text{ nm}$  で  $t_b = 3600 \text{ s}$  で接合を行い、アルミニウム層が完全に酸化された継手を得た。次に  $D = 20 \text{ nm}$  で、 $t_b = 669 \text{ s}$ 、 $t_b = 1461 \text{ s}$  の 2 通りの電圧印加時間で、 $D = 10 \text{ nm}$  で  $t_b = 669 \text{ s}$  での接合を行った。こうして得られた接合界面の状態を透明なガラスを通して観察した。

それぞれ Fig. 1(a), (b), (c) の外観写真に示すように、 $D = 20 \text{ nm} \cdot t_b = 5400 \text{ s}$ 、 $D = 10 \text{ nm} \cdot t_b = 3600 \text{ s}$ 、 $D = 5 \text{ nm} \cdot t_b = 3600 \text{ s}$  の継手の接合界面は透明化しており、接合中に仲立ちのアルミニウム層がすべて酸化されたことが

示された。それぞれの継手中でアルミニウム層の酸化が完了するまでに移動した電荷量( $q_b$ )は  $D = 20$  nm で  $293 \text{ C/m}^2$ 、 $D = 10$  nm で  $184 \text{ C/m}^2$ 、 $D = 5$  nm で  $72 \text{ C/m}^2$  であった。 $D = 20$  nm、 $10$  nm の継手では接合界面全体が密着していたが、接合中に移動した電荷量が  $100 \text{ C/m}^2$  より小さくなった  $D = 5$  nm の継手の接合界面には未密着部が残存していた。このことから、アルミニウムとソーダライムガラスの陽極接合界面の密着が達成されるには  $10$  nm の半分、 $5$  nm 程度の厚さのアルミニウムが酸化される必要があると考えられた。(アルミニウム層は両側のガラスとの界面から酸化されるため)

$D = 20$  nm で  $t_b = 1461$  s と  $t_b = 669$  s の継手、 $D = 10$  nm で  $t_b = 669$  s の継手の外観をそれぞれ Fig. 2(a), (b), (c)に示す。これらの継手の接合界面には未酸化のアルミニウム層が残存していた。 $D = 20$  nm・ $t_b = 1461$  s の継手の接合界面は全体が密着していたが、 $D = 20$  nm・ $t_b = 669$  s、 $D = 10$  nm・ $t_b = 669$  s の継手の接合界面には未密着部が残存していた。これらの継手の接合中に移動した電荷量は  $D = 20$  nm・ $t_b = 1461$  s で  $163 \text{ C/m}^2$ 、 $D = 20$  nm・ $t_b = 669$  s で  $82 \text{ C/m}^2$ 、 $D = 10$  nm・ $t_b = 669$  s で  $80 \text{ C/m}^2$  であり、接合界面全体が密着していた  $D = 20$  nm・ $t_b = 1461$  s の継手では同じく界面全体が密着していた  $D = 10$  nm でアルミニウム層を完全に酸化させた継手、未密着部が残存していた  $D = 20$  nm・ $t_b = 669$  s、 $D = 20$  nm・ $t_b = 669$  s の継手では同じく未密着部が残存していた  $D = 5$  nm でアルミニウム層を完全に酸化させた継手の接合中に移動した電荷量に近い値になった。これらの結果から、アルミニウムとガラスの陽極接合界面の密着が達成される電荷移動量の閾値は、電圧印加中に接合界面で酸化される必要のあるアルミニウムの量を反映しているものと考えられた。

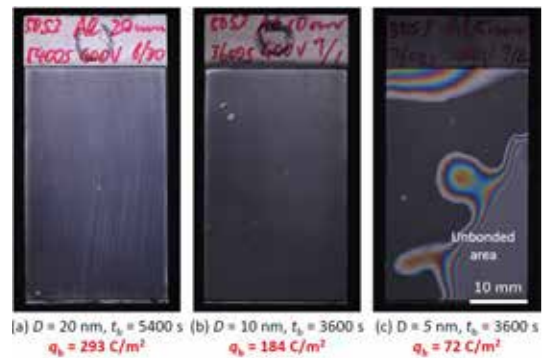


Fig. 1 長時間の電圧印加で接合した陽極接合継手

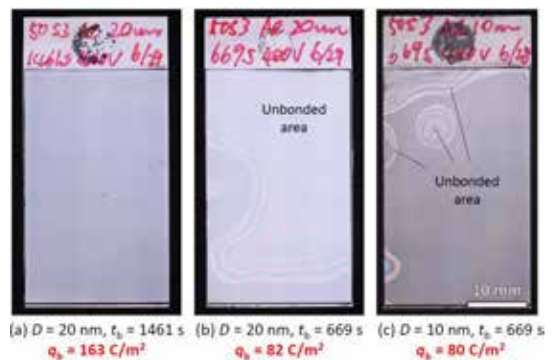


Fig. 2 電圧印加時間を変えて接合した陽極接合継手

## 2. 2 陽極接合の進行に対する接合電圧の影響

硬質ガラスの陽極接合をより低温・短時間でを行うことを可能にするため、硬質ガラスの陽極接合を接合電圧と接合温度を変えて行い、接合の進行に接合電圧が与える影響を観察した。

継手材料には硬質ガラスの Tempax を用いた。厚さ  $1$  mm の両面磨きガラス板を幅  $25$  mm、長さ  $50$  mm の長方形に切断し、その片面に真空蒸着で仲立ちのアルミニウム層を施した。この板の上に同じ Tempax の厚さ  $1$  mm、幅  $25$  mm、長さ  $40$  mm の長方形の板をアルミニウム層をはさんで重ね合わせ、純アルゴン雰囲気中で  $3$  通りの  $T_b$ 、 $433 \text{ K}$ 、 $473 \text{ K}$ 、 $513 \text{ K}$  に加熱してからアルミニウム層を陽極、両側のガラス板の外側の面を陰極として  $600 \text{ V}$  の  $V_b$  を印加して陽極接合を行った。接合中にガラスを流れる電流を測定し、得られた継手の接合界面を透明なガラスを通して観察した。得られた結果は同様の接合を接合電圧  $400 \text{ V}$  で行ったときの結果と比較した。

$V_b = 600 \text{ V}$  での接合の結果と接合中にガラス中を移動した電荷量を Table 1 に  $V_b = 400 \text{ V}$  の結果と並べて示した。表中、○は接合界面全体が密着、×は接合直後に界面に未密着部が残存、△は接合直後は界面全体が密着していたが、その後時間の経過とともに一部に剥離が生じたことを示す。電荷量は接合界面の面積に対する電荷の面密度 ( $q_b$ ) を括弧内に単位  $\text{C/m}^2$  で示した。 $V_b = 600 \text{ V}$  での接合では同じ  $T_b$ 、 $t_b$  での  $V_b = 400 \text{ V}$  での接合と比べて  $q_b$  が  $1.3\sim 1.5$  倍となり、それに伴い全面密着の継手を得るのに必要な電圧印加時間が短くなった。また  $V_b = 600 \text{ V}$  では、接合時間を長くすることで  $T_b = 393 \text{ K}$  での接合も可能になった。

Table 1 接合電圧・温度・時間を変えて行った陽極接合の結果

		(Voltage application time, $t_b$ / s)								
		$V_b$	225	450	510	900	1800	3600	14400	57600
433	400 V							×	△	○
	600 V							(23.2)	(73.0)	(135.7)
473	400 V	×	△		△	△	○			
	600 V	(13.7)	(26.3)		(46.6)	(72.1)	(97.4)			
513	400 V	×	×	△	○					
	600 V	(62.8)	(91.0)	(99.3)	(122.1)			(145.0)		
			○	○						
			(85.9)	(133.3)						

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プス溶接法の開発

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、橋梁、造船、鉄道産業等の分野で特に高い。Plasma-GMA (Gas Metal Arc) 溶接法はプロセスメカニズムが複雑であり [1, 2]、その制御には高い技術が要求されるものの、厚鋼板に対しても 1 パスでの低入熱、深溶込み溶接が可能な長所を持つ。しかしながら、一般的に板厚が増加するほどプラズマアークがキーホールを貫通しにくくなり、裏面側のキーホール形成が不安定となることで溶接が困難となることが知られている。本稿では GMA シールドガス中に酸素ガスを添加し熔融池表面張力を低下させることでキーホール形成を容易にし、これが溶接性に及ぼす影響について検討した結果について報告する。

### 2. 研究成果

Table 1 に実験条件を、Figure 1 に実験装置構成の模式図を示す。先行極となるプラズマ溶接及び後行極となる GMA 溶接の電流はそれぞれ直流 220 A、直流パルス 160 A とした。母材は板厚 9 mm の高張力鋼板としルートギャップを 1.5 mm に設定した。GMA シールドガスには純 Ar、Ar+2%O<sub>2</sub> 及び Ar+20%CO<sub>2</sub> を使い、ガス種の違いが溶接性に及ぼす影響を検討した。溶接中のアーク及び熔融池の挙動をレーザ照明付き高速度ビデオカメラにて撮影した。溶接後にはキーホール断面及び溶接ビードマクロ断面を観察した。

Table 1 Experimental condition.

Parameters		Value/Unit
Base metal thickness		9 mm
Plasma welding	Welding current	220 A
	Stand-off of the torch	3 mm
	Shielding gas	Pure Ar; 15 l/min
	Pilot gas	Pure Ar; 2.5 l/min
GMA welding	Welding current setting	160 A
	Wire feeding speed	5.3 m/min
	Voltage	25 V
	CTWD	20 mm
	Wire diameter	1.2 mm
	Shielding gas	Pure Ar; Ar + 2% O <sub>2</sub> ; Ar + 20% CO <sub>2</sub> ; 10 l/min
Welding travel speed	40 cm/min	
Back shielding gas	None	
Root opening	1.5 mm	

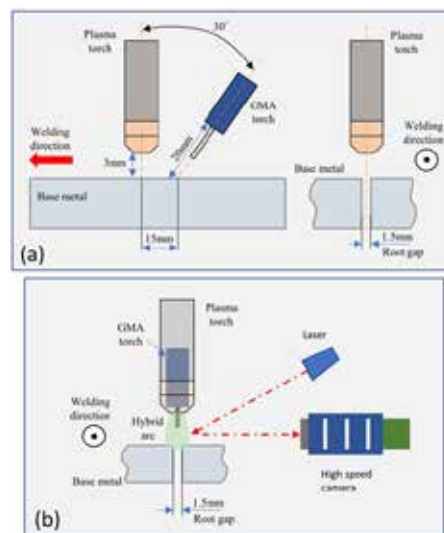


Figure 1 Experimental setup for (a) hybrid welding and (b) observation system.

Figure 2 に各条件における溶接ビードマクロ断面写真を示す。溶融部は上部側の GMA 溶着金属部と下部側の母材溶融金属部に分かれていることがわかる。Ar 及び Ar+2%O<sub>2</sub> の場合、下部側で溶込みが不完全であり、ポロシティの発生も確認できる。これに対して、Ar+20%CO<sub>2</sub> では完全溶込みが得られており、上部側の余盛高さも低く抑えられている。これらの違いを検討するために Figure 3 にキーホール断面写真を示した。母材表面でのキーホール径は Ar、Ar+2%O<sub>2</sub> 及び Ar+20%CO<sub>2</sub> でそれぞれ 5.48、6.27、7.67 mm となっており、Ar+20%CO<sub>2</sub> で特に大きくなるのがわかる。裏面では Ar+20%CO<sub>2</sub> でのみ母材の溶融が見られキーホールが形成されている。以上の結果から、GMA のシールドガスに酸素が多く含まれるほど溶融池表面張力が低下しキーホールが貫通しやすくなるため、入熱が深部まで達することで厚板においても深溶込みが得られやすくなることが明らかになった。ただし、表面張力の過度の低下は溶融池の溶落ちを引き起こすため、酸素量の適切な制御が不可欠となるものと思われる。

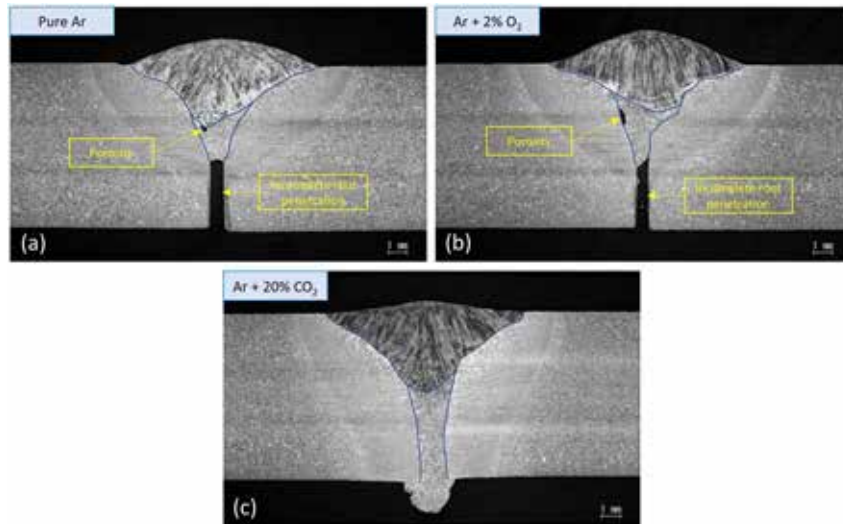


Figure 2 Weld bead cross-section in (a) pure Ar, (b) Ar + 2% O<sub>2</sub>, and (c) Ar + 20% CO<sub>2</sub> shielding gas.

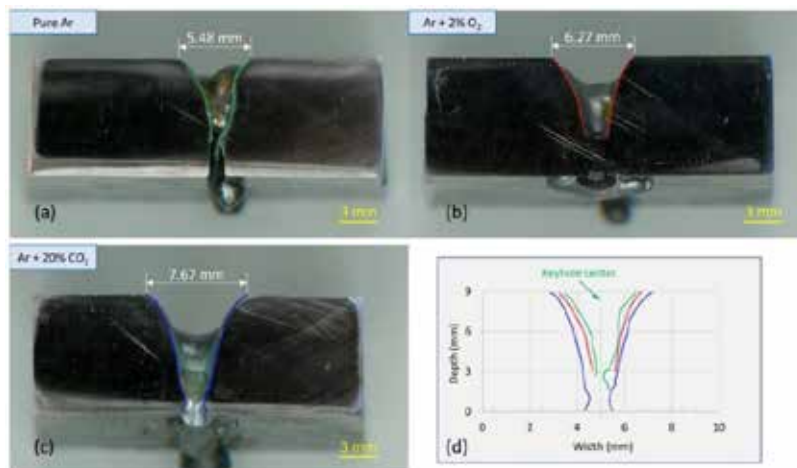


Figure 3 Keyhole cross-section of 9 mm weld beads in (a) pure Ar, (b) Ar + 2% O<sub>2</sub>, and (c) Ar + 20% CO<sub>2</sub> shielding gas.

### 3. 参考文献

- [1] K. Ishida, S. Tashiro, K. Nomura, D. Wu, M. Tanaka, J Manuf Process, Vol. 77, 743, 2022.
- [2] D. Wu, K. Ishida, S. Tashiro, K. Nomura, X. Hua, N. Ma, M. Tanaka, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 200, p. 123551(12pp), 2023.

分野：要素材料・技術開発分野

## Ceramic Stereolithography of Ytria Stabilized Zirconia for dental applications.

大阪大学接合科学研究所 ○スピレット・フィオナ、桐原聡秀  
産業技術総合研究所四国センター 吉原 久美子

by ○Fiona Spirrett, Kumiko Yoshihara, and Soshu Kirihara

### 1. Background

There are strict mechanical, chemical, and thermal requirements of dental materials for application as dental crowns, bridges, and veneers [1]. Various ceramic materials fulfil these requirements and are traditionally shaped by the dental CAD-CAM method (Fig 1 a), where a precise prosthetic is milled from the ceramic. This method has inherent limitations, such as material waste and wear of cutting tools due to the hardness of ceramics. The ceramic stereolithography method can be used to accurately shape these components without the need for tooling, and with reduced waste due to layer-wise fabrication (Fig 1 b) [2].

For dental applications, Ytria Stabilized Zirconia is becoming a preferred material over Alumina and Porcelain due to its superior mechanical properties and esthetics. With Ytria stabilization of 3-8 mol%, the properties of this ceramic can be changed for the intended purpose (Table 1). 3 mol% YSZ is preferred for mechanical strength and hardness, but 5 mol% YSZ has superior translucency for the natural appearance of a human tooth for dental crown applications [3]. Fabrication of dental crowns by ceramic stereolithography using these materials is expected to form accurate, patient-specific prosthetics with excellent properties.

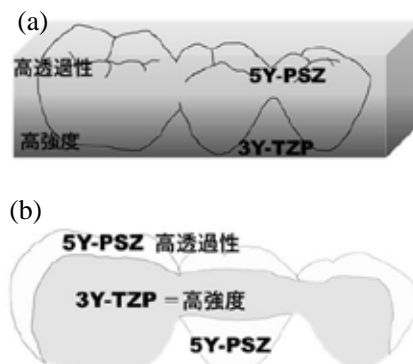


Figure 1 dental crown fabrication by (a) CAD-CAM and (b) AM

	General Zirconia	Dental 3Y-TZP	Dental 4Y-TZP	High Transmission 5Y-TZP
Ytria content (wt%)	3 mol	3mol	4mol	5mol
Alumina content (wt%)	0.25 mol	<0.05	<0.05	<0.05
Strength (Mpa)	1400	1100	800	600
% Transparency	20	35	41	49
Bridge application	○	○	△	×

Table 1 Dental Zirconia material properties.

### 2. Experimental Procedure and Results

In the ceramic stereolithography method, ceramic particles are dispersed in a photosensitive resin and spread across a build platform at a defined layer thickness. A 355 nm UV laser is used to selectively scan the surface of the material, solidifying it by photopolymerisation. 2D cross sectional data is joined by laser curing and consecutive layers are processed to form a 3D composite green part (Fig 2). The green part is then sintered to remove the resin content and densify the ceramic.

Resin composition has a large impact on processability of the photosensitive paste and must be non-toxic for application in dentistry. A range of commercially available and custom resins were investigated for curing behavior. Monomer, dispersant, and photoinitiator were combined at varying concentrations and scanned by a 355 nm UV laser with a spot size of 50 μm at a power of 300 mW and scan speed of 1000 mm/s to process a thin film disc of 50 mm diameter. Extent of curing was observed and results are expected to inform suitable resin selection for photosensitive YSZ paste creation for ceramic stereolithography.

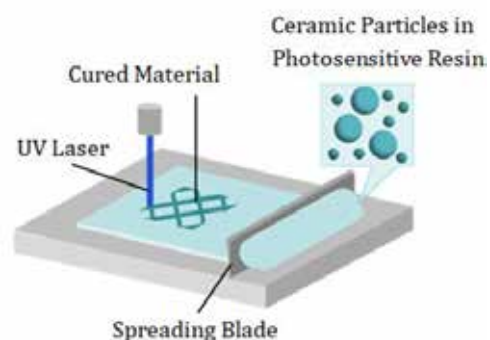


Figure 2 Schematic of the ceramic stereolithography method.

Computational modelling was used to visualize the deformation and maximum stress of YSZ dental crowns with occlusal force for comparison with other ceramic material protheses (Fig. 3a). The model surface was represented by a fine mesh and faces were selected on occlusal areas of the bridge model. A

fixed support was defined under the crown teeth, and a force of 200-300 N was applied to two occlusal areas on the bridge models, and the values of deformation and stress were measured. An initial model using dental zirconia resulted in a maximum principal stress and total deformation not exceeding 20 MPa and 0.6 mm respectively, however further analysis is required to assess and compare bridge models of varying YSZ.

Ceramic dispersions of 45-54% YSZ were mixed by planetary centrifugal mixer, and disc and rod samples were fabricated by ceramic stereolithography and sintered in an electric furnace. The samples were inspected by Scanning Electron Microscopy and flexural strength testing. Rod samples of 45% 5.6 YSZ suffered from curling and delamination during sintering due to low solid content. A large variation in flexural strength in the vertical axes was thought to be caused by cracking in the sample, but showing greater strength in the vertical direction is consistent with literature for compression molded YSZ (Fig 4a). Samples created using 3 YSZ paste of 51.57vol% had the highest maximum measured flexural strength over 1200 MPa, close to values in literature, however showed large variation (Fig 4b) [4]. 3 Y and 5.6 Y slurries were used to fabricate dental bridge samples by ceramic stereolithography (SZ-2500, SK-Fine) (Fig. 3b).

3-5 YSZ samples fabricated by ceramic stereolithography must be further optimized to improve flexural strength to be competitive with values in literature of 1500 MPa and 600MPa for 3 Y- and 5 YSZ respectively. Future work will include evaluation of suitable photosensitive resins for YSZ dental crown fabrication, optimization of ceramic pastes and stereolithographic processing, thermal post-processing, and mechanical characterization.

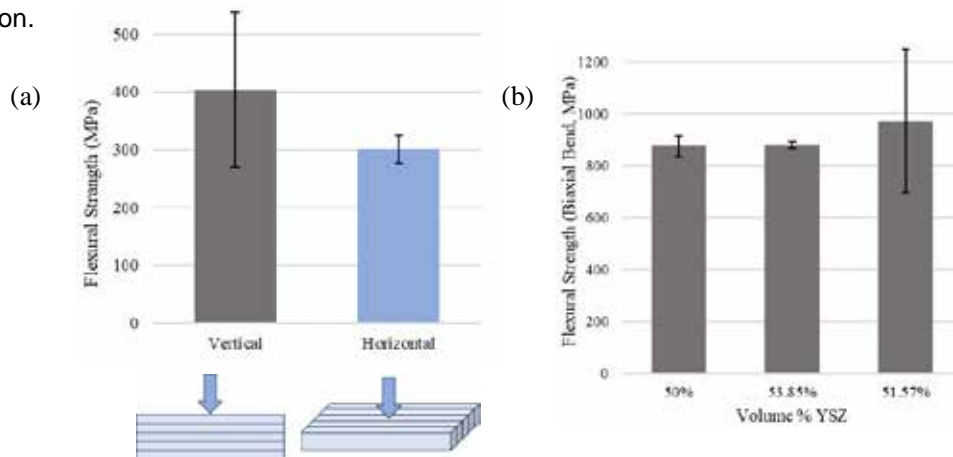


Figure 4 (a) 3-point bend test of 5.6 YSZ rod samples created by stereolithography using 45% dispersion paste. (b) Biaxial bend test results for 3 YSZ disc samples created by stereolithography using ~50-54% dispersion pastes.

### 3. References

- (1) Bajraktarova-Valjakova E, Korunoska-Stevkovska V, Kapusevska B, et al. Contemporary Dental Ceramic Materials, A Review: Chemical Composition, Physical and Mechanical Properties, Indications for Use, *Maced J Med Sci*; 6, 1742–1755 (2018)
- (2) Gibson I, Rosen D, Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies*, Springer New York, (2015).
- (3) Branco AC, Colaço R, Figueiredo-Pina CG, et al. Recent Advances on 3D-Printed Zirconia-Based Dental Materials: A Review, *Materials*; 16, 1860 (2023).
- (4) Zhang Y, and Lawn BR, Novel Zirconia Material in Dentistry, *Journal of Dental Research*. 97, 140-147 (2018)

分野：要素材料・技術開発分野

## グラフェン/SiC 界面における鉄インターカレーションとその界面構造

名古屋大学大学院工学研究科  
早稲田大学基幹理工学部

○榊原涼太郎  
乗松航

Fabrication of graphene/two-dimensional-iron/SiC heterostructure and its interface structure  
by ○Ryotaro SAKAKIBARA and Wataru NORIMATSU

### 1. 研究目的

SiC(0001)単結晶基板の表面分解により、SiC 基板上にバッファ層と呼ばれる表面再構成炭素原子層が形成する[1]。このバッファ層は、他元素のインターカレーションによってグラフェン化することができる[2,3]。この手法では、他元素がバッファ層/SiC 基板界面に侵入して界面 Si 原子を終端し、バッファ層は基板から切断される。このため、インターカレートされた原子はグラフェン/SiC 界面で二次元的に配列する。ここで、強磁性金属である鉄 (Fe) のインターカレーションを実現できれば、大気中で安定な絶縁性基板上二次元磁性体の作製や、磁気近接効果によるグラフェンへのスピン注入などが期待できるため、グラフェンのスピントロニクス応用の観点で興味深い[4]。そこで本研究では、鉄インターカレーションのための条件検討を行うとともに、得られた試料の界面構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により調べた。

### 2. 研究成果

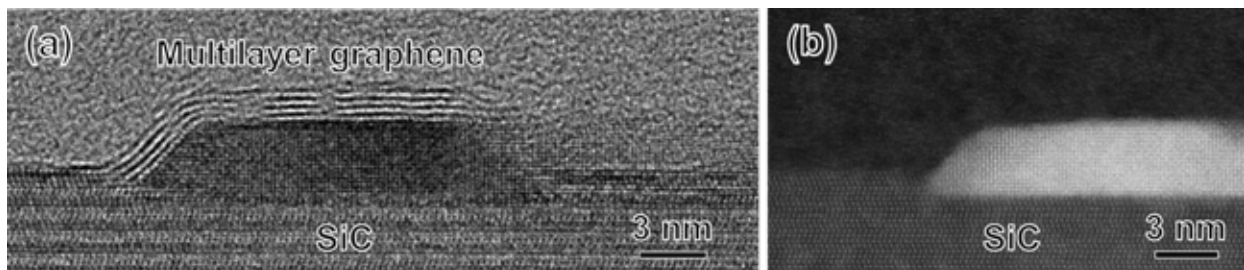
#### 2. 1. 実験方法

4H-SiC(0001)基板を Ar ガス雰囲気中において 1500°C程度で加熱することで、均質なバッファ層試料を作製した。このバッファ層試料を超高真空チャンバー内に導入し、表面に数 nm の膜厚の Fe を蒸着した。ここで、鉄インターカレーションにあたって以下の 2 種類の加熱方法を検討した。一つは、バッファ層試料表面に Fe を蒸着した後、そのまま超高真空中で加熱する方法である。この手順を、以下では *in situ* 加熱と呼ぶ。もう一つは、Fe を蒸着したバッファ層試料を、一度チャンバー内から取り出して一晩大気暴露した後再びチャンバー内へ導入し、超高真空中で加熱するという方法である。この手順を、以下では *ex situ* 加熱と呼ぶ。いずれの場合も、加熱温度は 660°C程度、加熱時間は 20 分間、加熱中の真空度は  $10^{-6}$  Pa 程度である。

得られた試料を Ar イオンミリング法によって薄片化し、TEM 観察に供した。TEM 観察では、高分解能 TEM (HRTEM) および高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察を行った。加えて、電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定も行った。

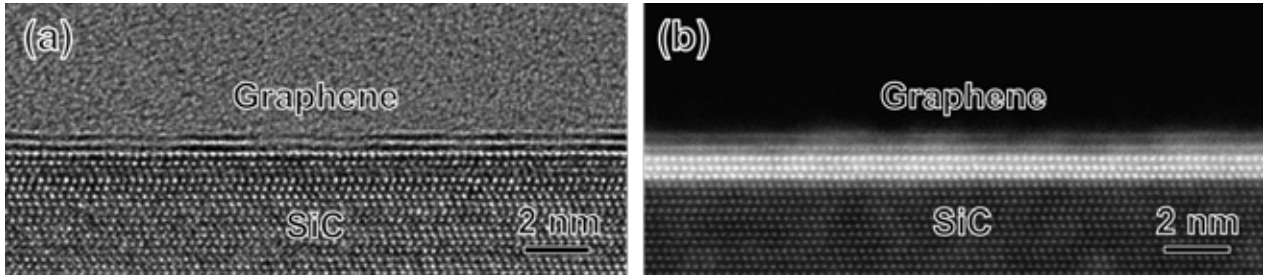
#### 2. 2 実験結果

まず、*in situ* 加熱により得られた試料の TEM 観察の結果を **Figure 1** に示す。(a)の HRTEM 像では、試料表面に多層グラフェンに由来する複数の層状のコントラストが見られ、その下にはアイランド状の構造が見られた。(b)の HAADF-STEM 像より、このアイランドは、Si および C よりも原子番号の大きい元素を含むことがわかる。また、このアイランドは SiC 基板の最表面より深い位置まで観察された。X 線光電子分光測定の結果、この試料の表面では Si-Fe 結合に由来するピークが見られたため、これらのアイランドはケイ化鉄により構成されると考えられる。以上のことから、*in situ* 加熱では Fe が SiC 中の C を固溶し、冷却時に析出したために、試料表面に多層グラフェンが形成されたと考えられる。同時に、Fe が SiC 中の Si と結合することでケイ化鉄を形成したと考えられる。



**Figure 1.** *In situ* 加熱により作製した試料の TEM 観察結果。(a) HRTEM 像。(b) HAADF-STEM 像。

次に、*ex situ* 加熱により得られた試料の TEM 観察の結果を **Figure 2** に示す。(a)の HRTEM 像では、基板表面にグラフェンに由来する層状のコントラストが均一に観察された。同じ領域で取得した (b)の HAADF-STEM 像では、グラフェン/SiC 界面において 3 層の輝点が周期的に配列していることから、Si および C とは異なる原子が二次元的に配列していることがわかった。このようなグラフェン/輝点/SiC 構造は、少なくとも数百 nm に及ぶ広い観察範囲で見られた。



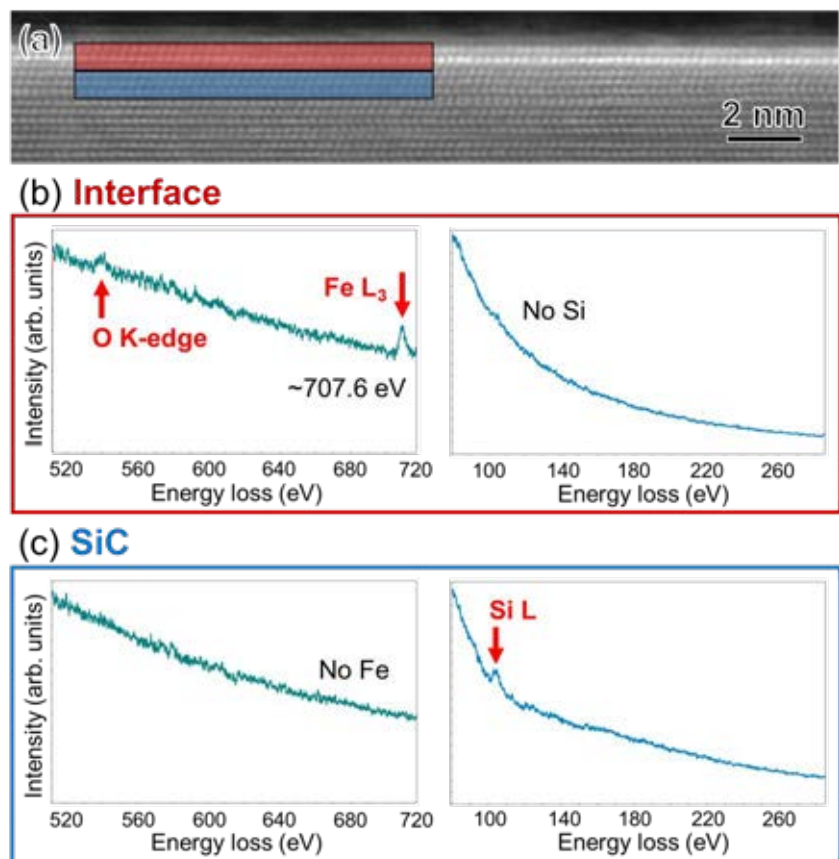
**Figure 2.** *Ex situ* 加熱により作製した試料の TEM 観察結果。(a) HRTEM 像。(b) HAADF-STEM 像。

観察された輝点における組成を調べるため、EELS 測定を行った。**Figure 3** はその結果である。(a)の HAADF-STEM 像中に四角で囲んだように、グラフェン/SiC 界面の輝点を含む領域とその下の SiC 基板の領域について、選択的に EELS スペクトルを取得した。(b)および(c)は、それぞれの領域で取得したスペクトルである。(b)に示すように、輝点を含む領域では Fe の  $L_3$  吸収端および O の K 吸収端においてピークが見られた一方、Si の L 吸収端付近にはほとんどピークが検出されなかった。(c)に示す界面近傍の SiC の領域では、Fe および O のピークは検出されず、Si のピークのみが見られた。このことから、グラフェン/SiC 界面の輝点は Fe と O を含み、かつ SiC 基板と急峻な界面を形成していると考えられる。

以上より、*in situ* 加熱を行った場合は、インターカレーションによるバッファー層のグラフェン化は起こらないと結論づけた。一方で、*ex situ* 加熱を行った結果、グラフェン/SiC 界面において Fe および O のインターカレーションが起こったと考えられる。

### 3. 参考文献

- [1] W. Norimatsu and M. Kusunoki, Chem. Phys. Lett. **468**, 52 (2009).
- [2] C. Riedl, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009).
- [3] N. Briggs, *et al.*, Nat. Mater. **19**, 637 (2020).
- [4] S. J. Sung, *et al.*, Nanoscale **6**, 3824 (2014).



**Figure 3.** *Ex situ* 加熱により作製した試料の EELS 測定結果。(a) HAADF-STEM 像。(b) グラフェン/SiC 界面の輝点および(c) SiC 基板の領域で取得した EELS スペクトル。



分野：要素材料・技術開発分野

## 超伝導ボロンドープダイヤモンドを用いた超伝導トランジスタの実現

早稲田大学ナノライフ創新研究機構 ○若林千幸、橋本裕太郎、竹内雅治、川原田洋  
物質材料研究機構 大井修一、立木実、高野義彦Realization of superconducting transistors using superconducting boron-doped diamond  
by ○Chiyuki WAKABAYASHI, Yutaro HASHIMOTO, Masaharu TAKEUCHI, Shuuichi OOI,  
Minoru TACHIKI, Yoshihiko TAKANO and Hiroshi KAWARADA

## 1. 研究目的

超伝導トランジスタは超伝導電流をゲート電圧の印加によって制御する三端子デバイスであり、超伝導集積回路を構成する要素として注目を集めている。2018年に Simoni 氏らによって、Ti, Al 中の超伝導電流がゲート電圧を印加することによって抑制され、ゲート制御によって超伝導状態と常伝導状態のスイッチングが可能であることが報告された<sup>[1]</sup>。これまでに超伝導回路は単一磁束量子(SFQ)回路によって実現されてきた。SFQ 回路はチップ上に作製したコイルによって、ジョセフソン接合を含むループに侵入する磁束を制御することで動作する。このため、ゲート制御可能な超伝導トランジスタを用いることで SFQ 回路と比較して容易に集積化をすることが可能であり、従来のゲート駆動で動作する CMOS と組み合わせた動作も容易である。一方で、金属超伝導体に対する超伝導電流のゲート制御はそのメカニズムが解明されておらず、さらなる研究が求められる。超伝導ボロンドープダイヤモンドは、他の金属超伝導材料と比較して、耐摩耗性、耐酸化性に優れており、堅牢な超伝導デバイスへの応用が期待され、これまで超伝導量子干渉計<sup>[2]</sup>や超伝導共振器<sup>[3]</sup>へ応用されてきた。(111)単結晶ダイヤモンドでは、ボロン濃度[B] =  $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  で超伝導転移温度  $T_c$  が最高 10 K を示す。この値は工業応用上重要となる液体ヘリウム温度の 4.2 K を超える値であり、単体の金属超伝導体として最高の  $T_c$  を有する Nb の 9.3 K に匹敵する値である。さらにボロン濃度を制御することによって容易に超伝導転移温度を制御することが可能である点でも特徴的である。

本研究では上記の特徴を有する超伝導ボロンドープダイヤモンドを用いて超伝導トランジスタを作製し、ゲート制御によって超伝導電流が抑制され、超伝導状態と常伝導状態のスイッチングに成功した。

## 2. 研究成果

## 2.1 デバイス構造と作製プロセス

本研究で作製した超伝導トランジスタの断面図を Fig. 1 に示す。デバイス作製プロセスは次の通りである。まず、Ib(111)ダイヤモンド基板の上に、マイクロ波プラズマ化学気相堆積法によってボロン濃度[B] =  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  のボロンドープダイヤモンドを 20 nm 成膜した後、Ti/Au マスクを蒸着し、 $\text{O}_2$  プラズマによる反応性イオンエッチングで、デバイス形状に成形した。その後、マスクを除去し、デバイス表面を酸素終端化した後、原子層堆積法によって 300 °C で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ゲート絶縁膜を成膜した。ソース-ドレイン電極部をウェットエッチングによって露出後、ゲート電極として Al を 100 nm 蒸着してデバイス完成である。デバイス寸法はゲート幅  $W_G = 25 \mu\text{m}$ ,  $L_G = 5, 10, 25 \mu\text{m}$  であり、ゲート絶縁膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の膜厚は 30 nm とした。

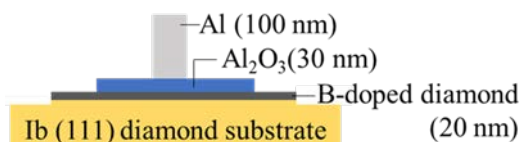
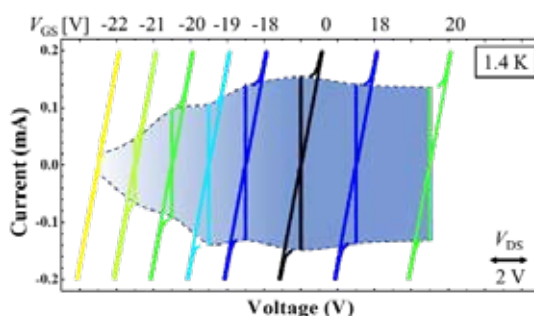


Fig.1 超伝導トランジスタの断面図

2.2 ゲート制御による  $I_c$  の抑制

Fig.2 に  $W_G = 25 \mu\text{m}$ ,  $L_G = 10 \mu\text{m}$  のデバイスに対して、超伝導ダイヤモンドに流れる電流-電圧( $I$ - $V$ )特性のゲート電圧依存性を 1.4 K で測定した結果を示す。Fig.2 に示すように、ゲート電圧の印加に伴って、超伝導臨界電流  $I_c$  の抑制が確認され、初めて超伝導ボロンドープダイヤモンドを用いた超伝導トランジスタとしての動作が実現された。また、先行研究のゲート電圧の極性に対して対称に  $I_c$  が抑制された<sup>[1]</sup>特性と異なり、負のゲート電圧を印加した時に顕著に  $I_c$  が抑制された。また、Fig.3 に各測定温度での  $I_c$  のゲート電圧依存性を示す。 $I_c$  は測定される電圧が  $1 \mu\text{V}$  を超えるところと定義してプロッ

Fig.2  $I$ - $V$  特性のゲート電圧依存性  
( $W_G = 25 \mu\text{m}$ ,  $L_G = 10 \mu\text{m}$ )

トした。この結果から、3.0 K まででゲート電圧の抑制が確認され、どの温度においても先述した通り、負のゲート電圧を印加した時に顕著に  $I_c$  の抑制が確認された。どの温度においても、同様の特性を示し、 $V_{GS} < -20$  V で  $I_c$  の抑制が始まり、 $V_{GS} = -22$  V で完全に消失した。Fig.2, 3 より、 $I_c$  の抑制がゲート電圧に対して非対称的であり、負のゲート電圧を印加した時に顕著に抑制されていることから、ゲートから高いエネルギーを持った電子が超伝導ダイヤモンドに流入し、加熱されたことによって  $I_c$  が抑制されたと考えられる。逆に正のゲート電圧を印加した時には、電流の向きが逆になり、超伝導ダイヤモンドは加熱されないうえに、抑制がほとんど起きないと考えられる。

### 2. 3 リーク電流と $I_c$ 抑制の関係

電子の注入と  $I_c$  の抑制の関係を調べるために、リーク電流と  $I_c$  抑制の関係を調べた結果を Fig.4 に示す。その結果、リーク電流が急激に増大し始める電圧と  $I_c$  の抑制が始まる電圧には強い相関があり、高いエネルギーを持った電子が超伝導体に流入することによって  $I_c$  抑制が起きていることを裏付ける結果となった。また、ゲート絶縁膜の膜厚を半分の 15 nm としてデバイスを作製し、同様に測定を行った結果を Fig.5 に示す。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚が 30 nm の時と比較して半分以下のゲート電圧  $V_{GS} < -7.5$  V で  $I_c$  の抑制が始まること確認され、より小さなゲート電圧での超伝導トランジスタ動作が可能であることが確認された。また、 $I_c$  の抑制が確認された  $V_{GS} < -7.5$  V で急激なリーク電流の増大が確認されており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚が 30 nm のデバイスと一貫した結果となった。

本研究では、超伝導ボロンドープダイヤモンドを用いて初めて超伝導トランジスタとしての動作を実証した。また、ゲート電圧に対する  $I_c$  の抑制は、ゲート電圧の正負に対して非対称的であり、負のゲート電圧を印加した時に顕著に抑制された。また、ゲートリーク電流と  $I_c$  の抑制には強い相関があり、リーク電流が急激に増大するゲート電圧で  $I_c$  の抑制が始まること確認された。以上の結果から、本研究では、ゲート電極から超伝導体に高いエネルギーを有した電子が注入され、加熱されることによって  $I_c$  の抑制が起きたと考えられる。今後はボロンドープダイヤモンド膜厚やボロン濃度の工夫により、動作温度や変調可能な最大臨界電流の向上を目指す。

### 3. 参考文献

- (1) G. D. Simoni, F. Giazotto, et.al., Metallic supercurrent field-effect transistor, Nature nanotechnology, 13, 802-805 (2018)
- (2) A. Morishita, H. Kawarada et.al., Crystal analysis of grain boundaries in boron-doped diamond superconducting quantum interference devices operating above liquid helium temperature, Carbon, 181, 379-388 (2021)
- (3) J. A. Cuenca, O. A. Williams et.al., Superconducting boron doped nanocrystalline diamond microwave coplanar resonator, Carbon 201 251-259 (2023)

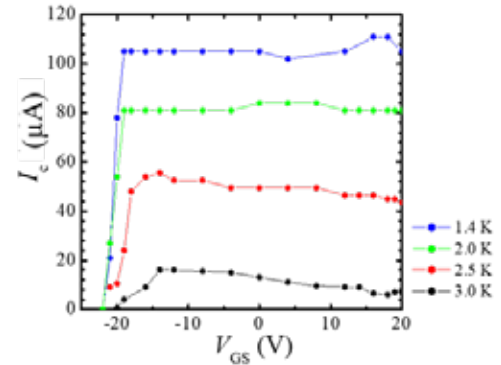


Fig.3 各測定温度での  $I_c$  のゲート電圧依存性

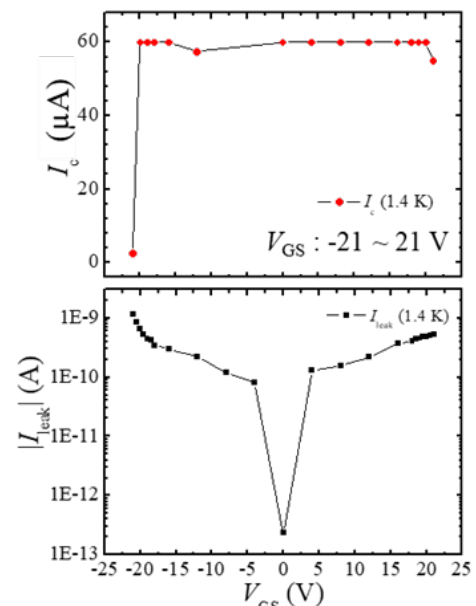


Fig.4  $I_c$  の抑制とリーク電流増大の関係 ( $W_G = 25$   $\mu\text{m}$ ,  $L_G = 5$   $\mu\text{m}$ )

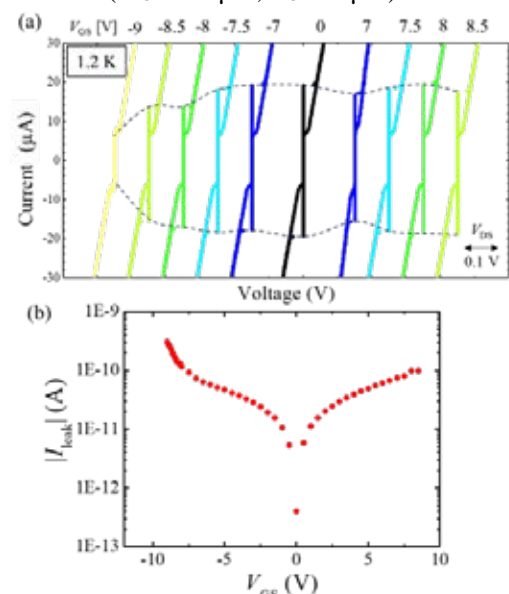


Fig.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚 15 nm での測定結果  
(a)  $I$ - $V$  特性のゲート電圧依存性  
(b) リーク電流のゲート電圧依存性 ( $W_G = 25$   $\mu\text{m}$ ,  $L_G = 25$   $\mu\text{m}$ )

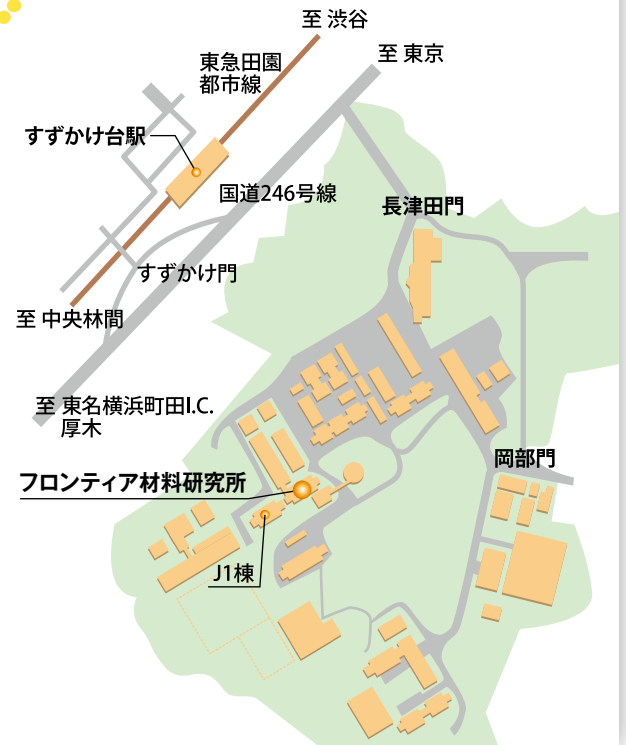


東京工業大学

[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/>

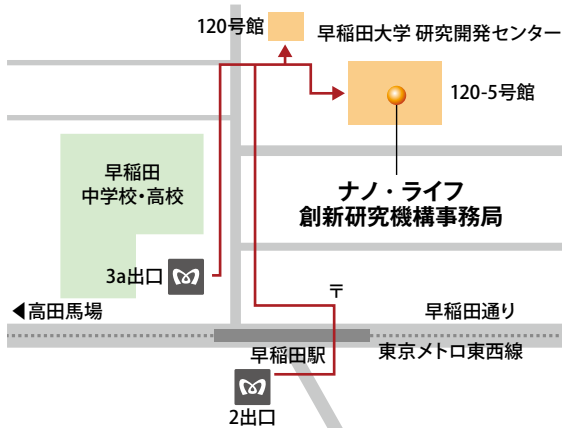


早稲田大学

[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/>

