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

# 文部科学省令和3年度 6大学連携・出島プロジェクト

- 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

#### Message

接合科学研究所と 6大学連携「出島」プロジェクト



大阪大学 接合科学研究所 所長 田中 学

接合科学研究所は、大阪大学の附置研究所のひと つとして1972年に誕生しましたが、以来、溶接工学・ 接合科学に関する基礎・応用研究を精力的に展開し、 一貫して材料と材料を「つなぐ」研究に取り組んで参 りました。現在では、溶接・接合分野における我が国 唯一、世界屈指の総合研究所として認知されていま す。特に、大学の基礎研究に留まらず、「つなぐ」こと への産業界の要望と期待に応えるべく、産学共創を強 力に推し進めて参りました。加えて、溶接・接合分野の 全国共同利用研究所、そして、現在では、「接合科学共 同利用・共同研究拠点」として、溶接・接合研究に関わ る国内外の研究者コミュニティに開かれた中核拠点の 役割も果たしています。

さて、2021年度よりスタートしました「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ー DEJI2MA: Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture-(以下、6大学連携「出島」プロジェクト)」は、新概念 「インヴァースイノベーション」に基づいて、多様な社 会的要望や地球規模課題を「コア出島」で課題設計 し、6大学6研究所の専門性の垣根を越えた「マルチ出 島」を通じて人と知の好循環により課題解決を図るこ とでイノベーション創出を加速し、社会実装を迅速化 するものです。すなわち、本プロジェクトは、共同利 用・共同研究拠点を含む全国的な拠点間ネットワーク 連携によって、先鋭的な研究力を有する各々の単独拠 点のメリットを生かしながら、拠点間の学際融合・異 分野融合による 「知」 のネットワーク連携によって初め て、単独拠点だけでは課題設定すら困難であった社会 からの要望を研究課題として設定し、多様な社会ニー ズに対してスピード感をもって応える、新しいスタイ ルの共同研究プロジェクトです。

本研究所は、この6大学連携「出島」プロジェクトの 主幹校として、材料をつなぐ溶接・接合分野と産学共 創の強みを生かしながら、イノベーションのスピード創 出に繋がるよう「コア出島」の機能と好循環を生み出 す役割を担っています。また、個々の研究課題にも積 極的に取り組み、「環境・エネルギー材料」、「バイオ・ 医療機器材料」、「情報通信材料」の3分野で、22名の 教員(特任も含む)が15件の研究課題を掲げて本プロ ジェクトに参画しております。6大学連携「出島」プロ ジェクトの推進に努めるとともに、生み出された多く のインパクトある研究成果を、学術論文や国際会議発 表等を通して社会に広く情報発信することにも鋭意努 めて参りました。

引き続き、各位のご協力とご支援を何卒よろしくお 願いします。

#### Message



# 6大学連携プロジェクト 令和3年度研究成果報告書に寄せて

東北大学 金属材料研究所 所長 古原 忠

令和2年度で「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 終了し、今年度より新たに「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」が新たな6大 学連携プロジェクトとしてスタートしましたことは喜 ばしい限りです。本所でも皆様とさらに密な連携がで きることを期待しています。

今年度も、金属材料研究所(金研)では、加藤秀実 教授をプロジェクトリーダーに、専任教員1名(目代貴 之特任助教)、兼任教員6名(千葉晶彦教授、梅津理恵 教授、和田武准教授、山中謙太准教授、魏代修助教)、 学内連携教員4名(工学研究科:成島尚之教授、上田 恭介准教授、電気通信研究所 平野愛弓教授、歯学研 究科 金高弘恭教授)といった体制で取り組んできま した。新プロジェクトでは、「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つに 研究分野が再定義されていますが、本所では、今年度 をプロジェクト本格化に向けた準備期間と位置付けて ライフイノベーションプロジェクトの分野分けを継続 した形をとって、環境保全・持続可能材料分野7件、生 体・医療福祉材料分野13件、情報通信材料分野3件、 要素材料・技術開発分野1件の各連携研究を活発に進 めています。来年度は今後の予算措置も踏まえて、体 制の再構築を行う予定です。

今年度は、年度当初の第4波、夏場の第5波、そして新年に始まった第6波という断続的なコロナ禍の

ため、昨年度と同様本プロジェクトの活動も大きく 影響されました。本学としての行事であるThe 16th International Workshop on Biomaterials in Interface Science (2021年9月28日)、金研ワーク ショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講 演会 (2021年9月29-30日)は、残念ながらともにオ ンライン開催となりました。しかしながら、それぞれ 75名,86名と多くの参加者があり、活発な議論がな されました。新たな取組みとしては、主幹校の大阪大 学と東北大学の間での研究橋渡しが1件、また社会課 題解決・産学連携の観点で、企業からの課題相談が1 件あったことを報告いたします。

来年度から始まる第4期中期目標期間では、第3期 までの共同利用・共同研究拠点の機能強化から大学 の機能強化のための組織改正を踏まえた事業形式に なります。過去3期に渡る拠点間連携とは異なるスタ ンスでの取組みが求められることかと思いますが、今 まで培った成果を確固たる足場として、本プロジェク トにおいて新たな6大学の連携活動が発展することを 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。

#### 研究結果報告書 — Research result report

#### Message

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によせて



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

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 所間で実施される新しいタイプの研究プロジェクトで す。これらの研究所間のコミュニティとその研究成果 を礎に創出した新概念「インヴァースイノベーション」 に基づく共同研究によって、新しい社会を支える材料 の提案と実用化を図ると共に、コミュニティを基盤に 国際交流・産学連携・高度人材育成を推進し、我が国 の産業界の要請に応えることが本プロジェクトの目的 です。

このプロジェクトはCOVID-19が猛威を振るってい る最中、前プロジェクト「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」の最終年度に企画、申請され、実施に至ったこと は特筆すべきことだと考えられます。明らかに歴史の 残る形でCOVID-19は我々の意識、生活を激変させま した。我々はこの禍で多くを失いましたが、それと同 時に得たものもあります。そして、失ったものを嘆き、 取り返そうとするだけでなく、得たものを最大限に活 用してこそ、「ただでは転ばない」 強さに繋がるのでは ないでしょうか。 こういった強さをこの新しいプロ ジェクトで発揮することを私は願っております。

実際、このプロジェクトではCOVID-19で得たもの が活用されています。一例としては、遠隔操作で試料 を観察できる高性能電子顕微鏡が挙げられます。オペ レータとのリアルタイムコミュニケーション、及びネッ トを介した直接遠隔操作により試料の微細構造を自 分のオフィスで観察できるシステムが既に稼働してい ます。研究者の移動・滞在に要する時間とコストをカッ トこのシステムはこれまで出来なかったことを可能に します。

このように本プロジェクトはCOVID-19で得たもの を多数導入する共同研究計画となっています。皆様も このヘキサグラムが描く、新しいタイプのプロジェク トをご堪能いただければ幸いです。

#### Message



# 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 製共同研究プロジエクト」が5年間実施され、両プロ ジェクトの成果があったからこそ、この新プロジェクト に繋がったものと存じます。

東北大学金属材料研究所、東京医科歯科大学生体 材料工学研究所、東京工業大学科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所、大阪大学接合科学研究所、 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構および名古屋大 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しいモデルケースであり、今後 の大学研究所の在り方を考える上でも様々な発信が できるものと考えます。中でも本学は、資源・エネル ギー・環境問題の解決に寄与する新しいナノ材料技術 の創製を目指した研究を進めており、このような目的 を達成するために、材料設計からプロセス、機能、応 用までをシームレスに連携できる体制をとっており ます。 本プロジェクトは、「インヴァースイノベーション材 料創出」という大きな目標を掲げた上で、社会のニー ズを汲み上げつつ、学際分野としての基礎的な部分か ら社会貢献を目指した共同研究を行うこと、また、こ のような共同研究を通して、若手研究者を育成する環 境、さらには自ら育つ環境を整備することが重要にな るものと考えます。本プロジェクトはスタートしたば かりではありますが、令和3年度、本学にて、最初の国 際会議をICMaSS (International Conference on Materials and Systems for Sustainability)の中で 開催させて頂きました。多数の皆様に御講演を賜りま して、ここに改めて御礼を申し上げます。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。

#### 研究結果報告書 — Research result report

#### Message



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、今年度発足いたしました。本プロジェ クトでは、「インヴァースイノベーション」 という新たな 概念に基づき、社会的要求や、社会実装によって生ま れる課題の解決のために、医療・環境・エネルギー材 料分野での革新的な技術創出を加速化するとともに、 大学間の共同研究や国際連携を通して、新たな学術研 究体系を構築し、また、未来を豊かにする革新材料を 創出できる若手研究者・技術者の育成を行うことを目 的としています。東京医科歯科大学生体材料工学研究 所は、臨床現場における課題、要求を把握し、バイオ・ 医療機器材料分野における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。

昨年度に引き続き、令和3年度も、新型コロナウイル ス感染拡大防止のために本プロジェクトの様々な活 動が制限を受けてきましたが、ネットワーク連携の特 徴や強みを生かした、新たな交流や活動のあり方を工 夫し、実施してきました。すなわち、オンライン会議に よる効率的な事業運営、オンラインでのシンポジウ ム、国際会議、研究会等の実施、ネットワークを基盤 とした共同研究の推進、ニュースレターやホームペー ジを活用した研究成果の発信を行ってきました。その 結果、今年度も、本報告書に記載されているように、 研究者間の交流が進み、各研究所の特徴的な材料、得 意技術を基盤とした共同研究が展開され、新しい材 料・技術が創出されてきました。

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

関係の皆様のご支援、ご協力をよろしくお願い申し 上げます。

#### Message



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 髙 勝之

ナノテクノロジー・ライフサイエンスは、エネル ギー、モビリティ、コンピューティング、ロボットなどと 並んで早稲田大学の研究活動を支える大きな柱の一 つです。その活動は、世界的に見てもトップレベルのク リーンルーム施設を中心に、さらに新棟の建設により 一層広がりを見せています。それらの研究拠点がナノ・ ライフ創新研究機構です。

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」に始まりましたが、その際研究と並行 して教育の重要性から学際的大学院専攻であるナノ 理工学専攻が設置され、そしてこれらの研究活動を包 括した研究教育拠点であるナノ理工学研究機構が設 立されました。実際の中心的活動の場は文部科学省ナ ノプラットフォーム事業により設置されたクリーン ルーム施設であり、ナノテクノロジーリサーチセンター

(NTRC)を設置して学内外に広く開かれた施設とし て運営されています。その後、2015年に先端科学・健 康医療融合研究機構(ASMeW)と合体してナノ・ライ フ創新研究機構を創設し、ここで環境・エネルギー、 医療・生命科学、情報通信にまたがる基盤拠点が形成 されました。このナノテクノロジー活動は、2021年度 に新たに採択されたマテリアル先端リサーチインフラ 事業に引き継がれて行きます。本機構のキーワード は、「グリーンデバイス」、「エネルギー」、「革新的マ テリアル」そして「ライフサポート」で、現在6つのプロ ジェクト研究所を中心に、若手研究者や学生を含めて 約300名の研究者が公的研究プロジェクトに加えて企 業との連携により活発に活動しております。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参りました。本機構の 研究成果をベースとして創出された新たな技術や育成 された若手人材が、今後ナノ・ライフの分野において世 界の技術を牽引してくれることを期待しております。

この6大学物質材料系付置研究所からなる文部科 学省「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」(六研連携 プロジェクト)への参加は、当大学にとっても大変有 益なこと考えています。その中でも次年度から本格的 に開始される六研出島プロジェクトでは、各大学機関 のそれぞれの特徴を活かした研究連携がすでに実施 または計画されていますが、本学も他機関としっかり と有機的に連携して、材料やデバイス、医療などに対 して新たな技術や人材の創出に少しでも貢献すること ができればと考えております。引き続き宜しくお願申 し上げます。

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

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

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

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



#### 環境。エネルギー材料分野(幹事大学:名古屋大学)

#### 〈研究成果概要〉

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

# 環境・エネルギー材料分野

Environmental and Energy Materials		
低温作動因休酸化物形燃料電池の十 ハミク	20・マクロ高次構造制御	[P1]
		[1 -1]
名口座入子木木材料・システム研究所	小倖止尹	
最新溶接・接合技術による低放射化材料異材	技会技術確立と革新的核融合炉発電システム技術の創成	····· [P-3]
大阪大学接合科学研究所	○芹澤久、藤井英俊	
東北大学電気通信研究所	签田竜太	
Development of Synthetic Method for	or Multi-Component Nanomaterials	[P-5]
大阪大学接合科学研究所	○阿部浩也、李飛	
		[m =]
Thermal behavior analysis of lapped	AI-CERP joint by friction stir spot welding	····· [P-7]
大阪大学接合科学研究所	○ゲン ペイハオ、マ ユンウ、麻寧緒	
高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践	隽的研究	[P <b>-</b> 9]
東北大学金属材料研究所	○千星聡	
大阪大学接合科学研究所	堤成一郎	
Searching fully compensated ferring	agnets with half-metallic electronic state	[P-11]
車北大学会属材料研究所	○梅津理恵, 千星殿	
九州大学大学院丁学研究院	吉年規治	
海洋研究開発機構	川人洋介	
東京大学物性研究所	赤井久純	
Descupling between colorimetric and dury	amiaal glass transitions in high antrony matallis glasses	[10]
		·· [L-19]
泉北大学金属材料研究所	()ンヤンンン、和田武、加藤秀美 陸田線	
ションス・ホノキンス入子	陳明译	
Spreading mechanism of Ti-48AI-2Cr	r-2Nb powders in powder bed fusion	·· [P-15]
additive manufacturing process: exp	erimental and discrete element method study	
東北大学金属材料研究所	○任勝均、卞華康、青柳健大、山中謙太、千葉晶彦	
ナノギャップガスヤンサの開発		[P-17]
東京工業大学フロンティア材料研究所	○直島豊	,]
名古屋大学未来材料・システム研究所	小澤正邦	
		_
BaO添加CaH2担持Rulこよる効率的アンモ	ニア合成	·· [P-19]
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	○原亨和、服部真史	

ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成	[P-21]
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	
計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索	[P-23]
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 〇大場史康、我毛智哉、熊谷悠、高橋亮	
ビスマス含有酸化物ガラスの光学的・機械的特性におけるフッ素ドーピング効果	[P-25]
東京工業大学	
愛媛大学 林克樹、斎藤全	
ムルドカイト型酸化物Mg。MnO。ナノ粒子の合成とその酸化触媒特性	[P-27]
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 〇鎌田慶吾、林愛理、田村高敏、相原健司、原亨和	
トレードオフの相関を破る高性能酸化物熱電材料の開発	[P-29]
東京工業大学フロンティア材料研究所 〇片瀬貴義、井手啓介、平松秀典、神谷利夫	
名古屋大学未来材料・システム研究所 黒澤昌志	
第一原理計算に基づく新材料探索手法の開発とその応用	[P-31]
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  〇熊谷悠、角田直樹、高橋亮、大場史康	
「 有機-無機ハイブリッド層状ペロブスカイト (MA) 2Pbl2-xBrx (SCN) 2の構造相転移と光学特性	[P-33]
東京工業大学フロンティア材料研究所 大見拓也、重松圭、〇山本隆文、東正樹	
量子コヒーレンス保持時間の解決に向けた革新的量子状態制御法の創成	[P-35]
東京工業大学フロンティア材料研究所の中村一隆、高木一旗、	
単分子膜による表面制御技術の基盤確立と革新的水流・循環システムの創成	[P-37]
東京工業大学フロンティア材料研究所の東康男	
蓮瞙Liイオン雷池の三相界面におけるSFI形成抑制メカニズム	[P-39]
岡山大学大学院自然科学研究科	
水素を用いる変換反応を促進する低原子価卑金属触媒の開発	[P-41]
東京工業大学フロンティア材料研究所 〇喜多祐介	
Zn3N2薄膜をチャネルに用いた電気二重層トランジスタの作製	[P-43]
東京工業大学フロンティア材料研究所 〇井手啓介、Li Kaiwen、半沢幸太、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫	ē
硫化スピネルCut.Sn.Ir。Stの金属絶縁体転移にともなう特異な熱伝導率変化	[P-45]
東京工業大学フロンティア材料研究所 〇気谷卓、橋本賢太、川路均	
機械学習を用いた半道休・琴雷休材料探索手法の閉発	[P_47]
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 〇高橋亮、大場史康	
新相機能性容化物電子材料の探索	[P/10]
東京工業大学フロンティア材料研究所  〇半沢幸太、佐野達也、鳥海裕、平松秀典	[1 -17]
毎様ナノシートの特容会成と機能な料への応用	[D 51]
	[1 -01]
理培治化田排ガフ治化動財の機能化と如日記書	[ກ ∈ງ]
	···· [[ <b>7-</b> 33]
つロ座へ子不不物料・ノ人ナム切九別 ○ ○小倖止舟、 服節付肋、 甲科具学	

#### 9

渦輪による密度成層流体の混合に関する数	'值的研究
名古屋大学未来材料・システム研究所	○内山知実、髙牟禮光太郎
早稲田大学理工学術院、創造理工学部	松田佑
熱分解誘起相分離を用いた機能性セラミッ	クス粒子の創成
名古屋大学未来材料・システム研究所	○長谷川丈二、竹野智喜、中西和樹
東京工業大学フロンティア材料研究所	山本隆文
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
IV族混晶薄膜を用いた微小熱電デバイスの	)開発······[P-61]
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	○渡邉孝信
早稲田大学理工学術院	富田基裕、片山和明、Mahfuz Md Mehdee Hasan
名古屋大学未来材料・システム研究所、名古屋大学高等研究院	黒澤昌志
AI/AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(001)β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> キャパシタ特性	に対する成膜後アニールの効果
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、名古屋大学未来材料・システム研究	所 ○平岩篤
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、早稲田大学理工学術	完 川原田洋
高周波ダイヤモンドFETsの高耐圧化/耐放	射線性の検証
早稲田大学理工学術院	○鈴木優紀子、荒井雅一、今西祥一朗、久樂顕
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	平岩篤
早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機	青 川原田洋
北海道大学工学部	出口祐靖、金子純一

#### 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、2022年1月27日に東京医科歯科大学において第1回バイオ・ 医療機器材料分野研究会「炭酸アパタイト人工骨の創製と展開」を開催し、2月15日には第2回バイオ・医療機器 材料分野研究会「臨床医と患者を支える材料研究者の役割~既承認材料で骨はどこまでできるのか~」を開催す る予定である。

本年度は17件の学内外の研 究が進行中である。特筆すべき 機関間共同研究の成果として は、医科歯科大・東北大の「がん 治療用セラミックスの創製」の 研究による、中性子捕捉療法用 ホウ酸ガドリニウム(GdBO<sub>3</sub>) ナノ粒子の創製が挙げられる (図1)。50~200nm程度の GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子は、EPR効果に より腫瘍部に集積し得るので、 熱中性子線照射によって、ホウ 素中性子捕捉療法(BNCT)と





ガドリニウム中性子捕捉療法 (GdNCT) を同時に実現で きる可能性がある。 医科歯科大・東北大では、フレーク状 GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子の合成に成功し、同ナノ粒子は深刻な細 胞毒性を示さないことを明らかにした。

また、医科歯科大・名大では、「診断と治療を両立する 多機能骨修復材料の創製」を行っており、4-(カルボキシ メチル)安息香酸を導入したリン酸八カルシウム(OCP) は、励起光の波長が約312nmのとき、約420nmの青色 に発光することが見出された(図2)。さらに、医科歯科 大・東北大の「可視光応答型抗菌性・骨結合性チタンの 創製」、医科歯科大・阪大の「超高靭性なセラミックス骨 修復材料の創製」、医科歯科大・阪大の「チタン不動態皮 膜のバンド構造」といった連携研究が展開されている。



図2 4-(カルボキシメチル)安息香酸を導入しOCPの3次元 蛍光スペクトル(左上写真:312nmの励起光を照射し たOCP)



# バイオ・医療機器材料分野

DIOITIE	edical and Healthcare Materials		
抗菌・ウ	イルス不活可作用を有する銅のコー	-ティングと表面構造制御	[P-67]
	大阪大学接合科学研究所	○佐藤雄二、塚本雅裕	L- 013
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	塙隆夫、陳鵬	
	東京工業大学	松下伸広	
高機能	生セラミックス人工歯材の光造形ア	ディティブ・マニュファクチャリング	[P-69]
	大阪大学接合科学研究所	○桐原聡秀	
	東北大学大学院歯学研究科	金高弘恭	
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	塙隆夫	
	名古屋大学未来材料・システム研究所	興戸正純	
	大阪大学大学院工学研究科	中野貴由	
大気圧	氏温プラズマ生成制御と環境触媒技	術の融合による大気中ウイルス不活化技術の創成	[P <b>-</b> 71]
	大阪大学接合科学研究所	○節原裕一、竹中弘祐、都甲将	
	名古屋大学未来材料・システム研究所	小澤正邦、服部将朋	
Pd系金	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	[P <b>-</b> 73]
	大阪大学接合科学研究所	○麻寧緒、楢崎邦男、田井友里恵	
	東北大学金属材料研究所	加藤秀実、達久将成	
ナノチタ	マン酸化物の高次構造・集積制御		[P-75]
	大阪大学接合科学研究所	○大原智	
	東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科	野崎浩佑、若林則幸	
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	位高啓史	
	東北大学金属材料研究所	目代貴之	
超急冷人	バルクアロイングが拓くチタン合金の	Dカ学機能化	[P <b>-</b> 77]
	大阪大学接合科学研究所	○近藤勝義、梅田純子、設樂一希、Ammarueda ISSARIYAPAT	
窒素ド-	ープ酸化チタンの機能性評価		[P <b>-</b> 79]
	東北大学金属材料研究所	○目代貴之	
	東北大学歯学研究科	常理、金髙弘恭、佐々木啓一	
	東北大学工学研究科	上田恭介、成島尚之	
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	川下将一	
液相プロ	セスにより生体活性化したTi 基金属ガラ	ラス表面にキトサンによりAg ナノ粒子を修飾した試料の抗菌性評価 …	[P <b>-</b> 81]
	東京工業大学物質理工学院材料系	西本淳之介、久保田雄太、生駒俊之、〇松下伸広(フロンティア研兼務)	
	東北大学金属材料研究所	和田武、加藤秀実	
	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所	和田武、加藤秀実 塚本雅裕	
	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所	和田武、加藤秀実 塚本雅裕 黒田健介	
	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所	和田武、加藤秀実 塚本雅裕 黒田健介 塙隆夫	
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 責層造形したアルミナ多孔体のポス	和田武、加藤秀実 塚本雅裕 黒田健介 塙隆夫 トプロセスによる機械的性質	[P-83]
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 責 <b>層造形したアルミナ多孔体のポス</b> 東京工業大学物質理工学院	和田武、加藤秀実 塚本雅裕 黒田健介 塙隆夫 トプロセスによる機械的性質 崎村直登、中川泰宏、松下伸広、○生駒俊之(フロンティア研兼務)	[P-83]
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 <b>責 層造形したアルミナ多孔体のポス</b> 東京工業大学物質理工学院 東京医科歯科大学医歯学総合研究科	和田武、加藤秀実 塚本雅裕 黒田健介 塙隆夫 トプロセスによる機械的性質 崎村直登、中川泰宏、松下伸広、○生駒俊之(フロンティア研兼務) 野崎浩佑、三浦宏之	[P-83]
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 <b>責層造形したアルミナ多孔体のポス</b> 東京工業大学物質理工学院 東京医科歯科大学医歯学総合研究科 の制御によるAu-Cu-Al合金の機械	和田武、加藤秀実 塚本雅裕 黒田健介 塙隆夫 トプロセスによる機械的性質 崎村直登、中川泰宏、松下伸広、○生駒俊之(フロンティア研兼務) 野崎浩佑、三浦宏之 的性質の向上	[P-83] [P-85]
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 <b>責 <u>層造形したアルミナ多孔体のポス</u></b> 東京工業大学物質理工学院 東京医科歯科大学医歯学総合研究科 の制御によるAu-Cu-Al合金の機械 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	<ul> <li>和田武、加藤秀実</li> <li>塚本雅裕</li> <li>黒田健介</li> <li>塙隆夫</li> <li>トプロセスによる機械的性質</li> <li>崎村直登、中川泰宏、松下伸広、○生駒俊之(フロンティア研兼務)</li> <li>野崎浩佑、三浦宏之</li> <li>的性質の向上</li> <li>○海瀨晃</li> </ul>	[P-83] [P-85]
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 <b>責<u>層造形したアルミナ多孔体のポス</u></b> 東京工業大学物質理工学院 東京医科歯科大学医歯学総合研究科 の制御によるAu-Cu-Al合金の機械 東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 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 (筆 未来産業技術研究所)	<ul> <li>和田武、加藤秀実</li> <li>塚本雅裕</li> <li>黒田健介</li> <li>塙隆夫</li> <li>トプロセスによる機械的性質</li> <li>崎村直登、中川泰宏、松下伸広、○生駒俊之(フロンティア研兼務)</li> <li>野崎浩佑、三浦宏之</li> <li>約性質の向上</li> <li>○海瀨晃</li> <li>邱琬婷、田原正樹、細田秀樹</li> </ul>	[P-83] [P-85]
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 <b>責層造形したアルミナ多孔体のポス</b> 東京工業大学物質理工学院 東京医科歯科大学医歯学総合研究科 の制御によるAu-Cu-Al合金の機械 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 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) 田中貴金属工業株式会社	和田武、加藤秀実 塚本雅裕 黒田健介 塙隆夫 トプロセスによる機械的性質 崎村直登、中川泰宏、松下伸広、○生駒俊之(フロンティア研兼務) 野崎浩佑、三浦宏之 的性質の向上 ○海瀨晃 邱琬婷、田原正樹、細田秀樹 後藤研滋	[P-83] [P-85]
三次元和	東北大学金属材料研究所 大阪大学接合科学研究所 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 <b>責 層造形したアルミナ多孔体のポス</b> 東京工業大学物質理工学院 東京医科歯科大学医歯学総合研究科 の制御によるAu-Cu-Al合金の機械 東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 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 (兼 未来産業技術研究所) 田中貴金属工業株式会社 東北大学大学院歯学研究科	<ul> <li>和田武、加藤秀実</li> <li>塚本雅裕</li> <li>黒田健介</li> <li>塙隆夫</li> <li>トプロセスによる機械的性質</li> <li>崎村直登、中川泰宏、松下伸広、○生駒俊之(フロンティア研兼務)</li> <li>野崎浩佑、三浦宏之</li> <li>約性質の向上</li> <li>○海瀨見</li> <li>邱琬婷、田原正樹、細田秀樹</li> <li>後藤研滋</li> <li>金高弘恭</li> </ul>	[P-83] [P-85]

中性子掉	   捉療法用ホウ酸ガドリニウムナノ粒	立子の作製	[P-87]
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	〇川下将一、横井太史	
	東北大学医工学研究科	三上敬太、西條芳文	
	東北大学歯学研究科	金高弘恭、古谷真衣子、横田琴音	
リン酸ハ	カルシウムの層間に導入されたカノ	レボン酸イオンの立体構造	[P-89]
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	○横井太史、川下将一	
Promo	tion of osteoconductivity of ti	tanium surface with microstructure	[P-91]
control	lling and topography patterni	ng using femtosecond laser processing	
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	○陳鵬、蘆田茉希、塙隆夫	
	大阪大学接合科学研究所	篠原直希、竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕	
	岡山大学	篠永東吾	
Ti表面で	のリン酸カルシウム初期形成過程の	の速度論的解析	[P-93]
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	○塙隆夫、樋地あかり、陳鵬、蘆田茉希	
	九州大学大学院歯学研究院	島袋将弥、石川邦夫	
ルチルヘ	、のリン酸イオンおよびカルシウムィ	イオン吸着挙動のXPS解析	[P-95]
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	○塙隆夫、樋地あかり、横井太史、陳鵬、蘆田茉希、川下将一	
分極八1	イドロキシアパタイトの局所注射によ	ころ心筋梗塞後の梗塞巣縮小効果	[P-97]
	東京医科歯科大学循環制御内科学	○山口純司、笹野哲郎	
	東京医科歯科大学循環生理解析学	千葉里沙子、小室博明	
	東京医科歯科大学生体補綴歯科学	野崎浩佑	
	東京医科歯科大学難治疾患研究所生体情報薬理学	井原健介、古川哲史	
	愛知学院大学歯学部解剖学講座	永井亜希子	
高X線造	影性と水硬性を持つ歯内療法用Sr	2CeO2セメントの合成と物性評価	[P-99]
	東京医科歯科大学先端材料評価学分野	○字尾基弘、和田敬広	
	東京医科歯科大学歯髄生物学分野	Kunlanun Dumrongvute、川島伸之、興地隆史	
高次構造	皆制御チタニアナノシートの電気分析	<b>極処理による高機能化</b>	[P-101]
	東京医科歯科大学医歯学総合研究科	○野崎浩佑、小若泰之、三原朋之、山下仁大、三浦宏之、若林則幸	
	大連理工大学	譚振権	
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	位髙啓史	
	人败人子按口科子研究所	入原質	
部分石网	で化脱細胞化組織の調製		[P-103]
	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	○木村剛、鈴木美加、橋本良秀、岸田晶夫	
	果只女子医科大学先端生命医科学研究所 四山大学大学院生生社科学公野	品稿宏信、清水達也 四四工刊	
	両山入子入子阮生体材科子分野	阿田止茲	
Surfac	e properties and biocompatik	pility of sandblasted and acid-etched	[P-105]
titaniur	m-zirconium binary alloys wit	h various compositions	
	東京医科歯科大学生体補綴歯科学分野	〇谭天博、趙茜、上野剛史、若林則幸	
	東京医科歯科大学金属材料学分野	陳鵬、塙隆夫	
	物質・材料研究機構	堤祐介	
	午旭出大子ナノ・フイノ研究機構	<b>采</b> 江 傳 乙 、 水 野 潤	
乏血小板	反血漿を用いた歯槽骨造成法の確立	·	[P-107]
	東京医科歯科大学大学院口腔再生再建学分野	○丸川恵理子	
	東京医科歯科大学大学院顎顔面外科学分野	兵頭克弥、寺内正彦	
	果只医科密科大学大字院无端密科材料学分野	于毛奉弘	

マウス・ラットにおける偽関節モデルの確立		[P-109]
東京医科歯科大学整形外科	○橋本泉智、吉井俊貴	
東京医科歯科大学整形外傷外科治療開発学講座	江川聡	
マイクロパターンを用いた人工神経細胞回路	8の作製と数理モデル化	[P-111]
早稲田大学理工学術院	○石田実穂子、中西彬、服部晃平	
早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	谷井孝至	
東北大学電気通信研究所	山本英明	
東北大学電気通信研究所、東北大学材料科学高等研究所	平野愛弓	
高効率な細胞内物質導入スタンプ技術開発		[P-113]
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、早稲田大学理工学術院	○池田翔、小熊奏一郎、藤原彩、鞍掛碧流、小山和洋、三宅丈雄、谷井孝至	

### 情報通信材料分野(幹事大学:東京工業大学·早稲田大学)

#### 〈研究成果概要〉

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

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

# 情報通信材料分野

Environmental and Sustainable Materials	
高品質酸化物薄膜デバイスの低温形成に向けたプラズマプロセス技術の開発	[P-115]
Investigation of high heat-resistance bonding process for wide gap semiconductor         大阪大学接合科学研究所       OByungho PARK、西川宏         早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構       齋藤美紀子、水野潤	devices [P-117]
多点電極アレイ上での神経細胞ネットワークのマイクロパターン培養 東北大学電気通信研究所 早稲田大学理工学術院 東北大学電気通信研究所、東北大学材料科学高等研究所 平野愛弓	[P-119]
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         〇笹川崇男、小林賢           名古屋大学大学院工学研究科         矢野力三、岡本佳比古           早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構         川原田洋	[P-121]
側面回折格子1550nm帯InAs/InGaAlAs量子ドット分布帰還型レーザ           早稲田大学理工学術院         ○金子瑠那、勝原龍海、矢吹諒太           早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究農構         宇高勝之           情報通信研究機構         松本敦、赤羽浩一	[P-123]

ッドSQUIDの特性向上に向けたジ	ョセフソン接合微細化と手法検討	[P-125]
早稲田大学理工学術院	○高橋泰裕、若林千幸	
早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	川原田洋	
物質材料研究機構	高野義彦、立木実、大井修一、有沢俊一、蔭浦泰資	
東京工業大学フロンティア材料研究所	笹川崇男	
ィンガー構造による高周波2DHGダ	イヤモンドMOSFETsの高出力化	[P-127]
早稲田大学理工学術院	○荒井雅一	
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 名古屋大学未来材料・システム研究所 (東京分室)	平岩篤	
早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	川原田洋	
(111) ダイヤモンドを用いて作製した	こ2次元NVアンサンブルの電荷安定性とスピン特性	[P-129]
早稲田大学理工学術院	○金久京太郎、立石哲也、早坂京祐	
早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	川原田洋	
量子科学技術研究開発機構	小野田忍、木村晃介	
イヤモンド電解質溶液ゲートFETとス	テンレス容器を用いた高温溶液 (80℃) でのpHセンシング[	[P-131]
早稲田大学理工学術院	○川口柊斗、野本玲於奈、佐藤弘隆、寳田晃翠、張育豪	
早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	川原田洋	
	ノドSQUIDの特性向上に向けたジ 早稲田大学理工学術院 早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 物質材料研究機構 東京工業大学フロンティア材料研究所 (ンガー構造による高周波2DHGタ 早稲田大学理工学術院 早稲田大学理工学術院 早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 (111)ダイヤモンドを用いて作製した 早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 量子科学技術研究開発機構 「イヤモンド電解質溶液ゲートFETとス 早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 量子科学技術研究開発機構	パドSQUIDの特性向上に向けたジョセフソン接合微細化と手法検討       ○高橋泰裕、若林千幸         早稲田大学理工学術院、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構       山原田洋         物質材料研究機構       高野義彦、立木実、大井修一、有沢俊一、蔭浦泰資         東京工業大学フロンティア材料研究所       笹川崇男         ソンガー構造による高周波2DHGダイヤモンドMOSFETsの高出力化       ○荒井雅一         早稲田大学理工学術院       ○荒井雅一         早稲田大学理工学術院       ○荒井雅一         早稲田大学理工学術院       ○荒井雅一         早稲田大学理工学術院       ○金久京太郎、立石哲也、早坂京祐         早稲田大学理工学術院       ○金久京太郎、立石哲也、早坂京祐         甲和田大学理工学術院       ○金久京太郎、立石哲也、早坂京祐         早稲田大学理工学術院       ○山口柊斗、野本玲於奈、佐藤弘隆、寶田晃翠、張育豪         甲稲田大学理工学術院       ○川口柊斗、野本玲於奈、佐藤弘隆、寶田晃翠、張育豪         甲稲田大学理工学術院       ○川口柊斗、野本玲於奈、佐藤弘隆、寶田見翠、張育豪

### 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	
Effectof the bonding propertybetwee local the plastic slip formation 大阪大学接合科学研究所	en interior particles and ferritic matrix on
ガラス同士の陽極接合の多層化手法の開発 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 大阪大学接合科学研究所	<b>力鋼厚板のワンパス溶接法の開発</b>
Ru (0001) 基板上のダイヤモンド (111) 粒- 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 名古屋大学未来材料・システム研究所	<b>子のヘテロエピタキシャル成長</b> 〇川原田洋、太田康介 乗松航

# キックオフシンポジウム開催報告

#### Report of the Kick-Off Symposium

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 (DEJIPMAプロジェクト) を本年度より開始するにあたり、2021年7月19日 (月) にキックオフシンポジウムをオンラインで開催しました。

幹事校である大阪大学接合科学研究所の田中学所長の開会挨拶の後、文部科学省学術機関課の山本武史課長 補佐様からもご挨拶を頂きました。次に6研究所の各所長から本プロジェクトへの抱負が、また外部評価委員の加 藤一実先生(産業技術総合研究所)と石川邦夫先生(九州大学)からはインヴァースイノベーションへの期待が述べ られました。幹事校の節原裕一プロジェクトリーダーからプロジェクト概要の紹介があり、その後、塙隆夫先生(東京 医科歯科大学)より「インヴァースイノベーションで実現する新材料創出と技術革新」と題して基調講演が行われま した。講演ではイノベーションに果たす材料の役割、医療イノベーションに果たすバイオマテリアルの役割等が述べ られ、インヴァースイノベーション推進にあたり非常に有意義な内容でした。更に劉恢弘先生(大阪大学)より「脊椎 固定手術用ロッドの高品質化に向けた連携研究」と題して若手招待講演が行われ、これまで行われてきた共同研究 成果と本プロジェクトで取り組む更なる展開について具体的に説明されました。参加登録者は258名(企業20名含 む)で、キックオフシンポジウムはオンライン開催にも関わらず、無事、成功裏に終了しました。





節原先生プロジェクト紹介



塙先生基調講演



劉先生招待講演

Satoshi Oh

### Outline

# 国際会議(DEJI<sup>2</sup>MA-1)開催報告

Report of the DEJI<sup>2</sup>MA-1

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1回国際会議 (International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA-1)) が、名古屋大学未来材料・システム研究所主催の国際会議 (International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS 2021)) と共同で、2021年11月5日 (金) にオンラインで開催されました。

会議のオープニングではプロジェクト幹事校である大阪大学の節原先生から出島プロジェクトの概要紹介があり、 その後、Hwang先生 (Yonsei University)より [Recent advances in nanomaterial-based environmental and energy technology] と題して基調講演が行われました。講演ではナノシートやグラフェンのバッテリーやスー パーキャパシタ応用に果たすハイブリッド化の重要性等が述べられました。次に12件の招待講演があり、接合科学 研究所からは阿部先生が磁性粘性流体を活用した医療用リハビリロボットについて、また大原先生からはナノ キューブを用いた新規な空気極支持型固体酸化物形燃料電池について、それぞれ最先端の研究成果を報告すると ともに、活発な質疑応答が行われました。更に会議のクロージングでは国際会議幹事校である名古屋大学の長田先 生よりDEJI<sup>2</sup>MA-1の総括が行われ、第1回国際会議はオンライン開催にも関わらず、無事、成功裏に終了しました。



Hwang先生基調講演

DEJERT

Description
Descriptio

阿部先生招待講演



大原先生招待講演





分野:環境・エネルギー材料分野

#### 低温作動固体酸化物形燃料電池のナノ・ミクロ・マクロ高次構造制御

大阪大学接合科学研究所ろ古屋大学未来材料・システム研究所小澤 正邦

# High-performance low-temperature solid oxide fuel cells with controlled nano-micro-macro structures by OSatoshi OHARA and Masakuni OZAWA

#### 1. 研究目的

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

#### 2. 研究成果

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

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





Fig.1 セラミックスナノクリスタルの高次構造制御

Fig.2 ガドリニウムドープセリアナノキューブ

本年度は主に GDC ナノキューブの高活性(低温焼結機能)を活用し、これまでに作製が不可能であった空 気極支持型セル構造の作製を試みた。その結果、静電相互作用をベースとした電気泳動プロセスにより、既 に厚さが 1µm 程度の GDC 緻密電解質薄膜を 1000℃程度の焼結温度でも作製(通常の CeO2 ナノ粒子では 1300℃以上の焼結温度が必要)できることを見出した。なお、空気極支持型セル構造の実現には、1000℃以 下の低温の焼付けでも作製可能な高性能燃料極の開発が必須である。これに対して我々は新規金属ニッケル (Ni) - GDC ナノキューブ燃料極用コンポジットナノ粒子(従来は酸化ニッケル(NiO) ナノ粒子)を合成 し、SOFC 発電時の *in-situ* 焼付け(例えば 600℃、従来は 1300℃程度の高温が必要)でも超高性能な Ni-GDC 燃料極が作製できることを実証している。本高性能化(ASR=0.05Ω・cm<sup>2</sup>:600℃作動)は発電試験時の *in-situ* での低温焼付けにより GDC ナノキューブの構造・機能が保持されたことによる。今後は空気極支持型セル構造(Fig.3)の作製条件を絞り込み、その革新的高出力密度(Fig.4)を実証する。



Fig.4 予想される超高性能出力密度

SOFC は作動温度が比較的高いことから、迅速な起動・停止が困難であるため、現状では分散型定置電源 として利用されている。作動温度の低温化はコスト、耐久性、応用範囲の拡大に繋がるため、SOFC の研究 開発の大きな流れの一つとされているが、依然として作動温度は 600~800℃程度である。現在、主流のセル 構造は燃料極支持型であり、これは燃料極と電解質の焼結温度が 1300℃と一致しているためである。しかし、 燃料極支持体の起動・停止操作への脆弱性が解決されておらず、基本的に連続稼働が前提となる。一方、起 動・停止操作により強い空気極支持型セル構造は、電解質薄膜の緻密化には 1300℃以上の高温焼結が必要で あり、これまでに作製が不可能であった。そのため、本研究により新規平板空気極支持型セル構造が実現で きれば、低温作動 SOFC の実用化にブレークスルーを引き起こすことが大いに期待できる。

#### 3. 参考文献

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



分野:環境・エネルギー材料分野

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

大阪大学接合科学研究所 〇芹澤 久、藤井 英俊 東北大学電気通信研究所 笠田 竜太

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

#### 1. 研究目的

次世代発電システムの一つである核融合炉発電システムの実現のためには、高エネルギー照射下において 材料学的安定性を有する、低放射化フェライト鋼やバナジウム合金鋼などの低放射化材料の開発とともに、 特性の異なる高機能材料との異材溶接・接合技術の確立が必要不可欠である<sup>1</sup>。現在、フランスで建設が進め られている核融合実験炉 ITER では、実証実験の一つとして、熱エネルギーの取り出しとトリチウム増殖を 担うブランケットの試験モジュール TBM (Test Blanket Module) が設置される計画であり、日本が開発予定 の TBM は、低放射化フェライト鋼 F82H を構造材料とする水冷却ブランケットである<sup>2</sup>。そのため、F82H と TBM への冷却水配管材料であるオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316L) との異材接合技術の確立が必要 不可欠であり、これまでファイバーレーザを用いた溶融接合法の確立に向けて研究をすすめてきた<sup>13</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。

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 異材接合試験結果1

これまでの FSW を用いた低放射化材料の異材接合研究結果<sup>4</sup>に基づき、高温での材料強度(降伏応力)の 差を考慮して、長さ100 mm、幅 50 mm、厚さ1.5 mm の F82H と SUS316L とを、Fig.1 に示すように、F82H を前進側(AS: Advancing Side)に、SUS316L を後退側(RS: Retreating Side)に配置した。被接合材料の寸 法が小さいため、Fig.2 に示すように、被接合材料の外縁を取り囲むような治具を設置して治具を固定するこ とで、被接合材料を裏当て板に固定して接合試験を行った。なお、試験後の材料が裏当て材に付着すること を予防するため、裏当て材にはセラミックス材料である窒化珪素(SiN)系材料を用いた。WC 製 FSW ツー ル(ショルダー径 12 mm、ピン径4 mm、ピン長さ1.3 mm)を F82H 側に挿入し、接合試験を行った。ツー ル負荷荷重を 1.8 ton とし、ツール回転数ならびにツール送り速度を変化させて接合実験を行った結果、ツー ル回転数 200 rpm、ツール送り速度 200 mm/min の条件のときに、比較的良好な、異材接合体が作製可能であ ることが分かった。しかし接合が進行するにしたがい、FSW ツール表面への被接合材料の付着量が増える現 象が認められた。FSW ツールに被接合材料が付着すると、被接合材料の攪拌量が低下し接合が困難になる。 FSW ツールに被接材料が付着した原因は、接合が進行するにしたがい、被接合材料の温度が上昇し、FSW ツ ールである WC と被接合材料である F82H および SUS316L との濡れ性が向上したためと考えられる。



Fig. 1

Schematic illustration of dissimilar friction stir butt welding.



Fig. 2 Photo of specimen setup for dissimilar friction stir butt joint with special jig.

#### 2.2 異材接合試験結果2

FSW におけるツールへの被接合材料の付着を防ぐため、FSW ツールへの被接合材料の濡れ性が変化しない 材料であるセラミックス系 FSW ツールとして、裏当て材と同質の SiN 系ツール(Fig. 3)を用いて接合試験 を行った。SiN 系ツールの形状は WC 製ツールと同じであるが、SiN 系ツールは WC 製ツールよりも金属材 料に対する動摩擦係数が小さいため、回転速度を上昇させて接合試験を行い、良好な異材接合材が作製可能 な接合条件の探索を行った。なお、ツール負荷荷重は 1.5 ton として、接合条件の探索を行った。その結果、 ツール負荷荷重 1.5 ton、ツール回転速度 300 または 400 rpm、ツール移動速度 150 mm/min の条件で、Fig. 4(a) および(b)に示すような、良好な異材接合体を作製することに成功した。ただし、ツール回転速度 300 rpm の 場合には、400 rpm の場合よりも接合時の入熱量が小さいため、接合体裏面で熱影響部は観察されるが、突合 せ面が接合していない部分も見受けられる結果となっており、板厚全体には攪拌が行われていないと考えら れる。さらに、ツール回転速度 400 rpm で接合試験終了後の SiN 系 FSW ツールを調べた結果、Fig. 5 に示す ように、わずかにツール先端部のプローブが損耗していると考えらえる結果となっており、接合条件の最適 化に向けた、更なる検討が必要であることも分かった。

#### 3. 参考文献

- 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) H. Serizawa *et al.*, Influence of Friction Stir Welding Conditions on Joinability of Oxide Dispersion Strengthened Steel/F82H Ferritic/Martensitic Steel Joint, Nuclear Materials and Energy, 9, 367-371 (2016).



(a) Rotational Speed : 300 rpm



(b) Rotational Speed : 400 rpm
 Fig. 4 Overviews of F82H/SUS316L dissimilar joint joined by friction stir welding.
 (Compressive Load : 1.5 ton, Traveling Speed : 150 mm/min)



Fig. 3 Overview of SiN FSW tool before FSW tests.



Fig. 5 Overview of SiN FSW tool after FSW tests.



分野:環境・エネルギー材料分野

#### Development of Synthetic Method for Multi-Component Nanomaterials

大阪大学接合科学研究所 〇阿部 浩也、李 飛

by OHiroya Abe, Fei Li

#### 1. Research Object

Creating novel multi-component or high-entropy (HE) nanomaterials by using entropy as a driving force is an emerging topic in materials science. Since the discovery by Rost et al. in 2015 [1], high-entropy oxides (HEOs) have gained great attention due to their simple lattice structure, vast compositional space, and unique properties. As a typical member of HEOs, (Mg<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O of rock salt structure has been extensively studied. Hopkins et al. reported a decreased thermal conductivity caused by charge-induced disorder in this composition [2]. Dragoe et al. reported colossal dielectric constant in (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O-Li composite [3]. Powder metallurgy is widely used for the preparation of HEOs. Wet chemical synthesis methods, such as co-precipitation, hydrothermal synthesis, and sol-gel combustion, are also applied to synthesize HEOs nanomaterials. It has been reported that controlling the solution pH allows complete precipitation of metal cations that having different solubility product constants. Precipitates obtained from solutions are quenched at high temperatures to form single-phase solid solution. However, possibly due to the inhomogeneous distribution (phase separation to some extent) of metal cations in the precipitates, a relative high quenching temperature (~1000 °C) is generally required.

Here, we report the synthesis of  $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O$  nanoparticles through a simple polyol process using ethylene glycol as solvent followed by quenching [4]. It is hypothesized that the formation of inorganicorganic compound via polyol process assures the homogeneous distribution of metal elements in the precipitate, which would benefit for the formation of single-phase solid solution quenched at a relatively low temperature.

#### 2. Experimental Results

In a polyol process, hydrolysis and reduction of metal cations are two major reactions. Fig. 1a shows the XRD patterns of the as synthesized product after solvothermal treatment at different temperatures. When solvothermal treated at 100 °C. Increasing the solvothermal temperature up to 150 °C, strong diffraction peaks of ZnO and metallic Cu appear, indicating phase separation and the reduction of Cu<sup>2+</sup> by reducing polyol media due to its low standard electrode potential. The intensity of ZnO and Cu diffraction peaks further increase when increasing the solvothermal temperature to 180 °C. The 100 °C- and 180 °C-solvothermal as synthesized products show similar FT-IR spectrum (Fig. 1b). XRD and FT-IR of the as synthesized products indicate that an inorganic-organic compound is formed in the case of 100 °C solvothermal process. Fig. 1c and d show the TEM images and corresponding elemental distribution of the as synthesized products after solvothermal treatment at 100 and 180 °C, respectively. The as synthesized products are clusters of nanoparticles. A homogeneous distribution of five metal elements is observed in sample synthesized from

100 °C-solvothermal treatment. ICP result demonstrates an equimolar composition, i.e., Mg 20.4 at%, Co 20.0 at%, Ni 20.2 at%, Cu 18.8 at% Zn 20.6 at%. When the temperature is 180 °C (Fig. 1d), TEM-EDS analyses confirm that part of Cu element distribute well with other elements.

Figure 1 (a) XRD patterns of the HEO precursors synthesized from polyol process at 100, 150 and 180 °C for 2 h, respectively. (c) and (d)TEM-EDS elemental maps for the HEO precursors synthesized at 100 and 180 °C, respectively.



Fig. 2 compares the XRD patterns of the as synthesized products from polyol process at 100 °C and 180 °C and corresponding products after quenching at 400~1000 °C. For the product synthesized at 100 °Csolvothermal treatment, when guenched at 400 °C, the product presents weak and broad diffraction peaks that could be indexed as (111), (200), and (220) from rock salt structure (Fig. 2a). Diffraction peaks of impurities including tenorite (CuO) and spinel oxide appear when quenched at 600 °C. The diffraction peaks of rock salt phase become stronger with increasing quenching temperature. It becomes a single-phase rock salt at temperatures above 800 °C. Such a low temperature for the formation of single-phase solid solution is probably due to the intimate mixing of metal elements through polyol process. In the case of 180 °Csolvothermal treatment, impurities including tenorite and spinel oxide disappear and it forms a single-phase rock salt structure until quenched at 1000 °C (Fig. 2b), indicating the increased difficulty in mixing the phase separated particles as shown in Fig. 1d. Fig. 3a and b show the elemental maps of the two single-phase HEO obtained from 100 °C- and 180 °C-solvothermal after quenching at 800 °C and 1000 °C, respectively. EDS result confirms the homogeneous distribution of all five metal elements. For 180 °C-solvothermal, the HEO precursor demonstrates obvious elemental separation. However, all elements distribute homogeneously after quenching at 1000 °C, indicating that high temperature quenching leads to the redistribution of separated metal elements. Based on the above results we can say that homogeneous mixing of the multiple elements would benefit for lowering the processing temperature.

In summary, we report the synthesis of (Mg<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O nanoparticles from a polyol process followed by quenching at 800 °C. High solvothermal temperature results in the phase separation and reduction of metal ions. Equimolar homogeneous distribution of metal elements is confirmed in both as synthesized inorganic-organic compound and quenched nanoparticles, which would facilitate lowering the temperature for single-phase solid solution formation. Our work provides a reliable soft chemistry approach that would be able to synthesize numbers of functional nanosized high-entropy oxides, such as spinels, perovskites, fluorites, and pyrochlore.



Figure 2 XRD patterns of the (a) 100 °C- and (b) 180 °C-solvothermal synthesized products and the corresponding products quenched at  $400\sim1000$  °C.



#### 3. References

- (1) C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, Nat. Commun. 6 (2015) 8485.
- (2) J.L. Braun, C.M. Rost, M. Lim, A. Giri, D.H. Olson, G.N. Kotsonis, G. Stan, D.W. Brenner, J.-P. Maria, P.E. Hopkins, Adv. Mater. 30(51) (2018) 1805004.
- (3) N. Dragoe, D. Bérardan, Science 366(6465) (2019) 573-574.
- (4) F. Li, G-J. Zhang, H. Abe, Open Ceramics, accepted.



分野:環境・エネルギー材料分野

#### Thermal behavior analysis of lapped AI-CFRP joint by friction stir spot welding

大阪大学接合科学研究所 〇ゲンペイハオ、マ ユンウ、麻 寧緒

by OPeihao Geng, Yunwu Ma, Ninshu Ma

#### 1. Research Object

Spot joining techniques, as a typically basic process in advanced manufacturing fields, have been playing an enormous role in the design of lightweight structure design, the saving of energy, and the reduction of emission [1]. Limited reports focused on the finite element analysis of the dissimilar friction spot joining of the Al alloy and CFRP [2]. In the presented study, the spot connection of overlapping AA6061-T6 and CFRP composite sheets was joined by the flat friction spot welding process at different welding parameters. As a sort of foundation, a three-dimensional computational model was developed based on finite element modeling to simulate the flat friction stir spot welding of AA6061-T6 and CFRP composite. Based on the numerical model, the thermal energy generation and thermal conduction, as well as the influences of welding parameters, were investigated systemically. Through analyzing the relationship between heat transfer behavior and welding parameters, the opportune selection of welding parameters was discussed. The findings in this study would hopefully produce helpful recommendations for process optimization in dissimilar FSJ of metals and composites.



Figure1 Finite element model used in this study

#### 2. Experimental Results

Figure 1 shows the design details of the finite element simulation model of FSJ for AI alloy and CFRP sheets. The dimensional size of the two sheets was kept the same as that described in the experiment. To attain fine precision and reduce computational time, a non-uniform mesh method was defined for the welding tool and two sheets, as displayed in detail in Fig. 1. A specified solution zone with 25 × 25 mm for the two sheets was defined as the ALE domain (red-square region). The other region was still defined as the Lagrangian domain. The aluminum alloy and CFRP sheets were meshed with about 43450 and 35912 eight-node thermally coupled elements, respectively. In the ALE domain, fine element meshes with minimum sizes of 0.2 mm and 0.3 mm were generated in the circular region with a diameter of 16 mm for the two sheets, respectively. The weld tool was defined as a rigid Lagrangian body.

Figure 2 presents the cross-sectional distribution of two temperature ranges, i.e. the range from 220 °C to 340 °C and the range higher than 340 °C. The temperature range in correspondence with the melted region near the weld interface was highlighted by the yellow line. It was seen that the agreements between the numerical predicted and experimental defined temperature ranges were fairly good.



Figure 2 Comparisons between numerical predicted and experimentally analyzed melted and decomposed area profiles at three welding parameters. (a) *w*=1000 rpm, *v*=0.1 mm/s, *d*=0.3 mm, (b) *w*=1500 rpm, *v*=0.1 mm/s, *d*=0.3 mm (c) *w*=1500 rpm, *v*=0.1 mm/s, *d*=0.6 mm

Figure 3 shows the evolution of the peak temperatures on the top surface of Al alloy and the weld surface of CFRP. The peak temperatures on the top surface of Al alloy and the weld surface of CFRP were 498 °C and 489 °C, respectively. Besides, the peak temperature history at the weld surface of CFRP presented a higher cooling rate at the cooling stage. In the presented study, the duration times of the CFRP experienced temperatures above 220 °C and 340 °C were defined as  $t_m$  and  $t_d$ , respectively. Under the studied welding parameter, the two artificially defined duration times at the center of the interface were  $t_m$ =3.68 s and  $t_d$ = 3.24 s, respectively.

From the preliminary of FSSW experimental work and simulation, we found that the importance of temperature and pressure factors in facilitating the mechanical, adhesive or chemical bonding formation in FSSW of AI and CFRP. To better understand the quantitative relationship between the local strength and local bonding behavior, we are planning to conduct the hot pressure-driven joining experiment to physically simulate the FSSW process in our next work. Through the preliminary work, we initially determined the parameters varied range of uniform temperature and pressure in hot isostatic pressing experiments. Specifically, temperature is considered as the predominant factors. The resultant findings will be shown in next report.



Figure 3 Evolution of peak temperature (a) and interfacial temperature at on the interface (b) in friction spot joint of 6061 Al alloy and CFRP sheets. (w=1500 rpm, v=0.1 mm/s, d=0.3 mm)

#### 3. References

- (1) Y. Li, Y. Ma, M. Lou, G. Zhang, Q. Zhang, L. Qi, L. Deng. J. Mech. Eng. 56 (2020)125-146.
- (2) A. Pramanik, A.K. Basak, Y. Dong, P.K. Sarker, M.S. Uddin, G. Littlefair, A.R. Dixit, S. Chattopadhyaya. Composite. Part. A Appl. Sci. Manuf. 101 (2017)1-29.



分野:環境・エネルギー材料分野

#### 高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究

東北大学金属材料研究所 〇千星 聡 大阪大学接合科学研究所 堤 成一郎

#### Study on high-performed multi-phase alloys via optimized thermo-mechanical procedure by Osatoshi SEMBOSHI, Seiichiro TSUTSUMI

#### 1. 研究目的

本研究では、熱処理工程と成形加工工程を適切に組み合わせた加工熱処理によって高機能複相合金を開発 するための基礎的・実践的研究を遂行する。本年度は、過時効ー冷間圧延の工程によって強度と導電性の両 特性を向上させた複相 Cu-Ti 合金薄板材の開発に取り組んだ.研究背景および目的は下記の通りである。

近年の電子機器の革新的な発展にともない,その内部に使用される構成部材・素子では高機能化,小型化 が求められている.特に,電子部材通電接点部品などで使用される銅合金では強度やばね性,耐久性など機 械的特性の向上が切望されている.このような背景の下,実用銅合金の中でも強度特性に優れた時効析出型 チタン銅(Cu-Ti)合金が普及し始めており,更なる特性改善を目指した研究開発が進められている.

時効析出型 Cu-Ti 合金は溶体化-時効処理によって微細組織および特性が制御される.時効初期では微細 な準安定相 β'-Cu<sub>4</sub>Ti(正方晶)が銅母相中に連続析出する.その後,板状の安定相 β-Cu<sub>4</sub>Ti(斜方晶)と銅固 溶体相が積層したラメラ組織が結晶粒界から不連続析出し,最終的にラメラ組織が全体を占有する.時効初 期では微細分散した準安定相が析出強化粒子として機能するために強度が向上する.時効後期ではラメラ組 織の発達によって,銅母相中の固溶 Ti 量が減少するため導電性が向上するが,微細な準安定相が減少するた め強度が低下する.このため,Cu-Ti 合金を強度重視の用途で使用する場合は,微細な β'-Cu<sub>4</sub>Ti が十分に分散 し、ラメラ組織が生成する前のピーク時効条件の適用が常套である.

一方で、安定相と銅固溶体相が積層したラメラ組織が全体を占有する過時効材を強伸線加工すると、板状であった安定相がナノファイバー状に形状変化し、ピーク時効材と同等以上の硬さを示すとの報告がある(1,2). 過時効材はピーク時効材より導電性に優れるために、過時効一強伸線加工材はピーク時効線材より強度-導電性バランスに優れる.この知見を薄板製造に展開すれば、過時効一強圧延の工程によって強度-導電性バランスが改善された Cu-Ti 合金薄板材が作製できる期待がある.本研究では、高強度-高導電性の Cu-Ti 合金薄板材の開発を目指し、ピーク時効および過時効した Cu-Ti 合金を冷間強圧延したときの加工にともなう強度、導電性、組織の変化を調べた.

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 過時効一強冷間圧延にともなう組織の変化

組成が Cu-4.2 at.% Ti となる厚さ 10.0 mm の板材を出発材とした. これを 900 ℃ で溶体化後に急冷し, その 後ピーク時効(450 ℃ 24 h) および過時効(600 ℃ 3h/550 ℃ 3h/500 ℃ 3h/450 ℃ 12h の計 21 h) の条件で熱 処理した. これらを室温にて板厚 0.08 mm まで圧延した. 冷間圧延した試料の力学特性をビッカース硬さ試 験および引張試験にて評価した. 室温での抵抗率を四端子法にて測定し, 導電率を算出した. 試料の組織を 電界放出型走査電子顕微鏡(FESEM)により観察した.

Fig. 1 に過時効材および冷間圧延材の断面 FESEM 像を示す. 過時効材では試料全体を板状 β-Cu₄Ti と銅固 溶体相が積層したラメラ組織が占有した. ラメラ組織中の β-Cu₄Ti 相の体積分率は 17%, 銅固溶体相は固溶 Ti量が 0.37 at.%と分析できた. ラメラ組織の配向はランダムで, 平均セル間隔は約 200 nm であった (Fig. 2(a)). 過時効材では, 圧延加工初期にラメラ組織が圧延方向に揃い (Fig. 2(b,c)), その後, 板状だった β-Cu₄Ti が小 片化し, それらが緻密に折り合わされた帯状の領域を形成した (Fig. 2(c-f)). 過時効–強冷間圧延にともなう 組織変化の機構については有限要素法を用いたシミュレーションにより解析を進めているところである。

#### 2.2 過時効一強冷間圧延にともなう強度と導電率の変化

Fig. 2 に溶体化, ピーク時効, 過時効した Cu-4.2 at.% Ti 合金を冷間圧延したときの加工度(真ひずみ ε) にともなうビッカース硬さおよび導電率の変化を示す.導電率(%IACS: International annealed copper standard) は万国標準軟銅の導電性を 100%とした相対割合)である.溶体化材は圧延前の硬さが 127 Hv であり, 圧延加工初期に硬さが 270 Hv 程度まで大きく増加し, それ以上の加工度ではほぼ一定となった.この硬化挙動は

加工硬化に起因する. 導電率は加工度によらず 4%IACS 程度で一定となった. これは加工ひずみによる導電 率への影響が小さいことを示している.

ピーク時効材は圧延前の硬さが 291 Hv であり銅合金の中では高強度といえるレベルにある. 圧延によりさらに硬さは増加して 355 Hv 程度で飽和した. 導電率は圧延前で 14 %IACS 程度であった. 導電率は加工度にともなって低下し、 $\epsilon$  = 4.6 では 6 %IACS 以下となった. これは圧延加工によって  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti の一部が分解し、銅固溶体中に Ti が再固溶したためであると考える. これは組織観察においてピーク時効材を強圧延すると  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti の体積分率が減少したことと矛盾がない.

過時効材の圧延前(板厚 10 mm)の硬さは 157 Hv であるが,圧延によって硬さは大きく増加し,最高硬さは 320 Hv 程度となった.導電率は圧延前で 30 %IACS 程度であり,板厚 3.6 mm ( $\epsilon$ =1.0)まではわずかに増加した.これは圧延加工初期において、ランダムだったラメラ組織の積層方向が圧延方向に揃うことに起因する.その後,加工度にともなって導電率は低下したが,板厚 0.08 mm ( $\epsilon$ =4.8)でも 18 %IACS 程度であり,ピーク時効材の導電率の最大値よりも大きい値を保った.このように,過時効材(10 mm)を 0.08 mm ( $\epsilon$ =4.8)以下まで冷間強圧延することで,ピーク時効材よりも強度は約 10%小さいが,導電率は約 3 倍向上した薄板材が作製できた.



Fig.1 Cross-sectional FE-SEM images of Cu-4.2 at.% Ti sheets, which were over-aged and cold-rolled to a true strain  $\varepsilon$  of (a) 0 (10 mmt), (b) 0.51 (6.0 mmt), (c) 1.0 (3.6 mmt), (d) 1.5 (2.2 mmt), (c) 2.0 (1.4 mmt), and 2.5 (0.8 mmt).



Fig. 2 Variations in Vickers hardness (left) and electrical conductivity (right) of Cu-4.2 at.% Ti sheets cold-rolled from as-quenched, peak-aged, and over-aged blocks as a function of a true strain ε.

#### 3. 参考文献

(1) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, N. Masahashi: Metall. Mater. Trans. A, 49 (2018) 4956-4965.

(2) Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, S.Z. Han, N. Masahashi: Metall. Mater. Trans. A, 50 (2019) 1389-1396.

分野:環境・エネルギー材料分野

#### Searching fully compensated ferrimagnets with half-metallic electronic state

東北大学金属材料研究所	○梅津	理恵、	千星	聡
九州大学大学院工学研究院	吉年	規治		
海洋研究開発機構	川人	洋介		
東京大学物性研究所	赤井	久純		

by ORie Umetsu, Satoshi Semboshi, Noriharu Yodoshi, Yosuke Kawahito, Hisazumi Akai

#### 1. Research Object

Most of half-metals that have been reported thus far are ferromagnets. However, half-metals with other magnetic characteristics could lead to the development of new spintronic devices. One such case, proposed by van Leuken and de Groot in 1995 [1] is half-metallic fully compensated ferrimagnets (HM-FCFM). Several kinds of materials have been predicted to be HM-FCFM from theoretical calculations in perovskite oxides (La<sub>2</sub>*MM*'O<sub>6</sub>) [2,3], double perovskites (LaAVRuO<sub>6</sub>) [4] and full- and half-Heusler alloys (CoCr<sub>2</sub>Al, Cr<sub>2</sub>MnSb, CrMnZ)[5-7]. Akai and colleagues [8,9] predicted the possible existence of pnictide and chalcogenide HM-FCFM materials with NiAs-type crystal structure.

Recently, several materials having a potential as HM-FCFM have been reported experimentally, such as  $Mn_{1.5}V_{0.5}FeAl$  bulk Heusler alloys [10] and  $Mn_2V_{0.5}Co_{0.5}Al$  melt-spun ribbons [11]. They indicate  $L2_1$ -type crystal structures and exhibits *N*-type ferrimagnets as defined by Néel [12]. In the present study, some kinds of pnictide and chalcogenide materials were fabricated in order to search new HM-FCFM materials except Heusler alloys.

#### 2. Experimental Procedure

Nominal compositions of  $(Cr_{0.5}Fe_{0.5})_{100-x}Z_x$  (*Z* = Sb and Te),  $(V_{0.5}Co_{0.5})_{100-y}S_y$  were synthesised by a powdermetallurgy process. Raw elemental powders were weighed to achieve the nominal composition and mixed

well using a rotating mixer. This powder was packed into a die made of high-speed steel, and then compressed by cold uniaxial pressing under a pressure of >300 MPa at room temperature. High-density cylindrical compacts were obtained with a 10 mm diameter and a 10 mm height, and then encapsulated in a quartz tube under an Ar atmosphere. The compacts were sintered at 1173 - 1273 K for 24 h and quenched in water.

The structure of the sample was identified by powder x-ray diffractometer (XRD) experiments at room temperature with Cu-Ka radiation. The phase stability of the sample was examined by differential scanning calorimetry (DSC) from room temperature to 1100 K at heating and cooling rates of 10 K/min. Magnetic measurements were performed at a heating rate of 2 K/min using a superconducting quantum interference device magnetometer and а vibration sample magnetometer equipped with a physical property measurement system by Quantum Design Ltd.



Figure 1 (a) XRD patterns for  $(Cr_{0.5}Fe_{0.5})_{100-x}Sb_x$  (x = 46, 47 and 48). (b) and (c) M-H and M-T curves, respectively, for x = 46, 47 and 48.

#### 3. Experimental Results

Figure 1(a) shows the XRD patterns of the samples for  $(Cr_{0.5}Fe_{0.5})_{100-x}Sb_x$  (x = 46, 47 and 48). The observed peaks for x = 46 are indexed as that for NiS-type structure (space group  $P6_3/mc$  (No. 186)), where the Cr and Fe atoms occupy the Wyckoff 2*a* positions (0, 0, 0) and the Sb atoms occupy the 2*b* sites (1/3, 2/3, 0.2632). For the patterns of x = 47 and 48, excess peaks attributed to pure Sb are confirmed. The lattice parameters, *a* and *c* for x = 46 are 0.4125 and 0.5367 nm, respectively, showing almost no concentration dependence. Figure 1(b) and (c) indicate magnetization vs magnetic field (M-H curve) and temperature dependence of the magnetization (M-T curve), respectively, for x = 46, 47 and 48. The M-H and M-T curves are almost overlayered, that is, no concentration dependences of the magnetic properties are seen, as connecting to the XRD results. It is said that the phase state for x = 46 with the NiS-type structure is significantly stable, and additional Sb cannot be substituted.

The series of the  $(Cr_{0.5}Fe_{0.5})_{100-x}Te_x$  were synthesized in wide composition range (x = 48, 50, 52, 54, 56, 58, and 60). From the XRD analyses (Figures are not shown here), the phase state was identified as two or three mixed phase state, such as, NiAs-type (Cr,Fe)Te, (Cr,Fe)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and/or (Cr,Fe)<sub>2.25</sub>Te<sub>2</sub> with other crystal structures.

The XRD patterns of the samples for  $(V_{0.5}Co_{0.5})_{100-y}S_y$  (y = 50, and 52) are shown in Fig. 2(a). The observed peaks for y = 50 are indexed as the single phase of NiAs-type structure (space group  $P6_3/mmc$  (No. 194), a =0.3380 and c = 0.5520 nm), while that for y =52 slightly includes extra peaks associated to the precipitates. The M-H and M-T curves for these specimens are indicated in Figs. 2(b) and (c), respectively. From the results, it is seen that y = 50 and 52 specimens exhibit very weak ferromagnetism or paramagnetism. The behaviour of the M-T curves is different from that of fully compensated ferrimagnetism, which has been observed in  $(Cr_{0.5}Fe_{0.5})_{100-x}S_x$ series (13). Further investigations for searching new materials of HM-FCFM are required.

#### 012 1000 5 (V0.5C00.5)100-ySy (a) *y* = **50** 010 Intensity (arb. units) 800 114 112 122. 013 020, 021, 121, 600 002 023 400 y = 52200 0 40 60 80 20 100 2 theta (Deg.) 1.2 (b) (V<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>100-y</sub>S<sub>y</sub> (c) (V<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>100-y</sub>S<sub>y</sub> 0.8 50, 500 Oc Magnetization (emu/g) 50, 5k Oe Magnetization (emu/g) 0.4 = 52, 500 Oe 5 kOe 52, 5k Oe 0.0 0.1 -0.4 500 Oe 52 -0. 5 kOe at 5 K 500 Oe -1.2 ------60 0.0 300 200 -40 -20 20 40 100 0 60

Figure 2 (a) XRD patterns for  $(V_{0.5}Co_{0.5})_{100-y}S_y$  (y = 50 and 52). (b) and (c) M-H and M-T curves, respectively, for y = 50 and 52.

Temperature (K)

Magnetic Field (kOe)

#### 3. References

- (1) H. van Leuken and R. A. de Groot, Phys. Rev. Lett. 74, 1171 (1995).
- (2) W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3185 (1996).
- (3) W.E. Pickett, Phys. Rev. B 57, 10613 (1998).
- (4) J.H. Park, S.K. Kwon, and B.I. Min, Phys. Rev. B 65, 174401 (2002).
- (5) H.-Z. Luo et al., *Physica B*, **403**, 1797 (2008).
- (6) I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and B. Aktaş, Phys. Rev. B 75, 172405 (2007).
- (7) E. Şaşıoğlu, Phys. Rev. B 79, 100406(R) (2009).
- (8) M. Ogura, C. Takahashi, and H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter 19, 365226 (2007).
- (9) N. H. Long, M. Ogura, and H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064241 (2009).
- (10) R. Stinshoff, et al., AIP Adv. 7, 105009 (2017).
- (11) P. V. Midhunlal, et al., J. Magn. Magn. Mater. 489, 165298 (2019).
- (12) L. Néel, Ann. Phys. 12, 137-198 (1948).
- (13) S. Semboshi, et al., arXiv:2107.00258.

分野:環境・エネルギー材料分野

# Decoupling between calorimetric and dynamical glass transitions in high-entropy metallic glasses

東北大学金属材料研究所 〇ジャンジン、和田 武、加藤 秀実 ジョンズ・ホプキンス大学 陳明偉

#### by OJing Jiang, Takeshi Wada, Hidemi Kato, Mingwei Chen

#### 1. Research Object

Owing to the disordered atomic structures and out-of-equilibrium states, metallic glass (MG) exhibits unique and divergent thermodynamic and dynamic characteristics, especially when approaching the glass transition temperature  $(T_q)$  [1].  $T_q$  is defined as the temperature at which the specific heat has an abrupt jump, which is commonly determined by calorimetric or thermal-mechanical approaches. Conventionally, the traditional MGs design strategy is based on a principal element with adding of secondary and more elements, which restrict the discovery of numerous combinations with unique and divergent physical and mechanical properties. Recently, an intriguing alloying approach was developed to design a new type of near-equiatomic solid solution metallic alloys, defined as multiple-principal-element alloys or high entropy alloys (HEAs), which breaks the conventional metallurgy development strategy, and exhibits great potential for developing advanced structural and functional materials<sup>22-32</sup>. HEAs have distinctive physical and mechanical properties<sup>26-32</sup> arising from the effects of high configurational entropy, large lattice distortion, sluggish diffusion as well as cocktail effect<sup>27,33</sup>. Inheriting the distinct properties of MGs and HEAs, the new combinative glass-formed systems termed as "high entropy metallic glasses (HEMGs)" present high thermostabilities with depressed crystallization kinetics and superior magnetic properties, which reflect the theme of "more is different"<sup>34-36</sup>. However, the core critical behaviors of HEAs, especially the effect of sluggish diffusion on the thermodynamic and dynamic properties of HEMGs have not been systematically studied. Here, we utilized the strategy of the equivalent substitution elements to design La(Ce)-based, Pd(Pt)-based, and Ti(Zr)-based MGs and HEMGs, to investigate the high entropy effect on the structure and dynamics of glass-forming alloys.

#### 2. Experimental Results

Three types of prototypical MGs, viz. La<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub> (Ce<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub>), Pd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub> (Pt<sub>57.5</sub>Cu<sub>14.7</sub>Ni<sub>5.3</sub>P<sub>22.5</sub>), and Zr<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>10</sub> (Ti<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>) with different relaxation behaviors were prepared. La27.5Ce27.5Ni20Al25, Pd20Pt20Cu20Ni20P20, and Ti25Zr25Cu20Ni20Al10 HEMGs were obtained by the partial replacement of the primary elements in the MGs and are denoted as LaCe-HEMG, PdPt-HEMG, and TiZr-HEMG. Fig. 1a shows the enthalpy of mixing values of the different atomic pairs in these representative MGs systems<sup>37</sup>. The value of zero for the La-Ce pair and similar values for La and Ce with Ni and Al suggest that elemental substitution caused negligible changes in terms of the chemical effect on the relaxation behaviors<sup>38</sup>. Fig. 1b presents the entropy of mixing of the three MGs systems. Differential scanning calorimeter (DSC) traces of La<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub>, Ce<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub>,



Fig. 1 (a)  $\Delta H^{mix}$  (kJ/mol) for the constituting atomic pairs in the La(Ce)NiAl system. (b) Calculated mixing entropy for the three MGs systems. (c) DSC traces (heating rate of 20 K/min) of the La(Ce)NiAl system, the arrows indicate the calorimetric  $T_{g.}$  (d) Temperature dependence of the loss modulus of the LaCe MGs system at 1 Hz with a heating rate of 3 K/min, normalized by the maximum peak value.

and LaCe-HEMG obtained at a heating rate of 20 K/min are shown in Fig. 1c. The obvious glass transition and crystallization signals confirm the glassy state of the three samples. Calorimetric  $T_g$  is determined from the intersection of the tangent lines of the onset of transformation and is indicated by arrows (Fig. 1c). LaCe-HEMG with the highest mixing entropy yields an intermediate  $T_g$ , with similar tendencies for PdPt-HEMG and

TiZr-HEMGs, which are consistent with the rule of mixture. The MGs exhibit multi-complex relaxation dynamics. The  $\alpha$ -relaxation as the main relaxation mode is directly related to viscous flow and the glass transition<sup>3,41</sup>. Fig. 1d presents the temperature dependence of the loss modulus (G<sup>n</sup>) of La<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub>, Ce<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub>, and LaCe-HEMG at 1 Hz with a constant heating rate of 3 K/min (normalized by the maximum peak value). Two relaxation modes are exhibited, which are termed the  $\beta$ -relaxation and  $\alpha$ -relaxation, from the low to high temperatures, respectively. The  $\beta$ -relaxation peak shifts to high temperatures with Ce replaced by La, which agrees with previous reports and suggests that activation of the  $\beta$ -relaxation mode follows a monotonous evolution according to the mean chemical affinity between the constituent elements<sup>16,38</sup>. However, with half of La replaced by Ce, LaCe-HEMG exhibits the highest *a*-relaxation temperature ( $T_{\alpha}$ ), which is not synchronous with the calorimetric  $T_g$  (Fig. 1c). According to conventional wisdom, a glass with a higher calorimetric  $T_q$  always poses higher difficulty in activating  $\alpha$ -relaxation and thus has a larger value of  $T_{\alpha}^{15,42}$ . Besides,  $T_{\alpha}$  presents a monotonous tendency in the case of regular element substitution<sup>15</sup> and follows the rule of mixture, the same as the calorimetric  $T_{g}$ . Nevertheless, LaCe-HEMG, with a modest thermodynamic devitrification behavior, exhibits the uppermost dynamic glass transition а process (inset of Fig. 1d). Therefore, our findings indicate a decoupling

between the calorimetric and dynamical glass transitions of HEMGs. Fragility and viscosity are the most fundamental properties, reflecting the temperature-dependent relaxation and dynamic heterogeneity of glasses in supercooled liquid regions. Therefore, the divergent thermodynamic and dynamical glass transition behaviors of the HEMGs are expected to be disclosed by fully understanding the kinetic behaviors near the glass transition. Fragility can be determined by the variation in  $T_g$  as a function of heating rate<sup>42,43</sup>. Fig. 2a shows the DSC traces with the heating rates ranging from 25 to 600 K/s for LaCe-HEMG.  $T_g$  and the crystallization temperature  $(T_x)$  shift to higher temperatures with the increase of heating rate, which arises from the involvement of thermal activation in these kinetic processes. Fig. 2b presents the heating rate dependence of  $T_q$  for La55Ni20Al25, Ce55Ni20Al25, and LaCe-HEMG. The m values for La55Ni20Al25, Ce<sub>55</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>25</sub>, and LaCe-HEMG were calculated as 42, 39, and 35, respectively. In comparison with other MGs, LaCe-HEMG exhibits a strong glass behavior in terms of the lowest fragility. Fig. 2c presents the nonequilibrium viscosity of the three MGs as a function of temperature, which was measured by TMA. As the temperature increases above  $T_q$ , the viscosity decreases rapidly. While, the viscosity of LaCe-HEMG is obviously higher than the others, suggesting the higher dynamic stability and more sluggish dynamic behavior upon heating. Therefore, a plausible origin of the retarded a-relaxation for LaCe-HMG could be sluggish diffusion from the high entropy effect in HEAs.

In summary, we found that the HEMGs present a depressing dynamical glass transition phenomenon, i.e. HEMGs with moderate calorimetric  $T_g$  represent the highest  $T_{\alpha}$  and the maximum activation energy. These decoupled glass transitions from thermal and mechanical measurements reveal the effect of high configurational entropy on the structural and



Fig. 2 The fragility and viscosity behavior of the La(Ce)NiAl system. (a) DSC traces of LaCe-HEMG for heating rates ranging from 25 to 600 K/s. (b) Heating rate dependence of  $T_g$  for the La(Ce)NiAl MG system and corresponding VFT fitting trace (dashed lines). (c) Non-equilibrium viscosity near the glass transition region for the La(Ce)NiAl MGs.

dynamics of supercooled liquids and metallic glasses, which are associated with sluggish diffusion and decreased dynamic and spatial heterogeneities from high mixing entropy.

#### 3. References

- (1) Debenedetti, P.G., Stillinger, F.H. Supercooled liquids and the glass transition. Nature **410**, 259-267 (2001).
- (2) J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. Adv. Eng. Mater. **6**(5), 299-303 (2004).
- (3) J. Jiang, Z. Lu, J. Shen, T. Wada, H. Kato, M. Chen. Decoupling between calorimetric and dynamical glass transitions in high-entropy metallic glasses. Nature Comm. **12**, 1-10 (2021).



#### 分野:環境・エネルギー材料分野

Spreading mechanism of Ti–48Al–2Cr–2Nb powders in powder bed fusion additive manufacturing process: experimental and discrete element method study

東北大学金属材料研究所 〇任 勝均, 卞 華康, 青柳 健大, 山中 謙太, 千葉 晶彦

by OSeungkyun Yim, Huakang Bian, Kenta Aoyagi, Kenta Yamanaka, Akihiko Chiba

#### 1. Research Object

The properties of the powder bed, such as packing density, homogeneity, and surface roughness, can significantly influence heat conduction, radiation, and emissivity in the powder bed fusion-additive manufacturing (PBF-AM) process [1,2]. Thus, the powder bed properties are a key factor governing the quality of the alloy component manufactured by PBF-AM. Several studies have been conducted to characterize the powder properties using standardized methods, such as tap density, Hall flowmeter, rotary drum, and FT4 powder rheometer. Although the flowability of the powder can be accurately measured, it does not match the spreadability of the powder during the spreading process owing to different stress conditions. Therefore, to improve the powder bed properties, it is crucial to determine the powder spreading behavior and the factors influencing it. However, direct observation of the powder spreading process is difficult to realize owing to the discrete nature of the numerous particles and limited observation resolution. An alternative approach is to use numerical simulations based on the discrete element method (DEM). Thus, the aim of this study is to investigate spreading mechanisms using two types of Ti–48Al–2Cr–2Nb powder in DPE. Attemptions are a total context of the study is to investigate spreading mechanisms using two types of Ti–48Al–2Cr–2Nb powder in DPE.

PBF-AM processes based on experiments and DEM modeling.

#### 2. Experimental Results

Figure 1 shows the particle size distribution (PSD) and particle morphology distribution (PMD) of the powders produced by plasma rotating electrode process (PREP) and gas atomization (GA). The PREP powder showed a narrow spread of the PSD ranging from 40 to 110 µm, while the GA powder showed a broader distribution ranging from 20 to 120 µm. In the PMDs maps, the particle morphology can be represented by shape classification chart (Fig. 1e). The majority of the PREP powder particles had a spherical shape ( $\psi_S > 0.8$ ) and a smooth surface ( $\psi_R > 0.8$ ), while the GA powder contained a higher fraction of non-spherical particles ( $f_S \approx$ 0.164) with a broad range of  $\psi_R$  indicating rougher surface.

Figure 2 shows the computed displacement of the particles in the powder spreading process by developed DEM model. When the blade moves along the y-axis, the particles that are in contact with the blade climb up, while the particles near the

slope fall onto the base plate (Fig. 2b). Irregular movement of particles was observed near the gap region owing to shear stress supplied by the blade and inter-particle friction. As the blade proceeds, the particles near the blade climb up to the maximum height location, and then flow along the recoating slope ultimately getting deposited on the base plate because of gravitational force (Fig. 2c). Based on the spreading DEM model, three types of particle flow regimes were identified: (1) vortex region,



Figure 1 Particle size distribution and particle morphology distribution maps; (a), (c) PREP powder, whereas (b), (d) GA powder, (e) shape classification chart.



Figure 2 Snapshot image of the powder spreading simulation of PREP powder after (a) 0 s, (b) 2 ms, (c) 8 ms, and (d) 16 ms.

(2) free flowing region, and (3) shear stress region (Fig. 2d). This result indicates that the powder spreading process is combination of multiple stress condition, and conventional flowability assessment cannot represent the powder bed properties.

Figure 3 shows the snapshot of powder spreading process with contact force chains. With applied shear stress, the particles in front of the blade shifted and formed a strong contact force chain that resembled a bridge shape, which is also known as force-arches [3]. The formation of force-arches was accompanied by the formation of a local pore because strong force chain can effectively restrict particle flow through the force-arches region. During the spreading process, forcearches was frequently observed, causing numerous pores in the PREP powder. This result indicates that large particles with a narrow PSD tend to form a strong contact force chain compared to small particles with a broad PSD owing to limited stress dissipation between the particles [4].

Figure 4 shows the spread powder bed of PREP and GA powders from the DEM simulation. The particles in the powder bed were well deposited without large voids, and their packing density changed slightly depending on the sectioned y-axis position (Fig. 4a and b).  $\rho_{PB}$  of the GA powder (47.4%) was observed to be higher than that of the PREP powder (45.5%), which agrees with the trend of experimental data (55.9% and 54.7%). The height variation of the GA powder was much lower than that of the PREP powder, while both powders showed a low packing density at the end of the powder bed (Fig. 4c and d). The average particle size depending on the y axis position reveals that the fine particles in the powder pile tend to segregate early during the



Figure 3 Snapshot of powder spreading process with contact force chains; (a), (c), (e), (g), (i), and (k) correspond to the PREP powder, whereas (b), (d), (f), (h), (j), and (l) correspond to the GA powder with the magnified images.



Figure 4 Snapshot of deposited powder bed by powder spreading model. (a) PREP and (b) GA powders colorcoded according to radius of the particles. (c) PREP and (d) GA powders color-coded according to z-axis position of the particles.

spreading process. Thus, the low packing density of the last region could be due to the unavailability of finer particles. Therefore, we can conclude that the critical factor to governing the powder bed properties in spreading process was PSD, and the high flowability with broad PSD is suitable as a PBF-AM feedstock to obtain a high packing density and low surface roughness.

#### 3. References

- (1) Y. Zhao, K. Aoyagi, Y. Daino, K. Yamanaka, A. Chiba, Addit. Manuf. 34 (2020) 101277.
- (2) J.S. Weaver, J. Whiting, V. Tondare, C. Beauchamp, et al., Addit. Manuf. 39 (2021) 101851.
- (3) H. Chen, Q. Wei, Y. Zhang, F. Chen, Y. Shi, W. Yan, Acta Mater. 179 (2019) 158–171.
- (4) Y. Shimada, S. Hatano, S. Matsusaka, Adv. Powder Technol. 29 (2018) 3577–3583.


分野:環境・エネルギー材料分野

# ナノギャップガスセンサの開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 〇真島豊 名古屋大学未来材料・システム研究所 小澤正邦

# Development of Nanogap Gas Sensors

○Yutaka MAJIMA<sup>1</sup> and Masakuni OZAWA<sup>2</sup> <sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Nagoya University

# 1. 研究目的

ガスセンサは、医療・健康分野、環境分野、安全分野などさまざまな用途で利用されているが、 今後さらに生活価値(QOL)の向上に貢献するにはその高速化・高機能化が欠かせない。本研究で は、一般的な抵抗変化型ガスセンサについて、電子線リソグラフィを用いてギャップ長を制御する ことで、ギャップ長とガスセンサ応答の関係を検討した。その結果、ギャップ長が 35 nm 以下にな るとガスセンサ応答が高速化することがわかった。本研究で開発した 20 nm のナノギャップガスセ ンサでは、酸素ガスに対する応答速度を、一般的なギャップ長(12 μm)のガスセンサの約 300 倍 に高速化することに成功した。

#### 2. 背景

ガスセンサは、大気または環境内のガスの存在や、その濃度を検出するデバイスである。これま でにさまざまな種類のガスセンサが開発され、ガス警報器などで使用されている。そのうち抵抗変 化型ガスセンサは、ガスの濃度に応答してガス検出材料の抵抗が変化することを利用して、ガスの 種類と濃度を検出する一般的な種類のガスセンサである。このガスセンサは、ガス検出材料の抵抗 を測るために、対向する一対の電極でガス検出材料を挟む構造をとるが、この電極のギャップ長を 0.1 µm 以下とすることはこれまで検討されてこなかった。

#### 3. 研究成果

我々はこれまでに、電子線リソグラフィにより、20 nm 以下のギャップ長を有する白金ナノギャ ップ電極を作製する技術を確立してきた。今回の研究では溶液プロセスにより、ガス検出材料とな る酸化セリウム膜を形成した。具体的には、ボトムコンタクト型ナノギャップガスセンサ(図1左) と、先に酸化セリウム膜を形成し、後に白金ナノギャップ電極を作製するトップコンタクト型ナノ ギャップガスセンサ(図1中央、右)を作製することに成功した。



図1 ナノギャップガスセンサ(ボトムコンタクト型(左)、トップコンタクト型(中央)、
 20 nm ギャップ長のトップコンタクト型ナノギャップガスセンサの電子顕微鏡写真(右))

作製したガスセンサのうち、20 nm ギャップ長のトップコンタクト型ナノギャップガスセンサに ついて、酸素ガス導入時の抵抗変化の応答速度を測定し、一般的な 12 μm ギャップ長のガスセンサ と比較した (図 2)。その結果、応答速度はそれぞれ 10 秒と 3,200 秒であり、ナノギャップガスセ ンサは約 300 倍高速に応答した。



図 2 20 nm ギャップ長のトップコンタクト型ナノギャップガスセンサと

さらに応答速度のギャップ長依存性を調べたところ、ギャップ長が35 nm 以下となると応答速度 が格段に高速化することが明らかになった(図3)。ボトムコンタクト型ナノギャップガスセンサに おいても、トップコンタクト型と同等の応答速度が得られている。



図3応答速度のギャップ長依存性

# 4. まとめと展望

一般に使われている抵抗変化型ガスセンサのギャップ長を35nm以下に狭くすることで、高速応答を実現することを明らかにした。本研究では、ガス検出材料として酸化セリウムを用いた。ナノギャップガスセンサを構築する際に最適なガス検出材料を選択すれば、どのガスに対するガスセンサでも高速化・高機能化することが可能であるため、工業的な応用価値が高いといえる。今後は企業などと連携して、実用化に向けた研究開発を展開する。

#### 5. 本研究に関連する業績

- 1. Phan Trong Tue, Tsubasa Tosa, Yutaka Majima, "20-nm-Nanogap Oxygen Gas Sensor with Solution-Processed Cerium Oxide", Sensors and Actuators B: Chemical, 343 (2021) 130098.
- 2. 真島豊、ファンチョントゥエ、土佐翼、小澤正邦、特願 2019-154058

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

<sup>12</sup> µm ギャップ長ガスセンサの酸素ガス導入時の抵抗応答

分野:環境・エネルギー材料分野

# BaO 添加 CaH<sub>2</sub> 担持 Ru による効率的アンモニア合成

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 〇原亨和、服部真史

# Efficient ammonia synthesis over Ru/BaO-CaH<sub>2</sub> by OMichikazu HARA and Masashi HATTORI

#### 1. 研究目的

アンモニアは合成肥料や化学製品の原料として用いられ、年間で1800万トン以上の量が消費されている。 しかし、現行主流の鉄系アンモニア合成触媒を用いた合成プロセスは高温・高圧(>500℃、>2 MPa)を必 要とし、より穏和な反応条件下でアンモニア合成が可能な触媒の開発が必要とされている。我々はこのよう な触媒として、CaH<sub>2</sub>を担体に用いた CaH<sub>2</sub>担持ルテニウム触媒(Ru/CaH<sub>2</sub>)に着目し、常圧、低温(340℃) の反応条件下で高い活性を示すことを明らかにしている。CaH<sub>2</sub>はその可逆的な水素吸蔵、放出能により、従 来のルテニウム触媒の課題であった水素被毒を抑制する。さらに、水素脱離時に表面水素欠陥中心に電子を 残し(H<sup>-</sup>↔H+e<sup>-</sup>),結果,表面仕事関数が低下することで、ルテニウムへの高い電子供与能が発現される<sup>1</sup>。 一方で,CaH<sub>2</sub>はアンモニアと反応することで電子供与能を有しないCaNH 種へと変質するため、Ru/CaH<sub>2</sub>の 活性は反応時間と共に低下する<sup>2</sup>。我々はBaOをRu/CaH<sub>2</sub>に添加することでこの活性低下を抑制し、かつ活 性が大幅に向上することを見いだした<sup>3</sup>。

## 2. 研究成果

#### 2.1 触媒能

Fig. 1aにRu/CaH<sub>2</sub>およびBaO添加Ru/CaH<sub>2</sub> (Ru/BaO-CaH<sub>2</sub>)を用いたアンモニア合成反応 時のアンモニア生成量の経時変化を示す。 Ru/CaH2 ではアンモニア生成量が時間経過と 共に減少することに対し、Ru/BaO-CaH2では 30 時間程度反応が経過するまではが生成量が 増加し、その後は 200 時間程度反応させても 生成量に大きな変化はなかった。また、 Ru/BaO-CaH<sub>2</sub>におけるアンモニア生成量は Ru/CaH<sub>2</sub>における生成量(7.4 mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)よ りも高く 10.5 mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>程度であった。反応 後の Ru/CaH<sub>2</sub> 及び Ru/BaO-CaH<sub>2</sub>の XRD 解析 (Fig. 1b) より, Ru/CaH<sub>2</sub>では CaNH 種が形成 されている。ここで、Ru/CaNH は活性を示さ ない (> 0.2 mmol  $h^{-1}g^{-1}$ ) ことから, Ru/CaH<sub>2</sub> における活性の低下は形成された CaNH に起 因することが示唆される。一方、Ru/BaO-CaH2



Fig. 1 (a) Time courses for ammonia synthesis over Ru (10 wt%)/CaH<sub>2</sub> and Ru (10 wt%)/ BaO-CaH<sub>2</sub> catalysts (reaction conditions: catalyst (0.1 g), synthesis gas (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 3, 60 mL min<sup>-1</sup>), temperature (340 °C), pressure (0.1 MPa)). (b) XRD patterns for Ru (2 wt%)/CaH<sub>2</sub> and Ru (2 wt%)/BaO-CaH<sub>2</sub> after ammonia synthesis reaction (reaction conditions: catalyst (0.1 g), synthesis gas (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 3, 60 mL min<sup>-1</sup>), temperature (340 °C), pressure (0.9 MPa), time (100 h)).

では反応後も CaNH が形成されておらず、反応中の活性の低下が見られない要因と考えられる。

#### 2. 2 BaO と CaH<sub>2</sub>の熱反応による組成および形状変化

Fig. 2 に BaO と CaH<sub>2</sub>の混合物の熱処理(真空中、340 °C)前後の SEM 観察結果および反応後の Ru/BaO-CaH<sub>2</sub> の SEM 観察結果と SEM-EDX スペクトルを示す。Fig. 3 における SEM 観察像で白色箇所は BaO であり、熱 処理前は球状であった BaO が熱処理後に縞状に形状変化することが示された。また SEM-EDX 観察結果から Ru/BaO-CaH<sub>2</sub>において Ru は CaH<sub>2</sub>上ではなく、BaO 近傍に集中的に存在しており、このことは、Ru が形状変 化した BaO に担持していることを意味している。

Fig. 3 に熱処理後(真空中,340 ℃)の BaO と CaH<sub>2</sub>の混合物の XPS 観察結果を示す. Fig. 3a より熱処理後の試料の Ca 2p ピークは低エネルギー側にシフトしており、このことは、熱処理によって CaO が形成されていることを示唆している。実際、同試料の XRD 測定結果からも CaO の形成が確認される。また、熱処理後、

Ba のピークは高エネルギー側にシフトしている(Fig. 3b)。このことは BaH<sub>2</sub>の形成を示唆しており,実際 に BaO と CaH<sub>2</sub>の混合物をアンモニア合成雰囲気下 で熱処理した試料の XRD 測定結果からも BaH<sub>2</sub>の形 成が確認される。以上の結果から, BaO と CaH<sub>2</sub>が以 下の反応を起こし、BaH<sub>2</sub> と CaO が新たに形成するこ とが示唆される。

#### $CaH_2 + BaO \rightarrow CaO + BaH_2$ , $\Delta G^0 = -74.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

また、SEM 観察の結果と併せて、上記反応時に同時に BaO の形状変化が起きていると考えられる。つまり、立方晶の BaO が結晶相の異なる斜方晶の BaH<sub>2</sub> に変化するために形状を保てず、球状から層状に変化するのではないかと考えられる。

#### 2. 3 BaO 中に形成された BaH<sub>2</sub>の役割

これまでに示した結果から, BaH2が部分的に形成 された BaO (BaO-BaH<sub>2</sub>) に担持された Ru がアンモ ニア合成に高い触媒活性を示すことが示唆される。 ここで、DFT 計算によって導出した CaH<sub>2</sub>および BaH<sub>2</sub> の仕事関数より、BaH2は CaH2 に比べ仕事関数が小 さく、水素脱離時にはカリウムと同等の仕事関数(2.6 eV)となることが分かる。従って、Ru/BaO-CaH<sub>2</sub>に おける Ru への高い電子供与能は形成された BaH2に よるものと推測される。しかしながら、Ru を担持し た BaH<sub>2</sub> (Ru/BaH<sub>2</sub>) はアンモニア合成に活性をほと んど示さない (> 0.2 mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)。これは、H<sub>2</sub>-TPD 結果に示されるように、Ru/BaH2において水素脱離が 反応温度(340°C)以上であるために水素脱離が十分 に起こらないことが原因であると考えられる。一方 で、Ru/BaO-CaH2では、形成された BaH2からの水素 脱離が270°C程度から起こっており、高い触媒活性 が得られると推測できる。この水素脱離温度の低下 の原因としては、BaO-BaH2中の BaH2の結晶性が低 いため、水素が脱離しやすくなるのではないかと考 えられるが、未だ解明には至っていない。

得られた結果を元に、予想される触媒機構を Fig. 4
に示す. Ru 前駆体、BaO、CaH<sub>2</sub>の混合物(Fig. 4a)
を加熱することで、BaO と CaH<sub>2</sub>が反応し、CaH<sub>2</sub>の
一部が CaO に、BaO の一部が BaH<sub>2</sub>に変化する。こ
の時、BaO は形状を変化させ、かつ Ru は BaO-BaH<sub>2</sub>
に担持される(Fig. 4b)。BaO と CaH<sub>2</sub>の反応によっ
て BaO 中に形成された BaH<sub>2</sub>は BaH<sub>2</sub>に比べて特異的に低い温度から水素を脱離する.このことによって、
低温で BaO-BaH<sub>2</sub>から Ru への電子供与が促進され、
Ru 上での窒素解離が効率的に起こる。これらの結果、
Ru/BaO-CaH<sub>2</sub>は高いアンモニア触媒活性を示すと考えられる(Fig. 4c)。



Fig. 2 (a) BSE images of the BaO and CaH<sub>2</sub> mixture before and (b) after vacuum heating at 340 °C, and (c) Ru/BaO-CaH<sub>2</sub> after ammonia synthesis for 100 h at 340 °C. (d) SEM-EDX spectra for the regions indicated in Figure 3c.



Fig. 3 (a) XPS Ca 2p and (b) Ba 3d spectra for the BaO-CaH<sub>2</sub> mixture after vacuum heating at 340  $^{\circ}$ C for 2 h and 50 h.



Fig. 4 Proposed mechanism for the ammonia synthesis reaction over the Ru/BaO-CaH<sub>2</sub> catalyst.

# 3. 参考文献

- (1) M. Kitano et al., Chem. Sci. 7, 4036 (2016)
- (2) 森, 服部, 北野, 原, 細野, 第120回触媒討論会A, 4D08 (2017)
- (3) M. Hattori et al., ACS Catal. 8, 10977 (2018)



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(Fig. 1)。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Fig.2 に示した MIL-101(Cr) [Cr<sub>3</sub>O(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(1,4-benzenedicarboxylic acid)<sub>3</sub>]を初め、IRMOF-1[Zn<sub>4</sub>O(OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>3</sub>], HKUST-1 [Cu<sub>3</sub> (benzene-1,3,5-tricarboxylate)<sub>2</sub>], MIL-100(Fe) [Fe<sub>3</sub>O(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(1,3,5-benzenetricarboxylic acid)2]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2nmより小さいミクロ孔ではゲスト 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 は融解現象や固相間相転移のような現象が起こること 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



Fig.2 MIL-101(Cr)の結晶構造[1]

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2つの温度でそ れぞれ観測された。本研究では、MIL-101(Cr)に吸蔵された水で観測された2つの相転移が、径の違うそれぞ れの細孔によるものか調べるために、水以外の有機化合物を用い、吸蔵された物質の舞いについて調べ、そ の細孔内の分子挙動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。

## 2 研究成果

MIL-101(Cr)はソルボサーマル法を用いて合成した[2]。Cr(NO<sub>3</sub>)3・9H<sub>2</sub>O 2.0 g とテレフタル酸(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>) 0.83 gを蒸留水20 mlに溶解し、この溶液をオートクレーブ中で493 K、18時間加熱した。これにより青色の 粉末状結晶を得た。生成物をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)およびメタノール(CH<sub>3</sub>OH)で洗浄し、未反 応のテレフタル酸を取り除いた。これにより最終的に細孔内にメタノールを吸蔵した試料MIL-101(Cr)・ mCH<sub>3</sub>OHを得た。この合成時に酢酸を加えることで結晶性の向上したMIL-101(Cr)試料が得られることが明 らかになった。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。まず、メタノールを吸蔵した有 機金属錯体を、ロータリーポンプで減圧乾燥を行う事で、細孔にゲスト分子が存在しない、無吸蔵物を得 た。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[3]。

吸蔵されたゲスト物質の相転移挙動の例として、メタノールを吸蔵したMIL-101(Cr)のDSC曲線をFig. 3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-101(Cr)の 細孔中には1 mol当たり、6.6 molのメタノール を吸蔵することがわかった。未吸蔵のメタノ ール存在している場合(吸蔵量100%以上)で は、-100℃付近にバルクメタノールの融解に 起因すると考えられるピークが観察されて いるが、水やベンゼンで観測されたバルクに は見られない他の一次相転移に起因すると 思われる吸熱ピークは観測されなかった。 水やベンゼンで観測されている複数の吸熱 ピークが2つの径の異なる細孔の存在によ るものであるか、全く別の機構によるものか については。今回の結果からは明らかにでき なかった。細孔中に吸蔵されたメタノールの 相転移が観測されなかったのは、水酸基に起 因した強いホスト-ゲスト相互作用の結果に よるものと考えられる。これらの相転移機構 については低温での分光測定やNMR、X線回 折などの実験研究や分子動力学シミュレー ションなどによる微視的構造および各種相 互作用の関係についてのさらなる研究を行 う予定である。



Fig.3 メタノールを吸蔵した MIL-101(Cr)の DSC 曲線

#### 3 参照論文

- [1] S. Wang, L. Bromberg, H. Schreuder-Gibson, T.A. Hatton, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 1269-1278 (2013).
- [2] L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S.A. Speakman, T.A. Hatton, Chem. Mater., 24, 1664–1675 (2012).
- [3] 海藤翔太, 修士論文, 東京工業大学 (2015).



分野:環境・エネルギー材料分野

# 計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索

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

# Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science by OFumiyasu OBA, Tomoya GAKE, Yu KUMAGAI, 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きた。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物質が望まれ ている。新物質の探索において、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および関 連手法を駆使して、高機能・高環境調和性を有する多様な無機材料を設計・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無機半導体の表面・界面におけるバンドアライメントや固有点欠陥・ドーパント の高精度計算手法<sup>16</sup>を基盤として、候補物質の系統的評価に適した高速計算手法の開発と応用を進めた。ま た、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原子・電子レベルでの点欠陥、表面、界面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。

具体的には、銅系酸化物等の p 型酸化物ワイドギャップ半導体について、その固有点欠陥の形成挙動・電子状態やドーピングの効果を系統的に調べた。例えば、図 1(a)に示す CuMO<sub>2</sub> (M = Al, Ga, In)は、p 型酸化物ワイドギャップ半導体のプロトタイプとして、古くから研究されている <sup>79</sup>。その固有点欠陥・ドーピング挙動を理論的に理解することは、新規 p 型酸化物ワイドギャップ半導体を設計・探索する上で、有用な知見になると考えられる。そこで、CuMO<sub>2</sub> (M = Al, Ga, In)の固有点欠陥に関する詳細な第一原理計算を行った <sup>10</sup>。計算には VASP コード<sup>11</sup>に実装された projector augmented-wave 法 <sup>12</sup>および Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)ハイブリッド汎関数 <sup>13</sup>を用いた。

図 1(b)-(d)には、これらの酸化物の安定領域を化学ポテンシャル空間で示している。化合物中の固有点欠陥の形成エネルギーは構成原子の化学ポテンシャルに依存するため、本研究では図中に A、B で示した化学ポテンシャルの極限に相当する条件を考慮した。

図2に、CuMO<sub>2</sub>(*M* = Al, Ga, In)中の固有点欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を示す。この結果から理解できる固有点欠陥の性質は次のようにまとめられる。



図 1. (a) CuMO<sub>2</sub> (*M* = Al, Ga, In)の結晶構造と(b)-(d) Cu-*M*-O 系の化学ポテンシャル図<sup>10</sup>。固有点欠陥の形成 エネルギーの算出の際には、A、B で示した化学ポテンシャルの極限を考慮した。

Research result



図 2. Cu $MO_2$  (M = Al, Ga, In)中の固有点欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性<sup>10</sup>。O poor [(a)-(c)]、 O rich [(d)-(f)]ではそれぞれ図 1 中の A、B で示した化学ポテンシャルの極限を考慮している。価電子帯上 端をフェルミレベルの基準としており、上限は伝導帯下端に対応する。

- CuMO<sub>2</sub> (M=Al, Ga, In)のいずれにおいても、Cu空孔は低い形成エネルギーを示し、比較的浅いアクセプタ 準位を形成するため、ホールの生成に寄与すると考えられる。
- ・CuMO<sub>2</sub>(*M*=Al, Ga, In)のいずれにおいても、制御された成長条件下では、ドナー型欠陥によるホールの補 償は *p* 型ドーピングを制限しないと考えられる。
- ・CuAlO<sub>2</sub>および CuGaO<sub>2</sub>では、フェルミレベルが高い場合、アクセプタ型欠陥のうち特に Cu 空孔の形成エネルギーが非常に低い値を示す。したがって、ドナーとして働くドーパントを添加しても、Cu 空孔がキャリア電子を補償することでn型ドーピングが制限されることが示唆される。

以上の結果は、CuMO<sub>2</sub> (*M*=Al, Ga, In)および関連物質のキャリア生成・補償機構を理解・設計する上で重要な知見になると考えられる。

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

#### 3. 参考文献

- (1) Y. Hinuma, A. Grüneis, G. Kresse, and F. Oba, Phys. Rev. B 90, 155405 (2014).
- (2) Y. Kumagai and F. Oba, Phys. Rev. B 89, 195205 (2014).
- (3) Y. Hinuma, Y. Kumagai, I. Tanaka, and F. Oba, Phys. Rev. B 95, 075302 (2017).
- (4) Y. Hinuma, T. Gake, and F. Oba, Phys. Rev. Mater. 3, 084605 (2019).
- (5) T. Gake, Y. Kumagai, C. Freysoldt, and F. Oba, Phys. Rev. B 101, 020102(R) (2020).
- (6) Y. Kumagai, N. Tsunoda, A. Takahashi, and F. Oba, Phys. Rev. Mater. 5, 123803 (2021).
- (7) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature (London) 389, 939 (1997).
- (8) K. Ueda et al., J. Appl. Phys. 89, 1790 (2001).
- (9) H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 78, 1583 (2001).
- (10) T. Gake, Y. Kumagai, A. Takahashi, and F. Oba, Phys. Rev. Mater. 5, 104602 (2021).
- (11) G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, ibid 59, 1758 (1999).
- (12) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- (13) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003); A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *ibid* 125, 224106 (2006).

# ビスマス含有酸化物ガラスの光学的・機械的特性における フッ素ドーピング効果

東京工業大学	○平松 秀典、松石 耳	公心
愛媛大学	林 克樹、斎藤 全	

# Effect of fluorine doping on the optical and mechanical properties of bismuth-containing oxide glasses by OHidenori HIRAMATSU, Satoru MATSUISHI, Katsuki HAYASHI, and Akira SAITOH

#### 1. 研究目的

酸化ビスマス(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を高濃度に含有する酸化物ガラスの光学透過率、光弾性定数、ヤング率に対するフッ 素ドーピングの効果を調査した。レンズ・フィルターのような光学素子では可視光域で無色透明で、かつ大 きな屈折率を持つ酸化物ガラスが用いられる。屈折率を大きくするためには、原子番号の大きなイオンをガ ラスに含有させることが有利であるが、そのようなイオンを含んだ酸化物ガラスは遷移元素、典型元素群を 問わず可視光域に着色するケースがしばしばである。本研究では、高屈折率酸化物ガラスとして、Bi<sup>3+</sup>を高濃 度に含有した酸化物ガラスを対象とした。すでに同系ガラスが可視光域で着色する理由を考察しているが、<sup>1</sup> 本研究では、フッ素をドーピングすることによって光学透過率が可視域で無色透明性を呈するか、光弾性定 数が小さくなるか、さらにヤング率が大きくなるか調査した。また、振動分光(ラマン散乱および赤外吸収) スペクトルからフッ素の結合に関する知見を取得した。

#### 2. 研究成果<sup>2</sup>

Fig. 1 にフッ素アンドープ、 ドープ酸化物ガラスの密度、 光弾性定数およびヤング率の 組成依存性を示す。<sup>2</sup>フッ素ド ーピングの有無によって有意 な差がみられるが、特に、ホ ウ酸酸塩ガラスにおいてフッ 素ドープの効果が顕著である。

密度の組成依存性から、ケ イ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラ スともにフッ素ドーピングに よって、タイトなネットワー ク網目構造から架橋酸素が減 少したルーズなガラス構造に 変化している。これは、非架 橋酸素が増加してガラス系全 体の電子分極率が増加したこ とと関係づけられる。<sup>2,3</sup> した がって、光弾性定数とヤング 率がフッ素ドーピングによっ ていずれも増加する結果と矛 盾がない。ケイ酸塩ガラスの ヤング率のドーピングによる 微増現象は、安定的に存在す る4面体ネットワークがフッ 素ドーピングによっても擾乱 されないことが示唆される。



Fig.1 フッ素アンドープ(a)、ドープ(b)ビスマス酸化物ガラスの密度(上段)、 光弾性定数(中段)、およびヤング率(下段)の組成依存性。



Fig. 2 フッ素アンドーブおよびドーブビスマス酸化物ガラス のラマン散乱スペクトル(上)と赤外吸収スペクトル。測定に用 いた薄膜ガラス試料(厚さ~2 μm)概観が挿入されている。

Fig. 2 にフッ素アンドープ、ドープケイ 酸塩ガラスのラマン散乱および赤外吸収 スペクトルを示す。可視光域(下段右)にお いて、フッ素ドーピングによる光学バンド ギャップの増加がみられる。すなわち、フ ッ素ドープした試料では、可視域における 光吸収帯(~2.5 eV)がなくなり、無色透明 である。

しかしながら、Fig. 1 で見られた特性を 裏付けるようなフッ素特有の構造変化は 観測されなかった。特に、Si-F 局所構造 に起因したラマン散乱スペクトル(上段) における~900 cm<sup>-1</sup>および赤外吸収スペク トル(下段)における~950 cm<sup>-1</sup>のピークに ついて、有意な変化が見られなかった。こ れはフッ素ドープ量が高々10 mol であり、 Si-O 結合と Si-F 結合のピークが分離で きないためと考えられる。

Fig.3に、フッ素アンドープおよびド ープ酸化物ガラスの構造模式図を示す。 フッ素ドープによる光学的特性および 機械的特性の変化から、ネットワーク 網目構造の一部がフッ素で終端された 構造が想定される。特にホウ酸塩ガラ スでは、一定割合の BO<sub>3</sub>と BO<sub>4</sub>配位多

面体が存在<sup>1</sup>し、酸素に置換されたフッ素による終端構造が存在する。

以上、本研究では、振動分光法によってフッ素による明確な構造変化の証拠は得られなかったが、 低光弾性定数を有した酸化物ガラスの光学バンドギャップの増加とヤング率の増加を同時に実現 する組成を明らかにしている。



Fig. 3 フッ素アンドープおよびドープ酸化物ガラスの構造モ デル。

#### 謝辞

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

#### 参考文献

A. Saitoh, K. Hayashi, K. Hanzawa, S. Ueda, S. Kawachi, J. Yamaura, K. Ide, J. Kim, G. Tricot, S. Matsuishi, K. Mitsui, T. Shimizu, R. Fujisawa, M. Mori, H. Hosono, and H. Hiramatsu, J. Non-Cryst. Solids, **560**, 12072001-12072014 (2021).

(2) K. Hayashi, T. Shimizu, S. Matsuishi, H. Hiramatsu, A. Saitoh, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., in press (2022).

https://doi.org/10.1007/s10854-021-07508-8

(3) Y. Tomihara, G. Tricot, B. Revel, K. Kishimoto, T. Okamoto, A. Saitoh, physica status solidi (b), 257, 20001461-20001468 (2020).

# ムルドカイト型酸化物 Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>ナノ粒子の合成とその酸化触媒特性

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 〇鎌田慶吾、林愛理、田村高敏、相原健司、原亨和

Synthesis of murdochite-type oxide Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub> nanoparticles and their catalytic oxidation properties by OKeigo KAMATA, Eri HAYASHI, Takatoshi TAMURA, Takeshi AIHARA, Michikazu HARA

#### 1. 研究目的

選択酸化反応は全化学プロセスの約3割を占め、汎用化成品から高付加価値製品の製造まで多岐にわたる重要な反応である。特に、酸素分子のみを用いて不活性 C-H 結合をアルコールやカルボニル化合物へと直接酸化する反応は最も理想的である。しかし、厳しい反応条件や特殊試薬の使用など今なお多くの課題を抱える高難度反応の一つであり、温和な条件で C-H 結合を酸化できる新しい触媒の開発が重要である。近年、触媒の塩基性の制御や塩基点の追加により C-H 結合の酸化に対する触媒性能が向上するということが報告されている。ムルドカイト型酸化物 Mg6MnO8 は酸化力の高いマンガン4 価が塩基性固体 MgO 中に孤立して存在しており(図 la)、塩基性と酸化能を併せもつことから液相酸化反応への応用が期待される。これまでに様々な合成法が報告されているが、低表面積かつ応用例は気相反応のみとなっている。我々は最近、リンゴ酸またはアスパラギン酸を用いたゾルゲル法による高表面積 Mg6MnO8 ナノ粒子(Mg6MnO8-NP)の合成とその酸化触媒作用について報告する<sup>3</sup>。

#### 2 研究成果

#### 2. 1 高表面積 Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub> ナノ粒子の合成

Mg6MnO8-NP は以下の手法により合成した。酢酸マン ガン、酢酸マグネシウム、およびリンゴ酸をモル比 1:6:10.5 で混合した水溶液を調製し、エバポレーターを 用いて 70 ℃ で蒸発乾固させた。回収した粉末を 190 ℃ で1h乾燥させたアモルファス前駆体を550 ℃ で5h焼 成することで、目的の Mg6MnO8 ナノ粒子を得た。触媒の キャラクタリゼーションは、XRD、ICP-AES、IR、Raman、 TG-DTA, TPD, H2-TPR, CO2-TPD, SEM, TEM, XPS, N2 吸着測定、ヨードメトリーを用いて行った。合成した Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>の XRD、IR、Raman 測定から、ムルドカイ ト型構造となっていることが確認された(図1b)。ま た、SEM 像から 5-50 nm 程度のナノ粒子の集合体で あることが明らかとなった(図 1c)。ICP-AES 測定か ら、Mn および Mg の含有量はそれぞれ 39.3 および 14.7 wt%であり、Mg/Mn モル比は 5.8 であった。 TG-DTA および TPD 測定から、室温-200 ℃ および 200-350 °C 付近にそれぞれ水と二酸化炭素の脱離に 帰属される大きな質量減少が確認された。比表面積は 104 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であり、これまでの報告よりも(2-15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)の7倍以上大きな値であった。





#### 2. 2 高表面積 Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>ナノ粒子の酸化触媒作用

次に、種々のマンガンおよびマグネシウム酸化物を用いて、フルオレン(1a)酸化をモデル反応として触媒効果について検討した。固相法により合成した低表面積(3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)の Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>(Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-s)

ではほとんど反応が進行しないのに対し、 Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-NP は 40°Cという温和な条件にお いても 95%という高い収率で酸化生成物で あるフルオレノン (2a) を与えた (図 2)。ま た、高活性酸化触媒である  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>ナノ粒子 や SrMnO<sub>3</sub>を含む種々のマンガン酸化物触媒 よりも高活性であった。 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>と MgO の混 合物では複合化による活性向上は見られな かったことから、MgO の構造中に Mn<sup>4+</sup>が存 在するという Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>の特異的な結晶構造 が重要であり、原子レベルでの複合効果によ り初めて顕著な性能向上が確認された。また、 Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-NP は金属種の溶出なく再利用可 能であり、16 種類の基質に適用可能であった。



図2.フルオレン酸化反応における触媒効果.

2.3 高表面積 Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>ナノ粒子の酸化反応メカニズム

2.2で検討した触 媒効果の違いについ て調べるために、 H<sub>2</sub>-TPR により酸化力 を確認した。しかしな がら、酸化力と触媒活 性に相関性は見られ ず、酸化力だけでは活 性の差について説明 できないことがわか った。次にクロロホル ム吸着 IR 測定により 塩基性の評価を行っ たところ、塩基性は Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-NP >



**図 3.** (a) Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>ナノ粒子による芳香族炭化水素の酸化反応での基質の pK<sub>a</sub>と反応性の相関. (b) 推定反応メカニズム.

SrMnO<sub>3</sub>の順で強く、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>には塩基点がほぼないことがわかり、触媒活性の序列と傾向が一致した (Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-NP >  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> > SrMnO<sub>3</sub>)。これらの結果から、Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-NP の塩基点はアルキルアレーンの 酸化に重要であることが示唆された。また、種々の基質の物理的ファクターと Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-NP 触媒活性の 相関性を確認したところ、反応速度が基質の pK<sub>a</sub>に依存していることが明らかとなった(図 3a)。この 結果は、逐次的あるいは協奏的なプロトン移動・電子移動プロセスで反応が進行している可能性を示し ている(図 3b)。低温での Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub>-NP の優れた活性は、特異な C-H 結合活性化機構で進行し酸化反 応が促進されたためと考えられる。

## 3. 参考文献

- (1) K. Kamata, K. Sugahara, Y. Kato, S. Muratsugu, Y. Kumagai, F. Oba, M. Hara, Heterogeneously Catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides with a BaRuO<sub>3</sub> Nanoperovskite, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 23792 (2018).
- (2) S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata, M. Hara, Liquid-phase oxidation of alkanes with molecular oxygen catalyzed by high valent iron-based perovskite, *Chem. Commun.*, **54**, 6772 (2018)
- (3) E. Hayashi, T. Tamura, T. Aihara, K. Kamata, M. Hara, Base-assisted aerobic C–H oxidation of alkylarenes with a murdochite-type oxide Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub> nanoparticle catalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2022) accepted.

【謝辞】本研究成果の一部は、JSPS 基盤研究 (B) (21H01713)、JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同(育成型)(JPMJTR20TG)、国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクトの 支援を受けて得られた。国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト(Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture, MEXT)により得られたものである。

# トレードオフの相関を破る高性能酸化物熱電材料の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 〇片瀬貴義、井手啓介、平松秀典、神谷利夫 名古屋大学未来材料・システム研究所 黒澤昌志

Development of high performance oxide thermoelectric materials by breaking trade-off relation by OTakayoshi KATASE, Masashi KUROSAWA, Keisuke IDE, Hidenori HIRAMATSU, Toshio KAMIYA

#### 1. 研究目的

無毒で資源量が豊富な酸化物熱電変換材料は熱的・化学的に安定であり、 メンテナンスフリーの熱電変換素子への応用が期待されるが、カルコゲナ イド等の実用材料と比べて、熱電変換効率は未だ低いままである。熱電変 換効率は無次元性能指数 ZT (=S<sup>2</sup>  $\sigma$  T/ $\kappa$ )によって評価され、物質のゼーベ ック係数(S)・電気伝導率( $\sigma$ )・熱伝導率( $\kappa$ )に依存し、大きな S、高い $\sigma$ 、 低い $\kappa$ が要求される。しかし良好な半導体では、キャリア密度を増やして  $\sigma$ を高くするとSが小さくなる「トレードオフの相関」があるために、通 常の酸化物熱電材料では高いSと大きな $\sigma$ を両立させるのは難しく、大き く性能を上げられない課題を抱えている(図1)。

本研究では、モット絶縁体酸化物 LaTiO<sub>3</sub>に対して、「不純物を添加する ことによって電気特性を変える」という従来の方法ではなく、「人工的に 圧力を加えることで電気特性を変える」という新たなアプローチを通して、 このトレードオフの相関を破ることを目指した。



キャリア濃度

図1電気伝導率 $\sigma$ とゼーベック係数 Sにおけるトレードオフの関係。キャリア濃度を増やして $\sigma$ を増加させても、Sが減少するため、出力因子 $(S^2\sigma)$ に上限が現れる。

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 LaTiO<sub>3</sub> 薄膜の格子 歪制御

LaTiO<sub>3</sub>は、「モット絶縁体」と呼ばれる電気絶縁体であり、電荷の移動を担うキャリアが存在するにも関わらず、電子と電子の電気的な反発力が強いために電子が動けなくなって局在化し、電気を通さない絶縁体となっている。最近の量子力学に基づく第一原理計算によると、このLaTiO<sub>3</sub>に圧力を加えた場合、電子の局在性が弱まって電子が移動しやすくなり、絶縁体から金属へ変化することが予測されていた。モット絶縁体には、「電気伝導率: $\sigma$ 」は小さいが「ゼーベック係数:S」は大きいという特徴がある。一方金属は、 $\sigma$ は大きいがSは小さいという逆の性質を持っている。そこでLaTiO<sub>3</sub>に圧力を加え、絶縁体から金属へ変化する境界の状態に置くことができれば、大きなSと高い $\sigma$ を両立させ、高い出力因子( $S^2\sigma$ )を実現できるのではないかと考えた。

LaTiO<sub>3</sub>に歪みを与えるべく、パルスレーザー堆積法を用いて、格子定数の異なるペロブスカイト型酸化物 基板上にLaTiO<sub>3</sub>薄膜をエピタキシャル成長させた。基板面に対して垂直方向の格子定数を c、面内方向の格 子定数を a とする c / a 比を 0.992 の引張歪みから 1.023 の圧縮歪みまで制御することができた。さらに、LaTiO<sub>3</sub> 薄膜の厚みを 100 nm から 4 nm まで極薄化させることによって、最大で c / a = 1.034 の大きな圧縮歪みを与え ることに成功した。

#### 2. 2 格子歪を制御した LaTiO3 薄膜の熱電特性

さまざまな歪みを与えた LaTiO<sub>3</sub>薄膜において、熱電変換材料としての性能の決定要因となる電気伝導率  $\sigma$  とゼーベック係数 S の測定を行い、歪みの度合いが出力因子にどのような影響を与えるのかを確認した。図 2a は、室温における電気伝導率  $\sigma$  とゼーベック係数 S が、LaTiO<sub>3</sub>薄膜の c/a 比に対してどのように変化する かを示したものである。赤丸の「電気伝導率: $\sigma$ 」に関しては、c/a 比の増加に伴って大きく増加し、歪みを 与えてない LaTiO<sub>3</sub> バルク結晶に比べて最大で 3 桁程度増加することが分かった。ただし、青四角の「ゼーベック係数:S」に関しては、圧縮歪が小さい c/a < 1.028 の領域では減少してしまうという、従来のトレード オフの関係に従っていることが明らかになり、図 2b に見られるように、出力因子も 2.4  $\mu$ W/mK<sup>2</sup>を超えなか った。

一方、c/a比が1.028を超える領域では、ゼーベック係数Sが正から負に反転したことから分かるように、 電荷の移動を担うキャリアが正孔(p型半導体)から電子(n型金属)に変化した。c/a比が更に増加すると、  $\sigma \geq S$ の両方が同時に大き く増加した。その結果、大 きな圧縮歪みを加えた n 型 LaTiO<sub>3</sub>では、トレード オフの相関を破ることが でき、 $\sigma \geq S$ の両方が増加 することで、バルク結晶に 比べて出力因子を 2 桁増 加させることができた。

従来の簡単な理論モデ ルにおいては、「電気伝導 率: $\sigma$ 」も「ゼーベック係 数:S」もキャリア濃度で 決まり、Sの絶対値はキャ リア濃度の増大に伴って 減少する。今回の研究で得 られた、c/a比の異なる複 数の LaTiO<sub>3</sub>薄膜のゼーベ ック係数 S とキャリア濃 度の関係は、図 2c のよう になっており、この関係は



図 2 室温における、LaTiO<sub>3</sub> 薄膜の歪み c/aに対する (a) 電気伝導率  $\sigma$  とゼーベック係 数 S、(b) 熱電出力因子の変化。青色で示す領域は p 型伝導、赤色で示す領域は n 型伝 導を示している。(c) ゼーベック係数 S とキャリア濃度の関係。

従来の簡単な理論モデルで説明できるものであった。

一方、図3に示した電気伝導率 σとキャリア移動度の変化を 見ると、金属化・n型化した領域では圧縮歪みが大きくなるとキ ャリア濃度は下がるものの、移動度はそれ以上に2桁も増大す ることが分かった。従来の理論モデルでは、「移動度はキャリア 濃度に依らず一定である」と考えられていたため、「キャリア濃 度が下がるとSは大きくなるものの、σは下がってしまう」とい うトレードオフの関係は絶対的なものだと捉えられていた。し かし今回の研究により、圧縮歪みを加えた LaTiO3 ではキャリア 濃度が下がることによって S が大きくなると同時に、キャリア 濃度の減少以上に移動度が大きく増大することで σ も増大した 結果、トレードオフの関係を破ったことが明らかになった。そ の原因についても、第一原理計算により解明することができた。 c/a比の小さい領域では、電気伝導を担うチタン(Ti)の 3d 軌 道が分裂して p型のモット絶縁体になっている (図 3 左上図)。 一方で、c/a比が大きくなる、つまり、圧縮歪が大きくなると、 Ti同士の距離が近づき、分裂していた Ti 3d 軌道が混合すること で電子が動きやすくなり、移動度が大きくなることが分かった。 以上のことから、人工的な圧力の付加による格子歪みの制御を 通して、熱電材料の性能を制限するトレードオフの関係を打ち 破り、熱電出力因子を大きく増大させることに成功した。



図 3 LaTiO3 薄膜の電気伝導率 $\sigma$ とキャリア移動度  $\mu$ の関係。青色で示す領域は p 型伝導、赤色で示 す領域は n 型伝導を示している。上図は、p 型 LaTiO3 と n型 LaTiO3 の電子構造を比較している。

## 3. まとめ

本研究では、人工的な圧力の付加による格子歪みの制御を通 して、熱電材料の性能を制限するトレードオフの関係を打ち破り、熱電出力因子を大きく増大させることに 成功した。これにより、化学的に安定でありながら、従来は熱電材料としては実用化されていなかった酸化 物においても、高性能な熱電材料として利用できる道が見いだせた。今後は、酸化物の熱電性能をより大き く向上させていくことによって、熱電変換が汎用的なエネルギー源として普及していくことが期待される。

参考文献: T. Katase et al., "Breaking of thermopower-conductivity trade-off in LaTiO<sub>3</sub> film around Mott insulator to metal transition", Adv. Sci. 8, 2102097 (2021).

Research result



分野:環境・エネルギー材料分野

# 第一原理計算に基づく新材料探索手法の開発とその応用

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 ○熊谷 悠、角田 直樹、高橋 亮、大場 史康

# Development and Application of a New Materials Search Method Based on First-Principles Calculations by OYu KUMAGAI, Naoki TSUNODA, Akira TAKAHASHI, Fumiyasu OBA

#### 1. 研究目的

材料科学において、優れた材料の探索を計算科学から支援する為、計算材料データベース(DB)の開発が、 世界中で精力的に行われている。しかし、既存の計算材料 DB で取り扱う物理量は、電子構造や力学的特性 など、単純な物理量に限られている。一方、材料に求められている応用は、電子デバイス、イオン伝導体、 超伝導体、触媒など幅広く、それらの多様な用途を対象とした新材料の探索には、関連した物性値を掲載し た計算材料 DB の開発が重要となる。

このような DB 開発を実現するためには、従来手動で行ってきたエラーに対する処理など、多数の複雑な プロセスを自動化する必要がある。そこで我々は、それらに必要な計算手法とプログラムの開発を行ってき た。そして近年、それらを用いることで、光吸収係数や誘電定数などを掲載とした計算材料 DB の開発を進 めてきた。中でも特筆すべきが、点欠陥に関する計算材料 DB である。

## 2 研究成果

2. 1 点欠陥計算の自動化と酸素空孔の系統的第一原理計算

#### 2-1-1 緒言

電子材料を始めとした、多くの材料において、 空孔や不純物元素などの点欠陥が、材料機能発現 の重要な役割を担っている。これら点欠陥特性を 実験単独で詳細に調べることは難しく、近年では、 第一原理計算を組み合わせた研究が主流になって いる。

しかしながら、点欠陥計算は図1に示すような 多数の複雑なプロセスを必要とすることから、通 常の研究で扱う物質数は、1つから多くても数個に 限られる。そこで我々は、点欠陥計算のDB化を大 きな目標とし、それに必要な計算手法とプログラ ムの開発を行ってきた。そして近年、それらを用 いることで、酸素空孔対象とした系統的計算を行 なった。



図1. 点欠陥計算の流れ。

#### 2-1-2 計算方法

酸素空孔を含めた点欠陥の計算は、通常極めて複雑なフローに従って計算を行うため、大規模なプロ グラム開発が必要である。そこで我々は、VASP 計算パッケージの計算入力ファイル生成と出力結果の 解析を行うための vise コード[1]と点欠陥計算モデルの生成、化学ポテンシャル図の作成及び点欠陥計算 結果の解析を行うための pydefect コード[2]の開発を行なった。また自動計算に際し、Materials Project のプログラム群である pymatgen[3]、custodian[4]、fireworks[5]を利用した自動計算プログラムを開発した。 さらに得られた計算結果に関しては、結果をインタラクティブに解析するためのウェブアプリケーショ ンを用いた GUI を、crystaltoolkit[6]を用いて開発した。

第一原理計算には、VASP コードを用いた[7]。交換相関汎関数には PBEsol[8]を用い、局在する Cu、 Zn の d 軌道及び Ce の f 軌道に関しては Dudarev らが提案したハバード U 補正[9]を適用し、実効的な  $U_{\text{eff}}$ は 5 eV とした。

本研究では、Materials Project[11]に登録されている以下の条件を満たす酸化物を対象とした。(i)酸素 を含む化合物である、(ii) 0.3 eV 以上のバンドギャップを有する、(iii) 磁性を有しない、(iv)競合相に対 して安定である、(v) 30 原子以下の原子数構成されている、(vi) H、He、C-Ne、P-Ar、Mn-Ni、Se-Kr、 Tc-Rh、Te-Xe、Pr-Lu、O、Ir、Po-Lr の元素を含まない、(vii)過酸化物もしくはオゾニドではない。この結果、対象となった酸化物の数は1244 に及ぶ。

フォノン振動数で虚数振動モードを示す酸化物 に関しては、動的不安定性を考慮して酸素空孔の 計算対象から外した。また酸素空孔の電荷として、 中性、+1、+2を考慮した。スーパーセルは慣用単 位胞をできるだけ等方的になるように拡張するこ とで構築した。その時、スーパーセルに含まれる 原子数の最小数を 60 原子、最大数を 500 原子とし た。ただし、正方格子をとる酸化物に関しては、 ab 面内を 45 度に回転したスーパーセルも候補と した。また、+1 及び+2 価の酸素空孔に関しては、 背景電荷導入により生じる全エネルギーの誤差を、 拡張型 FNV 法[10]を用いて補正した。

機械学習は、記述子の一部を matminer[12]を用 いて抽出し、scikit-learn[13]に実装されているラン ダムフォレスト[14]を用いて回帰を行なった。

## 2-1-3 結果及び考察

結果の一例として、図2(a)に中性酸素空孔形成 エネルギーの分布図を示す。このように7eVと広 い範囲に亘って分布している。ランダムフォレス トを用いて空孔形成エネルギーの回帰モデルを構 築したところ、図2(b)に示す先行研究で提案され ている線形回帰モデル[15]と比べて、我々の機械



図 2. (a) 中性酸素空孔の分布図。(b) 先行研究の 線形回帰(左)と本研究の機械学習(右)による予測 精度の比較。

学習モデルがより良い予測精度を示すことが確認できた(図 2(c))[16]。さらに空孔形成エネルギーの支配 因子を解析したところ、電荷が中性の場合にはバンドギャップや酸化物の形成エネルギーなど結合に起 因する因子が支配的であるが、2 価に帯電した場合には、誘電定数など静電エネルギーが関連する因子 が支配的となることがわかった。

## 謝辞

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

#### 参考文献

[1] https://github.com/kumagai-group/vise

- [2] https://github.com/kumagai-group/pydefect
- [3] S. P. Ong, et al., Comput. Mater. Sci. 68, 314 (2013); https://pymatgen.org

[4] http://materialsproject.github.io/custodian

[5] A. Jain, et al., Concurr. Comput. Pract. Exp. 27, 5037 (2015);

https://materialsproject.github.io/fireworks/index.html

[6] https://docs.crystaltoolkit.org

[7] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).

- [8] J. P. Perdew, et al., Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).
- [9] L. Dudarev, et al., Phys. Rev. B 57, 1505 (1998).
- [10] Y. Kumagai, and F. Oba, Phys. Rev. B, 89 195205 (2014).
- [11] A. Jain, et al., APL Mater. 1, 011002 (2013).
- [12] L. Ward, et al., Comput. Mater. Sci. 152, 60 (2018).
- [13] F. Pedregosa, et al., J. Mach. Learn. Res. 12, 2825 (2011).
- [14] L. Breiman, Mach. Learn. 45, 5 (2001).
- [15] M. Deml, et al., J. Phys. Chem.Lett. 6, 1948 (2015).
- [16] Kumagai, et al., Phys. Rev. Mater. 5, 123803 (2021).



分野:環境・エネルギー材料分野

# 有機-無機ハイブリッド層状ペロブスカイト(MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2-x</sub>Br<sub>x</sub>(SCN)<sub>2</sub>の 構造相転移と光学特性

東京工業大学 フロンティア材料研究所 大見拓也、重松圭、〇山本隆文、東正樹

# Structural Transition and Photophysical Properties of Organic–Inorganic Hybrid Layered Perovskite: (MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2-x</sub>Br<sub>x</sub>(SCN)<sub>2</sub> by Takuya OHMI, Kei SHIGEMATSU, ○Takafumi YAMAMOTO, Masaki AZUMA

#### 1. 研究目的

有機-無機ハイブリッド層状ペロブスカイト化合物は、 その優れた光学特性から太陽電池材料などの光機能材料 として注目を集めている。(MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)は、ペロブスカイト (MA)PbI<sub>3</sub>の Pb-I 八面体ア ピカルサイトを直線型の分子アニオンであるチオシアン 酸イオン(SCN<sup>-</sup>)が占有したK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型層状ペロブスカイト である (Fig. 1)。本化合物は長寿命な三重項励起子を持ち、 光電変換材料としての将来性が期待されている<sup>1</sup>。しかし ながら、層状構造の形成による構造の安定化の見込みに 反して、最近の研究により高温、高湿環境下で分解や構 造相転移を示すことが明らかとなってきている<sup>2</sup>。本研究 では、(MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> のヨウ素を臭素に一部置換した (MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2-x</sub>Br<sub>x</sub>(SCN)<sub>2</sub> (x = 0, 0.4, 0.8, 1.2)の温度誘起構造 相転移機構の解明と光学特性の調査を目的として研究を 行った。

#### 2. 研究成果

# 2. 1 温度誘起構造相転移の発見とそのメカニズム 温度変化粉末 X 線回折パターンの解析により

(MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2-x</sub>Br<sub>x</sub>(SCN)<sub>2</sub>の格子定数の温度依存性を求めた (Fig. 2 a - d)。全ての回折パターンは同一の空間群 Pmn2<sub>1</sub>でフィッティングされた。(MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>は約 315 K で不連続な格子定数の変化が観測され、a, b 軸 が長く、c 軸が短い高温相へ相転移することが明らか となった。空間群の変化が無く、a 軸長への伸長を伴 うという特徴は、スペーサー分子として長いアルキ ル鎖を持つ Ruddlesden–Popper 型層状ハイブリッド ペロブスカイトで報告されている、"Melting transition<sup>3</sup>"の振る舞いと類似しており、相転移によっ て層間有機イオンの秩序性が失われていると考えら れる (Fig. 3)。すなわち、高温相の結晶では、無機ペ ロブスカイト骨格を保ったまま、有機層のみが液体 のように運動性を持っている状態であることが推 測される。



Fig.1 (MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>の結晶構造



## Fig.2 (MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2-x</sub>Br<sub>x</sub>(SCN)<sub>2</sub> (x = 0, 0.4, 0.8, 1.2) の格子定数の温度依存性

## 2. 2 ハロゲン置換による層間水素結合のチューニング

Br 置換体においても上記の構造相転移と同様の格子定数の変化が観測された (Fig. 2 a - d)。転移温度に注目すると、Br 置換に伴う格子の収縮とは対照的に Br 量が増えるほど低下する傾向があることが分かった。 300 K における単結晶 X 線構造解析から得た x = 0 (Fig. 4 a)と x = 0.4 (Fig. 4 b)の構造 <sup>4</sup>を比較すると、Br 置換による a 軸の伸長に伴い MA<sup>+</sup>と SCN<sup>-</sup>間の水素結合の一つが大きく伸長していることが判明した。このことから、Br 量が増えるに従って層間の分子間水素結合が弱まり、有機層が融解する温度が低下したということ



Fig.3 (MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>の融解転移のイメージ

Fig.4 (MA)<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> と(MA)<sub>2</sub>PbI<sub>1.6</sub>Br<sub>0.4</sub>(SCN)<sub>2</sub>の層間水 素結合距離

が考えられる。

また、Br置換に伴って格子定数の変化がブロード化する 傾向が見られた。これは、ハロゲンサイトにおけるIとBr のランダムな配置により、分子イオン周辺の局所構造のラ ンダム性が増大することに起因している。すなわち、Br置 換体の結晶中において層間分子イオンを束縛する結合の強 さのばらつきが大きくなるため、その結合が切断される温 度が多様化し、融解転移のブロード化につながったことが 考えられる。

#### 2.3 ハロゲン置換による熱耐久性の変化

示差走査熱量測定 (Fig. 5) では、構造相転移に由来する ピーク(緑の四角形マーカー)と分解に由来するピーク(青 の三角形マーカー)がともに観測された。分解温度は、構 造相転移温度と同様に Br 置換量の増加に従って低下して おり、3次元のペロブスカイト構造を持つ(MA)Pb(I,Br)<sub>3</sub>5と は反対の傾向を示した。このことから、本化合物において は、層間に存在する分子間結合の強さが構造相転移だけで なく熱耐久性ともリンクしていることが考えられる。した がって、層間の結合を制御することが、層状ハイブリッド ペロブスカイトの安定性を制御する上で重要な要素である ことが示唆された。



(x = 0, 0.4, 0.8, 1.2) の DSC 曲線

#### 3. 参考文献

- R. Younts, H.-S. Duan, B. Gautam, B. Saparov, J. Liu, C. Mongin, F. N. Castellano, D. B. Mitzi, K. Gundogdu, Adv. Mater. 29, 1604278, (2017).
- (2) D. Umeyama, Y. Lin, H. I. Karunadasa, Chem. Mater. 28, 3241-3244, (2016).
- (3) N. S. Dahod, W. Paritmongkol, A. Stollmann, C. Settens, S.-L. Zheng, W. A. Tisdale, J. Phys. Chem. Lett. 10, 2924-2930, (2019).
- (4) T. Yamamoto, I. W. H. Oswald, C. N. Savory, T. Ohmi, A. A. Koegel, D. O. Scanlon, H. Kageyama, J. R. Neilson, Inorg. Chem. 59, 17379-17384, (2020).
- (5) P. Pistor, T. Burwig, C. Brzuska, B. Weber, W. Fränzel, J. Mater. Chem. A 6, 11496-11506, (2018).

# 量子コヒーレンス保持時間の解決に向けた革新的量子状態制御法の創成

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、萱沼洋輔

Development of a controlling technique of quantum states and its coherence by oKazutaka G. NAKAMURA, Itsuki Takagi, Yosuke Kayanuma

#### 1. 研究目的

量子コヒーレンス・量子エンタングルメントなどの量子効果を利用した量子技術は、"将来の産業競争 カ・国家安全保障上、極めて重要なコア技術"と位置付けられている 1。近年、量子コヒーレンスやエンタ ングルメントを利用した、量子コンピュータ、量子センサ、量子情報通信の研究が急速に進んでいる。量子 コヒーレンスは、孤立原子・分子では長く保たれるが、バルク物質中では急速に失われてしまうことが知ら れている。しかし、その定量的なコヒーレンス保持時間や消失過程の詳細についてはよく分かっていない。 これらが明らかになれば、バルク固体ベースの次世代量子デバイス開発などの応用や、コヒーレンス消失の ダイナミクスといった量子力学基礎にも大きく貢献することが期待される。

我々は、アト秒精度で位相制御した光パルス列を駆使して、固体結晶内の電子・フォノン量子状態の干渉 計測を行い、量子コヒーレンス保持時間計測と状態制御の研究を行っている2-9。これまでに、半導体GaAs単 結晶では90Kで電子コヒーレンスが約50fs程度保持されることを見出すとともに、量子状態のコヒーレント制 御に成功している6,8。また、密度演算子形式と光との相互作用に対する2次の摂動計算2-4を用いること で、フォノンのコヒーレント制御の理論6-9を構築してきた。本課題では、摂動計算の範囲を超えた理論への 展開を行なった。

#### 2. 研究成果

#### 2.1 理論モデル

電子2準位系と調和振動子フォノン系の合成系 を考える。電子系の状態ベクトルを{ $|g\rangle$ , $|e\rangle$ }、 フォノン系の状態ベクトルを数状態{ $|n\rangle$ }とする。 合成系のハミルトニアン $H_0$ は

$$H_{0} = H_{g} |g\rangle\langle g| + (\epsilon + H_{e}) |e\rangle\langle e|$$
  

$$H_{g} = \hbar\omega b^{\dagger}b$$
  

$$H_{e} = \hbar\omega b^{\dagger}b + \alpha\hbar\omega (b^{\dagger} + b)$$

である。ここで*H*gと*H*eは電子基底状態と励起状態 のハミルトニアン、 *e*はバンドギャップエネル ギー、*ω*はフォノンの角振動数、*b*<sup>†</sup>と*b*はフォノン の生成消滅演算子である。また*α*は変形ポテンシャ ルを介した電子フォノン結合定数である。この値 は1よりも小さいものとし、変位演算子の1次項 までを考慮している。光と電子状態との相互作用 は双極子相互作用と回転波近似を用いて

$$H_{I}(t) = \mu E_{0} f(t) (e^{-i\Omega t} | e\rangle \langle g | + e^{-i\Omega t} | g\rangle \langle e |)$$



Fig. 1 フォノン分極の時間変化:黒線は 電子基底状態、赤線は電子励起状態

とした。ここで  $\mu$ は双極子モーメント、 $E_0$  は光電場強度、 $\Omega$ は光の中心周波数、f(t)は光電場のエンベロープ 関数である。状態の時間発展は全ハミルトニアン  $H = H_0 + H_I(t)$ を用いて、密度演算子の量子リウビル方程 式  $i\hbar\rho(t) = [H,\rho(t)]$ で記述される。ここでは状態を電子・フォノン合成系の基底関数を用いて展開し、その 係数の時間発展を計算した。これまでの摂動計算にくらべて、フォノン分極だけでなく、電子・フォノン合 成状態の分布の時間変化を同時に求めることができる。また、初期状態として熱平衡の混合状態を用いるこ とでフォノン生成に関する温度効果を取り込むこともできる。

#### 2.2 計算結果

実際の数値計算では、フォノン振動数8.8 THz、 バンドギャップ1.5 eV、光パルスの中心エネルギー 1.5 eVでパルス幅30fsのフーリエ限界パルス(ガウ ス型パルスエンベロープ)とした。パラメータは温 度が約90KでのGaAsのバンドギャップ、縦波光学 フォノン振動数に対応する。また $\alpha = 0.01$ とした。 双極子モーメントと光強度はGaAsの実験に相当する 値を用いた。フォノン準位は3準位として計算し た。初期条件は、全て電子基底状態のゼロフォノン 状態にある( $|g,0\rangle$ (g,0|=1)とした。

Fig. 1にフォノン分極(Pol)の時間発展をパルス照 射後の時間遅延の関数として示した。励起光パルス のガウス関数の中心を時間遅延の原点に設定してい る。|0>と|1>状態間のフォノン分極Pol(0-1)は光励起 によりフォノン振動数で振動するが、電子基底状態 での振動位相は励起状態での振動に比べて90度異 なっている。また、振動振幅は電子励起状態での分 極の方が大きい。これに対して、|1>と|2>状態間の フォノン分極Pol(1-2)は、電子基底状態では、|0>と |1>状態間での振動とは逆位相で振動している。ま た、振動振幅は電子基底状態での分極の方が大き い。Fig. 2にフォノン分布(Pop)の時間発展をパルス 照射後の時間遅延の関数として示した。パルスが入 射すると|g,0>(g,0|状態が減少し、それに伴って電子 励起状態|e,0>(e,0|およびフォノン励起状態の分布が



Fig. 2 フォノン分布の時間変化:黒線は電子 基底状態、赤線は電子励起状態

増加する。フォノン分極とは異なり、パルス照射後に振動は見られない。

#### 3. 参考文献

(1) 内閣府「量子イノベーション戦略(最終報告書)」 (2020), https://www.kantei.go.jp/jp/singi/tougou-

innovation/pdf/ryoushisenryaku2020.pdf

- (2) K. G. Nakamura, Y. Shikano, Y. Kayanuma, Influence of pulse width and detuning on coherent phonon generation, Phys. Rev. B **92**, 144303 (2015).
- (3) K. G. Nakamura, K. Ohya, H. Takahashi, T. Tsuruta, H. Sasaki, S.-I. Uozumi, K. Norimatsu, M. Kitajima, Y. Shikano, Y. Kayanuma, Spectrally resolved detection in transient-reflectivity measurements of coherent optical phonons in diamond, Phys. Rev. B 94, 024303 (2016).
- (4) Y. Kayanuma, K. G. Nakamura, Dynamic Jahn-Teller viewpoint for generation mechanism of asymmetric modes of coherent phonons, Phys. Rev. B **95**, 104302 (2017).
- (5) H. Sasaki, R. Tanaka, Y. Okano, F. Minami, Y. Kayanuma, Y. Shikano, K. G. Nakamura, Coherent control theory and experiment of optical phonons in diamond, Sci. Rep., **8**, 9609 (2018).
- (6) K. G. Nakamura, K. Yokota, Y. Okuda, R. Kase, Y. Mishima, Y. Shikano, Y. Kayanuma, Ultrafast quantum-path interferometry revealing the generation process of coherent phonons, Phys. Rev. B99, 18030(R) (2019).
- (7) T. Kimata, K. Yoda, H. Matsumoto, H. Tanabe, F. Minami, Y. Kayanuma, K. G. Nakamura, Coherent control of 40-THz optical phonons in diamond using femtosecond optical pulses, Phys. Rev. B **101**, 174301 (2020).
- (8) H. Matsumoto, T. Kitashima, T. Maruhashi, I. Takagi, Y. Kayanuma, K. G. Nakamura, Coherent control of optical phonons in GaAs by relative-phase-locked optical pulses under perpendicularly polarized conditions, Solid State Commun., **327**, 114215 (2021).
- (9) I. Takagi, Y. Kayanuma, K. G. Nakamura, Theory for coherent control of longitudinal optical phonons in GaAs using polarized optical pulses with relative phase locking, Phys. Rev. B **104**, 134301 (2021).



# 単分子膜による表面制御技術の基盤確立と革新的水流・循環システムの創成

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○東 康男

# Establishment of surface control technique with molecular monolayer for innovative water flow/cycle system by OYasuo Azuma

### 1. 研究目的

水は地球上で有限な資源であり、あらゆる生物にとって必要不可欠なものであるだけでなく、地球レベル で循環する物質である。海で熱せられた水は水蒸気となり、これが上空で冷却され雲を形成し雨となって再 度地上に落下するという循環システムを形成しており、そこでは太陽から供給されるエネルギーをいわば揚 水により位置エネルギーとして蓄えるということを行っている。この揚水とい

う手法は身近なところではポンプを用いることで実現でき、そこではモーター を用いることで電気エネルギーを水の運動エネルギーに変換し高所に持ち上げ ることで位置エネルギーとして蓄えるということを行っている。またこれとは 逆に、水流を使ってモーターを回して発電するのが水力発電であり、小型の水 車を回して発電するマイクロ水力発電などはエネルギーの地産地消などの観点 からも注目を集めている。このように水を動かして水流を作るうえで、流路で の摩擦はエネルギー変換の観点から損失となるものであり、なるべく防ぐべき ものである。したがって水が流れやすい流路を作る手法が必要となってくる。

本課題では、物質の表面における親水性・疎水性を利用することで水の流れ やすさ(動きやすさ)を制御することを目的としている。物質表面の親水性を 精密に制御することで究極的には水が自発的に運動する表面を実現できるもの と考えている。本年はその前段階として、Fig.1に示す2種類のホスホン酸誘導 体による単分子膜の形成技術の確立、分子の種類による親水性の違いの実証、 分子の混合による親水性の制御に関する研究を行った。



**11-HUPA** Fig.1 Molecular structure of phosphonic acid.

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 ホスホン酸自己組織化単分子膜の形成技術の確立

石英基板上に Al を真空蒸着した基板を大気中に暴露して自然酸化膜を形成した試料を、Fig. 1(a)に示す octadecylphosphonic acid (ODPA)のエタノール溶液(濃度1mM)に浸漬させることでODPA 自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayer, SAM)の作製を行い、その試料に対して接触角の測定を行ったところ、ODPA 処理 に伴い明瞭な接触角の増加がみられた。一方で大気への暴露時間を変化させて試料の作製を行ったが暴露時 間に対して接触角には有意な差はみられず、真空蒸着にて作製された Al 膜は特別な処理をせずとも ODPA SAM が形成できるという知見を得た。

Table 4-1 Contact angles of ODPA SAMs and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with different oxidation time.						
Oxidation time (min)	No SAM	few minutes	60			



Fig. 2 (a) Contact angle without ODPA SAM treatment (on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (b) Contact angle with ODPA treatment.

**Table 4-2** Contact angles of mixing SAMs and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different ratios and setups. The "successive" means the substrate was immersed in 1 mM ODPA solution first and then immersed in 0.01 mM 11-HUPA solution.

Only 11-HUPA	1:1	1:0.01	1:0.01			
(1 mM)			(successive)			
56	71	87	95			
	Only 11-HUPA (1 mM) 56	Only 11-HUPA         1:1           (1 mM)         56           56         71	Only 11-HUPA         1:1         1:0.01           (1 mM)         56         71         87			

#### 2.2 分子の種類による親水性の違い

ホスホン酸 SAM の形成手法を確立したうえで、次にホスホン酸分子の末端基の違いによる親水性の違い についての調査を行った。ここで用いたのは Fig. 1(b)で示される 11-hydroxyundecylphosphonic acid (11-HUPA) である。この分子は末端に-OH 基を有しており、水との親和性が高いことが予測される。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面に対して 1 mM の 11-HUPA 溶液で処理を施しその接触角を測定したのが Fig. 3(a)であり、その接触角は 56 deg であっ た。この値は処理を施さずに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面で測定した結果とほぼ同じであり、先に示した ODPA で処理したも のと明瞭な差が表れている。Fig. 1(a)で示されているように ODPA は末端が-CH<sub>3</sub>となっており、疎水性を示 すことが期待される。このようにホスホン酸誘導体分子の末端基により、親水性・疎水性と差が表れること が分かった。

#### 2.3 分子混合による親水性の制御

上記のように ODPA と 11-HUPA とでは末端基の違いにより親水性に差が表れることが分かった。この結果 をもとにして次にこの 2 つの分子を混合して SAM を形成した際に、親水性に差が表れるかについての検討を 行った。実験条件としては ODPA (ホスト分子)の濃度を 1 mM と固定し、これとほぼ同じ数の 11-HUPA (ゲ スト分子)を混合したものと ODPA の分子数の約 1%を混合したものの 2 種類の溶液を作製し、それぞれに 対して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を浸漬させてその接触角の測定を行った。その結果は Fig. 3(b)及び 3(c)であり、接触角はそれぞ れ 71, 87 deg.となっている。この結果から親水性の高い 11-HUPA の分子数が多い溶液で処理することで親水 性の高い表面を形成することができ、11-HUPA の分子数を減らすことでより疎水性の高い表面が実現できる ことが分かった。

次に一度形成した SAM に対して、別種の分子を置換・導入することが可能かどうかを実証するために、最 初に ODPA 処理にて表面を疎水処理したのちに、その試料を ODPA 溶液の 1%の濃度の 11-HUPA 溶液にて処 理することで接触角に変化が表れるかについての実証を行った。結果は Fig. 3(d)であり、その接触角は 95 deg. となっている。2.1 で示したように ODPA のみで処理をした際の接触角は 120 deg.でありこれと比べると明ら かな接触角の低減がみられている。この結果はホスト分子として存在していた ODPA の一部がゲスト分子の 11-HUPA に置き換わり、親水性を示す分子が増えたために水となじみやすくなったことを示している。以上 よりホスホン酸誘導体を用い SAM では、一度膜を形成してもその一部を別の分子で置換することが可能であ ることが分かった。

以上より ODPA と 11-HUPA を用いることで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上の親水性・疎水性を制御することができ、その混合溶 液で処理することでそれぞれの分子だけのものとは異なる表面が形成できることが実証された。さらに一度 形成された分子膜に対しても、後からその特性を改質することができることを実証した。ここで実証された SAM の作製手法を用いることで、一つの表面上において親水性と疎水性が傾斜的に変化する表面が実現でき、 これを用いることで水流制御が実電できるものと考えている。



Fig. 3 (a) Contact angle with 11-HUPA SAM treatment. (b) Contact angle with ODPA:11-HUPA treatment (ratio 1:1). (c) Contact angle with ODPA:11-HUPA treatment (ratio 1:0.01). (d) Contact angle with ODPA and 11-HUPA successive treatment.



# 薄膜 Li イオン電池の三相界面における SEI 形成抑制メカニズム

東京工業大学フロンティア材料研究所 〇安 東京工業大学物質理工学院 安 岡山大学大学院自然科学研究科 寺

○安井 伸太郎、真島 豊
 安原 颯
 寺西 貴志

Suppression Mechanisms of the Solid-Electrolyte Interface Formation at the Triple-Phase Interfaces in Thin-Film Li-Ion Batteries

by OShintaro YASUI, Yutaka MAJIMA, Sou YASUHARA, and Takashi TERANISHI

#### 1. 研究目的

本研究は「超高速イオン輸送を示す強誘電体アシスト界面のモデル研究」と題して、イオン輸送を行 う際に大きな抵抗体となる界面のモデル研究を行う。現在最も汎用的に用いられているリチウムイオン バッテリーにおいて、それらの性能向上を行う上での問題は電極/電解質界面におけるイオン輸送がスム ーズに行えていない事である。異種物質の接合界面において、様々な影響によりそれらの界面抵抗が非 常に高くなることが知られている。この問題点を解決するためには電池特性だけから議論するのではな く、材料学および電気化学の知見から界面を直視できる技術を用いて、実際に界面でどのような反応が 起きているか議論することが非常に重要となる。従って本研究は、電極/電解質界面および電極と電解質 内で起きうる科学をできるだけシンプルに解釈するために、エピタキシャル成長させた LiCoO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> 電極を用いて、様々な充放電速度(C レート)における充放電過程の固体電解質界面の状態を可視化し、 それらと電気化学特性を合わせて議論し、超高速充放電のメカニズムを解明することを目的とする。ま た、それらの知見からイオン輸送における界面科学について展開できる指針を導く。

## 2. 研究成果

リチウムイオン電池(LIB)の充電/放電の副反応により、電極表面に固体電解質界面(SEI)が生成され、 セルの寿命が短くなることが知られている。SEI 形成の抑制は、十分な繰り返し特性(サイクル性)そして高 速充放電可能なLIBを実現するために多くの注目を集めている。我々の研究グループは、優れたサイクル 性と超高速充電性を備えたLiCoO2正極材料の開発を行っており、活物質上にBaTiO3を担持することで、 担持物-活物質-電解質からなる三相界面(Triple-Phase Interface; TPI)付近において SEI がほとんど堆積さ れないことから、超高速充放電および高サイクル性の達成が可能であることを報告した。TPI において、SEI 形成の抑制メカニズムに関する調査は、副反応を理解する上で非常に重要であると考えている。バルク材 料における界面の調査調査は結晶のランダム性等の問題で非常に困難であるため、我々はエピタキシャ ル薄膜を用いることでモデル界面を作製し、電気化学処理後のサンプルの表面を評価することで、SEI 形 成の抑制メカニズムを調査した。TPI のモデルにはメタルマスクを通じて BaTiO3 パッドを作製し、可視化し やすい状態を用いた。TPI 付近、パッドの間、最もパッドから遠い領域をそれぞれ Region-1、Region-2、 Region-3 として評価および解析を行った。マイクロビームを用いた放射光 X 線回折法、マイクロ X 線光電 子分光法そしてエネルギー分散型 X 線分析による走査型電子顕微鏡法を適用することで、TPI 付近にお ける結晶構造、化学組成、化学結合等のあらゆる視点から可視化した。Region-1(TPI 付近)において、非 常に薄い SEI が形成されていることが分かった。Region-2、Region-3 と TPI から離れるにしたがって、SEI は厚く形成されていた。この理由を調査するために、SEM-EDX および XPS によって化学組成および化学 結合を調査した結果、SEIの形成にLiPF6および電解液のEC/DEC が大きくかかわっていることが分かった。 要点としては、電解質 LiPF6の分解が TPI で抑制されることを見出した。また、LiPF6の分解による PF5の生 成が SEI 形成に寄与し、超高速充放電およびサイクル特性を向上させるにはこの制御が最も重要であると 理解された。また、放射光 XRD の結果より、Region-1のみにおいて LiCoO2 のピークが低角側にシフトして いた。放電後のサンプルを測定しているので Li 量は理想的には欠損していないが、低角側にシフトしてい ることから、LiCoO2の結晶には Li 欠損状態であることが分かる。これは SEI が非常に薄いため、電解液と 触れている部分に関して平衡状態を取ろうとすることで Li が電解液へ溶出したためと推定される。また、 SEIが厚いRegion-2およびRegion-3ではLiCoO2のピークは理想的な位置であり、溶出は確認されなかっ た。すなはちLiのインターカレーションがアクティブでないことを示す結果である。TPIは超高速充放電およ びサイクル特性を達成する Li の強固なパスであることが理解できることより、これらの設計には非常に重要

な界面であると結論する。



図 1 10C 充放電後のサンプル表面(a) SEM および(b) EDX 画像



# 3. 参考文献

(1) Yasuhara *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, (2021) 34027-34032.



分野:環境・エネルギー材料分野

# 水素を用いる変換反応を促進する低原子価卑金属触媒の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 喜多祐介

# Development of low-valent base-metal catalysts for hydrogen-involving reactions by $\bigcirc$ Yusuke Kita

## 1. 研究目的

高度化社会のあらゆる場面で材料の中に用いられる種々の元素について、元素資源供給限界の兆しが見え 始めている。したがって、希少元素材料には大きく依存しない形の社会を構築することが必要である。触媒 を取り巻く環境においても、活性の高い希少元素を中心として発展してきたことから、クラーク数の大きい 卑金属元素により代替することが急務である。しかしながら、既存の卑金属触媒は、貴金属触媒に比べ低活 性かつ不安定であり、高活性を示す卑金属触媒の開発が望まれている。

本課題では、安価かつ安定で天然に豊富に存在するアルコールを原料として取りあげ、Borrowing Hydrogen 法と呼ばれる触媒と有機化合物間での水素の授受を鍵とする変換反応を可能とする卑金属触媒の開発を目的 とした。今回、地球上に豊富に存在し幅広い酸化状態から特異な触媒作用を示すマンガン<sup>1</sup>に着目し、低原 子価マンガン触媒の開発に取り組んだ。

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 不均一系マンガン触媒によるアルコールをアルキル源とするケトンのα位アルキル化反応

われわれは以前に、Borrowing Hydrogen 法<sup>2</sup>によるアルコールの直接アミノ化反応に対して、Ru-MgO/TiO<sub>2</sub> が高い触媒活性を示すことを明らかとしている<sup>3</sup>。この研究において、MgO による顕著な反応促進効果を確 認していることから、担持マンガン触媒に MgO を共担持することで高活性な触媒を構築可能ではないかと考 え触媒調製を行った。金属酸化物上に酢酸マンガンと硝酸マグネシウムを塩基処理により共沈させ、600 ℃ で水素還元を行うことで低原子価マンガンと MgO を共担持した触媒(Mn-MgO/support)を調製した。調製した 触媒のアルコール変換反応に対する活性を評価するため、モデル反応としてベンジルアルコール(1)をアルキ ル源とするアセトフェノン(2)のα位アルキル化反応を取りあげた。その結果、担体として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた触媒 が特に高い活性を示し、高い選択性で目的とするアルキル化生成生物(3)が得られた(Table 1, entry 1)。一方、 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた場合、Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べて活性は大幅に低下した(entry 2)。これより、MgO が反応促進 に寄与していることが示唆された。また、Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO を物理混合した際には、Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみを用いた 結果と同程度の活性であったことから、Mn と MgO が近接し、直接相互作用することが重要であると考えら れる(entry 3)。本触媒は、反応後、ろ過により回収し、水素還元処理を行うことにより触媒活性を損なうこと

なく3回再利用可能であり、反応後 のろ液にはマンガンやマグネシウ ムの溶出は見られなかったことや 回収触媒の XRD パターンに大きな 差が見られなかったから、安定な不 均一系触媒として作用することが 分かった。さらに、Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、モデル基質だけでなく、種々の 官能基を有するアルコール類やケ トン類に適用可能であった。特に、 脂肪族アルコールに対しては、一般 にマンガン触媒は有効な触媒では ないことが知られているが、本触媒 系では中程度の収率ではあるもの の、ケトンのα位アルキル化反応が 進行した。

Table 1 アセトフェノンのα位アルキル化反応

OH 1 0.5 mmol	+ 2 0.5 mmol cata tolu tolu	alyst (50 mg) 	$\bigcirc$	0 3
Entry	Catalyst	Conv. <b>1</b>	(%) <b>2</b>	Yield (%)
1	Mn-MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>99	>99	95
2	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69	68	12
3 <sup>a</sup>	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO	71	68	11

<sup>a</sup> 50 mg of  $Mn/Al_2O_3$  and 15 mg of MgO were physically mixed.

#### 2. 2 MgO による促進効果の解明

Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間に活性差が見られたことに着目し、MgO 共担持効果の解明を行った。ま ず Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のキャラクタリゼーションを行ったところ、比表面積、マンガン酸化物の粒子 径、表面マンガン種の酸化状態に差が無いことを確認した。反応経路の検証として、大気暴露した Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて大気雰囲気下で反応を行ったところ、収率が大幅に低下した。酸素を含む条件下にお ける反応進行が難しいことから、本触媒系は、酸化反応ではなく脱水素反応を経て反応が進行していること が示唆された。また、ベンジルアルコールの吸着 IR 測定により、マンガンヒドリド種の観察に成功した(Figure 2)。また、マンガンヒドリド種のピークは、Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べて Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が低波数側に見られたこ とから、Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上のヒドリド種が高い水素化能を有することが示唆された。実際、ベンジルアルコー ルを用いたカルコンの水素化の検討を行ったところ、Mn-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも高い触媒活性を示し た。さらに、ヒドリド種の活性化は MgO から Mn への電子供与によるものであることを XPS 測定(Mn 2p)に より確認できた。種々の反応機構解析から推定される反応機構を Figure 3 に示す。アルコールの脱プロトン 化によりアルコキシド種が形成される。その後、マンガンアルコキシドからの脱水素によりマンガンヒドリ ド種が形成すると共にアルデヒドが脱離する。脱離したアルデヒドはケトンと脱水縮合し、 $\alpha,\beta$ -不飽和ケト ンとなる。先程形成したヒドリド種が $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンのアルケン部位を水素化することにより目的生成物 が得られ、触媒が再生する。



#### 3. 参考文献

- (a) Waiba, S.; Maji, B. Manganese catalyzed acceptorless dehydrogenative coupling reactions. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1891–1902. (b) Mukherjee, A.; Milstein, D. Homogeneous Catalysis by Cobalt and Manganese Pincer Complexes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435–11469.
- (2) (a) Shimizu, K.-i. Heterogeneous Catalysis for the Direct Synthesis of Chemicals by Borrowing Hydrogen Methodology. *Catal. Sci. Technol.* 2015, *5*, 1412–1427. (b) Corma, A.; Navas, J.; Sabater, M. J. Advances in One-pot Synthesis through Borrowing Hydrogen Catalysis. *Chem. Rev.* 2018, *118*, 1410–1459. (c) Reed-Berendt, B. G.; Lantham, D. E.; Dambatta, M. B.; Morrill, L. C. Borrowing hydrogen for organic synthesis. *ACS Cent. Sci.* 2021, *7*, 570–585.
- (3) Kita, Y.; Kuwabara, M.; Yamadera, S.; Kamata, K.; Hara, M. Effects of ruthenium hydride species on primary amine synthesis by direct amination of alcohols over a heterogeneous Ru catalyst. *Chem. Sci.* 2020, *11*, 9884–9890.



# Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>薄膜をチャネルに用いた電気二重層トランジスタの作製

東京工業大学フロンティア材料研究所

〇井手啓介、Li Kaiwen、半沢幸太、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫

# Electronic property of electric double layer transistor using Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> channel by OKeisuke IDE, Kaiwen LI, Kota HANZAWA, Takayoshi KATASE, Hidenori HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

#### 1. 研究目的

Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>は、地球上に豊富に存在する窒素と亜鉛の 2 つの元素のみで構成されるアンチビックスバイト型立 方体構造を有する半導体で、バンドギャップが 1 eV と小さく、有効質量 m<sub>e</sub>\* = 0.08m<sub>0</sub>、が小さいといった特

徴がある[1-3]。これまで多結晶体でも 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>以上の 高い電子移動度が報告されており、室温で作成可能なこと から、高移動度トランジスタのチャネル材料として魅力的 な材料と考えられる。しかしながら、不純物酸素や水素の 欠陥に起因する過剰な電子密度(多くの報告では 10<sup>18</sup>~10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>)が避けられず、そのトランジスタ応用への展開を妨 げている。ZnOをキャップに使った積層チャネル構造を持 っZn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>トランジスタが提案されているものの,飽和移動 度は最大でも5 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>未満であり、これはZn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>のホー ル移動度よりもはるかに小さいものである[4-7]。本研究で は,超高真空スパッタリング法を用いることで 10<sup>17</sup>~10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>の範囲の異なる電子密度のZn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>膜を室温作製し、イ オン液体ゲート付き電気二重層トランジスタ(EDLT)を作 製して、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の輸送特性を調べ、高移動度薄膜トランジ スタの活性材料としての可能性を検証した。



Fig.1 XRD patterns of  $\sim 100$  nm Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> films deposited in Ar and N<sub>2</sub> mixing gas with different N<sub>2</sub> contents.

# 2. 研究成果

まず,デバイス応用に適した低電子密度の Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 膜を実現するために,成膜に先立ち,チャンバーに残留 する O<sub>2</sub>や H<sub>2</sub>O を低減するためベース圧力~10<sup>-7</sup> Pa まで排気した。純粋な N<sub>2</sub>または N<sub>2</sub>と Ar の混合ガス中で 金属 Zn ターゲットを用いてマグネトロンスパッタリングすることによってコーニングガラス基板上に薄膜 を形成した。得られた Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 膜の XRD パターンを図 1 にまとめた。すべての膜が多結晶構造を示し ZnO の 回折ピークは観察されなかったことから,相純度の高い Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>が得られたことがわかった。





図 2 は、さまざまなキャリア濃度を持つ Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 薄膜の Hall 効果測定の温度依存性を示している。N<sub>2</sub>流量比 ( $R_{N2}$ )が 50%のとき、得られた Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 膜は、温度にほとんど依存しないキャリア濃度とホール移動度を示し、 縮退半導体となっていることが分かった。一方、N<sub>2</sub>流量比が 100%になると、室温でのキャリア濃度は 4.55 ×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> と 1 桁以上低下し、ホール移動度は約 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>を維持した。

次に,図3に示すようなEDLT デバイスを作製した。まず、純N2中でシャドーマスクを用いてホールバー 状のZn<sub>3</sub>N2活性層を成膜し、次にPLDでTi/Auから成るパッド電極を成膜し、インジウムでパッド電極にワ イヤー配線した。最後に、イオン液体ゲートの容器としてガラスカップを接着剤で基板に固定し、ゲート電 極としてPtコイルを設置した。測定前に、イオン液体のN,N-ジエチル-N-(2-メトキシエチル)-アンモニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(DEME-TFSI)を、Ptコイルが完全に浸るまでカップ内に滴下した。 上記の手順はすべて、空気に触れることなく行った。イオン液体とZn<sub>3</sub>N2の反応を避けるため、ゲート電圧 を印加する前にEDLTを220Kまで冷却した。

EDLT の電気特性は,210から230Kの間で測定した。今回得られた最も低いキャリア濃度の活性層を使って作製した EDLT の特性を図4に示す。伝達特性から、飽和移動度が46.6 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,しきい値電圧が0.07V, オン/オフ電流比が10<sup>6</sup>,サブスレッショルド振幅が0.17V dec<sup>-1</sup>であると見積もられた。

#### 3. まとめ

本研究では、無アルカリガラス基板上に多結晶 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 膜を室温で成長させ非縮退半導体を得た。対応する条件で EDLT を作成すると、これまでのデバイスの報告より1桁高い移動度 46.6 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>を示し、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>のホール移動度に近い電気特性が得られることが分かった。これらの結果は、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>が将来のエレクトロニクス応用において有望な高移動度チャネル材料であることを示している。

#### 4. 参考文献

- P. Wu, T. Tiedje, H. Alimohammadi,
   V. Bahrami-Yekta, M. Masnadi-Shirazi, and C. Wang, Semicond. Sci. Technol. 31, 10LT01 (2016).
- (2) T. Suda and K. Kakishita, J. Appl. Phys. 99, 076101 (2006).
- (3) Y. Kumagai, K. Harada, H. Akamatsu,K. Matsuzaki, and F. Oba, Phys. Rev. Appl. 8, (2017).
- (4) M. A. Dominguez, J. L. Pau, and A. Redondo-Cubero, IEEE Trans. Electron Devices 65, 1014 (2018).
- (5) M. A. Dominguez, J. L. Pau, A. Orduña-Diaz, and A. Redondo-Cubero, Solid State Electron. 156, 12 (2019).



Fig. 3 (a) Output curves and (b) transfer curves of a typical  $Zn_3N_2$  EDLT with a W/L = 0.2/0.5 mm.

- (6) M.A. Dominguez, J.L. Pau, and A. Redondo-Cubero, Semicond. Sci. Technol. 34, 055002 (2019).
- (7) M.A. Dominguez, J.L. Pau, M. Gómez-Castaño, J.A. Luna-Lopez, and P. Rosales, Thin Solid Films 619, 261 (2016).

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

# 硫化スピネル Cu<sub>1-x</sub>Sn<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

東京工業大学フロンティア材料研究所 〇気谷卓、橋本賢太、川路均

## Anomalous thermal conductivity change with metal-to-insulator transition by OSuguru 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たてきた。

スピネル硫化物 CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は 220 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 Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 をドープすると相転移時の振る舞いは変化し,ドープ量が増えるにつれ て絶縁相から金属相への熱伝導率変化が増加に転じることが分かった。この結果は,母相の CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> で はフォノン系に対して異常な散乱機構が働い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。熱容量および電気抵抗率も合わせた解析から,この異常な散乱を引き起こ しているのが Ir<sup>3.5+</sup>が作り出す軌道ゆらぎである可能性が高いことが分かってきた。つまり,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 Ir<sup>4+</sup>が減少したことに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。今回は,Ir<sup>4+</sup>の存在量の影響をさらに詳しく調べるため,Ir サイトに Sn をドープした CuIr<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>S<sub>4</sub>について研究を行った。

## 2. 研究成果

多結晶 CuIr<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>S<sub>4</sub> は *x* = 0.1, 0.2, 0.4 とした比率の試料を,化学量論比の Cu および Sn, Ir, S 粉末を混合し,石英ガラス管に真空封入して 850℃で焼成した。得られた試料は X 線回折測定から単相であることが確かめられた。

Culr<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>S<sub>4</sub>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=0.1 で一度低温にシフトしたあと, 置換量を増加させると高温にシフトすることがわかった。 x=0.4 でははっきりとしたピークは見られなかったが, 200 K 付近にブロードなピークが見られたことから,何らかの 変化が生じていることが示唆された。また,置換量の増加 に伴いピーク面積が減少することから,転移エントロピー も減少していることがわかった。このことから,相転移に ともなう Ir 八量体の形成が Sn ドープにより阻害されてい ると考えられる。

Figure 2 は電気抵抗率を示している。室温から温度を下 げていくと相転移ピークと同じ温度で急激な上昇がみら れ,置換量の増加によってその上昇は緩やかになってい る。x=0.4 は熱容量にブロードなピークが見られた 200 K 付近で温度変化に対する傾きが変化しており,相転移によ



Fig.1 CuIr<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>S<sub>4</sub>の熱容量 C<sub>p</sub>

る影響が生じていると考えられる。

熱伝導率測定の結果は Fig. 3 のようになった。 x=0 の試 料をみると、先行研究と同じく,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。また、Ir を Sn 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 ていることがわかります.しかし, x=0.1, 0.2の試料に注 目すると、絶縁相で低く、金属相で高い値を示すことがわ かり、一般的に期待されるような熱伝導率の振る舞いに 変化することが分かった。この熱伝導率から電気抵抗率 から見積もった電子熱伝導率を差し引いてフォノン熱伝 導率を求めると、相転移にともなう変化量は次のように なった。x=0の試料では MIT に伴い絶縁相から金属相に かけて約 60%に及ぶ大幅な減少を示す一方で, x=0.1, 0.2 の試料では、約10%の小さな増加を示すことがわかった。 このような振る舞いは、x=0の試料では金属相のフォノン 熱伝導率が通常の値よりも強く低減しており、Sn の置換 によってこの低減が抑制されることを示唆している。

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  $C_{\nu}$  ( $\Rightarrow$   $C_{p}$ ), フォノンの群速度 vg, 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、 $\kappa = 1/3C_{p}v_{g}l$ 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、Sn 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、Sn 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 一般的な振舞いと考えられる。一方で、300K付近の金属 相では x=0 から x=0.1 では値が減少しているものの, その 後, x=0.1 から x=0.2,0.4 ではむしろ値が大きくなっている ことがわかる。これは、Sn 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。

この Sn 置換による*l*の振舞いは, Zn 置換の場合と同様 の振舞いを示している。しかし, Zn 置換の場合では, 置換 量の増加に伴い, MIT 温度は減少しており, Sn 置換の場 合と MIT 温度の変化の仕方が異なることから, Sn 置換と Zn 置換とでは異なるフォノン散乱抑制効果が働いている ことを示唆している。Zn と Sn の置換の影響としては, Zn の場合は B サイトにキャリアを導入することにより絶縁



相でスピン2量体を形成する Ir<sup>4+</sup>の相対的な数を減少させ, Sn の場合ではその Ir<sup>4+</sup>の絶対的な数を減少させる 効果がある。しかし, Sn と価数が同じである Hf を置換した場合においても, Zn 置換の場合と同様な変化を 示すことが報告されている。したがって, Sn の置換効果は Ir<sup>4+</sup>の減少による単純な相転移の抑制ではなく, 特殊な抑制機構が働いている可能性が予想された。

#### 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).

# 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 C

○高橋亮、大場史康

Development of method for exploration of semiconductor and dielectric materials using machine learning techniques by OAkira 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。



ー方最近では、様々な物質や物性について機械学習によるの一般的 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

図 1 機械学習を用いた適応的サンプリング の一般的なワークフロー。

り、また適応サンプリングの手法を用いて、データの取得と機械学習モデルの更新を繰り返し所望の物質を 探索する手法が開発されている<sup>4</sup>。これまでの報告では、適応的サンプリングを材料スクリーニングに応用す る際にはほとんどの場合ベイズ最適化が用いられている。しかしながら、ベイズ最適化の目的がデータセッ ト中で最大・最小の目的変数を持つデータ点を求めることであるのに対し、第一原理計算による材料スクリ ーニングでは、対象の物性値がある基準を満たすような物質を極力多く判別したいことも多い。例えば、特 定の半導体デバイスへの応用に望ましいバンドギャップを持つ物質や、形成エネルギーが一定以下となる、 十分な安定性を持つと考えられる物質が探索対象となることがしばしばある。本研究では、応用上望ましい 物性値の基準を満たす物質を自動的に探索するための手法の開発を行った。

#### 2. 研究成果

## 2. 1 効率的な材料スクリーニングのための適応的サンプリング手法の開発

図1に、一般的な適応的サンプリングの流れを示す。本研究では、機械学習の予測モデルとしてガウス過程回帰法 を用いた。ガウス過程回帰法の特長として、物性値の予測値のみならず不確かさが算出できることが挙げられる。

材料スクリーニングによく用いられる手法は上述したようにベイズ最適化であり、この手法では Probability improvement (PI)や Expected improvement (EI) という既知データの最大(最小)値を更新する確率や期待値が探索 の優先度(獲得関数)として広く用いられる。この手法は最大(最小)値の探索が目的の場合では適切であると考えられ る。一方で、目的変数が所望の範囲に収まるものを多く探したいという場合は、変換関数を用いて最大(最小)化問題 に落とし込まなければならないが、その変換関数には任意性がある。また、既知データの最大(最小)値が、目標の基



図 2 適応的サンプリングを用いた材料スクリーニングのシミュレーション結果。

準から大きく離れた場合、過度に予測の不確かさの大きいデータ点を優先してしまうと考えられる。一方、別分野では、 目的変数が所望の範囲に収まる確率 p(ylower S y S yupper)を獲得関数として利用する手法が提案されている<sup>5,6</sup>。本研究で は PHYSBO コード<sup>7</sup>を拡張し、同様の獲得関数を材料スクリーニングに応用した。モデル構築の際には物質を特徴づ ける記述子と呼ばれる変数が必要であるが、本研究では Matminer コード<sup>8</sup>に実装されている組成記述子を 185 個用 い、各探索ステップで Random forest 法<sup>9</sup>の特徴量重要度に基づいて 10 個の記述子を選定することとした。

手法の性能の評価のため、材料探索シミュレーションを研究室で構築されたデータベースを用いて行った。 このデータベースは Materials project<sup>1</sup>から取得した 2018 個の窒化物・ニクタイドについて形成エネルギ ーとバンドギャップを第一原理計算により計算することで構築されている。形成エネルギーの評価には PBEsol 汎関数<sup>10</sup>と Hubbard U 補正<sup>11</sup>を、バンドギャップの評価には HSE06 ハイブリッド汎関数<sup>12</sup>を用いた。 また、シミュレーションにおいて想定する目標材料の条件として、(1) Shockley-Quisser モデル<sup>13</sup>で光変換 効率が 31%を超えるもの、すなわちバンドギャップが 1.06-1.51eV であるもの、(2) 緑色発光半導体の候補 となる、バンドギャップが 2.18-2.50eV となるもの、(3)形成エネルギーが-1eV/atom以下のものと設定した。

探索結果を図2に示すが、p(y<sub>lower</sub>≤y≤y<sub>upper</sub>)を獲得関数とした場合、それぞれのケースで従来のベイズ最適化より良い探索効率を示すことがわかった。

## 2.2 多物性を考慮した材料スクリーニングのための適応的サンプリング手法の開発

実際に材料スクリーニングを行う 際には、「バンドギャップが所望の範 囲内にあり、かつ形成エネルギーが十 分に小さい」等、複数の条件を同時に 満たすものを探索したいケースがし ばしばある。本研究では、化学プラン トの設備設計において近年提案され た手法<sup>14</sup>を用い、形成エネルギーとバ ンドギャップに関する条件を同時に 満たすような物質の探索シミュレー ションを、2.1 に示したデータベース を用いて行った。結果を図3に示すが、



図 3 形成エネルギー(*E*<sub>f</sub>)とバンドギャップ(*E*<sub>g</sub>)を同時に考慮した適応的 サンプリングによる材料スクリーニングのシミュレーション結果。

探索の前半では多目的探索の手法が単目的よりも効率が良いことがわかった。一方で「バンドギャップが 1.06-1.51eV かつ形成エネルギーが-1eV/atom 以下」を目標とした場合では探索終盤に探索効率が単目的より 悪化していたが、これは探索候補のデータ中に片方の条件を満たす物質が極端に多くなるためであると考え られ、この問題の改善は今後の課題である。

#### 謝辞

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

#### 3. 参考文献

- (1) A. Jain et al. APL Materials, 1(1), 011002 (2013).
- (2) S. Curtarolo et al. Comput. Mater. Sci. 58, 227 (2012).
- (3) S. Kirklin et al. npj Comput. Mater. 1, 15010 (2015)
- (4) 一例として、A. Seko et al. Phys. Rev. Lett., 89, 054303 (2014).
- (5) T. Kishio et al. Chemom Intell Lab Syst. 127, 70 (2013)
- (6) Y. Tsukada et al. Sci. Rep. **9**, 15794 (2019)
- (7) Y. Motoyama arXiv:2110.07900 (2021)
- (8) L. Ward et al. Comput Mater Sci. 152, 60-69. (2018)
- (9) L. Breiman. Mach Learn. 45, 5-32 (2001).
- (10) J. P. Perdew et al. Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).
- (11) L. Dudarev et al. Phys. Rev. B 57, 1505 (1998).
- (12) J. Heyd et al. J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003).
- (13) W. Shockley and H. J. Queisser. J. Appl. Phys. 32, 510-519 (1961).
- (14) R. Iwama R and H. Kaneko. J. Adv. Manuf. Process. 3, e10085 (2021)



分野:環境・エネルギー材料分野

# 新規機能性窒化物電子材料の探索

東京工業大学フロンティア材料研究所 〇半沢幸太、佐野達也、

鳥海裕、平松秀典

## Exploration of novel functional nitride-based electronic materials by OKota HANZAWA, Tatsuya SANO, Yuu TORIUMI, and Hidenori HIRAMATSU

#### 1. 研究目的

化学式 M<sub>y</sub>X<sub>z</sub>(M:金属元素、X:アニオン的に振る舞う元素)で表される二元系化合物は、現在ではあり とあらゆる化合物が既に合成されており、物性研究も進んでいることから、未開拓の領域が一見皆無のよう にも見える。しかしながら、二元系窒化物は窒化物特有の化学的・熱力学的性質から、他の二元系化合物に 比べ、本質的な物性が解き明かされていないものも未だに多く存在する。

二元系化合物の中において、酸化物・カルコゲン化物・ハロゲン化物は、自然界において鉱物中の成分と して多く存在するのに対して、大気中のおよそ8割を占める窒素の二元系化合物である窒化物は、天然では ほとんど存在しない。その最たる要因は、窒素分子中の非常に強固な三重結合である。すなわち、窒素ガス はほとんどの環境下において、まるで不活性ガスであるかのように振る舞う非常に安定なガスである。それ が主な要因となって、歴史的に見ても、二元系窒化物に関する合成・研究例が最も他の化合物と比べて遅れ てきた、と言っても過言ではない。ところが、当然現代では、アンモニア、ラジカルなどの様々な活性窒素 種を適用することによって、多くの窒化物の合成が可能になっている。しかしながら、その窒素分子の安定 性だけでなく、窒化物研究促進の足かせとなってきたのは、酸化物やカルコゲン化物と異なり、大気中の水 分や酸素に敏感な化合物が多いことである。さらに、それらを合成・評価するためには有機合成が可能なほ どに水と酸素が徹底的に除去されたグローブボックスの環境が必要不可欠になる場合があること、それに加 えて、一部の窒化物は、高温で溶融する前に分解もしくは昇華してしまうため、単結晶試料合成が非常に困 難な場合があること、なども挙げられる。とくに後者については、酸化物やカルコゲン化物のように、適切 なフラックスを用いて溶融液を徐冷し結晶化させることによって容易に単結晶が合成できることが多いこと とは実に対照的である。このような窒化物特有の特性から、現代にありながらも、その安定相の真偽が疑わ れたり、または非平衡プロセスを経由してのみ安定化するとされる二元系窒化物が存在している(たとえば Na<sub>3</sub>NやCu<sub>3</sub>N)のもたしかな事実である。

さらに我々が着目しているのは、窒化物特有 の電子構造である。二元系酸化物やカルコゲン 化物のバンドギャップはその構成元素の組み 合わせを見ただけでほとんどの場合は予測可 能である。亜鉛とランタンを例にとると、最安 定な二元系酸化物と硫化物の化学式は ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>となるが、すべての多結晶試 料は白もしくは薄黄色を示し、その着色状態を 反映して、バンドギャップは可視光を透過させ られる 3 eV 以上となる。その一方で、それら の窒化物 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, LaN となると事態は急変し、 どちらも多結晶試料は黒色で、あたかもバンド ギャップが閉じた金属、もしくは非常に高濃度 に伝導電子がドープされた縮退半導体のよう な電子構造を示唆した状態になる。こういった 窒化物特有の電子構造も興味深い。



Fig. 1 Relationship between Metal M and the work function.

以上のような、窒化物特有の事情を勘案した上で、本研究では、過去の合成例を参考にしながら、周期表 のありとあらゆる金属元素からなる二元系窒化物を網羅的に合成し、それらの合成に必要な窒化手法(窒素 の化学ポテンシャル)と得られる結晶相の安定性との関係を議論する。さらに、大気不安定性が要因で、い まだにバンドギャップすら知られていない一部の物質も含めた光学物性を網羅的に評価することで、改めて 二元系窒化物の視点から周期表を鳥瞰し、窒化物に共通の法則を見いだすことを目的とした。

**Research result** 

#### 2. 研究成果

純金属試薬または水素化物などの窒化 物以外の二元系化合物を出発原料とし、 N<sub>2</sub>気流下もしくは NH<sub>3</sub>下で熱処理するこ とにより、二元系窒化物の合成を試みた。 その際、Fig. 1 に示す金属元素 M の仕事 関数と窒素の M に対する溶解度 [1, 2]が 窒化に強い影響を与えると考え、M ごと に適した窒化プロセスを選択した。

**Fig. 2**に、実際に合成された  $M_yN_z$  とその際に用いた窒化プロセスとの関係をまとめた。すべて合わせると 37 種類 (**Fig. 2**の赤と青のハイライト)もの二元系窒化物  $M_yN_z$ の合成に成功した。さらに、そのうち 28 種類 (**Fig. 2**赤)は単相として合成することができた。アルカリ土類金属

とランタノイドを含む前周期遷移金属は、非常に安定な $N_2$ ガスとですら反応し、 $M_yN_z$ となりうることがわかった。これは、この領域の M 原子の持つ低い仕事関数に由来する高い電子供与能が $N_2$ の強固な三重結合の切断に寄与するためであると考えている。その一方で、3d 遷移金属をはじめとした電子供与能の低い金属 M を窒化させ、 $M_yN_z$ とするためには、より活性で $N_2$ に比べてずっと結合エネルギーの低い NH<sub>3</sub> が必要不可欠であった。さらに、Pb や Bi といった p ブロックの典型元素の窒化物合成も試みたが、 $M_yN_z$ 相を安定化させることは出来なかった。

また、この金属元素 M と窒化プロセスの関係から、 M=Zn 近傍に有効な窒化プロセスの境界があることを 見出した。そこで、異なる窒化プロセスを用いて Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の合成を試み、窒化プロセスが物性に与える 影響を調べた。まず、金属 Zn を NH3 と反応させる ことで多結晶粉体を合成した。Zn3N2 は窒素欠損が 容易に導入されやすく、それによりキャリア濃度が 増加することで見かけ上のバンドギャップが大き くなるバースタインモスシフトが起こる [3]。その ため、この粉体試料に対して、拡散反射率を測定す ることでバンドギャップを見積もった結果、2.2eV であった(Fig. 3)。次に、より活性かつ高窒素ポテ ンシャルを実現できると考えられる N ラジカルを 窒素源とした分子線エピタキシー法により Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>多 結晶薄膜を作製した。透過・反射率測定からバンド ギャップを見積もったところ、NH3 から合成した Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>よりも 1eV 以上小さい 1.1eV となることを明 らかにした(Fig. 4)。このバンドギャップの違いか

н He 10 F Ne Li Be N<sub>2</sub> Č в Ν 0 13 14 15 16 18 NH<sub>2</sub> Na Mg Si Ρ S AI CI Ar 29 30 33 27 34 35 36 Ca Sc Ti Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr κ V 
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54

 Nb Mo
 Tc
 Ru
 Rh
 Pd
 Ag
 Cd
 In
 Sn
 Sb
 Te
 I
 Xe
 37 38 39 Rb Sr Y 40 Zr 56 76 80 81 82 83 84 75 Cs Ba La-Lu Hf Га W Re Os Ir Pt Au Hg TI Pb Bi Po At Rn

 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71

 La
 Ce
 Pr
 Nd
 PmSm
 Eu
 Gd
 Tb
 Dy
 Ho
 Er
 Tm
 Yb
 Lu

Fig. 2 Summary of synthesized  $M_y N_z$  under  $N_2$  (left, green square) and  $NH_3$  (center, purple) atmospheres. M highlighted by red and blue were obtained as single and multi phases, respectively.



Fig. 3 Band gap of polycrystalline  $Zn_3N_2$  powder synthesized under  $NH_3$  atmosphere.



Fig. 4 Band gap of polycrystalline  $Zn_3N_2$  thin film fabricated by molecular beam epitaxy with N-radical source.

ら、分子線エピタキシーで作製した薄膜試料のほうが、よりキャリア濃度を抑えた窒素欠損の少ない状態が 実現していると考えられる。さらにこれは、分子線エピタキシーなどの非平衡プロセスが効率的に窒化を促 進し、合成に至っていない p ブロック典型元素を用いた M<sub>2</sub>N<sub>2</sub>の合成にも有効である可能性を示唆している。

#### 3. 参考文献

- [1] 一ノ瀬昇,桑原秀行,ナイトライドセラミックス,105, (1998).
- [2] E. Fromm and E. Gebhardt, Gase und Hohlenstoff in Metallen, Springer-Verlag, (1976).
- [3] Y. Kumagai, K. Harada, H. Akamatsu, and F. Oba, Phys. Rev. Applied, 8, 014015 (2017).



# 無機ナノシートの精密合成と機能材料への応用

名古屋大学未来材料・システム研究所 〇長田 実、小林 亮、山本瑛祐

# Controlled Synthesis of Inorganic Nanosheets and Its Application to Functional Materials by OMinoru OSADA, Makoto KOBAYASHI and Eisuke YAMAMOTO

## 研究目的

AI、バイオ、量子などの先端技術分野の強化、SDGsの達成、資源・環境制約など、あらゆる領 域からマテリアル革新力強化が求められており、そのコア技術として次世代ナノマテリアルへの期 待は大きい。特に、グラフェン、酸化物ナノシートなどに代表される2次元材料(ナノシート)は、 次世代ナノマテリアル研究の重要なターゲットであり、原子レベルの薄さと2次元ナノ構造に起因 した優れた機能(高速電子伝導、高誘電性、高い触媒性など)を発現し、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。ナノシート単体は特異機能を示す新材料として興味深 いところであるが、ナノシートを構築単位として集積し、2次元から3次元構造へのボトムアップ 集積が可能となれば、現行の材料技術では到達困難な微小デバイスの開発への道が開かれる。

我々のグループでは、酸化物などの無機ナノシートを対象に、精密合成、高次構造体の構築、 機能開拓などを行い、新しい環境調和型電子材料や環境・エネルギー材料の開発を進めている。ま た、ナノシートの応用展開も進めており、異種材料接着・接合技術によるマルチマテリアル化、高 速・液相コーティング技術、スマートラボラトリ化による省エネ薄膜製造などに取り組み、資源・ エネルギー・環境問題の解決に寄与する材料創製技術の開発を目指した研究を推進している。

#### 研究成果

## 新規ナノシートの精密合成:

2次元ナノシートは、高電子・イオン移動度、柔軟性、透明性、高耐熱性など、従来のバルク材料・薄膜とは異なる機能の発現が期待され、エレクトロニクス、環境・エネルギーなど多様な分野の未来を先導するシーズ技術としてのポテンシャルを有する。しかしながら、従来のナノシートの合成には、層状化合物の剥離というトップダウン手法が利用されており、多彩な機能を有し、応用上重要である非層状無機化合物には適用できず、得られる材料、機能のライブラリーは限定されていた。本研究では、最近開発した「2次元ナノ界面鋳型合成法」を活用し、非層状酸化物のナノシートのボトムアップ合成に挑戦した。2元系単純酸化物については、界面活性剤を利用したソフトテンプレートによる鋳型合成法を開発し、ZnO、CeO2などのナノシートの気液界面合成に成功した。さらに、精密合成技術を広く、酸化物系、カルコゲナイド系に拡張することで、メソポーラスシリカ、面方位を制御した MoS2 ナノリボン、ウェハースケール MoS2 の合成に成功した。



図1. 無機ナノシートの精密合成.

## 高速・液相コーティング技術の開発

ナノシートのデバイス製造には、高品質なナノシート膜の大面積製膜技術が未確立なことや、 現行の転写プロセスに多くの課題があり、実用化、社会実装が立ち遅れている。本研究では、二次 元材料の産業化のボトルネックとなっている高品質・大面積薄膜の製造を簡便な液相プロセスで実 現する新技術の開発を進めた。我々のグループでは、無機ナノシートの薄膜製造を検討する中で、 マイクロピペットを使ってコロイド水溶液を基板に1滴滴下、吸引するという簡便な操作により、約30秒という極めて短時間で稠密配列膜の製造を可能とする「単一液滴集積法」を開発した。本年度は、単一液滴集積法を各種酸化物、h-BNなどの無機ナノシートに適用し、最適製膜条件とともに、ナノシート製膜の高速・大面積化技術の検討を行った。コーティング液には、エタノール1%添加の希薄コロイド水溶液(濃度:0.01g/L)を標準とし、ゼータ電位計による均一性・分散性の評価結果に基づき、溶液調整を行った。ブリュースター角顕微鏡により、気液界面のその場観察を行い、溶液濃度、蒸発・吸引速度、基板温度などの操作因子が薄膜の配列構造(被覆率、欠陥密度)に及ぼす影響を系統的に調査し、稠密配列単層膜製造のための最適な溶液、製膜条件を確立した。この条件に基づき、Ti<sub>1-8</sub>O<sub>2</sub>(半導体性、光触媒性)、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(絶縁性、高誘電性、高耐熱性)、RuO<sub>2</sub>(伝導性)、Cs<sub>4</sub>W<sub>11</sub>O<sub>36</sub>(フォトクロミック性)、酸化グラフェン(半導体性)などの製膜を行い、高品質稠密配列膜を簡便、短時間、少量の溶液で、大面積製膜を実現する新技術を確立した。本方法は、真空系や高価な製膜装置を必要としない低コスト・低環境負荷プロセスを実現しており、2次元材料の工業的な薄膜作製法、セラミックスコーティングへの応用展開を進めている。



図2. 単一液滴集積法によるナノシート膜の作製.

#### 参考文献

- (1) 長田 実: 化学と工業 72, 341-343 (2019); セラミックス, 55, 390-394 (2020); まてりあ, 60, 628-633 (2021).
- (2) T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, S. Li, H-E. Lim, Y. Miyata, X. Lu, R. Ma, D-M. Tang, S. Ueda, K. Tsukagoshi, T. Sasaki, M. Osada: "On/off boundary of photocatalytic activity between single- and bilayer MoS<sub>2</sub>", ACS Nano, 14, 6663–6672 (2020).
- (3) M-S. Khan, H-J. Kim, Y-H. Kim, Y. Ebina, W. Sugimoto, T. Sasaki, M. Osada: "Scalable design of two-dimensional oxide nanosheets for construction of ultrathin multilayer nanocapacitors", *Small*, 16, 2003485 (2020).
- (4) M-S. Khan, M. Osada, L. Dong, Y-H. Kim, Y. Ebina, T. Sasaki: "Rational assembly of two-dimensional perovskite nanosheets as building blocks for new ferroelectrics", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 1783 (2021).
- (5) Y. Shi, M. Osada, Y. Ebina, T. Sasaki: "Single droplet assembly for 2D nanosheet tiling", ACS Nano, 14, 15216–15226 (2020).
- (6) L. Nurdiwijayanto, H. Nishijima, Y. Miyake, N. Sakai, T. Sasaki, M. Osada, T. Taniguchi: "Solution-processed two-dimensional metal oxide anticorrosion nanocoating", *Nano Lett.* 21, 7044–17094 (2021).
分野:環境・エネルギー材料分野

## 環境浄化用排ガス浄化触媒の機能化と部品設計

名古屋大学 未来材料・システム研究所 〇小澤正邦、服部将朋、中村真季

Functionalization and part-desighning of environmental and exhasut-purifying catalysts

by OMasakuni OZAWA, Masatomo HATTORI, Maki NAKAMURA

### 1. 研究目的

環境浄化用排ガス浄化触媒の機能化と部品設計に関して、材料の複合化の観点から3つのテーマを行い、 表面、ナノ粒子、部品形態に関する知見を得た。主として排ガス中有害物質の酸化除去を目的とした触媒材 料に関して、1金属ガラスの利用、2金属/金属酸化物ナノ複合化材料の利用、3粒状物質(PM)トラップ フィルターの設計の研究内容を報告する。1の金属ガラスの特徴を活かし、表面組織を制御した環境浄化材 料への応用の可能性について検討を行った。2では、ディーゼル車用 DPF(Diesel Particulate Filter)内触媒の 高性能化に関する Ag/ZrO2複合系を水熱合成してナノレベル配置構造による効果を検討した。また、3につ いては、触媒装着 DPFの部品として多孔質への PMトラップと酸化燃焼除去の機能に関してエンジン排気条 件を加味したシミュレーション研究を行った。

### 2. 研究成果

### 2. 1 金属ガラス誘導触媒の形態制御と CO 酸化反応活性

金属ガラスは、特徴的な原子構造と化学的性質を持ち、熱処理を行うことにより材料表面に金属とセラミックスが複合された特異的な組織が形成される。金属ガラス誘導触媒の形態制御と CO 酸化反応活性の関係 を検討した。急冷メルトスピニング法により金属ガラス(Pd35Zr65、Pd30Zr65Pt5 及び Pd35Zr60Ces)を作製し、 空気中 800°C 3h で熱処理することで酸化・結晶化させた。

Fig.1 に FE-SEM を用いて試料の形態及び組織の観察を行い、合金の熱処理試料の SEM 像と表面 Pd 粒子の



Fig.1 SEM image of (a) Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>, (c) Zr<sub>65</sub>Pd<sub>30</sub>Pt<sub>5</sub>, (e)

Zr<sub>60</sub>Pd<sub>35</sub>Ce<sub>5</sub> catalysts, and the histograms of particle

size distribution; (b) Zr65Pd35 and (d) Zr65Pd30Pt5 (f)

Zr60Pd35Ce5 catalysts.

粒度分布を測定した結果を示す。EDS、XPS によりこれらの 析出物は Pd もしくは PdO であり、どの金属ガラスも空気中 での熱処理により Pd ナノ粒子を ZrO<sub>2</sub> 母相表面に固定したサ ーメット組織を形成し、Pd 粒子の粒子径は元素の添加により 異なった。CO 酸化反応の活性を比較すると(Fig.2)、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub> が 100℃で CO を CO<sub>2</sub> に完全に酸化しており、最も高い活性を 示した。また、ほかの金属ガラス触媒の活性は、Pd<sub>30</sub>Zr<sub>65</sub>Pt<sub>5</sub>, Pd<sub>35</sub>Zr<sub>60</sub>Ce<sub>5</sub> の順に低下した。この結果は、Pd 粒子径減少と同 じ傾向であり、CO 酸化活性にはガラス金属触媒表面に析出し た Pd の形態と分散性の向上が高い活性をもたらすことがわか った。



Fig.2 Fig.4 CO-to-CO<sub>2</sub> conversion versus temperature over (\_\_\_\_\_) Pd\_{35}Zr\_{65}, (\_\_\_\_\_) Pd\_{30}Zr\_{65}Pt\_5, and (\_\_\_\_\_) Pd\_{35}Zr\_{60}Ce\_5 catalysts.

## 2. 2 Ag 量低減化 Ag-ZrO<sub>2</sub>の**粒子状物質**(Particulate matter:PM)燃焼触媒活性の向上

水熱法によって Ag-ZrO<sub>2</sub> 複合触媒(ZrO2 に対する Ag 量 0.1~3.4wt%)の作製を行い、400℃で5時間焼成

した。約3 nm の Ag と 10nm 以下の  $ZrO_2$ が 共存し、600<sup>°</sup>C以下でもシングルナノメータ の粒径を保持したが、800<sup>°</sup>Cでは十数 nm に粗大化した(Fig.3)。



**Fig.3** TEM images of 3.4 wt % Ag-ZrO<sub>2</sub> NPs with (a) 400 °C, (b) 600 °C and (c) 800 °C sintered temperature (each circle indicate Ag NPs).

3.4wt%Ag/ZrO<sub>2</sub>では、600℃焼成において 365℃で 50%浄化された。一方、0.9wt%Ag/ZrO<sub>2</sub>では、800℃焼成 において 399℃で 50%浄化される。1wt%以下でも高い活性を保持し、また 800℃焼成においても活性は発現 する Ag 低減化と耐熱性向上効果をあわせもつ触媒が作製された。Ag の状態を XAFS 法により調べたところ、800 ℃ および 600 ℃ 焼成後の 0.9 wt % Ag/ZrO<sub>2</sub> の XANES スペクトルを標準試料との比較すると、Ag<sub>2</sub>O に 少量の金属状態の Ag が保持されていた。Ag 粒子の Ag/Ag<sub>2</sub>O 構造が活性酸素の生成と PM 燃焼に有効と考え られる。本研究では、特異な複合状態を実現して、少量の Ag でも高触媒活性をもたらす触媒の開発をした。

### 2.3 微粒子フィルタ設計のための PM 堆積・再生シミュレーション

ディーゼル用の微粒子フィルタ(Diesel particulate filter: DPF)がすでに利用されている。さらに、ガソリ ンエンジンから排出される PM に対する規制が予告されており 2022~3 年に順次実施される。これらの 新規排ガス規制に対応するため、触媒開発とともにフィルター設計が重要である。ガソリン微粒子フィ ルター(gasoline particulate filter :GPF)を用いて PM の放出を抑制することが検討されているが、ディーゼ ルエンジンとガソリンエンジンでは排ガスの条件が異なるため、従来技術の直接の応用ができず、また 開発期間が短い。そこで本研究では、当研究室で DPF のために開発された数値計算モデルを修正し、新た にガソリンエンジンの法制走行試験モード(WLTC)における PM 堆積・酸化の挙動を研究した。

走行試験モード課を適用した計算では、触媒性能が高い場合でも、低速・中速モードでは PM 増加する。一方、高速モードでは、排ガス流入量の増加および排ガス温度の上昇により、PM 酸化の促進が確認された。 触媒性能が高く、活性化エネルギーE=120 kJ/mol (頻度因子 A=6.2×10<sup>6</sup>) より高活性であれば、高温モード 域では PM の増加が抑えられ、除去傾向を示す。使用する触媒活性の影響を詳細に調べるため、触媒の活性化 エネルギーと頻度因子をパラメータとする計算を行なった結果、頻度因子が PM 燃焼効率を上昇する重要な 要因であることが示唆された。GPF に担持する触媒性能を最適にすることで GPF における連続再生の可能性 が示唆された。ここでこれらの触媒性を示す材料は多くはなく ZrO<sub>2</sub>系や CeO<sub>2</sub>系が重要な成分である。



Fig.4 Time variation of PM deposition calculated in WLTC mode using various activation energies when the frequency factor A is  $6.2 \times 10^6$  (a: left) and  $6.2 \times 10^7$  (b: right), respectively. Figures show the time variation of PM deposition weight in WLTC mode. The red, yellow, blue, and pink lines indicate activation energies of 105, 110, 115, and 120 kJ/ mol, respectively.

### 2. 4 排ガス浄化触媒フィルタ設計と触媒材料

PM 酸化触媒として活性化エネルギーE =120 kJ/mol より小さくなるような活性を示す材料は多くはなく、 上記の ZrO<sub>2</sub> 系や三元触媒に似た CeO<sub>2</sub> 系、CeO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> 系がその性能を満たす成分と考えらえる。一方、触媒 試験を粉末で行い性能が良くても、上記のようなフィルター形状にすると、PM との接触が乏しいため低性 能となり、粉末の研究レベルからでは実材料の浄化性能に結び付く知見とならないことがある。1 では、部 品製作の観点から、金属ガラスが従来のセラミックスの成形性の難点を克服できる可能性がある。流体挙動 を加味した反応シミュレーションにより触媒装着した浄化用フィルタの設計に役立てることができる。この ような総合的な環境浄化触媒技術により、それらの解決ニーズに直結したナノ材料から部品化までに対応す る研究を行った。



分野:環境・エネルギー材料分野

## 渦輪による密度成層流体の混合に関する数値的研究

名古屋大学未来材料・システム研究所 〇内 早稲田大学 理工学術院、創造理工学部 相

〇内山知実, 髙牟禮光太郎 松田佑

# Numerical study of mixing of two-layer density-stratified fluid by a vortex ring by $\bigcirc$ , Tomomi UCHIYAMA, Kotaro TAKAMURE, and Yu MATSUDA

### 1. 研究目的

結晶の成長過程において、しばしば密度勾配を伴う流れ場(密度成層流体)が形成される.密度成層流体 は密度が不均一な状態を指し、この不均一性が結晶の精度悪化に繋がる.そのため、密度の不均一状態を緩 和するための混合技術の開発が望まれる.

著者らの研究室では、渦輪運動の性質を利用した密度成層流体の均一化を試みている. 渦輪運動は外部の 物質を渦輪内部に取り込み、遠方まで輸送する性質を有する. 著者らは既報(1,2)において、二層の密度成 層流体の密度界面に向けて単一渦輪、または2つの渦輪を鉛直下向きに射出した場合の流れ場と濃度場の実 験を行った. その結果、界面との衝突による渦輪の変形と減衰、および渦輪がもたらす混合過程を明らかに でき、流体混合に対する渦輪の有用性を示した. そこで、シミュレーションによって実験の場を再現すると ともに、結晶成長における渦輪の実用の可能性を見出す必要がある. 本研究は、密度界面に向けて渦輪を射 出した場合のシミュレーションを実施し、実験結果との比較を行った.

### 2. 計算方法

支配方程式は、非圧縮性を仮定したナビエストークス方程式 と質量保存式である.本シミュレーションでは、ナビエストー クス方程式の回転を取ることで得られる渦度方程式を解いた. 図1に計算領域の概要を示す.初期時刻(*t*=0)において、二 層の密度成層流体が矩形タンクの内部で静止している.上層お よび下層の流体はそれぞれ水および塩化ナトリウム(NaCl)の 水溶液である.シリンダとピストンからなる渦輪射出装置が計 算領域の上面中央部に設置されている.シリンダ中心軸は鉛直 軸と平行に設定した.シリンダ出口は円形のオリフィスが配置 される.オリフィスは上層流体の内部に位置する.ピストンを 下方向に駆動して、シリンダ内の上層流体(水)をオリフィス から鉛直下向きに噴射することにより、単一の渦輪を射出す る.渦輪は、密度界面に向けて下方に移流する.計算領域は 7*d*×7*d*×14*d*であり、それぞれの方向に対して格子点数は250 ×250×500 である.



### 3. 研究成果

図2はオリフィスから放出された渦輪の様子を示す. 渦輪は速度勾配テンソルの第二不変量により可視化さ れた.図2(a)と(b)は、オリフィスから放出された直後の 渦輪の様子と密度界面に接近した際の渦輪の様子であ る.オリフィスから放出された直後(図2(a))において、 渦輪は円形形状を有しているが、渦輪の内側にオリフィ スの固体境界面に起因する切込みが見られた.しかし、 渦輪が下方に進行すると、渦輪にオリフィスの固体境界 の影響は見られなくなり、図2(b)に示すようなドーナツ 形状となる.同様の傾向は実験による可視化でも確認さ れた.

Fig.1 計算領域の概要



**Fig.2** 渦輪の様子



Fig.3 密度界面と渦輪の干渉の様子.(上)シミュレーション(下)実験.

図3に渦輪が気液界面と干渉する際の渦度の様子を、シミュレーション結果(上図)と実験結果(下図) で比較した.ここで、図中の無次元時刻 t<sup>\*</sup>はオリフィス出口の流体の噴出速度 uo とオリフィス直径 d によっ て無次元化した値である.t<sup>\*</sup>=9.8 は、渦輪の下端と気液界面が接触した瞬間である.この時、渦輪はドーナ ツ形状を保った状態であり、気液界面の影響を受けていない.t<sup>\*</sup>=14 において、渦輪が気液界面に侵入して 最大深度に到達すると、移流の過程で渦輪は浮力の作用により縦方向に引き延ばされる.この浮力の作用に より、渦輪の流体塊(水塊)の上端は上層中に噴き上がり、その周囲の下層流体を上層中に連行する.渦輪 の外面境界部の流体は密度せん断層に晒されており、渦輪の外面近傍には初期渦輪とは逆回転の渦輪が形成 され、その上部先端は上層部に巻き上がっている.t<sup>\*</sup>=17 において、下層に侵入した渦輪は、浮力の影響で上 層に浮上し始める.その過程で、初期渦輪 S<sub>A</sub>の渦度の強度は減衰しており、渦輪の外面近傍に見られる逆回 転の渦輪 S<sub>B</sub>の渦度が卓越する.t<sup>\*</sup>=18.3 において、渦輪の大部分が上層側に移動すると、渦輪は縦方向につ ぶされた状態となり、その結果渦輪は横方向に広がる.その後(t<sup>\*</sup>=20.1)、渦輪が完全に上層側に移動する と、渦輪の中心部で下層流体が連行され、上層流体に持ち上げられる.以上に示した一連の渦輪の傾向は、 実験でも同様に観測された.

図4には、渦輪中心の位置の時間変化を示す. 上層 流体を移動する渦輪は、一定速度で下方に移動する. 渦輪が密度界面(z/d=3)に接近すると、渦輪の進行速 度が減少し、t\*=15で一旦停止する. その後、浮力の影 響を受けて上層側に移動する. 渦輪中心の位置の時間 変化は、実験とシミュレーションで同等の結果が得ら れた.

以上より,シミュレーションにより実験結果を再現 することが可能であることが明らかとなった.そのた め,来年度からは,渦輪の射出速度(レイノルズ数)を 変化させた場合のシミュレーションを実施し,密度界 面の混合に最適な射出速度を明らかにする予定であ る.



Fig.4 渦輪の鉛直位置の時間発展.

### 参考文献

- L.Cao, K.Takamure, T.Degawa, Y.Matsuda and T.Uchiyama, Mixing of a Two-Layer Density-Stratified Fluid by Two Vortex Rings Successively Launched towards the Density Interface, Journal of Visualization, Vol.24 (4), pp.683-697 (2021).
- (2) L.Cao, K.Takamure, T.Degawa, Y.Matsuda and T.Uchiyama, Effect of time interval between injections of two vortex rings on the mixing of a density-stratified fluid, Proc. The 19th International Symposium on Flow Visualization, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China, June 29-July 1 (2021).

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 〇長谷川丈二、竹野智喜、中西和樹 東京工業大学 フロンティア材料研究所 山本隆文

### Synthesis of porous ceramic particles via phase separation strategy by OGeorge HASEGAWA, Tomoki TAKENO, Kazuki NAKANISHI and Takafumi YAMAMOTO

### 1. 研究目的

多孔質セラミックス材料の開発において、細孔特性に加えて粒子形態やサイズを制御することにより、さらなる高機能化を期待することができる。しかし、これらの物理的特性を制御するとともに、目的の結晶相を高純度で作製することは比較的難しい。近年、Fig. 1 に示すように、溶液プロセスにより作製したCa3Al2(OH)12ハイドロガーネットのマイクロキューブを焼成し、相分離した Ca相の除去により、多孔質マイエナイト(C12A7)マイクロキューブ粒子が得られることが報告された<sup>1</sup>。また、同様の手法により Sr3Fe2(OH)12ハイドロガーネット前駆体から多孔質 SrFeO3-6 ペロブスカイト多面体粒子が作製されている。SrFeO3-8 は、その電気的特性や触媒能が注目されているが、不活性雰囲気における加熱により容易に酸素を放出し、ブラウンミレライト構造へ結晶転移してしまう<sup>2</sup>。

本研究課題では、SrFeO<sub>3-8</sub>の Fe の一部を Cr で 置換することにより、酸素放出能を抑制し、ペロ ブスカイト相の熱安定性を向上させることを目 的とした。前駆体として、水熱合成により Sr3(Cr,Fe)2(OH)12 ハイドロガーネット多面体粒子 を合成し、熱処理および副相として生じる SrCO3 を選択抽出することで、多孔質ペロブスカイト粒 子の作製を行った。出発組成および水熱合成条件 を変化させることで、前駆体ハイドロガーネット における Cr/Fe 比と粒子形態の制御を試みた。さ らに、焼成条件が多孔質ペロブスカイト粒子の細 孔特性に与える影響について調査した。



Fig. 1 ハイドロガーネットの熱分解誘起相分離を利用 したメソポーラス C12A7 マイクロキューブの作製<sup>1</sup>

### 2. 研究成果

### 2. 1 ハイドロガーネット前駆体の水熱合成

FeCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O および CrCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O を、異なる Cr/Fe 比で蒸留水もしくは蒸留水/エチレングリコー ル(EG)混合溶媒に溶解させ、室温で激しく撹拌し 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 Sr(OH)<sub>2</sub>-8H<sub>2</sub>O を Sr/(Cr,Fe) = 2 の割合で加えて混合し、得られたス ラリーをオートクレーブ容器中 210 °C で 24 時間 加熱した。生成物を遠心分離により回収し、蒸留 水で洗浄後、60 °C で 24 時間乾燥させることで、 ハイドロガーネット前駆体粉末を得た。



Fig. 2 異なる Cr/Fe 比の出発組成から作製した粒子の 電子顕微鏡 (SEM) 画像

Cr を含まない出発組成においては、水熱反応により、各面が菱形で構成された 12 面体形状をした Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>ハイドロガーネットが得られる。一方、Cr を含む場合、Cr/Fe = 1/9 で水熱合成した試料では 12 面体の粒子形態が維持されたが、Cr/Fe 比がそれ以上増加すると多面体から球状へと形態が変化した。そこで、 EG を添加することにより多面体状粒子の作製を試みたところ、Fig. 2 に示すように、EG 添加量を最適化す ることで、Cr/Fe = 2/8 および Cr/Fe = 5/5 の出発組成からも多面体粒子を得ることに成功した。

Fig. 3 に、異なる Cr/Fe 比で作製した試料の XRD パターンを示す。全ての試料において、回折パターンが ハイドロガーネット単相に帰属できた。加えて、211 回折線に着目すると、出発組成の Cr/Fe 比が増加するに

つれ、低角度側へピークシフトする様子が確認された。それぞれのハイドロガーネット粒子について、 SEM-EDX マッピングによる解析を行った結果(Fig. 4)、Cr/Fe = 1/9 および Cr/Fe = 2/8 の出発組成で作製した試料では、単一粒子内に Cr と Fe が均一に分布していることが確認された。したがって、これらの粒子は、Sr<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub> および Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub> の固溶体 (Sr<sub>3</sub>(Fe,Cr)<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>) であることが分かり、組成比も概ね出発組成と 一致していた。一方、Cr/Fe = 5/5 の出発組成で作製した粒子の SEM-EDX 画像では、部分的に Fe が偏析している様子が確認された。







Fig. 4 異なる Cr/Fe 比の出発組成から作製した粒子の SEM-エネルギー分散型分光分析 (EDX) マッピング像

### 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に対し、空気中、異なる温度で焼成す ることで焼成試料を得た。熱重量分析および XRD による結晶構造解析の 結果、250-300 ℃ 付近で脱水を伴う熱分解結晶相転移が起こり、ペロブス カイトと Sr を主成分とする副相へ相分離することが分かった。この Sr を 含む相は空気中の二酸化炭素により速やかに SrCO<sub>3</sub> へと変化する。また、 Cr/Fe 比が大きい場合(Cr/Fe = 2/8 および 5/5)、ペロブスカイトのほか、 SrCrO<sub>4</sub>相が生成することが確認された。

焼成試料について、硝酸/メタノール溶液による洗浄を行い、副相の選 択除去を試みた。Cr/Fe = 1/9 で作製した試料を前駆体として用いた焼成試 料(600 °C) および洗浄処理後の試料の XRD パターンを Fig. 5 に示す。 洗浄処理により、 $SrCO_3$  のみを選択的に除去できたことが分かる。また、 この洗浄処理は、 $SrCrO_4$ の除去に対しても有効であることが確認された。 洗浄処理を行った焼成試料の SEM 像(Fig. 6) から、粒子表面に細孔が生 成している様子が確認でき、窒素吸着測定の結果、50 nm 前後のメソ孔の

存在が確認された。以上から、多孔質 Sr(Cr,Fe) O<sub>3-6</sub>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 多孔質 Sr(Cr,Fe) O<sub>3-6</sub>ペロブスカイト多面体粒子の熱安定性

Cr/Fe = 1/9 で作製した試料を前駆体として得られた多孔質 Sr(Cr,Fe) O3-δ ペロブスカイト多面体粒子について、窒素気流中における安定性について調査した。その結果、600 ℃ での焼成後もブラウンミレライト相の生成は確認されず、SrFeO3-δ と比較して熱安定性が向上したことが確認された。

- 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) J. Mizusaki *et al.*, Nonstoichiometry and phase relationship of the SrFeO<sub>2.5</sub>-SrFeO<sub>3</sub> system at high temperature, J. Solid State Chem., **99**, 166 (1992).



Fig. 5 焼成後および SrCO3 選択除去後の試料の XRD パ ターン



Fig. 6 選択除去後の試料 (ペロ ブスカイト多面体)の SEM 像



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 〇水口将輝

# Development of high-efficiency thermoelectric conversion devices based on spin caloritronics by OMasaki 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 グラニュラー構造における異常ネルンスト効果

母相 (マトリックス) 材料の中にナノメートルサイズの微小な粒子が多数分散した構造をグラニュラー構造と称する。磁性材料を含むグラニュラー構造では、スピン依存トンネル伝導や異常ホール効果の変調など、 特異な電気伝導現象が生じることが報告されており、異常ネルンスト効果の増大効果も期待される。

そこで、グラニュラー構造を有する薄膜を作製し、ナノ粒子の形態を変化させた試料で異常ネルンスト効果がどのように変化するのかを調べた。スパッタ法を用いて Co<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub> グラニュラー薄膜を作製した。薄膜の膜厚は 100 nm とし、Co ターゲットと MgO ターゲットのスパッタリング電力比を変化させることにより、 x = 0.57、0.59、0.63、0.67、0.73、0.77、0.81、0.85、0.90、0.92、0.96、0.98、0.99、1.00 の 14 種類の試料を 作製した。試料の組成比は、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) による分析により同定した。試料の 微細組織は、透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。これらの試料について、その異常ネルンスト効果を室温 で調べた。薄膜面内方向に温度勾配を加え、面内で温度勾配に直行する方向に発生するネルンスト電圧を測 定した。同時に温度勾配方向に生じるゼーベック電圧も測定し、ゼーベック電圧に対する異常ネルンスト電 圧の比 (異常ネルンスト角;  $\theta_{ANE}$ )を見積もった。Fig. 1(a)に示すように、 $\theta_{ANE}$ の大きさは、MgO の添加量の 増加に従って増加し、MgO を添加していない Co 薄膜における $\theta_{ANE}$ の 3.5 倍程度にまで大きく増加すること

が分かった。また、熱勾配の代わりに電流 を印加した場合に定義される異常ホール 角( $\theta_{AHE}$ )について同じ試料で調べた結果、 Fig. 1(b)に示すように、MgOの添加による  $\theta_{AHE}$ の増加はほとんど確認されず、逆に大 きく減少したことから、熱流磁気効果のみ に見られる増加現象であることが明らか になった。この結果は、熱電変換効率が大 きく増加するグラニュラー構造のような 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。



Fig. 1 Co<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub> グラニュラー薄膜における (a) 異常ネル ンスト角および (b) 異常ホール角の MgO 組成依存性。各図 の点線は、MgO を含まない Co 薄膜の異常ネルンスト角と異 常ホール角の大きさを示す。

### 2.2 多層薄膜構造における異常ネルンスト効果

材料に薄膜を導入することにより、異常ネルンスト効果を増大させる試みが行われている。膜厚をナノメ ートルのオーダーまで減少させると、異常ネルンスト効果に特異性が生じる。Chuang らは、3d 遷移金属元素 の薄膜試料の膜厚を変えた試料について、室温で異常ネルンスト効果の測定を行った。その結果、Fe、Co、 Ni 薄膜では、膜厚が 20 nm 以下になると、0ANEの大きさが、10 倍以上の大きさまで増大することを報告した。 これは、超薄膜において電子構造がバルクのそれと比べて変調を受ける効果などに起因していると説明され ている。同様に、膜厚が数ナノメートルである異種の超薄膜を積層した多層膜においても、異常ネルンスト 効果の増大現象が報告されている。Uchida らは、膜厚が数ナノメートルの Pt および Fe を交互に積層した多 層薄膜を作製し、温度勾配を薄膜面直および薄膜面内方向の異なった方向に印加した場合のそれぞれの異常 ネルンスト効果を室温で測定した。Pt および Fe 層の膜厚や積層数を変化した試料で異常ネルンスト効果の大 きさの比較を行ったところ、いずれの温度勾配方向で測定した場合でも、積層数を増加した場合、異常ネル ンスト効果の大きさを表す横ゼーベック係数が増加する結果が得られた。これは、界面数が増加することに より異常ネルンスト効果が増大することを示唆している。一方、熱電材料への応用の観点からは、ネルンス ト効果の大きさや電気伝導率の増加に加えて、熱伝導率の低減も重要である。一般に金属は高い熱伝導率を 有するため、低い熱伝導率を示す半導体などとのハイブリッドナノ構造を設計することは有効な手段である。

そこで、低い熱伝導率を有するアモルファス半導体層と強磁性金属層からなる多層薄膜構造に着目し、熱 伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時に実現することを狙った。電子線蒸着装置を用いて、Si(001) 基板上に Co および Si を室温でそれぞれ 20 nm ずつ交互に 2 層ずつ積層し、これを Si/Co 多層膜 (MLF; multilayer film) とした。参照試料として、20 nm の Co 単層膜 (CF; cobalt film) も作製した。構造評価には、 走査型電子顕微鏡法 (SEM)、ラマン分光を用いた。熱伝導率測定には 2 ω 法を用いた。Co 単層膜および Si/Co 多層膜の SEM 像を確認したところ、各層の膜厚が設計値通りに 20 nm で均一に積層されていることが分かっ た。また、試料の熱伝導率を測定したところ、Si/Co 多層膜は、参照用の Co 単層膜よりも 30 倍程度低い熱 伝導率を示した。これは、熱伝導率の低い Si を挿入した効果であると考えられる。それぞれの膜の磁気特性 を測定した結果、Fig. 2(a)に示すように、どちらの試料の磁化曲線も類似したものとなった。また、飽和磁化 の大きさもほとんど一致する結果となった。これらの試料について、その異常ネルンスト効果を室温で調べ た。薄膜面内方向に温度勾配を加え、発生するネルンスト電圧を測定した。異常ネルンスト効果の大きさは、 ネルンスト係数 (QANE) により見積もった。その結果、Fig. 2(b)に示すように、多層膜の QANE は Co 単層膜の それと比較して、2.6 倍程度大きい値となった。このように多層膜における異常ネルンスト効果が増大する要

因として、磁性/非磁性界面において、近接効果により 僅かな磁性拡散層が非磁性層内に生じ、異常ネルンス ト効果が増大する効果が提案されているが、バンド構 造が変調される効果や界面における散乱の効果も寄与 するという報告もあり、議論が続いている。本研究で 観測された増大効果の要因も明らかにはなっていない が、金属/半導体の多層構造における異常ネルンスト効 果の増大はこれまでに報告が無いため、さらなる現象 の解明が待たれる。いずれにしても、本構造を用いる ことにより熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増 大を同時に達成することができることが明らかになっ た。この結果は、金属・半導体のハイブリッドナノ構 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。



Fig. 2 CF (コバルト薄膜) および MLF (多層膜) の特性。(a) M-H曲線 および (b) 異常ネルンスト 係数 (*Q*ANE)。

- (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).



分野:環境・エネルギー材料分野

## IV 族混晶薄膜を用いた微小熱電デバイスの開発

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

## Development of Miniaturized Thermoelectric Device Using Group-IV Alloy Thin Film by OTakanobu WATANABE, Motohiro TOMITA, Kazuaki KATAYAMA, Mahfuz Md Mehdee Hasan, and Masashi KUROSAWA

### 1. 研究目的

IoT 時代にむけて、熱や振動、環境光や電磁波など、環境の微小なエネルギーから電力生み出すエナジー・ ハーベスティング技術の研究が盛んに進められている。中でも半導体のゼーベック効果を利用する熱電発電 は、稼働機構を含まない半永久的に使用できる究極の発電技術として期待されている。特に近年、CMOS 技 術を用いて集積回路と一括形成可能な、Si ベースの微小熱電発電デバイスの開発が多くの研究機関で進めら れている。当研究グループでは、微細化・高集積化により単位面積当たりの発電量を増加させることのでき るプレーナ型熱電デバイスを提案し<sup>1</sup>、Silion-on-Insulator(SOI)基板を用いて試作したデバイスでその効果 を実証した<sup>2</sup>。本研究では、Si よりも高い熱電変換能を有する IV 族混晶半導体薄膜を用いてプレーナ型熱電 デバイスを試作し、発電性能のさらなる向上を実現することを目的としている。

### 2. 研究成果<sup>3,4</sup>

### 2. 1 プレーナ型熱電デバイスの試作

Fig.1に試作した GeSn 熱電デバイスの模式図を示す。半絶縁 性の GaAs (001) 基板上に分子線エピタキシー法で成長させた Sb ドープ GeSn (Sn: 2.5%) 層をパターニングして熱電デバイ スを形成した。GaAs 基板の厚さは 650  $\mu$  m、比抵抗は 108  $\Omega$ ・cm 以上ある。Sb の活性不純物濃度は 5×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> である。GeSn 層の厚さは 250 nm で、フォトリソグラフィーと反応性イオンエ ッチングにより 6 0本のワイヤ部分と、端子となるパッド部を 形成した。GeSn ワイヤの幅は 5 $\mu$  m、間隔も 5 $\mu$  m である。ワイ ヤの長さ (L<sub>wire</sub>) は、3.0 mm、1.0 mm、0.5 mm、100  $\mu$ m、10  $\mu$ m、5  $\mu$ m の6種類を用意した。電極は Ti 膜 10 nm、TiN 膜 30 nm、 Al 膜 400 nm をスパッタリングで形成し、GeSn ワイヤの両端の 温度を計測する抵抗温度計用の細線も設けた。

比較対象として Si ワイヤ熱電デバイスも作製した。 Silicon-on-Insulator(SOI)基板 (トップ Si 層 50nm、埋め込み 酸化膜層 145nm、Si 基板 750  $\mu$  m)を用い、GeSn デバイスと同 じマスクパターンを用いて作製した。

試作した熱電デバイスの熱電特性はマイクロ・サーモスタッ ト付きのプローバシステムで計測した。マイクロ・サーモスタ ットは、耐熱性樹脂でできたアームの先端に 13mm×5mm の A1N セラミック板が付いた構造となっており、さらにそのセラミッ ク板の上にマイクロヒーターと白金温度計が取り付けられて いる。これを熱電発電デバイスの A1N 膜に接触させ、高温熱源 として用いる。低温熱源はプローバのサンプルステージで、冷 却水循環装置で一定の温度に保持される。以下の実験では、マ イクロ・サーモスタットの設定温度を 25℃とし、サンプルステ ージの温度は 20℃に保持し、熱電デバイスの両端の電極パッド 間に生じる熱起電力を測定した。



Fig.1 GeSn thermoelectric device structure. (a) Schematic of side view, (b) plan view, (c) optical microscope image.

### 2.2 熱電性能の評価

開放電圧 Voc とワイヤ両端の温度差を  $\Delta T_{wire}$ を計測して実効ゼーベック係数 S=Voc/ $\Delta T_{wire}$ を求めたところ、 GeSn ワイヤでは-281  $\mu$  V/K、Si ワイヤでは-94.7  $\mu$  V/K であった。GeSn ワイヤは Si ワイヤに比べて約3倍の 熱起電圧を示すことが判明した。比抵抗は GeSn で 2493  $\mu$  Ω cm、Si で 693  $\mu$  Ω cm と GeSn がかなり大きかった が、パワーファクターは GeSn が 31.6  $\mu$  WK<sup>-2</sup> cm<sup>-1</sup>、Si が 13.0  $\mu$  WK<sup>-2</sup> cm<sup>-1</sup> であり、ゼーベック係数の効果がまさ って GeSn の方が 2.4 倍、優れた熱電性能を示した。

Fig.2 に出力電流と出力電力の関係を示す。ワイヤ長が長くなるにつれて最大出力電力が上昇した。GeSn ワイヤの最大出力はSi ワイヤのおよそ35倍であった。GeSn ワイヤの厚さはSi ワイヤの約5倍であるから、電気コンダクタンスもGeSn ワイヤの方が5倍大きく、その分、出力電力も大きくなる。また、GeSn のパワーファクタはSi の2.4倍であるから、5×2.4=12倍の出力電力が得られると期待される。今回、35倍とそれ以上の発電性能が得られたということは、基板構造の違いによってGeSn ワイヤに印可される温度差がSi と比べて3倍近く増加しているためと考えられる。



Fig.2 Output power dependence on the wire length. (a) GeSn, (b) Si.

今回作製した熱電デバイスでは、ワイヤ長が長くなるほど大きな出力電力が得られたが、ワイヤ束の専有 面積で規格化した出電力密度で比較する、Fig.3 に示すように、ワイヤ長が短くなるほど発電性能が向上する ことが判明した。今回作製した熱電デバイスは最も短い試料で 5µm であったが、Si ナノワイヤを用いた先 行研究<sup>2</sup>では 0.25µm まで縮めても出力密度が増大することが判明している。最近、多結晶 SiGeSn 混晶で非 常に大きなパワーファクターが実現されており<sup>5</sup>、こうした IV 族混晶を用いることで、さらなる性能の向上 が期待される。

- (1) 渡邊 孝信,徐 泰宇,橋本 修一郎,熱電 発電装置、特許番号:第6947349号、登録日: 令和3年9月21日、出願番号:特願 2016-170003、出願日:平成28年8月31日。
- (2) M. Tomita et al., Symp. VLSI Technol. Dig. Tech. Papers p. 93, (2018).
- (3) K. Katayama et al., Ext. Abstr. IWDTF (2021).
- (4) Md Mehdee Hasan Mahfuz et al, 第69回応 用物理学会春季学術講演会, 2021年3月.
- (5) Y. Peng, M. Kurosawa, et al., Scientific Reports 9, pp. 14342 (2019).



Fig.3 Relation between areal power density and wire length.



分野:環境・エネルギー材料分野

## Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> キャパシタ特性に対する成膜後アニールの効果

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>1</sup> 名古屋大学 未来材料・システム研究所<sup>2</sup> 〇 平岩 篤<sup>1,2</sup> 早稲田大学理工学術院<sup>3</sup> 川原田 洋<sup>1,3</sup>

## Post-deposition annealing effect on Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001) $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> capacitor characteristics by $\bigcirc$ Atsushi HIRAIWA and Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

ワイドバンドギャップ半導体(WBGS)素子においては、Si素子にて実績のある熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 構造を用い ることができず、いかにして高性能・高信頼の表面保護膜・ゲート絶縁膜を形成するかが課題である。これ まで GaN 基板を用い検討してきたが、これより禁制帯幅が大きく量産性に優れた β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も WBGS 素子の基 板として期待を集め盛んに研究されている。そこで、GaN 基板を用いこれまでに得た知見を元に、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上高性能・高信頼ゲート絶縁膜の実現に向け検討を行っている。本研究においては、GaN 基板上にてバ イアス不安定性の改善に大きな効果のあったゲート絶縁膜形成後アニール(PDA)<sup>1</sup>の効果を検討した。

### 2. 研究成果

### 2. 1 実験方法

### (1) 試料作成方法

基板の表面領域は素子に適したドーパント濃度にするのが望ましいので、表面にエピタキシャル膜を成長 させた基板が適している。そこで、本研究においては β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の中で同成長の早い(001)方位基板を用い た。有効電子濃度は 3×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> である。同基板を用い、有機溶媒・ピラニア溶液・希塩酸溶液を順次用いた 洗浄、H<sub>2</sub>O を酸化剤とした 450℃の原子層堆積法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜形成(33nm)、4%H<sub>2</sub>/Ar 雰囲気中における アニール(30min)、メタルマスクを用いた抵抗加熱真空蒸着法による Al 電極形成により金属-絶縁膜-半導体 (MIS) 型キャパシタを完成させた。

### (2) 測定方法

制限視野電子回折(SAED)像および X 線回折(XRD)パターンは、早稲田大学各務記念材料技術研究所 にて日本電子(株)製透過型電子顕微鏡(TEM)JEM-2100F(電界放出型電子銃、加速電圧 200kV)および (株)リガク製 XRD 装置 SmartLab(Cu K<sub>al</sub>線、二結晶 Ge モノクロメーター装備)をそれぞれ用い取得した。

### 2. 2 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> キャパシタの電気伝導特性

GaN 基板上と同様に、PDA 温度とともにゲート電流が急激に減少する(Fig.1)<sup>2</sup>。そのしきい温度は 700℃ であり、GaN 基板の場合<sup>1</sup>より約 100℃ 低い。これらは既報<sup>3</sup>の結果と合致する。本報告者が開発した空間電 荷制限電界放出(SCC-FE)解析<sup>4</sup>によると、上記温度において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面の電子に対するエネ



Fig.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> キャパシタの電 流電圧特性



Fig.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面における電子 エネルギー障壁

ルギー障壁が大きく増加していることが分かる(Fig.2)<sup>2</sup>。

## 2. 3 アニールした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶性

PDA 無の試料を昇温しながら行った XRD 解析 (Fig.3) に よると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は 650°C 以上において結晶化しており、上記ゲ ート電流の急減と符合する<sup>2</sup>。また、同結晶化は TEM 観察に よる既報の結果<sup>3</sup>とも整合する。結晶化した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が γ 相の双 晶から構成されており、その(111)面が β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(101)面と平 行であり、かつ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の**[011]**方向が β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(010]方向と 平行となるようにエピタシャル整合していることを SAED 解 析により明らかにした (Fig.4)<sup>2</sup>。

# 2. 4 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> キャパシタのバイアス不安定

4MV/cm の電圧ストレスによるフラットバンド電圧の変動 量は、PDA 温度がいずれの場合においてもストレス時間とと もに単調に増加する(Fig.5)<sup>2</sup>。PDA を行っていない試料の 変動量は GaN キャパシタの場合とほぼ同等である。しかし、 PDA を行った試料においては変動量が増加しており、変動量 が大きく減少した GaN 試料の結果<sup>1</sup>と対照的である。アニー

ル雰囲気を真空にすることにより変動量を若干低減するこ とができるが、根本的な解決には至らない。このように変 動量が増加する一因として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面において PDA により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間に固溶体反応<sup>5</sup>が生じトラップ の形成されている可能性がある。





Eng. 216, 111040 (2019).



Fig.3 (001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に形成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 昇温 XRD パターン



Fig.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> キャパシタの電圧 ストレスによるフラットバンド電圧変動

### 3. 参考文献

(1) K. Horikawa, S. Okubo, H. Kawarada, and A. Hiraiwa, "Postdeposition annealing effect on the reliability of atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on GaN," J. Vac. Sci. Technol. B **38**, 062207 (2020).

(2) A. Hiraiwa, K. Horikawa, H. Kawarada, M. Kado, and K. Danno, "Postdeposition annealing effect on atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate insulator on (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," J. Vac. Sci. Technol. B **39**, 062205 (2021).

(3) M. Hirose, T. Nabatame, K. Yuge, et al., "Influence of post-deposition annealing on characteristics of  $Pt/Al_2O_3/\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS capacitors," Microelectron.

(4) A. Hiraiwa, K. Horikawa, and H. Kawarada, "Dynamic space-charge-controlled field emission model of current conduction in metal-insulator-semiconductor capacitors," J. Appl. Phys. **127**, 065307 (2020). (5) V. G. Hill, R. Roy, and E. F. Osborn, "The System Alumina-Gallia-Water," J. Am. Ceram. Soc. **35**, 135 (1952).



分野:環境・エネルギー材料分野

## 高周波ダイヤモンド FETs の高耐圧化/耐放射線性の検証

早稲田大学理工学術院<sup>1</sup>、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup> ○鈴木優紀子<sup>1</sup>、荒井雅一<sup>1</sup>、今西祥一朗<sup>1</sup>、久樂顕<sup>1</sup>、平岩篤<sup>2</sup>、川原田洋<sup>1,2</sup> 北海道大学工学部 3 出口祐靖 3、金子純一 3

## Verification of high voltage resistance/radiation hardness of RF boron-doped diamond FETs by OYukiko SUZUKI, Masakazu ARAI, Shoichiro IMANISHI, Ken KUDARA, Atsushi HIRAIWA, Yusei DEGUCHI, Junichi KANEKO and Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

高周波パワー半導体は無線通信技術に必要不可欠なものであり、近年は高速・大容量通信の需要の高まり や自動運転システムなどの高度な無線通信が要求される研究が盛んに行われていることから、より高性能な 高周波増幅器が求められている。高周波増幅器の材料にはバンドギャップが大きく、絶縁破壊電界が高いこ とが求められており、現在では炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)などが用いられている。半導体材料と してのダイヤモンドは SiC や GaN を超える、広いバンドギャップ(5.5 eV)、高い絶縁破壊電界(~10 MV/cm)を 持ち、更に固体物質中最大の熱伝導率(~22 W/cm·K)<sup>1</sup>を持つことから高電圧動作に伴う発熱も低減できる、高 出力・高耐圧の次世代パワー半導体材料として期待が高まっている。

さらに、近年は宇宙環境や原子炉内の廃炉作業など、放射線環境・高温環境で動作するデバイスの需要が 高まっている。特に現在主流の Si 系デバイスは放射線環境における特性の劣化が起こりやすく、p 型半導体 ではその傾向が顕著であると報告されている。<sup>2</sup>Siデバイス中に存在する<sup>30</sup>Siは中性子線の照射を受けると<sup>31</sup>Si が生まれ、β崩壊を起こして安定同位元素<sup>31</sup>Pに変換されることが知られており<sup>2</sup>、放射線・高温環境で動作 する p 型半導体素材として注目されている。しかし現状ではダイヤモンドの耐放射線性の調査は少なく<sup>3</sup>、ま た放射線環境内での発信機・レーダー用デバイスとして高周波デバイスが応用されうることから、実績のあ る構造 <sup>45</sup> で高周波ダイヤモンドデバイスの作製を行い、放射線(X線)を照射し、特性の変化について検証を 行った。

### 2. 研究成果

#### 2.1 ソース・ドレイン電極直下に高濃度ボロンドープ層を導入したダイ ヤモンド MOSFETs の作製

今回ダイヤモンド MOSFETs の耐放射線性を検証するにあたり、ソース・ ドレイン電極直下に高濃度ボロンドープ層を導入した高周波対応型 MOSFETs を面方位(111)ダイヤモンド基板上に作製した。高い耐圧と安定し た動作を目指し、絶縁膜 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚みは 100 nm、ソース・ドレイン間 LsD = 2, 3, 4, 6 µm に設定し、デバイスのサンプル数を多く取れるようゲート 幅 W<sub>G</sub> = 100 μm で統一した。基板は基板 a (L<sub>sD</sub> = 2, 4, 6 μm、Fig.1)、基板 b(LsD = 3, 4, 6 μm)の2種類作製し、LsD以外の条件は同じにし、プロセスを 行った。上面図と断面図を Fig.2 (a)(b)に示す。基板 a について特性測定を行 ったところ、多くのデバイスで IDsmax = 1 A/mm を超える良好な出力電流密度 が得られた。 Fig.1 作製した高周波ボロンドープダイヤ



#### 2.2 電流電圧特性の変化

北海道大学のX線照射機を用い、X線を10kGy, 100 kGy, 1MGy, 3 MGy の4 種類の線量の照射を行い、 電流電圧特性の測定を行い、照射量ごとの変化につ いて検証を行った。Ibs-Vbs 測定は全てのデバイスに ついて V<sub>DS</sub> = 0 ~ -20 V、V<sub>GS</sub> = -40 ~ 32 Vの条件で Fig.3 に測定を行えた全デバイスの照射量ごとの IDSmax の平均値を示す。図のように、照射量を増加 させてゆくごとに、IDSmax は少しずつ減少していく



Fig.2 作製した高周波ボロンドープダイヤモンド

傾向が見られたが、3 MGy 照射後も MOSFET としての動作していることが確認された。また、Ibs-VGs 特性について、VDS=-10Vで固定し1 MGy 照射後と3 MGy 照射後に VGs を高い値までかけ、オフ特性を確認した。基板 a に関してはサブスレッドスイングが減少し、しきい値に関して正と負どちらにシフトしたデバイスもあり、基板 b ではサブスレッショルドスイングが増加し、全体的にしきい値電圧は負にシフトした傾向がみられ、同条件で作製したものの、基板ごとに異なった傾向が見られた。また、3 MGy 照射後の LSD = 4  $\mu$ mのデバイスにて、VDS=-10V、VGS=75V で絶縁破壊がみられた。

### 2.3 経時変化

同一デバイスにて、時間経過による特性の変化に ついて測定を行った。測定の都合上、1 MGy 照射直 後・照射約8日後の比較、3 MGy 照射8日後・照射 30日後で比較を行った。3 MGy 照射後の結果の比較 を Fig.4に示す。図のように、時間経過に伴い Iosmax の変化は少ないものの、gm やオフ特性が明らかに変 化している傾向がみられた。この傾向が起きている 理由として、放射線照射後に時間経過に伴って界面 トラップが数日のオーダーで誘起している可能性 が考えられる。同様の現象は Si にて報告されてい る<sup>6</sup>。



-: 基板a

: 基板b

の割合(%)

憲送(

30日後

100

80

60

40

### 2. 4 小信号特性

Fig.に基板 a、L<sub>SD</sub> = 2  $\mu$ m、3 MGy 照射後のデバイスから得られた小信号特性を示す。V<sub>DS</sub> = -40 V, V<sub>G</sub> = 24V にて遮断周波数  $f_T$  = 10.6 GHz,  $f_{max}$  = 12.9 GHz が得られ、3 MGy 照射後も高周波動作をすることが確認された。



- Umezawa, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices. Materials Science in Semiconductor Processing, 78, 147-156(2018).
- (2) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 ATOMICA 「中性子照射によるシリコン半導体製造の原理」 2008年11月.
- (3) Yamaguchi, T., Umezawa, H., Kaneko, J.et al., Radiation hardened H-diamond MOSFET (RADDFET) operating after 1 MGy irradiation. Applied Physics Letters, 118(16), 162105(2021).
- (4) Imanishi, S., Kawarada, H. et al., Drain Current Density Over 1.1 A/mm in 2D Hole Gas Diamond MOSFETs With Regrown p++-Diamond Ohmic Contacts. IEEE Electron Device Letters, 42(2), 204-207(2020).
- (5) Kudara, K., Kawarada, H. et al., Over 1 A/mm drain current density and 3.6 W/mm output power density in 2DHG diamond MOSFETs with highly doped regrown source/drain. Carbon, 188, 220-228 (2022).
- (6) Schwank, J. R., Ferlet-Cavrois, V. et al., Radiation effects in MOS oxides. IEEE Transactions on Nuclear Science, 55(4), 1833-1853 (2008).



分野:バイオ・医療機器材料分野

## 抗菌・ウイルス不活可作用を有する銅のコーティングと表面構造制御

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 東京工業大学

○佐藤 雄二、塚本 雅裕 塙 隆夫、陳 鵬 松下 伸広

Laser coating of copper with virus inactivation properties for creation of a new functional surface by oYuji SATO, Masahiro TSUKAMOTO, Takao HANAWA, Peng CHEN and Nobuhiro MATSUSHITA

### 1. 研究目的

銅は、電気伝導性、熱伝導性に優れた材料で各種産業用部品に広く応用されている。特に、近年、注目され ている特性が、抗菌・ウイルス不活化作用である。各種金属材料表面での COVID-19 の生存時間を調査した 報告では、生存期間が 4 日間であったステンレス鋼に対して、銅はわずか 4 時間でウイルスが不活化すると 報告されている。つまり銅は COVID-19 に対してウイルス不活化性能があることがわかる(2)。従って、銅を 不特定多数の人が触れる箇所、例えばドアノブなどに用いれば、公衆衛生環境が向上するだけでなく、ウイル ス感染予防壁となり得る。しかし、銅はステンレス鋼やアルミニウム合金に比べて強度が低いので、銅で作製 すると他の材料に比べ部材が必要となり、材料コストが嵩み、経済的ではない。抗菌・ウイルス不活化作用は 材料表面での特性に依存するので銅を各種材料表面にコーティング出来ればよい。一般に銅をコーティング する手法としては、めっき法や溶射法などの手法が挙げられる。めっき法は部材表面に薄膜を形成出来、溶射 法は厚膜を形成することが出来る。しかし、いずれのコーティング手法においても部材表面と皮膜材料との 接合強度が低いことが課題であった。そこで本研究では、青色半導体レーザを搭載したマルチビーム式 LMD 加工ヘッドを開発し、純銅のコーティング皮膜の形成を試みた。その結果、純銅の皮膜形成効率はレーザパワ ー密度に依存して大きくなることを明らかにした。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 マルチビーム式レーザコーティング法の開発

Fig. 1 (a)に純銅皮膜形成実験の模式図を示し, (b)に実験で使 用する粉末の粒度分布を示す。波長 450 nm の青色半導体レー ザ2台から出射した光を光ファイバーにより加工ヘッドに導光 し,加工ヘッド内のコリメートレンズと集光レンズを用いて一 点に重ね合わせる。同時に,加工ヘッド中央のノズルを介して 粉末を供給することで基板上に粉末を供給する。このときの集 光径は,半値全幅で φ0.5 mm である。レーザ照射と粉末供給を 同時に行うことによって粉末と基板が溶融し,皮膜と基板が溶 融接合されて皮膜が形成される。この加工ヘッドと5軸ステー ジを搭載したマルチビーム式レーザコーティング装置を開発 した。

### 2.2 マルチビーム式レーザコーティング法による純銅皮膜 形成方法

実験で使用する粉末は真球度の高いガスアトマイズ粉を用 い、その平均粒子径は21µmであった。また、基板には純銅基 板を用いた. xyz ステージ上に基板を静置し、シングルトラック の純銅皮膜を形成した。粉末供給量は15 mg/s で一定とし、パ ワー密度を変化させてレーザを照射した。レーザを照射後のサ ンプルは、切断、樹脂埋め・研磨の後にデジタルマイクロスコー プを用いて表面および断面を観察し、皮膜断面積 S を測定し



Fig.1 Schematic diagram of (a) experimental setup and (b) Powder distribution

た。ここで、掃引速度 $v_L$ および密度 $\rho$ から単位時間あたりの皮膜形成量 $m_{dep}$ を求め、粉末の供給量 $m_{feed}$ で除することで式1に示す収率 $e_{exp}$ を求めた。

$$e_{exp} = \frac{m_{dep}}{m_{feed}} = \frac{\rho S v_L}{m_{feed}} \quad (\not \eqsim 1)$$

### 3. 実験結果

Fig. 2 にレーザ照射後の試験片断面の観察像を示す。 (a)はレーザパワー密度 4.2×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup> の条件において 粉末を供給せずにレーザを照射した断面であり, (a')は 粉末を供給しながらレーザを照射した断面である。(b) は 6.5×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup>の条件において粉末を供給せずにレー ザを照射した断面であり, (b')は粉末を供給しながらレ ーザを照射した断面である。レーザパワー密度 4.2×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup> の条件においては, (a)のようにレーザ照射によ り基板が溶融することはなかった。(a')粉末供給をし た場合については, 試験片表面に粉末の堆積は確認で きるが,切断時に基板から剥離した。5.1×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup>の条 件においては, (b)に示すようにレーザ照射により基板



Fig. 2 Cross-sectional image of laser irradiated sample at the laser intensity of  $4.2 \times 10^4$  W/cm<sup>2</sup> (a) without powder feed, (a') with powder and at the laser intensity of  $6.5 \times 10^4$  W/cm<sup>2</sup> (b) without powder feed, (b') with powder.

表層が溶融し,結晶粒系が変化する領域が存在した。また,(b')粉末を供給した場合については基板表面に粉 末が堆積するとともに一部の領域で皮膜-基板間が接合された。 さらに,皮膜形成効率 *eep* はレーザパワー密 度に比例して上昇し,6.5×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup> において *eep* = 65 %と最大となった。

### 4. 考察

基板到達時に溶融する粉末の割合から *ecalc*.算出し,実験的に算出した収率 *ecxp*.と比較することで皮膜形成のメカニズムを考察する。皮膜形成において基板到達時の粉末の温度 T は以下の式 2 で与えられる。

$$T = \left(\frac{3A}{2\rho_p c_p}\right) \left(\frac{d_L I}{v_p d_p tan\theta}\right) + T_{room} \quad (2)$$

ここで, A: 光吸収率,  $\rho_p$ : 密度,  $c_p$ : 比熱,  $d_L$ : レーザスポット 径, I: レーザパワー密度, v<sub>p</sub>: 粉末速度, d<sub>p</sub>: 粉末の直径, θ: レ ーザの入射角度, Troom: 室温である。 式 2 から, 各レーザパ ワー密度において室温 Troom=21 ℃から銅の融点 T=1085 ℃に 到達する粉末の粒子径を算出し、Fig. 1 (b)に示す粒度分布と 比較することで基板到達までに融点に達する粉末の割合と して粉末溶融収率 ecale を算出した。計算条件を以下の Table. 1に示す。実験的に算出した収率 exp と理論的に導出した収 率 ecalc のレーザパワー密度依存性を Fig. 3 に示す。レーザ パワー密度3.3×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup>において、融点に達する粉末は式 2より直径 10μm となり、これは粉末溶融収率 ecalc.=1%以下 である。 レーザパワー密度を高くした 4.2×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup> にお いては ecalc.=10%と増加したが、Fig.2 (a')に示すように基板 から剥離してしまった。また、4.2×104 W/cm<sup>2</sup>以上の条件で は ecalc.はレーザパワー密度に比例して上昇し, 6.5×104 W/cm<sup>2</sup> において ecalc = 35%と最大となった。さらに,実験的 に算出した収率と理論的に算出した収率を比較すると, 6.5×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup> の条件において約 30 %の粉末は未溶融の状 態で基板に到達し、その後に溶融・堆積することが明らか となった。従って,未溶融の粉末は基板表層の溶融領域に一 度補足され,レーザ照射および基板からの熱伝導により溶 融した。

以上の結果、マルチビーム式レーザコーティングによる 純銅の皮膜形成において、レーザパワー密度が高くなるに したがって皮膜形成効率が高くなることを明らかにした。 Table 1 Calculation conditions

Absorptivity	0.64
Density	8.94 g/cm <sup>3</sup>
Specific heat	0.379 J/g·K
Laser spot diameter	0.052 μm
Powder speed	4.62 m/s
Powder diameter	462 cm/s
Laser incident angle	24 °



Fig. 3 Dependence of layer formation efficiency on laser intensity



分野:バイオ・医療機器材料分野

## 高機能性セラミック人工歯材の光造形アディティブ・マニュファクチャリング

大阪大学接合科学研究所	○桐原聡秀
東北大学大学院歯学研究科	金髙弘恭
東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	塙隆夫
名古屋大学未来材料・システム研究所	興戸正純
大阪大学大学院工学研究科	中野貴由

## Additive Manufacturing of Ceramic Dental Implants with Natural Translucency by OSoshu KIRIHARA, Hiroyasu KANETAKA, Takao HANAWA, Masazumi OKIDO and Takayoshi NAKANO

### 1. 研究目的

医療工学の発展とともに、生体インプラントの適用範囲が広まり、素材選択と加工法の高度化が国内外で 積極的に進められてきた。国連サミットで採択された、持続可能な開発目標 (SDGs: Sustainable Development Goals) においても、全ての人々に対する健康と福祉の提供が掲げられており、積極的に寄与する意味からも 重要性を増している。光造形アディティブ・マニュファクチャリング (AM: Additive Manufacturing) は、3次 元プリンタ技術と同種の技術群に属し、複雑形状のセラミック部材を高速成型できることから、個々の体内 環境における親和性に配慮した、次世代のインプラント成形に応用できると考えた。本研究では、生活の質 を向上させる歯科用インプラントの形状考察を行い、造形プロセス条件の最適化について検討した。



Fig.1 セラミック製人工歯冠の積層造形プロセス

### 2. 研究成果

光造形プロセスで用いる原材料は、金属やセラミック粉末材料を光造形樹脂と混合したペースト素材とした。積層造形プロセスの概要について Fig. 1 に示す。コンピュータグラフィック技術により立体モデルを設計し、断面パターンの集合へとスライス変換するのがデータ処理である。ペースト素材へ紫外線レーザを走査し、細線を形成しつつ隣り合わせに接合し、任意形状の断面を描画する。ペースト素材を積層しつつ層間接合を繰り返せば、複雑形状の構造体を成形できる。得られた複合材料の前駆体を大気中で脱脂ならびに焼結すれば、フルセラミック部材へと容易に転換できる。光造形プロセスは、歯科修復物の製造法として最適化が進められており、計算機支援の設計・製造・評価プロセス (CAD/CAM/CAE: Computer Aided Design, Manufacture and Evaluation)の積極的な活用から、SDGs で掲げる健康と福祉の充実へ効果的な貢献が成せるだけでなく、当該技術分野における作業者の労働環境を改善し、働きやすい社会の実現への具体的な方策としても期待が持たれている。



Fig.2 人工歯冠のグラフィックモデルと補強用ブロックへの埋入デジタル処理

歯科用インプラントとしてジルコニアクラウンの造形を実施した。酸化イットリウムを 5.6 mol% 添加す ることで、結晶構造を安定化させることで、高強度化と光透過性を両立させた。平均粒径 500 nm の微粒子を アクリル系の光硬化性樹脂へ分散量 43 vol.% で混合し、チクソトロピーを示すペースト素材を調合した。波 長 355 nm の紫外線レーザを焦点径 50 µm に絞り、光強度 100 mW で速度 2000 mm/s の描画処理を施した。 走査幅 25 µm で積層厚 50 µm の積層造形を実施し構造体を得た。実際の造形においては、自由曲面を有する 歯冠部材を補強するために、Fig. 2 に示すブロック埋入モデルを用いた。Fig. 3 に光造形された直後の歯冠構 造を示す。3D スキャナーで取得した立体データに沿い、精密にインプラント成形が達成されていることが分 かる。脱脂ならびに焼成における、セラミック組織の顕微鏡写真を Fig. 4 に示す。樹脂母相中に微粒子が分 散した状態から、熱処理を経て緻密な組織へと転換されている。サブミクロン寸法の気孔が幾つか見られる が、液体樹脂へ固体微粒子を分散する際、混合方法などを最適化することで、減少傾向に移ることが分かっ ている。フルセラミック構造へ転換された、ジルコニアクラウンを Fig. 5 に示す。インプラント表面が透光 性を示すことで、自然歯により近い質感が得られている。



### Fig. 3 光造形構造体

Fig.4 熱処理前後の組織変化

Fig. 5 脱脂焼成構造体

近年の歯科医療において、セラミックス製人工歯冠が急速に普及し、天然歯の色調が再現可能になるとと もに、金属アレルギー等の歯周組織への悪影響を抑え、生体親和性が格段に向上している。セラミック歯冠 表面にはガラスコーティングが施され、強度と審美性が両立されているものの、耐摩耗性には改善の余地が あり、インプラントとしての長寿命化が課題である。これらに対応できるバイオセラミック素材として、ジ ルコニアは有力な候補である。以上のように、光造形プロセスを用いて、自然歯に近い透明感を有するジル コニアクラウンの作製に成功し、歯科用インプラントの作製法としての有効性が確認できた。造形物に脱脂 ならびに焼成処理を施すことで、緻密なセラミック組織を得ることにも成功した。SDGs で掲げる項目の「全 ての人々に対する健康と福祉の提供」について、効果的に寄与できる結果が得られたと考えられる。

- Soshu Kirihara, Systematic Compounding of Ceramic Pastes in Stereolithographic Additive Manufacturing, Materials,14 [22] (2021) 1895611-1895945.
- (2) Soshu Kirihara, Stereolithographic Additive Manufacturing of Acoustic Devices with Spatially Modulated Cavities, International Journal of Applied Ceramic Technology, SI (2021) 13925-1-13925-8.
- (3) Masaya Takahash, Soshu Kirihara, Stereolithographic Additive Manufacturing of Zirconia Electrodes with Dendritic Patterns for Aluminum Smelting, Applied Sciences, 11 [17] (2021) 8168.
- (4) Soshu Kirihara, Stereolithographic Additive Manufacturing of Ceramic Components with Functionally Modulated Structures, Open Ceramics, 5 (2021) 100068-1-8.
- (5) 王星月,清水那弥,吉原久美子,桐原聡秀,イットリア安定化ジルコニア製人工歯冠の 光造形アディティブ・マニュファクチャリング,スマートプロセス学会誌,10[4] (2021) 270-273.
- (6) 高橋昌也,桐原聡秀,デンドライト格子構造を有する固体電解質の光造形と アルミニウム製錬への応用 検討,スマートプロセス学会誌,10[4](2021)274-278.
- (7) 清水那弥,桐原聡秀,固体電解質エンボスシートの光造形と加圧および加熱処理による組織の緻密化, スマートプロセス学会誌,10[4](2021)279-283.
- (8) 清水那弥, 桐原聡秀, アディティブ・マニュファクチュアリングの持続可能な開発目標への貢献, スマートプロセ ス学会誌, 10 [4] (2021) 152-158.

分野:バイオ・医療機器材料分野

## 大気圧低温プラズマ生成制御と環境触媒技術の融合による 大気中ウイルス不活化技術の創成

大阪大学接合科学研究所 〇節原 裕一、竹中 弘祐、都甲 将 名古屋大学未来材料・システム研究所 小澤 正邦、服部 将朋

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

# by OYuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO, Masakuni OZAWA and Masatomo HATTORI

### 1. 研究目的

2019 年 12 月に端を発した新型コロナウイルス感染症(COVID-19)は歴史上稀に見る深刻なパンデミック を引き起こした。このコロナ禍における新型コロナウイルス感染の最大の感染経路は飛沫感染と空気感染であ る。新型コロナウイルス感染症の感染防止対策として、大気中に排出されるウイルスを効率的に不活化する方 法が喫緊の課題である。これらの課題を解決するために、当研究室で開発している大気圧非平衡プラズマによ る高密度の活性酸素種形成と環境触媒による浄化技術を合わせた大気中のウイルス不活化プラズマ空気清浄技 術を開発することを着想した。具体的な課題としてはウイルス不活化を目指したプラズマ制御技術の開発と、 不活化に効果的な環境触媒の選定とその開発である。

本研究では大気圧非平衡プラズマによる高密度の活性酸素種形成と環境触媒による浄化技術の相乗効果を利 用した、ウイルス不活化空気清浄機の創出により、安全安心な社会生活を構築することを目標に、本技術の基 盤となる大気圧非平衡プラズマによる高密度活性酸素種形成について研究を行った。

### 2. 研究成果

本研究では、誘電体バリア放電(DBD)を用いて大気圧非平衡プラズマジェットを生成した。2つの電極を石 英管の周囲に設置し、高電圧パルス電圧また高周波電力を印可して大気圧非平衡プラズマジェットを生成し た。一例として高周波で生成したプラズマジェットその装置の概略を Fig. 1 に示す。石英管の周囲に電極を 設置し、高周波電圧を印加することにより管内でまたはアルゴンプラズマを生成した。そのプラズマは、ガ ス流路に沿って管外へジェット状に噴射可能である、大気圧アルゴン DBD プラズマジェットの周波数依存性 を解析した。具体的には周波数 5 kHz から 50 kHz までの直流パルス電圧印加により生成したアルゴンプラズ マジェットと、周波数 6 MHz から 60 MHz までの高周波電圧印加により生成したアルゴンプラズマジェット の発光分光計測を詳細に行い、プラズマ基礎的特性の変化について詳細に解析を行った。バンドパスフィル



Fig.1 大気圧非平衡高周波プラズマジェット装置の概略図



Fig. 2 プラズマジェットの Ar の発光の放電周波数 依存性.

図中の数値は放電電圧を示している.

タを通してヘリウムおよび原子状酸素からの発光を 高速度カメラにより撮影した、導体基板および誘電 体基板前面におけるプラズマ発光の時間変化の様子 を Fig. 2 に示す。導体基板前面において、弾丸状の ヘリウムの発光が基板に到達した後、酸素原子の発



Fig. 3 (a)高周波および低周波で生成したプラズマ ジェットの写真, (b)酸素の発光強度の放電周波数 依存性.

光がヘリウムの流路に沿って発光し続けた。この結果は、誘電体基板への照射時とは異なり、弾丸状のプラ ズマの伝播後も、活性酸素種が基板前面で長時間生成され続けていることを示しており、照射対象の電気的 な状態の差異がラジカル生成に影響を及ぼすことを示唆している。

Fig. 2 に大気圧アルゴン DBD プラズマジェットのアルゴン、酸素原子、OH ラジカルからの発光の周波数 依存性を示す。(各周波数における単位時間当たりの発光強度を示している。)図中に示すように kHz オーダ ーでの放電電圧 6.5 kV に比べ、MHz オーダーでは、より低い電圧(0.8–2.5kV)で駆動できることが明らか になった。さらに MHz オーダーのプラズマジェットにおいては、低電圧にもかかわらず非常に高い O,、OH の発光強度が観測された。この結果は、現在広く用いられている kHz オーダーのプラズマジェットに比べ、 高周波プラズマジェットは、低電圧でより高密度の活性酸素種を生成可能であることを示唆している。

Fig. 3に酸素の発光強度(波長777nmのO原子からの発光強度)の放電周波数依存性の結果を示す。ここでは、石英管の先頭から5mm離れた位置で発光強度を測定した。Fig. 3に示すように、放電周波数が高くなるとOの発光強度が大きくなった。この結果から大気圧プラズマジェットの高周波動作は大量の活性酸素の生成に有利であることがわかった。

一方で、大気圧プラズマジェットは、放電ガスやプラズマジェットと空気との巻き込みに起因して生成されるオゾン(O<sub>3</sub>)やNO<sub>x</sub>などの有害なガス生成が懸念されている。今後は、空気清浄機などへの応用へ向けて、これらの有害な生成ガスを触媒技術との融合で低減することを目的に研究を推進する。

分野:バイオ・医療機器材料分野

## Pd 系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

大阪大学接合科学研究所 〇麻 寧緒、楢崎 邦男、田井 友里恵 東北大学金属材料研究所 加藤 秀実、達久 将成

Numerical analysis and experimental validation of warm imprint forming of metallic glass by ONinshu Ma, Kunio NARASAKI, Yurie TAI, Hidemi KATO, Masanari DATEKYU

### 1. 研究目的

医療産業分野に画像診断が日常的に利用されている。画像鮮明化や低コスト化が強く求められている。金属ガラスの過冷却液体状態におけるインプリント加工を利用して、大面積および高アスペクト比のX線イメ ージング用回折格子を短時間で精密に作製する技術は、医療分野における画像診断精度の向上に貢献する技術の一つとして期待されている。

Fig.1 には、Pd 系金属ガラスのインプリント加工技術の概念を示す。本インプリント加工条件を適正化する ために、実験だけではなく数値解析技術を用いて、①金属ガラスの温度上昇速度、温度分布、②金型の形状 寸法、③過渡変形、④金型の座屈強度を評価する必要がある。

本研究では、有限要素法ソフトウェア JWRIAN を用いてレーザー加熱における金属ガラスの温度履歴を明 らかにする。さらに、昇温温度を含む温度履歴はレーザーの照射強度・保持温度・照射時間という加熱条件 に決められるため、数値シミュレーションにより最も長く過冷却液体状態を保持できる最適な加熱条件の検 討を行う。



Fig.1 インプリント加工の概要図

### 2. 研究手法

本研究では、Fig.2 と Fig.3 に示す二種類の試験 A と B に対して、それぞれ数値モデル A と B を開発し熱 伝導解析を行った。モデル A は、レーザー熱源や熱伝導解析に必要な熱接触特性を求めるための解析モデル である。モデル B は、MEMS 加工前に、金属ガラスのレーザー加熱による温度履歴とその最適加熱条件を計 算するための解析モデルである。空隙層の熱伝達を模擬するため、熱接触伝達係数を接触要素の熱伝導率 λ と等価的に表した。モデル A では接触要素の熱伝導率と圧力の関係を求める際には、金属ガラスを配置せず シリコン基盤へのレーザー照射のみをモデル化したシミュレーションを行った。モデル B では金属ガラスを 配置し、モデル A の解析から得られた接触熱伝達率を考慮し、予熱温度の再現および最適な加熱条件の検討 を行った。



P-73

### 3. 解析結果及び考察

モデルAのスペーサー裏面における温度履歴の測定結果と解析結果をそれぞれFig.4とFig.5に示す。モデルAの試験条件として、諸熱接触界面の圧力を0.25MPa~5.0MPaの範囲で7水準と設定した。熱伝導解析時には、レーザービームの入熱効率を4.4%と決定した。実験結果と解析結果の照合により圧力に依存する熱接触伝達係数を同定した。

圧力依存の接触熱伝達係数を用いて、まず解析モデル B の予熱温度履歴を再現計算し、Pd 系金属ガラスの TTT 線図と比較して、加工の温度範囲を評価した。結果は Fig.6 の通りであり、過冷却液体状態の時間はほと んどないことが分かった。

次に最適な加熱条件の検討を行った。本研究では、第1ステップとしてレーザーの照射条件ではなく Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ステージへの入熱量を調整することにより最適な加熱条件を求めた。その1例として、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ステージにより 入熱すると想定し、0~80秒で 500W、その後 125W を入熱し続けば、Fig.7 に示す結果となる。さらに、レ ーザー加熱条件の最適化解析については研究を継続している。

130

120



Fig. 4 Measured thermal cycles of model-A



Fig.6 TTT diagram of Pd metallic glass and computed thermal cycle in model-B using initially designed heating condition

#### 0.25MPa 110 0.75MPa 100 .25MPa 90 Temperature(°C) 75MPa 80 70 60 50 40 30 20 10 0 50 100 Time(s) 200 Fig. 5 Computed thermal cycles of model-A



Fig.7 TTT diagram of Pd metallic glass and computed thermal cycle in model-B using a proposed heating condition

### 4. まとめ

本研究のシミュレーションにより、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ステージへの入熱量を 500W に設定し、80 秒経過時点で 125W に 減少させることにより、金属ガラスが最も加工性の優れている 330℃~350℃程度に維持できることが分かっ た。

今後の展望として、レーザー照射による高速加熱を活用して、レーザー照射の最適加熱条件を導く。



分野:バイオ・医療機器材料分野

## ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御

大阪大学接合科学研究所	〇大原	智	
東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科	野崎	浩佑、若林	則幸
東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	位高	啓史	
東北大学金属材料研究所	目代	貴之	

## Tailor-made synthesis and integration of titanium oxide nanocrystals by OSatoshi OHARA, Kosuke NOZAKI, Noriyuki WAKABAYAHI, Keiji ITAKA and Takayuki MOKUDAI

### 1. 研究目的

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

### 2. 研究成果

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

チタニア(TiO<sub>2</sub>)は光触媒をはじめ種々の機能を有する機能性セラミックスの代表である。またTiO<sub>2</sub>は紫 外線や超音波等を照射することによりラジカルを発生するため、そのナノ粒子はドラッグデリバリーシステ ム(DDS)等の医療用材料としても注目を集めている。我々はTiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの高機能化を目指し、水 熱合成法をベースにナノクリスタルのサイズ・形状(結晶面)等の高次制御技術の確立を試みている。これ までに水熱合成反応場にフッ素を含む有機分子を共存させることにより、TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの結晶面制御

(Fig.1)が可能であることを見出している。更にチタニア原料と有機分子の比率を最適化することで、20nm サイズの高活性(001)面を有するアナターゼ型 TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの合成に成功し、世界トップレベルの 光触媒性能を達成している<sup>5</sup>。また虫歯菌に対する抗菌性の評価を検討した結果、本ナノクリスタルは MT8148 に対しても高い殺菌性能を有し、さらにこの抗菌活性は紫外線未照射下でも発現することを見出している<sup>6</sup>。



Fig.1 アナターゼ型 TiO2 ナノクリスタルのサイズ・形状(結晶面)制御

本年度は主に上記 TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルを、抗菌性を必要とする医療材料へ応用展開するため、各種基板上 へのコーティングを検討した。具体的には、高分子電解質を活用することにより、常温・常圧のようなマイ ルドな環境下での精密コーティングを実施した。その結果、緻密ガラス基板上への TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの単 層(モノレイヤー)成膜を達成した。今後は TiO<sub>2</sub>ナノクリスタルの水中における静電相互作用のより精密な 制御条件を絞り込み、種々な材質・形状基板上への単層コーティング手法の確立を目指す。本研究により歯 科医療応用(歯科インプラント、矯正用スクリュータイプインプラントアンカー、創外固定具、心臓ペース メーカーハウジング等)で必要とされる革新的抗菌技術の実現が期待できる。また、無機ナノ粒子を活用し た抗ウイルス技術の基礎研究を加速させることができる。

また我々は過酸化チタン(TiOx)に放射線(X線)を照射すると活性酸素種(ROS)が発生することを初めて見出している<sup>7</sup>。本研究では今後、TiOxハイブリッドナノ粒子を用いたがん治療(Fig.2)やドラッグデリバリーシステム(DDS)への展開を加速させる計画である。更にTiOxからのROSの発生メカニズムを各種分光法を駆使して解明し、ナノTiOxを活用した抗ウイルス技術の基礎研究を実施する。



Fig.2 TiOxを含有するハイブリッドナノ粒子の放射線治療増感によるがんの新規治療法

- (1) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatekeyama and T. Adschiri, Novel approach to colloidal ceria nanocrystals: Tailor-made crystal shape in supercritical water, Adv. Mater., **19**, 203 (2007).
- (2) K. Sato, H. Abe and S. Ohara, Selective growth of monoclinic and tetragonal zirconia nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 132, 2538 (2010).
- (3) J. Zhang, H. Kumagai, K. Yamamura, S. Ohara, S. Takami, A. Morikawa, H. Shinjoh, K. Kaneko, T. Adschiri and A. Suda, Extra-low temperature oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with cubic facets, Nano Lett., **11**, 361 (2011).
- (4) J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger and T. Adschiri, Surface ligand-assisted valence change in ceria nanocrystals, Phys. Rev. B, **84**, 045411 (2011).
- (5) Z. Tan, K. Sato, S. Takami, C. Numako, M. Umetsu, K. Soga, M. Nakayama, R. Sasaki, T. Tanaka, C. Ogino, A. Kondo, K. Yamamoto, T. Hashishin and S. Ohara, Particle Size for Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Highly Exposed {001} Facets, RSC Advances, **3**, 19268 (2013).
- (6) K. Hayashi, K. Nozaki, Z. Tan, K. Fujita, R. Nemoto, K. Yamashita, H. Miura, K. Itaka, and S. Ohara, Enhanced Antibacterial Property of Facet-Engineered TiO<sub>2</sub> Nanosheet in Presence and Absence of Ultraviolet Irradiation, Materials, 13, 78 (2020).
- (7) M. Nakayama, R. Sasaki, C. Ogino, T. Tanaka, K. Morita, M. Umetsu, S. Ohara, Z. Tan, Y. Nishimura, H. Akasaka, K. Sato, C. Numako, S. Takami, and A. Kondo, Titanium Peroxide Nanoparticles Enhanced Cytotoxic Effects of X-ray Irradiation against Pancreatic Cancer Model through Reactive Oxygen Species Generation in Vitro and in Vivo, Radiation Oncology, 11, 91 (2016).



分野:バイオ・医療機器材料分野

## 超急冷バルクアロイングが拓くチタン合金の力学機能化

大阪大学接合科学研究所 〇近藤勝義,梅田純子,設樂一希,Ammarueda ISSARIYAPAT

### Mechanical functionalization of titanium alloys by rapid solidification and bulk alloying OKatsuyoshi KONDOH, Junko UMEDA, Kazuki SHITARA and Ammarueda ISSARIYAPAT

### 1. 研究目的

生体親和性・適合性ならびに耐腐食性に優れるチタン合金は、医療デバイス、特に埋込み型インプラントへの実用化が進む中、更なる低侵襲医療の実現による患者や介護者の QOL 向上が求められている.例えば、歯科用インプラントにおいて、チタン(Ti)と同等以上の生体親和性を有するジルコニウム(Zr)を合金元素として Ti-Zr 合金に関する多くの研究成果が報告されている<sup>1)</sup>.特に、全率固溶型元素である Zr の添加により α-Ti 結晶粒の微細化による高強度化が有効とされているが<sup>2)</sup>、その強度レベルはバナジウムを含む Ti-6Al-4V 汎用チタン合金よりも低いため、実用化に至っていない.ゆえに現状では、人体に対して完全に無害な元素のみから構成される高強度かつ高延性のチタン合金が切望されている.本研究グループでは、これまでに10<sup>4</sup>~10<sup>7</sup>℃/sの超急冷凝固現象を伴う金属積層造形(Additive Manufacturing)プロセスをコア技術とした超急冷バルクアロイング(BA)法を開発し、過飽和固溶体の形成や準安定相・ナノ析出相の生成、さらには超微細粒組織形成などによるチタン合金の超高強度化の実現に成功している.また、同プロセスは3次元複雑形状付与が可能であり、特異な変形機構を有する多孔質構造化においてもAM 法の利点が期待できる.

そこで、粉末冶金法を用いて作製した Ti-Zr 系焼結合金の力学特性評価、および AM 法による 3 次元多孔 質構造 Ti-Zr 合金の変形挙動解析を通じて、生体親和性に優れた Ti-Zr 積層造形合金の力学機能化を目指す.

### 2. 研究成果

### 2. 1 Ti-Zr 焼結合金における Zr の均一固溶と力学特性

純 Ti 粉末と水素化ジルコニウム (ZrH<sub>2</sub>) 粉末の混合体 (ZrH<sub>2</sub>; 3, 5, 10 mass%) を出発原料とし, 放電プラ ズマ焼結 (1100°C-7.2 ks, 圧力 P=30MPa) により円柱状ビレットを作製した. 続いて, 真空雰囲気で脱水素 化熱処理(1000°C-10.8 ks→炉冷)と Ar ガス雰囲気での Zr の均質化熱処理(1000°C-3.6 ks→水冷→800°C-3.6 ks) を行った後, 800°Cにて熱間押出加工 (押出比 13.7) を施すことで直径 10mm の緻密な Ti-Zr 焼結合金を作製 した. 均質化熱処理の効果に関して, Ti-10%ZrH<sub>2</sub>焼結体および押出材を対象に SEM-EDS による Zr の分布状 態に関する面分析結果, ならびに EDS 点分析による押出材素地中での局所的な Zr 含有量の解析結果を Fig.1 に, また EBSD 解析による押出材の  $\alpha$ -Ti 結晶粒径変化を Fig.2 に示す.



Fig.1 Ti-10%ZrH₂焼結体および熱間押出材のZr分布状態への 均質化熱処理の影響とZr溶質原子の固溶量解析結果

Fig.2 均質化熱処理 Ti-Zr 焼結押出材の EBSD 解析による α-Ti 結晶粒径変化

β相温度域での脱水素化熱処理により Zr の均一固溶状態が形成されるものの, 炉内冷却過程で $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態 を伴い Zr 成分の粒界偏析現象が生じる (Fig.1(a)). その後の熱間押出加工により Zr 濃化域は解消されず, 押

出方向に延長して分布する.他方,均質化熱処理により焼結体において Zr の均一固溶状態を形成し、これを  $\alpha$ 相温度域で押出加工することで、固溶状態は維持されていることがわかる(Fig.1(b)).両者の違いは、EDS 点分析結果においても確認でき、均質化熱処理による素地中での Zr 固溶量のバラツキは大幅に抑制されてい る.  $\alpha$ -Ti 相の平均結晶粒径の変化に関して、Fig.2 に示すように Zr 含有量に係らず、動的再結晶による等軸 粒が形成される一方、Zr 量の増加に伴って結晶粒の顕著な微細化(15.8  $\mu$ m→2.7  $\mu$ m)が進行しており、既往 研究で報告されている結果<sup>2</sup>と同様に Zr 溶質原子による solute drag 効果が作用したと考えられる.

### 2. 2 Gyroid 構造を有する Ti-Zr 積層造形合金の力学特性

本研究では, 選択的レーザ溶融法(SLM)を用いて3方向に Gyroid 構造(無限に連結した3次元の周期極 小曲面)からなる多孔質構造 Ti-Zr 合金を作製した. 出発原料は球状純 Ti 粉末と ZrH2 粉末(0, 3, 7mass%) の混合体であり, SLM 条件は入熱量 278 J/mm<sup>3</sup>, レーザ出力 140 W, 走査速度 140 mm/s, ハッチ幅 180 µm, 積層厚さ20μmとした.なお,造形チャンバー内の酸素濃度は0.01%以下に管理し,各層で90°ずつ造形方 向を回転するチェスボードパターンにより 15×15×15 mm 形状の Gyroid 構造立方体を作製した.本実験で作 製した多孔質構造体の外観写真を Fig.3 に示す.ここでは,空間を形成するセルサイズと Lattice (Strut)の厚み を形状因子とし,両者を変えることで相対密度(平均空孔率)を任意に設定した.なお,Lattice 厚みが減少 するに連れて原料粉末の未完全溶融部(内部欠陥)の存在率が増大した. 同様に、ZrH2粉末の含有量が増加 すると、溶融過程で発生する水素ガス量も増大するため、Strut の不連続部が増えることを確認した.なお、 これらの詳細は参考文献(3)に記載する. 各試料の変形挙動を解析すべく,変位量0.5 mm/minのもとで圧縮 試験を実施した. その結果を Fig.4 に示す. 一般の多孔質構造体では, 変位量の増加に伴って初期の応 力は増大するが、その後は Strut の変形と空孔の閉鎖に伴い、変位量変化に対して応力が一定値となる プラトー領域を形成する.Gyroid 構造体においても同様にプラトー領域が確認され,空孔量の減少に伴 いその応力は増大し,同時に圧縮試験の初期段階での見掛けの剛性も増加した.また,応力-歪み線図か ら算出したエネルギー吸収量を組成別に比較した結果, 3% ZrH2添加材が多くの構造において最大値を示 した. これは 2.1 で述べたように Zr の添加による α-Ti 結晶粒の微細化と固溶強化が作用して Strut の強度が 増大するが、ZrH2を7%添加した場合はStrutの内部欠陥の増加により強度低下を招いたものと考えられる.



Fig.3 異なる Gyroid 構造および相対密度 を有する Ti-3%ZrH2多孔質造形体の外観



Fig.4 圧縮試験における応力-歪み線図と各試料のエネルギー 吸収能の比較および圧縮方向から観察した G6 多孔質構造材 における ZrH2 添加量 3%と 7%の違いによる Lattice 変形状態

- (1) H. M. Grandin, S. Berner and M. Dard, A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants, Materials, **5**, 1348 (2012).
- (2) T. Homma, Y. Matayoshi and R. Voskoboinikov, Application of the Bons-Azuma method and determination of grain growth mechanism in rolled Ti-Zr alloys, Phil. Mag. Lett. **95**, 56 (2015).
- (3) A. Issariyapat, S. Kariya, J. Umeda and K. Kondoh, Additive Manufacturing and Characterization of High Strength Ti-Zr Gyroid Scaffolds Using Pre-Mixed Ti-ZrH<sub>2</sub> Powders, JOM 73, 4166 (2021).



分野:バイオ・医療機器材料分野

## 窒素ドープ酸化チタンの機能性評価

東北大学金属材料研究所 東北大学歯学研究科 東北大学工学研究科 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所

○目代貴之 常理、金髙弘恭、佐々木啓一 上田恭介、成島尚之 川下将一

## Functional evaluation of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light irradiation by OTakayuki MOKUDAI, Chang LI, Kyosuke UEDA, Takayuki NARUSHIMA, Hiroyasu KANETAKA, Keiichi SASAKI and Masakazu KAWASHITA

### 1. 研究目的

チタンは、優れた耐食性や生体適合性から、生体材料としても広く応用利用されている」。さらに化学活性 が高く、表面に二酸化チタンが形成されることにより生体親和性に関与する。さらに、良好なオッセオイン テグレーションを示すとされている。また、二酸化チタンは紫外線照射によって高い光触媒活性を発揮し、 酸素や水と反応することで活性酸素種を生成させる<sup>2</sup>。二酸化チタンには、結晶構造の違いにより、正方晶系 に属するアナターゼ型、正方晶系に属するルチル型、斜方晶系に属するブルッカイト型の3種類あるが、ア ナターゼ型二酸化チタンは、ルチル型に比べて高い光触媒活性を示すことが知られている。その理由として は、エネルギー構造の違いにある。電子に満たされたエネルギーバンド(価電子帯)と電子が少ないエネル ギーバンド(伝導体)との間に存在するバンドギャップである、アナターゼ型のバンドギャップは 3.2 eV、 ルチル型は 3.0 eV であり、バンド構造から考えて、波長が 400 nm 以下の紫外線に限られている。従って、通 常の二酸化チタンは紫外光照射下でしか機能を発揮することはない。しかしながら、生体応用を考えた場合、 紫外光を利用する光触媒反応は細胞毒性を引き起こすことが懸念される。

一方、二酸化チタンの構造を変化させることより、バンドギャップが小さくなることで、可視光 ( $\lambda \ge 400$  nm) 照射下において光触媒活性が得られる報告がある<sup>3,4</sup>。そのため、我々は可視光照射で光触媒活性を得る 方法として、二酸化チタンに窒素ドープを行う研究に着目した。

我々はこれまで可視光で応答する窒素ドープ酸化チタン(N-doped TiO<sub>2</sub>)を作製し、可視光照射による光触媒 活性により生成される活性酸素種を確認すると共に、活性酸素種の生成にともなう抗菌効果を報告してきた <sup>5</sup>。本研究では、これまでの研究に引き続き、N-doped TiO<sub>2</sub>の作製条件を検討、特に焼成温度を変化させるこ とで、表面状態、活性酸素種の生成などを確認することを目的とする。

### 2.研究成果

### 2-1 窒素ドープ酸化チタンの作製と表面観察

純チタンを研磨して、水酸化ナトリウム処理後、温水加熱処理を行った。その後、電気環状炉を用いてア ンモニア雰囲気下にて300℃で3時間(300℃-3h)処理を行い、N-doped TiO<sub>2</sub>を作製した。作製した N-doped TiO<sub>2</sub>を用いて表面観察を行い比較した。表面観察は走査電子顕微鏡(SEM)にて観察を行った。その結果、Fig.1 に示すように、作製したサンプルでは多孔質の網目構造が観察された。これは、水酸化ナトリウムと熱処理 によって形成された特有なものであり、他の研究からも同様な報告がある <sup>6</sup>。今回も同様に、Fig1に示すよ うに網目構造はできていた。しかしながら、これまでの研究結果の焼成温度 500℃、600℃処理とは構造が異 なっており、この網目状の構造の緻密さは処理温度の違いにより異なることが示唆された。





Fig.1 SEM で得られた表面画像 (a) 純チタン窒素ドープ未処理 (b) 300℃-3h 窒素ドープ処理

### 2-2 生成する活性酸素種

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

その結果、活性酸素種であるヒドロキシルラジカル(HO・)が確認できた。しかしながら、処理した 300℃-3h サンプルと未処理の純チタンとサンプルにおける生成量はほぼ同等であった。これまで、500℃と 600 で焼成温度の場合では、HO・量に違いがみられたが、本実験での 300℃ではラジカル量に有意な差はみられなかった。



Fig.2 ESR にて得られた HO・の信号図
(a)純チタン窒素ドープ未処理
(b) 300℃-3h 窒素ドープ処理

### 2-3 抗菌試験

抗菌試験は JIS R1752 に基づき、サンプルに可視光を照射し行った。細菌は Escherichia coli (JCM 5491)を用いて前培養を行い懸濁液の濃度が約 10° CFU/mL となるよう菌液を調製した。サンプル上に、調製した菌液を 滴下後、フィルムをかぶせた。可視光である 400 nm 以上の波長域で照射時間 15 分として行った。照射後、回収した菌は寒天培地に播種し 37℃で 24~48 時間培養した。培養後、コロニー数をカウントし、生菌数を求めた 結果を Fig.3 に示した。300℃-3h のサンプルでは、純チタンサンプルと比較して、大腸菌生菌数に大きな差は生じなかった。これは活性酸素生成量と関連する結果となった。



### 3. まとめ

チタンを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、アンモニア雰囲気中にて加熱処理を行った 300℃ で 3 時間処 理での基板表面では、SEM 観察から網目状構造を有していることが示された。この網目状構造の緻密さはこ れまでの研究より焼成温度により異なることがわかった。ESR 測定結果からは HO・が確認できたが、処理し ていない純チタンサンプルと今回処理した 300℃-3h サンプルでは HO・量には差がみられなかった。抗菌試 験の結果に関しても、顕著な差がみられなかったが、活性酸素の生成量と関連する結果となった。以上より、 本条件の焼成温度と時間では、光触媒活性の効果は大きく反映されなかった。現在、より詳細な表面状態の 情報を得るため結晶構造や組成分析を薄膜 X 線回折装置 (TF-XRD) と X 線光電子分光分析装置 (XPS) を 用いて行っており、これまでの異なる条件により作製した得られた N-doped TiO<sub>2</sub>の結果と比較する予定であ る。また、光触媒活性を効率よく得られる条件の確立に関しても引き続き進めていく予定である。

- 1. T Narushima, *et al.*, Titanium and its alloys as biomaterials. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2005. 55(11): p. 561-565.
- 2. A Fujishima, *et al.*, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. **1**(1): p. 1-21.
- 3. S Sato., Photocatalytic activity of NOx-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region. Chemical Physics Letters, 1986. 123(1-2): p. 126-128.
- 4. R Asahi, et al., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001. 293.
- 5. M Iwatsu, *et al.*, Visible Light-Induced Photocatalytic and Antibacterial Activity of N-doped TiO2. Journal of Biomedical Materials Research : Part B Applied Biomaterials, 2019
- M. Uchida, *et al.*, Effect of Water Treatment on the Apatite-Forming Ability of NaOH-Treated Titanium Metal J. Biomed. Mater. Res. 63 (2002) 522.



分野:バイオ・医療機器材料分野

## 液相プロセスにより生体活性化した Ti 基金属ガラス表面に キトサンにより Ag ナノ粒子を修飾した試料の抗菌性評価

東京工業大学物質理工学院材料系 西本淳之介、久保田雄太、生駒俊之・○松下伸広(フロンティア研兼務) 東北大学金属材料研究所 和田 武、加藤秀実 大阪大学接合科学研究所 塚本雅裕 名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 黒田健介 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 塙 隆夫

Antibacterial Property of Solution-processed Bioactive Ti Based BMG Surface with Ag Nanoparticle Decollation using Chitosan.

by Jun-nosuke NISHIMOTO, Yuta KUBOTA, Toshiyuki IKOMA, ONobuhiro MATSUSHITA, Takeshi WADA, Hidemi KATO, Masahiro TSUKAMOTO, Kensuke KURODA, Takao HANAWA

### 1. 研究目的

代表者の松下らは、インプラント用に優れた機械特性を有する Ti 基金属ガラス(Ti40Zr10Cu36Pb14)リ ボン基板を東北大金材研の加藤・和田研究室より得て、これを水熱電気化学法で表面処理することによ り生体活性ナノメッシュ構造のアモルファス酸化物層の形成に成功した<sup>(1)</sup>。Ti 基金属ガラス表面にフェ ムト秒レーザー照射でマイクロ構造を形成した阪大接合研の塚本や、医科歯科大生材研の塙、名大マテ リアルイノベーション研の黒田らと、マイクロ・ナノ構造制御による生体活性表面による議論を通じて、 次世代インプラント材料としての研究開発を進めてきた。

実用化に向けた課題にインプラント表面の抗菌化がある。本研究ではキトサン錯体<sup>(2)</sup>を用いて、これ を足場として固定化した Ag ナノ粒子の構造制御による抗菌特性最適化について研究を行うことにした。 昨年度までに、ナノメッシュ層中 Na とのイオン交換によりナノメッシュ表面に Ag ナノ粒子が形成でき ること、カニ、エビの甲羅や殻の主成分のキチンから抽出されるキトサンのキレート効果を用いること で Ag ナノ粒子の溶出速度が変えられることを確認している。今年度はキトサンにより固定する処理時 間の異なる Ag ナノ粒子による抗菌特性の評価を行った。

### 2. 実験方法と各試料の処理条件

加藤・和田研究室より提供を受けた幅 10 mm、厚さ 0.03 mm のリボン状 Ti 基金属ガラス (Ti<sub>40</sub>Zr<sub>10</sub>Cu<sub>36</sub>Pb<sub>14</sub>)基板を長さ 40 mm に切断し、アセトン、超純水の順でそれぞれ 10 分ずつ超音波洗浄 後、大気雰囲気下 60°C で乾燥させた。Ti 基金属ガラス基板を作用極、白金板を対極とし、クリップで 固定して電極間の距離 4 cm を保ちながら直流電流 5 mA/cm<sup>2</sup>を印加する水熱電気化学処理(HE)を行っ た。ここで電解液に 5 M 水酸化ナトリウム水溶液、反応温度 90°C、反応時間は 1 時間である。

上記のナノメッシュ層を形成した基板をキトサン含有1 %v/v 酢酸水溶液中に浸漬し即引き上げた後 に乾燥炉で 60°C30 分乾燥させた後に、一度5 Mの NaOH 水溶液中に浸漬してから超純水で洗浄し、 さらに再度 60°C の乾燥炉で乾燥させるキトサンディップコート(CD)処理を行った。

HE および CD 処理後の試料を1 cm 角に切断後、PP 管底部に膜面を接地面と平行に静置し、10mM 硝酸銀水溶液 20ml を加え、インキュベーターで 37℃ にて最大 48 時間静置する銀イオン交換(IE)処理 を行った。

各処理後の試料は自然乾燥後に、FE-SEM、XRD による構造の観察・評価に加えて、接触角測定により表面の濡れ性を評価、FT-IR、ラマン分光、XPS による組成や表面の化学結合などの解析を行った。

### 3 実験結果と今後の方針

図1に HE 処理前後の SEM 画像を示す。処理前の金属ガラスは平滑な表面であるが、HE 処理後はナ ノメッシュ構造となった。HE 処理前の金属ガラス試料の水滴接触角は平均で 71.0°と疎水性であるのに 対して、処理後の接触角は平均で 5.8°と親水性になった。XRD 測定では、40°付近を中心とした金属ガ ラスの非晶質ピークが確認されるが、それ以外に結晶性の回折ピークが確認できなかった。このことから形成されたナノメッシュ構造は結晶性の低いアモルファスであると考えられる。ラマン分光スペクトルを得た。HE 処理後のラマンスペクトルにおいて、ナトリウムイオンと酸素イオンの間の伸縮振動に対応する 280 cm<sup>-1</sup>のピークと、Ti-O-Ti の伸縮振動に帰属される 440 cm<sup>-1</sup>, 660 cm<sup>-1</sup>ピークが検出された。 660 cm<sup>-1</sup>のピークはエッジ共有の TiO<sub>6</sub> 八面体の Ti-O-Ti 伸縮に起因する。これらのスペクトルは、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>と比較的同じスペクトルであったが、XRD による回折パターンは一致しないため、TiO<sub>6</sub> 八面体がエッジを共有した Na<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>(n=4, 5, 6, 9)組成をもつアモルファスであると考えられた<sup>(3), (4)</sup>。

図2にCD前後の赤外分光スペクトルを示す。HE サンプルからはチタン酸ナトリウム表面のTi-OH 由来の-OH 伸縮が確認された。CD サンプルからhキトサン由来の赤外スペクトルが確認されている。 CD サンプルにおいて、キトサンのNH2基とナノメッシュ層のチタン酸ナトリウムとの相互作用により

NH2 基のピークが 1550cm<sup>-1</sup>にシフトしていた。このよう なブルーシフトはキトサンと酸化チタンなどのコンポジ ット材料においても報告されている<sup>(5)</sup>。また、カルボキ シル基の振動ピークは 1750 cm<sup>-1</sup>付近に出現するが、CD サンプルの赤外スペクトルからは確認できていないこと から、CD 処理後の試料では酢酸は残存せずキトサンの みがナノメッシュ構造に修飾がされていると類推された。 CD 処理(キトサンのディップコーティング)後の試料は わずかに白っぽく変化していた。有機物を透過しない 1kV 程度まで加速電圧を下げて SEM 観察するとメッシ ュ構造が何かに覆われ、ところどころに膜が張ったよう な構造になっていることから、チタン酸ナトリウムのメ ッシュ構造を維持したままキトサンを表面に被覆できた と考えられた。、また XPS スペクトルからの見積により その厚みは 6 nm 以下の非常に薄いことも推測された。

Ti 基金属ガラス表面に形成したナノメッシュ層上にキ トサンを足場として銀ナノ粒子を合成した試料について、 溶出挙動および抗菌性能について調査した。ここで抗菌 性能については接触による評価とし、図3に示す E. Coli の生死判定で行った。この結果、1)超純水に対しては長 期的な銀イオンの溶出が期待できるが、体内環境下にお いては塩化物イオンの存在により塩化銀を生成し、これ が溶出を阻害する可能性があること、2)銀イオンの溶出 による抗菌試験では試料による抗菌能の差が確認されず、 全ての試料で抗菌能が確認されたこと、3)接触による抗 菌性能には如実な差が確認され、キトサン自身がポリカ

チオン性高分子であることによる静電 相互作用が最近を引きつけて接触殺菌 を起こした可能性があること、などが 示唆された。特に 3)については細菌を 静電的に引き寄せる効率的な殺菌法も 含めた結果であり、今後の進展が期待 される。



図 1. HE 処理前後の SEM 像



図 2. CD 前後の赤外分光スペクトル





- (1) N. Sugiyama, N. Matsushita, M. Tsukamoto, A. Inoue, M. Yoshimura et al.: Acta Biomaterialia, vol.5, pp.1367-1373 (2009).
- (2) C. Ma, Y. Liu et al.: Environmental Chemistry. vol.15(5), pp. 267-277 (2018).
- (3) P. Hernández-Hipólito, T. E. Klimova et al., Catal. Today, 250, 187-196 (2015).
- (4) S. Chauque, , O. R. Cámara, ECS Trans., 63 (1), 113 (2014).
- (5) K. T. Karthikeyan, K. Jothivenkatachalam, Int. J. Biol. Macromol. 104, 1762-1773 (2017).



分野:バイオ・医療機器材料分野

## 三次元積層造形したアルミナ多孔体のポストプロセスによる機械的性質

東京工業大学物質理工学院 崎村直登、中川泰宏、松下伸広、〇生駒俊之(フロンティア研兼務) 東京医科歯科大学医歯学総合研究科 野崎浩佑、三浦宏之

## Mechanical properties of post processed alumina porous materials fabricated with binder-jet three dimensional printing by Naoto SAKIMURA, Yasuhiro NAKAGAWA, Nobuhiro MATSUSHITA, OToshiyuki IKOMA, Kosuke NOZAKI, Hiroyuki MIURA

### 1. 研究目的

マサチューセッツ工科大学のSachs<sup>1</sup>らは、アルミナを平坦にした粉末ベットにコロイダルシリカをバ インダーとして噴射し、これを繰り返し行うバインダージェット式積層造形法(3DP)を初めて報告し た。これにより、様々な三次元積層造形(3DP、付加造形技術(additive manufacturing))技術の開発が 行われてきた。近年では、無機、有機、金属などの様々な素材に対して、異なる 3DP 方式が開発されて いる。これらの技術は、医療分野でも盛んに応用研究されてきた。これまでに我々は、アルミナ粉末を用 いた 3DP 原料を開発し、作製した造形物やその焼結体について、機械的強度の異方性について検討してきた。 本年度は、特に歯科分野における応用を目指し、オーダーメイド型人工歯の開発に取り組んた。3DP で造形・ 焼結したアルミナ多孔体にポストプロセスとしてアルミナスラリーを含浸させ、作製した多孔体の機械的性 質の向上と造形方位による機械的性質の異方性を検討した。

### 2. 研究成果

### 2.1 アルミナスラリーの調整と最適化

精製水と粒径 0.4μm のα-アルミナ粒子(AA、住友化学社 製)、分散剤を混合(重量比でそれぞれ90:10:0.10、70: 30:0.30、50:50:0.50、40:60:0.60、35:65:0.65、30: 70:0.70)・攪拌してアルミナスラリーを調製した(以下、 AA の濃度\_分散剤として、スラリー名を略す)。分散剤には カチオン性ポリマーのポリアリルアミン(PAA)とポリア リルアミン塩酸塩(PAA·HCl)、ノニオン性ポリマーのポリ ビニルアルコール(PVA)とポリビニルピロリドン(PVP) の四種類を検討した。

バインダージェット式粉末積層造形装置(ProJet® 460Plus;解像度300×450 dpi、積層ピッチ100 μm)によ り、粒度分布を調整したアルミナと高分子バインダーを 粉末として用い、φ5 mm×10 mmの円柱状試料を造形し た。その後、1600℃で5時間焼成し、2.5℃/minで1000℃ まで降温して炉冷した。焼成した試料を調整したアルミ ナスラリーに浸し、超音波振動させながらAAを含浸さ せた。余剰のスラリーは湿らせたキムワイプでふき取り、 その後、同じ焼成プログラムにより1600℃で焼成した。 各焼結多孔体の圧縮試験を行い、分散剤の種類による含 浸性を気孔率と圧縮強度で評価した。



120 ● non ▲ PVP 110 **PVA** (MPa) 90 РАА•НС 90 A PAA strength • Control 80 70 ssive 60 Compr 50 40 55 Porosity (%)

図1 分散剤の種類によるスラリーの含浸性: 気孔率と圧縮強度の関係



図2 PAA·HClを分散剤とした濃度の異なるアル

を含浸させて作製した多孔体の気孔率と圧縮強度の関係を示す。アルミナスラリーの濃度を増加させると気 孔率が減少し、圧縮強度が増加していた。50\_PAAは、気孔率の減少と圧縮強度の増加には効果がなかった。 一方、10\_PAA、30\_PAA、10\_PAA·HCl、30\_PAA·HCl、50\_PAA·HClでは、気孔率の減少の割に、圧縮強度 が増加した。50\_PAA·HClは、12%程度の気孔率の減少と65MPaまで圧縮強度が増加した。これらの結果よ

り、PAA·HCl は、アルミナスラリーの分散に有効であった。これは、PAA·HCl を添加したスラリーの pH が 約4と酸性であるため、正に帯電しているアルミナがカチオン性ポリマーの PAA·HCl と反発して、分散性が 向上したため含浸量が増加したためと考えられる。一方で、同じカチオン性ポリマーの PAA を添加したスラ リーの pH は約10であるため、負に帯電したアルミナが、カチオン性ポリマーの PAA を静電的引力により付 着させやすくしたため、10wt%と 30wt%の濃度では PAA·HCl を添加したスラリーと同様に、気孔率の減少な らびに圧縮強度の増加が生じたと考えられる。しかし、50\_PAA ではアルミナ粒子同士を引き寄せて凝集が起 き、細孔にスラリーが含浸せず、気孔率や強度に影響しなかったと推察される。以上のことから、アルミナ スラリーの分散剤には PAA·HCl が最も適していることを明らかとした。

図2には、PAA·HClを分散剤として用い、アルミナスラリーの濃度を変えてポストプロセスを行った 試料の気孔率と圧縮強度の関係を示す。10~60wt%のアルミナスラリーを含浸させた試料では、濃度の 増加に伴って気孔率の減少及び圧縮強度の増加が観測され、60\_PAA·HClでは15%程度の気孔率の減少 と65MPa 程度の圧縮強度の増加が見られた。一方で、60wt%以上の濃度にすると、気孔率と圧縮強度の 増加は観測されず、75%のスラリーでは内部への粒子の浸透が観測されず、機械的特性が著しく低下し た。これらのことから、アルミナスラリーの濃度は65wt%以下が最適であった。

### 2. 2 スラリー含浸法の繰り返しによる三点曲げ強度の変化

バインダージェット式粉末積層造形装置を用いて、16.8 mm×4.7 mm×1.6 mm の平板状試料を造形した。1600℃で5時間焼成し、2.5℃/minで1000℃まで降温して炉冷した。 PAA·HClを分散剤として用い、アルミナの濃度を変えたスラリーを調整した。スラリーの含浸回数と用いるスラリーの濃度を調整することで、気孔率の制御並びに機械的特性の向上を行った。また、図3に示すように、印刷方位を変えて造形した多孔体の機械的強度の異方性についても検討した。

三点曲げ試験の結果、曲げ強度と気孔率には、Balsinの 提唱した式  $2\sigma = \sigma_0(1-P)^n$  と良い一致が見られた。ここで、  $\sigma$ は曲げ強度、 $\sigma_0$ は緻密体の曲げ強度、Pは気孔率である。 解析の結果、 $\sigma_0$ は 426MPa、nは 2.71 であった。三点曲げ 強度は、気孔率が 73%では 5MPa 程度であり、スラリーを 含浸させるに従い、気孔率が 40%で曲げ強度は約 100MPa まで向上した。また、印刷方位による機械的強度の異方性 が計測されたが、三点曲げ強度は気孔率に依存しているこ とを明らかとした。

図4に、気孔率と三点曲げ強度試験による弾性率を示す。 これからも明らかなとおり、気孔率の減少に従い、曲げ弾 性率は累乗関数的に向上していくことが分かる。圧縮の場 合には造形方向による機械的強度の異方性が報告されて いるが、三点曲げ強度は気孔率に依存することを明らかと した。

図 5 には、スラリーを含浸させ、気孔率が 40%程度の 試料の破断面の SEM 像を示す。スラリー含浸によっても、 試料寸法は、約 1-3%程度の変化しかないため、含浸させ たアルミナナノ粒子は、多孔体の内部に堆積したと考えら れる。また、多孔体にはバインダーとして用いた球状高分 子からできた直径 100µm 程度の孔が観測されたが、スラ



図3印刷方向(粉末の積層方位:z軸、インクヘッドの稼働:x軸、インクのアームの稼働:y軸)





リー含浸により壁が緻密化している様子が観測された。このように、複雑形状を自在に印刷できる 3DP の気孔率を制御する方法により、更なる医療分野への応用が期待される。

### 3. 参考文献

Sachs E, Cima M, Williams P, Brancazio D, Cornie J; J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME 114, 481–488 (1992).
Balshin M; Dokl Akad Nauk SSSR. 67 No.5, 831–834 (1949).

分野:バイオ・医療機器材料分野

## 相構成の制御による Au-Cu-AI 合金の機械的性質の向上

東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 の海瀨晃 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) 邱琬婷,田原正樹,細田秀樹 田中貴金属工業株式会社 後藤研滋 東北大学大学院歯学研究科 金高弘恭 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 塙隆夫

Mechanical Properties Enhancement of the Au-Cu-Al Alloys via Phase Constitution Manipulation by OAkira Umise, Wan-Ting Chiu, Masaki Tahara, Hideki Hosoda, Kenji Goto, Hiroyasu Kanetaka and Takao Hanawa

### 1. 研究目的

AuCuAl 合金は、独特の色彩と高い生体適合性から、装 飾品や生体医療の用途に開発が行われてきた合金である [1,2]. また, 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. Fig.1 に Levey らにより報告された 723K における AuCuAl 三元系の等温状態図を示す[3]. AuCuAl 合金は, Au, Cu を多く含む領域において面心立方(fcc)結晶構造のα相が 形成される. このことから, fcc 元素を混ぜ合わせること で中・高エントロピー合金 (MEAやHEA) に発展する可能 性がある. AuCuAl 合金は 2 元系 Au-Cu 合金に fcc 結晶構 造を持つ Al を導入していると考えることができ, Au-Cu-Al 三元系は、良好な機械的特性を有する MEA や HEA を実現するための予備的研究として位置づけること ができる. Au-Cu-Al 合金を実用化するためには, fcc α相 の強度や延性などの機械的特性を向上させることが重要 である.まず,第二相の添加により,析出硬化および/ま たは分散硬化により,材料の機械的強度が向上することは よく知られている. また, Au-Cu-Al 系の熱弾性マルテン サイト相(Doubled B19構造)は、材料に外部応力が加わ ると、マルテンサイトの双晶変形を起こすことができる[4]. 合金が変形すると、マルテンサイトの再配列により応力集 中が緩和され、合金のクラック発生が抑制され、双晶変形 により合金の延性が増加する可能性がある.この延性の向 上は双晶誘起塑性(TWIP)効果として知られており、鉄 鋼でも見られる現象である[5]. また, Doubled B19 マルテ ンサイトは転位の移動の障害となるため、局所的な不均一 変形や加工硬化を抑制することによる強度向上が期待さ れる. そこで、本研究では、Au と Cu の組成制御により、 Au-Cu-Al 合金の fcc α相に Doubled B19 マルテンサイト相 を導入するよる機械的性質の向上を目的とした.



Fig.1 773K における Au-Cu-Al 合金の三元系 状態図[3]



Fig.2 光学顕微鏡写真 (a) 57Au31Cu12Al, (b) 55Au33Cu12Al, (c) 47Au41Cu12Al, (d) 44Au44Cu12Al SEM写真(e) 57Au31Cu12Al, (f) 44Au44Cu12Al

### 2. 研究成果

### 2. 1 組織·相構成

773KにおけるAu-Cu-Al合金等温相図中のα+β領域を参考に57Au31Cu12Al, 55Au33Cu12Al, 47Au41Cu12Al, 44Au44Cu12Al(at.%)の合金を作製した. Fig.2 a~dに示すように, 組織観察はOMによっ

て行った. すべてのOM画像で結晶粒界が明瞭に確認できたため,各試験片の平均粒径を切片法により 算出した. 平均粒径は,(a) 57Au31Cu12Al,(b) 55Au33Cu12Al,(c) 47Au41Cu12Al,(d) 44Au44Cu12Al 合金 でそれぞれ 59,15,17,19µmであった. XRDによる相同定の結果,57Au31Cu12Al,55Au33Cu12Alはa相 単相であり,47Au41Cu12Al,44Au44Cu12Alはα相とDoubled B19 マルテンサイト相の二相共存であった ことから(a) 57Au31Cu12Al 合金の比較的大きな粒径は,Doubled B19 マルテンサイト相が存在しないこ とによると考えられる.また,Fig.2 a-dのすべての合金のOM像において,fcc焼鈍双晶の存在が観察さ れた.fcc焼鈍双晶を明確にするために、57Au31Cu12Alと44Au44Cu12Al合金のSEM画像を拡大し,Fig.2 e,fに示す.fcc焼鈍双晶の存在は,fcc相の積層欠陥エネルギー(SFE)が低い可能性を示している.fcc焼 鈍双晶の存在は,引張試験中に平面すべりを引き起こすと予想される.焼鈍双晶が存在しない場合,焼 鈍双晶は転位の凝集を引き起こすため,fcc-相合金は高い伸びを示すと予想される.

### 2.2 機械的性質

Fig.3 は、293K(±3K)で行った引張試験の応力-歪み曲 線である. Fig.3 では, すべての試料が一定の加工硬化率を 示している.これはすべての試料の OM および SEM 像で観 察された fcc 焼鈍双晶による平面滑り変形の存在によっても たらされた可能性がある. また, (a) 57Au31Cu12Al 合金は 平均粒径が比較的大きいため, (b) 55Au33Cu12Al 合金に比 べ降伏応力が低いことが確認された. 47Au41Cu12Al 合金の 場合, 44Au44Cu12Al 合金よりも Doubled B19マルテンサイ ト相の体積分率が大きいため、プラトーの歪みは相対的に大 きくなっている. また, (c) 47Au41Cu12Al と(d) 44Au44Cu12Al 合金は fcc 焼鈍双晶と Doubled B19マルテン サイト相の両方からなるため、プラトー部のひずみは fcc 焼鈍双晶による平面すべり、および Doubled B19マルテンサ イト相からのマルテンサイト再配列の 2 つの異なる変形機 構の組み合わせによる結果である可能性が考えられる.以上 の結果から, (c) 47Au41Cu12Al および (d) 44Au44Cu12Al 合金では, 強度と伸びの両方が向上した. 機械的性質の傾向 を明らかにするために,破断ひずみの関数として UTS をプ ロットしたものを Fig.4 に示す. α相単一の合金 ((a) 57Au31Cu12Al, (b) 55Au33Cu12Al) はα相と Doubled B19マル テンサイト相の両方を有する合金((c) 47Au41Cu12Al, (d) 44Au44Cu12Al)と比べて比較的低い破壊ひずみであること



Fig.3 293K(±3K)における応力-ひずみ曲 線(a) 57Au31Cu12Al, (b) 55Au33Cu12Al, (c) 47Au41Cu12Al, (d) 44Au44Cu12Al



Fig.4 各合金の UTS と破断ひずみの関係

がわかる.この延性の向上は、 Doubled B19マルテンサイト相の再配列に起因すると考えられる.マル テンサイト変態の存在により、(c) 47Au41Cu12Al 合金は、それに応じて、この研究のすべての合金の中 で最も高い伸びと強度を示している.Fig.4の矢印は、高強度と高伸びを両立させた最適化合金を示して いる.このことから、Au-Cu-Al 系 fcc α相合金の強度と伸びは、Doubled B19マルテンサイト相の導入に より改善されることが明らかとなった.

謝辞

本研究の一部は、文科省学際・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成共同研究プロジェクト、同医歯工・ライフイノベーションシステム創成プロジェクト、JSPS 科学研究費補助金 (18K13655, 20K20644)の支援による.

### 参考文献

[1] I.M. Wolff, Endeavour, 19 (1995) 16-19.

- [2] I.M. Wolff, M.B. Cortie, Gold Bull., 27 (1994), 44-54.
- [3] F. C. Levey, M. B. Cortie and L. A. Cornish, Metall. Mater. Trans. A 33 (2002), 987-993
- [4] A.Umise, M.Tahara, K.Goto, T. Inamura, H. Hosoda, MRS Proc., 1760 (2014), 1-6.
- [5] B.C.De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Acta Mater., 142 (2018), 283-362.

分野:バイオ・医療機器材料分野

## 中性子捕捉療法用ホウ酸ガドリニウムナノ粒子の作製

東京医科歯科大学生体材料工学研究所 〇川下将一、横井太史 東北大学医工学研究科 三上敬太、西條芳文 東北大学歯学研究科 金高弘恭、古谷真衣子、横田琴音

## Preparation of gadolinium borate nanoparticles for neutron capture therapy by Keita MIKAMI, Hiroyasu KANETAKA, Maiko FURUYA, Kotone YOKOTA, Yoshifumi SAIJO, Taishi YOKOI, OMasakazu KAWASHITA

### 1. 研究目的

次世代の放射線治療として、ホウ素中性子捕捉療法(BNCT)やガドリニウム中性子捕捉療法(GdNCT)が注目 されている。ホウ素(B)とガドリニウム(Gd)を共に含む、50~200 nm 程度のナノ粒子は、enhanced permeability and retention (EPR)効果によって腫瘍に集積し<sup>1</sup>、BNCT と GdNCT を同時に実現できると期待される。また、 Gd には磁気共鳴画像(MRI)の造影剤としての機能があるため、患部への同ナノ粒子の集積を MRI によって確 認できる可能性がある。これまでにホウ酸ガドリニウム(GdBO<sub>3</sub>)ーマグネタイトナノコンポジット<sup>2</sup>等の種々 の材料が検討されてきた。本課題<sup>3</sup>では、GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子の水熱合成を試み、その構造および細胞毒性を調 べる。

### 2. 研究成果

### 2. 1 ホウ酸ガドリニウムナノ粒子の合成および構造解析

塩化ガドリニウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより、その pH を 10 に調整した(溶液 A)。一方、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)水溶液にポリエチレングリコール(PEG)を溶解させた(溶液 B)。溶液 A に溶液 B を 加え、撹拌した後、220℃で 24 時間水熱処理し、試料(サンプル名: w/ PEG)を作製した。試料の形状を電界放

出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)および透過型 電子顕微鏡(TEM)により観察し、試料の結晶 相を粉末 X線回折法(XRD)により調べた。参 考として、PEG を含まない H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 水溶液を 用いて作製した試料(サンプル名: w/o PEG) の構造も調べた。

Fig. 1a に試料の XRD パターン、Fig. 1b に 試料の FE-SEM 写真/TEM 写真をそれぞれ 示す。w/PEG の XRD パターンおよび TEM 写真から、主に c 軸配向した GdBO<sub>3</sub> からなる、 長さ約 80 nm、幅約 20 nm のフレーク状のナ ノ粒子が得られることが分かった。一方、w/o PEG では、直径約 20  $\mu$ m の円盤状 GdBO<sub>3</sub> 粒 子の凝集体が生成し、GdBO<sub>3</sub> の c 軸配向は見 られなかった。これより、PEG が c 軸に配向 した GdBO<sub>3</sub> の結晶成長を促進し、GdBO<sub>3</sub> 粒 子の凝集を低減させることが明らかとなっ た。



### 2.2 ホウ酸ガドリニウムナノ粒子の細胞適合性

w/ PEG を 3、30 あるいは 300 µg·mL<sup>-1</sup>含む培地でヒト臍帯静脈内皮細胞(HUVEC)を培養し、w/ PEG 添加から 1~3 日後の細胞増殖および細胞生存率を、それぞれ DNA 濃度測定および MTT アッセイにより評価した。 さらに、w/ PEG から培地に溶出した Gd の濃度を高周波誘導結合プラズマ発光法により測定した。

Fig. 2a に種々の濃度の w/ PEG を含む培地で培養した HUVEC の DNA 濃度、Fig. 2b に細胞生存率をぞれぞ れ示す。w/ PEG 濃度が 300 μg·mL<sup>-1</sup>の場合は、試料を添加しない場合に比べて、HUVEC の増殖が抑制され、



Fig. 2 種々の濃度の w/ PEG を含む培地で培養した HUVEC の DNA 濃度(a)および細胞生存率(b)

その生存率も低下したが、w/ PEG 濃度が 30  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>の場合は、細胞生存率は低下したものの、細胞増殖は抑制されなかった。また、w/ PEG 濃度が 3  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>の場合は、細胞増殖は抑制されず、細胞生存率も低下しなかった。さらに、Fig. 1b によれば、w/ PEG 濃度が 300  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>でも、コントロールに対して 80%以上の細胞生存率が確認された。酸化ガドリニウム(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)ナノ粒子の細胞毒性に関する Hemmer らの報告 <sup>4</sup>によれば、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子の濃度が 50  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>の時に細胞生存率が 60%以下に低下する。本研究の条件は Hemmer らの研究のそれと全く同じではないが、GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子の細胞毒性は Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子のそれよりも低い可能性がある。また、ISO 10993-5:2009 では、細胞生存率が 70%以下の時に細胞毒性があるとされていることから、本研究により得られた GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子は深刻な細胞毒性を示さないと考えられる。

GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子から培地に溶出した Gd の濃度を Fig. 3 に示す。1 日あるいは2 日の培養期間のいずれにおいても、GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子の濃度が増大するにつれて培地中の Gd 濃度が増大した。300 μg·mL<sup>-1</sup>の GdBO<sub>3</sub>ナノ 粒子から培地に溶出した Gd の濃度(~2 μmol·L<sup>-1</sup>)は、100 μg·mL<sup>-1</sup>の窒化鉄ナノ粒子から培地に溶出した鉄の

それ(50-80  $\mu$ mol·L<sup>-1</sup>)<sup>5</sup>よりも著しく低かったが、 GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子から溶出した Gd が DNA 濃度や 細胞生存率に影響を及ぼした可能性がある。一方、 チタニア(TiO<sub>2</sub>)ナノ粒子はTiO<sub>2</sub>マイクロ粒子より も高い細胞毒性を示す<sup>6</sup>が、これはナノ粒子が細 胞に取り込まれる<sup>4</sup>ためと考えられる。以上より、 GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子濃度 300  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>で見られた DNA 濃度と細胞生存率の低下(Fig. 2)は、GdBO<sub>3</sub>ナノ粒 子から培地への Gd の放出および/あるいは GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子のHUVECへの取り込みによる可 能性がある。今後、共焦点顕微鏡や TEM 等によ り、GdBO<sub>3</sub>ナノ粒子の HUVEC への取り込みを調 べる必要がある。





- (1) J. Fang *et al.*, The EPR effect: Unique features of tumor blood vessels for drug delivery, factors involved, and limitations and augmentation of the effect, Adv. Drug Deliv. Rev., **63**, 136–151 (2011).
- (2) O. Icten *et al.*, Gadolinium borate and iron oxide bioconjugates: Nanocomposites of next generation with multifunctional applications, Mater. Sci. Eng. C, 92, 317–328 (2018).
- (3) K. Mikami *et al.*, Hydrothermal synthesis and preliminary cytotoxicity assessment of gadolinium borate nanoparticles for neutron capture therapy, J. Nanopart. Res., **23**, 201 (2021).
- (4) E. Hemmer *et al.*, Cytotoxic aspects of gadolinium oxide nanostructures for up-conversion and NIR bioimaging, Acta Biomater., **9**, 4734–4743 (2013).
- (5) M. Shibata *et al.*, Cytotoxicity evaluation of iron nitride nanoparticles for biomedical applications, J. Biomed. Mater. Res., **109**, 1784–1791 (2021).
- (6) H. L. Karlsson *et al.*, Size-dependent toxicity of metal oxide particles a comparison between nano- and micrometer size, Toxicol. Lett., **188**, 112–118 (2009).


# リン酸八カルシウムの層間に導入されたカルボン酸イオンの立体構造

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 〇横井太史、川下将一

# Steric structures of dicarboxylate ions incorporated into interlayers of octacalcium phosphate by $\bigcirc$ Taishi YOKOI and Masakazu KAWASHITA

#### 1. 研究目的

リン酸八カルシウム (OCP, Cas(HPO4)<sub>2</sub>(PO4)<sub>4</sub>: 5H<sub>2</sub>O) はアパタイト層と水和層が積層した層状構造を持ち、 その層間のリン酸水素イオンをジカルボン酸イオンに置換できる<sup>1</sup>。層間にジカルボン酸イオンが導入される と、OCP の(100)面間隔 (*d*<sub>100</sub>) は大きくなる。門間らは、コハク酸などの脂肪族ジカルボン酸を導入した OCP では、*d*<sub>100</sub> 値がジカルボン酸の分子鎖長に比例することを見出した<sup>2</sup>。これは、層間に導入されたジカルボン 酸の主鎖骨格が OCP の *a* 軸に平行であることに起因する。これに基づいて考えると、主鎖骨格が同じジカル ボン酸を導入した OCP の *d*<sub>100</sub> は等しくなるはずである。しかしながら、コハク酸誘導体のメチルコハク酸、

アスパラギン酸、リンゴ酸およびメルカプトコハク酸(分 子構造を Fig. 1 に示す)を導入した OCP の *d*100 はコハク 酸を導入した OCP のそれとは若干異なるが、この理由に ついては明らかにされていない。

そこで本研究では、計算化学的アプローチによってコ ハク酸誘導体を導入した OCP の層間におけるこれらのジ カルボン酸の立体構造を推定する方法の確立を目指した。 さらに確立した手法を応用し、OCP に導入されたテトラ カルボン酸の立体構造の推定を試みた。



Fig.1 ジカルボン酸の分子構造

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 ジカルボン酸のサイズと OCP の (100) 面間隔の関係の導出

本研究ではジカルボン酸のカルボキシ基の炭素間の距離を、分子サイズを表現するパラメータ(L)とした。 L は分子の構造最適化を行った後で算出した。構造最適化には量子化学計算ソフト(Firefly(PC GAMESS) ver.8.2.0)を用いた。構造最適化計算の条件は B3LYP/6-31 である。OCP の結晶中におけるカルボン酸の原子 配置は未だ明らかになっていないため、本研究では気相中における理想的なカルボン酸の構造に基づいて計 算および議論を進めることとした。

先述の門間らの報告<sup>2</sup>に基づき、ジカルボン酸の主鎖骨格が OCP の *a* 軸に平行であると仮定して算出した *d*<sub>100</sub> と *L* 値の関係は次の式で定量的に表されることが分か った。
(a)
(b)
(c)

 $d_{100}=0.9355 \times L+17.669$  (Å) ...(1)

(1)式に L 値を代入すれば、そのジカルボン酸を導入した OCP の  $d_{100}$ を計算できる。Fig. 1 のジカルボン酸の構造に は、カルボキシ基同士の距離が離れた構造(以下、z型) と、カルボキシ基同士が近接した構造(以下、c型)があ る (Fig. 2)。そこで、ぞれぞれの立体構造について L 値を 計算した。L 値から算出した  $d_{100}$  ( $d_{100}$ (cal.)) と  $d_{100}$ の実験 値 ( $d_{100}$ (exp.)) との差を $\Delta d_{100}$  (=  $d_{100}$ (exp.) $-d_{100}$ (cal.)) と 定義した。 $d_{100}$ (exp.)として青木らの報告値<sup>3</sup>を用いた。さ らに L 値に対する $\Delta d_{100}$ の割合( $\Delta d_{100}/L$ )を計算した。 $\Delta d_{100}/L$ は、分子サイズに対する(100)面間隔の実験値と計算値の 差の割合を示しており、この値が 0 に近いほどその構造が 妥当であることを定性的に示している。この計算結果に基 づいて、Fig. 1 に示すコハク酸誘導体が z 型と c 型のどち らの構造で層間に導入されているかを判定した。



Fig. 2 本研究で計算対象としたコハク酸誘導体の立体構造. (a)カルボキシ基同士が離れた構造の z 型と(b)カルボキシ基同士が近接した構造の c 型. (c)分子中の炭素原子の位置を示しており, (a)および(b)はそれぞれ A-B-C-D および A'-B-C-D がほぼ同一平面内に存在する立体構造に相当する.

#### 2. 2 0CPの層間におけるコハク酸誘導体の立体構造の推定

計算結果を Table 1 にまとめて示す。計算したすべてのジカルボン酸について z 型の L 値は c 型よりも大き く、両者の差は 0.6~0.8 Å であった。コハク酸においては z 型の方が c 型よりも 0 に近い $\Delta d_{100}/L$  値を与えた。 これより、コハク酸は OCP の層間において s 型構造をとっていると考えられる。この立体構造は、門間らが 想定した層間におけるコハク酸の構造と一致している。メチルコハク酸の場合には、c 型の方が 0 に近い  $\Delta d_{100}/L$  値を与えた。このことから、メチルコハク酸は、OCP の層間において c 型構造をとっていると推定さ れる。アスパラギン酸とリンゴ酸について $\Delta d_{100}/L$  値が 0 に近かったのはそれぞれ、z 型と c 型であった。一 方、メルカプトコハク酸の場合、 $\Delta d_{100}/L$  値は z 型が -7.3%で、c 型が +14.5%であった。z 型と c 型のどちらも  $\Delta d_{100}/L$  値の 0 からのズレが他のジカルボン酸に比べて大きいことから、メルカプトコハク酸は層間において z 型と c 型が共存している、あるいは、z 型や c 型以外の構造をとっていると考えられる。

Table 1. z 型と c 型のジカルボン酸の L 値とΔd100/L の計算結果				
ジカルボン酸	立体構造	L值(Å)	$\Delta d_{100}/L$ (%)	
コハク酸	z 型	3.86	+3.0	
	c 型	3.31	+19.3	
メチルコハク酸	z 型	3.83	-17.2	
	c 型	3.22	-2.4	
アスパラギン酸	z 型	3.91	-0.9	
	c 型	3.09	+18.9	
リンゴ酸	z 型	3.91	-13.5	
	c 型	3.28	+1.8	
メルカプトコハク酸	z 型	3.86	-7.3	
	c 型	3.08	+14.5	

#### 2.3 0CPの層間におけるテトラカルボン酸の立体構造の推定

OCP に導入可能なカルボン酸としてジカルボン酸が報告されて きたが、我々の研究グループでは 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸 の導入に成功した<sup>4</sup>。そこで、先述の方法を用いて OCP の層間にお ける同カルボン酸の立体構造の推定を試みた。同カルボン酸にはオ ルト、メタ、パラに対応する 3 個の L 値があり、それぞれ 3.25,4.89 および 5.87 Å であった。また、同カルボン酸を導入した OCP の d100(exp.)は 22.9 Å であった。これらの結果から Fig. 3 に示すように 同カルボン酸はパラ位のカルボキシ基が a 軸に平行になるように OCP の層間に導入されたと考えられる。



謝辞:本研究は国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創 Fig.2 出プロジェクトならびに JSPS 科研費 JP20H05181 の助成を受けた ベン ものです。

Fig.3 OCP の層間に導入された 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸の模式図.

#### 3. 参考文献

- T. Yokoi, J. Nakamura and C. Ohtsuki, Incorporation behavior and biomedical applications of inorganic-layered compounds, in Bioceramics from macro to nanoscale, Ed. by A. Osaka and R. Narayan, Elsevier, pp. 139 (2020).
- (2) H. Monma and M. Goto, Complexes of apatitic layered compound Ca<sub>8</sub> (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O with dicarboxylates, J. Inclusion Phenom., 2, 127 (1984).
- (3) S. Aoki, K. Sakamoto, S. Yamaguchi and A. Nakahira, Synthesis of octacalcium phosphate containing dicarboxylic acids and effects of the side groups on the crystal growth of octacalcium phosphate, J. Ceram. Soc. Jpn., 108, 909 (2000).
- (4) T. Yokoi, T. Goto, M. Hara, T. Sekino, T. Seki, M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, S. Kitaoka, S. Takahashi and M. Kawashita, Incorporation of tetracarboxylate ions into octacalcium phosphate for the development of next-generation biofriendly materials, Commun. Chem., 4, 4 (2021).



分野:バイオ・医療機器材料分野

Promotion of osteoconductivity of titanium surface with microstructure controlling and topography patterning using femtosecond laser processing

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 〇陳 鵬、蘆田茉希、塙 隆夫 大阪大学接合科学研究所 篠原直希、竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕 岡山大学 篠永東吾

by OPeng Chen, Naoki Shinohara, Keisuke Takenaka, Togo Shinonaga, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, Maki Ashida and Takao Hanawa

## 1. Research Object

Approximately 80% of the implant devices used in dental and reconstructive surgeries is made of metals; however they are bio inert. Therefore, surface modification of metals is necessary to render them suitable for clinical applications. Among different attempts, surface with controllable micron or nanoscale architecture by nanotechnology processing are considered to be promising methods. In our previous reports, it was demonstrated that the titanium (Ti) with controlled periodical nanoscale surface structure promoted the alignment of preosteoblast and followed an accelerated osteogenic differentiation and calcification of preosteoblasts [1-2]. Herein, in order to confirm this promotion of osteoconductivity of controlled microstructure on cellular responses, a mouse preosteoblast (MC3T3-E1) were employed to investigate the cellular calcification to titanium (Ti) surfaces with another two designed topographies patterns fabricated by femtosecond laser.

## 2. Experimental Results

# 2.1 Fabrication of micron/nano hierarchical grooves on Ti specimen

Ti specimens with mirror-polished surface (grade 2) was scanned with a femtosecond laser. The conditions of laser irradiation were optimized to form periodic nano-scaled structures on mTi surface [1]: sapphire laser system, which had a wavelength, repetition rate, and pulse width of 800 nm, 1 kHz, and 150 fs, respectively. As a result, Ti surfaces with micron grooves with periodic nano-ripples were fabricated simultaneously. The surface morphology of Ti specimen with micron/nano hierarchical grooves structure after laser scanning was detected by laser microscopy and showed in Figure 1. In addition, a clear nano-ripples with 600 nm periodic interval was observed by SEM (not shown). Moreover, there was no significant difference of surface compositions and chemical states among Ti specimens with and without laser irradiation (XPS results were not shown here).



**Figure 1.** Images Ti surface with and without laser processing observed by laser microscopy: (left) the three dimensional image and (right) plane figure of the region after femtosecond laser scanning.

#### 2.2 Fabrication of patterned surface groove topography on Ti specimen

Two designed Ti surfaces with patterned grooves topographies were fabricated as showed in Figure 2, where the potential effects of the surface topographies patterns on cellular calcification was investigated. At the same time, Ti specimen with full-surface scanned (fTi) and specimen without laser scanning (mTi) was also tested as positive control and negative control, respectively.



Figure 2. Optical photos of Ti specimens with two designed topography patterns.

#### 2.3 Promotion of cellular calcification to Ti with patterned surface groove topography

To evaluate the osteoconductivity of Ti specimen with patterned surface groove topographies, the calcification of MC3T3-E1 cultured on Ti with and without patterned topographies was evaluated. The calcified deposits in the cellular matrix of osteoblasts were stained with alizarin red s after 21-day induction (Fig. 3). The calcified deposits formed on all Ti specimens. Especially, the entire surface of Ti with surface groove topography was stained, which indicated a superior osteoconductivity comparing with the regen without surface grooves as showed in Figure 3a. Our results indicated that the patterned surface groove topography promoted calcification *in vitro*.



**Figure 3.** Optical photos of calcification of MC3T3-E1 on Ti specimens with and without patterned topographies: (a) mTi; (b) and (c) Ti specimens with patterned surface groove topographies; (d) fTi. The calcified deposits were appeared a crimson color.

Based on our current results, it indicated that, compared with Ti without surface morphology, Ti substrates with full surface groove topography or patterned surface groove topography promoted cellular calcification. In the future, the quantitative analysis of cellular calcification properties to the different patterned topographies is necessary. Our studying is expected to provide a basis for designing novel biomaterial–cell interfaces to improve the osteoconductivity of metallic biomaterials for medical and dental implants.

#### 3. References

- (1) P. Chen, M. Tsukamoto, T. Hanawa, et al. J Biomed. Mater Res A 105 (2017) 3456-3464.
- (2) P. Chen, M. Tsukamoto. Surface modification with femtosecond laser. In: Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Eds, Y. Setsuhara, T. Kamiya, S. Yamaura. Springer, Singapore, 2019.09

#### Acknowledgement

The femtosecond laser processing was performed under the Joint Usage/Research Center on Joining and Welding, Osaka University.



# Ti 表面でのリン酸カルシウム初期形成過程の速度論的解析

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 九州大学大学院歯学研究院 ○ 塙隆夫、樋地あかり、陳鵬、蘆田茉希 島袋将弥、石川邦夫

Initial formation kinetics of calcium phosphate formation on titanium surface by OTakao HANAWA, Akari HIJI, Peng CHEN, Maki ASHIDA, Masaya SHIMABUKURO and kunio ISHIKAWA

#### 1. 研究目的

体内埋植デバイス (インプラント) として, 組 織適合性に優れるチタン(Ti)および Ti 合金が 多用されている。これは Ti 表面が繊維性組織を 介さずに骨組織と光学顕微鏡レベルで密着する オッセオインテグレーションを示すことによる。 この Ti の良好な硬組織適合性の機構解明には、 生体組織と Ti 表面との界面反応を知る必要があ る。これまでに、電解質濃度と pH が細胞外液に 類似した擬似体液(Hanks 溶液)に Ti を浸漬す ると,表面と生体組織との界面反応によってリン 酸カルシウムが生成し、これが Ti の硬組織適合 性の一因であることを報告している。本研究では, Tiの硬組織適合性の発現機構解明の一助として, Hanks 溶液中での Ti 表面におけるリン酸カルシ ウム形成の経時的変化を X 線光電子分光法 (XPS) によって解析した<sup>(1)</sup>。

#### 2. 研究成果

工業用純 Ti (JIS 2 種, 8 mm $\phi$ ) を厚さ 1.5 mm に切断し, 超純水を用いた湿式研磨によって鏡面 仕上げとした。研磨後, 超音波洗浄と 24 h の超 純水中浸漬を行い, これを試料として用いた。作製 した試料を Hanks 溶液 (pH 7.4) 中に 37 °C で 10<sup>0</sup>~10<sup>6</sup> s 浸漬した。試料表面の分析には XPS (JPS-9010MC, JEOL)を用いた。Mg K $\alpha$ 線 (1253.6 eV, 電圧 10 kV, 電流 10 mA)を使用し, 各元素各電子状態のスペク トルを測定した。得られたスペクトルのピークの結 合エネルギー (Eb) は C 1s ピークの Eb (285.0 eV) によって補正し, 各スペクトルの積分強度から, 光 イオン化断面積を用いて, 各元素の化学結合状態の 同定と皮膜組成の定量を行った。

すべての試料の XPS スペクトルから、C、N、O、 Ti が検出された(Fig. 1)。また、Hanks 溶液中に浸 漬した試料では、浸漬時間が 10<sup>0</sup> s 以上で P、10<sup>3</sup> s 以上で Ca が検出された。P 2p および Ca 2p<sub>3/2</sub>のエネ ルギー領域のスペクトルピークの  $E_b$  より、P と Ca はリン酸イオン(PO4<sup>3-</sup>、HPO4<sup>2-</sup>、H2PO4<sup>-</sup>)および Ca<sup>2+</sup>として Ti 表面に存在しており、これらの化学結 合状態は浸漬時間に拘わらず変化しなかった。Fig.



Fig. 1 Hanks 液に 10<sup>5</sup> s 浸漬した Ti からの各エネルギー 領域の XPS スペクトル



Fig. 2 Hanks 液に浸漬した Ti 表面における Ca と P の相対濃度変化 (n=3)

2に表面皮膜中のPとCaの濃度の経時的変化を示す。表 面皮膜厚さは初期に一定であったが 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> sの間で増 加に転じた。また、浸漬初期ではリン酸イオンが優先的 に Ti 表面に吸着し, 次いで Ca<sup>2+</sup>が吸着することが明らか である。さらに、10<sup>4</sup> s 以降で皮膜厚さが増加するほどの リン酸カルシムが生成されると、その形成は対数則に従 う。リン酸カルシウム形成は、浸漬時間 10<sup>3</sup> s 程度の早期 に開始し、104s以降で形成反応が加速し、10<sup>6</sup>sでは対数 則に従わず急激に析出することが明らかとなった。加え て、100 倍希釈の Hanks 溶液に浸漬した試料から P が、 10 倍希釈の Hanks 溶液に浸漬した試料から P および Ca が検出され、EbよりこれらはTi表面上でリン酸カルシウ ムとして存在することが明らかとなった。すなわち、Ti 表面上でのリン酸カルシウム形成は、溶液中の析出物の 付着によるものではなく、P および Ca と Ti 表面との直 接の界面反応による。[Ca]/[P]比は Fig. 3 に示すように、 Ca イオンの取り込みが始まる 10<sup>3</sup> s 以降対数則に従って 増加する。Fig.4に示すように、リン酸カルシウム形成前 は表面皮膜の厚さは一定だが、リン酸カルシウムの形成 に伴ってその厚さは対数則に従って増加する。

#### 3. 結論

擬似体液中での Ti 表面の経時的変化を XPS で解析し た結果, Fig. 5 に示すように、浸漬初期ではリン酸イオ ンが優先的に Ti 表面に吸着し, 次いで Ca<sup>2+</sup>が吸着するこ とを確認した。また浸漬時間 10<sup>3</sup> s 程度でのリン酸カルシ ウムの生成開始と, その後の形成速度の増加が明らかと なった。本研究の成果は Ti を体内へ埋入した際に初期に 起こり得る界面反応解明の一助になると期待できる。

#### 参考文献

 Hiji A, Hanawa T, Shimabukuro M, Chen P, Ashida M, Ishikawa K: Initila formation kinetics of calcium phosphate on titanium in Hanks' solution characterized using XPS, Surf. Interface Anal., 53, 185-193, 2020. DOI: 10.1002/sia.6900.



Fig. 3 Hanks 液に浸漬した Ti 表面における [Ca]/[P]比の変化 (n=3)





Fig. 5 Hanks 液に浸漬した Ti 表面でのリン酸カルシウム形成模式図



# ルチルへのリン酸イオンおよびカルシウムイオン吸着挙動の XPS 解析

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所

○塙隆夫、樋地あかり、横井太史、 陳鵬、蘆田茉希、川下将一

Characterization of adsorption behavior of calcium and phosphate ions by rutile using XPS by OTakao HANAWA, Akari HIJI, Taishi YOKOI, Peng CHEN, Maki ASHIDA, Masakazu KAWASHITA

#### 1. 研究目的

Tiの良好な硬組織適合性の機構解明には、生体組織とTi表面との界面反応を知る必要がある。これまでに、 電解質濃度とpH が細胞外液に類似した擬似体液(Hanks 溶液)にTi を浸漬すると、表面と生体組織との界 面反応によってリン酸カルシウムが生成し、これがTi の硬組織適合性の一因であることを報告している。一 方で、浸漬初期のリン酸カルシウム生成に対するTi 表面皮膜の寄与の詳細は未解明である。そこで本研究で は、Ti 表面皮膜の主成分であるTiO2を Hanks 溶液に浸漬し、X線光電子分光法(XPS)によって試料表面の 経時変化を解析することで、リン酸カルシウム初期形成の相違の解明を試みた<sup>(1)</sup>。

#### 2. 研究成果

TiO2 試料はルチル型 (001)、(110)、(111)の単結晶板 (10 mm×10 mm×0.5 mm, 鏡面仕上げ, フルウチ化学)を使用した。また、アナターゼ粉末から焼結によって多結晶体ルチル (TiO2(poly))を合成した。各試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。また、表面粗さを Fig. 2 に示す。いずれの試料も超

音波洗浄と 24 h の超純水中浸漬を行った。試料を Hanks 溶液 (pH 7.4) 中に 37 °C で 10<sup>0</sup>~10<sup>5</sup> s 浸漬した。試料表面の分析 には XPS (JPS-9010MC, JEOL) を用いた。Mg Kα線 (1253.6 eV, 電圧 10 kV, 電流 10 mA) を使用し, 各元素各電子状態の スペクトルを測定した。得られたスペクトルのピークの結合 エネルギー (*E*<sub>b</sub>) は C 1s ピークの *E*<sub>b</sub> (285.0 eV) によって補 正し, 各スペクトルの積分強度から, 光イオン化断面積を用 いて, 各元素の化学結合状態の同定と定量を行い、CP Ti の 結果と比較した。

すべての試料の XPS スペクトルから、C、N、O、Ti が検 出された(Fig. 2)。また、Hanks 溶液中に浸漬した試料で は、P、Ca が検出された。P 2p および Ca 2p3/2 のエネルギ ー領域のスペクトルピークの Ebより、Pと Ca はリン酸イ オン (PO4<sup>3-</sup>、HPO4<sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO4<sup>-</sup>) および Ca<sup>2+</sup>として Ti 表面 に存在しており、これらの化学結合状態は浸漬時間に拘 わらず変化しなかった。Fig. 3に Hanks 溶液への浸漬に 伴う各試料表面のCaの相対濃度変化を示す。TiO<sub>2</sub>(poly) の浸漬時間 t (t =10<sup>0</sup>~10<sup>5</sup> s) における Ca の相対濃度 C<sub>Ca</sub>(t) は対数則に従い増加することが明らかとなった。 また、浸漬時間 10<sup>0</sup>~10<sup>5</sup> s における Ca の吸着量は、CP Ti より TiO<sub>2</sub>(poly) の方が多かった。これは TiO<sub>2</sub>(poly) の表面粗さが影響したと考えられる。TiO<sub>2</sub>(001)、 TiO<sub>2</sub>(110)、TiO<sub>2</sub>(111)においては、C<sub>Ca</sub>の経時変化に規 則性は認められなかった。なお、エネルギー的に最も 安定な結晶面である TiO2(110) では、浸漬時間 104 s お よび  $10^5$  s において Ca は検出されなかった。Fig. 4 に Hanks 溶液への浸漬に伴う各試料表面の P の相対濃度 変化を示す。TiO2(001) における P の相対濃度 Cp は浸



356 354 352 350 348 346 344 Binding Energy, *E<sub>g</sub>* / eV Fig. 2 Hanks 液に 10<sup>5</sup> s 浸漬した TiO<sub>2</sub>(poly)表面

からの XPS 狭領域スペクトル

清直後 (10<sup>0</sup> s) から対数則に従 い増加することが明らかとなっ た。なお、TiO<sub>2</sub>(110) における C<sub>P</sub>は、TiO<sub>2</sub>(001)とは対照的に 浸漬時間10<sup>4</sup>sまで一定の値を示 し、その後わずかに増加した。 また、TiO<sub>2</sub>(111)、TiO<sub>2</sub>(poly)、CP Ti における Cp は、初期にある一 定の値を示し、その後、対数則 に従い増加することが明らかと なった。このとき、Cp が増加に 転じた順番は、TiO<sub>2</sub>(001)、 TiO<sub>2</sub>(poly), CP Ti, TiO<sub>2</sub>(111), TiO<sub>2</sub>(110)の順であった。すなわ ち、試料表面のリン酸イオン吸 着能は TiO<sub>2</sub>(001) が最も高く、 次いで TiO<sub>2</sub>(poly)、CP Ti、 TiO<sub>2</sub>(111)の順で高く、TiO<sub>2</sub>(110) が最も低いことを示している。 Ti 表面上でリン酸カルシウムとし て存在することが明らかとなった。 すなわち、Ti 表面上でのリン酸カ ルシウム形成は、溶液中の析出物 の付着によるものではなく、P お よび Ca と Ti 表面との直接の界面 反応による。[Ca]/[P]比は Fig. 3 に 示すように、Ca イオンの取り込み が始まる 10<sup>3</sup> s 以降対数則に従っ て増加する。Fig.4に示すように、 リン酸カルシウム形成前は表面皮 膜の厚さは一定だが、リン酸カル シウムの形成に伴ってその厚さは 対数則に従って増加する。

#### 3. 結論

結晶性バルク体のルチル TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>(001)、TiO<sub>2</sub>(110)、TiO<sub>2</sub>(111)、 TiO<sub>2</sub>(poly))をHanks溶液中に浸漬 し、各試料表面における Ca-P 形

成の経時的変化を解析し、CP Ti と TiO<sub>2</sub>の結晶性や組成、化学結合状態の相違が初期の Ca-P 形成におよ ぼす影響を検討した。その結果、 ルチル TiO<sub>2</sub>表面における C<sub>ca</sub>は、TiO<sub>2</sub>(poly) を除き濃度変化に規則 性は認められなかった。一方で、P の相対濃度は、はじめ一定の濃度を示し、その後は P と試料表面と の直接の相互作用によって対数則に従って増加した。C<sub>P</sub> は TiO<sub>2</sub>(001)、TiO<sub>2</sub>(poly)、CP Ti、TiO<sub>2</sub>(111)、 TiO<sub>2</sub>(110) の順に大きく、とくに単結晶試料間では Ti 原子への O 原子の配位数に対応した順序になるこ とが示唆された。TiO<sub>2</sub>(poly) は良好な Ca-P 形成能を示したが、他の試料より大きい値を示した Sa の影 響が考えられる。

#### 参考文献

 Hiji A, Hanawa T, Yokoi T, Chen P, Ashida M, Kawashita M: Time transient of calcium and phosphate ion adsorption by rutile crystal facets in Hanks' solution characterized by XPS, Langmuir, 37, 3597-3604, 2021. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c03540.





Immersion time, t / s



# 分極ハイドロキシアパタイトの局所注射による心筋梗塞後の梗塞巣縮小効果

東京医科歯科大学循環制御内科学 東京医科歯科大学循環生理解析学 東京医科歯科大学生体補綴歯科学 東京医科歯科大学難治疾患研究所 生体情報薬理学 愛知学院大学歯学部解剖学講座 ○山口純司、笹野哲郎 千葉里沙子、小室博明 野崎浩佑

井原健介、古川哲史 永井亜希子

Local Injection of Hydroxyapatite Electret Ameliorated Infarct Size after Myocardial Infarction by OJunji YAMAGUCHI, Tetsuo SASANO, Risako CHIBA, Hiroaki KOMURO, Kensuke IHARA, Kosuke NOZAKI, Akiko NAGAI, Tetsushi FURUKAWA and Tetsuo SASANO

## 1. 研究目的

心筋梗塞は、冠動脈の閉塞により心筋が壊死し、心機能が損なわれる重篤な疾患である。近年の医療体制の 発達や患者管理の進歩に伴い心筋梗塞後の患者予後は改善してきているが、低心機能の残存により心不全を 発症する患者は少なくない。

ハイドロキシアパタイト(HA)は生体適合性に優れ、骨や歯の材料として頻繁に使用されている。HA は電気的に中性であるが、これを分極させて荷電粒子としたものを HA Electret (HAE)と呼ぶ。HAE は、非分極 HA (HAN)と同様にフィブリンや血液凝固因子の吸着作用を持ち、さらに血管新生を伴う骨新生促進作用や血管内皮細胞の再生促進作用が報告されている。これらの報告から、我々は HAE が心筋梗塞後の治療に有用な可能性があると考え、心筋梗塞モデルマウスへの HAE 局所投与が梗塞領域に与える影響を検討した。

#### 2. 研究方法

#### 2. 1 心筋梗塞モデルマウス

10~12 週齢の C57BL/6J マウスを対象とし、人工呼吸および全身麻 酔下で冠動脈左前下行枝を結紮して心筋梗塞モデルマウスを作製し た。冠動脈結紮直後に、左室前壁の梗塞境界領域4か所に対して、① 1mg/mLの HAE (HAE 群)、②1mg/mLの HAN (HAN 群)、あるいは ③純水 (Control 群)をそれぞれ 12.5µl ずつ注入した(計 50µl/匹、Fig.1)。 手術から2週間後に心エコーにて心機能を評価し、心臓を摘出した後、 Masson's trichrome 染色にて線維化領域の評価、および抗 CD31 抗体を 用いた免疫組織染色と qPCR にて血管新生に関わる遺伝子発現量の評 価を行った。さらに、HAE の効果が VEGF シグナル経路を介した効果 であるか確認するために、HAE 群では抗 VEGF 受容体2 抗体 (DC101)



を腹腔内投与し、2週間後に心エコーの評価を行った(HAE-DC101 群)。そのコントロールとして、HAE 群 にアイソタイプ・コントロール抗体を腹腔内投与したマウス(HAE-Cont.IgG 群)と Control 群に DC101 を腹 腔内投与したマウス(Control-DC101 群)を作成し、同様の評価を行った。

#### 2.2 ヒト血管内皮細胞株

ヒト血管内皮細胞株 (EAhy926 細胞) を 96 ウェルプレートで培養し、24 時間後に①純水、②0.1mg の HAN (1mg/mL)、③0.3mg の HAN (3mg/mL)、④1mg の HAN (10mg/mL)、⑤0.1mg の HAE (1mg/mL)、⑥0.3mg

の HAE (3mg/mL)、⑦1mg の HAE (10mg/mL)を投与 した。投与から 48 時間後に qPCR にて VEGFA の発現 量を評価した。

#### 3. 研究成果

#### 3. 1 生存率・心エコー・組織評価・mRNA 定量

手術から 2 週間後の生存率を評価した。HAE 群で 77.3%、HAN 群で 57.1%、Control 群で 62.5%と有意差 はなかったが、HAE 群で生存率が高い傾向が見られた。



HAE 群は、HAN 群および Control 群と比較して 2 週間後 の左室駆出率が保たれていた (52.5±2.7, 34.6±1.6, and 31.4±2.2%, p<0.001 by ANOVA, Fig.2)。さらに、HAE 群 では HAN 群および Control 群と比較して左室拡張末期径 が小さく (3.66±0.13, 4.45±0.13, and 4.18±0.17 mm, p=0.003 by ANOVA, Fig.2)、左室前壁壁厚が有意に保たれ ていた (0.66±0.08, 0.35±0.02, and 0.35±0.02 mm, p<0.001 by ANOVA, Fig.2)。これらの結果はテューキーの多重比較 検定で HAE 群は他 2 群と有意に差が見られた。HAN 群 と Control 群には有意差は見られなかった。

Masson's trichrome 染色では、左室全周(外周)に占める 線維化部分の長さの割合は HAE 群で他の2 群と比較して



## 3. 2 VEGF 阻害薬による HAE の効果の阻害

HAE-DC101 群、HAE-Cont.IgG 群、Control-DC101 群に おいて同様の心筋梗塞作成術と HAE または純水の投与 を行い、生存率を評価した。2 週間後の生存率は HAE-DC101 群で 40%、Control-DC101 群で 30%、HAE-Cont.IgG 群で 70%と、有意差はなかったが DC101 を投与した 2 群 で生存率が低い傾向が見られた (Fig.5A)。HAE-Cont.IgG 群は HAE 群と生存率が近かった。

心エコー(Fig.5B)では、DC101を投与したHAE-DC101 群と Control-DC101 群で HAE-Cont.IgG 群と比較して有 意に左室駆出率が低く (22.2±0.6, 17.3±2.1, 47.5±2.3%, p<0.001 by ANOVA)、左室拡張末期径が大きく (5.13± 0.30, 5.71±0.37, 3.80±0.08mm, p<0.001 by ANOVA)、左 室前壁壁厚が薄かった (0.37±0.02, 0.32±0.02, 0.57± 0.04mm, p=0.001 by ANOVA)。これらの結果は Tukey の 多重比較検定で HAE-Cont.IgG 群は DC101 を投与した 2 群と有意に差が見られた。DC101 を投与した 2 群の 間には有意差は見られなかった。







切片で HAN, HAE は既に吸収されており観察されなかった。 qPCRの結果では、HAE 群は他の2群と比較して Vegf、Icam1、 Vcam1、Hifla、Cxcll2の発現が有意に高かった(Fig.4)。



#### 3.3 ヒト血管内皮細胞株での VEGFA 発現

ヒト血管内皮細胞株である EAhy926 細胞を用いた実験では、 VEGFA の発現は HAE 投与群で濃度依存的に上昇し、純水投与 群・同濃度の HAN 投与群に比して有意に高かった(Fig.6)。

#### 4 結語

HAE は VEGF シグナルを介した血管新生効果によって心筋梗 塞領域を減少させ、心機能を保護することが明らかになった。

5 文献

Yamaguchi J, et al. Circ Rep. 2021; advanced online publication.
 Nagai A, et al. Life Sci 2008; 82: 1162-1168.

Research result



# 高X線造影性と水硬性を持つ歯内療法用Sr<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>セメントの合成と物性評価

東京医科歯科大学先端材料評価学分野 ○宇尾基弘、和田敬広 東京医科歯科大学歯髄生物学分野 Kunlanun Dumrongvute,川島伸之,興地隆史

# Synthesis and estimation of hydraulic Sr<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub> endodontic cement with high radiopacity by OMotohiro UO, Takahiro WADA, Kunlanun DUMRONGVUTE, Nobuyuki KAWASHIMA and Takashi OKIJI

#### 1. 研究目的

ケイ酸カルシウム代替の歯内療法用セメントとして、筆者らはアルミン酸ストロンチウム(Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,以下 S<sub>3</sub>A)を開発・評価した。S3AはX線造影剤を添加することなく、現在の市販歯内療法用セメントである MTA (Mixed Trixide Aggregate)セメントと同等の造影性を示したが、圧縮強度が市販品に比較して十分ではなかった(1)。そこで本研究ではセリウム酸ストロンチウム(Sr<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>,以下 S<sub>2</sub>Ce)を新たに合成し、その硬化特性や流動性、X線造影性など、歯内療法用セメントとして求められる物性について評価を行った。

#### 2 研究成果

#### 2.1 S<sub>3</sub>A の合成

水酸化ストロンチウム (Sr(OH)2•8H2O; 関東化 学)と炭酸セリウム (Ce2(CO3)3•8H2O; 関東化学) を所定組成になるよう混合し、180℃で2時間予熱 後に更に粉砕・混合し、800~1200℃で4時間焼成 した。焼成後の試料をX線回折により相同定した 結果 (Fig.1)、1200℃以上の焼成でS2Ce が得られる ことが判明した。

得られた S<sub>2</sub>Ce 粉末を所定混水比(W/P)で練和し、硬 化時間、圧縮強度、相対流動性および X 線造影性 を評価した。W/P は 0.25~0.5 の間で変化させた。 圧縮試験用試料は直径 4mm、長さ 6mm の円柱状試 料を所定形状のモールドで 24 時間、37℃、相対湿

度 100%で保持して作製した。これを万能試験機 (EZtest, 押下速度 0.75mm/min)で評価した。 相対流動性は練和したセメントペースト 0.06g を 2 枚のガラス板に挟み、1 分間 1kg を載荷した後の、 ペーストの広がり面積から評価した。

#### 2. 2 圧縮強度·相対流動性

Fig.2 に混水比による圧縮強さの変化を示す 練和1日後の圧縮強さは W/P=0.40 までは混水 比の上昇とともに増加し、0.40 で最大となり、 それ以上の W/P では低下した。練和28日後で は圧縮強さが低下し、W/P=0.4 以下でその低下 が顕著であった。

相対流動性は Fig.3 に示すように、W/P の上 昇と共に増加したが、W/P=0.6 でも市販 MTA セメント (ProRootMTA, Dentsply) には及ば なかった。



Fig.1 ストロンチウム塩/セリウム塩混合物の焼成 温度と RD パターンの関係





#### 2.3 X線造影性

S<sub>2</sub>Ce 練和物を 0.4~0.5mm 厚に、比較として 市販 MTA セメントを 1mm 厚に硬化させ、その X 線造影性をデンタル X 線撮像装置(MaxiX; モリタ)を用いて、管電圧=70kV,電流=7mA, 照射口~試料の間隔=15cm,照射時間=0.63 秒に て撮影し、その造影性をアルミニウムステップ を用いて評価した結果を Fig.4 に示す。S<sub>2</sub>Ce セ メントは二倍以上の厚みの市販 MTA セメント と同等の X 線造影性を保持しており、そのア ルミニウム当量は 9mm と、市販 MTA セメント の約 3 倍となった。

#### 2.4 考察

本研究で合成された S2Ce 粉末は1日後の圧 縮強度が前回合成した S<sub>3</sub>A に比べて高く、市販 MTA セメントの練和1日後の圧縮強さの報告値 を上回る値を示し、初期硬化に特徴があること が分かった。但し、練和28日後に大幅に圧縮強 さが低下しており、これは水和物の安定性が低 いためと考えられ、セメント硬化物の長期安定 性が懸念される結果となった。X 線造影性につ いては重元素である Ce を含むこと、Ce の吸収 端が40keVと歯科用X線源の最大エネルギー付 近であり、照射 X 線の高エネルギー成分を高効 率で吸収できることから、高い造影性を示した ものと考えられる。現在の市販 MTA セメントで は主成分である C<sub>3</sub>Sの X 線造影性が低いため、 酸化ビスマスを造影剤として 10%程度添加して おり、それによる強度低下や歯質着色が懸念さ れている。本研究の S<sub>2</sub>Ce は当該成分自体が高 い X 線造影性を持つ上に、単独で水和硬化し、







Fig.3 種々の W/P で練和した S<sub>2</sub>Ce の相対流動性

初期硬化強度が高いことから、MTA セメントの代替成分として有用と期待された。

## 3. 参考文献

- S.Adel, T.Wada, N.Kawashima, A.Abdow, H.Watanabe, T.Kurabayashi, T.Okiji, M.Uo, Preparation and properties of tristrontium aluminate as an alternative component of mineral trioxide aggregate (MTA) cemen, Dent. Mater. J. 2021, 40, 184–190.
- (2) K. Dumrongvute, S. Adel, T. Wada, N. Kawashima, C. Piyachon, H. Watanabe, T. Kurabayashi, T. Okiji, M.Uo, Distrontium Cerate as a Radiopaque Component of Hydraulic Endodontic Cement. Materials 2022, 15, 284.



# 高次構造制御チタニアナノシートの電気分極処理による高機能化

○野崎浩佑,小若泰之,三原朋之,山下仁大, 三浦宏之,若林則幸 譚振権 位髙啓史 大原智

The dipole regulation of highly oriented titania nanosheet via the electrical polarization process by OKosuke Nozaki, Yasuyuki Kowaka, Tomoyuki Mihara, Kimihiro Yamashita, Hiroyuki Miura, Noriyuki Wakabayashi, Zhenquan Tan, Keiji Itaka, and Satoshi Ohara

#### 1. 研究目的

チタニア(TiO<sub>2</sub>)は表面での酸化還元反応により脱色・抗菌作用を発揮し,医療分野や歯科医療分野において 応用されている.チタニアの脱色作用は,色素がチタニア試料表面へ吸着し,酸化還元反応により分解され 達成されるが,その高効率化のため様々な表面改質方法が検討されている.生体材料で主に利用されている アナターゼ型チタニア粒子の結晶面は,主に {101} 面が 95%を占めており, {001} 面と比較して優位に表面 に露出している.我々は,チタニアの高機能化のため,アナターゼ型チタニアの {001} 面を多く露出した高次 構造制御チタニアナノシートを作製し,従来のチタニアナノ粒子と比較して優れた光触媒活性を有すること を明らかにした.

また,我々は、マイクロアーク酸化により形成したチタニアを電気分極による双極子モーメントの制御に より、表面電荷が誘起し、生体活性が向上することを報告した.電気分極処理による表面改質法は、チタニ アの組成を変更せずに機能向上可能なことから近年注目されている.生体親和性を有するセラミックスは電 気分極による表面改質により、生体の反応をマニピュレート可能なベクトルマテリアルとしての使用が可能 となる.骨補填材として利用されているハイドロキシアパタイトにおいても電気分極により表面改質により、 擬似体液浸漬下でのハイドロキシアパタイト沈着の亢進、生体内における骨形成能の促進、細胞実験により 骨芽細胞分化の亢進など良好な結果が得られている.しかしながら、本手法を用いたことによるチタニアナ ノシートの高機能化は不明である.そこで本研究では、電気分極処理による NS の表面改質の試みと、分極 チタニアナノシートの色素分解性を評価し、その機能を明らかにすることを目的とした.

#### 2 研究成果

#### 2. 1 分極チタニアナノシートの作製と光触媒活性評価

ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムおよびチタンブトキシドを出発原料として仕込み F/Ti 比が 0.3 にな るよう混合した.得られた前駆体を 180℃,6 時間で水熱合成し、メタノールおよび蒸留水を用いて複数回超 音波洗浄を行った.得られた粉体は凍結乾燥を行い、チタニアナノシートとした(NS0.3).対照群としてチ タニアナノ粒子(酸化チタン(IV)、アナターゼ型、富士フィルム和光純薬、以下、NP)を用いた.作製した 試料は X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)にてキャラクタリゼーションを行った.

NS0.3 および NP をアルミナリングに充填し, 白金箔の電極で挟み込み, 300V/mm, 300℃にて1時間直流電界下にて電気分極処理を行った(P-NS0.3, P-NP)(図1). 対照群として, NS0.3 および NP を 0V/mm と 300℃の条件で 同様の工程で加熱のみを行なったものとした(NP-NS0.3, NP-NP). 分極試料 は熱刺激脱分極電流測定(TSDC)にて評価した.

分極チタニアナノシートの光触媒活性による色素分解能を検討するため に、0.3mM メチレンブルー溶液(MB)を用いて脱色試験を実施した.それぞ れの試料が 10mg/mL となるよう MB と混和した. 試料を、20℃、365nm、 2.5mW/cm<sup>2</sup>の条件で UV 照射(HL100G、セン特殊光源)を行った. 照射開 始から 1、30、60、120、180、240、480 分経過毎に 100 µL 採取し、遠心分



図1 電気分極処理

離(13000rpm, 10分間)を行い、上清を10倍希釈し、630nm で吸光度測定を行った.非照射群として、アルミ 箔で遮蔽し同様の条件でUV 照射後、吸光度を測定した.

#### 2.2 実験結果

XRD より, 合成した NS0.3 および NP はアナターゼ型チタニア結晶のピークと一致しており,本手法によ り単相のアナターゼ型チタニアを得ることが可能である.また,対象群の NP は,アナターゼ型とルチル型 に一致するピークが認められ,混相であることが示された.TEM 画像より NS0.3 は,長さ約 6.7nm,厚み約 4.8nm であり,均一な粒子を得ることができた.NP は約 40~300nm の様々な粒径の粒子が認められた.TSDC の結果,P-NS0.3 は 40,225,318,346,479℃でピークが認められた.一方,P-NP は 25℃のピークと 300℃ から発散する波形が得られた.加熱のみの NP-NS0.3 も NP-NP のいずれにおいてもピークは認められなかっ た.蓄積電荷量を求めたところ,それぞれ 410  $\mu$  C/cm<sup>2</sup> (P-NS0.3),245  $\mu$  C/cm<sup>2</sup> (P-NP),3  $\mu$  C/cm<sup>2</sup> (NP-NS0.3), 1  $\mu$  C/cm<sup>2</sup> (NP-NP) であった.このことは,NP-NS0.3 は,電気分極処理により複数のメカニズムにより双極 子モーメントが形成され,表面電荷の誘起が達成されたこ

脱色試験ではいずれの試料においても吸光度の減少が認められ、480分後において最も減少したのはNP-NS0.3であった.NP,NS0.3 いずれも電気分極処理した試料がより減少し、その効率はNPと比較してNS0.3がより大きかった. 電気分極処理による表面電荷の誘起は、NS0.3 およびNPともに有効であるが、NS0.3の方が効果的であることを示唆さしている.このことは、試料中に存在する双極子モーメント形成のキャリアとなる欠損などに依存すると考えられる.



以上より、高次構造制御と電気分極の併用によってより

MB の分解効率の高いチタニアの作製が可能であることが明らかとなった.しかしながら,分解効率が促進 したメカニズムは不明であり,今後さらなる検討が必要と考えられる.また,本研究は,粉体を電気分極処 理により高機能化することが可能であることが示されたが,臨床応用するにあたり,その使用方法が問題と なる.今後,医療現場に供する際の応用方法の検討も必要である.

#### 3. 参考文献

- 1. Yamaguchi J, Chiba R, Komuro H, Ihara K, Nozaki K, Nagai A, Furukawa T, Sasano T. Local Injection of Hydroxyapatite Electret Ameliorated Infarct Size After Myocardial Infarction. Circ rep. 4:38-47, 2022.
- Inokoshi M, Shimizubata M, Nozaki K, Takagaki T, Yoshihara K, Minakuchi S, Vleugels J, Van Meerbeek B, Zhang F. Impact of sandblasting on the flexural strength of highly translucent zirconia. J Mech Behav Biomed Mater. 115:104268, 2021.
- 3. Inokoshi M, Nozaki K, Takagaki T, Okazaki Y, Yoshihara K, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Initial curing characteristics of composite cements under ceramic restorations. J Prosthodont Res. 24;65(1):39-45, 2021.
- Nakai H, Inokoshi M, Nozaki K, Komatsu K, Kamijo S, Liu H, Shimizubata M, Minakuchi S, Van Meerbeek B, Vleugels J, Zhang F. Additively Manufactured Zirconia for Dental Applications. Materials (Basel). 1;14(13):3694, 2021.
- Noda M, Omori S, Nemoto R, Sukumoda E, Takita M, Foxton R, Nozaki K, Miura H. Strain analysis of anterior resin-bonded fixed dental prostheses with different thicknesses of high translucent zirconia. J Dent Sci. 16(2):628-635, 2021.
- Sukumoda E, Nemoto R, Nozaki K, Omori S, Noda M, Sato M, Takita M, Miura H. Increased Stress Concentration in Prosthesis, Adhesive Cement, and Periodontal Tissue with Zirconia RBFDPs by the Reduced Alveolar Bone Height. J Prosthodont. doi.org/10.1111/jopr.13293, 2020.
- 7. Komuro H, Yamazoe M, Nozaki K, Nagai A, Sasano T. Cardiomyocyte uptake mechanism of a hydroxyapatite nanoparticle mediated gene delivery system. Beilstein J Nanotechnol. 11: 1685–1692, 2020.
- Shimabukuro M, Tsutsumi Y, Nozaki K, Chen P, Yamada R, Ashida M, Doi H, Nagai A, Hanawa T. Investigation of antibacterial effect of copper introduced titanium surface by electrochemical treatment against facultative anaerobic bacteria. Dent Mater J. 39(4):639-647, 2020.



分野:バイオ・医療機器材料分野

# 部分石灰化脱細胞化組織の調製

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 東京女子医科大学先端生命医科学研究所 岡山大学大学院生体材料学分野 ○木村剛、鈴木美加、橋本良秀、岸田晶夫 高橋宏信、清水達也 岡田正弘

# Preparation of calcified decellularized tissue by OTsuyoshi KIMURA, Mika SUZUKI, Yoshihide HASHIMOTO, Hajime YOSHIDA, Akio KISHIDA, Hironobu TAKAHASHI, Tatsuya SHIMIZU and Masahiro OKADA

## 1. 研究目的

我が国は、世界に先駆けて高齢社会を迎え、老化に伴う生体機能の低下(フレイル)を基盤とした健康障 害が問題となっている。特に、要支援・要介護になる原因の約25%は運動器の障害であり、運動器機能維持 による健康寿命の延伸が大きな課題と言える。硬組織と軟組織を繋ぐ境界組織である腱・靭帯の治療として は、保存療法や外科治療(自家移植、人工腱・人工靭帯移植)が行われており、外科治療では自家移植が最も広 く用いられている。しかし自家移植では長期経過しても術側の組織採取の影響によりドナー筋の活動低下が 残存することが報告されており、人工腱・人工靭帯を用いた治療では、一定の効果を示すものの再断裂が起 こりやすいという課題がある。そこで、腱・靭帯に対する再生が期待されており、組織工学的手法や細胞治 療などが試みられている。そのひとつとして、生体組織から細胞成分を除去した細胞外マトリックスである 脱細胞化腱・靭帯が代替組織として検討されている。良好な機械的特性を示すものの、高密度の繊維組織か ら構成されているため、比較的容易に表面は再細胞化されるが組織の内部の再細胞化は困難な場合が多い。 このことから、我々は膜状の脱細胞化ブタ心膜表面を再細胞化し、立体成型することで細胞を均一に有した 靭帯様組織の作製を目指した。また、人工靭帯移植では、大腿骨頭、脛骨頭に骨トンネルを作製後に人工靭 帯を挿入するが、人工靭帯と骨の親和性が低くルーズニングが問題となっている。そこで、上記の脱細胞化 靭帯用組織の骨挿入部に骨親和性を付与すため、脱細胞化靭帯用組織の部分石灰化について検討した。



Fig.1 脱細胞化膜状組織の部分石灰化・再細胞化・3 次元成型による人工靭帯の調製

# 2. 研究成果

#### 2.1 脱細胞化心膜の調製と部分石灰化

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-HCE(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、Von Kossa 染色、TEM 観察にて評価 した。

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 量はそれぞれ 22.8±0.7 と 296±103.2 ng/mg と有意に減少していた(Fig.1A)。また、心膜の形状や厚 みは脱細胞化の前後で変化はなかったが、HE 染色では、ヘマトキシリン陽性の細胞が観察されず(Fig. 1B)、 脱細胞化心膜が得られた。次に、心膜の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察した。繊維が波打ち一方向に 沿って整列している様子が観察された (Fig.2)。未処理心膜では繊維間に細胞外マトリックスが充填されてお り、繊維同士が独立していない状態で観察された。HHP 法脱細胞心膜では、一本ずつ独立した繊維が観察さ れたが、界面活性剤法脱細胞心膜では、所々繊維が接着している様子が観察された。SEM 観察結果から ImageJ による繊維径の測定を行なった結果、HHP 法脱細胞化心膜では 71.04±18.30nm, 界面活性剤法脱細胞化心膜 では 77.03±21.57nm であった。これらは、界面活性剤法より HHP 法にて繊維間の細胞外マトリックスを除 去したことを示す。







Fig.3 脱細胞化心膜表面の SEM 観察

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。石灰化未処理の心膜は、HHP法、界面活性剤法 共にピンセットで摘むと張り付くが、交互浸漬法により石灰化を行なった脱細胞化心膜は、サイクル数の増 加に伴い硬くなり、20、30サイクルでは形状が維持された(Fig. 3)。これは、繊維間に析出したためと考えら れた。交互浸漬後の脱細胞心膜表面の 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. 4)。浸漬回数の増加に伴い、脱細胞化心膜は顆粒に覆われた。20、30サイクルでは心膜表面 の繊維形状は観察できず、表面の小さな顆粒を覆っていくように大きなサイズの顆粒で埋めつくされた。さ らに、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。



Fig.4 脱細胞化心膜の石灰化後の外観と SEM 観察



Fig.5 石灰化脱細胞化心膜のATR-FT-IR 測定

#### 2.2 脱細胞化心膜の再細胞化

HHP法、界面活性剤法にて得られた脱細胞化心膜に繊維芽細胞(NIH3T3)、筋芽細胞(C2C12)、間葉系幹細胞(hMSC)を播種し、再細胞化を検討した。いずれの細胞種においても再細胞化可能である事が示され、脱細胞化心膜表面の繊維に沿った高い配向度で接着し、配向性を維持しながら増殖することが明らかとなった。繊維に沿った細胞配向は、腱および靭帯で観察されることから、本脱細胞化心膜からなる靭帯様組織を人工靭帯として用いる可能性を示す。

# 3. 参考文献

- Y. Hashimoto, A. Yamashita, J. Negishi, T. Kimura, S. Funamoto, A. Kishida, 4-Arm PEG-Functionalized Decellularized Pericardium for Effective Prevention of Postoperative Adhesion in Cardiac Surgery, ACS Biomater. Sci. Eng., 8, 261-272 (2021).
- T. Kimura, R. Tokunaga, Y. Hashimoto, N. Nakamura, A. Kishida, Tumor growth suppression by implantation of an anti-CD25 antibody-immobilized material near the tumor via regulatory T cell capture, Science and technology of advanced materials, Sci. Tech. Adv. Mater., 22, 607-615 (2021).
- 3. M. Kobayashi, M. Ohara, Y. Hashimoto, N. Nakamura, T. Fujisato, T. Kimura, A. Kishida, Effect of luminal surface structure of decellularized aorta on thrombus formation and cell behavior, PLos One, **16**, e0246211 (2021).

Surface properties and biocompatibility of sandblasted and acid-etched titanium–zirconium binary alloys with various compositions

東京医科歯科大学生体補綴歯科学分野	○谭天博、趙 茜、上野剛史、若林則幸
東京医科歯科大学金属材料学分野	陳 鵬、塙 隆夫
物質・材料研究機構	堤 祐介
早稲田大学ナノ・ライフ研究機構	桑江博之、水野 潤
by OTianbo Tan, Qian Zhao, Hiuroyuk	i Kuwae, Takeshi Ueno, Peng Chen, Yusuke

Tsutsumi, Jun Mizuno, Takao Hanawa and Noriyuki Wakabayashi

#### 1. Research Object

Alloying Zr with Ti is a method to improve mechanical properties. Ti-Zr alloys have been investigated as an alternative to commercially pure Ti (c.p.Ti) for application in clinical implants. According to our previous studies on the mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Zr alloys, a Zr proportion in the range of 30–50 mol% has competitive advantages over Ti-10Zr and c.p.Ti<sup>1,2)</sup>. In addition to mechanical properties, surface roughness has a profound effect on cell behavior and, finally, on the osseointegration process, as demonstrated in various reports. Therefore, to verify the appropriate composition of Ti–Zr alloys further, the aim of this study is to investigate the surface characteristics, including the surface roughness of Ti-Zr alloys with a wide range of compositions (10-50 mol%) after the same treatment. In addition, we investigated biocompatibility by evaluating the level of osteoblastic-cell attachment.

Ultimately, we expect to obtain the most appropriate composition of Ti–Zr binary alloys through this series of studies.

# 2. Experimental Results

Scanning electron microscope (SEM) images of SLA (sandblast and acid-etch treatment) surfaces showed similar structures on c.p.Ti, Ti-10Zr, and Ti-30Zr (Fig. 1B, D, and F). The morphologies of Ti-10Zr and Ti-30Zr presented regular microscale pits with sharp peaks, which were similar to those of c.p.Ti. However, interestingly, the morphology of Ti-50Zr (Fig. 1H) presented a completely different shape, which was a comparatively smooth surface at low magnification, and there were no sharp ridges in the highmagnification image.

Figure 2 shows the roughness values of each

Figure1 SEM images of 1,000 × (A, C, E, and G) and 5,000× (B, D, F, and H)



Figure2 Roughness values of Ti and Ti–Zr alloy surfaces after sandblast and acid-etch treatment.

sample modified by SLA. The value of Ra increased from c.p.Ti to Ti-30Zr, and Ti-30Zr exhibited the maximum value (Fig. 2-Ra). Meanwhile, the value of Rms showed an increasing trend between c.p.Ti and



Ti–30Zr (Fig. 2-Rms). Similarly, the values of Ry and Rz for Ti–10Zr were lower than those for c.p.Ti and Ti–30Zr (Fig. 2-Ry and -Rz). In total, Ti–50Zr exhibited significant minimum values for all roughness values.

The wettabilities of c.p.Ti, Ti-10Zr, Ti-30Zr. and Ti-50Zr were measured on days 14 and 28. The contact angle of water on each sample clearly increased between day 14 and day 28 (Fig. 3A, B). Interestingly, the contact angle of water decreased as the 7r concentration was increased on both days. On day 14, the contact

angle of water for c.p.Ti was significantly different from those for Ti–30Zr and Ti–

50Zr, and the contact angle of water for Ti–10Zr was significantly different from that for Ti–50Zr (Fig. 3A), On day 28, significant differences were detected between c.p.Ti and Ti–50Zr (Fig. 3B).

Although no significant difference was observed in the initial cell attachment level between c.p.Ti, Ti–10Zr, and Ti–30Zr, Ti–10Zr showed the highest value among all the samples (Fig. 4B). In contrast, the negative effect of a higher Zr proportion was also detected with a 25% reduction in the cell attachment level on Ti–50Zr surfaces (Fig. 4B). Fluorescence microscopy of cells stained with calcein-AM confirmed the positive and negative effects on the cells on Zr alloys depending on the Zr proportion (Fig. 4A).

Considering the comparable biocompatibility presented herein and previously found superior mechanical properties of Ti–Zr alloys to those of c.p.Ti, chemically modified (SLA) Ti–Zr alloys (Ti–10Zr and Ti–30Zr) are good alternatives to SLA c.p.Ti as dental implants. In contrast, Ti–50Zr may not be considered for clinical use. Although in vivo and clinical outcomes should be investigated further, this study provides

additional evidence of the good potential of SLAmodified Ti–Zr alloys for new implant materials.

#### 3. References

- (1) Akimoto T, Ueno T, Tsutsumi Y, Doi H, Hanawa T, Wakabayashi N. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 106 (2018): 73-79.
- (2) Lee T, Ueno T, Nomura N, Wakabayashi N, Hanawa T. International Journal of Maxillofacial Implants, 31(2016): 547-554.



Figure3 Wettability after 14 days (A) and 28 days (B) after machine-polishing, and sandblast and acid-etch treatment.



Figure4 (A) Fluorescence microscopy images of osteoblastic cells stained with calcein-AM after 6 h of culture. (B) Osteoblastic cellular attachment level evaluated by fluorescence images.



分野:バイオ・医療機器材料分野

# 乏血小板血漿を用いた歯槽骨造成法の確立

東京医科歯科大学大学院 口腔再生再建学分野 〇丸川恵理子 東京医科歯科大学大学院 顎顔面外科学分野 兵頭克弥、寺内正彦 東京医科歯科大学大学院 先端歯科材料学分野 宇尾基弘

# Development of the platelet-poor plasma technique for alveolar bone regeneration by OEriko MARUKAWA, Katsuya HYODO, Masahiko TERAUCHI, Motohiro UO

#### 1. 研究背景

抜歯後の歯槽骨吸収を防止するために人工骨を抜歯窩に填入するソケットプリザベーションや歯槽骨造成法 は安定した歯科用インプラント治療を行うための有効な手段である。この手法に用いられる Hydroxyapatite やβ-Tricalcium phosphate 等の様々な骨補填材が比較的安全に使用されているが、人工骨の使用による免疫応 答や感染のリスクは必ずしも否定できない。また、口腔内外から採取する自家骨は患者自身の骨を用いるこ とから有害事象は非常に低いものの、他部位でのドナーサイトを有することから身体的・精神的な侵襲が生 じる可能性がある。

#### 2. 研究目的

当研究グループでは以前から自己血漿に着目しており、中でも血小板をほとんど含まない血漿層である乏血 小板血漿(Platelet-Poor Plasma: PPP)に着目し、歯槽骨造成方法を目的とした研究に邁進している。これまで の研究成果においても、この PPP は多血小板血漿(Plate-Rich Plasma: PRP)よりも高い骨分化誘導能を有す る結果が得られている。これは他の自己血漿と比較し、PPP に含まれる血液細胞成分や成長因子濃度、フィ



図 1. 精製後の PPP (A)と PRP (B)

ブリン網の構造や強度の違いが影響していると 考えているが、具体的な機序は不明なままである。 そのため、PPPの有する成分や骨増生への機序の 解明と移植に最適な形状に成形することで歯槽 骨増生の新たな手法になるのではないかと考え た。

以上から PPP の有する高い骨形成能を今後の臨 床応用に繋げるにあたり、①より詳細な機序を明 確にすることと、②具体的な移植方法を検討する ことが重要であると考えた。



図 2. SEM による PRP・PPP 画像。PPP は太く密なフィブリン線維を有し(A)、その表面には豊富な 無機質様析出物を認める(B)。

#### 3. 実験方法および、研究成果

これまでの報告においてもラット in vitro, in vivo 評価やビーグル犬 in vivo 評価において、その骨再生 能を評価してきたが、先述した骨造成に関する詳細な機序の解明を目的に下記の実験を進めた。

#### 3-1. PPP 及び、PRP の精製

既報に従い、ビーグル犬を全身麻酔下に採血した。この全血内に抗凝固剤としてクエン酸リン酸デキストロースを添加した。室温にて 800xg で 10 分間遠心分離させ、血小板を含む上層部を PPP として回収した。PRP も同様に全血を採集した後に 700xg で 8 分間遠心分離。赤血球を含む最下層を除去し、1600xg で 8 分間遠心分離。最下層を PRP として採集した。

#### 3-2. アルカリフォスファターゼ活性能評価

ビーグル犬から採集した脂肪 組織から精製することにより 脂肪幹細胞(ADSC)を抽出した。 このADSCを2.5x10<sup>4</sup> cells/cm<sup>2</sup> で播種し、細胞が confluent となった状態から PPP もしく は PRP を含んだ骨分化誘導培 地(OIM)へ変更し、7日目に細 胞を回収。骨分化マーカーで あるアルカリフォスファター ゼ活性能を評価した。

結果としては、骨分化誘導培 地を含まないコントロール群 には ALP の発現を認めなかっ た。PRP 添加群はコントロール 群と比較しても、有意な ALP 産生を認めなかったが、PPP はその両者よりも有意な ALP 産生を認めた。



#### 4. 今後の課題

引き続き、PPP が有する骨造成機序に関する評価を行っていくとともに、その濃度や移植材料としての方法 を検討していくことで、PPP を用いた歯槽骨造成方法を確立する。

#### 5. 参考文献

(1) I. Hatakeyama, E. Marukawa, Y. Takahashi, K. Omura. Effects of platelet-poor plasma, platelet-rich plasma, and platelet-rich fibrin on healing of extraction sockets with buccal dehiscence in dogs, Tissue Eng Part A. **20**, 874-82, (2014). doi: 10.1089/ten.TEA.2013.0058.

(2) E. Marukawa, H. Oshina, G. Iino, K. Morita, K. Omura. Reduction of bone resorption by the application of platelet-rich plasma (PRP) in bone grafting of the alveolar cleft. J Craniomaxillofac Surg. **39**, 278-283, (2011). doi: 10.1016/j.jcms.2010.04.017.

(3) N. Tajima, S. Sotome, E. Marukawa, K. Omura, K. Shinomiya. A three-dimensional cell-loading system using autologous plasma loaded into a porous  $\beta$ -tricalcium-phosphate block promotes bone formation at extraskeletal sites in rats, Mater Sci Eng. **27**, 625-632, (2007). doi: 10.1016/j.msec.2006.05.031.



分野:バイオ・医療機器材料分野

# マウス・ラットにおける偽関節モデルの確立

東京医科歯科大学整形外科 〇橋本泉智、吉井俊貴 東京医科歯科大学整形外傷外科治療開発学講座 江川聡

Establishment of non-union fracture model in mice and rats. OMotonori Hashimoto, Toshitaka Yoshi, Satoru Egawa

# 1. 研究目的

整形外科領域の臨床現場において四肢骨折は日常的によく見られる疾患である。一般的にギプス固定など による保存加療と髄内釘やプレート固定などの手術加療が行われる。しかし、どちらの治療方法においても 骨癒合不全である偽関節に時折遭遇し、治療に難渋することがある。偽関節が起きると痛みが残るだけでは なく、機能低下につづく QOL の低下、社会経済への負担の増加が起きる。

動物実験において骨折モデルは多数報告されているが、治療効果を判定するには自然癒合の得られない偽 関節モデルを用いる必要がある。しかし現状の報告では偽関節モデルは特殊な固定器具を用いたり、骨膜の 焼灼や細菌感染を付加するなど手技が煩雑であり、また実臨床における偽関節と同一機序とは言い難い。

偽関節には大きく hypertrophic non-union と atrophic non-union が存在するが、臨床的に問題となることが多いのは atrophic non-union であり、今回我々はそのモデルを確立することを目的とする。

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 マウスにおける大腿骨骨折に対する髄内釘(スムースピン)固定モデル

イソフルラン吸入による全身麻酔下にマウスの大腿部遠位内側に長軸に沿って皮膚切開を行い、膝蓋腱内側 筋膜を切開し、膝蓋骨を脱臼後大腿骨遠位顆部から 23G 針を髄内に挿入した。その後大腿骨遠位から 1cm の ところにハサミを用いて骨折を作成した。術後 4 週にて屠殺し、X 線にて骨癒合を評価した。癒合率は 100% であった。



#### 2. 2 マウスにおける大腿骨骨折に対する髄内釘(スレッドピン)固定モデル

イソフルラン吸入による全身麻酔下にマウスの大腿部遠位内側に長軸に沿って皮膚切開を行い、膝蓋腱内側 筋膜を切開し、膝蓋骨を脱臼後大腿骨遠位顆部から 1.0mm スレッドピンを髄内に挿入した。その後大腿骨遠 位から 1cm のところにハサミを用いて骨折を作成した。術後 4 週にて屠殺し、X 線にて骨癒合を評価した。 癒合率は 80%であった。







## 2.3 ラットにおける大腿骨骨折に対する髄内釘(スムースピン)固定モデル

イソフルラン吸入による全身麻酔下にラットの大腿部遠位内側に長軸に沿って皮膚切開を行い、皮下、筋膜 を鋭的に切開し大腿骨を露出した。大腿骨遠位から 2cm のところにドリルを用いて骨折を作成した。膝蓋骨 を脱臼後大腿骨遠位顆部から 18G 針を髄内に挿入し固定した。その後。術後 8 週にて屠殺し、X 線にて骨癒 合を評価した。癒合率は 60%であった。







# 2. 4 ラットにおける大腿骨骨折に対するプレート固定モデル

イソフルラン吸入による全身麻酔下に大腿骨長軸に沿って皮膚切開を行い、皮下、筋膜を鋭的に展開し、大腿骨を露出した。プレートにて固定後、ドリルにて 1mm の骨欠損を作成し、骨折モデルを作成した。その後。 術後 8 週にて屠殺し、X 線にて骨癒合を評価した。癒合率は 0%であり偽関節モデルとして優秀な成績を得ら れた。



#### 3. 参考文献

- (1) P. Garcia1, T. Histing, J.H. Holstein, et al, Rodent animal models of delayed bone healing and non-union formation: a comprehensive review, European Cells and Materials Vol.26 2013 (1-14)
- (2) Xuetao Wei,1 Satoru Egawa,1 Renpei Matsumoto, et al, Augmentation of fracture healing by hydroxyapatite/collagen paste and bone morphogenetic protein-2 evaluated using a rat femur osteotomy model, J Orthop Res 36:129–137, 2018

# マイクロパターンを用いた人工神経細胞回路の作製と数理モデル化 -オータプス伝搬遅延による STDP シナプスの選別:孤立した単一神経細胞-

早稲田大学理工学術院<sup>1</sup>、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup>、 東北大学電気通信研究所<sup>3</sup>、東北大学材料科学高等研究所<sup>4</sup> 〇石田実穂子<sup>1</sup>,中西 彬<sup>1</sup>、服部晃平<sup>1</sup>、山本英明<sup>3</sup>、平野愛弓<sup>34</sup>、谷井孝至<sup>1,2</sup>

# Autaptic-delay-dependent selection of STDP synapses: A computational modeling of single neurons in isolation by OMihoko ISHIDA, Akira NAKANISHI, Kohei HATTORI, Hideaki YAMAMOTO, Ayumi HIRANO-IWATA, Takashi TANII

#### 1. 研究目的

オータプスは自身の軸索と樹状突起が会合し形成される、その細胞自身への帰還接続である。オータプス は脳内の様々な箇所に存在しており、大脳新皮質 V 層では神経細胞の 80 %がオータプスを有している<sup>1</sup>。こ のオータプスが細胞ネットワークにおいて、特定の伝搬遅延時間および接続強度を持つときに細胞活動の同 期性を高めることが報告されている<sup>23</sup>。脳内にはオータプスのみならず多数の帰還接続が存在しており、そ れらは脳波の生成といった神経細胞の同期活動に重要な役割を果たしている。さらにその同期活動はシナプ ス可塑性によって制御されており、帰還接続を有するネットワーク中のシナプス接続にスパイクタイミング 依存性可塑性(STDP)を導入することで、淘汰される接続と強化される接続がそれぞれ取捨選択されネットワ ークが形成されること<sup>4</sup>、ネットワークの細胞活動がランダムな活動と過度な同期活動の間の中庸な発火パタ ーンを示すこと<sup>5</sup>が報告されている。オータプスも STDP と同様に同期活動に影響を及ぼしているが、STDP では2つの異なる細胞の発火タイミングを比較し、その2細胞間のシナプスの接続重みを更新するため、孤 立した単一神経細胞のオータプスにおけるシナプス可塑性は考えられてこなかった。

研究チームはこれまでガラス表面の孤立パターン上でラット胎児脳から摘出した単一神経細胞を初代培養 し、自己組織的にオータプスを形成させ、その自発発火パターンを解析してきた。本研究では、この自発発 火パターンの数理モデル化に取り組んだ。STDPによるオータプスの接続強度変化を追跡するため、単一神経 細胞のオータプスに STDPモデルを組み込み、直流電流注入によるオータプスの接続強度の時間変化を調べ た。その結果、オータプスの伝搬遅延時間に依存して接続強度が増強または抑圧された。この増強/抑圧の機 序、および、それがネットワークの同期活動に与える影響を調べた。

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 数理モデル

細胞モデルとしてげっ歯類大脳皮質興奮性神経細胞の活動を表した Hodgkin-Huxley モデルを用いた 6。

$$C_{\rm m} \frac{{\rm d}v}{{\rm d}t} = -\bar{g}_{\rm Na} m^3 h (V - V_{\rm Na}) - \bar{g}_{\rm Kd} n^4 (V - V_{\rm K}) - \bar{g}_{\rm M} p (V - V_{\rm K}) - g_{\rm leak} (V - V_{\rm leak}) - I_{\rm syn} + I_{\rm app}$$
(1)

 $I_{syn}$ 以外の各パラメータは文献 <sup>6</sup> と同じ値を採用した。フィードバック電流 $I_{syn}$ は 2-amino-3-hydroxy-5-methylisoxazol-4-propanoic acid receptor を介して流れる電流の和とシナプス重み $w(0 \le w \le 1)$ の積として表される。

$$I_{\rm syn} = (I_{\rm AMPA} + I_{\rm NMDA}) \cdot w \tag{2}$$

 $I_{AMPA}$ ,  $I_{NMDA}$ は減衰シナプスモデル <sup>7</sup>を用いて表現した。この $I_{syn}$ は神経細胞が発火してから伝搬遅延時間  $\tau_{delay}$ だけ遅れて細胞に流入する(図 1(a))。また、異なる伝搬遅延時間の複数のオータプスを有するとき、シナプス重みwはオータプスごとに異なる値を取りうる。

シナプス重みwは以下の式で表す STDP 曲線にしたがって更新される<sup>8</sup>(図 1(b))。

$$w = w + \Delta w \times 10^{-3} \tag{3}$$

$$\Delta w = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta t}{1.8}\right) & (\Delta t \ge 0) \\ -0.5 \exp\left(\frac{\Delta t}{6.0}\right) & (\Delta t < 0) \end{cases}$$
(4)

ここで、 $\Delta t = t_{AP} - t_{EPSC}$ は細胞発火時刻と $I_{svn}$ 到達時刻の差を表す。

#### 2.2 結果と考察

単一神経細胞が $\tau_{delay} = 1 \sim 20 \text{ ms} (1 \text{ ms}刻み)、計 20 のオータプスを有するとし、それぞれのシナプス重み$  $の初期値は 0.5 とした。<math>t = 5 \sim 10 \text{ sec}$ の間、直流電流 $I_{app}$ を注入し、 $I_{app}$ の振幅を変えながら 15 秒間の細胞活 動のシミュレーションを実行した。この $I_{app}$ は、注目している単一神経細胞が細胞ネットワーク中にあるとし たときに周囲の細胞から受け取る信号を平均化したものとも見なせる。計算終了時の各オータプスの重みを  $I_{app}$ の振幅ごとにヒートマップで表すと(図 2)、各 $I_{app}$ において $\tau_{delay}$ に対して周期的に増強( $w \cong 1$ )と 抑圧( $w \cong 0$ )が繰り返されていることがわかる。なお、電流注入なしの場合( $I_{app} = 0 \mu A/cm^2$ )、細胞は発火せ ず、すべてのオータプスの接続重みは初期値から変化しない。 $I_{app}$ の振幅を大きくすると、 $I_{app}$ 注入時の interspike-interval (ISI)は単調に減少した。

増強/抑圧の選択は ISI と STDP 曲線(式(4))の関係によって説明される。 $I_{app}$ により一定の ISI で発火が誘起 され続けるとき、ある $\tau_{delav}$ のオータプスにおいて $\Delta t$ は以下の式で表せる。

$$\Delta t = \begin{cases} -(\tau_{\text{delay}} - n \times \text{ISI}) \equiv \Delta t_{\text{d}} \\ (n+1)\text{ISI} - \tau_{\text{delay}} \equiv \Delta t_{\text{p}} \end{cases}$$
(5)

ここで、 $n \operatorname{th} < \frac{\tau_{\text{delay}}}{|\mathsf{SI}|} \le n + 1$ を満たす整数である。式(3,4)より、 $\Delta w \operatorname{th} \Delta t \varepsilon$ 引数に取る関数であるから、発火が連続して生じるとき、一回の発火で

$$\Delta w(\Delta t_{\rm n}) \times 10^{-3} + \Delta w(\Delta t_{\rm d}) \times 10^{-3} \equiv W_{\rm nd} \times 10^{-3} \tag{6}$$

だけシナプス重みが変化する。多数回発火した時には $kW_{pd} \times 10^{-3}$  ( $k \in \mathbb{N}$ )だけ重みが変化するため、 $W_{pd}$ の正 負によってシナプス重みの増強/抑圧が判定できる。 これらの結果は、注入電流を周囲の細胞活動の平均と 見なすと、細胞ネットワークの活動によって伝搬遅延時間に依存してオータプスが選別されることを意味す る。これは有効なオータプスの伝搬遅延時間および接続強度がネットワークの活動に応じて時間変化するこ とで、オータプスが同期活動/非同期活動の生成に深く関与している可能性を示唆する。



図 1 (a) 伝搬遅延時間  $\tau_{delay}$  の異なる複数のオータプス を有する孤立した単一神経細胞の模式図. 各オータプス は異なる接続重み w を持ちうる. (b) $\Delta t$  と  $\Delta w$  の関係 を示した STDP 曲線.



#### プスのシナプス重み w

# 3. 参考文献

- Lubke, J. *et al.* (1996) Frequency and Dendritic Distribution of Autapses Established by Layer 5 Pyramidal Neurons in the Developing Rat Neocortex: Comparison with Synaptic Innervation of Ad-jacent Neurons of the Same Class. *Journal of Neuroscience*, 16, 3209-3218
- [2] Yilmaz, E. *et al.* (2016). Autapse-induced multiple coherence resonance in single neurons and neuronal networks. *Scientific Reports*, 6, 30914.
- [3] Fan, H., et al., (2018) Autapses promote synchronization in neuronal networks. Scientific Reports, 8, 580.
- [4] Gilson, M., *et al.* (2009) Emergence of network structure due to spike-timing-dependent plasticity in recurrent neuronal networks. II. Input selectivity-symmetry breaking. *Biological Cybernetics*, 101, 103-114.
- [5] Lubenov, E. V., Siapas, A. G. (2008) Decoupling through synchrony in neuronal circuits with propagation delays. *Neuron*, 58, 118-131.
- [6] Pospischil, M., et al. (2008) Minimal Hodgkin-Huxley type models for different classes of cortical and thalamic neurons. *Biological Cybernetics*, 99, 427-441.
- [7] Tsodyks, M. V., Markram, H. (1997) The neural code between neocortical pyramidal neurons depends on neurotransmitter release probability. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 94, 719-723.
- [8] Borges, R. R. et al. (2017) Spike timing-dependent plasticity induces non-trivial topology in the brain. Neural Networks, 88, 58-64.



分野:バイオ・医療機器材料分野

# 高効率な細胞内物質導入スタンプ技術開発 - 画像認識を用いた自動化-

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、 早稲田大学理工学術院 ○池田 翔,小熊 奏一郎,藤原 彩,鞍掛 碧流, 小山 和洋,三宅 丈雄,谷井 孝至

# Image-recognition-assisted automation of nanostraw stamping for direct delivery of molecules into cells by $\bigcirc$ S. Ikeda, S. Oguma, A. Fujiwara, H. Kurakake, K. Oyama, T. Miyake, T. Tanii

#### 1. 研究目的

ナノストロースタンピング法は、スタンプ後の細胞生存率を低下させず、高い導入率の下で細胞内に物質 を導入できる直接的な物質導入法である[1]。エンドサイトーシスを介さず直接的に物質を導入でき、薬物導 入に対する細胞応答評価[2]や細胞活性の測定[3]、疾病の新たな治療法の開発に向けた研究[4-5]、そしてタ ンパク質や遺伝子による細胞機能の調節[7,8]などへの応用が期待されている。しかしながら、確実な物質導 入や自動化・高速化には、ナノストローの精密位置制御が必須要件となる。ナノストローの長さはディッシ ュ底面に接着している細胞の厚み(<sup>~</sup>10 μm)と同程度であるので、この範囲に収まるようにナノストローを 細胞に刺入して保持し、物質を拡散させて導入する必要がある。本研究では、倒立顕微鏡のCMOSカメラを用 いた画像認識とステッピングモータによる位置制御の連携によるナノストローの刺入深さ制御とスタンピン グ自動化の実行可能性を評価した。

#### 2. 研究成果

#### 2.1 ナノストロースタンピング

トラックエッチドメンブレンに無電解金めっきとドライエッチングを施してナノストローを形成する(図 1)。ガラスチューブの一端にメンブレンを接着し、これを倒立顕微鏡上のステッピングモータへ装着する。 ガラスチューブを導入物質の溶液で満たした状態でステッピングモータを操作し、ナノストローを細胞へ刺 入して保持する(図2)。これにより、ナノストローを介して細胞へ物質を拡散させて導入する。

#### 2.2 画像認識を用いた自動化

メンブレンは直径 10 mm 程度であり、この表面から長さ約 10 µm のナノストローが一様に下向きに突出し ている(図1では上向き)。このナノストロー全体がディッシュ底面に接着している細胞に上から均一に接触 し、上側の細胞膜から刺入されなければならない。接着細胞の厚みはナノストローと同程度であるので、刺 入深さが浅ければすべての接着細胞に均一に物質を導入することができず、また刺入が深すぎると細胞を破 砕してしまうか、刺入後のメンブレンの引き上げとともに細胞を剥離することになる。すなわち、メンブレ ンとディッシュ底面との間を精密に制御できること、さらには、両者が平行であることが一連の刺入プロセ スには必要であり、自動化に向けては刺入プロセスの高速化が求められる。

メンブレン表面に一様に形成したナノストローは、倒立型位相差顕微鏡の対物レンズを通した可視光照明 により、細胞表面に接した状態でも無数の輝点として観察される。すなわち、対物レンズとナノストローメ ンブレンの間には、ディッシュ底面(プラスチックまたはガラス)とその表面に接着している生細胞が存在 し、それらを通して可視光照明することになる。この可視光がメンブレン上のナノストローにより乱反射し たものが、やはりディッシュ底面と接着細胞を通して対物レンズに入る。この光学的配置において、位相差 像取得用の対物レンズを用いると、メンブレン上のナノストローが無数の輝点として観察され、さらに、そ の先端位置が焦点に位置するときに、明瞭な像コントラストを生むことを見出した。輪郭抽出フィルタを通 して得られた輝度分散-位置特性は結像位置近傍で急峻なピークを示す(図3)。このピーク位置検出は、 ナノストローの刺入深さを判定するための指標として用いることができる。

メンブレン表面をコンピュータプログラムの xyz 座標系で表現する。これを、メンブレン表面の3点計測 により行う。ステッピングモータを用いてメンブレンの高さを変えながら、上述の輝度分散-位置特性をリ アルタイムに取得し、ピーク位置を探す。このとき、対物レンズの高さは一定に維持する。メンブレンの xy 座標と高さ(z 座標)を組み合わせると、焦点に位置するメンブレン表面の xyz 座標が1つ決まる。同様に して、メンブレン表面上の3点の座標を取得すれば、メンブレン表面を xyz 座標系に投影できる。次に、デ

ィッシュ底面を同 xyz 座標系に投影する。同一の光学系を用いて、ディッシュ底面像に対して、輪郭抽出フ ィルタを通して得られた輝度分散-位置特性は、やはり、結像位置近傍で急峻なピークを示す。顕微鏡ステ ージの xy 座標と対物レンズの高さ(z 座標)を計測することにより、ディッシュ底面の3点計測を通して、 ディッシュ底面をコンピュータプログラムの xyz 座標系に投影できる。傾斜補正機構を用いて、メンブレン とディッシュ底面とが平行になるようにする。

#### 2.3 導入率評価実験

本研究では、ディッシュ底面にサブコンフルエントないしコンフルエントに成長した HeLa 細胞に、PBS で 希釈した Calcein 蛍光色素(1.6 mM)を導入し(刺入時間:5 分間)、その蛍光像を取得することによって Calcein の導入率を評価した(図4)。結果として、刺入領域に100%の成功率で HeLa 細胞へ Calcein が導入 された。細胞全体にナノストローを一様に刺入するためには、上記の傾斜補正機構に対して、さらなる最適 化が必要であるが、実験結果は、画像認識とステッピングモータによるナノストロースタンピング法の自動 化が実現可能であることを実験的に示している。



# 3. 参考文献

[1] Zhang, B. *et al.* (2019). Nanostraw membrane stamping for direct delivery of molecules into adhesive cells. *Scientific Reports*, Vol. 9, No. 1.

[2] Thakur, S.S. *et al.* (2017). Stably engineered nanobubblesand ultrasound – an effective platform for enhanced macromolecular delivery to representative cells of the retina. *PLoS ONE*, Vol. 12, No. 5.

[3] Xu, A.M. *et al.* (2017). Direct intracellular delivery of cell-impermeable probes of protein glycosylation by using nanostraws. *ChemBioChem*, Vol. 18, No. 7, 623-628.

[4] Kim, A. *et al.* (2016). Intracellular delivery of charge-converted monoclonal antibodies by combinatorial design of block/homo polyion complex micelles. *Biomacromolecules*, Vol. 17, No. 2, 446-453.

[5] Wang, J. *et al.* (2009). Intracellular adenosine triphosphate delivery enhanced skin wound healing in rabbits. *Annals of Plastic Surgery*, Vol. 62, No. 2, 180-186.

[6] Wadia, J.S. and Dowdy, S.F. (2005). Transmembrane delivery of protein and peptide drugs by tat-mediated transduction in the treatment of cancer. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 57, No. 4, 579-596.

[7] D'Astolfo, D.S. et al. (2015). Efficient intracellular delivery of native proteins. Cell, Vol. 161, No. 3, 674-690.

[8] Stock, K. *et al.* (2010). Transcription factor-based modulation of neural stem cell differentiation using direct protein transduction. *Cellular and Molecular Life Sciences*, Vol. 67, No. 14, 2439-2449.



分野:情報通信材料分野

# 高品質酸化物薄膜デバイス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 〇節原 裕一、竹中 弘祐、都甲 将 東京工業大学フロンティア材料研究所 神谷 利夫、井手 啓介

Development Plasma Processing Technology

for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films

by OYuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO, Toshio KAMIYA and Keisuke IDE

#### 1. 研究目的

近年、次世代デバイスとして期待されているフレキシブルデバイス・ウェアラブルデバイスの実現に向けて、 大面積の有機基材上に低温で高品質な無機材料を形成することは求められている。そこで本研究では、無機・有 機ハイブリッド構造形成において重要な無機材料形成における有機層の損傷抑制が可能な低温・低ダメージの大 面積形成プロセスを実現するために、プラズマ制御による低温プロセスの開発を行っている。これまでに、マグ ネトロン放電に重畳した誘導結合プラズマを独立に制御し、スパッタ粒子の流束と薄膜の結晶性や組成に影響す る反応性粒子の流束を独立に制御可能なプラズマ支援反応性スパッタリング法を開発し、スパッタ粒子の流束と 薄膜の結晶性や組成に影響する反応性粒子の流束を独立に制御することにより、低温で高品質な a-IGZO 薄膜形成 を実現している。本年度は、大面積基板への TFT の低温での均一形成を念頭に、製膜プロセス最適化と低温ポス トプロセス(プラズマアニール)によって高移動度酸化物半導体薄膜の大面積均一かつ低温での形成に向けた研 究を行った。

# 2. 研究成果

本研究で用いた大面積プラズマ支援反応性スパッタリング装置では、ターゲットには InGaZnO<sub>4</sub> 焼結体ターゲット を有したマグネトロンスパッタ源(ターゲットサイズ:500 mm x 150 mm)2 台の間に本の低インダクタンスアンテナ (Low-inductance antenna: LIA)を用いた誘導結合型プラズマ源をそれぞれ3本ずつ合計9本配置している。製膜室 の全圧を2.0 Paとしてプロセスガスとして Ar を供給した後、LIA に高周波電力(13.56 MHz)を投入してプラズマを 生成し、ターゲットに直流電圧を印加することで製膜を行った。また、直流電圧と基板-ターゲット間距離(Distance between Substrate to Target:  $D_{ST}$ )を変化させた。プラズマ照射実験においては、プラズマ照射装置に試料を導入し、 全圧を1.3 Paとして Ar+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>混合ガスを供給した。プラズマ照射装置には8本のLIA が配置されており、高周波電

カ (13.56 MHz) を投入して誘導結合プラズマを生成し、プラズマアニールを行なった. その後 TFT を作製し,電気的特性を評価した。

製膜実験に先立ち、大面積基板上において、面内 均一な膜厚で製膜を行うために最適な基板-ターゲ ット間距離を求めるために、膜厚分布シミュレーシ ョンを行った。その結果 Dst を増加させると堆積膜 の面内均一性が構造することが明らかとなった。そ こで、実際の大面積プラズマ支援反応性スパッタリ ング装置を用いて、膜厚面内均一性のターゲット-基板間距離に対する膜厚の面内均一性を Dsr を変 化させて調べた。Fig. 1にDsrと直流電圧を変化さ せた場合の製膜速度面内均一性の変化を示す。Dst 120 mm, 170 mm においては直流電圧を大きくする と面内均一性が改善している。これは直流電圧増加 に伴ってマグネトロンスパッタ放電によるプラズ マ密度分布が変化することが一因として考えられ る。また、*D*srを220 mm まで大きくすると、直流 電圧に関わらず良い面内均一性が得られた。そこで 最も良い面内均一性が得られた直流電圧-260 V を、



Fig. 1. 膜厚面内均一性のターゲット-基板間距離依性



TFT 作製の製膜条件として用いた。Fig. 2 に Ar+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>プラズマアニールを180分施したIGZO TFT と、酸素雰囲気中で400 ℃において60分の 熱アニールを施したIGZO TFTの電界効果移動度 の面内における分布を示す。熱アニールに比べて プラズマアニールを施した TFT のほうが全体的 に高い電界効果移動度を示す。これは、高い酸化 力を示す OH ラジカルがダングリングボンドを 選択的に終端させているためだと考えられる。

以上の結果より、プラズマ支援反応性スパッタ リング法とプラズマアニールが現行のプロセス に代わる、大面積均一かつ低温形成に有効なプロ セスである可能性が示唆された。

# 3. 発表論文等

## 国際会議等発表

- K. Takenaka, Y. Hayashi, H. Komatsu, S. Toko, G. Uchida, A. Ebe, Y. Setsuhara, Plasma-Enhanced Reactive Processes for Low-Temperature Fabrication of High-Mobility Oxide Thin Film Transistors, INTERFINISH2020 20th world congress, September 6-8, 2021, Web conference.
- K. Takenaka, Y. Hayashi, H. Komatsu, S. Toko, G. Uchida, A. Ebe, Y. Setsuhara, Plasma-assisted reactive processes for low-temperature formation of functional materials, 5th Asia Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2021), September 26-October 1, 2021, Remote e-conference. (Invited talk)
- K. Takenaka, Y. Hayashi, H. Komatsu, S. Toko, G. Uchida, A. Ebe, Y. Setsuhara, Effect of process conditions on characteristics of InGaZnO thin-film transistors fabricated with plasma-assisted reactive process, The 42nd International Symposium on Dry Process (DPS2021), November 18-19, 2021, Web conference.
- 林祐仁,小松響,都甲将,竹中弘祐,江部 明憲,節原裕一、Characterization of IGZO Thin-Film Transistors Prepared with Plasma-Assisted Reactive Processes,第39回プラズマプロセシング研究会/第39回 プラズマ材料科学シンポジウムスパッタリング(SPP-9/SPSM34)、2022年1月24-26日,Web会議.

分野:情報通信材料分野

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

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

## by OByungho PARK, Hiroshi NISHIKAWA, Mikiko SAITO and Jun MIZUNO

#### 1. Research Object

Wide bandgap (WBG) semiconductors, such as SiC and GaN, are being developed as promising replacements for Si-based semiconductors because they have high power density, operation frequency, and

break down voltage. These WBG semiconductors can operate efficiently at temperatures above 300 °C [1]. The alternative high-Pb containing solder materials are needed by environmental regulations, such as the Restriction of Hazardous Substances of the European Union. Recently, sintering metallic nanoparticles such as Ag and Cu have been explored by virtue of their high melting temperatures and superior electrical and thermal conductivities [2]. However, the nanoparticle paste contains various organic substances. During the bonding process, residual organic materials can induce the formation of unexpectedly large voids or gaps in the joint through the coffee-ring effect [3]. To address these issues, we previously have proposed a novel solid-state bonding method suitable for applications in high-temperature power devices (> 300 °C). The method achieved nanoporous bonding (NPB) via nanoporous metal sheets in the absence of organic substances. Kim et al. [4] reported that solid-state NPB can be achieved using а nanoporous Ag sheet. The shear strength achieved by a joint formed through NPB at a high temperature of 350 °C is approximately 25 MPa, which is comparable to that of a joint formed using a conventional Pb-5Sn solder for high-temperature applications. In this study, we investigated whether nanoporous Cu (NPC) sheets produced from coldrolled Mn-Cu precursor sheets can be employed for this bonding method. In addition, we evaluated the effects of thermal storage time at 250 °C on the shear strength of NPC joints.



Figure 1 Shear strength of NPC joints formed at various bonding temperatures for 10 min.



Figure 2 Cross-sectional BSE images of NPC joints formed at various bonding temperatures for 10 min.

#### 2. Experimental Results

Fig. 1 shows the shear strength of the NPC joints formed at 200 °C is approximately 14.1 MPa, and gradually increases with increasing bonding temperature up to 20.4 MPa at 300 °C. The high shear strength of the NPC/Cu joints formed at  $\geq$  350 °C ( $\geq$  30 MPa) exceeds the shear strength of conventional Pb–5Sn solder joints [5]. The initial increase in the shear strength is due to an increase in the diffusion rate of the Cu atoms between the NPC sheet and Cu disk with increasing temperature.

Fig. 2 shows cross-sectional images of NPC joints formed at various temperatures under a formic acid atmosphere for 10 min. The NPC joints formed at 200 and 250 °C are incomplete, The NPC joint formed at 300 °C contains local dense areas that are associated with neck growths that lead to the densification of the microstructure along the entire joint. Moreover, in the NPC joint formed at 350 °C, significant neck growth is observed. The high shear strength of the NPC joint formed at 350 °C, the joint is so dense that the interface between the NPC sheet and the Cu disk is difficult to distinguish.

Shear test results of NPC joint with bare Cu disk during thermal storage test are shown in Fig. 3. The results of shear test of as-bonded NPC



Figure 3 Shear strength of NPC joints during thermal storage test at 250 °C for various thermal storage times.

joint 30 MPa. The shear strength gradually decreased with increasing of thermal storage time, and it showed 27 MPa with the thermal storage time of 1000 h at 250 °C. These results may arise from the different oxidation behavior of bare Cu substrate. EPMA mapping on the fracture surface was investigated in order to reveal reason of joint degradation during thermal storage test. Through the examination of fracture surfaces, the variation of fracture mode is closely related with shear strength of NPC joint. Fig. 4 shows the fracture of as-bonded samples observed only Cu signal without O signal. In contrast, after thermal storage test, O signal significantly increased with increase of thermal storage times. This indicates that Cu surface is oxidized after thermal storage. Therefore, this oxidation reaction affect degradation of shear strength with increasing thermal storage times.



Figure 4 EPMA mapping images of NPC joints during thermal storage test at 250 °C for various thermal storage times.

#### 3. References

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



分野:情報通信材料分野

# 多点電極アレイ上での神経細胞ネットワークのマイクロパターン培養

東北大学電気通信研究所	○佐藤有弥、山本英明、竹室汰貴、	佐藤茂雄
早稻田大学理工学術院		谷井孝至
東北大学電気通信研究所、	東北大学材料科学高等研究所	平野愛弓

# Micropatterned culture of neuronal networks on multi-electrode arrays by OYuya SATO, Hideaki YAMAMOTO, Taiki TAKEMURO, Shigeo SATO, Takashi TANII and Ayumi HIRANO-IWATA

# 1. 研究目的

神経細胞の培養系は生体脳の研究とその理論研究を結ぶ実験系として重要である[1,2,3].しかし,神経細胞 は分散培養系ではランダムに相互接続し,生体内とは異なる発火パターンで活動するため,回路網の階層に おける細胞培養系の活用は限定的であった.私たちは,マイクロ加工技術を応用することで,生体神経回路 で見られる神経活動を持つモジュール構造型神経回路を培養系に再構成し,その神経活動を,蛍光カルシウ ムイメージング法を用いて計測してきた[4,5,6].しかし,蛍光カルシウムイメージング法を用いた活動計測で は,時間分解能が数100 Hz に制限されてしまうという問題が存在していた.本研究では,高密度多点電極ア レイ上にモジュール構造型培養神経回路を再構成し,その活動を高時間分解能で計測し,均質な培養神経回 路と比較をしたので,その結果を報告する.

#### 2. 研究成果

#### 2.1 薄膜型マイクロ流路の作製

マイクロ流路を形成する際のモールドは,洗浄したシリコン基板 にフォトレジスト(SU-8 3010および3050)をパターニングして形成し た.このモールドにゲル状のポリジメチルシロキサン (PDMS)を挿 入し,熱硬化した後に剥離することにより,薄膜型マイクロ流路を 作製した (Fig. 1). PDMS マイクロ流路は,その安定性と再現性の 高さから,細胞パターニングを含むバイオエンジニアリング研究に 広く用いられている[7,8].従来,マイクロ流路と溶液を結ぶ貫通孔 はパンチャーなどを用いて作製されることが多く,数十から百個程 度の細胞から構成される微小神経細胞回路をパターン培養するため のデバイスはあまり提案されてこなかったが,我々は,百 µm 単位 の微小貫通孔アレイを持つ薄膜型マイクロ流路をドロップキャスト 法に基づいて簡便に作製する独自の作製プロセスによりこの問題を 解決した[5].





 Fig. 1
 鋳型モールドの共焦点顕微

 鏡像(上)と PDMS マイクロ

 流路の模式図(下).

#### 2.2 細胞培養と活動計測の方法

高密度多点電極アレイは Maxwell Biosystems 社の MaxOne MEA を用いた[9]. 初めに, 計測電極領域の表面 を poly-D-lysine でコーティングした後, ポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いて作製した薄膜型マイク ロ流路を張り付けることで,神経細胞の接着可能領域を制御した. マイクロ流路のパターン形状は 200×200 µm<sup>2</sup>の正方形 4 つを直線でつないだモジュール型構造パターンを使用した. ここに, 胎生 18 日ラット大脳皮 質から採取した神経細胞を播種し, 培養 14, 21 日目に構成された回路の自発活動を計測した. 計測はサンプ リングレート 20 kHz で行った.

#### 2.3 結果と考察

モジュール構造型培養神経回路とパターニングを施していないランダム培養神経回路における自発的神経 活動の計測結果を Fig. 2 に示す. ランダム回路ではネットワーク全体が強く同期した活動が支配的であるの に対し,モジュール回路ではモジュールごとの発火と複数モジュールの同期発火が混在していた. これを定 量するために同期発火時の発火率を比較したところ,モジュール回路ではランダム回路と比較して値が約 30 倍に低くなっており(モジュール回路: 0.08 Hz (14 div), 0.22 Hz (21 div); ランダム回路: 6.3 Hz (14 div)),過剰

な同期がモジュール回路で抑制されていることが分かった.また,バースト発火の間隔の変動係数もモジュ ール回路で大きくなっており,発火パターンの時間的な複雑性も上昇したことが分かった(モジュール回路: 0.76 (14 div), 0.71 (21 div); ランダム回路: 0.6 (14 div)).

このように、多点電極アレイを用いることにより、細胞パターニングによる構造制御が神経活動パターン に及ぼす影響を詳細に解析することが可能になった.

#### 3. 参考文献

- K. Hattori, H. Kurakake, J. Imai, T. Hashimoto, M. Ishida, K. Sato, H. Takahashi, S. Oguma, H. Yamamoto, A. Hirano-Iwata and T. Tanii, Selective stimulation of a target neuron in micropatterned neuronal circuits using a pair of needle electrodes, Electrochemistry, 89, 348-354 (2021).
- (2) 山本英明,平野愛弓,微細加工表面を用いた培養神経回路の構造機能制御—多細胞システムにおける情報処理の理解と応用を目指して一,電子情報通信学会論文誌 C, **J102-C**, 340-347 (2019).
- (3) M. J. Aebersold, H. Dermutz, C. Forró, S. Weydert, G. Thompson-Steckel, J. Vörös and L. Demkó, "Brain on a chip" : Towards engineered neural networks, Trends Anal. Chem., 78, 60-69 (2016).
- (4) H. Yamamoto, S. Moriya, K. Ide, T. Hayakawa, H. Akima, S. Sato, S. Kubota, T. Tanii, M. Niwano, S. Teller, J. Soriano and A. Hirano Iwata, Impact of modular organization on dynamical richness in cortical networks, Sci. Adv., 4, eaau4914 (2018).
- (5) T. Takemuro, H. Yamamoto, S. Sato and A. Hirano-Iwata, Polydimethylsiloxane microfluidic films for in vitro engineering of small-scale neuronal networks, Jpn. J. Appl. Phys., 59, 117001 (2020).
- (6) R. Hasani, G. Ferrari, H. Yamamoto, T. Tanii and E. Prati, Role of noise in spontaneous activity of networks of neurons on patterned silicon emulated by noise-activated CMOS neural nanoelectronics circuits, Nano Express 2, 020025 (2021).
- (7) L. J. Millet and M. U. Gillette, New perspectives on neuronal development via microfluidic environments, Trends Neurosci., **35**, 752-761 (2012).
- (8) B. Zhang and M. Radisic, Organ-on-a-chip devices advance to market, Lab Chip, 17, 2395-2420 (2017).
- (9) M. Ballini, J. Müller, P. Livi, Y. Chen, U. Frey, A. Stettler, A. Shadmani, V. Viswam, I. L. Jones, D. Jäckel, M. Radivojevic, M. K. Lewandowska, W. Gong, M. Fiscella, D. J. Bakkum, F. Heer and A. Hierlemann, A 1024-channel CMOS microelectrode array with 26,400 electrodes for recording and stimulation of electrogenic cells in vitro, IEEE J. Solid-State Circuits, 49, 2705-2719 (2014).



Fig. 2 モジュール構造型培養神経回路(modular)とランダム培養神経回路(homogeneous)の 自発活動パターンの計測. (a)活動電位の細胞外電位振幅. (b) ラスタープロット.
(c) 平均発火率.

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・ライフ創新研究機構 ○笹川崇男、小林賢 矢野力三、岡本佳比古 川原田洋

Exploration of Innovative Electronic Functions Emerging from Distinct Electronic Structures: Topological Electronic Materials by OTakao SASAGAWA, Masaru KOBAYASHI, Rikizo YANO, Yoshihiko OKAMOTO and Hiroshi KAWARADA

# 1. 研究目的

現行技術の量子ビットを用いた量子コンピュータでは、エラー発生が致命的な問題となっている。この課題に 対するブレークスルーとして期待されているのが、新原理に基づいて、電子(粒子)と正孔(反粒子)が同一で特 殊な非可換量子統計性をもつマヨラナ準粒子を使う「トポロジカル量子コンピュータ」である。この方式では、量 子ビット操作時にエラーを生じないとされるが、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。本研究では、量子情報技術の最難関課題に対して物質科学的に挑戦することを 目指して、マヨラナ準粒子を創発することの出来る物質・材料の開拓と、それらを用いたデバイス構造化によるト ポロジカル量子ビットの開発に取り組む。

## 2 研究成果

# 2. 1 トポロジカル量子ビットの実現に向けた「トポロジカル絶縁体」の開拓

トポロジカル量子ビットに必須のマヨラナ準粒子は、トポロジカル超伝導状態を実現することで発生できるとされる。そして、その実験的なセットアップとして、磁性(磁場あるいは強磁性)および従来型超伝導体と、絶縁性に優れるトポロジカル絶縁体とを近接相互作用させる方法が提案されている。これまでに我々は、Sn0.02Bi1.08Sb0.9Te2Sの化学組成で表される高絶縁性トポロジカル絶縁体の開発に成功してきた。ただし、この素材は成分が5つと多く、しかも精密な不定比の組成制御が必要な系である。この改善を目指して物質開拓を行ったところ、絶縁性にも優れ、単純な2成分の定比組成からなるビスマスハロゲン化物Bi4X4(X=I,Br)を開発した。Bi4X4は、擬一次元の鎖状構造が層を形成し(図1上左図)、van der Waals(wdW)積層して3次元の結晶となる。ヨウ素の系ではそのスタッキング様式に応じて低温α相と高温β相が存在し(図1下左右図)、β相が特定の結晶面にのみトポロジカル表面金属状態をもつ「弱い」トポロジカル絶縁体であることを最初に発見した[7]。その続報として、更に異なる積層様式をもつ臭素の系(図1上右図)は、バルクと表面は絶縁体で特定のエッジ(ヒンジ)に1次元の特殊金属状態をもつ「2次」トポロジカル絶縁体の世界初の例であることも突き止めた[3]。これらの系におけるファンデルワールス積層の様式と多彩なトポロジカル相の出現との間にある背景原理も解明することにより、トポロジカル電子相の制御につながる基礎学理が構築できたことも大きな成果である。



図1. 実験で確立した Bi<sub>4</sub>X<sub>4</sub>(X=I, Br) における vdW 積層様式と多彩なトポロジカル相出現との相関図。

```
Research result
```

# 2.2 トポロジカル量子ビットの実現に向けた「トポロジカル超伝導体」の開拓

前項のアプローチとは異なり、単一物質でマヨラナ準粒子を創発できるトポロジカル超伝導体の発見と確立は、 マヨラナ準粒子挙動の理解や量子ビット構造の単純化といった観点から、革新的素材開発の最大の達成課題 である。種々の候補物質を単結晶試料として開発してきたところ、Fe(Te,Se)超伝導体の磁場中の結晶表面(量 子化磁束芯)において、マヨラナ準粒子の検出に成功した(図2)[6]。現在、理論予測されていなかったマヨラナ 準粒子の多体効果の解明に向けた検証実験を進めている。一方で、定比組成のよりスジの良いトポロジカル超 伝導体の探索も平行して推進中である[1,2,4,5]。



図2. Fe(Te,Se)単結晶の磁場中超伝導状態をトンネル分光測定した結果。(a)結晶構造。(b)量子化磁束 芯におけるトンネルスペクトルの一例。(c)トンネルスペクトルの空間マッピングによる各磁場における量子化 磁束芯の解像図。(d)各磁場において量子化磁束芯にマヨラナ準粒子を検出した割合。

# 3. 発表論文

 (1) "Giant second harmonic transport under time reversal symmetry in a trigonal superconductor" Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* (2022), in press.
 (2) "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).
 (3) "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).

(4) "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).

(5) "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).

- (6) "Zero-energy Vortex Bound State in the Superconducting Topological Surface State of Fe(Se,Te)"
  T. Machida, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Materials* 18, 811 (2019).
- (7) "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

# 側面回折格子 1550nm 帯 InAs/InGaAlAs 量子ドット分布帰還型レーザ

早稲田大学理工学術院<sup>1</sup>、 〇金子瑠那<sup>1</sup>、勝原龍海<sup>1</sup>、矢吹諒太<sup>1</sup>、宇髙勝之<sup>1,2</sup> 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup> 情報通信研究機構<sup>3</sup> 松本敦<sup>3</sup>、赤羽浩一<sup>3</sup>

# 1550 nm band InAs/InGaAlAs quantum dot DFB laser by ORuna KANEKO, Ryumi KATSUHARA, Ryouta YABUKI, 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]他方、分布帰還型(distributed feedback: DFB)レ ーザは、波長オーダーの周期構造により発振波長が制御された単一波長発振が可能である。ところで近 年の超高密度波長多重やデジタルコヒーレントによる光ファイバ通信の大容量化に対応するためには、 単一波長選択性はもとより狭スペクトル線幅を有する通信用レーザの開発が不可欠である。そこで本課 題では、ディジタルコヒーレント技術における光源のスペクトルの狭線幅化や温度安定性の向上のため、こ れらを実現する量子ドット分布帰還型レーザ (QD-DFB)を検討した。[2],[3]

# 2. 研究成果

## 2.1 素子構造と作製

本実験では、情報通信研究機構より作製された InP(311)B 基 板上に歪補償技術を用いた MBE 法により結晶成長された[4] InAs QD 層/InGaAlAs バリア層 14 層積層、またクラッドは InAlAs 層、キャップ層は InGaAs 層からなる 1550nm 帯 QD ウ ェハを用いた。[5]-[7] ウエハ断面図図を Fig.1 に示す。

また今回作製した側面回折格子 DFB レーザの模式図を Fig.2 に示す。回折格子は導波光との相互作用増大のため活性層近く に形成する必要があり、通常は再成長やリッジ導波路形成後に 高度な技術により近傍に形成、[8] さらにシリコン導波路との 接合[9]等の方法が取られるが、この度はより簡易な作製方法を 試みたものであり、リッジ導波路の側面に回折格子が形成され た素子構造を有する。作製方法であるが、まず平坦表面のウェ ハ上に堆積した SiO2 膜上に、EB リソグラフィとドライエッチ ングによって周期 250nm の1 次回折格子列を数ミクロン離し た2列露光及び転写する。次にSiO2周期構造をマスクにドラ イエッチングにより数 100nm キャップ層とクラッド層をエッ チングする。その後2列の回折格子に渡るようにリッジ導波路 パターンを SiO2 膜で形成し、導波路パターンを転写すること で、リッジ構造の側面にグレーティングが形成されるようにな る。そして SiO<sub>2</sub>と BCB 埋め込みによる平坦化によってコンタ クト用の窓開けを作製し、両面に電極を蒸着して完成となる。 作製した DFB LD の断面 SEM 写真を Fig. 3 に示す。中央部が リッジ導波路中央部で電流注入される部分で、その両側のやや 明るい領域が回折格子が掘り込まれた領域である。



Fig.1 1550nm 帯 InAs/InGaAlAs QD ウエ ハの断面模式図。



#### 2.2 素子特性

素子長 1090 μm で両端面が劈開面の DFB レーザにおいて、 室温連続発振を達成した。位相シフトのない DFB レーザのた め、波長15552.1 nmと1552.4 nmでの2モード発振であった。 そこで単一波長化のために構造非対称化とすべく、同じ DFB レーザにおいて一方の端面に低反射 (AR) 膜、他方の端面に 高反射 (HR) 膜を形成し、測定を行った。なお、コーティン グはスパッタリングによって行い、AR では素子側から SiO2 / TiO2 = 201 / 119 nm を堆積させることで反射率は 0.002 %以下 となり、HR では素子側から TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> = 165 / 266 /165/266 nm を堆積させることで反射率は 83.3%以上となる。 一方だけ AR 膜堆積した AR/CL 構造の室温における CW 電流 対光出力特性を Fig.4 に示す。80℃までの CW 発振が達成され た。AR/HR 膜形成後の室温 CW 発振スペクトル特性を Fig. 5 に示す。25 ℃での閾値電流は 73 mA、閾値電流密度は 1.12 kA/cm<sup>2</sup> だった。AR/HR 膜形成により単一モード発振を達成し た。発振波長は1553.54 nm で、サイドモード抑圧比 (SMSR) は 34 dB となった。

実際に作製したものと同じ構造による解析を行った結果、結 合係数  $\kappa$  = 48.9 cm<sup>-1</sup> であった。単一モード発振を達成した DFB レーザの共振器長は 1090 µm であるから、規格化結合係数は  $\kappa$ L = 5.3 であった。 $\kappa$ L の値は大きいが、 $\lambda$ 4 位相シフトなどの共振 器内部で光パワーが大きく変化する構造を採用していないお 陰で、空間的ホールバーニングの影響は少ないと考えられる。

#### 3. まとめ

1550nm 帯 QD-DFB レーザで室温連続発振を達成した。 AR/HR コートを行い、閾値電流と閾値電流密度は 73 mA と  $1.12kA/cm^2$ で単一モード動作を達成した。SMSR は 34 dB で あった。これらにより歪補償技術によって InP(311)B 基板上 に成長した InAs/InGaAlAs 量子ドットウェハを用いることで、 放熱処理なしで DFB レーザにおける 80 ℃までの連続動作を 達成するという高い温度安定性が証明された。

今後の方針として、回折格子の転写技術の向上や1回のエ ッチングでの回折格子作製プロセスの検討、さらに N4 位相 シフトの導入などを図る。

#### 謝辞

本研究は一部 NICT 委託研究(No.01301)の支援を得て実施された。

#### 参考文献

[1] Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett., 40, 939, 1982.

- [2] 森田他, 第68回応用春季, 19p-Z22-9, 2021.
- [3] R. Kaneko, et al., Physica Status Solidi a, 2100453, 2021.
- [4] K. Akahane, et al., Photon. Technol. Lett., 22, 103, 2010.
- [5] A. Matsumoto, et al., Appl. Phys. Express, 7, 92801, 2014.
- [6] A. Matsumoto, et al., Opt. Commun., 344, 51, 2015.
- [7] S. Isawa, et al., Physica Status solidi a, 1900521, 2019.
- [8] V.I. Sichkovskyi, et al., Appl. Phys. Lett., 102, 221117, 2013.
- [9] A. Y. Liu, et al., Opt. Exp., 25, 9, 2017.



Fig.3 作製した QD-DFB レーザのエッチ ング後の断面 SEM 写真。



Fig.4 側面回折格子 QD-DFB レーザの室 温 CW 電流対光出力特性及び温度特 性。



Fig. 5 室温 CW 発振スペクトル。
分野:情報通信材料分野

## ダイヤモンド SQUID の特性向上に向けたジョセフソン接合微細化と手法検討

早稲田大学理工学術院<sup>1</sup>、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup> ○高橋泰裕<sup>1</sup>、若林千幸<sup>1</sup>、川原田洋<sup>1,2</sup> 物質材料研究機構<sup>3</sup> 高野義彦<sup>3</sup>、立木実<sup>3</sup>、大井修一<sup>3</sup>、有沢俊一<sup>3</sup>、蔭浦泰資<sup>3</sup> 東京工業大学フロンティア材料研究所<sup>4</sup> 笹川崇男<sup>4</sup> JJ miniaturization and method study to improve the characteristics of diamond SQUID

by OY. TAKAHASHI, A. MORISHITA, C. WAKABAYASHI, Y. TAKANO, M. TACHIKI, S. OOI, S. ARISAWA, T. KAGEURA, T. SASAGAWA and H. KAWARADA

#### 1. 研究目的

超高感度磁気センサである超伝導量子干渉計(SQUID)は、既に様々な分野に応用されている代表的な超伝 導デバイスである。しかしながら、Nb や Al、YBCO といった SQUID へよく用いられる超伝導材料では、自 然酸化等によるデバイスの経時劣化や破損が課題となっている。そこで我々は、優れた物理的・化学的安定 性を有するダイヤモンドを用いることで、上記の課題を克服した堅牢性の高い SQUID の実現を目指してい る。従来のダイヤモンド SQUID <sup>1,2,3</sup> は、磁気感度に関わる重要なパラメータである電圧振幅  $V_{pp}$  が最高でも 4.0  $\mu$ V<sup>3</sup>であり、数十から数百  $\mu$ V が一般的である他材料 SQUID と比較すると  $V_{pp}$ の大きさが課題となって いた。 $V_{pp}$ は SQUID の様々な要素に依存しているが、特にジョセフソン接合(JJ)の常伝導抵抗  $R_n$ は増加すれ ばするほど  $V_{pp}$ の向上に繋がるパラメータである。そこで本研究では、JJ を微細化することにより  $R_n$ を向上 させ、ダイヤモンド SQUID の  $V_{pp}$ 向上を図った。そして JJ を微細化するに当たり、従来の JJ 作製プロセス である選択成長(ボトムアップ)プロセス加えて、選択エッチング(トップダウン)プロセスも用いて SQUID の 作製を行った。また、上記プロセスでは超伝導ダイヤモンドの微細化に限界があることが既に知られている ため<sup>4</sup>、将来的なさらなる微細化を見据えた新たな作製プロセスの提案も行った。

#### 2. 研究成果

2.1 選択成長と選択エッチングプロセスによりジョセフソン接合を微細化した SQUID

本研究では、現状最も再現性が高いとされる単一段 差構造 JJ<sup>3</sup>を使用し、その線幅を従来の15µmから5µm へ微細化して SQUID の作製を行った。作製プロセスと しては、まず反応性イオンエッチングのO<sub>2</sub>プラズマに よりダイヤモンド基板上に高さ40 nmの段差を形成す る(Fig.1(1))。その後、その段差を横断する形で超伝導ボ ロンドープダイヤモンドを135 nm成膜する。その際、 選択成長プロセスではデバイス形状に合わせたマスク パターン(Fig.1(Gr-2))を、選択エッチングではデバイス 形状より大きなマスクパターン(Fig.1(Et-2))をそれ ぞれ使用し、成膜を行う。選択成長では成膜により デバイス完成となるが、選択エッチングですがイ ス成形(Fig.1(Et-3))を行いデバイス完成となる。

Fig.2 には、選択成長と選択エッチングで作製さ れた JJ 幅 15  $\mu$ m と 5  $\mu$ m の SQUID において測定し た電圧の磁場依存性をそれぞれ示した。まず選択 成長に注目すると、微細化前に 1.3  $\Omega$  だった  $R_n$  は 微細化後に 8.0  $\Omega$  へと想定外の大幅増加をしたが、 肝心の  $V_{PP}$  は微細化前よりも小さい 0.22  $\mu$ V となっ てしまった。他の選択成長 SQUID でも同様に  $R_n$  が 想定外の増加をしながらも  $V_{PP}$  が小さくなる結果 になっており、選択成長プロセスが JJ 微細化に適 していないことが示された。一方で選択エッチン グでは、微細化前に 2.2  $\Omega$  だった  $R_n$  が微細化後に



6.4  $\Omega$  へと JJ 幅の変化に応じた増加を見せ、 $V_{pp}$ は約 20 倍の 47.7  $\mu$ V へ飛躍的増加を果たした。この  $V_{pp}$ は他 材料 SQUID と遜色ない大きさであり、超伝導ダイヤモンドが SQUID 材料として他材料と同等以上のポテン シャルを持つことが示された。さらに、ダイヤモンド SQUID における JJ 微細化の有効性と JJ 微細化におけ る選択成長に対する選択エッチングの優位性が実証された。

2.2 エッチングダメージレスな作製プロセスの提案

ダイヤモンド SQUID の特性を飛躍的に向上させた選択エッ チングプロセスだが、JJ 微細化を進めるにつれてエッチング ダメージの影響が顕在化し、JJ 特性に劣化が生じるようにな った。そこで、特性劣化なく微細 JJ の形成を行うため、選択 成長以外で超伝導ダイヤモンドをエッチングせずにデバイス 作製できるプロセスの開発を行うことにした。今回新たに提案 した作製プロセスは、超伝導ダイヤモンドが持つ超伝導特性の 面方位依存性を利用し、ひとつながりのボロンドープダイヤモ ンド膜内に超伝導体と常伝導体を作り込み、デバイスパターン を形成するプロセスである。

構想としては、Fig.3の様に微細化部分の両端に深さ約1µm 程のトレンチを形成した後、ボロンドープダイヤモンドを成膜 し、トレンチ側壁に成長するボロンドープダイヤモンドが面方 位の違いにより超伝導体にならず常伝導体として振る舞うこ とで超伝導電流のブロック層として作用し、超伝導電流を上層 の(111)超伝導ダイヤモンドだけに流せるのではないかと考え た。本構造は山と山が連なったような形状で、その稜線部分に 超伝導電流を流すことを意図した構造であるため、以下では稜 線伝導と呼称する。

本研究では、Fig.3 に示した構造で線幅 5 µm から 1 µm の稜 線伝導型単一段差構造 JJ を作製し、JJ 動作とその線幅依存性 を確認することで稜線伝導の実現可能性を調査した。

Fig.4 には線幅 5 µm、3 µm、1 µm における抵抗の温度依存性 を選択エッチングプロセスの結果と比較して示した。エッチン グダメージの影響で緩やかな2段階転移を示したり、残留抵抗 を生じたりする選択エッチングとは異なり、稜線伝導ではいず れの線幅でも単一段差構造 JJ 本来の急峻な 2 段階の超伝導転 移を示している。JJ の動作を実証するために、線幅 5 μm のデ バイスにおけるマイクロ波照射・非照射時の電流-電圧(I-V)特 性を測定した結果を Fig.5 に示す。マイクロ波非照射時(黒線) は直流ジョセフソン効果を示すような I-V 曲線が得られてお り、マイクロ波照射時(赤線)にはシャピロステップと呼ばれる 交流ジョセフソン効果に由来した現象が観測された。同様の I-V特性が、マイクロ波非照射時で線幅1µm、照射時では線幅3 μm まで確認されたため、線幅 3 μm までは JJ 動作が実証され、 線幅 1 µm についても JJ の形成が示唆された。また、JJ の Rnに は確かな線幅依存性が認められており、JJ の動作実証と併せて 稜線伝導が構想通りに機能している可能性が示された。



- (1) S.Mandal, L.Saminadayar *et al.*, The diamond superconducting quantum interference device., ACS nano, 5.9, 7144-7148 (2011)
- (2) T.Kageura, H.Kawarada et al., Single-crystalline boron-doped diamond superconducting quantum interference devices with regrowth-induced step edge structure., Scientific reports, 9, 15214 (2019)
- (3) 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)
- (4) T.Kageura, H.Kawarada *et al.*, Superconductivity in nano- and micro-patterned high quality single crystalline borondoped diamond films., Diamond and Related Materials, 90, 181-187 (2018)



分野:情報通信材料分野

## マルチフィンガー構造による高周波 2DHG ダイヤモンド MOSFETs の高出力化

早稲田大学理工学術院<sup>1</sup>、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup> 名古屋大学未来材料・システム研究所(東京分室)<sup>3</sup> 〇荒井雅一<sup>1</sup>、平岩篤<sup>2,3</sup>、川原田洋<sup>1,2</sup>

## High output of high frequency 2DHG diamond MOSFETs by multi-finger structure by OMasakazu ARAI, Atsushi HIRAIWA, Hiroshi KAWARADA

#### 1. 研究目的

ダイヤモンドは高い絶縁破壊電界や固体物質中最大の熱伝導率など優れた物性値を有することから、高周 波・高出力増幅器としての応用が期待されている。我々は高温 ALD 法を用いて Al₂O3 (100 nm)を堆積させた 高耐圧ダイヤモンド MOSFET を作製し、p型の FET で最高となる出力電力密度 Pout = 3.8 W/mm @1 GHz を達 成した。更なる出力電力の向上にはゲート幅を拡大する必要がある。しかし、高周波 FET において単位ゲー ト幅 W<sub>GU</sub> を拡大するとゲート抵抗 R<sub>G</sub> の増大の影響を受けて周波数特性が劣化してしまう。そのため、W<sub>GU</sub> を拡大するのではなく、フィンガーの本数 N<sub>F</sub>を増やしたマルチフィンガー構造を作製することで周波数特性 の劣化を防ぎつつゲート幅の拡大を行うことが出来る。本研究では 250℃でハードベークしたレジストを土 台に用いて空中立体配線を作製する技術を用いてエアブリッジマルチフィンガー構造のダイヤモンド MOSFETs を作製し、直流特性と高周波特性の評価を行った。

#### 2. 研究成果

#### 2.1 作製プロセス

本研究では I b(100)ダイヤモンド基板を用いて MOSFETs を作製した。初 めに、ソース・ドレイン電極として Ti/Pt/Au(20/20/90 nm)を蒸着し、アニー ル処理により TiC を形成した。水素プラズマにより、基板表面を水素終端化 した後、アクティブ領域以外を酸素終端化することで素子分離を行い、高温 ALD 法(450 ℃、酸化剤 H<sub>2</sub>O)を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100 nm)をゲート絶縁膜及び保 護膜として堆積した。その後、電子線描画によりパターニングを行い、ゲー ト電極として Al を蒸着した。従来のダブルフィンガー構造ではここまでの プロセスでデバイスが完成となるが、本研究ではマルチフィンガーFET を作 製するために空中立体配線構造(エアブリッジ)を作製した。レジストの種類 とベーク温度を変えることで現像のエッチングレートを大幅に変え、ゲート 電極の上を跨ぐ形でソース電極の立体配線を行った。作製したデバイスを Fig.1 に示す。合計のゲート幅(WGT)は単位ゲート幅(WGU)とフィンガーの本数  $(N_{\rm F})$ の積で表すことができ、Fig.1のデバイスは $W_{\rm GU} = 25 \,\mu m$ 、 $N_{\rm F} = 6 \,$ であり、  $W_{\text{GT}} = 150 \,\mu\text{m} \, となっている。その他に W_{\text{GT}} = 50 \times 6, 50 \times 10, 100 \times 6, 100 \times 10$ umの5種類のWGTを作製している。その他の寸法はソース・ゲート間隔(Lsg). ゲート長(LG)、ゲート・ドレイン間隔(LGD)をそれぞれ 1.0, 0.5, 2.5 um で作製し た。



Fig.1 エアブリッジマルチ フィンガーMOSFET

#### 2.2 直流特性

Fig.1 に示したデバイスの *I*<sub>DS</sub>-*V*<sub>DS</sub> 特性を Fig.2(a)に示し、エアブリッジを作製する前の *I*<sub>DS</sub>-*V*<sub>DS</sub> 特性を Fig.2(b) に示す。Fig.1 のデバイスでは 6 本のフィンガーが動作しているので *W*<sub>GT</sub> = 25×6 µm として動作しているが、 エアブリッジを作製する前のデバイスでは 2 本のフィンガーしか動作していないので *W*<sub>GT</sub> = 25×2 µm として 動作している。それぞれのデバイスにおいて、最大ドレイン電流値 *I*<sub>DS</sub> = -64.9 mA, -21.4 mA、最大ドレイン 電流密度 *I*<sub>DS</sub> = -433 mA/mm, -428 mA/mm (*V*<sub>GS</sub> = -24 V, *V*<sub>DS</sub> = -40 V)が得られた。フィンガーが 2 本のデバイ スと 6 本のデバイスを比較して電流値が約 3 倍になっていることからマルチフィンガーとして動作している ことが確認出来る。エアブリッジの抵抗が影響して電流密度が減少すると考えていたが、他のデバイスでも 電流密度の値が大きく変わらなかったことから、エアブリッジの抵抗はほとんど影響せずマルチフィンガー デバイスが動作していることが分かった。

Research result



#### Fig.2 (a) $M_{\text{CT}} = 25 \times 6$ µm の $I_{\text{DS}} - V_{\text{DS}}$ 特性、(b) $M_{\text{CT}} = 25 \times 2$ µm の $I_{\text{DS}} - V_{\text{DS}}$ 特性

#### 2.3 小信号特性

次に Fig.1 に示したデバイスの小信号特性を Fig.3 に示す。バイアス電圧は  $V_{GS} = 20 \text{ V}, V_{DS} = -40 \text{ V}$  で測定 していて、周波数を 0.5 GHz から 20 GHz まで変えながら S パラメータを測定している。測定された S パラメ ータから電流利得 $|H_{21}|^2$ と電力利得 MSG/MAG が 1 になる周波数をそれぞれ  $f_{T}, f_{max}$  としている。測定結果から 遮断周波数  $f_{T} = 5.9 \text{ GHz}, f_{max} = 13.5 \text{ GHz}$  が得られた。

今回作製した 5 種類のゲート幅のデバイスについて電力利得 MSG/MAG を 1 つのグラフにまとめた図を Fig.4 に示す。MSG から MAG に切り替わる周波数を fk と呼ぶが、 $W_{GT}$ が大きくなるにつれて fk が低下し、fmax が低下していることが分かる。しかし、過去の研究で同じ寸法で  $W_{GT} = 500 \times 2 \mu m$ のデバイスの fk が 0.5 GHz より低かった[2]ことから、 $W_{GT} = 100 \times 10 \mu m$  では fk = 4 GHz になっているので、 $W_{GT}$ は同じ値だがフィンガ 一数を増やし  $W_{GU}$ を小さくしたことで fk の低下を抑えていることが確認出来る。この結果から  $W_{GT}$ が大きい デバイスを作製する際は  $W_{GU}$ を大きくするだけでなく、フィンガー数を増やしたマルチフィンガー構造が有 利であることが分かる。



- S. Imanishi, K. Horikawa, N. Oi, S. Okubo, T. Kageura, A. Hiraiwa, H. Kawarada, IEEE Electron. Device Lett. Vol. 40, no. 2, pp. 279-282, 2018.
- (2) M. Arai, K. Kudara, S. Imanishi, A. Hiraiwa, H. Kawarada, "Effect of the Gate Width Extension in Millimeter Scale on the RF Performance of Polycrystalline Diamond MOSFETs", 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2020), All-Virtual Conference, Sept. 27-30, 2020.

分野:情報通信材料分野

## 窒素終端(111)ダイヤモンドを用いて作製した 2次元NVアンサンブルの電荷安定性とスピン特性

早稲田大学理工学術院<sup>1</sup>、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup> ○金久京太郎<sup>1</sup>、立石哲也<sup>1</sup>、早坂京祐<sup>1</sup>、川原田洋<sup>1,2</sup> 量子科学技術研究開発機構 小野田忍<sup>3</sup>、木村晃介<sup>3</sup> Charge stability and Spin property of 2D NV ensemble fabricated from N-termination on (111 )diamond by ○Kyotaro KANEHISA, Tetsuya TATSUISHI, Kyosuke HAYASAKA, Hiroshi KAWARADA, Shinobu ONODA and Kosuke KIMURA

#### 1. 研究目的

ダイヤモンド結晶に存在する結晶欠陥の一種である NV センターについての研究報告は年々増えてきてい る。負に帯電した NV センター (NV<sup>-</sup>) は、室温中で数 ms に達する長いスピンコヒーレント時間を示したり [1]、スピン三重項状態をとりスピン状態の初期化・操作が可能であるという特徴がある[2]。NV センターの 応用先として、磁気センサ[3]や量子レジスタ[4]などが期待されている。特に、浅い NV センターは微少試料 の元素分析を行う nano-NMR にとって理想的である[5]。NV センターの磁場感度は、NV の個数の二乗根に比 例して高くなる[6]。また、深さの異なる NV は試料の量的な誤差を生む原因となりうる。ゆえに、同じ深さ に多量の NV センターが集合した「2 次元 NV アンサンブル」が高感度磁気センシングを実現すると考えた。

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 2次元 NV アンサンブルの作製プロセス

Type II a(111)ダイヤモンドに MBE 装置を用いて窒素ラジカル暴露を行い、窒素終端(111)ダイヤモンドを作 製した。その後、マイクロ波 CVD 法によりダイヤモンド薄膜を窒素終端面にエピタキシャル成長した。本研 究では、ダイヤ薄膜が 10nm と 100nm である 2 通りの 2 次元NVアンサンブルを作製した。作製された NV アンサンブルを共焦点顕微鏡で観察した scan 像を Fig.1a と Fig.1b にそれぞれ示す。NV 面密度は、前者が 5.09 ×10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup>、4.66×10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup> であった。



Fig.1a ダイヤ薄膜が 10nm の NV アンサンブル scan 像



Fig.1b ダイヤ薄膜が 100nm の NV アンサンブル scan 像

#### 2. 2 Rabi 振動と電荷安定性

薄膜 10nm、薄膜 100nm 中の NV アンサンブルについて Rabi 振動を測定した。測定した Rabi 振動測定結果を Fig.2a に示す。 測定において、NV センターに対してマイクロ波を連続的に照 射し発光を読み取った結果、明暗2状態の変化が正弦波として 現れる。明状態と暗状態の発光強度の差から Rabi コントラスト を次の式で定義する。

$$c = \frac{f_{top} - f_{bottom}}{f_{middle}} = \frac{2(f_{top} - f_{bottom})}{f_{top} + f_{bottom}} = \frac{2A}{y_0}$$

Rabi コントラストは、NV<sup>-</sup>に安定していることを表す指標である[7]。 2つのサンプル中に存在する 2 次元 NV アンサンブルの Rabi 振動コ ントラストの統計を取った。Fig.2b に薄膜 10nm の場合の NV アンサ ンブル 19 個、Fig.2c に薄膜 100nm の場合の NV アンサンブル 6 個それ ぞれの Rabi 振動コントラスト統計を示す。薄膜 100nm の場合の方 が、電荷安定性が高い傾向がある。これは、表面由来の影響を受けに くいためだと考えられる。

#### 2.3 電荷安定性とコヒーレンス時間

コヒーレント時間 T<sub>2</sub> は、操作されたスピン状態が変化するまでの時間である。T<sub>2</sub> は磁場センサの性能を表す指標として用いられる。薄膜 10nm、薄膜 100nm 中の NV アンサンブルについて T<sub>2</sub>を 測定した。測定した NV アンサンブルの Rabi 振動コントラスト と T<sub>2</sub> を比較した結果を Fig.3 に示す。NV<sup>-</sup>電荷安定性が高まる と、T<sub>2</sub>が高くなる傾向があることが言える。

- (1) E. Herbschleb, N. Mizuochi, at al., *Nature Com munications*, 10.1038 (2019)
- (2) A. Jormola, D. Budker, at al., Phys. Rev. Kett. 108, 197601 (2012)
- (3) C. Degen, Appl. Phys. Lett., 92, 243111 (2008)
- (4) A. Nizovtsev, J. Wrachtrup, et al., Optics and Spectroscopy, 99, 2, 248-260 (2005)
- (5) S. Kawai, H. Kawarada, et al., J. Phys. Chem., C 123, 3594-3604 (2019)
- (6) D. Budker & M. Romalis, *Nat. Phys.*, 3, 227-234 (2007)
- (7) T. Kageura, H. Kawarada, et al., APEX, 10, 5:055503 (2017)







分野:情報通信材料分野

## 酸素終端ダイヤモンド電解質溶液ゲート FET とステンレス容器を用いた 高温溶液(80℃)での pH センシング

早稲田大学理工学術院<sup>1</sup>、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構<sup>2</sup> 〇川口柊斗<sup>1</sup>、野本玲於奈<sup>1</sup>、佐藤弘隆<sup>1</sup>、寳田晃翠<sup>1</sup>、張育豪<sup>1</sup>、川原田洋<sup>1,2</sup>

#### pH sensing at elevated temperature utilizing Diamond Solution Gate FET and Stainless-steel vessel by OShuto KAWAGUCHI, Reona NOMOTO, Hirotaka SATO, Teruaki TAKARADA, Yu Hao CHANG and Hiroshi KAWARADA

#### 1. 研究目的

食品業界では、全固体ガラスレス pH センサが求められている。現在、pH センサとして最も用いられてい るガラス電極式 pH センサは、安定して pH 感応性の理論値であるネルンスト応答(59.2 mV/pH)を示すことか ら、pH 測定が必要な様々な業界で使用されている。しかし、食品業界においては、ガラス電極のガラスが破 損しサンプル中にガラスが混入してしまう可能性があることや、ガラス電極の構造上、内部液が毎時間 0.1 ~ 1mL ほど漏洩してしまうことからガラス電極を使用することは避けられている。我々は、これまでダイヤモ ンド電解質溶液ゲート FET(Diamond Solution Gate FET :SGFET)についての研究をしてきた(Fig.1)<sup>1,2</sup>。ダイヤモ ンドは、表面修飾の容易さ、高い生体適合性、物理的・化学的安定性からバイオセンサとしての応用に適し

ている。しかし、ダイヤモンド SGFET を含む半導体型 pH センサ<sup>3</sup>は、ゲート電 極にガラス電極を使用していることから、食品業界での応用には適していなかっ た。そこで、我々はゲート電極にステンレス容器を用いて(Vessel Gate)、pH セン シングを行なってきた。ステンレス容器には高い感応性<sup>4</sup>があり、その感応性を活 かすには pH に不感応な半導体型 pH センサと組み合わせることが最適で、我々は 室温ではネルンスト応答に近い感応性を得ることに成功した<sup>5</sup>。

本課題では、ステンレス容器とダイヤモンド SGFET を組み合わせた全固体ガラ スレス pH センサを用いて高温での pH センシングを目指す。



Fig.1 ダイヤモンド電解質 溶液ゲート FET の構造

#### 2. 研究成果

#### 2. 1 酸素終端ダイヤモンド SGFET の静特性の温度依存性

Fig.1 のダイヤモンド SGFET を作製したのち、酸素雰囲気中でプラズマ処理をすることで酸素終端ダイヤ モンド SGFET を作製した。酸素終端は溶液中で最も安定な終端であるため、今回の高温実験では酸素終端ダ イヤモンド SGFET を用いた。

酸素終端ダイヤモンド SGFET は Fig.2(d)に示すように、95℃という過酷な環境でも動作することがわかった。また、Fig.2(a)~(d)に示すように温度の上昇に伴い、(緑で記した)相互コンダクタンスの上昇と(青で示した)ゲートリーク電流の増加という2つの現象が見られた。半導体型 pH センサの一種であるシリコン ISFET では 60℃ほどで測定が難しくなり <sup>6</sup>、AlGaN/GaN HEMT では温度の上昇に伴って電流値が減少する<sup>7</sup>ため、それらとは異なる動作を示した。この結果が得られた原因について、ダイヤモンド SGFET と Junction FET の構造の共通点から考察した。その結果、ボロンドープ層中のボロンが高温において活性化をした可能性が挙げられた。



#### 2. 2 高温での酸素終端ダイヤモンド SGFET の pH 感応性

次に、酸素終端ダイヤモンド SGFET 自体の高温での pH 感応性を 調べるために、ガラス電極を用いて Ibs-VGs 特性を測定し、そこから pH 感応性を算出した。その結果を、Fig.3 に示す。酸素終端ダイヤモンド SGFET は高温で 4.27 mV/pH という 低感応性を示した。前述したように、 Vessel gate と組み合わせる半導体 pH センサは pH 低感応なデバイスが好 ましい。この酸素終端ダイヤモンド



SGFET は pH に低感応であったことから、 Vessel gate と組み合わせるのにベストな FET の作製に成功した。

2.3 酸素終端ダイヤモンド SGFET と Vessel gate を組み合わせた系での高温での pH 感応性

次に、酸素終端ダイヤモンド SGFET と vessel gate を組み合わせ た全固体ガラスレス pH センサを用 いて、先ほどと同様の手順で pH 感 応性の測定を行った。その結果を Fig.4 に示す。

この全固体ガラスレス pH センサ は高温溶液(80℃)において、-54.6 mV/pH という pH 高感応性を示した。 このことから、食品業界における調 理・加工プロセスでも応用可能で、pH

高感応な pH センサの開発に成功した。 今後はこれをさらに応用して、pH だけ



Fig.4 80℃での酸素終端ダイヤモンド SGFET と Vessel gate を組み合わせた全固体ガラスレス pH センサの pH 感応性

でなく他のイオンなどもマルチでセンシングできるように取り組んでいく。

- H. Kawareda, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, H. Umezawa, Electrolyte-Solution-Gate FETs Using Diamond Surface for Biocompatible Ion Sesors, Phys. Status Solidi A, 185(1), 75~83 (2001).
- (2) H. Kawarada and A. R. Ruslinda, Diamond electrolyte solution gate FETs for DNA and protein sensors using DNA/RNA aptamers, Phys. Status. Solidi A, **208(9)**, 2005~2016(2011).
- (3) P. Bergveld, Developmentof an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements, IEEE. Trans. Biomed. Eng., BME-17, 70-71, (1970)
- (4) K. Nomura, Y. Ujihara, Response of Oxide Films on Stainless Steel as a pH Sensor, Anal. Chem., 60, 2564-2567 (1988)
- (5) Y. H. Chang, Y. Iyama, S. Kawaguchi, T. Takarada, H. Sato, R. Nomoto, K. Tadenuma, S. Falina, M. Syamsul, S. Yukihiro, J. Suehiro, H. Kawarada, All-solid-state pH Sensing System Utilizing Diamond Solution Gate Field-Effec Transistors and Stainless-Steel Vessel Gate, Sens. Actuators B Chem. (submitted).
- (6) J. C. Chou, Y. Shin, J. L. Chiang, Simulation of Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub>-gate ISFET temperature characteristics, Sens. Actuators B Chem., 71, 73-76 (2000).
- (7) K. Niigata, K. NArano, Y. Maeda, J. P. Ao, Temperature dependence of sensing characteristics of a pH sensor fabricated on AlGaN/GaN heterostructure, Jpn. J. Appl. Phys, 53, 11RD01 (2014).

Research result



分野:要素材料·技術開発分野

# Effect of the bonding property between interior particles and ferritic matrix on local the plastic slip formation

大阪大学接合科学研究所 〇堤 成一郎、フィンカト リカルド

by  $\bigcirc$  Seiichiro Tsutsumi, Riccardo Fincato

#### 1. Research Object

The idea is to investigate the formation of plastic slips in the surrounding of the defect due to the difference in Young's modulus between the inclusion and matrix for different orientations of the ferritic crystalline structure. The present work carries on the series of investigations performed in (1), where the effects of spherical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnS inclusions were studied considering a surrounding Fe cylindrical body subjected to tensile loading conditions (see Figure 1). The work carried out in the present paper considers an additional aspect: the bond at the interface between the inclusion and the matrix. The interface between the two bodies is treated in two alternate ways: a perfect bond and a hard contact with friction. Similar conditions can be also found in (2). The numerical analyses are representative of internal inclusions, and they try to clarify the mechanism of the formation of local plastic slips at a nominal stress regime as a possible explanation for the crack nucleation.

#### 2. Experimental Results

The FE model consists of a spherical inclusion, (aluminum oxide or manganese sulfite) modeled within a cylindrical ferritic body with a ratio between the two radii equal to 0.20. The sample is constraint at the base and pulled along the *y*-direction at the top, under uniform prescribed displacement condition. The inclusion material is assumed as an elastic body with isotropic property whereas the surrounding ferritic matrix is assumed as elasto-plastic with anisotropic elasticity. The interface between the matrix and the inclusion is modeled with two different approaches: a perfect bond between the two bodies (i.e. PB hereafter) and two separate bodies with a contact interface (i.e. CF hereafter). The contact is modeled as a hard contact with a friction coefficient. A preliminary set of analyses was carried out to characterize the elastic anisotropic

behavior of the ferrite and to justify the choice of the Euler's angles sets adopted in the subsequent FE simulations with the cylindrical sample.

Table 1 – Crystallograph	c orientations selected for the
--------------------------	---------------------------------

Orientation	φ [°]	θ [°]	ψ [°]
1	0	0	0
2	0	15	0
3	0	30	0
4	0	45	0
5	35.26	45	0



Figure 2 shows that the nominal stresses at which the first plastic slip is generated for the aluminium oxide with PD and CF shows maximum gap in the (35.26,45,0) lattice orientation. If CF is considered, the relative decrease with the PB solution at about 44% indicates that the interface condition plays a major role in the ferrite plasticisation around the inclusion. A relative decrease of the same order of magnitude is also applied for the manganese sulphide inclusion in the (0,0,0) orientation. The (35.26,45,0) and the (0,0,0) Euler's

angles sets represented the 'safest' scenarios for the hard and soft inclusions respectively. This aspect is due to the fact that the elastic stiffness of the ferritic matrix tends to be close to the elastic behavior of the inclusion in the two respective configurations, minimizing the stress peaks around the inclusions. On the other hand, if CF is considered, the deformation on the top and bottom of the inclusion is free, and the sample tends to behave as if in the presence of a void. However, due to the presence of the defect, the lateral compression triggers the formation of plastic slips at a lower nominal stress regime compared to the void solutions.



Figure 2 – Normalized nominal stress at the first slip in the surrounding of the inclusion for the different bonds at the interface between the matrix and the inclusion.

The importance of the correct modelling of the interface between the two bodies was also underlined by Qiu et al. in (3). The PB analyses show increasing values with the increase of the elastic stiffness for the  $Al_2O_3$ defect, and vice versa for the MnS inclusion. A monotonic trend is not observed in the case of CF. The initial increasing values of the nominal stresses have been recorded for both the inclusions passing from the (0,0,0) configuration to the  $(0,15,0)\sim(0,30,0)$  orientation, with a subsequent decrease to the minimum values obtained when the cubic diagonal of the crystallographic structure is aligned with the pulling direction. A similar tendency is observed in the analyses of a spherical void. The aluminum oxide defect is always characterized to generate plastic slip at a lower nominal stress than the manganese sulfide in the CF analyses. The MnS could be responsible for the fatigue initiation in case the PB is considered. The maximum gap in nominal stress between the hard and soft inclusion is obtained in the (0,0,0) orientation for the PB analyses, with a relative difference of about 34% between the two defects. The gap in nominal stress has been demonstrated through the striped bars in Figure 1; it appears to have a less severe magnitude with a relative peak of 4.6% (obtained in the (0,15,0) orientation). It was concluded that the assumption of a PB is not conservative and could lead to an overestimation of the fatigue initiation. On the other hand, the CF analyses represent only the other extreme in modeling the bodies interface. However, it cannot be concluded that they represent the worst-case scenario, since intermediate configuration with partial bonding could enhance the stress localization, and therefore the formations of plastic slips. Future work will investigate this aspect.

#### 3. References

- T. Sakai, R. Fincato, S. Tsutsumi, M. Sano, D.S. Paolino, T. Miyoshi, N. Oguma, A. Proceedings of the VHCF7, (2017) 181-186.
- (2) B. Alfredsson B, E. Olsson.. Int J Fatigue 47, (2012),130–139.
- (3) Z. Qiu, Y. Li, J. Qi, et al., Metals, 9(8) (2019), 851.



分野:要素材料·技術開発分野

## ガラス同士の陽極接合の多層化手法の開発

大阪大学接合科学研究所 〇高橋 誠

#### Development of a method for multi-layered anodic bonding of glasses by OMakoto TAKAHASHI

#### 1. 研究目的

陽極接合は、ガラスと導体を、導体側を陽極として両者の間に電圧を加えることで接合する手法である。 電圧印加に伴ってガラス中で生じるイオンの移動によってガラス中から接合界面に供給される O<sup>2-</sup>イオンと 導体が反応することでガラスと導体が接合される。陽極接合は接合温度が低いのでガラスが接合中に軟化に よって変形することがなく、精密接合が求められるセンサや MEMS の組み立てで製品のガラスによる封止に 広く用いられている。

陽極接合では、導体層を仲立ちとしてガラス同士を接合することもできる。ガラスで複雑な構造を作るた めには、陽極接合で得たガラス同士の継手にさらに別のガラスや導体部材を陽極接合できれば好都合である。 しかし、陽極接合した界面に接合時と逆方向の電圧を加えると、電圧印加に伴ってガラス中を移動するナト リウムなどの陽イオンが接合界面に集積して界面やガラスに損傷を生じさせる。導体層を仲立ちとしたガラ ス同士の陽極接合継手にさらに別のガラスや導体を陽極接合しようとすると最初の接合界面に逆電圧が加わ って損傷が生じるため、3枚以上のガラス板の重ね陽極接合は従来困難だった。これを解決するために、ガ ラス同士の陽極接合で最初の接合を仲立ちする導体層を薄くして、接合中に導体層が完全に酸化されるよう にすれば、得られた継手にさらに別のガラスを陽極接合する際に最初の界面に接合時と逆方向の電圧が加わ っても、酸化が完了した導体層は陽イオンの移動を妨げないためその界面に損傷は生じず、陽極接合のみで 3枚のガラス板の健全な重ね継手を作成できることをこれまでに見出した。そこでこれを発展させて、さら に多数枚のガラス板を陽極接合で貼り合わせるための手法を確立する。

#### 2. 研究成果

多層陽極接合では、すでに何枚かのガラスを貼り合わせた継手と新しいガラス板では厚さが異なるため、 接合電圧を印加したときに厚さの大きい継手側ではガラス中で働く電場が小さくなり、仲立ちの導体層との 接合の進行が遅れることが考えられた。そこで実際に多層陽極接合によって繰り返しガラスを貼り合わせ、 回数を重ねるごとの接合界面の状態の変化を観察した。

最初の接合では、ソーダライムガラス・Matsunami 50の厚さ1 mmの両面磨き板の片面に真空蒸着でアル

ミニウム層を製膜し、このアルミニウム層をはさむように同 材で厚さも同じアルミニウム板を重ね合わせ、アルミニウム 層に直流高圧電源の正極を、2 枚のガラス板の外側の面に負 極を接続した。この状態の材料を純アルゴン雰囲気中で接合 温度の 473 K に加熱し、温度が安定した後に接合電圧を印加 して陽極接合を行った。

2 度目の接合では、最初の接合で得られた重ね継手の接合 前にアルミニウム層を施していなかった側のガラス側の面に アルミニウム層を蒸着し、その上に同材・同厚のガラス板を 重ね、アルミニウム層に電源の正極、新しいガラス板と最初 の継手の外側の面に負極を接続して最初の接合と同様に接合 を行った。以後同様の繰り返しでガラスの多層陽極接合を行 った。

製膜するアルミニウム層の厚さは最初の接合では 30 nm、2 度目以降は 20 nm とし、電圧印加時間 tb は最初の接合では 1200 s、2 度目以降では 1800 s とした。

Fig. 1(a)に最初の接合で得られた継手(ガラス2枚)の接合 界面を透明なガラスを通して観察した結果を示す。接合界面



Fig. 1 ガラス-ガラス陽極接合継手の外観 (a)と接合中にガラスを流れた電流(b)

は全面が密着していた。接合前に存在していたアルミニウム層は透明化 しており、接合中にほぼすべてがガラスから供給された O<sup>2-</sup>イオンで酸 化されたものと考えられた。このことは接合中にガラスを流れた電流の 変化 (Fig. 1(b)) において電圧印加開始後~500 s で急減が生じたことか らも知られた。

Fig. 2 に 2 番目の接合で得られた継手(ガラス 3 枚)の接合界面を新 しいガラスの側(Upper side)とガラス 2 枚の継手の側(Lower side)か ら観察した結果を示す。この接合においても新しい接合界面はほぼすべ て密着しており、またアルミニウム層は透明化していた。Lower side か ら観察した最初の接合界面に 2 番目の接合に伴う欠陥の発生は見いだ されなかった。

Fig. 3 に 3 番目の接合で得られた継手(ガラス 4 枚)を新しいガラス の側とガラス 3 枚の継手の側から観察した結果を示す。この接合では継 手側の厚さは新しいガラスの 3 倍になるため接合の進行の遅れが新し い接合界面の状態に影響を与える可能性が考えられたが、得られた接合 界面はほぼすべてが密着しておりアルミニウム層も透明化していた。 Lower side から観察した最初の接合面、2 番目の接合面に欠陥の生成は 見いだされなかった。アルミニウム層は接合の進行が遅れる継手側に 施されていたのでもともと継手側のガラス表面に密着しており、その ため接合の遅れの影響が目立ちにくくなった可能性が考えられた。

そこで接合の遅れの影響をよりはっきりさせるため、仲立ちのアル ミニウム層を継手側ではなく新しいガラスの接合面に施して、ガラス3 枚の継手と新しいガラスを接合することを試みた。得られた継手(ガ ラス4枚)を新しいガラスの側とガラス3枚の継手の側から観察した 結果をFig.4に示す。新しい接合界面にはいくつかの未接合部が残って いるのが見いだされた。ガラス3枚の継手の側では接合の進行が遅れ たため、十分に接合される前に新しいガラス側から供給されるO<sup>2-</sup>イオ ンによる酸化で仲立ちのアルミニウム層が消尽したため未接合部が残 ったものと考えられた。

前の接合で未接合部が残存した原因が新しいガラスとガラス 3 枚の 重ね継手のそれぞれとアルミニウム層の接合速度の違いであることを 示すため、同様のアルミニウム層を施した新しいガラスとガラス 3 枚



Fig.4 ガラス多層陽極接合継手(ガラス4枚、最後の接合は新しいガラスの 側にアルミニウム層を施して接合)の 外観



20 mm

Fig. 2 ガラス多層陽極接合継手 (ガラス3枚)の外観



20 mm

Fig. 3 ガラス多層陽極接合継手 (ガラス4枚)の外観



Fig. 5 ガラス多層陽極接合継手(ガラス4枚、最後の接合は新しいガラスの 側にアルミニウム層を施し、その上に 同材のガラス板を2枚重ねて接合)の 外観



分野:要素材料·技術開発分野

## プラズマミグハイブリッド溶接を用いた高張力鋼厚板の ワンパス溶接法の開発

大阪大学接合科学研究所 〇田代 真一、田中 学

#### Development of single-pass welding process of high-strength steel using plasma-MIG hybrid system by Oshinichi TASHIRO and Manabu TANAKA

#### 1. 研究目的

厚鋼板の溶接に対する需要は、建設、土木機械、造船、鉄道産業等の分野で特に高い。典型的な溶接法は ミグ溶接等による多層溶接プロセスであるが、鋼板に開先加工を要すること、板厚の増加に伴い必要とされ るパス数が飛躍的に増加し作業の完了までに多くの工程を要すること、同時に鋼板への入熱が過多となるこ と等が問題となる。この解決手法の一つにハイブリッド溶接法があり、近年研究開発が盛んに行われ実用化 されつつある。その一つであるプラズマミグハイブリッド溶接法は後述する様にアーク間干渉等の影響によ りプロセス制御の難易度は高いものの、低入熱、深溶込みが可能である。また、最も低コストなI形開先を適 用でき、ギャップ尤度も大きく、導入コストもレーザアークハイブリッド溶接等と比較して遥に安価という メリットがある。

プラズマミグハイブリッド溶接では多くの場合、プラズマ溶接を先行極(マイナス極性)として用い高いア ーク圧力で溶融池にキーホールを形成し裏面までの完全溶込みを行う。ミグ溶接は後行極(プラス極性)とし て用いられ、高い溶着速度でキーホール内を充填していく。しかしながら、溶接時にはプラズマアークとミ グアーク間に適度な距離がある場合、電流値に比例しローレンツ力により互いに反発力が働きプラズマアー クは前方側へ、ミグアークは後方側へと偏向する。一方、アーク間距離が近くなるとプラズマアークとミグ アークの間を短絡する電流経路が形成され両アークは引かれあうこととなる。

本溶接法で安定した完全溶込みを得るためにはキーホールの安定性が最も重要であるが、上記のアーク間 干渉が生じるとキーホール深部に加わるアーク圧力が低下しキーホールが不安定となり溶接欠陥を生じる大 きな原因となることが判明している(図1)。この傾向は板厚が大きいほど顕著となるため、厚鋼板溶接を行う 上でこの問題解決は避けて通れないものと考えられる。また、ミグアークの擾乱により溶滴の移行位置が不

安定になり、溶融池形成にも影響を及ぼ し融合不良等の溶接欠陥を生じると予想 される。溶融池対流の主たる駆動力はプ ラズマアーク及びミグアークの高速ガス 流によるせん断力である。従って、アーク の擾乱に伴い溶融池対流パターンは大き く変化しこれによる熱輸送を通じて溶融 池形成にも影響を及ぼすと考えられる。 溶融池体積(特に裏面側)はキーホール溶 接の典型的欠陥である溶け落ちの発生に 強く関連する。

上記を鑑み、厚板のプラズマミグハイ ブリッド溶接品質を劇的に向上させるた めにはアーク間干渉の深い理解と精密制 御が必要と考えられる。本研究ではアー ク間干渉の発生メカニズムを解明すると ともに、その精密制御技術の開発を目指 す。今年度はまずはプラズマミグハイブ リッド溶接の基礎的な溶接特性を把握す るため、ミグ電流及び母材ルートギャッ プを変化させた際の溶接ビードの観察を 行った。



Fig.1 プラズマアーク擾乱によるキーホール安定性の 変化

#### 2. 研究成果

図2に実験条件及び実験装置を示す。ここではミグ電 流を110,130,160,230 Aの4水準に変化させた。また、 ミグ電流の増加に伴い溶着量も増加するため、ルートギ ャップも 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mm と変化させた。図 3 に各条 件における溶接ビード外観および断面マクロを示す。実 験の結果、ルートギャップ 1.5 mm の条件においてのみ、 溶接欠陥のない健全なビードが形成されることが分か った。ルートギャップ 0.5 mm では完全な溶込みが得ら れず、プラズマ流が裏面側へ吹き抜けないため、これが 裏面近傍の溶融金属を掻き出しブローホールを形成す ることが分かった。ルートギャップ 1.0 mm では溶接止 端部に欠陥が発生した。ルートギャップ 2.0 mm では裏 面側ビードで断続的なハンピングが見受けられる。これ は、ミグ電流の増加に伴いアーク間干渉が大きくなり、 プラズマアークによる裏面への入熱や圧力が不安定化 した結果であるものと考えられる。

Plasma welding		MIG welding	
Current	280 A	Current	110-230 A
Arc length	3 mm	Voltage	23-26 V
Shielding gas	Pure Ar/ 15 l/min	CTWD	20 mm
Pilot gas	Pure Ar/ 2.0 l/min	Shielding gas	Pure Ar/ 15 l/min
		Wire diameter	1.2 mm
Welding speed	30 cm/min		





Root gap and MIG Current	Bead appearance 10mm	Cross section 3 mm
0.5 mm 110 A	Top   side	Liow hole
1.0 mm 130 A	Top   side	
1.5 mm 160 A	Top side Image: Constraint of the second s	
2.0 mm 230 A	Top side Bottom	Ctack

Fig.3 溶接ビード外観および断面マクロ

分野:要素材料·技術開発分野

## Ru(0001) 基板上のダイヤモンド(111) 粒子のヘテロエピタキシャル成長

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 ○川原田 洋、太田 康介 名古屋大学未来材料・システム研究所 乗松 航

by OHiroshi KAWAWRDA, Kousuke Ohta Wataru NORIMATSU

#### 1. (111) ダイヤモンドの重要性と Ru (0001) 表面

ダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長用基板では、ダイヤモンド合成がプラズマ中のため高融点材 料が必須である。そこで、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの白金族の中での面心立方 晶結晶上にダイヤモンド(001)面を成長させることに多大な努力が注がれてきた。ルテニウム(Ru) は白金族だが六方晶あり、注目されていなかった。しかし、六回対称からダイヤモンド(111)ヘテロエピ タキシャル成長の可能性はある。そして、Ruの物性は、現在最も有望なヘテロエピ基板である Ir に融 点(Ru:2334℃、Ir:2466℃)や格子不整合(Ru(0001)6.9%、Ir(111)7.3%、図1のRu(0001)とダ イヤモンド(111)の面内六角形原子配列から計算。)において遜色ない。炭素種と原子のRu との相互 作用にて、Ru(0001)上でグラフェンのヘテロエピタキシャル成長が報告されており、Ru は炭素系材 料のヘテロエピ成長に使用できる可能性を示している。さらに、Ru は白金族(Pt, Ir, Os, Rh, Pd, Ru)の 中では、最も軽元素で、価格が低い(Irの市場価格の20-25%)ため、半導体産業用途でも検討される材 料のため、大型の単結晶ダイヤモンド製造用途の有望な候補材料である。



図1ダイヤモンド(111)とRuの間のエピタ キシャル関係。[111]ダイヤモンド//[0001]Ru および[112]ダイヤモンド//[1010]Ru。

#### 2. Ru (0001) 薄膜のサファイア基板への成長

本研究では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(c-サファイア) 基板 上に成長した単結晶 Ru 薄膜上でのダイヤモンド (111)の核形成と初期成長検討した。 Ru 膜はマ グネトロンスパッタリングによって c-サファイア 上にスパッタリングされ、X 線回折 (XRD) 測定に よって Ru (0001) 配向を評価した。水素希釈 10% メタンを使用した炭素系陽イオン照射と、それに続 く低濃度(0.3%)のメタンを使用したダイヤモンド 成長条件で構成される 2 段階のプロセスにて実施 した。前者の条件は、いわゆる Bias Enhanced Nucleation (BEN) と呼ばれる。先端放電型マイク ロ波プラズマ化学蒸着(MPCVD)装置で2段階成 長を行った。 Ru 膜上に成長した結晶粒は、走査型 電子顕微鏡(SEM)および電子後方散乱回折(EBSD) により評価された。この結晶粒は、Ru 膜上にエピ タキシャル成長した(111) 配向のダイヤモンドで あることが確認された。

まず、高配向性 Ru(0001)が c-サファイア上に 堆積出来ることを XRD 回折パターンから確認した。

41.7°、42.2°、90.7°、92.0°の4ピークは、 $Al_2O_3$ (0006)、Ru(0002)、 $Al_2O_3$ (00012)、Ru(0004) にそれぞれ対応する。 (0001)面に平行な面を除いて、他の面の回折ピークはない。これは、Ru 膜が 単結晶に近いことを示す。 $\phi$ スキャンでの60°ごとの反射ピークの周期性は、6回対称に配向した(1011) Ruを示す。(0002)回折のω-スキャン(ロッキングカーブ)の半値全幅(FWHM)が1.1°であった。 3. Ru (0001) 上のダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長



図2 Ru(0001)上に成長したダイヤモンド結晶 粒群。六角形状結晶粒の方位が揃っている。

図2は、Ru (0001) /c-サファイア上でのダイヤ モンドの局所的なヘテロエピタキシャル成長で形 成された結晶粒を示す。ほぼ六角形の輪郭を持つ (111) 配向の微結晶は、明確な横方向の成長して いる。 この現象は、双晶関係のある六角形の Ru 構造上にダブルポジショニング (DP) ドメインが 形成されることで説明でき、ドメインの1 つの配 向が別のドメインの配置を上回る。挿入図は、(111) 表面を持つ結晶粒を示す。結晶粒の30分の成長後 の平均直径は400-800 nm で、ダイヤモンド核形成 のサイズよりはるかに大きく、横方向に平面的な 成長が生じていることがわかる。

図3(a)では、緑色のフレームで囲まれる結晶粒 A を示す。図3(b)は、ダイヤモンド(111)反射 を青色、Ru(0001)反射を赤色でしめした逆極点図 (IPF)である。結晶粒 A が青色、およびその近く が赤色でマッピングされ、結晶粒 A がダイヤモンド (111)であることがわかる。図3(c)は、結晶粒 A で得られたダイヤモンド{011}、および{211}の電子







図 3 Ru(0001)上に成長したダイヤモンド結晶 粒。(a) SEM 像。(b)(a)の枠内の結晶粒のダイ ヤモンド(111)に対応する領域。(c)(a)の枠内の 結晶粒に対するダイヤモンドおよび Ru に対 応する EBSD パターン。これより[111]ダイヤ モンド// [0001] Ru および[112]ダイヤモンド// [10] Ru が求まる。

線後方散乱回折(EBSD)パターンで、(111)方向のヘテロエピタキシャルダイヤモンドの結晶粒が優勢であることを示す。これらの2つのパターンの強度は、単結晶ダイヤモンドとして説明できる。図3(c)に示すように、ダイヤモンドの6つの等価な $\{011\}$ 面と $\{211\}$ 面に対応する最も外側のスポットが平行であることがわかる。それぞれ、Ruの6つの等価な $\{11\overline{2}0\}$ および $\{10\overline{1}0\}$ 面に対応する。これらの回折パターンを組み合わせると、ダイヤモンド(111)とRuの間のエピタキシャル関係は図1(a)でしめした。[111]ダイヤモンド//[0001]Ru と $[11\overline{2}]$ ダイヤモンド// $[10\overline{1}0]$ Ru となる。

#### 4. まとめと将来性

白金族では最も安価な Ru 膜上でのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長を確認した。先端放電型 MPCVD により、BEN と初期エピタキシャル成長の2つのステップで Ru (0001) // c-サファイア上でのダイヤモンド(111)の初期エピタキシャル成長で、滑らかな(111)表面のダイヤモンド結晶粒を有する。エピタキシャル配向は、[111]ダイヤモンド// [0001] Ru および[112]ダイヤモンド// [1010] Ru である。 横方向成長により連続膜にし、今後、大口径ダイヤモンド(111)基板を作製する。

W.Fei, K.Wei, A.Morishita, H.-X.Wang, H.Kawarada, "Local initial heteroepitaxial growth of diamond (111) on Ru (0001)/c-sapphire by antenna-edge-type microwave plasma chemical vapor deposition", Applied Physics Letters, **117**, 112102/1-4 (2020).



