

平成 30 年度

共同利用・共同研究報告書

名古屋大学未来材料・システム研究所

共同利用・共同研究委員会

## 平成30年度 報告書目次

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
1	呉 松竹	名古屋工業大学	高安全性LIB負極向けのナノポーラスTiO <sub>2</sub> -TiN複合アノード酸化皮膜とLiTiPO <sub>4</sub> 固体電解質とのナノ積層化	1
2	今井宏明	慶應義塾大学	エネルギーデバイスへの応用に向けた酸化物ナノブロックおよび配列体の特性解析	3
3	谷口貴章	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	グラフェンエッジの機能化による高性能レドックスキャパシタの創製	5
4	小林 亮	東北大学	高活性触媒開発を志向した酸化物ナノ結晶成長の理解	6
5	塚越一仁	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	超低消費電力強誘電メモリのためのハイブリッド原子/分子積層膜の創生	8
6	羽田政明	名古屋工業大学	省エネルギー型エンジンの排気浄化触媒の研究	10
7	由井樹人	新潟大学	層状化合物を用いた光エネルギー変換系の開発と構造解析	12
8	真島 豊	東京工業大学	ナノギャップ電極による環境触媒素反応の検出	14
9	吉田寿雄	京都大学	光触媒におけるラジカル生成素過程の検討	16
10	笹井 亮	島根大学	Rhドーパチタン酸ナノシートを用いた光水素発生反応中のRhの状態変化の極低温ESRによるその場観察	18
11	大津直史	北見工業大学	省エネルギー型プロセスによる抗菌性金属材料の製造	20
12	小林千悟	愛媛大学	濡れ性を制御したTi上での高効率細胞増殖技術	22
13	寺門 修	函館工業高等専門学校	海洋生物付着除去の省エネルギー化を志向したポリエチレンの表面改質に関する研究	24
14	池田敏彦	信州大学	雪氷に強いエコ水車の開発	26
15	jiun-jih Miao	National Cheng Kung University, Taiwan	無線センサネットワークへの実装性に優れたタービン式流量計の開発	28
16	岡山朋子	大正大学	ピコ水力発電に対する官学民の意識調査研究	30
17	小林信介	岐阜大学	高効率水素製造のためのガス切替式CLP装置の開発	32
18	小林 潤	工学院大学	内燃機関の排熱回収を目的としたケミカルターボシステムの開発	34
19	布目陽子	広島大学	有機エアロゾル計測のためのDCパルスグロー放電プラズマを利用した直接質量分析法の構築	36

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
20	岡澤 宏	東京農業大学	エネルギー効率の向上を目的とした中小規模水力発電のポテンシャル評価手法の構築	38
21	町村 尚	大阪大学	森林バイオマスエネルギー利用計画支援のための情報技術を応用したマルチスケール持続可能資源賦存量評価	40
22	宇野史睦	国立研究開発法人産業技術総合研究所	複数の数値気象予報モデルの併用による確率的日射予測手法の構築	42
23	青木 睦	名古屋工業大学	インターネットを介した分散電源群の相互協調制御に関する実験的検討	44
24	千住智信	琉球大学	電気自動車のための高効率昇降圧DC/DC充電器	46
25	北條昌秀	徳島大学	小規模電力系統における仮想同期発電機の制御効果	48
26	鈴置保雄	愛知工業大学	電力用絶縁材料の劣化に関する基礎的研究	50
27	大平 孝	豊橋技術科学大学	狭帯域電力線通信の多元接続性能にビル内配線の通信路品質が与える影響	52
28	濱村奈津子	九州大学	電気化学的微生物による新規メタルバイオテクノロジー技術に関する基盤的研究	54
29	栗田貴宣	国土技術政策総合研究所	生物電気化学的な窒素固定促進技術開発	56
30	吉田奈央子	名古屋工業大学	効率的な塩素化エチレン分解を可能にする嫌気微生物群の共生機構	58
31	劉 鋈	大連理工大学	オンデマンド型相乗り交通システムの動的需要管理と運行最適化手法に関する研究	60
32	Venkartaraman N. Shankar	Texas Tech University	事故種別間の相関を考慮した交通事故頻度分析による事故損失削減	62
33	Weiliang Zeng	広東工業大学	自動運転タクシーの効率的配送による交通渋滞緩和に関する研究	64
34	齋藤将人	琉球大学	超低消費電力無線通信システムに向けた受信アンテナ	66
35	和田忠浩	静岡大学	ソフトウェア無線を用いた流星バースト通信の高効率化に関する研究	68
36	西村 顕	三重大学	異なる波長の光を反応と物質移動促進に利用した光触媒反応器開発	70
37	飯尾昭一郎	信州大学	凸面に発生する渦構造に関する研究	72
38	荒井伸太郎	岡山理科大学	低撮影速度のカメラによる可視光通信のための回転式LED送信機を用いた通信速度の向上	74
39	高橋可昌	関西大学	省エネルギー化を促進する耐候性IoTデバイスの強度設計基準に関する研究	75

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
40	藤居俊之	東京工業大学	自動車用フェライト鋼の疲労により形成された転位組織の超高压電子顕微鏡観察	77
41	石橋隆幸	長岡技術科学大学	磁気光学イメージングプレートの開発	79
42	山田啓介	岐阜大学	磁性/非磁性の多層構造を有する磁性ナノワイヤーにおける巨大磁気抵抗効果の観測	81
43	松井龍之介	三重大学	ハイパボリック・メタマテリアルによる高効率有機発光デバイスの開発	83
44	藤原裕司	三重大学	Fe系アモルファス合金薄膜を利用したひずみセンサの開発	85
45	歳藤利行	名古屋市立西部医療センター	陽子線治療における体内線量分布の計測法の開発	87
46	西藤清秀	奈良県立橿原考古学研究所	ミュオンラジオグラフィーのための原子核乾板の長期利用可能化研究	89
47	木村充宏	名古屋市病院局西部医療センター	原子核乾板を用いた陽子線の線エネルギー付与(LET)の測定	91
48	伊代野淳	岡山理科大学	全粒子検索可能な原子核乾板解析による宇宙線重原子核の自動同定への応用	93
49	青木茂樹	神戸大学	超高速原子核乾板解析技術を利用した気球搭載型宇宙線イメージングシステムの確立	95
50	有賀智子	九州大学	広視野での高速読み出しに向けた新タイプエマルジョン検出器の開発	99
51	渋谷 寛	東邦大学	原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化	101
52	吉田朋子	大阪市立大学	液中プラズマ法による銀担持酸化ガリウム光触媒の調製	103
53	小嗣真人	東京理科大学	レアメタルフリー高機能磁性材料L10-FeNiの成膜技術の開発	105
54	原 嘉昭	茨城工業高等専門学校	溶液中に溶存したナノバブルによるナノ粒子表面修飾	107
55	藤井健太郎	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構	元素選択的イオン化を利用した生体分子内電荷移動の研究	109
56	内田正哉	埼玉工業大学	先端材料開発のための電子ボルテックスイメージング研究	111
57	荒巻光利	日本大学	非接触プラズマ生成過程における中性原子温度の空間変化	113
58	豊田智史	京都大学	硬X線角度分解光電子分光を用いた多層積層薄膜材料界面の深さ方向分布解析技術開発	115
59	保井 晃	公益財団法人高輝度光科学研究センター	硬X線光電子分光を用いたスピントロニクス材料の埋もれた界面における磁化分布計測技術開発	117



No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
60	宮本成悟	東京大学	宇宙線を用いた火山のCT撮像	119
61	金崎真聡	神戸大学	原子核乾板を用いた100 MeV級レーザー加速プロトンの特性評価	121
62	佐々木 進	新潟大学	超高感度核スピン計測によるGaN結晶中の自発分極の直接観察	123
63	石井 聡	東京電機大学	放射線環境下におけるCNTFETのデバイス特性に関する研究	125
64	杉目恒志	早稲田大学	ナノカーボン微細構造体の作製とデバイス応用	127
65	藤平哲也	大阪大学	低消費電力人工シナプス素子開発を目指した酸化物メモrista材料の原子・電子構造解析	129
66	宗田伊理也	東京工業大学	遷移金属ダイカルコゲナイド膜をチャンネルとする超低消費電力トランジスタの断面/平面TEM解析	131
67	川口昂彦	静岡大学	全固体電池におけるバンドアライメントと界面抵抗の関係の調査	133
68	手老龍吾	豊橋技術科学大学	基板担持脂質二重膜の相分離の制御	135
69	新家寛正	東北大学	遅い不斉プラズモン場中でのカイラル結晶制御	137
70	肖 英紀	秋田大学	超省エネ・高密度磁気メモリに向けた室温スキルミオン物質の探索	139
71	片山竜二	大阪大学	窒化物半導体の極性反転技術開発と極性反転ヘテロ界面の構造評価	141
72	小島一信	東北大学	深紫外発光ダイオード構造における発光特性の評価	143
73	岡田成仁	山口大学	HVPE法によるGaNバルク結晶及びGaN薄膜作製	145
74	加藤正史	名古屋工業大学	SiC結晶内の基底面転位運動制御	147
75	八木貴志	産業技術総合研究所	ナノスケール周期構造を有する自然超格子酸化チタンの熱輸送特性評価	149
76	塚本勝男	大阪大学	光学とX線トポグラフィ観察によるSiC結晶内部欠陥の比較評価	151
77	谷川智之	東北大学 金属材料研究所	多光子励起フォトルミネッセンスによるGaN縦型ダイオードの欠陥観察	153
78	佐藤威友	北海道大学	窒化物半導体を用いたMOSデバイスにおける半導体/絶縁膜界面の評価	155

## 高安全性 LIB 負極向けのナノポーラス $\text{TiO}_2$ -TiN 複合アノード酸化皮 膜と $\text{LiTiPO}_4$ 固体電解質とのナノ積層化

Nano-laminated Fabrication of Nano-porous Anodic  $\text{TiO}_2$ -TiN Composite Films and  
 $\text{LiTiPO}_4$  Solid Electrolyte toward High-Security LIB Anode Materials

呉 松竹・名古屋工業大学・物理工学科材料機能分野・准教授  
叶 泳達・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・博士 3 年  
佐久間洋太・名古屋工業大学・物理工学科材料機能分野・学部 4 年  
興戸 正純・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授  
彭 聡・名古屋大学・未来材料システム研究所・研究員

### 1. 研究目的

新規な高性能且つ低コスト LIB 電極材料の創製を目指し、Ti 箔上に高反応性と導電性を有するナノポーラス  $\text{TiO}_2$ -TiN 複合アノード酸化皮膜を形成し、さらに水熱法またはゾル・ゲル法などのソフト化学法プロセスにより  $\text{LiTiPO}_4$  固体電解質層を  $\text{TiO}_2$ -TiN 複合膜上に析出させ、高安全性の全固体 LIB 負極材料として電気化学特性を評価する。

### 2. 研究内容と成果

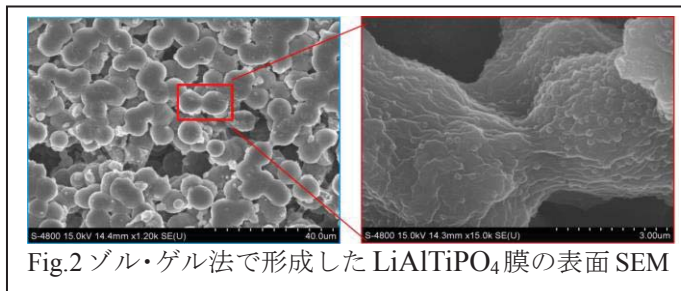
#### 2.1 アノード酸化による Ti 板へのナノポーラス $\text{TiO}_2$ -TiN/Sn 系複合膜の作製および LIB 負極としての充放電特性評価 (担当：名古屋工業大学)

硝酸系電解液を用いたアノード酸化法により、Ti 箔上に細孔直径 $\phi$ 30-80 nm を持つナノポーラス  $\text{TiO}_2$ -TiO-TiN 皮膜を作製した (Fig.1a-b)。また、ハイブリッド電解法によりその細孔内および膜上に Sn 系物質を電析し、 $\text{TiO}_2$ -TiN/Sn- $\text{SnO}_2$  複合膜の作製に成功した (Fig.1c)。そして、CV 測定により Li イオンとの特有な反応ピーク、Sn-Li 合金化反応 (~0.6 V)、 $\text{SnO}_2$  と Sn とのコンバージョン反応 (1.2 V)、 $\text{TiO}_2$  の  $\text{Li}^+$  の挿入・脱挿入反応 (~1.7 V) が確認された。さらに、定電流充放電試験により、その Ti/Sn 系複合酸化膜は前述の Ti 系酸化膜より 3~8 倍の高い容量を示すことが見出された。

\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*

## 2.2 ゼル・ゲル法による TiO<sub>2</sub>-TiN 膜への LiTiPO<sub>4</sub> 膜の被覆 (担当：名古屋大学)

Fig.2 には、ゼル・ゲル法を利用して作成した LiAlTiPO<sub>4</sub> (LATP)膜の表面状態を示す。液体状の LATP ゼルは前述の多孔質 TiO<sub>2</sub>-TiN アノード酸化皮膜のナノ細孔中に流し込むことができ、TiO<sub>2</sub>-TiN 皮膜の上に連続的



なイオン導電膜を形成することができた。その LATP 膜は固体電解質として市販の LiFePO<sub>4</sub> 膜と組立てて全固体 LIB 電池を作成し、安定に充放電できることが確認された。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- “Self-lubricated nanoporous TiO<sub>2</sub>-TiN films fabricated on nanocrystalline layer of titanium with enhanced tribological properties”, Yongda Ye, Song-Zhu Kure-Chu\*, Zhiyan Sun, Takashi Matsubara, Guoyi Tang, Takehiko Hihara, Masazumi Okido, Hitoshi Yashiro, *Surface & Coatings Technology*, **351**, 162-170 (2018).)
- “Direct Fabrication and Electrochemical Performance of SnO<sub>2</sub>- and MoO<sub>3</sub>-modified Nanoporous TiO<sub>2</sub>-TiN Composite Films on Ti Foils by One-Process Hybrid Anodization toward Anode Materials for Lithium-ion Battery”, Song-Zhu Kure-Chu, Yongda Ye, Yota Sakuma, Takashi Matsubara, Nobuhiro Kawakami, Reona Miyazaki, Takehiko Hihara, Hitoshi Yashiro, Guoyi Tang (投稿準備中) .

#### <国際・国内会議>

- Yota Sakuma, Song-Zhu Kure-Chu, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, Masazumi Okido, Hitoshi Yashiro, “The Role of Anodic Titania Films in Fabricating TiO<sub>2</sub>-TiN/Sn-SnO<sub>2</sub> Composite Films as Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2019), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan. June 2-5, 2019. (予定)
- 佐久間洋太、呉 松竹、日原岳彦、彭 聡、興戸正純、八代 仁、「ハイブリッドアノード酸化と電析による Ti 板への TiO<sub>2</sub>-TiN@Sn(O<sub>2</sub>)複合膜の創製」、第 35 回 ARS 浜名湖コンファレンス、ホテルリステル浜名湖、2018 年 10 月 25～26 日。
- 呉 松竹、佐久間洋太、興戸正純、彭 聡、渥美公基「高安全性 LIB 負極向けのナノポーラス TiO<sub>2</sub>-TiN 複合アノード酸化皮膜と LiTiPO<sub>4</sub> 固体電解質とのナノ積層化」、第 3 回 IMaSS 交流会、名古屋大学、2018 年 11 月 1 日。
- 佐久間洋太、呉 松竹、井上貴斗、宮崎怜雄奈、日原岳彦、興戸正純、「LIB 負極向けの TiO<sub>2</sub>-TiN/Sn-SnO<sub>2</sub> 複合膜の作製における金属イオン種の影響」、表面技術協会第 139 回講演大会、神奈川大学、2019 年 3 月 18 日～19 日。

<産業財産権> ・ 出願状況、取得状況：該当なし。

## エネルギーデバイスへの応用に向けた 酸化物ナノブロックおよび配列体の特性解析

Characteristic analysis of oxide nanoblocks for development of energy devices

今井宏明・慶應義塾大学・理工学部・教授  
高崎美宏・慶應義塾大学大学院・理工学研究科・特別研究員  
長田実・名古屋大学・材料創製部門・教授

### 1. 研究目的

熱電・燃料電池・振動発電に用いられるデバイスの高効率化は現在の喫緊の課題であり、そのためにエネルギー材料の高機能化・サイズ縮小が求められている。そこで本研究では、圧電性・電子伝導性・イオン伝導性・磁性などの機能を有する多様な酸化物の矩形ナノ粒子（ナノブロック）を、機能デバイスの構成単位として位置づけ、ボトムアップ的に自在に配列させることで、バルク結晶のブレイクダウン手法では達成しえない機能を発現させることを目指している。これまでに、ナノブロックが結晶方位をそろえて集積しているメソクリスタル構造を作製することによる高機能化を目指してきたが、単一のナノブロックやその配列体の特性評価は十分に行われていない。さらに、特性に大きく寄与すると考えられるナノ結晶間の歪や界面について詳細な検討は技術的に困難であった。そこで、マイクロプローブ顕微鏡技術や探針電極をもつインピーダンス測定装置を用いて、一辺約 10 nm の単一の立方体結晶（ナノキューブ）やその規則配列体の特性および結合による特性変化の解析をおこない、多様なデバイス開発にあたっての基礎的知見を得ることを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

#### (1) 特性評価を目指したナノブロック配向技術の向上と秩序配列範囲の拡大

ナノブロックの特性評価には、基板上に一辺数ミリメートル以上の単層の規則配列体の形成が要求される。これまでに、オレイン酸被覆ナノキューブをトルエンなどの有機媒質に分散させ、これを基板上に展開して分散媒を蒸発させること（移流集積法）で、規則配列体の作製に成功している。しかし、ナノブロックの方位のそろった範囲（ドメインサイズ）は一辺数  $\mu\text{m}$  程度の領域であった。

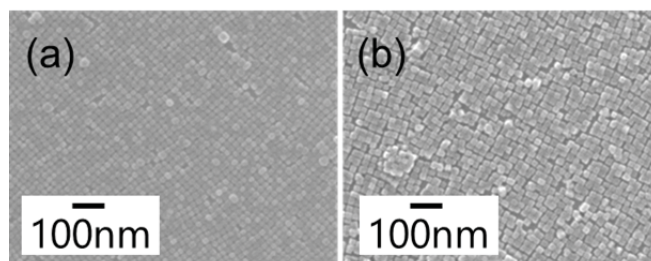


Fig. 1 シリコン基板上に作製したナノキューブの単層規則配列体 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{BaTiO}_3$ 。

そこで、ドメインサイズの拡大を目指し、移流集積法において、温度・添加剤濃度・ナノキューブ濃度の最適化をおこなった。その結果、BaTiO<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sm ドープ CeO<sub>2</sub> のナノキューブを基板上に 1 mm 以上の広い範囲で単層で配向集積させることが可能となった (Fig. 1)。

## (2) Sm ドープ CeO<sub>2</sub> ナノキューブ規則配列体の酸化物イオン伝導性評価

基板上に得られた Sm ドープ CeO<sub>2</sub> ナノキューブについて、マスクレスリソグラフィー装置で電極を作製したのち、探針電極をもつインピーダンス測定装置を用いて酸化物イオン伝導性の評価を行った。規則性の高い配列体ではバルクの Sm ドープ CeO<sub>2</sub> よりも高いイオン伝導率を示す一方、配列が低い場合には伝導度の低下が見られた (Fig. 2)。この結果は、大きな比表面積をもつナノキューブが結晶方位をそろえて集積した結果、酸化物イオン伝導が促進されたことを示唆している。

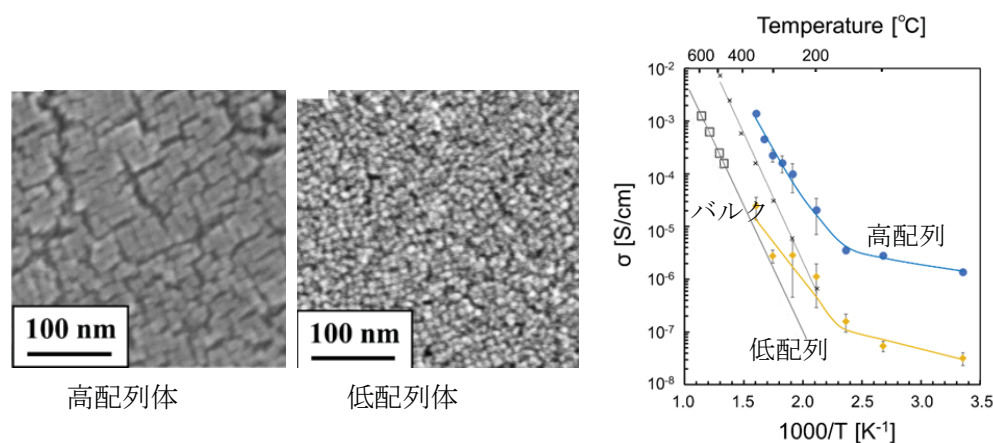


Fig. 2 Sm ドープ CeO<sub>2</sub> ナノキューブ配列体の SEM 像と伝導度  $\sigma$  の温度依存性。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・なし

<国際・国内会議>

- ・ 築山慧之・高崎美宏・緒明佑哉・長田実・今井宏明, 酸化物イオン伝導性ナノブロックの集積を利用した固体電解質の作製, 日本化学会 第8回化学フェスタ 2018, タワーホール船堀, 2018年10月23日~25日.
- ・ 築山慧之・高崎美宏・緒明佑哉・今井宏明, 長田実, 日本セラミックス協会 2018年年会, 東北大学, 2018年3月15日~17日.

<産業財産権>

・なし



# グラフェンエッジの機能化による高性能レドックスキャパシタの創製

## High-performance graphene redox capacitors by edge-modifications

谷口貴章・物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点  
主任研究員

長田実・名古屋大学・名古屋大学未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

グラフェンの酸化物の酸化グラフェンは一枚のナノシートに多彩な酸素官能基や欠陥を有している特異な物質であり、プロトン伝導、強磁性、電気化学レドックス活性など、純粋グラフェンでは得られない多様な機能性を示すことが我々の研究等を通し明らかになった。とくに、電気化学処理により作製した酸化グラフェン還元体は他の還元法では見られない高濃度の CH 欠陥（あるいはエッジ炭素）がレドックスサイトとなり、巨大な電気化学二重層容量 $>1000\text{F/g}$ を示す可能性が示唆されている。本研究の目的は欠陥サイトの生成メカニズムとレドックス反応との関係を明らかにし、それらを利用してさらなる高機能な電気化学デバイスを創出することにある。

### 2. 研究内容と成果

酸化グラフェン膜に電気化学還元・酸化処理を行い、酸化・還元に伴う結晶構造と電子状態の変化を TEM、XPS、Raman、FT-IR、ESR を用いて詳細に評価した。興味深い結果としては、ESR では還元前の酸化グラフェンにおいて炭素ラジカルが検出され、電気化学還元により完全消失し、さらに再度電気化学酸化を施すことで炭素ラジカルが生成することを見出した。また、C1s XPS スペクトルは最初の還元により、C-O、C-OH 等の酸素官能基由来のピーク強度が減少するが、さらに電気化学再酸化を施しても C1s のピーク形状はほとんど変化しない。これらのことから、グラフェンの新しい電気化学反応として  $\text{C}\cdot(\text{ラジカル}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{C}^-$  という反応が初めて見出された。バレンスバンド測定において、電気化学還元体では HOPG、酸化グラフェン、及び熱還元酸化グラフェンでは観察されない 15eV 付近の鋭いバンドが観察された。この結果を理解するために、様々な C 欠陥構造（エッジ構造）を有した欠陥グラフェンの電子状態について第一原理計算を用いて解析を行った。その中で、実験で得られたバレンスバンドスペクトルを最も良く再現できた構造は C 欠陥におけるエッジ炭素に部分的に水素原子を配置したものであり、電気化学還元により C-H 結合、及び水素で終端されないエッジ炭素が生成することが示唆された。今後、これらのナノ構造と電気化学特性の相関性についてさらに検討を行い、高性能レドックスキャパシタの開発に繋げる。

## 高活性触媒開発を志向した酸化物ナノ結晶成長の理解

### Study on Nanocrystal Growth of Oxide Aiming at Development of Catalyst with High Function

小林亮・東北大学・多元物質科学研究所・助教

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

#### 1. 研究目的

本研究では、酸化物ナノ粒子の結晶成長において、分子・原子レベルで何が起きているか、どのようなパラメータを制御することで所望とする結晶が得られるか、を理解し、酸化物ナノ結晶成長の相図の作成および不安定な“成長形”を有する結晶を合成可能なテーラーメイド結晶成長学の構築を最終目的とした。革新的省エネルギー材料開発の観点からは、本研究は、高エネルギーゆえの不安定さのために露出させ難い結晶面からなる結晶＝“成長形”結晶の合成による高活性または特異な機能を有する触媒を開発する研究であるといえる。以上の目的のため、本課題では、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) ナノ粒子をモデル化合物とし、申請者らが開発した水溶性チタン錯体の水熱処理によるエネルギーの高い結晶面が露出した“成長形”酸化チタン結晶の合成を目指した。

#### 2. 研究内容と成果

(実験)

金属チタン粉末を過酸化水素水とアンモニア水の混合溶液中で溶解させ、ペルオキシチタン酸錯体水溶液を調製した。ここに錯化剤としてグリコール酸をチタンに対して 1.5 倍モル添加し、加熱することで橙色のゲルを得た。このゲルを蒸留水に溶解させ、種々の濃度のペルオキシグリコール酸チタン錯体水溶液とした。調製した水溶液を水熱反応用オートクレーブに封入し、473 K で加熱することにより酸化チタン粒子を合成した。得られた粒子は、粉末 X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) および制限視野電子回折 (SAED)、走査型電子顕微鏡 (SEM) などにより評価を行った。TEM 観察の一部は、超高压電子顕微鏡施設 (未来材料・システム研究所) 所持の JEM-2100plus により行った。

(結果と考察)

Fig. 1 に、様々なチタン濃度の錯体水溶液の水熱処理により析出した粒子の TEM 像および SAED 図形を示す。[Ti] = 100 mM の錯体水溶液からは、アスペクト比が 3-4 程度の棒状の粒子が析出し、SAED 解析より、最も面積が大きく露出した面は {110}、長軸が  $c$  軸に平行であり、その先端はそれぞれ 4 つの {111} から構成されていることが明らかとなった (Fig. 1(a))。{110} が大きく露出し長軸が  $c$  軸と平行である rutile 粒子は、一般的に得られる形状であり、平衡形に近い。また、[Ti] = 100 mM より高チタン濃度の錯体水溶液の水熱処理においても同様の棒状 rutile 結晶が得られることをこれまで

報告している。[Ti] = 75.0 mM のときは、{113}や{111}が広く露出したアスペクト比の小さな棒状粒子や、複数のステップを有する擬似立方体状粒子の析出が観察された (Fig. 1(b, c))。またこの試料中の多くの結晶は、双晶を形成している様子が合わせて確認できた (Fig. 1(b))。[Ti] = 50.0 mM の水溶液から得られた粒子中にも同様の擬似立方体状 rutile 結晶の形成が観察された。SAED 解析により、これらの結晶では、{121}といった高次数面や低次数であるが高エネルギーの{001}が広く露出しており、また、複数のステップが形成されていることも明らかとなった (Fig. 1(d))。このとき得られる結晶には、数 nm 程度の anatase 粒子や長辺が十数 nm 程度の棒状 brookite 粒子が付着していることが合わせて確認された。反応時間が短いときは上記のいずれのチタン濃度の溶液からも、anatase, brookite, rutile の三相が混合した酸化チタン粉末が得られ、チタン濃度が低いほど、anatase と brookite の析出割合が多い傾向が見られた。そこでこの同時に析出する anatase および brookite が、高次数面露出および擬似立方体状 rutile 結晶の生成に影響を及ぼしているものと考えた。すなわち、anatase や brookite ナノ粒子が成長中の rutile 結晶表面に付着することでその方向の成長を阻害していると推察した。以上のことから、本研究により、同時に析出する結晶相に由来するチタンの過飽和度や結晶の生成・成長速度を制御することで、目的とする“成長形”を有する結晶が合成可能であることが示唆されたといえる。

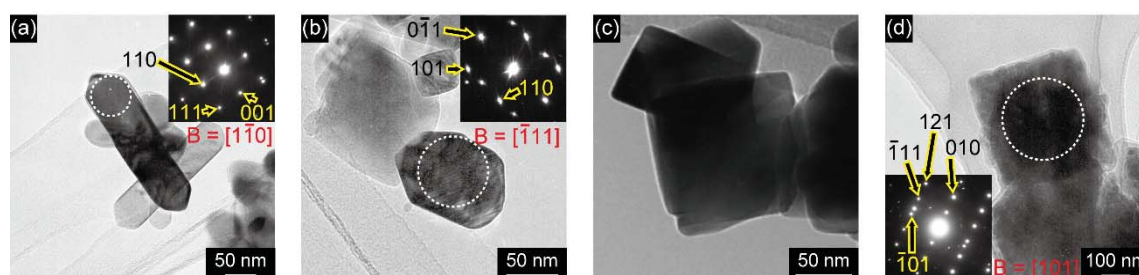


Figure 1. TEM images with corresponding SAED patterns of crystals synthesized by a hydrothermal treatment of aqueous solutions of a glycolate titanium complex at 473 K for (a-c) 72, and (d) 120 h. [Ti] = (a) 1, (b, c) 0.75, (d) 0.5 M. Circles indicate the places where SAED patterns were taken.

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana, Hydrothermal Synthesis of Pseudocubic Rutile-Type Titania Particles, *Ceramics*, 2・1, 56–63 (2019-1).

<国際・国内会議>

- Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana, Application of Water-soluble Titanium Complexes for Synthesis of Titania Nanocrystals, 43<sup>rd</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2019), Daytona Beach, FL, USA, 2019年1月27日～2月1日。招待講演
- 小林亮, 加藤英樹, 垣花真人, 長田実, 高次数結晶面露出酸化チタンナノ結晶の水熱合成, 2018年度日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会, 名古屋大学, 2018年12月15日。



# 超低消費電力強誘電メモリのためのハイブリッド原子/分子積層膜の創生

Fabrication and characterization of Hybrid atomic films for low-power ferroelectric memory

塚越一仁・NIMS・WPI-MANA・JSPS 研究員・MANA 主任研究者

Zheng Shushu・NIMS・WPI-MANA・JSPS 研究員

Yun Li・中国南京大学・工学部・教授

長田 実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

## 1. 研究目的

原子スケール厚 2 次元結晶の”原子膜”と単分子スケール厚の”単分子膜”を積層することで、2 つの分子・原子配列スケールの界面の形成で、異種膜間の相互作用でつくられる新機能創成を目指したナノ物性研究を進めている。名古屋大学長田研究室の独自技術であるソフト化学法による原子膜単離と溶液化と、NIMS での原子膜・分子膜伝導評価研究を融合して、原子膜・分子膜ハイブリッド物性の新規発現を目指している。技術共同研究初年度は、原子積層法で形成した基板表面での単分子有機強誘電膜形成と特性評価の基礎実験を行った。さらに、本実験をはじめとしたヘテロ界面研究のための塗布形成可能な原子膜半導体の溶液開発を行った。

## 2. 研究内容と成果

原子スケール厚 2 次元結晶の”原子膜”と単分子スケール厚の”単分子膜”の異種積層による新機能発現を目指した実験研究を試みている。

・圧電高分子膜 (P(VDF-TrFE)の  $\alpha$  相は、 $tg+tg^-$  (trans-gauche+-trans-gauche-) の組み合わせで図 1 のような U 字立体分子鎖で構成されている (図 1)。10nm 厚以下の薄膜化にて、分子膜は従来不安定な  $\alpha$  相となる。これまでは、 $SiO_2$  基板上に薄膜を形成し、プローブ顕微鏡で局所誘電特性を観察した。 $SiO_2$  基板上での分子膜は、基板特有の凹凸 (0.35nmRMS 程度) を反映したグレイン構造となる。このグレインサイズと同サイズの分子誘電性が観測される。本研究では、原子堆積法

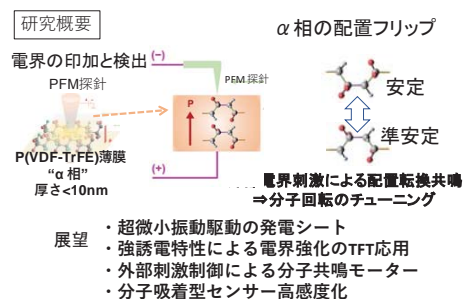


図 1: 本研究の概念。単層分子膜 (有機強誘電超薄膜  $\alpha$  相) 安定的に形成することで、従来埋もれていた特性での機能発現を目指す。

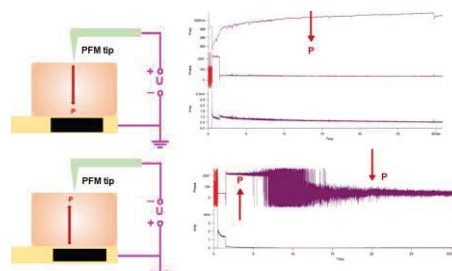


図 2: 実験結果。原子層積層法で形成した基板表面に単層誘起強誘電超薄膜  $\alpha$  相を形成し、特性を評価。

で表面平滑な半導体基板の形成を追求し、基板表面の凹凸を低下させた、この原子スケール平滑表面での分子膜は、基板表面垂直に分極させた場合、基板に向かって下向きでは極めて安定な分極状態が実現し、一方で基板上向きの分極状態では、分子分極が安定な下向きになるように入れ替わり、安定化した（図2）。安定と基板表面の相関の評価を進めている。

- ・評価研究からのフィードバックにて、原子平坦表面の形成技術開発を進めている。原子スケール結晶基板では、均質でミクロンサイズの分子相の形成が期待できる。長田研究室独自の技術にて、半導体原子膜を単層分離して溶液化した原料の合成に成功した。（図3）。

単層の原子膜はミクロンサイズであり、従来で得られない表面を造ることが期待できる。現在、分子膜特性向上を共同研究として技術を持ち寄り、追及している。



図3: 単層分子薄膜の特性を決める単層原子膜。長田研究室で独自開発した方法で従来の問題を解決した未凝集原子膜溶液。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- ・ S.Zheng, N.Thanh Cuong, S.Okada, T.Xu, W.Shen, X.Lu, K.Tsukagoshi, Solvent-Mediated Shape Engineering of Fullerene (C60) Polyhedral Microcrystals, Chemistry of Materials 30 (20) 7146–7153 (2018).
- ・ J.Qian, S.Jiang, Q.Wang, Y.Li, S.Zheng, S.Guo, Y.Chang, J.Wang, X.Wang, K.Tsukagoshi, Y.Shi, Unveiling the piezoelectric nature of polar  $\alpha$ -phase P(VDF-TrFE) at quasi-two-dimensional limit, Scientific Report 8 (1) 532/1-9 (2018).

### <国際・国内会議> (

- ・ Kazuhito Tsukagoshi, Heterojunction based on atomically thin semiconductor and its application, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018), Sapporo Park Hotel, Sapporo, Japan, November 13-16, 2018.
- ・ kazuhito Tsukagoshi, Photocurrent memory in atomically thin WSe2 with a self-limiting surface oxide layer, A3 Forum (日中韓フォーサイト事業), Atami, Japan, January 18-20, 2019.
- ・ K.Tsukagoshi, Heterojunction based on atomically thin semiconductor and its application, 2019 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan(TPS), National Chiao Tung University, Taiwan, January 23-25, 2019.
- ・ Kazuhito Tsukagoshi, Fabrication and Transport in Nano-material Transistors, 2019 Taiwan-Nippon Workshop on Innovation of Emergent Materials, 3rd Taiwan-Japan Workshop on “Innovation of Emergent Materials” (IEM 2019), National Taiwan University, Taiwan, February 17-19, 2019

### <産業財産権>

- ・ 出願状況、取得状況 なし

## 省エネルギー型エンジンの排気浄化触媒の研究

### Development of exhaust-treatment catalysts for the energy saving engines

研究代表者氏名 羽田政明・名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・教授

研究分担者氏名 名古屋大学 未来材料・システム研究所・服部将朋・助教

研究所担当教員氏名 名古屋大学 未来材料・システム研究所・材料創製部門・小澤正邦・教授

#### 1. 研究目的

省エネルギー化の促進に貢献する希薄燃焼システム排気処理において排気浄化のための新規な排ガス浄化触媒材料を開発することは、世界的な自動車生産台数の伸びに対応した重要な課題である。とくに、希薄燃焼後の排ガス中には高濃度の酸素が存在するため有害成分 NO<sub>x</sub> 浄化とすす (PM) の同時除去や低温で CO や炭化水素の浄化が課題となっている。そのため、様々な手法が組み合わせたシステムの開発事例がある。プラントではアンモニアガスを導入する大規模システムが採用されている過大なエネルギーコストを使って処理しているが、移動式や小型エンジンではこれは採用しがたい。そこでその他の方式が適当でありとくに省エネ型エンジンでの排気処理システムの開発では新材料の応用が期待できる。

#### 2. 研究内容と成果

これまでの共同研究では、ナノレベルでの触媒設計・触媒構築に基づいた触媒材料開発を検討しており、触媒開発手法として確立してきている。さらには、環境浄化触媒のみならず、様々な分野の触媒材料開発への展開を期待できると考えている。

本研究では、従来の効果で希少な貴金属に加え新規な触媒成分、具体的には、遷移金属類に着目して、これら活性成分のナノ粒子化と酸化物担体との相互作用を制御した触媒材料を作製し、浄化性能の発現を目指す研究を行った。触媒の高性能化のため、活性種が有効に作用するための最適な反応場を構築し、従来とは異なる機能を有する触媒の開発を目指して、各種分光法 (XPS, IR, ラマンなど) を用いた表面解析や反応解析を行った。

排ガス浄化触媒は、一般に活性な貴金属種と酸化物担体から構成されるが、触媒成分の組み合わせにより性能は大きく異なる。これは貴金属と担体の相互作用によるものであり、この相互作用を最適化することにより触媒の高機能化の実現が期待できる。

実験として、中和共沈法により CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 担体を調製し空気中で 800°C で 3 時間熱処理を行った。得られた担体粉末に対して硝酸銅水溶液を含浸させ、空気中で 800°C で 3

時間熱処理を行い触媒試料とした。XRD 測定により結晶相の同定を行い、窒素吸着法による比表面積測定を行った。水素昇温還元 ( $H_2$ -TPR) 測定により触媒の昇温還元挙動を評価した。また、CO 酸化反応は固定床流通式反応装置で行い、触媒の酸化処理を行ったのち、CO-O<sub>2</sub>を He 希釈した混合ガスを流し、CO 転化率を評価した。また、赤外分光計 (FT-IR) による吸着 CO 種の観察を行った。触媒上での CO 酸化活性を評価するとともに、活性に影響する酸化銅の物理的、化学的状態を調べた。

本研究では 1 wt%の少量の銅によって高い活性を呈する触媒が得られることがわかった。 $H_2$  を用いた昇温還元挙動においても同様の活性傾向を示し、少ない銅量の触媒のほうが低温で反応が起こっていた。吸着 CO 種の FT-IR によって、 $Cu^+$ に吸着した CO に帰属される吸収が観察された。この結果から、CO は  $Cu^+$ 上に吸着しこの活性サイトで反応する、すなわち表面  $Cu^+$ が酸化反応における活性種として作用していると考えられる。

本研究では、活性な担体として  $CeO_2$ - $ZrO_2$  複合酸化物を用い、遷移金属類の銅を担持させた触媒上での CO 酸化活性を調べたところ、少量の銅の使用でも高い活性が示され、担体の適切な選択が省資源型環境浄化触媒材料には重要であることが明らかになった。このような低温での活性を示す触媒は、反応温度を確保する加熱のためのエネルギー消費を削減でき、省エネルギー型環境浄化触媒として有用であると考えられる。

## 層状化合物を用いた光エネルギー変換系の開発と構造解析 Development and Structural Analyses of Light Energy Conversion Systems using Layered Compounds

研究代表者 由井樹人 新潟大学工学部 機能材料工学科 准教授  
研究分担者 乗松航 名古屋大学大学院  
工学研究科化学システム工学専攻 准教授  
研究所担当教員小澤正邦・名古屋大学 未来材料・システム研究所教授

### 1. 研究目的

層状化合物は、適切な化学的処理に伴い、その層間には様々な化学種を内包可能であるため、ナノレベルでの複合体を合成可能である。代表者等は、有機色素・金属錯体触媒・金属ナノ粒子といった様々な光機能性化学種と層状化合物とのナノ複合体の合成について研究を行っており、これら複合体が非常に特異的な光機能を発現することを見出している。特に、層状半導体であるチタニアナノシート(TNS)の薄膜中で金属ナノ粒子を合成すると、極めて長波長な近赤外領域に応答を示す材料を見出している。さらなる光機能性の向上および光エネルギー変換系の開発においては、ナノレベルでの構造解析が非常に重要となっている。しかし、代表者らの研究設備・技術だけでは、十分な構造情報を得ることは非常に困難であった。本共同研究では、光機能性ナノ複合体の構造を、主として透過電子顕微鏡(TEM)や電子線回折法(ED)を用いて解析することで、新規光機能材料の創生の足がかりを得ることを目的としている。

### 2. 研究内容と成果

層状半導体(LMOSs)は、半導体特性を示す板状無機結晶が積層した構造を有しており、層間に様々な化学種を内包可能なだけでなく、TiO<sub>2</sub>などと類似した光触媒特性を示す極めてユニークな材料群である。一方、金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン特性に起因する特徴的な光吸収・光散乱を示し、これらの特性を利用した光学・光化学材料への応用展開が盛んに行われている。特に無機半導体を触媒に、金属ナノ粒子を増感剤に用いたプラズモン光触媒は、無機材料の高い耐久性やプラズモンの波長制御特性を活用できるため、新たな光触媒および光エネルギー変換材料への応用が期待されている材料群である。しかし、先行研究においては、半導体光触媒として表面積が極めて乏しい粒子(バルク)状の物質が主に用いられているため、微量の金属ナノ粒子しか担持できていない。この点を克服するため、極めて広い表面積を有する層状半導体を用いて、金属ナノ粒子と半導体光触媒の複合化を試みた。イオン交換法により、層状半導体である TNS の層間に金属陽イオンを導入したのち、NaBH<sub>4</sub>などの化学的な還元手法および TNS の光触媒特性を利用した光還元法により、層間の金属陽イオンを還元した。特に金属種として



銀を用いた場合、還元処理に伴い青色の金属光沢を有する物質が得られた。着色の原因を明らかにするため、XRD, TEM, ED などの解析手法を適応したところ、粒径 40 nm 程度の結晶性の金属銀微粒子が層間に生成していることを明らかにした。典型例として、本共同研究により得られた銀粒子の TEM 像を図 1 に示す。本手法で作成した銀ナノ粒子は、通常の銀ナノ粒子とは異なる極めて興味深い以下の特性を示すことを明らかにした。1) 通常の銀ナノ粒子は 400 nm 付近に吸収を示すが、本手法で作成した銀ナノ粒子は > 2300 nm という極めて長波長な近赤外(NIR)領域まで光学応答を示した。NIR 光の活用は、光エネルギー変換系にとって極めて重要であり、本材料は NIR 応答光触媒への展開が期待される。2) 通常の銀ナノ粒子は、高い表面エネルギーにより容易に酸化されてしまうが、本材料は極めて高い耐酸化特性を示した。このような高い酸素安定性は材料開発において極めて重要であり、光エネルギー変換系への応用のみならず、新たな光学材料への応用が期待される。

以上のように、本共同研究により極めて特徴的な光学応答を示す材料群の創生および構造解析に成功した。今後は、光エネルギー変換系の応用展開を積極的に行う計画である。

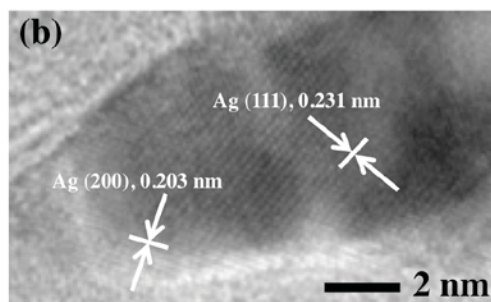


図 1: 層状半導体層間で合成した銀ナノ粒子の TEM 像

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- Kawamura, S.; Matsubara, K.; Sakai, S.; Sasaki, K.; Saito, M.; Saito, K.; Norimatsu, W.; Sasai, R.; Kusunoki, M.; Eguchi, M.; Yin, S.; Asakura, Y.; Yui, T.\* "Preparation of Stable Silver Nanoparticles having Wide Red-to-Near Infrared Extinction" *Global Challenges*. **2018**, 2, 1700105.
- Yui, T.; Takagi, K.; Inoue, H. "Microscopic Environment and Molecular Orientation of Guest Molecules within Polyfluorinated Surfactant and Clay Hybrids: Photochemical Studies of Stilbazolium Derivatives" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2018**, 363, 61-67.

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- 由井樹人「二次元層間を用いた金属ナノ粒子の合成と特異的光学応答」日本化学会 第 99 春季年会 特別企画：イオン性 2 次元ナノ材料の構造構築と機能化 依頼講演 (甲南大学、平成 31 年 3 月 19 日 予定)
  - 由井樹人「層状金属酸化物ポリアニオンを用いた金属ナノ粒子の合成と光学応答特性」第 67 回高分子討論会 依頼講演 (北海道大学、平成 30 年 9 月 13 日)
- など、依頼講演 5 件

<産業財産権>

- 該当なし

## ナノギャップ電極による環境触媒素反応の検出

Detection of environmental catalytic reaction based on nanogap electrodes

研究代表者 真島豊・東京工業大学・科学技術創成研究院・教授  
研究分担者 Yoon Young Choi・東京工業大学・博士課程  
研究所担当 小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
服部将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

### 1. 研究目的

革新的省エネルギーに向けた材料システムとして、ナノ領域の物理化学現象を利用した新しいデバイスの創製は有用である。ナノ領域での金属/無機複合材の触媒反応やそれによる電子状態の変化を研究するにあたって、それらを検出する電極およびナノ材料を一体化したナノ化学デバイスを構築する必要がある。

本研究では、無機材料表面にナノギャップを形成する技術を開発し、その上に複合化形成技術を検討して、デバイス化基礎技術について研究することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

#### 2.1 Si/SiO<sub>2</sub> 基板上白金ナノギャップ電極の作製

白金ナノギャップ電極は、7 x 7 mm<sup>2</sup> の熱酸化シリコン基板上に、電子線リソグラフィ(Electron Beam Lithography: EBL)でナノギャップ電極と2つのサイドゲート電極構造、フォトリソグラフィで電極パッドをそれぞれ80対作製した。1-3 典型的な白金ナノギャップ電極のSEM像を図1(a)に示す。4ギャップ長は、6 nm、ソース/ドレイン電極

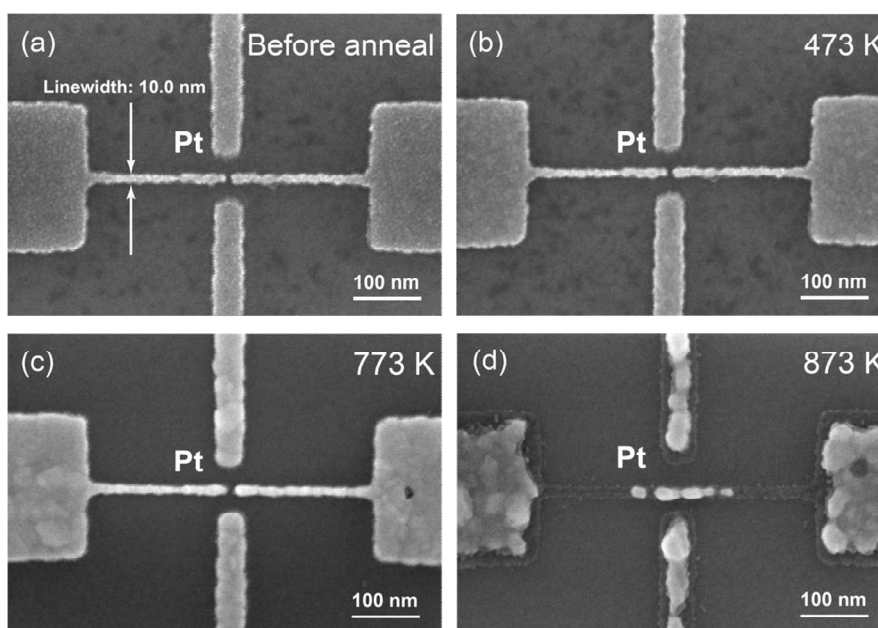


Fig. 1 Si/SiO<sub>2</sub>上Ptナノギャップ電極のSEM像 (a)アニール前、アニール後：(b) 473K、(c) 773 K、(d) 873 K

の線幅は  $10.0 \pm 2.0\text{-nm}$  ( $\pm 1.5\sigma$ )であり、これまでに我々が EBL で作製してきた金電極 1-3 と比較して、半分の線幅となっている。白金ナノギャップ電極の収率は 63 %、平均ギャップ長は  $7.2 \pm 3.7\text{ nm}$  ( $\pm 1.5\sigma$ )であった。

白金ナノギャップ電極の熱安定性を、金ナノギャップ電極と比較する。10nm 線幅のロッド状構造のソース/ドレイン電極からなるナノギャップ対は、レイリー不安定性により粒状に EBL 作製時に変化した。一方、白金ナノギャップ電極は、白金の表面自己拡散係数が金と比較して 107~108 倍小さいため、レイリー不安定性が起きず、図 1 に示したような 10nm 線幅のナノギャップ電極を作製することができた。熱安定性について、チップを真空中でアニールすることにより検討した (図 1(b-d))。473K、773K でのアニールでは、電極構造は全く変化しなかった。873K でのアニールでは、レイリー不安定性により電極形状が変化した。白金の融点は 1337K であり、これまでに 30 nm 線幅の白金ワイヤが 873K で粒状に変化すること 5 が報告されている。レイリー不安定性の起源である原子の表面自己拡散は、表面張力に依存し、表面張力は曲率半径の逆数に比例することから、線幅が狭くなるとレイリー不安定性は低い温度で観察される。これらのことから、10nm 線幅の白金電極が 773K まで耐えていることは、レイリー不安定性の曲率半径依存性を考慮すると大変良好である。

## 2.2 単結晶基板上白金ナノギャップ電極の作製

サファイア、ジルコニアなどの無機単結晶基板上に、電子線リソグラフィにより、ギャップ長 10nm のナノギャップ電極を検討した。これは、東工大真島研にて新たに開発されたもので、本研究においてはさらに微細な電極を作製する技術を発展させることができた。さらに、ナノギャップ電極間にナノ粒子を形成することを試みて、高温安定な材料についてもこの電極が有用であることを見出した。

現在、これらの形態的な特徴を詳細に調査するとともに、熱安定を調べ、その化学デバイスとしての応用可能性を検討している。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

“Processing of CeO<sub>2</sub> nanoparticle layer on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates from colloidal solution”, M. Ozawa, R. Kashima, T. Karai, T. Hattori, M. Hattori, Y. Majima, The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development, Sept.25, 2018, Tokyo



## 光触媒におけるラジカル生成素過程の検討

### Detailed study of radical formation step in photocatalysis

吉田寿雄・京都大学・人間・環境学研究科・教授  
吉田朋子・大阪市立大学・複合先端研究機構・教授  
佐橋寛之・名古屋大学・工学研究科・博士前期課程 2 年  
熊谷 純・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

#### 1. 研究目的

光触媒研究は人工光合成 (CO<sub>2</sub>還元・水からの水素製造) の実現等を通して, 現代社会が抱えているエネルギー・資源・環境問題を劇的に改善しうるポテンシャルを秘めている. ここで, 光エネルギーをどれだけ効率よく使えるかは, 光触媒研究における大きな課題でもある. 本研究では, 申請者と分担者が得意とするアプローチで同じ光触媒のキャラクタリゼーションを行い, それぞれの知見を統合して, 着目している光触媒の光励起からプロダクトの生成までを追跡し, 光エネルギーを効率よく目的生成物に導く基礎的な知見の融合とそれによる革新的光触媒の高効率化設計指針を示すことを目的とする.

#### 2. 研究内容と成果

一次粒子径・比表面積がほぼ等しい 3 種類のアナターゼ型酸化チタン (触媒学会参照触媒 TIO-7, 8, 14 ; 比表面積約 : 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 一次粒子径 : 4~8 nm) を用い, 300~800°C にて大気下 2 h 焼成した後の粒子の状態を, XRD, Diffraction UV-Vis, ESR にてキャラクタリゼーションした. また, 光触媒活性評価のモデル反応として, メタノールを各酸化チタンに添加して光照射(365 nm)し, 水素発生量を microGC にて測定し, 各焼成温度条件時の水素発生量並びに系中のラジカルを調べた.

水素発生量は触媒ごとに最適焼成温度が異なり, TIO-7 では 600°C, TIO-8 では 400°C, TIO-14 では 500°C となった. また最大発生量の相対比は, TIO-7(600°C) : TIO-8(400°C) : TIO-14(500°C) = 1.00 : 0.41 : 0.59 と TIO-7 が最も多かった. 焼成温度を 800°C まであげると, TIO-8, 14 においては XRD においてアナターゼ型の回折線に加えてルチル型結晶構造(101)の回折線が現れ, 混晶となったことが確認されたが, TIO-7 においては 800°C で 2 h 焼成してもルチル型の回折線は現れなかった. 拡散反射 UV-Vis スペクトルにおいて, 800°C で焼成したものに関しては, XRD と同様に, TIO-8, 14 においてルチル型結晶構造に由来するピークの肩が 390 nm 付近に現れたが, TIO-7 では見られなかった. Tauc Plot による解析から 300~600°C ではどの酸化チタンもバンドギャップは 3.20 eV と典型的なアナターゼ型酸化チタンの値となった.

焼成した酸化チタンにメタノール添加した ESR スペクトルを測定(20 K)すると, 未焼

成の TIO-7 においては (図 1), 連続した酸素欠陥中に捕捉された電子に帰属されるピーク ( $V_o\cdot$ )<sub>x</sub> ( $g_{\perp}=2.005, g_{\parallel}=1.985$ ) が観測された. このピークが見られるアナターゼ型酸化チタンにおいては, ( $V_o\cdot$ )<sub>x</sub> がホールと電子の再結合場になってしまうために光触媒活性が低いとの報告がある<sup>1</sup>. 300°C で焼成すると ( $V_o\cdot$ )<sub>x</sub> のピークは消失し, 単独の酸素欠陥に帰属される  $V_o\cdot$ <sub>a</sub> ( $g = 2.022, 2.005, 1.983$ ) が生成した<sup>2</sup>. 焼成温度が 500~600°C では  $V_o\cdot$ <sub>a</sub> のピークより高磁場側に,  $V_o\cdot$ <sub>a</sub> とは存在環境が異なる複数種の酸素欠陥の電子と帰属されるピーク  $V_o\cdot$ <sub>b,c,d...</sub> ( $g \sim 2.018, 2.002, 1.980$ ) が観測された. 焼成温度が 800°C になると  $V_o\cdot$ <sub>b,c,d...</sub> は消失し, ルチル格子中の  $Ti^{3+}$  に由来するピークが観測された ( $g =$

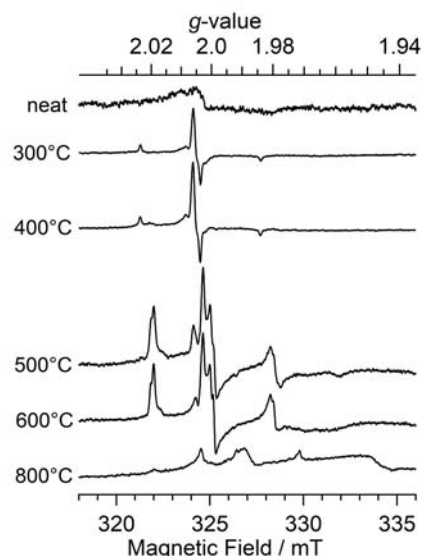


図 1 TIO-7 の ESR スペクトルの焼成温度依存性 (光照射前)

1.970, 1.961, 1.948)<sup>3</sup>. ルチル型酸化チタンはアナターゼのそれよりメタノールからの脱水素反応における光触媒活性が 40%程度と低いことが報告されており<sup>4</sup>, XRD や拡散反射 UV-Vis スペクトルでは検出できないレベルのルチル型構造の発現が水素生成を抑制したものと考えられる. TIO-8, 14 においては, 300~600°C のどの焼成温度域でも ( $V_o\cdot$ )<sub>x</sub> のピークが見られたが, 最も活性となった焼成温度では  $V_o\cdot$ <sub>b,c,d...</sub> のピークが出現していた. しかし, TIO-8, 14 におけるそのピークの大きさは TIO-7 のそれと比較しておよそ 1/10 と小さく, 光触媒活性と定性的に相関していた. また, TIO-8 では 500°C 以上, TIO-14 では 600°C 以上でルチル格子に転位中の  $Ti^{3+}$  に由来するピークが観測された. XRD では検出されないレベルのルチル構造の出現が水素生成活性を下げていると推察される.

光照射後においては, 格子酸素のホールとアナターゼ型  $Ti^{3+}$  に帰属されるピークが観測されたが, どの酸化チタンにおいてもそれらのピーク強度が低いときに水素生成の活性が高かった. これらの信号は光照射による電荷分離後に不純物準位に捕捉されたホールや電子によるものであり, それらが少ない場合に光触媒活性が高いことを示している.

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 佐橋寛之, 吉田朋子, 吉田寿雄, 熊谷 純, 焼成温度の異なるアナターゼ型酸化チタンのキャラクタリゼーションと光触媒活性, 第 122 回触媒討論会, 函館, 2018 年 9 月 26 日~28 日.

<参考文献>

- <sup>1</sup> M. Zhang et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **217**, 203-210 (2004).
- <sup>2</sup> J. Zhang et al. *J. Solid State Chem.* **184**, 3066-3073 (2011).
- <sup>3</sup> S. Livraghi et al. *J. Phys. Chem. C* **118**, 22141-22148 (2014).
- <sup>4</sup> Bunsho. O, et al. *J. Adv. Oxid. Technol.* **13**, 247-261 (2010).

## Rh ドープチタン酸ナノシートを用いた光水素発生反応中の Rh の状態変化の極低温 ESR によるその場観察

In situ observation of chemical state of Rh in Rh-doped titanate nanosheet by ESR at extremely low temperature during photo-induced hydrogen evolution reaction

笹井 亮・島根大学・総合理工学研究科・准教授  
熊谷 純・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

### 1. 研究目的

Rh ドープチタン酸ナノシート光触媒は、紫外線照射下で水を原料とした水素発生用触媒として働くことが明らかになっている。この光触媒による水素発生反応には構造中の Ti サイトにドープされた Rh が活性サイトとして重要な役割をしていると考えられるが、その詳細な機序については明らかになっていない。

この機序を明らかにするためには、光触媒中の Rh が反応中にどのような化学状態の変化を示すかをその場観察する必要がある。本研究では、極低温 ESR 装置を用いて、この光触媒材料が示す光誘起水素発生反応中の Rh, Ti および犠牲剤の状態変化を測定し、反応機序を明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

試料として、 $0.8 \mu\text{mol}$  のチタン酸ナノシートと  $0.8 \mu\text{mol}$  のメチレンブルーが加えられている  $9 \text{ mL}$  の水酸化テトラメチルアンモニウム溶液 (No.11), Ti を Rh で 4.8% 置換したチタン酸ナノシート ( $0.8 \mu\text{mol}$ ) を含む同溶液 (No.12),  $0.8 \mu\text{mol}$  のチタン酸ナノシートが分散している  $9 \text{ mL}$  のトリメチルアミン ( $0.78 \text{ mM}$ ) 水溶液 (No.21), Ti を Rh で 3% 置換した  $0.8 \mu\text{mol}$  のチタン酸ナノシートが分散している  $9 \text{ mL}$  のトリメチルアミン ( $0.78 \text{ mM}$ ) 水溶液 (No.22), Rh を 3% 固着した  $0.8 \mu\text{mol}$  のチタン酸ナノシートが分散している同溶液 (No.23) の 5 種類を用意し、内径  $3.1 \text{ mm}$  の ESR 石英チューブに導入・封緘して  $\text{LN}_2$  中で固化させた後、 $20 \text{ K}$  に設定したクライオスタット付の ESR キャビティに試料を移し、キャビティ最上部より  $3 \text{ cm}$  ほど上部にある光照射用の窓から超高圧水銀灯の光をフィルター無しで照射した。照射試料を ESR キャビティ中心部に戻して ESR 測定を行った。

図 1 に各試料の  $20 \text{ K}$  における測定結果を示した。メチレンブルーが加えられている No.11 と No.12 について、Rh が入っていない No. 11 においては、光照射後に  $g_{\perp} = 1.99$ ,  $g_{\parallel} = 1.96$  にアナターゼ格子中の  $\text{Ti}^{3+}$  の ESR 信号が明瞭に現れたのに対し、Rh を含む No.12 においては  $\text{Ti}^{3+}$  の ESR 信号の大きさは No.11 の約  $1/40$  と小さくなった。一方、 $g = 2.003$  付近にはメチレンブルーが還元されたメチレンブルーラジカルアニオンのピークが現れ、そのピークの大きさは Rh を含む No. 12 において Rh を含まない No.11 の約

4倍大きくなった。これらの結果より、Rhが入っていない場合は、光照射されたチタン酸ナノシートの電荷分離と溶媒の酸化によって生成した励起電子の一部が、ナノシート中の Ti サイトに捕捉されて  $\text{Ti}^{3+}$  となるために、効率よくメチレンブルーを還元できないが、Rhが入ることによってその電子が捕捉されなくなり、メチレンブルーを還元してメチレンブルーラジカルアニオンの信号を大きくしたと考えられる。この結果は、代表者の先行研究で Rh を含むナノシートの方がメチレンブルーを良く光分解する結果とよく一致している<sup>1</sup>。  $\text{Rh}^{3+}$ が酸化された  $\text{Rh}^{4+}$ の ESR 信号は  $g_{\parallel} = 1.3865$ ,  $g_{\perp} = 1.4565$  に<sup>2</sup>,  $\text{Rh}^{3+}$ が還元された  $\text{Rh}^{2+}$ のそれは、 $g = 2.172$  付近<sup>3</sup>に現れることが期待されるが、Rh を含む No.12 において  $\text{Rh}^{4+}$ に由来する信号がごくわずか見られたものの、光照射前後では特に変化は見られなかった。また、 $\text{Rh}^{2+}$ の信号は全く観測されなかった。

トリメチルアミンを電子源として水を還元して水素発生する系である No.21~23 において、Rh を含まない No. 21 において、Rh で Ti サイトを 3%置換した No.22 と比較すると、光照射後の  $\text{Ti}^{3+}$ の ESR 信号は No.21 の方が 16 倍大きかった。これは No.11 と No.12 の場合と同様に、Rh で Ti サイトが一部置換されていると、不純物準位に捕捉される電子が減り、効率よく還元に電子が使われたためと考えられる。No.22 においても  $\text{Rh}^{4+}$ に由来する信号がごくわずか見られたものの、光照射前後では特に変化は見られなかった。また、 $\text{Rh}^{2+}$ の信号は全く観測されなかった。一方、Rh を固着した No.23 においては、Rh を含まない No.21 よりも  $\text{Ti}^{3+}$ の信号強度が 1.2 倍ほど大きくなった。この結果は、Rh を固着させただけではチタン酸ナノシート中の電子捕捉準位を取り除くことができない事を示している。

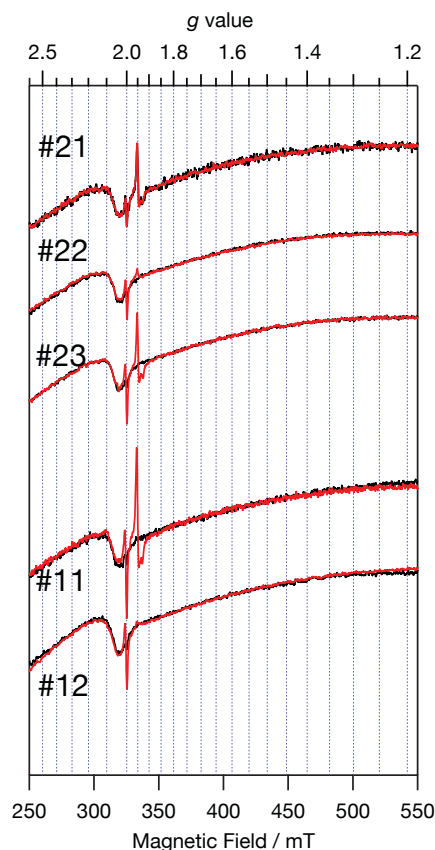


図1 20 K で測定した Rh 置換チタン酸ナノシートの ESR スペクトル (赤: 光照射後, 黒: 光照射前).

#### <参考文献>

- <sup>1</sup> W. Soontornchaiyakul et al. *RSC Adv.* **7** 21790–21795 (2017).
- <sup>2</sup> B. A. Wechsler, et al., *Opt. Lett.* **19** 536-538 (1994).
- <sup>3</sup> A. Raizman, et al., *Phys. Lett.* **32A** 30-31 (1970).



## 省エネルギー型プロセスによる抗菌性金属材料の製造

Fabrication of antibacterial metallic materials with an energy-saving process

大津直史・北見工業大学・工学部・教授

山口花帆・北見工業大学・バイオ環境化学専攻・修士1年

黒田健介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

### 1. 研究目的

外科手術に用いるピンセット、ハサミ、スパーテルなどの金属製器具や生体内に埋入して治療に用いる金属製インプラントを実際の治療に用いるとき、これらの器具は細菌感染を防ぐために必ず滅菌をおこなってから使用する。細菌は大気雰囲気下にも浮遊しているため、短時間であっても器具を室内に放置してしまつたらその都度再滅菌が必要である。ところで金属製器具の滅菌は高圧高温蒸気滅菌法や乾熱滅菌法などでおこなわれるが、いずれの滅菌法も高温雰囲気下での滅菌処理でありその都度に大きなエネルギー消費が伴う。医療材料自体に抗菌性を持たせることで減らすことができれば、医療現場で繰り返される滅菌処理の回数を低減でき、医療行為の効率化につながるだけでなく、エネルギー消費の大幅な削減をもたらす。一般に材料への抗菌性付与は材料表面に抗菌物質を徐放できる被膜を形成することで実現できるが、スパッタ法や蒸着法などの大きなエネルギー消費を伴う手法で形成してしまうと、結局はエネルギー消費量の削減にはつながらない。そこで本研究では、エネルギー消費量が少ないウエットプロセスを用いて、金属材料表面に高機能な抗菌性被膜を形成することを試みた。

### 2. 研究内容と成果

蒸留水および工業用エチレングリコール溶媒に、0.1 M の  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  を溶解させることで電解液を調整した。これら電解液中にチタン材料 ( $10 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ ) と同サイズのプラチナ板を向い合せて浸漬し、チタン材料を陽極、プラチナ板を陰極として、試料表面積  $1 \text{ cm}^2$  あたり 100 mA の電流を 30 分間通電した。終了後、チタン材料を蒸留水で洗浄し、723 K で 5 時間熱処理することで試料を作製した。

図 1 は作製した試料の外観である。水溶媒およびエチレングリコール溶媒のものを見比べると、溶媒をエチレングリコールに変えることで、平滑で均質な被膜を形成できることが一目瞭然である。これら試料の走査電子顕微鏡像 (SEM) を比較すると、水溶媒試料の表面には陥没やえぐれた

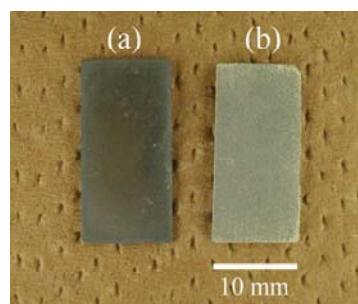


図 1 試料の外観 : (a) エチレングリコール溶媒、(b) 水溶媒

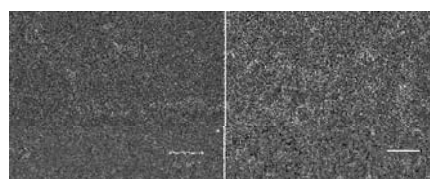


図 2 試料の SEM 像 : (a) エチレングリコール溶媒、(b) 水溶媒

箇所が観察されるが、エチレングリコール溶媒による表面は極めて平滑であることがわかった (図2)。エチレングリコール溶媒で形成した被膜の結晶相を X 線回折法 (XRD) で調べると、形成した被膜はルチル型  $\text{TiO}_2$  で主成分であり、僅かにアナターズ型  $\text{TiO}_2$  も含んでいることがわかった (図3)。さらに XPS を用いて被膜の化学組成を確認してみると、およそ 1 at% 弱の窒素が被膜中にドーピングされていることが明らかとなった。以上の結果をまとめると、チタン材料を  $\text{NO}_3^-$  を含むエチレングリコール電解液中で陽極酸化処理することで、その表面に窒素ドーピング  $\text{TiO}_2$  被膜を形成できることがわかった。

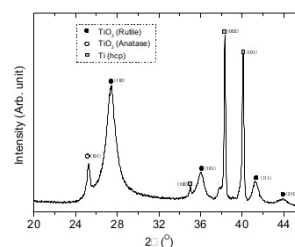


図3 エチレングリコール溶媒で形成した被膜の XRD パターン

図4は、JIS R1702 に規定される方法による未処理チタン材料、陽極酸化被膜および市販コート剤被膜の抗菌性能試験の結果である。尚、試験菌種として大腸菌 (*Escherichia coli*, ATCC 6922) を選択している。また紫外光照射にはブラックライト (照射強度  $100 \mu\text{W cm}^{-2}$ ) を、可視光照射には UV カットフィルターを備えたキセノンランプ (照射強度  $1000 \mu\text{W cm}^{-2}$ ) をそれぞれ用いている。まず、紫外光4時間照射後における大腸菌生存率 (照射後における生菌数を、初期大腸菌数で割った値) を比較すると、陽極酸化被膜および市販コート剤ではゼロであるのに対して、未処理チタン材料の値は1以上であった。生存率が1以上であるということは、大腸菌が増殖により増えたということを意味する。すなわち、陽極酸化被膜および市販コート剤は紫外光照射下において優れた抗菌機能を示すことがわかる。さらに、可視光4時間照射後の生存率を比較すると、陽極酸化被膜では0.3程度であったが、未処理チタンおよび市販コート剤被膜では1以上であった。すなわち、これら試料のうち、陽極酸化処理チタン材料のみが、可視光照射下において抗菌性能を示すことがわかった。

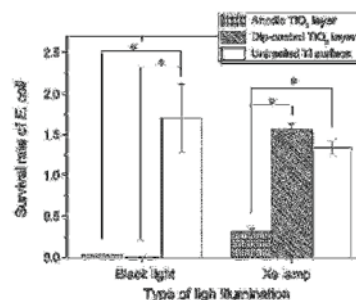


図4 未処理チタン材料、陽極酸化被膜および市販コート剤被膜の抗菌性能試験の結果

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

1. 大脇充裕、黒田健介、興戸正純、山口花帆、大津直史、Ti への Ag+ 吸着による抗菌性付与：第40回日本バイオマテリアル学会大会 (2018.11.12 神戸)
2. 大脇充裕、黒田健介、興戸正純、山口花帆、大津直史、イオン吸着による Ti への抗菌性の付与，日本金属学会2018年秋季講演大会 (2018.9.18, 仙台)

<産業財産権>

なし

## 濡れ性を制御した Ti 上での高効率細胞増殖技術

High proliferation of cells on Ti with controlled wettability

研究代表者 小林千悟・愛媛大学大学院・理工学研究科・教授  
研究分担者 黒田健介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授  
岡野 聡・愛媛大学・理工学研究科・助教  
森 雅之・愛媛大学大学院・理工学研究科・修士 2 年  
福尾智裕・愛媛大学・理工学研究科・修士 1 年  
二艘木健太・愛媛大学・理工学研究科・修士 1 年  
研究所担当教員 黒田健介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

### 1. 研究目的

超高齢社会である日本において、今後ますます重要になると考えられるのは再生医療である。そのような治療方法を普及させるためには、細胞を培養する工場・装置・容器の開発・改良が不可欠であり、汚染のない安全・安心な環境下での細胞の安価な大量生産が求められる。

我々の研究グループではこれまでに、金属表面の濡れ性の良い表面ほど細胞の金属上の細胞増殖性が良い場合が多いという結果を得ている。さらに効率よく細胞を増殖させるには、細胞が接着する基材の表面積を増大させることが有効である。本年度は、Ti 及び Ti 合金表面上に陽極酸化処理を施すことでナノチューブを形成させて基板表面積を増大させた際の細胞接着性や増殖性について解析し、細胞を高効率に、かつ安全に増殖させる技術を確立することを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

試料として、純 Ti 板(株式会社ニラコ製)及び Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金を使用した。各試料を 10\*10\*1mm にカットし、鏡面研磨後、陽極酸化処理を施した。電解質溶液としてエチレングリコールに 2vol%H<sub>2</sub>O 及び 0.2wt%NH<sub>4</sub>F 溶液を添加したものをを用いた。印加電圧を 60V、液温を 25°C、処理時間を 1~5h とした。陽極酸化処理前後の試料を、SEM により評価した。また、得られた試料に対して水滴接触角(WCA)試験及び細胞培養試験を行った。細胞には、マウス骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1 を用いた。細胞培養後、蛍光顕微鏡による細胞形態の観察による細胞数の定量評価を行い、表面状態と細胞挙動の関係性について検討した。

陽極酸化処理を 5h 施した試料の SEM 観察結果を図 1 に示す。Ti 表面には平滑表面上にナノチューブが形成していたが、Ti 合金にはマイクロメートルオーダーの凹凸が確認された。これは、Ti 合金に島状に存在している濃化している Zr, Nb, Ta の影響で  $\beta$  相部の耐食性が向上することから、 $\alpha$  相部が優先的に溶解したためであると推察される。

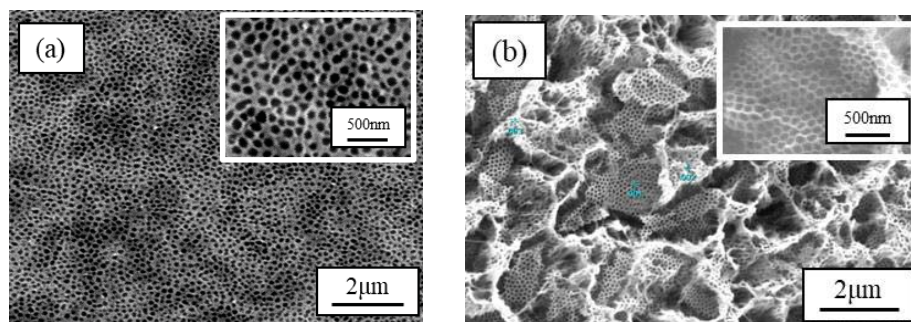


図1 陽極酸化処理 5h 後の各材料の表面観察結果  
(a)純 Ti (b) Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金

WCA 試験を行った結果, 未処理材の WCA は Ti, Ti 合金ともに  $60^\circ$  付近であったのに対し, 3h 陽極酸化処理により WCA は低下し, 純 Ti は  $17.6^\circ$ , Ti 合金は超親水の表面が得られたことが分かった. これは, チューブ径の増加に伴い表面積が増加し, 表面エネルギーが増加したためであると考えられる.

陽極酸化処理を施した試料における培養 72h における細胞数の結果を図 2 に示す. ナノチューブ径の増加に伴い細胞数は増加した.

これは, 陽極酸化処理・熱処理に伴う酸化物 (もしくは水酸化物) の形成ならびにナノチューブ形成に伴う表面積の増加によって, 表面エネルギーが増加したためであると考えられる. 一方, 純 Ti においてはチューブ径 140nm, Ti 合金においてはチューブ径 100nm において細胞数が減少した. これは, 純 Ti においては, 細胞の仮足が 140nm 以上の孔を孔として認識したこと, また Ti 合金においては, マイクロメートルオーダーの凹凸の存在が細胞の伸展挙動に悪影響を与えたためであると考えられる. 本研究により, Ti 及び Ti 合金において, 平滑な表面にナノチューブを形成させつつ, かつ細胞増殖性の高い表面の作製に成功した.

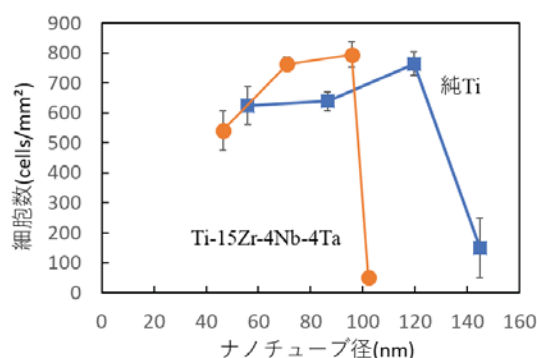


図2 細胞培養試験結果

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Satoshi Okano, Masayuki Mori, Sengo Kobayashi and Takeaki Okamoto, “Nanotube formation on Ti-15Zr-4Nb-4Ta by anodic oxidation”, ICPMAT2018, Hanoi, 2018.9.5-6
- Kenta Nisogi, Satoshi Okano, Sengo Kobayashi, Kensuke Kuroda, Takeaki Okamoto “Effects of Titanium Surface Wettability on Osteoblast Behavior in Vitro”, ICPMAT2018, Hanoi, 2018.9.5-6,
- 岡野 聡, 森 雅之, 小林 千悟, “Ti 及び Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金上のナノチューブ形成に及ぼす陽極酸化処理条件の影響”, 軽金属学会 中国四国支部 講演大会, 広島工業大学, 2018.7.29
- 岡野 聡, 二艘木健太, 小林千悟, 岡本威明, 黒田健介, “骨芽細胞培養挙動に与える Ti 表面濡れ性の影響”, 日本金属学会, 東北大学, 2018.9.17



## 海洋生物付着除去の省エネルギー化を志向したポリエチレンの表面改質に関する研究

Investigations on the surface modification of polyethylene directed to the energy-saving removal of sessile organisms

寺門修・函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授  
黒田健介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

### 1. 研究目的

船舶や、漁網、浮きなどに大量に付着し、かつ除去の極めて困難な貝類の付着抑制は、除去のためのエネルギー負荷低減に大きな貢献をもたらすと考えられる。本研究では、定置網などの浮子として多量に使われているポリエチレン (PE) に着目し、その親水化ならびに抗菌処理により、ムラサキイガイやフジツボなどの貝類の付着抑制因子を明らかにするとともに実地試験による実証評価を目的とした。

### 2. 研究内容と成果

スタンダードテストピース社の 30 mm × 40 mm PE 板 (高密度ポリエチレン HDPE) の表面を研磨後、蒸留水で 5 分間超音波洗浄を施した。各面に 5 s ずつ紫外線 (波長 172 nm) をあて簡単に洗浄した。水滴接触角は 90–100 deg. であった。これを、研磨まま PE とし、UV 照射・酸処理による親水化処理ならびに AgNO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬させることで Ag<sup>+</sup>イオン吸着処理を行ったサンプルを海洋浸漬試験ならびに実験室での付着試験に供した。なお、処理後のサンプルの保存条件の影響についても調査した。

海洋浸漬試験は北海道函館市の古部漁港で行った。2018 年 4 月 29 日から同年 11 月 15 日まで 201 日間、作製した 5 種の PE 板試料を古部漁港の海中に浸漬した。これらを定期的に引き上げ、観察することで防汚性の調査を行った。観察の対象はイガイ、フジツボ、藻の付着の有無とした。

201 日間海中に浸漬した後の試験板の様子を Fig. 1 に示す。いずれの試料においてもバイオフィルムの形成や藻の付着が見受けられる。しかし、Ag<sup>+</sup>吸着材よりも Ag<sup>+</sup>未吸着材にイガイが多く繁殖・付着しているように観察された。このことから、抗菌性を有することで知られる Ag<sup>+</sup>の防汚性が示唆された。

ムラサキイガイの付着に関する知見を深めるために、実験室スケールでの付着試験を行った。30 cm キューブ水槽に海水を満たし、ろ過フィルターで海水を循環させた。試験 PE 板はステンレス製の金属板で挟んで固定し、水槽に沈めた。それぞれの試験板の上に函館市近郊で採取したムラサキイガイ *Mytilus galloprovincialis* 成体を 1 体ずつ配置し、6 hr 待機した。その後、試験板上に形成されたムラサキイガイの足糸の本数を計測した。6 hr のムラサキイガイの挙動はデジタルカメラで観察し、足糸が形成されたことを「付着」とみなした。なお、6 hr の間に斧足を殻外に出さなかった個体は、実験サンプルに含まない

こととした。海水温度は投げ込み式クーラーと温度調節器で制御し付着実験を行った。

Fig. 2 に、20°Cにおけるムラサキイガイの処理 PE 板への付着率を示した。ここでの「付着率」の定義は、試料板上に足糸を形成したムラサキイガイ個体の割合である。図から、親水化処理を施し、NaCl 水溶液に保存した PE 板への付着率が最も高い結果となった。この結果は、Fig. 1 に示した海洋での実地試験結果と一致する。この PE 板は、実験に用いた試料板の中では最も水滴接触角が小さい (30-35 deg.)。さらに、ままた材と表面を親水化した改質材 4 種を比較す

ると、改質材の方が付着率は高く、足糸形成数も多い結果となった。このことから、ムラサキイガイが好む表面は、親水性の大きい表面だということが考えられる。一方で、実地試験で示唆された Ag<sup>+</sup>吸着材の防汚性が足糸の付着・形成抑制につながるとは言えない結果となった。なお、試験時間の 6 hr では、PE 板表面へのバイオフィルムの形成は目視では認められなかった。

以上から、抗菌性を有することで知られる Ag<sup>+</sup>の防汚性が示唆され、PE への親水化処理がムラサキイガイの付着に影響を及ぼしていると考えられる。

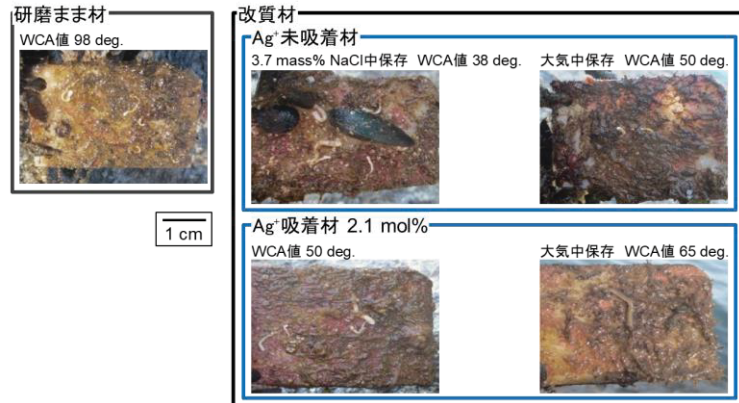


Fig. 1 浸漬 201 日後の試験 PE 板の様子

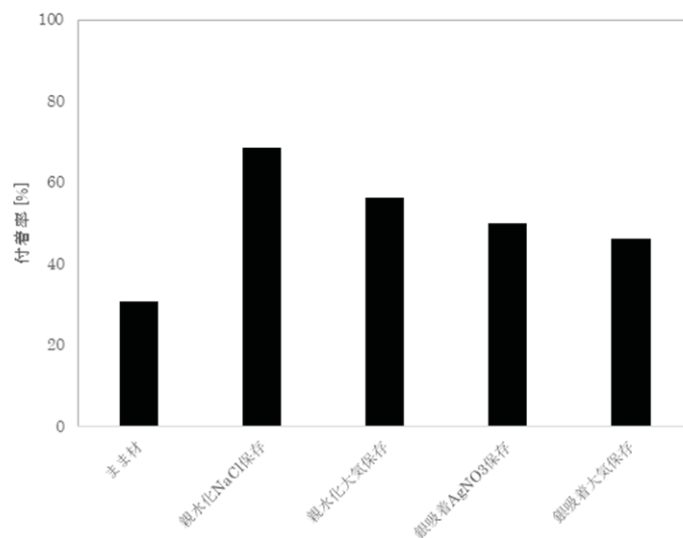


Fig. 2 表面改質基板へのムラサキイガイの付着率の比較 (海水温度：20°C)

### 【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・秋山洋輝，黒田健介，興戸正純，田中太，寺門修：PE の表面改質ならびに Ag<sup>+</sup>吸着能評価，第 1 回日本金属学会第 4 分野講演会，沖縄県青年会館，2018 年 10 月 27 日 (優秀ポスター賞受賞)

## 雪氷に強いエコ水車の開発

### Development of Eco-Hydraulic Turbine Resistant to Snow and Ice

研究代表者：池田敏彦・信州大学・工学部・特任教授

研究分担者：岡山朋子・大正大学・人間学部・准教授

佐藤栄一・新潟工科大学・工学部・教授

研究所担当教員：内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

出川智啓・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

#### 1. 研究目的

エネルギーの安定した確保は最重要課題である。特に 3.11 以来、水力など再生可能なエネルギーの利用を拡大することが望まれている。このような背景のもと、本研究は農業用水路など各地のいたるところで分散して存在する極小規模である水力エネルギーを有効利用することである。

日本における農業用水路の長さは 40 万 km (地球 10 周相当) であり、申請者らはこれまで河川工事をほとんど必要とせず、流れに置くだけで発電する小型水車(エコ水車)を開発して、実用化してきている。しかしながら、北陸、東北、北海道など冬期間の農業用水路は堆積した雪や氷によりしばしば閉塞されなどの障害が生じる。このような環境下でも、安定して稼働する水車が望まれる。

雪氷に強いエコ水車の開発、すなわち、雪氷まじりの水流に対しても安定して発電可能な水車発電システムの開発を行うことを目的とする。そのために、本研究では、積雪も多くこのような水車の開発に適した開水路の積雪状況と雪を含んだ水流の流動状況の観測を行った。

#### 2. 研究内容と成果

研究代表者の居住地である長野県北部の信濃町柏原地区(日本でも有数の豪雪地帯)の開水路に 2 台のトレイルカメラを設置して、開水路の積雪状況と雪を含んだ水流の流動状況を 30 分間隔で撮影した。本カメラは夜間でも撮影可能である。開水路に設置したカメラの写真を図 1 に示す。上下に固定された 2 台のカメラにより、立体的撮影が可能になる。また、温度データロガーを用いて、気温と水温の計測を 30 分間隔で行った。結果を以下に示す。

##### 1) 気温上昇による増水

図 2、3 は増水の様子を示す写真である。降雪が続いた後、開水路は全面にわたって雪で覆われる。その様子を図 2 に示す。この後、気温の上昇により、開水路内に降り積った雪は融解する。図 2 の 21 時間後の写真を図 3 に示す。開水路上流でも雪の融解が進行しており、明らかに開水路の水位は上昇し、増水が観察される。



図1 トレイルカメラの設置写真



図2 雪で覆われた開水路



図3 開水路の増水  
(図2から21時間後)



図4 開水路の水流の様子



図5 左岸の雪庇の張り出し  
(図4から24時間後)



図6 右岸の開水路壁への着雪  
(図5から53時間後)

## 2) 雪庇の張り出し・開水路壁への着雪と崩壊

雪庇の張り出し・開水路壁への着雪の様子を図4、5、6に示す。図4は開水路の水流の様子である。開水路の右岸（上流から見て右側を右岸）と左岸に積雪が見られる。しかし、目立った雪庇などは観察されていない。降雪が続いた24時間後の写真（図5）において、左岸に雪庇の張り出しが観察される。この雪庇の張り出しは北からの雪を伴った風による。また、開水路内の右岸側の約半分は雪に覆われている。左岸側の開水路壁近傍（雪庇の張り出しの真下）も雪で覆われている。しかし、左岸側に水流が観察される。図5から53時間後の写真を図6に示す。開水路の右岸壁の全面にわたって着雪が観察される。着雪した雪が右岸壁から剥離し、崩壊する。

このように、「降雪が続いた後の気温上昇による増水」や「雪庇の張り出し・崩壊」、「着雪（氷）の崩壊」の過程が観察された。

平成28、29年度の観測において、開水路上部にアーチ形に堆積した雪が崩落して水流中に落下を繰り返すことが観察されている。降雪量、気温と水温、風況などの気象条件により、開水路の積雪状況と雪を含んだ水流の流動状況はいろいろと変化することがわかった。今後、本開水路において、雪氷に強いエコ水車の開発を目的とした実証実験を行うための有益な基礎資料を得ることができた。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>

2019年5月開催予定の第3回ピコ水力発電研究会において発表予定

<産業財産権>なし



## 無線センサネットワークへの実装性に優れた タービン式流量計の開発

Development of a turbine flowmeter usefully implemented on wireless sensor networks

Jiun-Jih Miao

Department of Aeronautics and Astronautics  
National Cheng Kung University, Taiwan

Distinguished Professor

Keh-Chin Chang

Department of Aeronautics and Astronautics  
National Cheng Kung University, Taiwan

Professor

内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
出川智啓・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

### 1. 研究目的

本研究の目的は、円管の内部を流れる流体（冷却水や循環水など）を対象とした、流量測定装置を開発することである。自己発電機能と無線通信機能を併せもつ、無線センサネットワークシステムへの実装性に優れた流量計の開発を目指す。

### 2. 研究内容と成果

流量計本体を設計・製作した。その外観を図 1 に示す。外縁に磁石が埋め込まれたロータが流量計の中心軸上にある。ロータは、内径が 30 mm であり、コイルが巻かれたステータで囲まれている。流れの作用でロータが回転して電力を創出する。ロータは、4 枚の羽根をもつ。ロータ回転数は、流量 50 L/min の水流の場合、最大 2000 rpm 程度と見積もられる。

まず、流量計を図 2 に示す回流式の実験装置に流量計を組み込み、流量計の発電性能を測定した。図 3 は、測定実験で明らかにされたロータ回転数と出力の関係を示す。出力は流量と回転数に応じて変化する。流量 58 L/min の場合、400 mW 以上の出力が得られており、発生した電力の管理や無線通信機器を制御するマイコンの電源として十分な出力が得られている。

ロータ回転数と流量の間には、図 4 に示すように一対一の関係が成り立っていることから、回転数を測定すれば流量を同定できることが判る。同様の関係は、図 5 に示すように出力と流量の間に成立しており、出力から流量を同定できる。



図 1 流量計の外観



図2 実験装置

非公開箇所

図3 ロータ回転数と出力の関係

非公開箇所

図4 ロータ回転数と流量の関係

図5 出力と流量の関係

上述の実験は、名古屋大学で実施した。Prof. Miao と Prof. Chang は、2018年11月14日～16日の日程で名古屋大学内山研究室を訪問し、実験結果を検討し、流量計としての有用性を確認した。また、測定精度の改善方法についても検討し、今後の研究方針の策定に貢献した。

流量計は制御基盤を内蔵し、創出電力の管理のほか、ロータ回転数と出力を計測して流量を換算する。流量データは、無線通信装置を介してネットワークへ無線送信する。この電力管理・計測・演算・送信に自己創出電力を使用する。これらの電子回路の設計に取り組んだ。Prof. Miao と Prof. Chang は、上述の本学出張時に回路設計の指針について検討を加え、今後の改良に向けた方向性を示した。

#### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

なし

<産業財産権>

なし

## ピコ水力発電に対する官学民の意識調査研究

### Questionnaire Survey of Multi-Stakeholder on Pico-Hydraulic Power Generation

研究代表者：岡山朋子・大正大学・人間学部・准教授

研究分担者：池田敏彦・信州大学・工学部・特任教授

研究所担当教員：内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

#### 1. 研究目的

日本においては、再生可能エネルギー利活用の重要性がますます高まっている。しかし、100kW 未満の小規模水力発電の導入は必ずしも進んでいない。特に、FIT（固定買取制度）を採用しても、費用対効果の合わないピコ水力発電（1kW 未満）やナノ水力発電（10kW 未満）の極小規模水力発電については、実証実験としての導入事例が大半である。しかしながら、日本に多く賦存するのは、ピコレベル・ナノレベルの水力である。

このようなピコ・ナノ水力発電の普及を目指そうとした場合、例えば時間をかけて蓄電してから使用する発電・充電・出力システムを開発して電気の使い道を増やすことや、できるだけ省エネルギーで除塵する機械の開発、システム全体製作・設置費用の削減などが、技術的な課題となる。また、これらの技術開発を前提としてピコ水力発電システムの存在価値について社会の合意を得ること、行政に導入意欲があること、設置コミュニティに受容されることが、社会的な課題である。本研究は、後者の社会的課題に着目するものである。

平成 28 年度および 29 年度に、全国自治体を対象にピコ水力発電事業に対するアンケート調査を実施した。結果の分析からは、行政が小規模水力発電事業を導入するにあたり必要なことは専門家の知見であり、また導入を阻む主たる要因も知見不足であることがわかった。そこで、本研究においては、知見不足・コンサルタント不足を乗り越えて導入を実現した事例を抽出してケーススタディを行い、ピコ水力発電の導入と普及に資する啓発手段を検討し、導入に際した合意形成の共通要因を抽出することを目的とする。また、その成果は、研究会およびシンポジウムを開催して広く公表するものとする。

#### 2. 研究内容と成果

平成 30 年 3 月 3 日に、山形県長井市において、「ピコ水力発電シンポジウム in 長井」を開催し、ピコ水力発電研究会のキックオフをするとともに、「ピコ・ナノ水力発電に関する自治体の動向と考え方」について研究発表を行った。

全国自治体アンケート調査結果より、ピコ・ナノ水力発電を自治体が導入しようとする場合、ネックとなるのはノウハウ・知見不足であり、必ずしも除塵や水車の様式、あるいは発電機などの技術的な課題ではないことがわかった。また、費用については、その値段が導入インセンティブに大きく影響することは明らかだが、1 基あたり数十万円程度のイニシャルコストであるならば、自治体のみならずコミュニティレベルでも導入

できる可能性が高いこともわかった。つまり、コストダウンするための努力をすることで、費用に関する課題は克服できると考えられる。

一方、導入後に持続的に稼働していない事例を分析すると、単年度の予算で導入したものの、その後の増水やごみによる閉塞、さらに継続的な水車管理の不足によって次年度以降に継続しなかった事例が多いことがわかった。この結果を受けて、平成30年度は、山形県長井市において10月より市内水路2箇所において、水況調査を実施している。これは、水深・流速を毎日計測するだけでなく、トレイルカメラを設置して流れてくるものを監視するものである。この調査は長井市の協力によって実施され、平成31年度9月まで実施される予定である。この調査結果によって、ピコレベルの水力の年間における流況の変動が明らかになり、それに即した最適な水車を設計できる見通しである。さらにこの成果は、持続可能なピコ水力発電システムの実現に寄与する。

平成30年5月には名古屋大学で第1回ピコ水力発電研究会を開催し、11月には大正大学において第2回ピコ水力発電研究会を開催した(図1参照)。ここでは、導入事例を持つ事業者および行政の発表が行われ、それらの情報共有と意見交換がなされた。これらのケーススタディより、平成31年度2月末には徳島県および上勝町を対象にヒアリング調査を行うとともに、導入されているピコ・ナノ水力発電所を視察する。

ケーススタディからは、行政がピコ水力発電を導入する際に必要な要因として、担当部署に導入に熱心な職員の存在、あるいは首長が導入に前向きかどうかもあげられることが明らかになった。別の言い方をすれば、小規模自治体ほど、再生可能エネルギー担当職員は1人だけということが多く、その職員が異動するとともに事業が終了することも珍しくないということである。したがって、自治体によるピコ水力発電の導入を促進しようとした場合、首長へのインプットやキャパシティビルディングが重要であると言える。また、導入インセンティブを与えるためには、やはり補助金も重要である。

国は、再生可能エネルギー導入を推進する一方で、FITによる固定買取価格を下げ続けている。小規模水力発電については、現時点では価格は据え置きであるとしても上がらない以上、今後の導入事例の増加はあまり見込めないと考えられる。FITによる採算の見込みのないピコ・ナノ水力発電については、なおさらである。

このような事態を打開するためには、国による固定買取価格の見直しや、強力な導入を推進する政策が必要であるが、経産省や環境省にはそのような動きは見られない。従って、自治体においても導入推進のための補助金も限られる中、持続的に地産地消エネルギー開発を行うことのできる自治体は、極めて限られるというのが実情である。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし(紀要あり)

<国際・国内会議>

2019年5月開催予定の第3回ピコ水力発電研究会において発表予定

<産業財産権>なし



図1 第2回ピコ水力発電研究会  
(2018年11月16日)



## 高効率水素製造のためのガス切替式 CLP 装置の開発 Development of gas switching type CLP equipment for an Effective Hydrogen Production

小林 信介・岐阜大学・大学院工学研究科・准教授  
成瀬 一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的)

水素は多種多様な資源から生産可能なクリーンなエネルギー資源であることから、我が国をはじめ、世界各国において水素社会の構築に向けた研究開発が進められている。特に高効率で水素を製造可能な装置の早期開発が望まれており、その一つとしてケミカルルーピングプロセス (CLP) が注目されている。CLP は、酸素担体の酸化・還元反応を利用した水素製造技術であり、従来の水蒸気改質法に比べて高い理論効率で水素製造が可能であることが知られている。一般的な CLP プロセスでは酸素担体を異なる反応容器内で反応させることから酸素担体の移動による装置の摩耗やエネルギー効率の低下が課題となっていた。そのため、昨年度は Redox 一体型の水素製造装置の開発を行い、酸素担体を移動することなく一つの反応装置で水素製造が可能であることを明らかにした。そのため、本年度は、ガス切替式の CLP 装置を製作し、連続的に水素製造が可能な CLP 装置の開発を行うとともに、最適な水素製造条件を明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

図 1 に昨年度製作したガス切替式水素装置概略図を示す。装置はマスフローコントローラー、水蒸気発生用シリンジポンプ、石英管 (内径=14 mm, 全長 60 cm)、管状電気炉、リービッヒ冷却器および流量計により構成されている。実験ではペレット状のカルシウムフェライトを 40 g 使用し、反応温度 1223 K、50mL/min のメタンガス流通下で 40 min 還元させた後、水蒸気を反応管に導入することで水素の生成を試みた。出口ガスはガスパックにより全量採取し、生成ガス量の計測を行った。

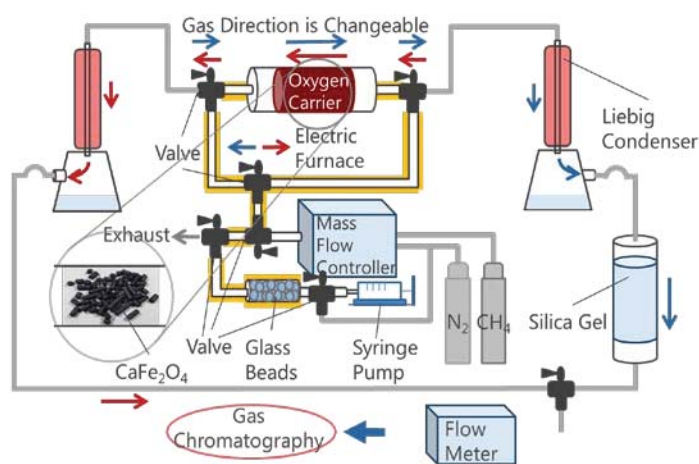


図 1 ガス切替式水素製造装置概略図

実験では、水素によるカルシウムフェライトの還元と水蒸気酸化による繰り返し実験を実施するとともに、繰り返しによるカルシウムフェライト性状の変化を分析した。

当該装置を用いて酸化・還元実験を実施し、カルシウムフェライトによる水素生成を確認することができた。水素は水蒸気投入直後に最も多く発生し、その後反応率が大きくなるとともに水素生成速度は減少する。水素生成が確認できたものの、図2に示すように水素生成量は理論値の75%に留まっていた。最も大きな理由は反応の進行により出口付近において水素分圧が上昇するためであると考えられる。

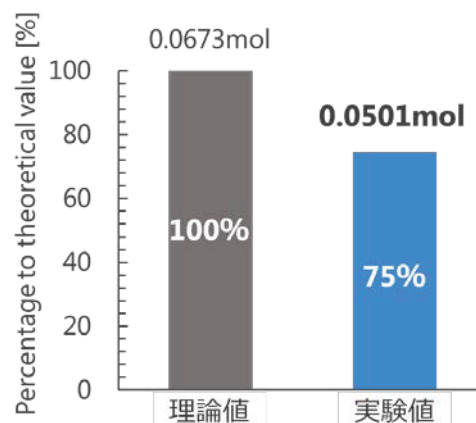


図2 水蒸気酸化による水素生成実験結果

図3に繰り返し実験における水素生成量の比較を示す。2サイクル目には水素生成量は大幅に減少するものの、サイクルを繰り返すとともに反応率が向上し、5サイクル目には理論値の94.2%の水素生成量が得られることが明らかになった。上述した通り、反応管では水素分圧が上昇することになるが、サイクルを繰り返すことにより反応速度が速くなるということが原因の一つであることが明らかとなった。

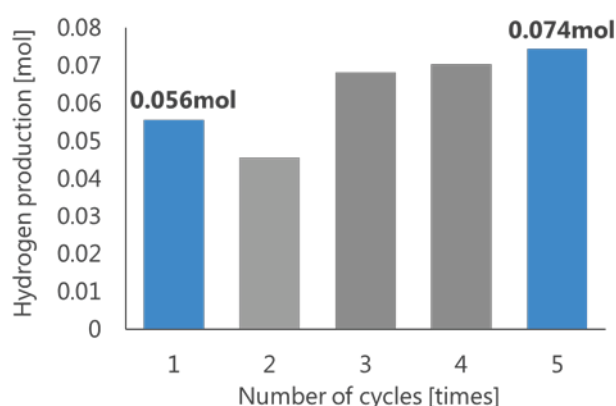


図3 繰り返し実験における水素生量の比較

そのためカルシウムフェライト性状を確認するため、SEMおよびXRD分析を実施した。XRDによる分析においては反応前と5サイクル後のXRDピークはほとんど変わらないことが分かった。ただし、図4に示すように、カルシウムフェライト表面の物理構造は大きく異なっており、反応前のカルシウムフェライト表面はなめらかであったのに対して、5サイクル後の表面には多くの亀裂が見られたとともに、微粒子の付着が観測された。物理的性状のみに変化が見られたため、この物理的性状が反応速度に大きな影響を与えているものと考えられた。

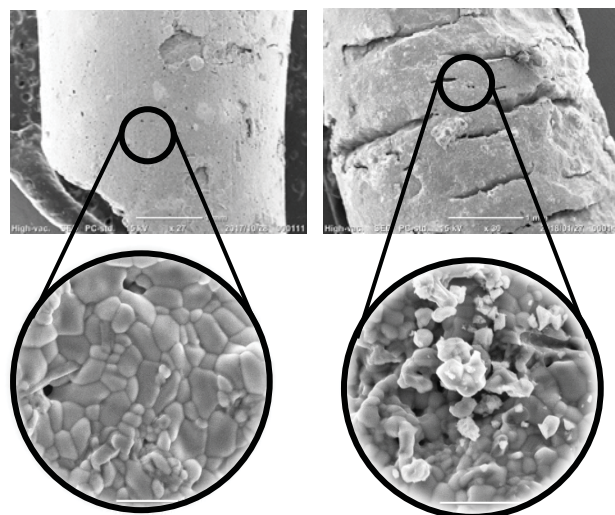


図4 繰り返し実験前後のカルシウムフェライトSEM写真

### 【研究成果の公表状況】

Nobusuke KOBAYASHI, Yoshinori ITAYA, Performance of Iron Oxide Based Oxygen Carrier in Biomass Pyrolysis, J. Chemical Engineering Japan, 51, 469-475 (2018)

## 内燃機関の排熱回収を目的としたケミカルターボシステムの開発 Development of fast reforming for exhaust heat recovering of SI engine

小林 潤・工学院大学・工学部機械工学科・准教授  
成瀬 一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

内燃機関の変換効率向上を図る上で、排気ガスが有するエネルギーを可能な限り回収することが極めて重要と考える。現状では排気ガスが有する運動エネルギーをタービンにより回収し、コンプレッサーや発電機に接続しそのエネルギーを回収する方法が実用化されているが、熱エネルギーの回収という点においては十分な検討がなされているとは言えない。そこで、排気ガスが有している熱エネルギーを利用して燃料の改質を行い、この熱エネルギーを化学的に回収し再度エンジンに投入するケミカルターボシステムを提案する。本研究では、迅速なエネルギー回収が可能となるフルメタル改質反応器を設計・試作し、その特性について評価・検討を行う。

### 2. 研究内容と成果

昨年度に引き続き、本年度は試作した改質反応器を用いた燃料改質実験を主に行った。併せて、改質ガス予混合気の燃焼速度評価等基礎的な検討も行っているが、当該報告書ではその内容を割愛する。

本年度は空間速度（GHSV）、反応温度、触媒の種類をパラメータとしてより詳細な検討を行っている。各実験条件下において得られたエタノールおよびイソオクタンの改質反応挙動を GHSV に対してまとめた結果を Figs. 1, 2 に示す。

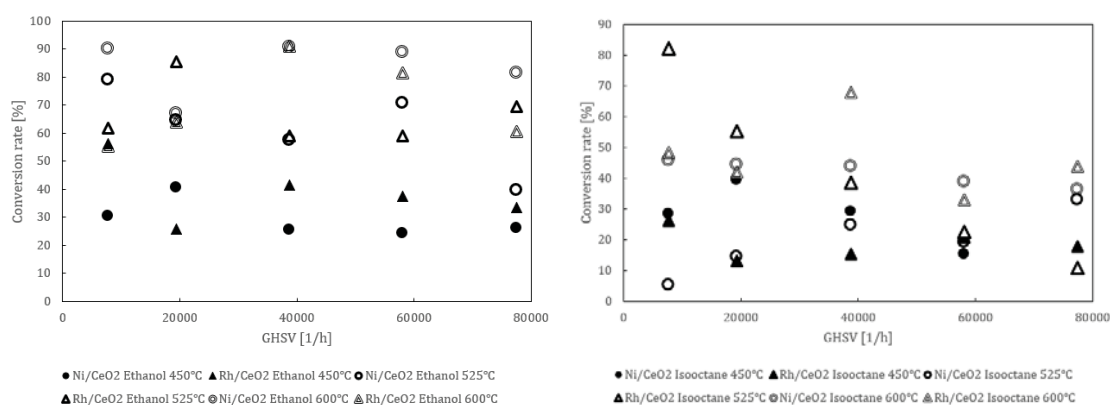


Fig. 1 Effect of GHSV on ethanol conversion Fig. 2 Effect of GHSV on iso-octane conversion

両図より、傾向的に温度が上昇するほど転化率が向上しており、90%に到達するケースもあることが分かる。エタノールとイソオクタンを比較すると、エタノールの方が全

体的に転化率が高いことが分かる。GHSV に対する影響については、エタノールの改質の場合は明確な関連性が示されなかったが、イソオクタンに対しては GHSV の増加に伴い転化率が低下する傾向が見られた。また、触媒の影響については、反応温度が低温の場合は Rh/CeO<sub>2</sub> の方が若干転化率が高いが、反応温度の上昇に伴いその差が縮小する傾向が示された。GHSV の増加は、レイノルズ数の増加に伴う境膜物質移動促進効果とガス滞留時間の減少双方に影響するが、今回の実験においてエタノールを用いた場合はこれらの影響が相殺し、イソオクタンの場合はガス滞留時間の減少の方が支配的であると考えられる。

エタノールの改質反応における実測値と化学反応平衡を比較した結果を Fig. 3 に示す。なお、GHSV はそれぞれ 450 °C では  $1.8 \times 10^4$ 、525 °C では  $5.8 \times 10^4$ 、600 °C では  $7.7 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  における結果を示している。本図より、メタンの生成挙動を除き、実験結果は概ね反応平衡に達していることが明らかとなった。

$10^5 \text{ h}^{-1}$  に近い空間速度においても十分平衡に到達しうることが示され、エタノール燃料を適用する場合においては、実用に耐えうる大きさの改質反応器に止めることが可能であることが示された。

これらの結果に基づいて実機スケールでの排熱回収可能量について試算した結果、概ね 1.5 kW 程度となり熱効率を 2% 程度向上させることが可能であることが明らかとなった。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・特になし

<国際・国内会議>

- ・勝間田 裕之, 小林 潤, 久保 直紀, 飯田 肇, 成瀬 一郎, 排気ガスを直接利用した燃料改質による排熱回収特性評価, 第 29 回内燃機関シンポジウム, 同志社大学, 2018 年 11 月 26~28 日.
- ・千野みつき, 勝間田裕之, 久保直紀, 小林 潤, 希釈ガスを含む層流燃焼速度の計測, (公社)自動車技術会 関東支部 2018 年度 学術研究講演会 (ICATYE), 国士舘大学, 2019 年 3 月 6 日.

<産業財産権>

- ・特になし

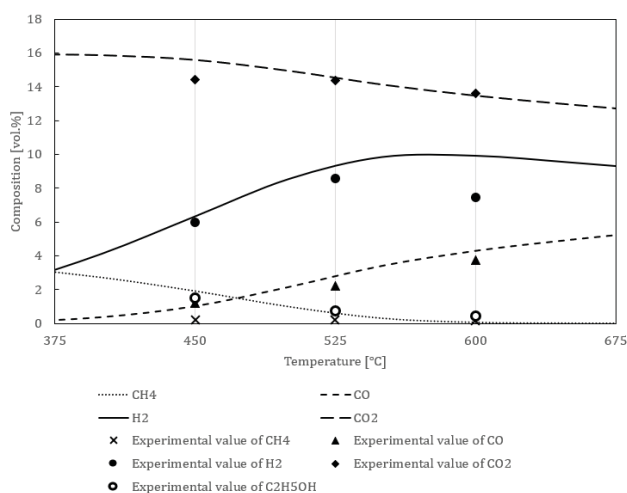


Fig. 3 Comparison of experimental results with equilibria for ethanol reforming reaction

## 有機エアロゾル計測のための DC パルスグロー放電プラズマ を利用した直接質量分析法の構築

Direct analysis in dc pulse glow discharge mass spectrometry  
for atmospheric particulate organic aerosols

布目 陽子・広島大学・大学院総合科学研究科・助教  
成瀬 一郎・名古屋大学・システム創成部門・教授

### 1. 研究目的

近年、健康に有害な影響を及ぼすとして PM2.5 などの大気浮遊粒子状物質（エアロゾル）が注目されている。大気中には人為起源や自然起源の揮発性有機化合物（VOC）や半揮発性有機化合物（SVOC）が存在しており、これらは光化学反応による酸化によって二次生成有機エアロゾル（SOA）へと変化することが知られている。そのため、SOA の生成前駆体の一つである VOC をリアルタイムに計測することは大気中のエアロゾルの削減対策に有効である。そこで、本研究では、申請者らが考案した同軸型ホローアノード・ホローメッシュカソードから構成されるイオン源（ソフトプラズマイオン源：SPI 源）を質量分析計（MS）と組み合わせた SPI-MS を用いた VOC の直接計測技術の構築を行う。試料をソフトにイオン化することを目的として、SPI 源には直流（DC）パルス電圧を印加し、その際のイオン化反応について、検討を行う。

### 2. 研究内容と成果

VOC の中でもアルカン類は、石油に由来する燃料の利用による蒸発／燃焼プロセスにより発生し、SOA の原因となっている。本研究では、基礎的知見を得るため、*n*-アルカンを測定対象化合物とした。

SPI 源に接続する DC パルス電源は、高速スイッチング回路（FHVS-2000, Chubu R&D Co., Ltd., Japan）と DC 電源（HVR-2K150P/FG/100, Chubu R&D Co., Ltd., Japan）から構成されている。高速スイッチング回路を、ファンクションジェネレーター（Model DG535,

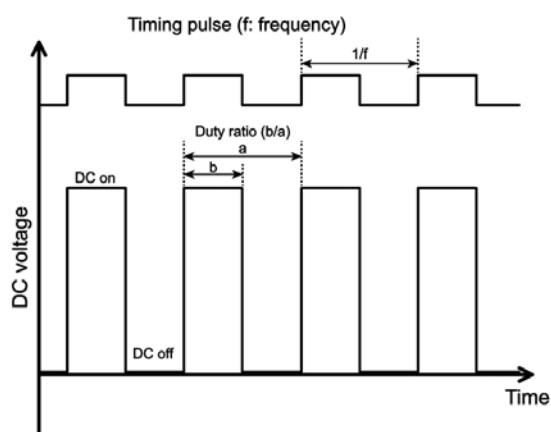


図 1. 参照シグナルと DC パルス電圧の模式図

Stanford research systems, Inc., USA) で任意の周波数・デューティー比で生成した参照シグナルで動作させることで、任意の DC パルス電圧を作成した。図 1 は、周波数  $f$  の参照シグナルで変調される DC 電圧を模式的に示したものである。Duty 比  $(b/a)$  で変調されているパルス DC 電圧を SPI 源に印加している。

SPI 源に DC パルス電圧を印加した



際のイオン化特性を調べるため、各放電パラメーター（放電電流、放電ガス圧、パルス周波数、Duty比）の検討を行った。\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・なし

<国際・国内会議>

- ・ 布目陽子、児玉憲治、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、我妻和明、パルスグロー放電プラズマを用いた揮発性有機化合物の直接イオン化法の開発、日本分析化学会第78回分析化学討論会、山口大学、2018年5月

<産業財産権>

- ・なし

（注）別紙様式2-1はA4サイズ1頁に、別紙様式2-2は図表等を含めてA4サイズ2頁になるようにしてください。

## エネルギー効率の向上を目的とした中小規模水力発電の

### ポテンシャル評価手法の構築

#### Development of Evaluation Method for Improving Energy Efficiency of Semi-Scale Hydro-Power Generation

岡澤 宏・東京農業大学・地域環境科学部・教授

関山絢子・東京農業大学・地域環境科学部・准教授

藤井 実・国立環境研究所・社会環境システム研究センター・主任研究員

大場 真・国立環境研究所・福島支部・主任研究員

(名古屋大学・名古屋大学未来材料・システム研究所・客員教授)

山崎由理・東京農業大学・地域環境科学部・助教

林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

#### 1. 研究目的

再生可能エネルギーのひとつである水力発電は、ダムなどを利用した貯水型式と、河川などに直接水車を設置し、水をかけ流しで利用する流れ込み式の2つに大別される。このとき、ダムなどの貯留タイプは中～大規模な発電が期待できるのに対して、発電施設の設置可能な場所が限定されており、コストも大きい。一方、流れ込み方式では発電量は小さいものの、設備の導入が比較的容易であり、中山間地域のような複雑な地形条件でも発電が可能である。近年では、EU 諸国において流れ込み方式による小水力発電の導入が注目されている。一方、再生可能エネルギーの開発には導入ポテンシャルの推定が必要である。本研究では、流れ込み方式かつ低落差の発電施設を想定して、環境省が示す手法より簡易的で地球規模での適用が可能な小水力発電ポテンシャルの推定手法を開発した。

#### 2. 研究内容と成果

矢作川水系を対象とした。矢作川水系は、長野県、岐阜県、愛知県を流下し、幹線流路延長 117 km、流域面積 1,830 km<sup>2</sup>を有する一級河川である。本研究では、国土地理院が発行している国土数値情報など、一般に入手可能なデジタルデータをコモンデータとした。河川流量の推定には、「水質水文データベース（国交省）」の 2016 年の日単位実測流量を使用した。また、小水力発電を設置する際に考慮すべき社会条件として、自然保護区および災害危険エリア等について検討した。これらのデータを GIS で統合し、矢作川における水力発電のポテンシャル量を算出した。

水質水文データベースにおいて、水系内の観測地点は、澄ヶ瀬、九久平、米津、木戸、高橋および岩津の 6 地点であった。この 6 地点において、2016 年 1 月 1 日～2016 年 12 月 31 日までの日流量データを用いて平水流量を算出した。このとき、6 地点における

流域面積と平水流量との間には有意な正の相関がみられたため、単位面積当たりの比流量を算出し、この値を矢作川水系の比流量の代表値とした ( $0.0254 \text{ m}^3/\text{s}\cdot\text{km}^2$ )。また、本研究で算出した地点ごとの流域面積のうち、水質水文データベースの6地点に該当するポイントにおける流域面積は、水質水文データベースに登録されている流域面積と強い相関関係 ( $y = 1.14x + 98.3; R^2 = 0.99$ ) にあり、回帰式の傾きは1.14であった。そこで、GISで算出したポイントごとの流域面積に、前述した比流量を掛け算し、ポイントごとの流量を推定した。小水力発電における発電量は式(1)で表される。

$$P_e = 9.8 \times Q \times H_e \times \eta \quad (1)$$

ここで、 $P_e$ は発電電力(kW)、 $Q$ は流量( $\text{m}^3/\text{s}$ )、 $H_e$ は有効落差(m)、 $\eta$ は発電効率である。このうち、有効落差は現地の地形あるいは電力需要量に合わせて調整が可能である。本研究では、小規模および低落差の小水力発電を対象とするため、有効落差を5.0mとして各ポイントで一律に設定した。また、本研究では30~500kWを発電量の対象とし、30kW未満および500kWより大きな発電量の地点は除外した。

矢作川水系において10m間隔で河道内の小水力発電対象地点を作成した地点数は、106,494地点となった。このうち、発電量は30~500kWを対象とし、自然保護区および災害危険エリアと重複する地点を除外すると、4,038地点に絞られた。この4,038地点における発電量の最小値は30.1kW、最大値は397kWであり、平均では113kWとなった。また、4,038地点のうち57%は50kW以下の小規模な発電量であった。

以上のことから、本研究で提案したGISを用いた小水力発電ポテンシャルの推定は、環境省の推定方法よりも小水力発電に適した地点をより詳細に示すことができた。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- Kosuke Mukae, Koji Miwa and Hiromu Okazawa, Application of TOPMODEL for Assessment of Regulating Service by Ecosystem in Agricultural and Forest Watershed, International Journal of Environmental and Rural Development, 9・1, 2018.06 (Online journal, Published in preparation).
- Koji Miwa, Kosuke Mukae, Hiromu Okazawa, Tadao Yamamoto and Takashi Inoue, Examination of Optimal Search Method of Unknown Parameters in Tank Model by Monte Carlo Method, International Journal of Environmental and Rural Development, 9・2, 2018.12 (Online journal, Published in preparation).

#### <国際・国内会議>

- Yuri YAMAZAKI, Kiichiro HAYASHI, Hiromu OKAZAWA, Nobuko KAWAGUCHI, Ferdinando Villa, GIS-based analysis for the energy potential and social feasibility of small-scale run-of-river hydropower in Yahagi River, Japan, The 10th International Conference on Environmental and Rural Development, Sakon Nakhon, Thailand, 14-16 Feb 2019.

#### <産業財産権>

- 出願状況、取得状況 なし

## 森林バイオマスエネルギー利用計画支援のための情報技術を応用し

### たマルチスケール持続可能資源賦存量評価

Assessment of sustainable resource potential in multiple scales to support forest biomass energy utility planning applying information technology.

町村 尚・大阪大学・大学院工学研究科・准教授

松井孝典・大阪大学・大学院工学研究科・助教

藤本彩菜・大阪大学・大学院工学研究科・博士前期課程学生

大場 真・国立環境研究所・社会環境システム研究センター・室長

林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

#### 1. 研究目的

森林バイオマスエネルギーの利用は脱炭素化に加え、地域資源の有効活用に寄与し、導入拡大が望まれる一方、資源と環境の持続可能性を考慮した計画策定の困難さが障害となっている。このためには森林の持つ多様な生態系サービスを考慮し、林分ごとの特性に応じた持続可能な資源利用が必要であるが、広域でおこなわれる資源賦存量評価と林分スケールの利用可能量は必ずしも一致しない。そこで本研究は情報技術を応用し、広域森林資源賦存量と林分スケール持続可能資源利用可能量の推計手法を開発し、地域における森林バイオマスエネルギー利用計画策定を支援することを目的とする。

#### 2. 研究内容と成果

目的達成のため、本年度は主として林分スケールでのバイオマス資源評価のための手法開発をおこなった。岐阜県高山市のヒノキ人工林、同県中津川市のスギ人工林を対象に選択し、過去に観測された UAV-SfM による林分の 3D 点群データを用い、立木個体識別、樹高計測、バイオマス推定、樹種判別のアルゴリズムを検討し、また個体ベース森林モデルを用いたバイオマス量の将来予測を試みた。

UAV-SfM による点群データより、0.1 m メッシュの表面標高モデル (DSM) と地表標高モデル (DTM) を作成し、両者の差分によって樹冠高モデル (CHM) を作成した。移動ウィンドウ局所最大値フィルタによって、CHM から樹頂点を検出した。この時、林分と樹冠のフラクタル次元差による最適ウィンドウサイズ決定法を考案した。樹頂点検出率は、90%以上であった。さらに開発した疑似ウォーターシェッド法によって、CHM を個体の樹冠に分割した。推定樹高のバイアスは-0.4 m、RMSE は 1.4 m であった。

UAV 観測から個体のバイオマスを推定する方法として、パイプモデル理論およびその高木への適用モデルである静力学モデルを解析的に適用し、個体の CHM から幹材積および地上部バイオマスを推定するモデルを開発した。本モデルは UAV 観測の欠点で

ある樹幹部の測定を必要とせず、樹冠要素の立体分布と樹高のみから、個体バイオマス  
を推定できる。本モデルを適用した結果、個体の幹材積を RMSE 0.20 m<sup>3</sup> の精度で推定  
できた。またモデルパラメータの変動性を調べると、サイトおよび樹種によらずほぼ同  
値を示したため、本モデルは樹種や生育状況を選ばないユニバーサルなバイオマス推計  
モデルである可能性がある。今後、多くのサイトと樹種で、性能を検証する。

CHM を用いた、機械学習による樹種判別法を開発した。個体の CHM を樹高でスケ  
ーリングした樹冠画像を作成し、ResNet-200 をアーキテクチャとした CNN  
(Convolutional Neural Network) で樹種を学習・判別した。F-score (適合率と再現率の調  
和平均) はヒノキが 85.2%、スギが 81.6% であり、Overall accuracy は 83.6% を達成した。  
以上のプロセスから、UAV データのみによる個体位置、樹種、樹高およびバイオマスの初  
期分布を作成し、個体ベース森林生態系モデル FORMIND によって 100 年間のバイオマス  
変化のシミュレーションをおこなった。

以上の成果を元に、現在 2 本の学術論文を作成中であり、近日査読付き学術誌に投稿  
する。今後はバイオマスの広域推定のため、衛星データを用いた樹種、バイオマス推計  
方法を開発する。その結果をもとに、地域における持続可能な森林バイオマス資源利用  
計画を提言する。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

- ・藤本彩菜, 町村尚, 松井孝典, 林希一郎, 杉田暁, 高木 洋明, UAV-SfM による樹冠  
高低画像の CNN による識別を用いた針葉樹個体の樹種判定, (社) 日本リモートセ  
ンシング学会 第 65 回 (平成 30 年度秋季) 学術講演会, 高松市, 2018 年 11 月 27~  
28 日.

<産業財産権>

該当なし



## 複数の数値気象予報モデルの併用による確率的日射予測手法の構築

Development of Probabilistic Irradiance Forecasting Method  
by Combination of Multiple Numerical Weather Prediction Models

宇野史睦・産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・特別研究員  
加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

革新的省エネに資する太陽光発電の有効活用のためには、数値気象予報（NWP）モデルに基づく高精度・高信頼の数時間以上先の出力予測手法の利用が不可欠である。予測手法の高精度化・高信頼化の方法の一つとして、予測の傾向が異なる複数のNWPモデルを利用することが考えられる。本研究では、気象庁のNWPモデルに基づく予測値に対し、米国大気研究センター等によるNWPモデルに基づく予測値を併用する際、予測精度の向上に有効な後者のモデルで用いる各種物理スキームの組み合わせ、後処理の機械学習の学習期間を検討した。また、日射予測が大外れした時間帯と全ての時間帯とで各NWPモデルによる湿度等の予報値の差の傾向を比較することで、大外れを予見するための指標の構築を試みた。

### 2. 研究内容と成果

NWPモデルとして、気象庁のメソ数値予報モデル（GPV(MSM)）と、米国大気研究センターを中心に開発が進められているメソ気象モデル WRF（Weather, Research and Forecasting）を用いた。前者を用いた日射予測モデルでは、低・中・高層雲量と相対湿度と大気外日射量を説明変数とする重回帰式によって日射量を予測する（以下、GPVモデル）。回帰式の係数は過去45日間の説明変数と日射実測値を用いて毎日更新する。前日午前9時に予測を実施するとし、初期時刻3時のGPV(MSM)を用いた。

後者を用いた日射予測モデルでは、領域1（北緯35.17度、東経136.97度を中心とする1500 km四方、水平解像度：25 km、時間解像度：120秒）と領域2（中部エリアを含む605 km×455 km、水平解像度：5 km、時間解像度：24秒）の双方向ネスティングを用いて下向き短波放射を計算し、晴天指数予測値と相対湿度予測値を説明変数、晴天指数実測値を目的変数とするSVR（線形カーネル）を用いて補正する（以下、WRFモデル）。WRF対象領域に関する初期値および境界値には、アメリカ海洋大気庁の全球モデル数値予報GFS（初期時刻3時）を用いた。WRFにおける雲物理、大気境界層、地表面、短波放射の各スキームで用いるモデルについて、7通りの組み合わせを想定した。また、SVRによる補正では、学習データ期間を予測対象日の前々日～X日前まで（X = 5～30日）で変化させた。

予測対象を2016年の名古屋、静岡、長野、富山の各気象官署の日射量1時間値、予測精度の対象時間帯を各日の8時台～15時台の8時間とした。長野気象官署に関する7

月 21 日の予測結果を図 1 に示す。GPV モデルの予測値は実測値よりも小さいのに対し、WRF モデル（学習なし）の予測値は実測値よりも大きいため、両者を単純平均で併用することによって予測精度は向上する。しかし、WRF モデルで過去 25 日間のデータを用いた学習を適用すると、WRF モデル単体として精度向上するため、併用の効果は減少する。図 2 に示すように、7 月については同様の理由により、WRF モデル（学習なし）を併用することで精度が改善する日が多いことが確認できた。同様の結果は静岡、富山についても得られた。また、1 月の名古屋、静岡、長野については、GPV モデルでは負の予測誤差となる日が多いのに対し、WRF モデル（学習なし）では正の予測誤差となる日が多いため、両者を併用することで予測精度が改善する日が多かった。一方、4 月や 10 月については、GPV モデルと WRF モデル（学習なし）の誤差は同様の傾向を示す日が多かったため、WRF モデルの単体として予測精度が向上するように学習期間を長くすることで、併用時の予測精度も向上した。このように、GPV モデルに WRF モデルを併用する際、WRF の物理スキームを適切に選択し、その特徴を生かすことで、予測精度が向上する場合があることが確認できた。

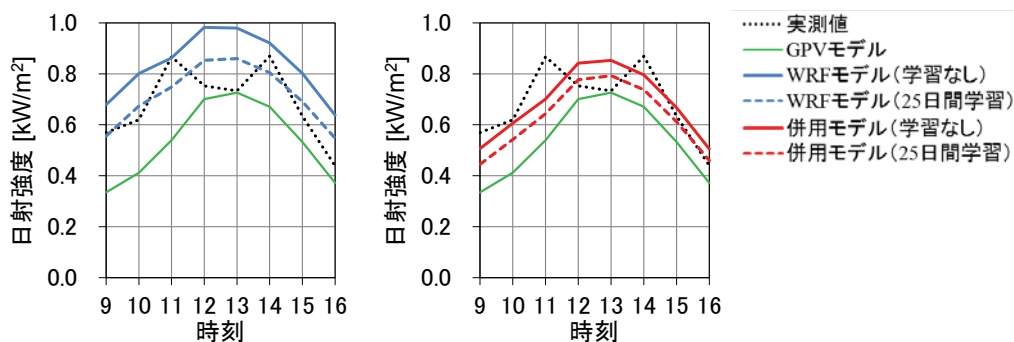


図 1 長野気象官署の日射予測結果（7月21日）

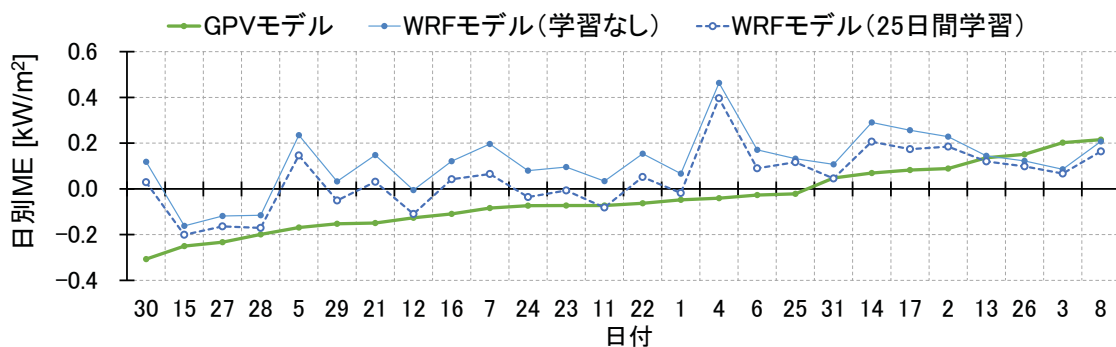


図 2 長野気象官署の日射予測の日別平均誤差 ME（7月）

### 【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 甲斐直人, 今中政輝, 栗本宗明, 杉本重幸, 加藤丈佳, 平成 31 年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019 年 3 月 12 日～14 日

## インターネットを介した分散電源群の相互協調制御 に関する実験的検討

### Experimental Study on Remote Control of Distributed Generators using Internet Network

青木 睦・名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

#### 1. 研究目的

太陽光発電の大量導入により、同期発電機の発電比率低下に伴う周波数調整力の低下が懸念されている。その対策として太陽光発電や蓄電池に系統周変動に応じて出力制御を導入することが考えられ、海外では実証試験が行われつつある。しかし、現状は大規模な数十機の火力発電によって行われている周波数制御に対し、数万台の小規模な太陽光発電等が組み込まれるような状況では、それらの間で出力の相互干渉等が発生し、所定の周波数調整力を発揮できない可能性がある。そこで、太陽光発電等の出力を協調制御することで、効果的に周波数調整力を活用できる可能性がある。その実質的なパフォーマンスは通信の遅延やデータ欠損、個々の太陽光発電におけるデータ処理能力の差など、様々な要因の影響を受けるため、計算機シミュレーションだけでは有用性を適切に評価できない。

そこで本研究では、実際の電源や誘導機負荷などをリアルタイムシミュレータ (RTS) に接続する Power Hardware In-the-Loop (PHIL) 試験環境を用いて、周波数制御に貢献する太陽光発電等の相互協調制御の有用性を実験的に評価することを目的とする。

#### 2. 研究内容と成果

周波数調整力として太陽光発電や蓄電池を活用する効果を評価する際、実際の電力系統を用いて提案手法を試験することは難しい。本研究では系統周波数変動を模擬する計算機シミュレーションモデルを RTS に実装し、実験に用いた。系統モデルは、電気学会標準の WEST10 機系統モデルに基づき、電力需要 54GW、PV 導入量 40GW を想定して構築した。構築したモデルのブロック線図を図 1 に示す。WEST10 機系統モデルは過渡安定度解析用の詳細モデルであるが、本研究ではリアルタイム演算に対応するため、電力需給バランスと周波数偏差のみに着目し、規模の異なる 2 エリアにそれぞれ 1 機および 2 機の発電機で構成されるようにモデルを単純化した。本モデルにおいて、片方のエリアにおいて発電機が脱落する場合を想定した際の周波数変動を計算した。その結果、脱落に伴う長周期の周波数変化に加えてエリア間の周波数変動の差によって生じる同期化力による短周期の周波数変動が重畳される様子は概ね WEST10 モデルの場合と同様であり、発電機脱落等に伴う周波数変動に対する実機の挙動を試験するための PHIL 実験環境を構築できた。

本 PHIL 実験環境を用いて、平常時の負荷周波数制御に貢献する需給調整力と事故時

の短時間の大きな周波数変動に対する従来発電機群の慣性応答の 2 種類の応動速度の異なる需給調整力を供給する有効電力-周波数(P-f)デュアルループ制御を 2 台の太陽光発電模擬電源に実装し、その効果を実験的に検討した。結果を図 2 に示す。提案手法を適用する場合、太陽光発電が高速に出力応動することで最大周波数偏差は-0.32Hz となり、適用しない場合に対して 0.15Hz 減少した。本実験結果は、計算機シミュレーションの結果と概ね一致しており、2 台の太陽光模擬電源が互いに影響することなく動作できることを確認できた。

現在、2 台の太陽光模擬電源が異なる周波数変動の異なる地点に接続する状況について実験を準備中であり、出力応動が異なる状況について、相互の影響を評価し、影響緩和のための協調制御について検討する。

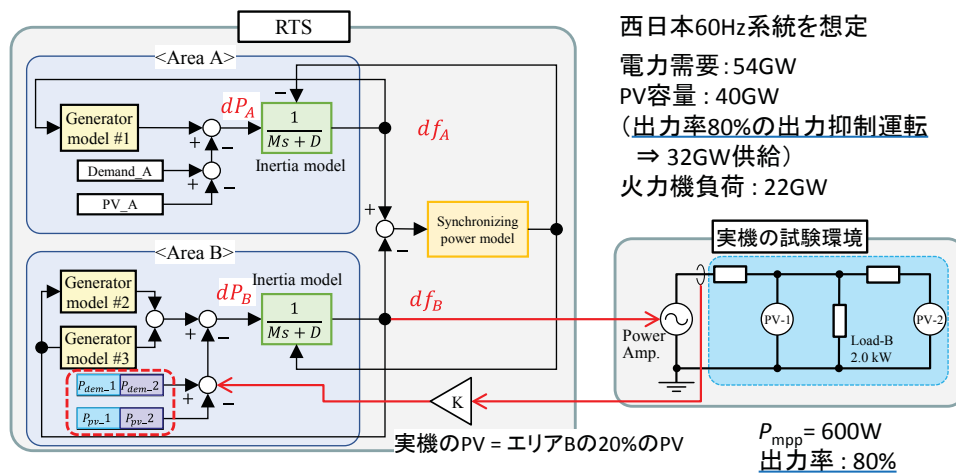


図 1 周波数変動に対する太陽光発電等による調整力を評価するための PHIL 実験環境

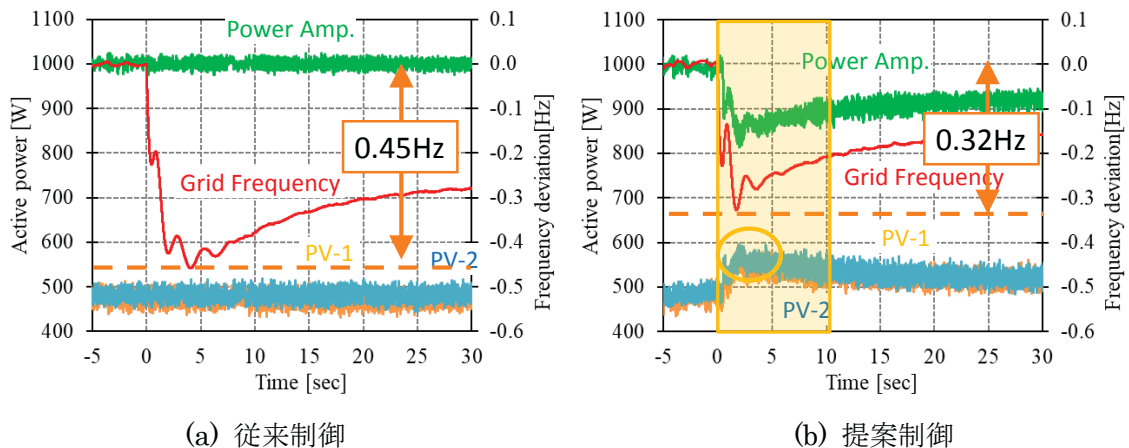


図 2 発電機脱落時の周波数変動に関する実験結果

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 玉越祐作, 今中政輝, 栗本宗明, 杉本重幸, 加藤丈佳, 平成 30 年電気学会電力技術・電力系統技術合同研究会, 名古屋工業大学, 2018 年 9 月 26 日~27 日.

## 電気自動車のための高効率昇降圧 DC/DC 充電器 High-Efficiency Buck-Boost DC/DC Charger for Electric Vehicles

千住智信・琉球大学・工学部・教授  
 浦崎直光・琉球大学・工学部・教授  
 與那篤史・琉球大学・工学部・助教  
 舟橋俊久・琉球大学・工学部・非常勤講師  
 加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

エネルギー資源の枯渇や二酸化炭素排出量の削減, 脱原発の動きから, 再生可能エネルギーを活用した電源が注目を集めている. 特に家庭用の太陽光発電器(PV)は国内で広く導入されており, 家庭内におけるエネルギーの自給自足に関心が高まっている. しかし, 一般的な住宅内の電力システムでは PV によって発電された電力は一度 AC 電力に変換され, 再び DC 電力に変換された後, そのほとんどが家電や電気自動車(EV)等の直流電力機器で消費されるため利用効率が低減されているのが現状である.

そこで本研究では PV システムの電力変換効率の改善を目的として, オフグリッドシステムで EV の蓄電池を高効率で充電するための高効率 DC/DC 充電器を検討する.

### 2. 研究内容と成果

《研究概要》 本研究で提案するオフグリッドシステムでは PV から EV 蓄電池への充電が一度の電力変換で行われるため, 変換効率の改善が可能である. 研究対象とする DC/DC コンバータはトランスを有しており, 電氣的絶縁を行うと共に最大電力点追従(MPPT)制御を行う. また, EV の充電方式として注目されている無線給電を想定するため, 磁化インダクタンスよりも漏れインダクタンスのほうが大きい設定を採用する. 以上の条件に加え, 共振キャパシタを導入することで LLC 共振により ZVS を達成しスイ

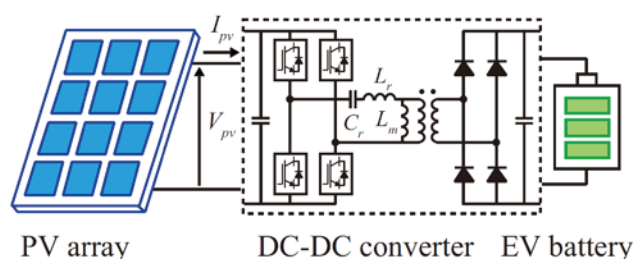
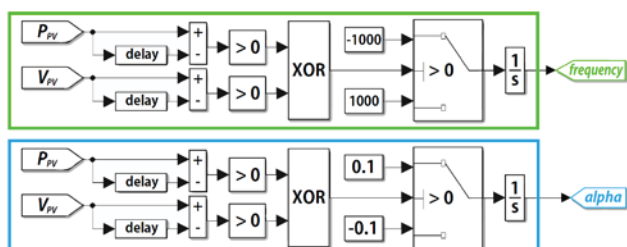


図 1 太陽電池を用いた EV 充電システム



MPPT controller  
 図 2 MPPT 制御システム

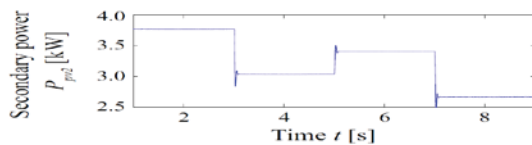
ッチング損失の低減も行う. 本研究では ZVS を維持した状態での周波数フィードバック制御と通流率フィードバック制御の比較検討を行う. 検証は MATLAB/SimPowerSystems に



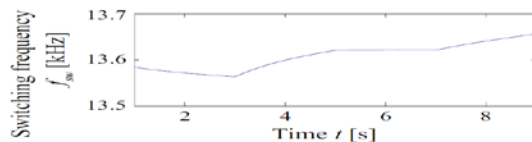
よって実行される。

《EV 充電システム》 図 1 に太陽電池を用いた EV 充電システムを示す。PV アレイのモデルとして PV-TD190MF5 を採用し、定格出力電力を 3.8 kW とした。図 2 に示す MPPT 制御システムは、出力電力と PV 端子電圧のフィードバックシステムにより周波数または通流率を制御することで最大電力点を追従する。

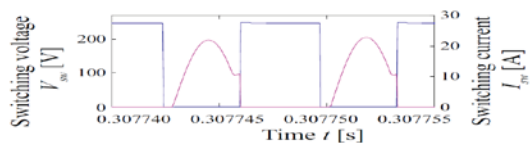
《シミュレーション結果および考察》シミュレーションでは LLC 共振コンバータに周波数制御と通流率制御を適用し、制御精度、応答速度、変換効率の比較検討を行った。周波数制御では昇圧、PWM 制御では降圧制御となるように変圧器の巻数比を調整し、その他は同条件とした。図 3 に周波数制御の結果、図 4 に通流率制御の結果を示す。図 3(a)、図 4(a)に示す出力電力からは PWM 制御における動作点変更時の振動が比較的大きいことが確認されたが、最大電力点追従性能においての大きな差異はなかった。図 3(b)、図 4(b)に示す波形から周波数制御は通流率制御よりも追従速度が遅いことが確認できる。その原因は、周波数の急激な変化は通流率の変化よりも大きくゲインに影響するため、高感度のフィードバック制御が困難となるためである。図 3(c)、図 4(c)はスイッチング電圧および電流を示しており、どちらも共振状態であることが確認できる。ただし、PWM 制御では ON 期間が短くなっており、理想的な共振時の波形ではない。電力変換効率はどちらの方式でも 98.5% ~ 99.0% であり大きな違いは確認されなかった。今後の研究では実機による検証を行う予定である。



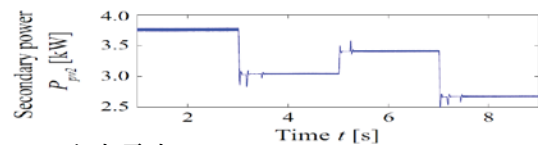
(a) 出力電力



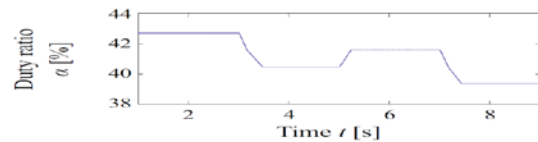
(b) スイッチング周波数



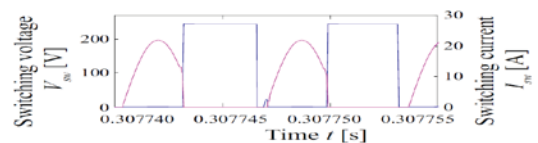
(c) スイッチング電圧および電流



(a) 出力電力



(b) 通流率



(c) スイッチング電圧および電流

図 3 シミュレーション結果 (周波数制御)

図 4 シミュレーション結果 (通流率制御)

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

又吉 秀仁, 千住 智信, 加藤丈佳, 「電気自動車のための LLC 共振型 DC/DC 充電器」, 平成 30 年度電気学会九州支部沖縄支所講演会講演論文集, OKI-2018-07, 23~26, Dec. 8, 2018.

<産業財産権>

出願予定はない。

## 小規模電力系統における仮想同期発電機の制御効果

Effectiveness of a virtual synchronous generator in a microgrid

北條昌秀・徳島大学・大学院社会産業理工学研究部・教授  
 山中建二・徳島大学・大学院社会産業理工学研究部・助教  
 舟橋俊久・琉球大学・工学部工学科・非常勤講師  
 加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
 今中政輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

### 1. 研究目的

一般に交流電力系統では回転形発電機がその慣性エネルギーを背景にして互いに同期を保ちながら、一定の周波数の下、負荷変動に対して時々刻々釣り合った発電電力を供給して電気エネルギーの供給が成立している。これに対し、小規模な電力系統で自然エネルギーを利用した分散電源の割合が増加すると、発電設備群が一定の周波数の下で同期を保つことが困難になることが指摘されている。これに対し、蓄電池システムを導入し、その蓄えられたエネルギーを利用して同期発電機の振る舞いを模擬することで解決を図る、仮想同期発電機という考え方が注目を集めている。しかし、現実には蓄電池の蓄電残量や電力変換器自体の容量にその制御効果も左右されるほか、特に小規模電力系統においては負荷の動的な挙動が安定性に大きな影響を及ぼす。本研究は、蓄電池システム及び対象とする小規模電力系統の諸特性といった現実的制約の下でも有効な仮想同期発電機の制御方式を検討することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

提案制御方式を実装する、太陽光発電システムを想定したインバータ電源として、図1に示すような回路を検討した。太陽光発電システムにおいて、一般には最大出力電力点追従制御(MPPT制御)が行われるが、周波

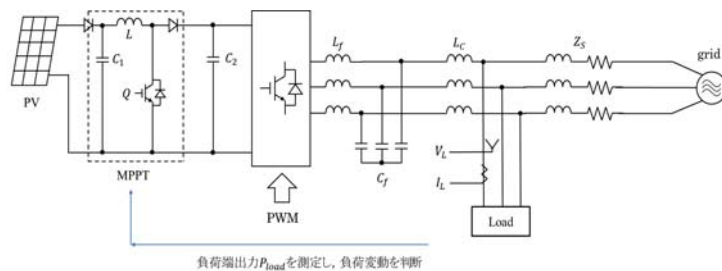


図1 提案制御を実装するインバータ電源の例

数制御のための余剰出力を確保するために、動作点を図2のようにシフトすることとした。これにより出力電力の低下が生じるが、太陽光発電システムは需給調整に寄与できる調整可能電源として、その付加価値は高まるものと考えられる。

表1のシステムパラメータを用いてPSIMによるシミュレーション解析を行った。ここでは、直近の需要として負荷電力を検出し、これに応じて太陽電池の動作点電圧を制御することで、電力系統との間の授受電力を一定とするように制御系を構成した。

表1の例のように負荷変動を与えたときの応答例として、太陽電池出力電力を  $W_{pv}$ 、系統との授受電力を  $W_{grid}$ 、負荷電力を  $W_{load}$  としたときの電力変動のようすを図3(a)に、太陽電池の動作電圧を図3(b)に示す。時刻  $t=1.0s$  から  $2.0s$  までの1秒間の負荷変動を与えた場合、図3(b)に示すように、太陽電池の動作電圧が変化し、これによって系統との授受電力は一定に維持されていることが確認できる。

また、前年度までに検討した短時間電力補償用キャパシタを並列に設けることによって一時的に出力を増加する方法についても検証を行った。

以上、一連の共同研究において、研究所担当教員よりインバータ制御法に関する知見を得たほか、意見交換を通してドループ制御や仮想同期発電機制御などの類似の周波数制御との相違点について議論を行うことができた結果、上記の成果に繋がった。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Masahide Hojo, Hiroyuki Nakagawa, Hibiki Kawaguchi, Kenji Yamanaka, Toshihisa Funabashi, Masaki Imanaka, Takeyoshi Kato, Power Quality Enhancement by Output Power Regulation of Photovoltaic Generation System in an Off-Grid Power System, Proc. of IEE Japan Power Engineering Technical Meeting, Oct. 30 – Nov. 1, 2018.

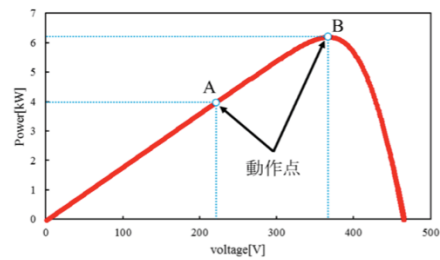
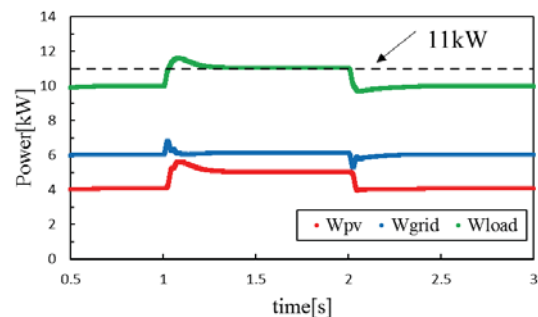


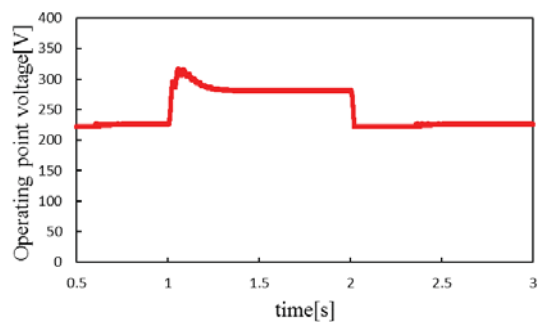
図2 太陽電池の出力と動作電圧

表1 システムパラメータ

System parameter			
Rated voltage (3φ, line-to-line)		200V	
Operating frequency		60Hz	
Line impedance $Z_c$		0.1Ω, 2mH	
Load	10kW	3.1Ω, 2.7mH	
	11kW	2.605Ω, 2.7mH	
	12kW	1.92Ω, 2.7mH	
Inverter			
Photovoltaic (1000W/m <sup>2</sup> )		6.3kW	
Inductance $L$		0.81mH	
Capacitance $C_1$		60μF	
Switching frequency $Q$		10kHz	
Capacitance $C_2$		57μF	
Filter	$L_f$	5mH	
	$C_f$	6.67μF	
Interconnecting inductance $L_c$		5mH	
Switching frequency (3φ-inverter)		10kHz	



(a) 各部の電力変動



(b) 太陽電池の動作電圧

図3 シミュレーション結果

## 電力用絶縁材料の劣化に関する基礎的研究

### Study on Evaluation of Deterioration of Electrical Insulating Material

研究代表者 鈴置保雄・愛知工業大学・工学部 電気学科・教授

研究分担者 古森郁尊・鳥羽商船高等専門学校 電子機械工学科・教授

研究分担者 栗本宗明・名古屋大学・未来材料・システム研究所

寄附研究部門准教授

研究所担当教員 加藤丈佳・名古屋大学 未来材料・システム研究所

システム創成部門・教授

#### 1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

電力系統は高電圧送電と位相調整による力率改善により送電ロスを低減し、送電 CV ケーブルおよび進相コンデンサに優れた絶縁材料を使用することにより信頼性の高い送電網を維持してきた。しかし、これら機器の経年劣化メカニズムは解明されておらず、劣化メカニズムに基づいた機器診断、残存寿命の評価によるさらなる事故の未然防止とメンテナンスコスト削減が求められている。そこで、これら電力機器に使用されるポリプロピレンフィルムや架橋ポリエチレンシートの劣化を評価し、絶縁破壊の兆候を判断する。得られた結果をもとに電力機器の信頼性向上につなげる。

#### 2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

ポリプロピレン(PP)フィルムを用いた電力コンデンサの長期性能に対する基礎的検討としてボイド中で発生する部分放電(PD)と貫通孔(絶縁破壊に相当)の形成の関係について検討を行うため、愛工大独自の人工貫通孔を形成した PP フィルムを用いた電極系を構築し、名古屋大学の PD 計測システムを用いて PD 特性を観測し、従来試料との比較を行った。特に、絶縁破壊の兆候が表れる可能性がある PD パルス数の経時変化に着目した。

人工貫通孔を形成した試料の 1 サイクルあたりの PD パルス数を観測した結果の例を図 1 に示す。従来試料の急変動前との類似点は時間経過とともに PD パルス数が単調減少していくことである。非類似点は電圧印加直後に負極性で短時間の微小な PD の変動、極性差が発生すること、大きな電荷帯の放電が少ないことである。従来試料の急変動開始後との類似点は極性差の発生、大きな電荷帯の放電が少ないことである。非類似点は PD パルス数が単調減少し、大きな急変動が起きないことである。

以上のように人工貫通孔を持つ試料では、従来試料の PD 特性との類似点も見られるが、対応しない現象もあり、PP フィルムの劣化の状況の差異、ボイド中のガスの違いなどが寄与している可能性が考えられる。当面の課題として、放電の発光像を観測することにより、人工貫通孔がある場合と従来試料との放電の様相の差異を検討するなどを予定している。

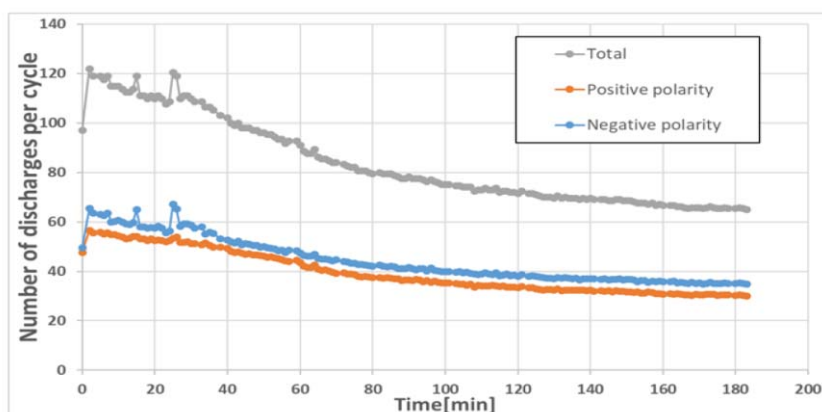


Figure 1 Number of PD pulses per cycle vs. voltage application time in sample with artificial through hole

### 【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 矢野遼平, 甲斐優太, 小塩智正, 小谷拓也, 鈴置保雄, 巽健太郎, 栗本宗明, 加藤丈佳, 古森郁尊, 笹谷幸生, 河合智広, 浜田信吉, 小倉慎太郎, 佐野侑也:「電力コンデンサ用 PP における部分放電特性と劣化—人工貫通孔形成と部分放電劣化—」, 平成 30 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, 名城大学, 9 月 3~4 日 (2018)
- ・ 下田祐太, 林誠人, 渡邊賢吾, 鈴置保雄, 矢田偉士, 古森郁尊, 栗本宗明:「経年劣化 CV ケーブル中のボウタイトリー劣化の画像解析による検討」, 平成 30 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, 名城大学, 9 月 3~4 日 (2018)
- ・ 巽健太郎, 栗本宗明, 加藤丈佳, 古森郁尊, 鈴置保雄, 笹谷幸生, 河合智広, 浜田信吉, 小倉 慎太郎, 佐野侑也:「ポリプロピレンフィルムの密閉ボイド放電劣化における周波数加速」, 平成 30 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, イーグレ姫路, 9 月 4~5 日 (2018)
- ・ 下田祐太, 林誠人, 渡邊賢吾, 鈴置保雄, 矢田偉士, 古森郁尊, 栗本宗明, 加藤丈佳:「電界印加前後におけるボウタイトリーの変化の画像処理による評価」, 第 49 回電気電子絶縁材料シンポジウム, 愛媛大学, 9 月 10~12 日 (2018)
- ・ 巽健太郎, 竹元雄大, 加藤丈佳, 栗本宗明, 鈴置保雄, 小森郁尊, 笹谷幸生, 浜田信吉, 小倉慎太郎, 矢野遼平, 松田尚樹:「電力用フィルムコンデンサの部分放電劣化に関する基礎的検討」, 電気学会静止器研究会, 電気学会会議室, 12 月 14 日 (2018),
- ・ 松田尚輝, 矢野遼平, 鈴置保雄, 栗本宗明, 加藤丈佳, 古森郁尊, 佐野侑也, 浜田信吉, 小倉慎太郎, 笹谷幸生:「電力コンデンサ用 PP における部分放電特性と劣化—人工貫通孔と PD 変動—」, 平成 31 年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 3 月 12~14 日 (2019)
- ・ 下田祐太, 石黒武志, 成瀬竣太, 増田大樹, 箕輪直起, 鈴置保雄, 古森郁尊, 奥野響介, 栗本宗明, 加藤丈佳:「追加的な電圧印加によるボウタイトリーの変化の評価」, 平成 31 年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 3 月 12~14 日 (2019)



## 狭帯域電力線通信の多元接続性能に

### ビル内配線の通信路品質が与える影響

Influence of In-building Power Line Cables Characteristics to the Performance of Multiple Access with Narrow-Band Power Line Communications

研究代表者

大平 孝

豊橋技術科学大学 未来ビークルシティリサーチセンター センター長／教授

研究分担者

池田健矢

名古屋大学大学院工学研究科 情報・通信工学専攻 博士前期課程

研究所担当教員

片山 正昭

名古屋大学 未来材料・システム研究所システム創成部門 教授

#### 1. 研究目的

狭帯域電力線通信 (NB-PLC) は、オフィスビル等の大規模ビル内に情報収集システムを構築するのに適した性質を持った通信方式である。しかしながら、このようなシステムの構築に必要な屋内コンセント間での N:1 通信特性については過去ほとんど検討されていない。そこで本研究は、国際標準規格である G3-PLC を用いて N:1 通信システムを実際に構築、その通信品質特性を測定し、想定する大規模ビル内情報収集システムへ NB-PLC の適用可能性を検討する。

#### 2. 研究内容と成果

N:1 通信品質測定系構築の前に、まず基本となる実験環境における 1:1 通信特性の測定を行った。その結果、コンセントの組み合わせによっては通信品質にばらつきが生じ、パケット誤り率 (PER) が 100%となる通信路も存在することがわかった。多元接続方式の一つである CSMA/CA では、送信機は他の送信機のパケット送信状況を検知し、他機器からのパケット送信があった場合には自身の送信を控えてパケット同士の衝突を回避する。この時、送信機間の通信品質が低い場合に送信パケット同士が衝突して全体の品質が劣化する隠れ端末問題が発生する可能性がある。CSMA/CA を採用する G3-PLC を用いた N:1

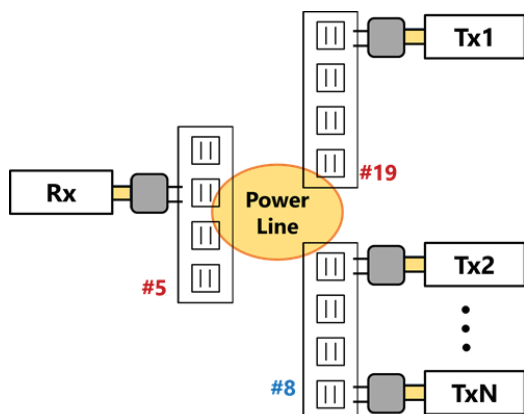


図 1 送受信機設置パターン 1

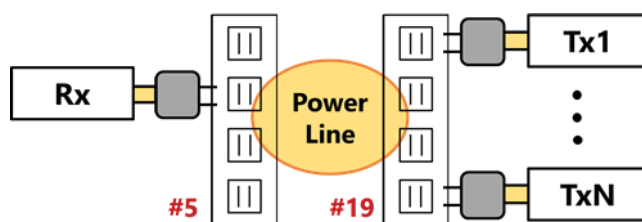


図 2 送受信機設置パターン 2

NB-PLC システムにおいては、コンセントの組み合わせによっては PER が 100%となっており、隠れ端末問題による品質劣化が起きる可能性がある。隠れ端末問題の有無が通信品質に与える影響を評価するために、1:1 通信品質測定結果に基づき図 1, 2 に示す 2 パターンの送受信機設置パターンで測定系を構築し、N:1 通信品質測定を行った。

設置パターン 1 では、受信機 1 台を#5、送信機 1 台を#19、送信機 N-1 台を#8 に設置する。この時、#8, #19 間の PER が 100%であるために、隠れ端末問題が発生することが予想される。一方、#8 同士、#19 同士では PER が 0%であるために、設置パターン 1 の#8 上に設置された送信機間では隠れ端末問題は発生しないと予想される。また、#5, #8 間と#5, #19 間それぞれの PER も 0%であるため、両パターンで通信品質が劣化した場合にはその原因が多元接続によるものであると限定できる。比較対象として、送信機 N 台すべてが#19 に設置され、隠れ端末問題による通信品質劣化が発生しないと予想されるパターン 2 でも通信品質測定を行った。

評価する項目として、送信機台数 N を 2~6 に変化させた測定と送信要求間隔  $T_r$  を 100~500ms に変化させた。送信要求間隔  $T_r$  とは送信機の上位層から MAC 層に向けて送信要求を行う間隔である。また、評価指標は全送信機の平均 PER とする。

送信機台数 N を変化させた結果を図 3、送信要求間隔  $T_r$  を変化させた結果を図 4 に示す。図 3 から、パターン 1 では  $N \leq 3$  で高品質を維持し、 $4 \leq N$  で品質劣化が起きている。一方で、パターン 2 では  $N \leq 4$  で高品質を維持、 $5 \leq N$  で品質劣化が起きている。これは、パターン 1 では隠れ端末問題の発生によって高品質を維持できる送信機台数が少なくなった結果であると考えられる。一方で、送信要求間隔  $T_r$  を変化させた測定では両パターン、全ての送信要求間隔で通信品質の劣化が生じている。これは、通信路のトラフィック量が増加したことで隠れ端末によるパケット衝突が増加したことに加え、送信を控えた回数が上限に達し、通信失敗となったケースが発生したためであると考えられる。

今回の結果から、隠れ端末による通信品質劣化により高通信品質を維持できる送信機台数の減少が起きることが分かった。そのため、N:1 NB-PLC を用いたシステム構築においてはビル内コンセント間の通信品質を把握し、送信機位置を決定する必要があるといえる。

#### 発表業績

1. 池田健矢, 他 3 名, ”大規模ビル内における N 対 1 狭帯域電力線通信システムの通信品質への隠れ端末問題の影響,”電子情報通信学会技術研究報告, WBS2018-33, pp. 35-40, 2018 年 12 月.

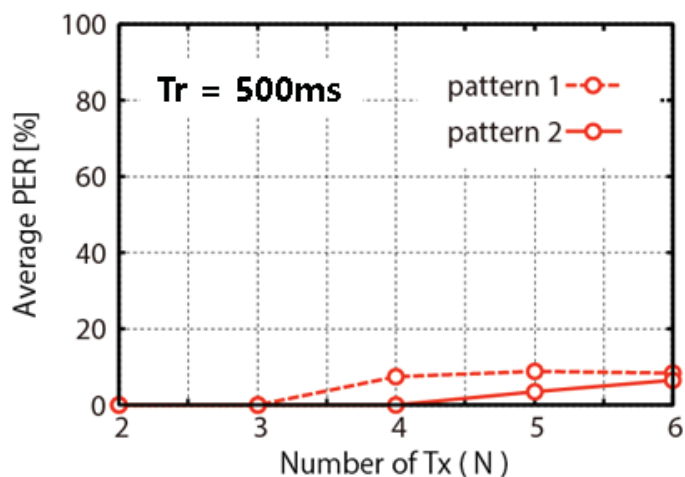


図 3 送信機台数を変化させた測定結果

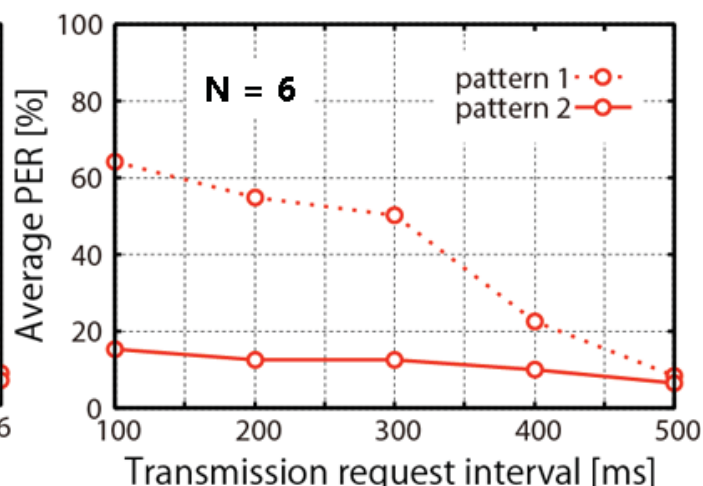


図 4 送信要求間隔を変化させた測定結果

## 電気化学的微生物による新規メタルバイオテクノロジー技術に関する基盤的研究

Application of microbial extracellular electron transfer on metal-biotechnology

濱村奈津子・九州大学大学院・理学研究院・准教授  
山下葉里子・九州大学大学院・システム生命学府・大学院生  
片山新太・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

### 1. 研究目的

産業の発達や電気製品廃棄物などにより環境に放出される重金属排水は、環境への汚染影響が懸念される一方で、特に資源の乏しい日本においては希少金属類を含む有用金属回収への利用が望まれている。しかし、排水中には多様な金属類が混在しているため、有害元素を固定化などにより無害化するとともに、有用元素のみを選択的に回収する省エネルギー技術の開発が必要である。そこで本研究では、鉱物化による毒性元素の固定化と結晶化による有用メタルの回収を行う省エネルギー技術として、電気化学的微生物に着目した新規メタルバイオテクノロジーシステムの構築を目的とする。名古屋大学未来材料・システム研究所の片山新太教授の開発した、天然の細胞外電子伝達物質である腐植物質を介した電気化学的微生物培養法を活用し、代表者が確立してきた猛毒性ヒ素の低毒化やレアメタルのナノ結晶化に關与する微生物複合系を利用し、固体ミネラルを利用する新規微生物群の培養を試みるとともに、ゲノミクス手法を活用して細胞外電子伝達機構の解明を目指す。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、実際の汚染環境で行われているであろう固体ミネラル（鉱物）を利用する新規微生物群を同定し、天然の細胞外電子伝達物質である腐植物質（ヒューミン）を介した電気合成微生物による有毒元素の固定化と有用元素の回収を可能とする省エネルギーシステムの構築を目指している。本年度は、固体腐植物質ヒューミンが、金属の無害化に関わる微生物の酸化還元反応にどのように影響するかを試験するとともに、重金属汚染土壌から細胞外電子伝達系を有する新規微生物群の検出を目的に腐植物質フミン酸の構造類似物質を指標物質とした培養を実施した。

有害金属として、特に環境中に広く分布しており汚染が懸念されている猛毒元素のヒ素(As)と、レアメタルとして半導体や難燃剤など広い用途に使われ産業価値の高いアンチモン(Sb)に着目した。ヒ素やアンチモンの微生物代謝機構として、好氣的環境では主にヒ素酸化酵素(Aio)を有する細菌群により亜ヒ酸からヒ酸が生成されるとともに、嫌氣的環境ではヒ素還元酵素(Arr)を有する細菌群によりヒ酸の亜ヒ酸への還元が起こると考えられてきた。また近年、嫌氣的に亜ヒ酸を酸化する酵素 (Arx、Aio) の存在も明らかになるとともに、アンチモンの酸化還元を代謝する細菌群も同定されて来っており、

ヒ素およびアンチモンの毒性や環境挙動に影響を及ぼす微生物機構の多様性が明らかにされつつある。一般的に、3価のヒ素やアンチモンは5価よりも生体毒性が高く、水環境に溶出し易い性質を示すことから、微生物による酸化還元反応の環境挙動への寄与を明らかにすることは低毒化における重要な課題である。そこで本研究では、固体腐植物質存在下の嫌気的環境における有害金属挙動を明らかにするとともに、酸化還元反応に関与する微生物機構を調べた。

嫌気条件において、固体腐植物質存在下で土壌細菌群および滅菌後のヒ素およびアンチモンの形態変化を測定したところ、土壌細菌群の培養系でのみ3価から5価への酸化活性および5価から3価への還元活性が確認された。また、片山新太研究室の博士後期課程学生 Mahasweta LASKAR によって精製された還元型ヒューミンを用いて試験した結果、微生物複合系において金属の還元反応に対して還元型ヒューミンの活性が確認された。これら還元反応に関与している微生物群集を同定するとともに、分離培養株の取得を進めている。

さらに、重金属汚染土壌から細胞外電子伝達系を有する新規微生物群の検出を目的に、腐植物質フミン酸の構造類似物質である AQDS (anthraquinone-2,6-disulfonate) を指標物質とした培養を実施した結果、AQDS 酸化還元能を有する培養系の取得に成功した。この培養系の微生物組成を調べたところ、細胞外電子伝達系により鉄還元を触媒することが報告されている細菌を含む2種の共培養系であった。この共培養系は、嫌気条件において毒性元素の変換能を示すことも確認された。これまでに、細胞外電子伝達物質を介した微生物アンチモン代謝機構については報告も少なく不明な点も多いため、今後は引き続きこれら複合系の有害金属代謝機構を解析するとともに、細胞外電子伝達物質を介した電気共生やそれに伴う電気合成反応の解明を試みる計画である。

### 【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ Yoriko Yamashita, Natsuko Hamamura, Characterization and diversity of microbial antimony transformation pathways, The 13<sup>th</sup> Asian Symposium on Microbial Ecology, Okinawa Convention Center, 2018年7月12日～13日.

(注) 別紙様式2-1はA4サイズ1頁に、別紙様式2-2は図表等を含めてA4サイズ2頁になるようにしてください。

## 生物電気化学的な窒素固定促進技術開発

Technical development for the bioelectrochemical promotion of nitrogen fixation.

栗田貴宣・国土技術政策総合研究所・下水道研究部・研究官  
片山新太・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・教授  
笠井拓哉・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・助教

### 1. 研究目的

ハーバー・ボッシュ法によって莫大なエネルギーをかけて生成されるアンモニアであるが、ほとんどが肥料として消費されている。一方で、アンモニアは水素キャリアとしても注目されており、今後より効率的なアンモニア生成技術の確率が期待される。生物学的な窒素固定技術は工業的なアンモニア生成プロセスと比較すると非常に少ないエネルギーのみを必要とし、持続可能な開発に合っている。しかしながら、生物学的な窒素固定によって生成されるアンモニアは濃度が非常に低く、窒素固定微生物の活性促進が必要であるが、促進技術の確立には至っていない。本研究では、生物学的窒素固定技術を利用した新たなアンモニア生成システムの開発のために必要な基礎的知見を得ることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、環境中から窒素固定菌を集積培養し、電子伝達物質として報告されている土壌画分の一つである腐植物質ヒューミンを介して電気化学的に窒素固定能を促進させることで、生物学的なアンモニア生成技術開発を目指している。本年は、水田土壌から窒素固定菌群を異なる条件下において継代培養し、集積を行った後に、微生物群集構造解析を行い、それぞれの条件でどのような微生物群が優占化するかを明らかにした。

継代培養には窒素固定菌の培養に用いられる Ashby 培地を使用し、ヒューミンの有無による異なる 2 つの系を植え継いだ。窒素固定を担う *nitrogenase* という酵素がアセチレンをエチレンに還元することも可能であるという特徴を利用したアセチレン還元活性試験によって簡易的に窒素固定活性の測定を行った。実際に窒素が固定され、培養物内に含まれる窒素原子が増加していることについて CHN コーダを用いて確認した。その結果、ヒューミン存在下においてアセチレン還元活性が増加することが確認できた。また、CHN コーダを用いた窒素原子の測定結果において、微生物とヒューミンを入れた系はコントロール、微生物のみ、ヒューミンのみの系と比較して多くの窒素原子を含んでいることが確認できた。

各培養系列における微生物群集構造の変化を門レベルでまとめたものを図 1 に示す。植種源である水田土壌において得られたリード数の 40% 程度を古細菌が占めていることが確認された。その後の植継によって古細菌の割合減少が確認され、さらにヒューミン添加系では古細菌は検出されなくなった。また、培養が進むに連れて Firmicutes 門に



属する細菌が優占種となっていた。門レベル以外の解析結果においては、Firmicutes 門に属する細菌のほとんどが Clostridia 綱に属していることが明らかとなった。さらにヒューミンの有無によって Clostridia 綱の優占種が異なっていることが確認でき、ヒューミンが微生物群集構造を形成するうえで大きく影響を与えていることが示唆され、培養系内でのプロセスがヒューミンの有無によって異なっている可能性が考えられる。これらの解析結果は割合であるため、定量的な解析を今後行っていく予定である。

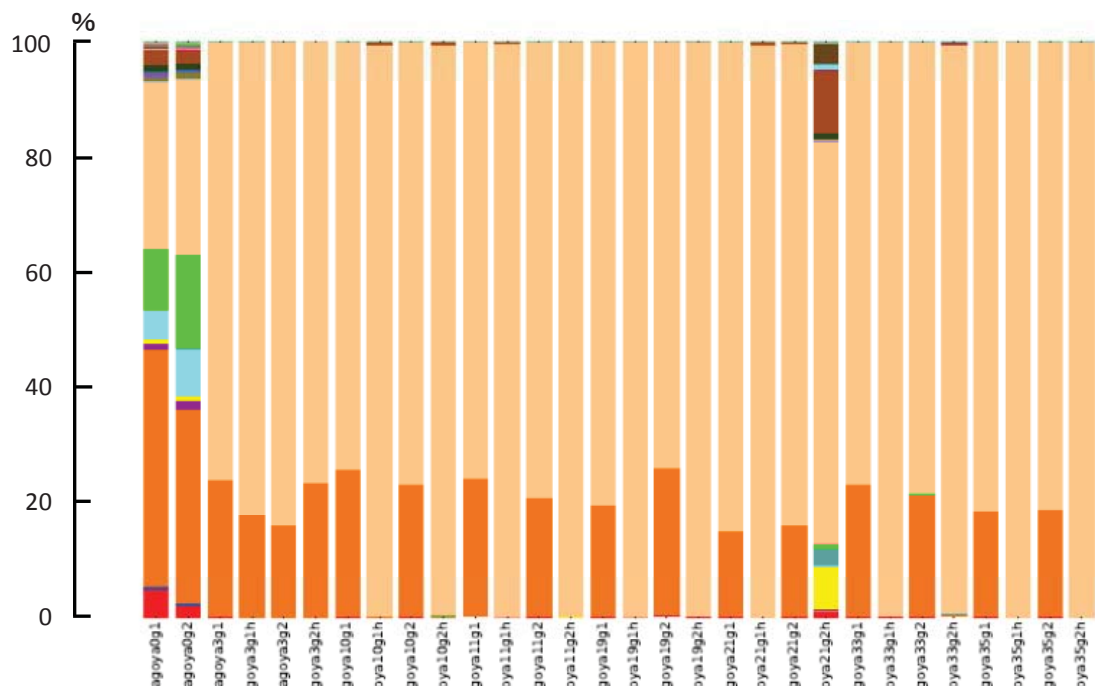


図1 各世代における微生物群集構造の変化

今後の課題として、微生物群集構造がヒューミンの有無によって大きく異なることが確認できたが、どの微生物が主に窒素固定を担っているかについての解析を進める必要がある。また、集積培養系内で起こっている生物学的プロセスとヒューミンがどのように作用しあっているかを明らかにしていくことが今後の課題である。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 三下純平、笠井拓哉、片山新太、栗田貴宣，ヒューミンを利用した嫌気性微生物の窒素固定反応の促進，第53回日本水環境学会年会，山梨大学，2019年3月7日～9日。

## 効率的な塩素化エチレン分解を可能にする嫌気微生物群の共生機構

Synergy in anaerobic microbial community for effective dehalogenation of chloroethene

吉田奈央子・名古屋工業大学・社会工学専攻・准教授  
片山新太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

我々は、塩素化エチレンの汚染環境を省エネルギー且つ迅速に行うバイオオーグメンテーション技術の確立を目指し、塩素化エチレンをエチレンまで脱塩素化するコンソーシア YN3 を構築し、維持してきた (BioMed Res. Int., Article ID: 9191086)。本課題では、YN3 を構成する *Dehalococcoides* 属細菌を限界希釈培養法により分離することを試みるとともに *Dehalococcoides* 属細菌以外の非病原性の主要共在微生物として *Desulfovivrio* 属および *Bacteroides* 属を分離し、他の病原性リスクを排除したコンソーシアの再構築を試みた。

### 2. 研究内容と成果

YN3 株のアガーシェイク培養物からピックアップしたコロニーについて、*Desulfovivrio* 属および *Bacteroides* 属の分離株との共培養について脱塩素化活性を調べた結果、脱塩素化活性が非常に小さいものの、共培養することで脱塩素化が促進されることが示された (Ismael et al. 2018)。一方、限界希釈培養を行った結果、 $1.6 \times 10^{-8}$  希釈培養物が培養物 2 か月程度で添加した cisDCE の 90%以上を脱塩素化した。この培養物について、同様に限界希釈培養を 2 回繰り返した結果、同様の脱塩素化活性を繰り返し得た。そこで、2 および 3 回目の限界希釈培養物について、培養物のアンプリコン解析を行った結果、99.4%、99.5% が *Dehalococcoides* 属細菌であり、また両培養物で検出されたマイナーリードは試料間で重複しないことから培養物由来でなく実験操作時に汚染した微生物 DNA 由来のリードであると判断した (表 1)。本分離株について、16SrRNA 遺伝子の全長シーケンシングを行った結果、*Dehalococcoides mccartyi* CBDB1 株等の既報株に 100%一致し、16SrRNA 遺伝子全長 PCR 産物の制限酵素消化産物の泳動パターンにおいても他の微生物由来のバンドは検出されなかった (図 1)。さらにハウスキーピング遺伝子の 1 つである *recA* 遺伝子において既報株ならびに塩基配列登録データベース上にない特徴を有していた (図 2)。データベース上に存在しないユニークなハウスキーピング遺伝子配列をもつ異なる微生物が限界希釈培養物中に複数混入することは考えにくいことから、上記の限界希釈培養物は、1 つの細胞が増殖した集団から成る純粋培養物であると判断し、*Dehalococcoides mccartyi* NIT01 株とした。以上より YN3 コンソーシアにおいて、アガーシェイク培養で培養される *Dehalococcoides* 属細菌には *Bacteroides* 属等の共存菌が脱塩素化の促進に寄与する一方、

限界希釈培養法で分離される株は単独でもコンソーシアと同等の脱塩素化活性を有することが示された。

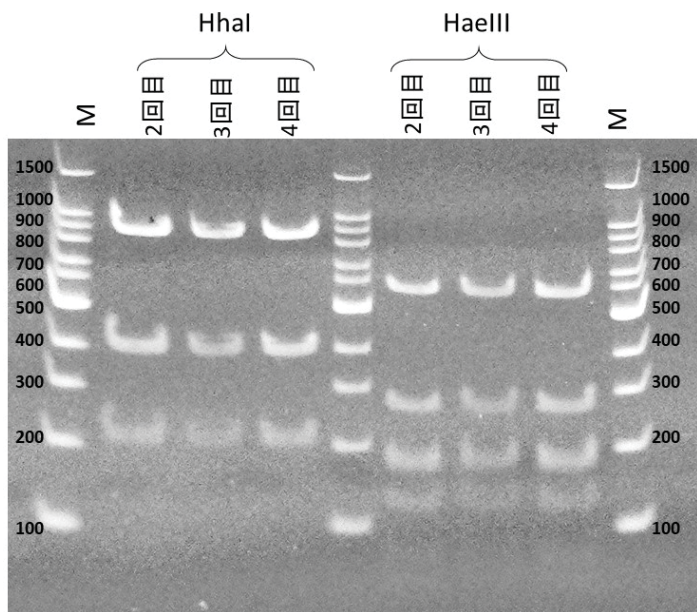


図 1 限界希釈培養物の 16SrRNA 遺伝子の PCR 増幅産物の RFLP 像 (*Dehalococcoides* 属細菌で想定される HhaI 消化産物は、870, 389,202 (bp) , HaeIII 消化産物は、574, 268, 179, 168, 126, 80, 66 (bp)であり、泳動パターンと一致する)

A

```

>Query 1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP019999.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP019969.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP019968.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP019946.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP019868.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP019867.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP017572.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP011127.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |JF014563.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP004080.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP004079.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP001824.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP000888.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>emb |AJ1963256.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC
>db |CP001827.1 TGTGAGTCACCCATTTGGCCCTTCTATTTTCAGCTTTGGGTACCGAGGCGCGCCACACTGTCAATCAAGATTACAGCTATGGCAGCACTTCTCAGCCAGC

```

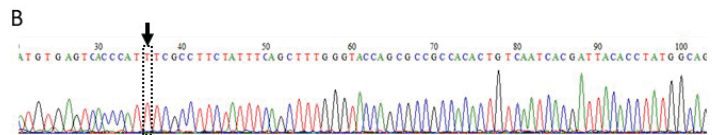


図 2 限界希釈培養物から PCR 増幅した *recA* 遺伝子と類縁登録塩基配列とのマルチプルアライメント結果 (A) ならびにサンガーシーケンス像 (B)

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

・ Mohamed Ismael, Naoko Yoshida, Arata Katayama (2018) *Bacteroides sedimenti* sp. nov., isolated from a chloroethenes-dechlorinating consortium enriched from river sediment, *Journal of Microbiology*, 56, 619-627, 2018

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

・ 吉田奈央子, Mohamed Ismael, 日下部俊弥, 片山新太 新規 *Dehalococcoides* 属細菌の分離の試み, 第 24 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 福島県文化センター, 2018 年 10 月 30 日 - 2018 年 11 月 1 日

・ M Ismael, N Yoshida, A Katayama *Bacteroides sedimenti* sp. nov., a novel species of the genus *Bacteroides* which enhances the dechlorination of cis-chloroethene by *Dehalococcoides*, 10th Asian Symposium on Microbial Ecology, Okinawa Convention Center, July, 11 – 13, 2018.

## オンデマンド型相乗り交通システムの動的需要管理と運行最適化手法に関する研究

Study on the dynamic demands management and operation optimization method for customized bus system

劉鋹・大連理工大学・交通運輸学院・教授  
劉超・大連理工大学・交通運輸学院・大学院生（修士）  
劉棟・大連理工大学・交通運輸学院・大学院生（修士）  
山本俊行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的（12pt ゴシック体）

本共同利用・共同研究課題の研究目的につき，記述下さい。（11pt 明朝体）

In order to better understand the demand responsive shared transit systems (DRSTS) and improve its service level, the long term evolution of willingness-to-use (WTU) and the time-spatial distribution of DRSTS demands should be well modelled. This project focuses on the mechanisms of customization behavior on the supply-demand evolution of DRSTS service, which may provide theoretical foundation and scientific basis for improving the supply capacity and operation efficiency of share transportation system.

### 2. 研究内容と成果（12pt ゴシック体）

当該年度に実施した研究内容とその成果につき，記述下さい。（11pt 明朝体）

- In this study, the characteristics of the DRSTS service in Dalian City, China, including travel characteristics of different subscriptions and spatial features, were analyzed based on long-term travel demand data of DRSTS users. The performance of the current DRSTS was evaluated based on five performance metrics and compared with those for public transportation (PT), bicycles, taxis, and private cars. The average travel speed (ATS) and number of stops (NOS) were used as the performance metrics for each O-D pair of each travel mode. The difference arrival time (DAT) is a performance metric that can be used to describe the level of punctuality and reliability of the public transit service. The travel expense (TE) and travel time (TT) were chosen as the travel cost metrics.
- The DRSTS is a mode which coexist and compete with PT but not a complement in areas with poor level of service of traditional public transportation. More fluctuated daily subscriptions indicate that minibus is more suitable to serve the random demands in order for getting higher occupancy ratio easily. Commuters are main DRSTS users especially for the monthly subscription. The travel expense of DRSTS is three times higher than that of PT, but it is significantly lower than those for taxis and private cars, especially for monthly subscriptions. Parking fees play a significant role in high travel expense of private car and make DRSTS quite attractive for person who drive to commute.

- In order to examine the long term evolution of willingness-to-use (WTU) of DRSTS demands, this work proposed a user loyalty model to investigate user subscription duration times and the mechanism of subscription behaviors based on long-term subscription records and origin-destination information of DRSTS users in Dalian City, China. This work fills the research gap on user loyalty for DRSTS. The results show that travel time, travel speed, travel expense, gender, order of boarding station for users, length of continuous subscription period, availability of rail transit, etc., have significant influences on user loyalty. In particular, the time reduction in transferring and detouring of a trip has a significant effect on strengthening the user loyalty for DRSTS. Moreover, the unobserved heterogeneity of service quality at different stages in the progress of the DRSTS significantly contributes to loyalty deviation. The loyalty model proposed and calibrated in this work was demonstrated to be well-fitted and robust. It provides a method of forecasting the evolution of the number of passengers and can serve as a policy-making reference to build a diversified and attractive public transportation system.

#### 【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

##### <原著論文>（11pt 明朝体, Times）

- Jiangbo Wang, Toshiyuki Yamamoto, Kai Liu: Key determinants of passenger loyalty to customized bus: An investigation on hazard of users' subscription termination, submitted to Transportation Research Part C, under the second round review.
- Irfan Ullah, Kai Liu and Tran Vanduy: Examining Travelers' Acceptance towards Car Sharing Systems—Peshawar City, Pakistan, Sustainability, 2019, 11(3):808.

##### <国際・国内会議>（11pt 明朝体, Times）

- Liu, K., Chen, ZJ. and Peng XC. An empirical study on travel demand spatio-temporal patterns of dynamic internet based ride-sharing, 2018 International Geographical Union Regional Conference, Quebec City, Canada, 2018, 6-10 August.

##### <産業財産権>

- None

（注）別紙様式 2-1 は A4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A4 サイズ 2 頁になるようにしてください。



## 事故種別間の相関を考慮した交通事故頻度分析による事故損失削減 Traffic accident loss reduction by crash types frequency analysis considering correlation

Venkataraman N. Shankar, Texas Tech University, College of Engineering, Professor  
Ghasak I.M.A. Mothafer, 名古屋大学・未来材料・システム研究所・研究員  
山本俊行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

交通事故は当事者の死亡，身体損傷等の人的損失や車両，構造物等の損壊による物的損失，交通事故に関連して発生する社会福祉費用，救急費用，車両・医療設備費用，裁判費用，保険運営費といった各種公的機関等において発生する損失等を引き起こす．また交通事故渋滞による環境負荷ももたらす．本研究では，交通事故頻度分析により交通事故多発地点を特定し，交通事故防止・軽減対策による交通事故削減効果および事故渋滞による環境負荷削減効果を算出することを目的とする．特に，交通事故発生危険個所は事故種別によって異なり，さらに，事故種別によって効果的な防止・軽減対策も異なるため，事故種別を区別した交通事故分析が必要である．本研究では，事故種別間の相関を考慮した交通事故頻度分析により，効率的な交通事故対策および環境負荷削減を可能とすることを目指す．

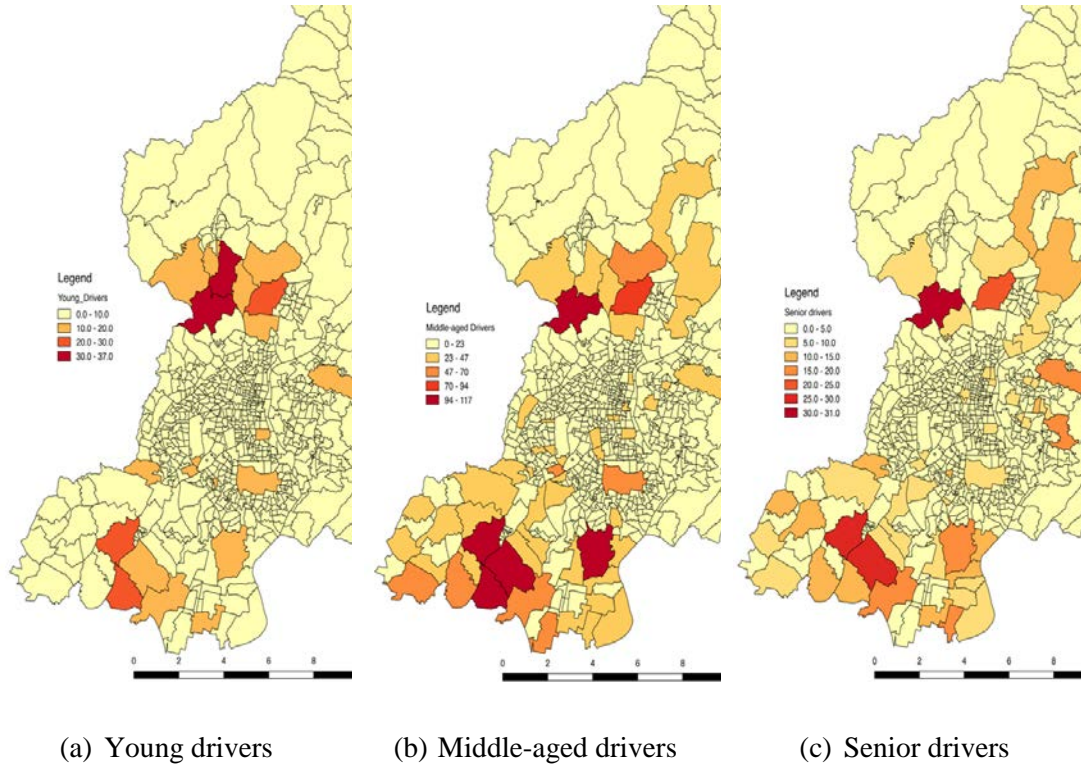
### 2. 研究内容と成果

愛知県豊田市を対象として，2006年から2015年の10年間に発生した交通事故データを事故種別及び事故発生地点別に分類し事故データベースを構築した．本データベースでは，交差点で発生した交通事故に着目し，運転者の年齢階層別の各交差点での交通事故数を集計した (Figure 1)．

上記のデータベースを用いて運転者年齢階層 (若者，一般，高齢者) 別の交通事故頻度モデルを構築し，交通環境や周辺条件が交通事故数に及ぼす影響を定量化した．ここでは，データベースには交通事故が1件以上発生した交差点のみが含まれており，交通事故が発生していない交差点が含まれていないことから，ゼロ切断モデルを適用した．さらに，本研究では，運転者年齢階層別の交通事故頻度に及ぼす交通環境の影響を個別に定量化するために，多変量ポアソンモデルを適用した．尤度関数は以下の式で与えられる．ここで，分母はいずれかの運転者年齢階層の交通事故数がゼロでない確率を表す．

$$L_{FML} = \prod_{q=1}^Q \left\{ \prod_{j=1}^J \left( e^{-\lambda_{jq}} \lambda_{jq}^{m_{jq}} / m_{jq}! \right) / \left( 1 - \prod_{j=1}^J \{ e^{-\lambda_{jq}} \} \right) \right\}$$

モデルの推定結果を Table 1 に示す．表より，道路幅員や制限速度が交通事故数に及ぼす影響は運転者の年齢階層によって異なることが明らかである．



**Figure 1** Traffic accidents caused by each drivers' age group in Toyota city.

**Table 1** Multivariate zero-truncated Poisson count model of each driver's age group.

Explanatory variables	Young drivers		Middle-aged drivers		Senior drivers	
	Estimate	t-stat.	Estimate	t-stat.	Estimate	t-stat.
Major regional road (prefectural) dummy	0.266	1.726	-0.075	-0.979	0.208	1.643
Minor general prefectural road dummy	0.167	1.110	0.104	1.545	0.294	2.505
Other types dummy	0.448	3.418	0.341	5.862	0.395	3.808
Road width 3.5 m or larger (One lane) dummy	0.365	2.179	0.426	6.674	0.370	2.682
Road width 5.5 m or larger (Two Lanes) dummy	0.688	2.747	0.766	6.434	1.118	3.905
Road width 9.0 m or larger (Three to Four Lanes) dummy	0.376	2.586	0.188	2.834	0.084	0.655
Road width 13.0 m or larger (Larger than Four lanes)	0.210	1.458	0.227	3.155	0.152	1.230
Speed limit 30 km /hr. or less Dummy	0.241	1.608	0.182	2.630	0.190	1.586
Speed limit 40 km /hr. or less Dummy	0.197	1.188	0.449	7.000	0.672	3.765
Speed limit 50 km /hr. or less Dummy	0.426	2.763	0.278	4.263	0.204	1.471
No Speed regulations dummy	0.343	2.525	0.389	6.113	0.210	1.472
LNSTV12h {12 hours Traffic volume [100 units] logarithm}	0.307	3.458	0.304	7.803	0.258	3.527
Unobserved Traffic volume dummy	1.794	2.950	1.669	6.074	1.337	2.830
Constant	-4.101	-8.554	-2.666	-11.772	-4.224	-9.661
Sample Size (# of observed intersections)	482					
LL (Null)- Independent	-2,953.407					
LL (Null)-Truncated	-2,953.404					
LL (Convergence)	-1,956.554					
DF	42					
AIC	3,997.11					
BIC	4,172.58					
Pseudo R2	0.338					
Adjusted Pseudo R2	0.323					

LL (Null)-independent: is the log-likelihood at convergence for multivariate independent Poisson model runs with constants only, LL (Null)- Truncated: is the log-likelihood at convergence of the MZTP model runs with constants only.

# 自動運転タクシーの効率的配送による交通渋滞緩和に関する研究

## Traffic congestion reduction by efficient routing of autonomous taxi

Weiliang Zeng · 広東工業大学 · 自動制御学科 · 准教授  
三輪富生 · 名古屋大学 · 未来材料 · システム研究所 · 准教授

### 1. 研究目的

都市道路網での交通渋滞は依然として深刻な状況にある。運輸部門からの CO2 排出量は、我が国全体の全体の 17%と高い割合となっており、途上国ではその割合はさらに高い。本研究では、近い将来普及が始まると考えられる自動運転車を取り上げ、これがタクシーサービスを提供する状況を想定する。その上で、その配送経路を適切に設定によって交通渋滞をどの程度緩和できるかについて、シミュレーション分析を通じて検証することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、情報提供による道路網状の交通量の変化を把握できれば良い。このため、構築したシミュレータは、厳密な動的交通流モデルを適用せず、1分間隔の車両の移動とリンク交通量の変化およびその交通量を計算する準動的モデルとした。その際の車両走行速度の計算には Greenberg (1959)による交通密度—走行速度関係式を用いた。道路ネットワークは、ノード数 24、リンク数 76 の Sioux Falls ネットワークである (図 1)。交通需要には 2009 National Household Travel Survey の交通需要分布を適用し、各時間帯内ではポアソン分布に車両が出発するように設定した。また、交通需要は一般車と自動運転タクシーで構成され、交通情報はどちらの車両にも提供される。自動運転タクシーのルートや送迎順序は中央制御され、その際の配送計画に交通情報が用いられる。一方、一般車は必ずしも交通情報を利用するとは限らないため、Path-Size Logit モデルによる確率的な経路決定を行うこととした。

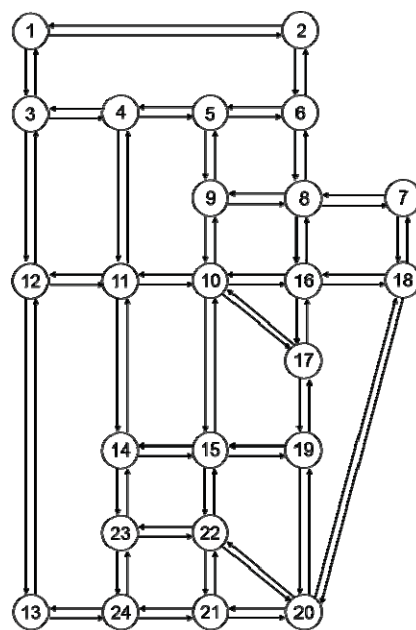


図 1 使用した道路ネットワーク

自動運転タクシーの配送計画には、①信頼性基準戦略、②混雑最小化基準戦略の 2 つを適用する。①信頼性基準戦略とは、乗客が指定する到着時刻 (到着時刻制約) を満足する可能性を最大とする経路を選択する戦略である。一般に、道路ネットワークでは、混雑が激しい場合は旅行時間のばらつきが大きく、混雑した道路を走行すると平均旅行時間が小さくなる場合でも到着時刻制約を満足できる確率が小さくなる場合がある。一

方，②混雑最小化基準戦略とは，自動運転タクシーの乗客配送によって引き起こされる，道路ネットワーク上の混雑増加量が最小となる経路を選択するものであり，より直接的に混雑を削減しようとするものである。ただし，この場合，到着時刻制約を満足できる確率は小さくなることに注意が必要である。

\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*

分析の結果を図 2 と図 3 に示す。図 2 では，最短経路で乗客を配送した場合との比較を示している。また，過去の蓄積情報（historical information）を使用した場合と，現在時刻情報のみを利用した場合との比較も示している。この図より，過去の情報を利用する場合は，信頼性基準戦略を用いることで，混雑緩和効果が期待できることが示された。

図 2 信頼性基準戦略による混雑削減効果

\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*

また，図 3 は，混雑最小化戦略を使用した場合の，

図 3 混雑最小化基準戦略による混雑削減効果

到着時刻制約の成立確率と混雑削減効果の関係を示している。この図より，\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*，大きな混雑削減効果が得られることがわかる。また，到着時刻制約を達成する確率を低くするほど混雑削減効果が大きいことも示された。ただし，到着時刻制約をある程度高く設定しても，高い混雑削減効果があることから，\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*が示された。

### 【研究成果の公表状況】

現在のところ無し

## 超低消費電力無線通信システムに向けた受信アンテナ

Receive antennas for super low power consumption wireless systems

齋藤将人・琉球大学・工学部・准教授

金城信秀・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

友田洸・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

富本祐貴・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

宮城晶・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 2 年

村山大介・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 1 年

David Lagu Bernard Alimo・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 1 年

岡田啓・名古屋大学・システム創成部門・准教授

### 1. 研究目的

本研究は、無線通信システムに用いられる受信アンテナの性能向上に関する研究である。室内通信や移動体通信では、無数の信号が受信アンテナに到来している。現状は、それらの信号が到来方向や信号強度・位相の区別無く足し合わされた後の信号が出力され、その出力信号を利用して送信信号の推定を行い、通信を行っている。無線通信伝搬路の変動（フェージング）による受信特性の劣化を防ぐ技術として、受信ダイバーシチ技術がある。これは、複数のアンテナ素子を設置することにより、アンテナ出力を複数得て、その出力を適切に合成することにより利得を上げる技術である。この時、アンテナ素子数を増加することにより、利得が向上するが、アンテナ設置面積や受信機までの配線、校正の複雑化などの問題がある。これに対して、本研究では、アンテナの指向性を、複数のアンテナパターンを重畳することにより多次元化し、物理的に 1 個の出力から、複数の異なるアンテナパターンを経験した出力を得る受信アンテナシステムの実現を目的とする。これにより、到来信号の受信電力が微弱であって、従来の方法では通信不可能な環境でも、通信を可能とすることが期待できる。また、本アンテナシステムにより、所要品質を満足するために必要な受信信号電力を大幅に低減することが期待できるため、既存の無線通信システムを、品質はそのまま、省電力化することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

目的とする受信アンテナシステムの研究開発にあたり、本研究では、はじめに、周期時変アンテナパターンを適用した受信アンテナを想定した MIMO (Multiple-Input Multiple-Output) 通信システムについて検討した。周期時変アンテナパターンとは、寄生素子付きアンテナのリアクタンスやアレイアンテナのウェイトを、互いに直交する波形を多重した波形様に変化させることにより、アンテナ出力を多出力とするアンテナパターンである。これにより、アンテナ素子を増加せず重畳する波形を増やすことにより、すなわち、物理的なコストをかけずに、等価的にアンテナ素子数を増やすことが可能となる。

この周期時変アンテナパターンを用いた場合における、アンテナの振る舞いのモデル化を行った。



作成したアンテナパターンモデルを用いて、提案 MIMO 通信システムの、マルチパスフェージング環境における通信路容量を表す式を導出した。得られた式を用いて、計算機シミュレーションにより通信路容量の検討を行った。到来波数を変化させた所、波の数が増加する程、通信容量が増加するパスダイバーシチ利得が得られていることを明らかにした。また、波の数が 8 波程度あれば、出力数と同じ従来の MIMO 方式と同等の通信容量が得られることが分かった。

給電素子数 1、寄生素子数 1 の 2 素子アンテナについて、周期時変アンテナパターンを生成するリアクタンス時系列に関する検討を行った。等価ウェイトベクトル法を用いて、リアクタンスと得られるアンテナパターンの方位角特性を解析した。これまで、可変リアクタンス素子に印加する電圧として、正弦波電圧を想定していたが、リアクタンス=アンテナパターン間の非線形により、高調波成分が出力されることが問題であった。本研究では、リアクタンスとアンテナパターンの関係が等角写像であることを利用して、高調波成分が無いアンテナパターンを形成可能なリアクタンス時系列を導出した。

周期時変アンテナパターンの実現方法として、アレイアンテナを用いた手法の検討を行った。基本的な原理を導くため、本研究では 2 素子アレイアンテナを取り上げた。周期時変アンテナパターンを用いた多出力アンテナとして、4 出力が得られるアレイアンテナのウェイトについて検討した。ウェイトを時間変化させるため、周期関数であり、互いに時間直交する基底関数を 4 個用意した。また、各基底関数に対して、2 素子のそれぞれで、異なる組み合わせとなるよう重み付け係数を適用することにより、互いに異なる 4 個のアンテナパターンを並列化する理論を提案した。この理論を応用することにより、素子数よりも多くの出力が得られるアレイアンテナが可能となることが分かった。また、本手法では、アンテナ直下で受信信号の多重化を行い、受信機において、多重化した信号を分離するという構造から、アンテナと受信機を接続する給電線を 1 本にまで減らせることを示した。アレイアンテナを構成する素子数が増えるほどダイバーシチ利得が向上するが、本手法を用いると、アンテナの給電線の配線や校正のコストを大幅に削減可能と言える。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- K. Kawano, M. Saito, Periodic Reactance Time Functions for 2-element ESPAR Antennas Applied to 2-output SIMO/MIMO Receivers, IEICE Transactions on Communications, DOI: 10.1587/transcom.2018EBP3097, (2018-10).

### <国際・国内会議>

- 齋藤将人, 2 素子アレイアンテナを用いた 4 出力受信アンテナに関する一検討, 電子情報通信学会 2018 年ソサイエティ大会, 金沢大学, 2018 年 9 月 11 日~14 日.
- M. Saito, Periodically Variable Antenna Pattern for Maximizing Path Diversity Gain in MIMO Receivers, 5th IEEE Uttar Pradesh Section International Conference on Electronics and Computer Engineering (UPCON-2018), Madan Mohan Malaviya University of Technology, Gorakhpur, India, 2018 年 11 月 2 日~4 日. (Best Paper Award 受賞)

# ソフトウェア無線を用いた流星バースト通信の高効率化に関する研究

A Study on Performance Improvement of Meteor Burst Communications using Software Defined Radio

和田忠浩・静岡大学・工学部・准教授  
岡田啓・名古屋大学・システム創成部門・准教授

## 1. 研究目的

流星が地球の大気圏に突入する際、大気との摩擦により電離気体柱(流星バースト)が発生する。流星バースト通信(MBC)とは、この流星バーストによる低 VHF 帯電波の反射現象を利用した見通し外通信であり、最大 2000km 離れた通信局間で、大規模なインフラを必要とせずデータ伝送を実現できる。現在 MBC は大量のデータ伝送を必要としない、環境観測や気象観測システムなどに応用されている。本研究では、MBC の赤道地域での利用を目指し、インドネシアで実験を開始している。そして、インドネシアでの流星バースト通信システムの性能改善のため、通信局周辺の雑音解析、ソフトウェア無線に基づく同期方式ならびに高効率誤り訂正符号の適用に関して検討する。

## 2. 研究内容と成果

インドネシアにおける流星バースト通信実験を 2017 年 8 月から現在まで継続的にやっている。実験機器のマスタ局をガジャマダ大学に、リモート局をウダヤナ大学に設置している(図 1)。図 2 は無線機周辺の雑音測定結果を 2017 年 8 月から 2018 年 12 月まで 1 時間毎に示したものである。本図より、年間を通してリモート局はマスタ局と比べて雑音の値の振れ幅が大きく、不安定であることを観測した。



図 1:インドネシアの実験場所

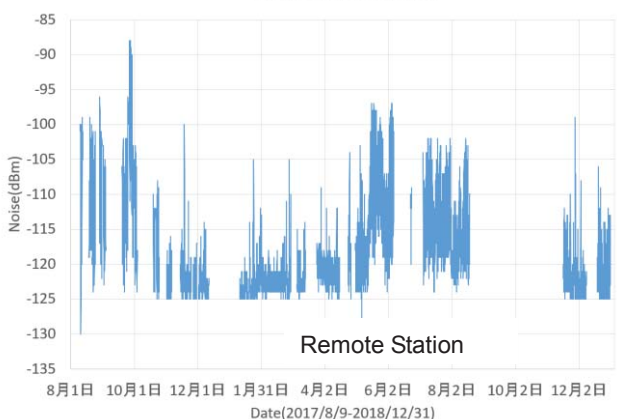
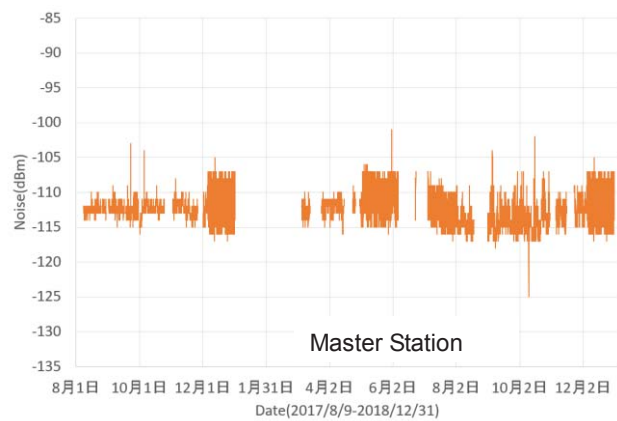


図 2 : 雑音測定結果

図3は2018年3月から8月の各月ごとのパケット受信数を示している。この結果から、PP 受信数が6月以降に減少していることが分かる。雑音測定結果を考えると、雑音の増加がPP 受信数の減少をもたらしている可能性が考えられる。また、7月にPP 受信数が大きく減少しているが、DP や AP 受信数の減少量が顕著とは言えないことも確かめられた。

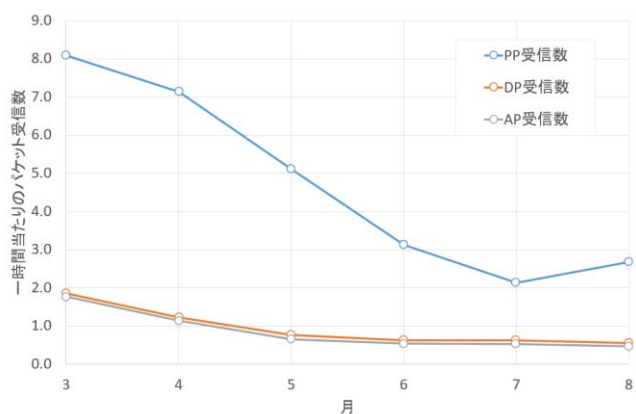


図3: パケット受信数の月変動

図4は、ソフトウェア無線機のためのRF フロントエンドであるHackRF One を利用した復調システムの写真である。この回路を用いて流星バースト通信用パケットを復調した結果を図5に示す。流星バースト通信では、変調方式としてDPSKを採用しており、この復調システムはDPSK復調に対応するように設計している。このように、流星バースト通信へのソフトウェア無線機への適用に関して基本的システムの開発を行った。



図4: ソフトウェア無線機による復調システム

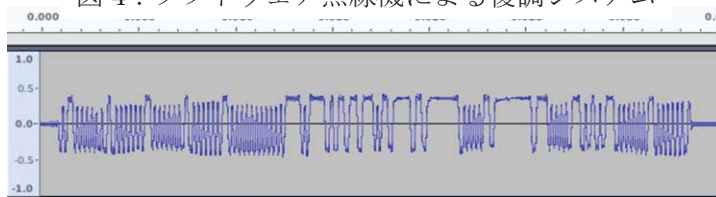


図5: プリアンプル信号の復調結果

図6は流星バースト通信路に低密度パリティチェック符号(LDPC符号)を適用したときのビット誤り率特性を示したものである。LDPC符号はシャノン限界に近い性能を有する極めて強力な誤り訂正符号である。このLDPC符号を流星バースト通信路に適用することによって、初期SNRが5dBを超える場合に、無符号化の場合(黒線)よりも特性が改善することが確認できた。また、流星バースト通信ではパケット長が100~200ビット程度のため、初期SNRが7 dB程度あればパケット誤りの発生が極めて減少することが確認できた。また、流星バースト通信路では、通信路値が時間とともに減衰するため、図6の赤線で示すように、通信路値の推定により復号性能が改善することを確認した。



図6 \*\*\*非公開箇所\*\*\*

## 異なる波長の光を反応と物質移動促進に利用した光触媒反応器開発

Development of photocatalyst reactor utilizing lights having different wavelength for reaction and mass transfer promotion

西村 顕・三重大学大学院・工学研究科・准教授  
井上 忠明・三重大学大学院・工学研究科・大学院生  
植木 保昭・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

## 1. 研究目的

CO<sub>2</sub> の削減・有効利用を図るべく、CO<sub>2</sub> の還元剤として H<sub>2</sub>O といった安価で豊富な H<sup>+</sup>キャリアを少量の H<sub>2</sub> と共に反応させて炭化水素化し、燃料として活用する新型光触媒反応器の開発を研究目的とする。また、光触媒表面の物質移動を促進して反応活性を高められるかどうか、光触媒照射光中に含まれて反応に未使用な赤外光を利用した攪拌翼を反応器に設置し、その効果を検証することも併せて研究目的とする。

## 2. 研究内容と成果

ゾルゲル・ディップコーティング法で網目状ガラス繊維に TiO<sub>2</sub> 薄膜をコーティングし、その後パルスアークプラズマガン法で Cu を担持させることで Cu/TiO<sub>2</sub> を作製した。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 反応場での Cu/TiO<sub>2</sub> の還元特性を、Cu/TiO<sub>2</sub> をコーティングした網目状ガラス繊維が 1 枚の場合と 2 枚重ね合わせた場合について評価した。その際に紫外光を含む広波長域光 (UV) および紫外光を除く可視広域以上の波長域光 (VIS) を照射する条件にてそれぞれ CO<sub>2</sub> 改質実験を行った。本報告書では UV の結果のみを示す。

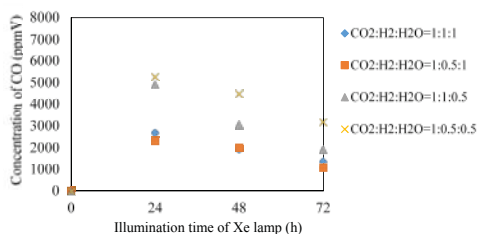


図 1 1 枚, UV, CO 生成濃度

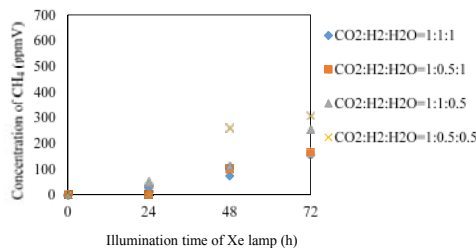
図 2 1 枚, UV, CH<sub>4</sub> 生成濃度

図 1, 2 に、Cu/TiO<sub>2</sub> コーティング済網目状ガラス繊維が 1 枚で UV 条件での CO 生成濃度と CH<sub>4</sub> 生成濃度の経時変化をそれぞれ示す。その結果、CO, CH<sub>4</sub> の最高生成濃度が得られたモル比条件は CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.5 : 0.5 となった。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 系の反応スキームは明らかになっていないため、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 系と CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 系の反応スキームを参考にする、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 系と CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 系で理論的に CO が生成するモル比はいずれも 1 : 1 で、CH<sub>4</sub> が生成するモル比はいずれも 1 : 4 である。今回最も性能が良くなった

CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.5 : 0.5 のモル比条件は、CO : H<sup>+</sup>供給剤で見ると 1 : 1 であるため、理論に従う結果となった。CH<sub>4</sub>は CO と比べて、生成に要する H<sup>+</sup>と電子の数が 4 倍多く生成しづらいため、主生成物の CO の理論モル比に従うことになったと考える。

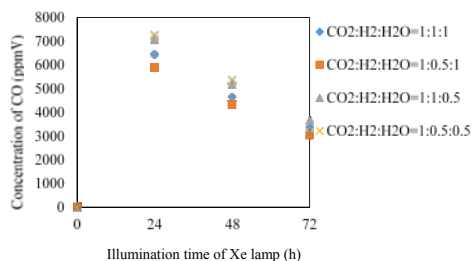


図 3 2 枚, UV, CO 生成濃度

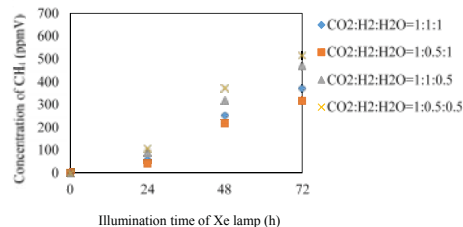


図 4 2 枚, UV, CH<sub>4</sub>生成濃度

図 3, 4 に、Cu/TiO<sub>2</sub> コーティング済網目状ガラス繊維が 2 枚で UV 条件での CO 生成濃度と CH<sub>4</sub>生成濃度の経時変化をそれぞれ示す。重ね合わせにより、光触媒 1 枚の時と比較して CO 生成濃度は約 1.4 倍、CH<sub>4</sub>生成濃度は約 1.7 倍高い値が得られた。これは重ね合わせにより、光触媒量の増加、上下の光触媒間の電子移動、ならびに光を漏れなく吸収することを可能にすることによって反応が促進されたためと考えられる。

光触媒表面の物質移動促進して反応活性を高められるか検証すべく、ステンレス (10mm×10mm×0.5mm) 翼の表面に日本特殊塗料株式会社製のスーパーパラサーモシリコン S, エコホワイト (全日射反射率 0.887) を、裏面にはイチネン TASC0 株式会社製の黒体スプレー (放射率 0.94) を塗装し、3 枚翼で構成されるプロペラ型攪拌器を製作し、反応器内の光触媒中心上部 10mm の位置に設置した。Cu/TiO<sub>2</sub> コーティング済網目状ガラス繊維が 2 枚で UV 条件での CO<sub>2</sub>還元実験での結果、光駆動型攪拌翼を組み込んだ方が CO 生成濃度は 10%、CH<sub>4</sub>生成濃度は 26%低くなった。また、本実験では光駆動型攪拌翼は回転に至らず、十分な物質移動促進が得られなかった。この理由として、(i) 攪拌翼の表と裏で十分な温度差が得られず、熱ほふく流が生じなかった、(ii) 長い時間光を照射しているため、接着面が熱に耐えきれず翼の角度が変わってしまった、ことが考えられる。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

1. Akira Nishimura, Ryuki Toyoda, Daichi Tatematsu, Masafumi Hirota, Akira Koshio, Fumio Kokai and Eric Hu, Effect of Molar Ratio of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on CO<sub>2</sub> Reduction Characteristics of Overlapped Cu/TiO<sub>2</sub>, International Journal of Engineering Science Invention, Vol. 7, Issue 8, Ver. I, pp. 18-28 (2018).
2. Akira Nishimura, Daichi Tatematsu, Ryuki Toyoda, Masafumi Hirota, Akira Koshio, Fumio Kokai and Eric Hu, Effect of Overlapping Layout of Fe/TiO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Reduction with H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, MOJ Solar and Photoenergy Systems, Vol. 3, Issue 1, pp. 1-8 (2019).



## 凸面に発生する渦構造に関する研究

### Vortex structure on water film surface flowing down along convex wall

飯尾昭一郎・信州大学・工学部機械システム工学科・准教授  
出川 智啓・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教  
内山 知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

#### 1. 研究目的

2030 年のエネルギーベストミックスの実現に向けて再生可能エネルギーの利用拡大が進められる中で、水力発電はベースロード電源として必要な役割を期待されており、小水力発電の開発と普及が急務となっている。本研究はその小水力発電に用いる水車の性能向上に関するものである。滝用水車の導水路には、流量変化時でも水流のランナへの作用位置を一定とするために曲面流路が用いられている。曲面流路は上部が開放された開水路であり、落差工上流からの水流を鉛直下向きに偏向するために使用する。水平から鉛直方向へと水流の向きを変化させるために、四分円で構成された凸面を有しており、この凸面部を重力の作用によって流下する水流の自由表面には流れ方向に筋をなす波状の変形（定在波）が発生する。本研究では、水車性能の低下を招く定在波について、その発生機構の解明を目的とした。

#### 2. 研究内容と成果

測定部の概略を図 1 に示す。曲面流路は、室内に水平に設置した開水路の出口端から始まり、四分円とそれに正接した鉛直下向きの平板から成る。四分円の曲率半径は  $R_c=60\text{mm}$ 、平板部の長さは  $H_{pl}=300\text{mm}$ 、流路幅は  $250\text{mm}$  である。本実験では、開水路底面と曲面流路表面に厚さ  $0.5\text{mm}$  程度の不織布を水路幅全体にわたり流れ方向に移動できるようにロール状の不織布を巻取る機構を追加で設置した。不織布は固定壁面に沿って移動可能であり、水流は不織布表面を流下する。水流自由表面形状は  $z=-355\text{mm}$  の位置で観察した。観察ではレーザシート光を同位置に自由表面側から照射し、鉛直上方からカメラで撮影した。撮影された画像の例を図 2 に示す。図中の黒い部分は空気であり、水流は画像の下方から流入し、その後画像奥行き方向に偏向して流下する。水流の自由表面が波立っている様子がわかる。この波の位置は時間的に変化せず、常に同じ位置に発生する定在波である。これまでの研究により、水流の厚み、流速、曲面流路の曲率半径によって定在波の大きさや位置が変化することがわかっている。

流量は  $Q=2.0\times 10^{-3}$ 、 $4.0\times 10^{-3}\text{m}^3/\text{s}$ （それぞれ、平均流速が  $0.32$ 、 $0.42\text{m/s}$ ）、不織布の移動速度を  $v_s=0.0$ 、 $0.1$ 、 $0.2\text{m/s}$  とした。定在波の抑制や発達については可視化画像を元

に評価した. 各々の実験条件ごとに画像を7枚撮影した. 撮影した画像を二値化により自由表面形状を抽出し, 水路壁面から定在波山頂までの距離を算出した. すべての定在波の高さを平均した値にて評価した.

図3に定在波の平均高さとの関係を示す. 両者の間に顕著な傾向は認められない. したがって, 水流と壁面との間の水深方向の速度分布は定在波の成長には影響しないことになる. 従来の検討結果において定在波の発生, 成長に影響するとされている曲面流路の曲率半径, 水流速度が支配的なパラメータであることが改めて確認できた. 水車性能向上の観点から定在波の発生を抑制するには流速の抑制と曲率半径の増大が最も効果的であることがわかった

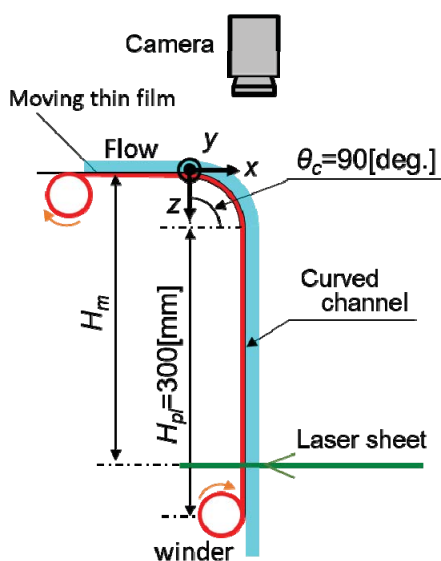


図1 測定部概略

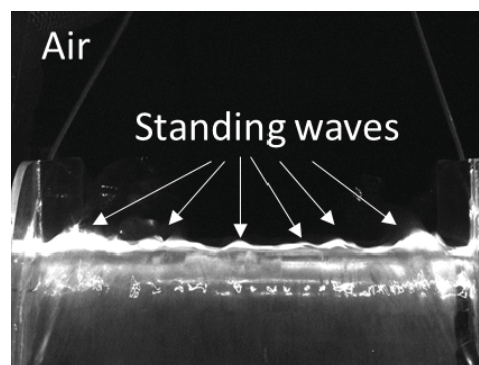


図2 自由表面の可視化画像

$$Q=2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}, \quad v_s=0 \text{ m/s}$$

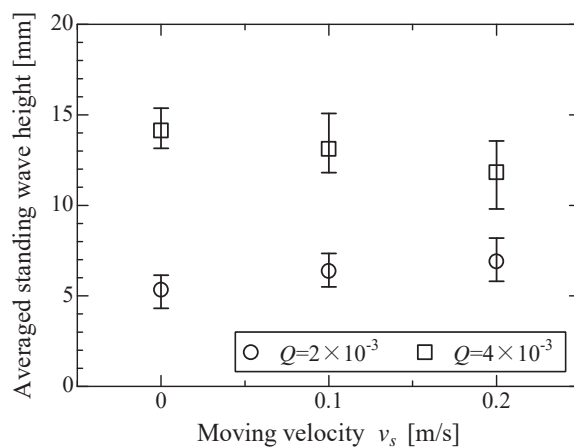


図3 壁面移動速度と定在波平均高さとの関係

低撮影速度のカメラによる可視光通信のための  
回転式 LED 送信機を用いた通信速度の向上

Improvement of Data Transmission Speed Using Rotatory LED Transmitter  
for Visible Light Communication with Low Frame Rate Camera

(代表) 荒井 伸太郎・岡山理科大学・工学部 電気電子システム学科・講師  
(分担・研究所担当教員) 小林 健太郎・名古屋大学 未来材料・システム研究所  
システム創成部門・助教  
(分担) 河田 晃典・岡山理科大学 工学部 電気電子システム学科, 学部 4 年  
中山 晃典・岡山理科大学 工学部 電気電子システム学科, 学部 4 年  
小川 貴久・岡山理科大学 工学部 電気電子システム学科, 学部 4 年

1. 研究目的

\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\* (別紙参照)

2. 研究内容と成果

\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\* (別紙参照)

【研究成果の公表状況】

本研究の技術の特許出願するため、秘密保持のため、今年度内の論文発表および学会発表は控えた。特許出願後すみやかに本研究内容を論文誌に投稿する所存である。

<産業財産権>

本研究の技術の特許出願する予定であり、現在出願準備中である (2019 年 4 月中)

# 省エネルギー化を促進する耐候性 IoT デバイスの強度設計基準 に関する研究

Study on strength design standards in environmental-resistant IoT devices for  
energy-saving promotion

高橋可昌 関西大学 システム理工学部 准教授  
武藤俊介 名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授

## 1. 研究目的

社会に散在するエネルギー機器を、その大小を問わず IoT(Internet of Things)技術により融合し、的確なエネルギー需要予測と無駄を省いた配分を達成するインフラシステムへと進化させることが急務である。その実現の鍵を握るのは、機器を常時モニターするための安価で信頼性の高い小型耐候性デバイスの爆発的普及である。一方、デバイスの強度設計を合理的に行うための力学的指針には確固たるものが無く、経験に頼るところが大きい。本研究では、電子顕微鏡内において、デバイスを構成するマイクロスケールの様々な微小要素を用いた「力学的な強度評価」と強度向上に繋がる「材料学的情報の抽出」を同時に達成すると共に、強度決定因子を内包した合理的な設計・評価基準のあり方について考察することを目的としている。

## 2. 研究内容と成果

上記目的を達する上で報告者らが重要視しているのは、異なる材料の接合界面強度特性である。界面に沿った剥離破壊の発生強度を如何にして定量的に扱うかは、とりわけ設計上の鍵となる。報告者らはこれまでに、バルク材料の強度評価において一般的な破壊力学の概念がマイクロスケールの試験片にも有効である事例を経験する一方、破壊力学の適用性に疑義が生じる事例(後述)も経験し、同力学の一般性を検証する必要性が残った。

そこで、本研究における最初の試みとして図 1 に示す 3 種類の試験片形状(Type I, II および III)を対象とした剥離破壊発生強度評価を実施した。試験片は Si 基板上に Cu 膜と SiN 膜を堆積した材料から FIB を用いたマイクロサンプリング法により作製した。この試験片をナインデントホルダー(HN200E)へ取り付け、反応科学超高压電子顕微鏡(RSHVEM)中においてその場観察しながら破壊する実験を行った。図 2 に荷重曲線の一例を示す。本実験結果を基に、界面に沿った剥離破壊が発生する時点(図中 B 点)において試験片に発生する

応力分布を 3次元有限要素法により解析した。解析ではいずれの材料も弾性体であると仮定した。切欠き底部近傍においては $\sigma = K/r^{\lambda}$ で表される漸近応力場(特異応力場)が

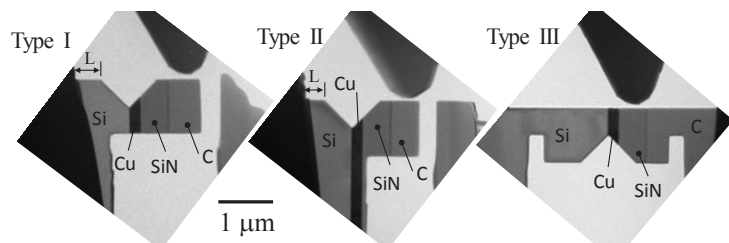


図1 マイクロ試験片のその場観察破壊実験

形成されるため、亀裂発生に対する強さをパラメータ  $K$  によって評価した結果を図 3 に示す。なお、ここでは図 1 中に示す寸法  $L$  (薄膜加工された領域の大小を表す指標) を大きくした場合 ( $L > 2 \mu\text{m}$ ) を示している。Type I、II、III の順に高い強度になっている。一方、 $L$  を小さくした場合の結果を図 4 に示す。各 Type の真空中における強度値は同等である (即ち破壊力学則が成立する)。 $L$  が大きい場合、試験片は破壊に先立ち面外 (紙面垂直) 方向へ反り、破壊荷重が相対的に大きくなった可能性がある。従って、本手法を用いた剥離強度評価には、 $L$  を小さくした試験片の採用が肝要であることがわかる。

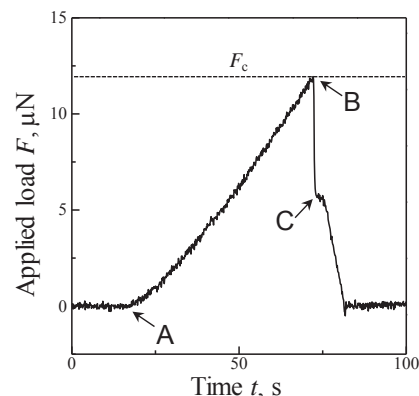


図2 負荷曲線 (Type I の例)

次に、水素を含有するガス ( $\text{N}_2\text{-H}_2$  混合ガス; 5000 Pa) 中における強度値を真空中のそれと比較して図 4 に示す。いずれの Type も水素の存在により強度低下を示している。強度低下量は Type 毎にやや異なるものの顕著な違いとは言えない。すなわち、界面端近傍における水素の拡散・集積過程は試験片形状に鈍感であると考えられる。

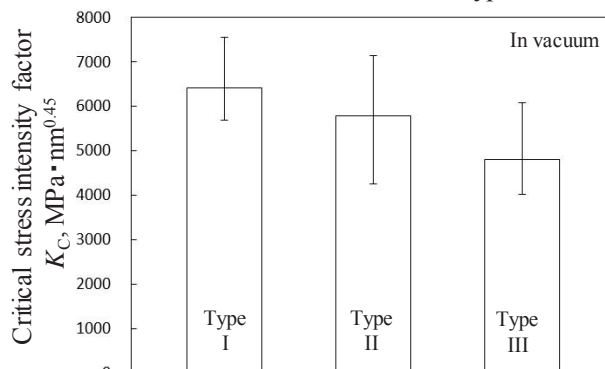


図3 剥離破壊発生に対する強度比較 (真空中,  $L$  が大きな試験片)

以上の結果は、本実験手法及び破壊力学的強度評価を今後進めていく上で重要な指針を与えていると言える。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Y. Takahashi et al., Evaluation of delamination strength of bonded micro-components: a nano-indenter technique combined with environmental microscopy, 29th International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nagoya, Japan, 2018.12.9-12
- 岸本要, 高橋可昌 他 3 名, マイクロ要素界面端からの剥離き裂発生強度評価における試験方法の検討, 日本機械学会関西支部第 94 期定時総会講演会, 立命館大学, 2019 年 3 月 11 日~12 日.

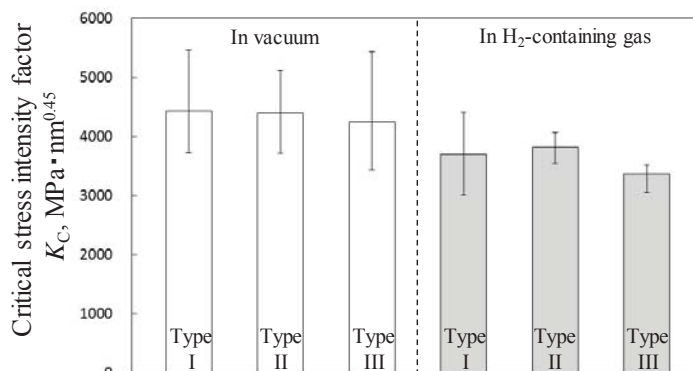


図4 剥離破壊発生に対する強度比較 (左: 真空中, 右: 水素雰囲気中, いずれも  $L$  が小さい試験片)



## 自動車用フェライト鋼の疲労により形成された転位組織の 超高圧電子顕微鏡観察

High voltage electron microscopic observation of dislocation microstructures developed  
during fatigue in ferritic steels for use in automotive applications

藤居俊之・東京工業大学・物質理工学院・教授  
田代潤一・東京工業大学・物質理工学院 材料系材料コース・大学院生  
首藤洋志・東京工業大学・物質理工学院 材料系材料コース・大学院生  
宮澤知孝・東京工業大学・物質理工学院・助教  
武藤俊介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

自動車の省エネルギー・低燃費化のために各種部品の軽量高強度化が喫緊の課題となっており、足回り用部品としてのフェライト鋼においても、疲労特性に優れた部材の開発が進められてきた。フェライト鋼の高疲労寿命化のひとつとして、疲労に伴う材料内部での転位組織発達の遅延化が注目されている。転位組織発達の後に微小き裂が発生し、き裂進展の後に破断に至る一連の過程を想定すると、き裂発生を抑制するには、転位組織の発達、すなわち格子欠陥の築盛を抑制することが有効といえる。フェライト鋼における疲労転位組織の形成に関する研究はこれまでも行われてきているものの、得られている知見は断片的であり、応力振幅やひずみ振幅に依存した転位組織発達の全容は未解明といえる。そこで本研究では、フェライト鋼を用いて全ひずみ振幅制御の疲労試験を行い、試験後の試料の転位組織を超高圧電子顕微鏡により観察し、形成された転位組織の形態とすべり系との関係を詳細に調査した。

### 2. 研究内容と成果

Fe-3 mass%Si 合金多結晶を供試材とし、全ひずみ振幅制御での疲労試験を実施した。全ひずみ振幅は  $5.0 \times 10^{-3}$  とし、繰り返し回数 272 回で破断したため試験を停止した。試験片は約 2 mm の粗大結晶粒を持ち、板面方位が(011)である結晶粒から FIB(Focused ion beam)法にて薄膜試料をサンプリングした。試料内に形成された転位組織は、反応科学超高圧走査透過型電子顕微鏡(JEM-1000K RS)の STEM(Scanning transmission electron microscope)モードの明視野像にて観察を行った。

Fig. 1(a)に[011]入射での転位組織の BF-STEM 像を示す。2 種類の転位 wall で構成される転位組織が形成されていた。また、channel 内には 2 種類の転位が観察された。左下から右上に伸びる転位の転位線方向は  $[1\bar{1}1]$  であり、もう一方の転位の転位線方向は  $[\bar{1}\bar{1}1]$  となることから、2 つのすべり系が活動して組織が形成されたといえる。これら channel 内の転位のバーガースベクトルを解析するため、TEM における  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$  観察と同様に試料を傾斜し、励起する回折を変化させて同一視野の BF-STEM 像による観察を行った。STEM モードにおいても、励起した回折によって転位のコントラストが消失するため、励起条件と転位のコントラストの関係からバーガースベクトルの同定が可能となる。Fig. 1(b)に  $\mathbf{g} = 21\bar{1}$ 、Fig. 1(c)に  $\mathbf{g} = 2\bar{1}1$  の励起条件下で撮影した BF-STEM 像をそれぞれ示す。 $\mathbf{g} = 21\bar{1}$  で転位線方向  $[1\bar{1}1]$  の転位が消失し、 $\mathbf{g} = 2\bar{1}1$  の励起で転位線方向  $[\bar{1}\bar{1}1]$  の転位が消失している。このことから、転位線方向  $[1\bar{1}1]$  の転位のバーガースベクトルは  $\mathbf{b} = a/2[1\bar{1}1]$ 、転位線方向  $[\bar{1}\bar{1}1]$  の転位のバーガースベクトルは  $\mathbf{b} = a/2[\bar{1}\bar{1}1]$  となり、channel 内の転位はいずれもらせん転位であることがわかる。2 種のらせん転位のバーガースベクトルより、その合成から得られるバーガースベクトルは、

$$a/2[1\bar{1}1] + a/2[\bar{1}11] \rightarrow a[0\bar{1}1]$$

$$a/2[1\bar{1}1] + a/2[11\bar{1}] \rightarrow a[100]$$

となる。これらバーガースベクトルの方向は、形成される転位 wall の面法線方向と平行となることが、Cu と Fe の labyrinth 組織にてそれぞれ報告されている(Mater. Charact., 57, 206-211(2018)および日本金属学会誌, 82, 176-181(2018))。合成したバーガースベクトルの方向から、観察視野で形成が予測される転位 wall は(0 $\bar{1}1$ ) wall と(100)wall であり、labyrinth 組織となる。よって観察された転位組織は labyrinth 組織であるといえる。しかし、2種類の転位 wall は(0 $\bar{1}1$ ) wall と(100)wall からそれぞれ5-10°程度ずれている。現在、この転位 wall のずれの原因は不明である。引き続き転位組織観察を行い、形成機構の解明を進めていく。

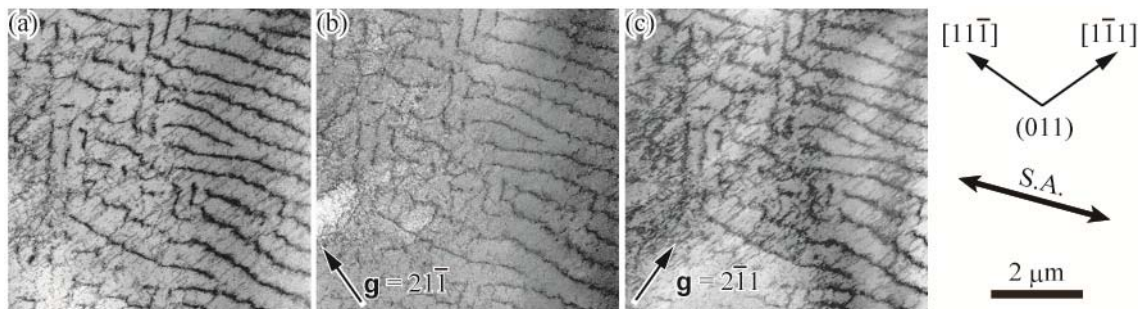


Fig. 1 全ひずみ振幅  $5.0 \times 10^{-3}$  における転位組織の BF-STEM 像。同一視野を励起条件を変化させながら観察した。(a) [011]zone 入射, (b)  $g = 21\bar{1}$  および(c)  $g = 2\bar{1}1$ 。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- Toshiyuki Fujii, Takahiro Kajita, Tomotaka Miyazawa, Shigeo Arai, Characterization of dislocation microstructures in cyclically deformed [001] copper single crystals using high voltage scanning transmission electron microscopy, Materials Characterization, 57, 206-211(2018).
- 首藤洋志, 小野寺暁理, 荒井重勇, 宮澤知孝, 藤居俊之, Fe-Si 合金の繰り返し変形に伴う転位組織の形成機構, 日本金属学会誌, 82, 176-181(2018).
- 宮澤知孝, 鍛冶田貴大, 藤居俊之, 荒井重勇, [001]多重すべり方位の銅単結晶に形成された疲労転位組織の超高压走査透過型電子顕微鏡による観察, まてりあ, 57(12), 612(2018).

### <国際・国内会議>

- Toshiyuki Fujii, Takahiro Kajita, Takumi Kimura, Tomotaka Miyazawa, Shigeo Arai, Geometrical features of dislocation walls developed during cyclic deformation in copper single crystals with multiple slip orientation, THERMEC' 2018(International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications), Cité des Sciences et de l'Industrie, 2018年7月8日~13日 Invited presentation.
- Hiroshi Shuto, Yoshimasa Takahashi, Akari Onodera, Tomotaka Miyazawa, Toshiyuki Fujii, Shigeo Arai, Observation of dislocation structures after fatigue test in Fe-1mass%Si, THERMEC' 2018(International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications), Cité des Sciences et de l'Industrie, 2018年7月8日~13日 Poster presentation.
- 首藤洋志, 荒井重勇, 田中悠平, 宮澤知孝, 藤居俊之, Fe-3mass%Si 合金の繰り返し変形中に形成される転位 Wall の形成機構, 日本鉄鋼協会第176回秋季講演大会, 2018年9月19日~21日 口頭発表.
- Hiroshi Shuto, Akari Onodera, Shigeo Arai, Tomotaka Miyazawa, Toshiyuki Fujii, Observation of dislocation walls during cyclic deformation in an Fe-Si alloy, ICMFM XIX (XIX International Colloquium on Mechanical Fatigue of Metals), University of Porto, 2018年9月5日~7日 Oral presentation.

## 磁気光学イメージングプレートの開発

### Development of magneto-optical imaging plates

石橋隆幸・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・教授  
 西川雅美・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・助教  
 妻 庚健・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・博士学生  
 高野魁人・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・修士学生  
 岩田聡・名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

#### 1. 研究目的

電流または磁場分布を可視化する技術は、電気機器の検査技術として重要な技術であり、電力利用の高効率化のためには必要不可欠な計測技術である。しかし、10 センチを超える領域をリアルタイムで測定可能なイメージング技術は存在していない。我々はこれまでに、大面積（直径 20 センチ）のガラス基板に、磁気光学に優れたビスマス置換ネオジム鉄ガーネット膜を成膜することに成功しているが、磁気イメージングに重要な磁気異方性定数が明らかになっていなかった。そこで本研究では、ビスマス置換ネオジム鉄ガーネット膜の磁気異方性定数を調査した。

#### 2. 研究内容と成果

一軸異方性定数  $K_u$  および結晶磁気異方性定数  $K_1$  のビスマスの置換量依存性を Fig.1 に示す。すべての試料において  $K_u$  は正で  $K_1$  は負であった。 $K_u$  は  $x$  の 0 から 3 までの増加に伴って  $9.83 \times 10^4$  から  $2.05 \times 10^4$  erg/cm<sup>3</sup> まで減少した。一方、 $K_1$  は  $x$  によらずほぼ一定であった。 $x$  が小さいとき  $K_u$  が大きいのは、 $4f^3$  の電子配置をもつ  $Nd^{3+}$  が大きな  $K_u$  をもたらしているためと考えられる。

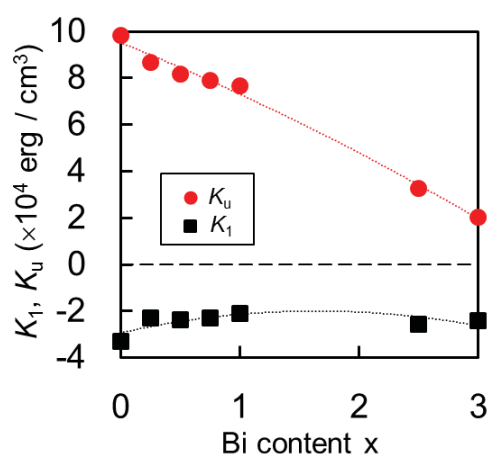


Fig.1  $K_1$  and  $K_u$  of  $Nd_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$  thin films with  $x = 0 - 3$ .

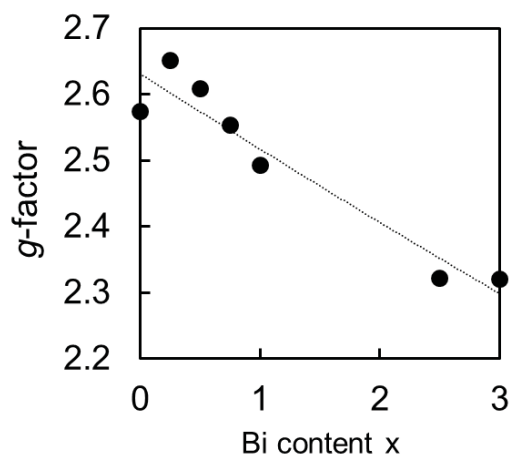


Fig.2 The g factors of  $Nd_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$  thin films with  $x = 0 - 3$ .

次に、 $g$  因子のビスマス置換量依存性を示す。 $g$  因子は、 $x$  の 0 から 3 までの増加に伴って、およそ 2.6 から 2.3 に減少した。これは、 $\text{Bi}^{3+}$  のネオジムサイトへの置換に伴い、 $\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の両イオンに由来する有効  $g$  因子が  $\text{Fe}^{3+}$  の値に近づいているためと考えられる。

本研究により、ビスマス置換磁性ガーネット膜の磁気異方性のビスマス置換依存性が初めて明らかになった。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- Yosuke Nagakubo, Michimasa Sasaki, Sakae Meguro, Masami Nishikawa and Takayuki Ishibashi, Magneto-optical imaging plate with backlight for quantitative measurement of magnetic field distribution, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 57, Number 9S2 (2018) 09TC02

### <国際・国内会議>

- 婁 庚健, 山北 慈音, 西川 雅美, 加藤 剛志, 岩田 聡, 石橋 隆幸、Y3-xBixFe5O12 薄膜の強磁性共鳴の角度依存性の評価、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年 9 月 18 日 (火) - 21 日 (金)、名古屋国際会議場
- 石橋隆幸、磁性ガーネット膜を用いた磁場の可視化技術の開発、第 28 回材料科学に関する若手フォーラム、2019 年 1 月 12 日 (土)、日本大学理工学部船橋校舎
- Takayuki Ishibashi, Highly Bismuth-Substituted Rare-Earth Iron Garnet Films Prepared by Metal-Organic Decomposition Method, The 8th Tsukuba International Coating Symposium, Dec. 12 to Dec. 13, 2018, Tsukuba

### <産業財産権>

なし

## 磁性/非磁性の多層構造を有する磁性ナノワイヤーにおける 巨大磁気抵抗効果の観測

Measurements of Giant Magnetoresistance Effect in Magnetic Nanowires with  
Magnetic/Nonmagnetic Multilayer Structures

山田 啓介・岐阜大学・工学部・助教

Anissa Binti Azizan・岐阜大学・工学研究科・修士 2 年

菊池 真由・岐阜大学・工学研究科・修士 1 年

嶋 睦宏・岐阜大学・工学研究科・教授

岩田 聡・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

加藤 剛志・名古屋大学・工学部・准教授

大島 大輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

### 1. 研究目的

多層磁性ナノワイヤーは、ナノスケールの直径とマイクロスケールの長さを持つワイヤーで、小型電子関連機器の次世代磁気センサ素子としての応用が期待されている。本研究では、細孔径が数百 nm の細孔テンプレートと水溶液電着法を用いて作製した磁性/非磁性の多層構造の磁性ナノワイヤーにおける巨大磁気抵抗(GMR)効果を測定することを目的とした。今回の報告では、①ポリカーボネート細孔テンプレート(PC)に Ni/Cu/Ni の構造を作製し、銅層の厚みを変化させた場合の磁性ナノワイヤー中の磁化反転の挙動について調べた結果と、② Ni ナノワイヤーのアスペクト比変化による磁気異方性の変化について調べた結果を報告する。

### 2. 研究内容と成果

#### ① Ni/Cu/Ni ナノワイヤーにおける磁化反転挙動

パルス電着法で多層構造の磁性ナノワイヤーを作製するために必要な条件を探るために、名古屋大学のマグネトロンスパッタ装置を用いて、Si 基板上に Cr(5)/Au(100 nm) 膜のスパッタを行い、電極を作製した。Ni/Cu 混合溶液中で Cr/Au 電極を用いて Ni を成膜し、Ni 電着電位における Cu 析出の割合を調べた。電着では、(i) Ni : 0.50 M, (ii) Ni : 0.50 M, Cu:0.01 M, (iii) Ni : 1.00 M, Cu:0.01M の混合溶液と電極を用いて 1 μm 厚の Ni 膜を作製し、Cu 析出割合を調べた。電着した Ni 膜は VSM を用い磁化測定を行い、EDX による組成分析により Ni 膜内の Ni 割合を調べた。(iii)の試料は、電着における電荷効率率は 82%

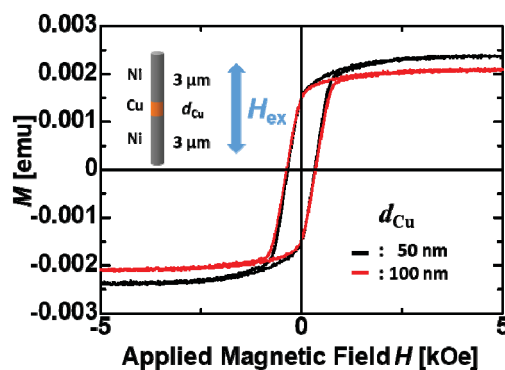


Fig. 1 Hysteresis loops for samples



と高く、Ni 割合が 81%と Cu の析出を抑えることができた。(iii)は(ii)の条件よりも良い結果となったため、(iii)の条件を用いて PC 中に Ni/Cu/Ni の磁性ナノワイヤーを作製した。Ni 層の厚さ 3  $\mu\text{m}$  とし Cu 層の厚さ( $d_{\text{Cu}}$ )が異なる試料の磁化曲線における角形比を比べた。その結果を図 1 に示す。角形比は、 $d_{\text{Cu}}$ の増加に伴い減少していた。この結果は、上下層の磁性層の磁氣的相互作用が強くなるために磁化反転挙動が異なるからであることがわかった。

## ② Ni ナノワイヤーの磁気異方性のアスペクト比依存性

パルス電着および PC 細孔テンプレートを使用して、直径  $d = 46 - 155 \text{ nm}$ 、長さ  $L = 46 - 3000 \text{ nm}$  (アスペクト比 :  $L/d = 0.5 - 30$ )の構造を持つ Ni ナノワイヤーを作製した。試料の磁化測定は、名古屋大学の交番力磁力計(AGM)を用いて測定を行った。

図 2 に、 $d = 100 \text{ nm}$ 、 $L = 300 \text{ nm}$  ( $L/d = 3$ )の Ni ナノワイヤーの AGM を用いて測定した磁化曲線を示す。この結果は、磁化容易軸がワイヤー長手方向であることを示している。 $L$ の値が $d$ の値よりも小さくなると、磁化容易軸はワイヤー短手方向から長手方向に変化した。Ni ワイヤーの磁化容易軸を評価するために、磁化曲線から得られた飽和磁界を使用して実効異方性定数  $K_{\text{eff}}$ を算出し、マイクロマグネチックシミュレーション結果と比較した(図 3)。計算結果は、アスペクト比  $L/d$ が減少するにつれて  $K_{\text{eff}}$ 値が減少し、この結果は実験結果を定性的に説明できた。しかしながら、実験結果と計算結果では、 $K_{\text{eff}}$ 値に差があった。この結果は、Ni ワイヤー構造の不均一性に起因した磁化反転挙動の変化や、Ni ワイヤー間の相互作用が要因と考えられる。

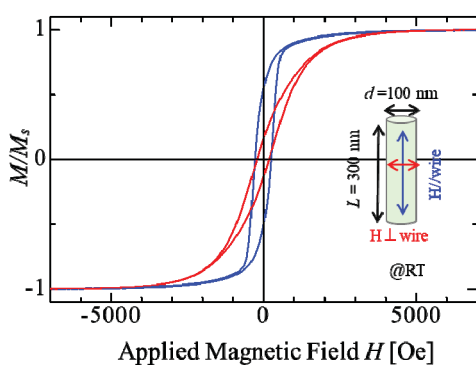


Fig. 2 Hysteresis loops for Ni nanowires with  $d = 100 \text{ nm}$ ,  $L = 300 \text{ nm}$ .

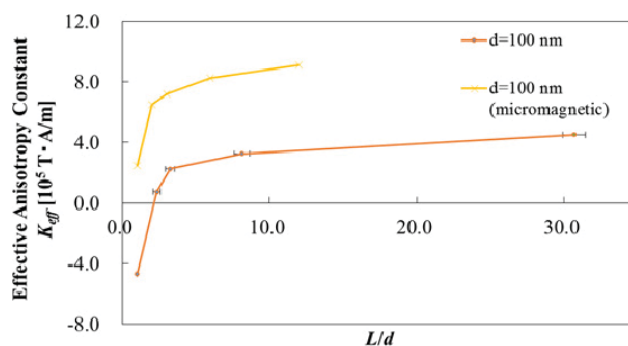


Fig. 3  $K_{\text{eff}}$  for fabricated wires and wires calculated by micromagnetic simulations.

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- K. Yamada, M. Kikuchi, Y. Nakatani, and M. Shima, "Magnetization reversal and helical domain wall formation in Ni/Cu/Ni cylindrical nanowires.", 9th Joint European Magnetic Symposia, Mainz, Germany, 2018.9.3-7
- 菊池真由, 山田啓介, 仲谷栄伸, 嶋睦宏, 「非磁性 Cu 層が Ni/Cu/Ni ナノ細線の磁化反転挙動に及ぼす影響」、第 79 回・応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18 日～21 日

# ハイパボリック・メタマテリアルによる高効率有機発光デバイスの開発

## Development of efficient organic luminescent devices based on hyperbolic metamaterials

松井 龍之介・三重大学・大学院工学研究科 電気電子工学専攻・准教授  
二橋 威留・三重大学・大学院工学研究科 電気電子工学専攻・博士前期課程 1 年  
岩田 聡・名古屋大学未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター・教授

### 1. 研究目的

誘電体と金属のナノ薄膜の交互積層により得られるハイパボリック・メタマテリアル (hyperbolic metamaterial: HMM) は、見る方向に応じて金属あるいは誘電体的に振る舞う極端な光学異方性を示し、量子ドットや蛍光色素の発光増強なども報告されている。一方で、有機半導体を用いた有機エレクトロニクスは、軽量、フレキシブル、低消費電力といった、従来には無いエレクトロニクスデバイスの創製を可能とするものとして期待されている。申請者等はこれまでに、銀と二酸化チタンの交互積層によるハイパボリック・メタマテリアルを基板として用い、有機半導体 Alq3 薄膜において約 2.6 倍の蛍光増強を得ている (松井他、電学論、(2015))。本研究では、ハイパボリック・メタマテリアルを有機発光トランジスタへ組み込み、発光効率の向上および駆動電流の低減を図り、高効率な発光デバイスの開発によって、省エネルギーに貢献する。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、ハイパボリック・メタマテリアルを組み込むことによる有機発光トランジスタの高効率化を検討する。図 1 に素子構造の概略図を示す。基板としては熱酸化膜付きのドーパシリコンを用い、ゲート電極を兼ねる。ハイパボリック・メタマテリアルの作製には先端研の 3 元マグネトロンスパッタ装置を利用した。昨年度までの検討で、銀と二酸化チタンの組み合わせでは平坦なスパッタ膜が得られない一方で、金とアルミナの組み合わせでは良好な膜が得られ、導電性高分子 MEH-PPV 薄膜の蛍光で約 2.8 倍の発光増強が得られていた。しかしながら、楕円電極を作成した素子によるトランジスタ動作はハイパボリック・メタマテリアルを作成していない基板でのみ見られた。これは、ハイパボリック・メタマテリアルを成膜した基板では半導体層へ十分な電界が印加されていないためと考えられる。これまでに用いていた熱酸化膜の膜厚は 600nm であったが、まずはこれを基準にハイパボリック・メタマテリアルを成膜後に同程度の静電容量を示す素子構造の検討を行った。図 2 に示すように、ドーパシリコン上の熱酸化膜、金とアルミナの交互積層膜、アルミナによる最外保護層は直列のコンデンサと見なすことができる。導電性高分子 MEH-PPV 薄膜の蛍光で最大の発光増強が得られたのは金、アルミナの膜厚がそれぞれ 10nm, 6nm の場合であった。そこで、熱酸化膜厚を未知数  $x$  とし、6nm 厚のアルミナ 10 層と、保護のために挿入した最外層 100nm 厚のアルミナ 1 層との直列コンデンサの静電容量が、600nm 厚の熱酸化膜の静電容量と同程度になる条件を求めたところ、熱酸化膜厚  $x$  として 125nm という値が得ら

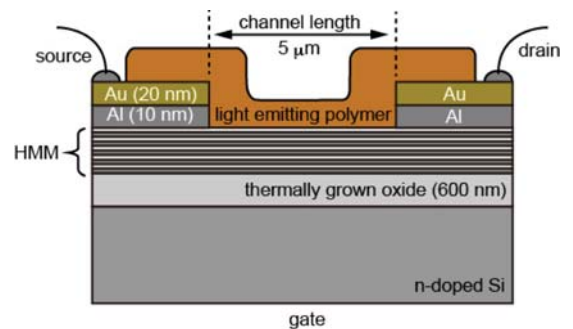


図 1 : ハイパボリック・メタマテリアルを組み込んだ有機発光トランジスタ素子の概略図

れた。そこで今年度は、熱酸化膜厚を 125nm に変更したドーパシリコン上へのハイパボリック・メタマテリアルの作成に取り組んだ。熱酸化膜つきドーパシリコン基板は外注により入手し、金とアルミナの交互積層によるハイパボリック・メタマテリアルを三元マグネトロンスパッタ装置により作成した。

電荷注入のためのソースおよびドレイン電極の間隔（チャンネル長）は5マイクロンとする。今年度より当研究室にマスクレス露光装置・顕微鏡 LED 露光ユニットを導入したため、その立ち上げに取り組んだ。本装置では、図 3 (a)に示すようにパソコン上で任意のパターンを作成し露光を行う。図 3 (b)に、本露光装置を用いてパターンニングを行ったフォトレジストの光学顕微鏡像を示す。露光時間をパラメータとして最適化を行い、最小パターン 5 $\mu\text{m}$  四方の開口パターンも得られている。今後、発光トランジスタ素子の電極形成に使用する予定である。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

なし

<産業財産権>

なし

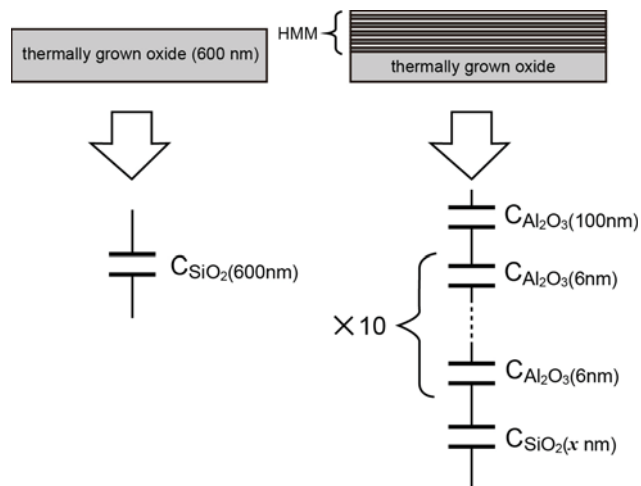


図 2 : 熱酸化膜厚算出のための合成容量の概略図

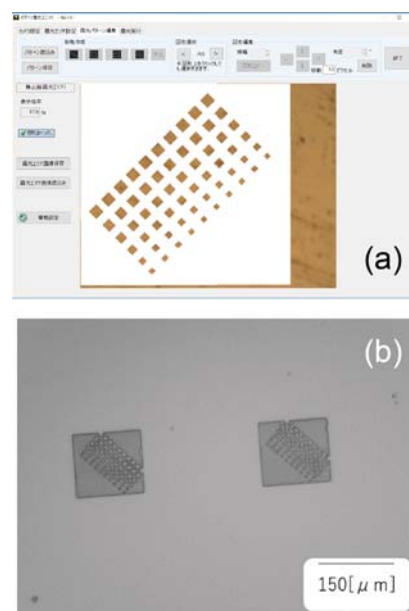


図 3 : マスクレス露光装置・顕微鏡 LED 露光ユニットによるレジストのパターンニング

## Fe 系アモルファス合金薄膜を利用したひずみセンサの開発

### Development of strain gage using Fe-based amorphous alloy film

藤原裕司・三重大学・工学研究科・准教授

神保睦子・大同大学・教授

岩田 聡・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

加藤剛志・名古屋大学・工学研究科・准教授

#### 1. 研究目的

車載機器や産業機器では、構成部品の状態管理や故障診断、省エネルギー性能の維持のために微小ひずみ・応力の常時検出が求められており、現在、高感度ひずみセンサの研究・開発が盛んになってきている。本研究の目的は、Fe 系アモルファス合金薄膜と絶縁体母相に磁性金属微粒子を分散させたグラニューラ薄膜を用いた新しいひずみセンサの試作とその性能評価である。

#### 2. 研究内容と成果

本研究で提案するひずみセンサは、大きな磁歪効果を示す軟磁性薄膜と磁界の印加により電気抵抗が変化するグラニューラ薄膜で構成される。軟磁性膜には高い飽和磁化と低い保磁力、大きな磁気ひずみ定数が必要であり、グラニューラ薄膜には大きな抵抗変化率が必要である。

軟磁性薄膜には Fe 系アモルファス薄膜を選択した。FeSiB をベースに Nb, Zr, Hf を添加した薄膜の飽和磁歪定数  $\lambda_s$  を測定した結果を表 1 に示す。FeSiB 薄膜では約 40ppm であり、第 4 元素を添加した薄膜では概ね 35-36ppm となった。FeSiB 薄膜の磁化曲線を図 1 に示す。磁界は膜面内に印

加したが、実線と点線では磁界の印加方向が  $90^\circ$  異なっている。

(a)は成膜直後の結果であり、飽和磁化  $4\pi M_s$  は約 14kG、保磁力  $H_c$  は約 4Oe であった。磁界の印加方向の違いにより磁化曲線が変化しており、薄膜面内に磁気異方性が存在することが分かる。(b)は真空中、 $200^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理した後の試料の磁化曲線である。

$4\pi M_s$  が若干増加し、容易軸方向の  $H_c$  は約 0.6Oe となった。また、磁化曲線の形状から磁気異方性

表 1 Fe 系アモルファス薄膜の飽和磁歪

	FeSiB	FeSiBNb	FeSiBZr	FeSiBHf
$\lambda_s$ [ppm]	40.3	35.3	36.6	36.3

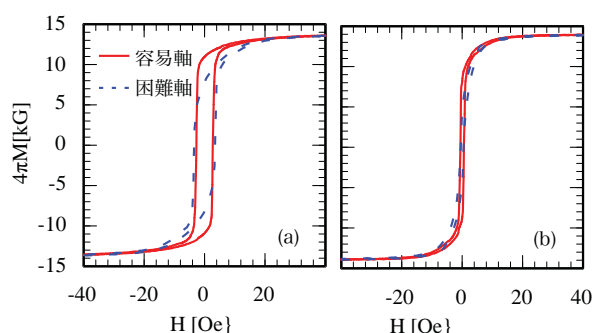


図 1 FeSiB 薄膜の磁化曲線

が減少していることが分かる。これは成膜直後には薄膜中に存在していた不均一な応力分布が熱処理により改善されたためであると考えられる。

グラニューラ膜としては Co-AlO<sub>x</sub> を選択した。この薄膜では最大約 8% 程度の抵抗変化率(MR)が期待できる。本研究で作製した Co-AlO<sub>x</sub> の磁界に対する MR を図 2 に示す。6%以上の MR を示すが、約 15kOe の磁界でも飽和していないことがわかる。数値フィッティングから、AlO<sub>x</sub> 中の Co 微粒子の直径は約 2.8nm と見積もられた。

これらの実験結果を受け、ひずみセンサの簡単なシミュレーションを行った。軟磁性薄膜の磁気異方性 0,  $4\pi M_s=14\text{kG}$ ,  $H_c=0\text{Oe}$ ,  $\lambda_s=40\text{ppm}$ , ヤング率 210GPa とし、グラニューラ膜の磁界に対する MR の変化は数値フィッティングの結果を用いた。また、無ひずみ状態で磁化の向きを決定するため、50e の外部磁界を印加している。結果を図 3 に示す。ひずみ  $\epsilon$  は薄膜に引張応力が印加される向きを正としている。 $\epsilon > 3 \times 10^{-5}$  で、グラニューラ膜の抵抗が急激に変化することがわかる。ひずみセンサの性能の指標のひとつとして、ゲージ率(抵抗変化率/ひずみ)が使用される。シミュレーションでは、 $\epsilon$  が  $3 \times 10^{-5}$  から  $4 \times 10^{-5}$  で約 1.26% 抵抗が変化しており、この抵抗変化率でゲージ率を計算すると 1260 となり、一般のひずみゲージ(ゲージ率 2-3) より大きな値が得られる可能性があることが分かった。

リフトオフ法によりセンサ形状への加工を実施した結果、磁界印加により電気抵抗が約 2% 変化することを確認した。今後、ひずみ印加による電気抵抗変化の確認および軟磁性薄膜とグラニューラ薄膜の最適化を実施する予定である。

#### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

なし

<産業財産権>

なし

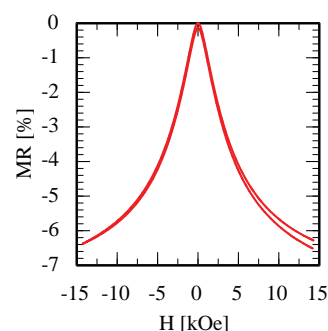


図 2 Co-AlO グラニューラ膜の磁気抵抗曲線

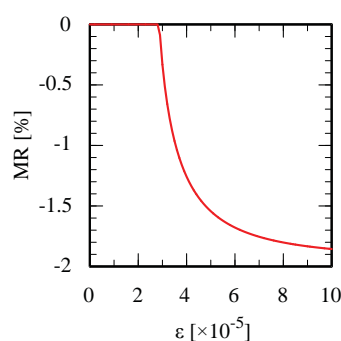


図 3 Co-AlO グラニューラ膜の磁気抵抗曲線



## 陽子線治療における体内線量分布の計測法の開発 Development of in vivo dose measurement system for proton therapy

研究代表者 歳藤利行・名古屋市立西部医療センター名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・技師(医学物理)

研究分担者 木村充宏・名古屋市立西部医療センター名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・技師(医学物理)

研究所担当教員 中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター 素粒子計測部・教授

研究所担当教員 佐藤修・名古屋大学・未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター 素粒子計測部・助教

### 1. 研究目的

高エネルギー陽子線や炭素線をビームとして用いる粒子線治療では治療中の照射線量の不確かさを減らすために、患者体内の線量分布を可視化し、検証する技術が望まれている。私たちは原子核乾板を用いて粒子線照射に伴う即発ガンマ線を検出する手法を開発しており、単一光子放射断層撮影(SPECT: Single Photon Emission Computed Tomography)システムへ発展させることにより、3次元的な線量分布を可視化することを目指している(図1)。本研究の目的は原子核乾板を用いた SPECT 装置により粒子線治療における体内線量分布を計測する手法を開発することである。

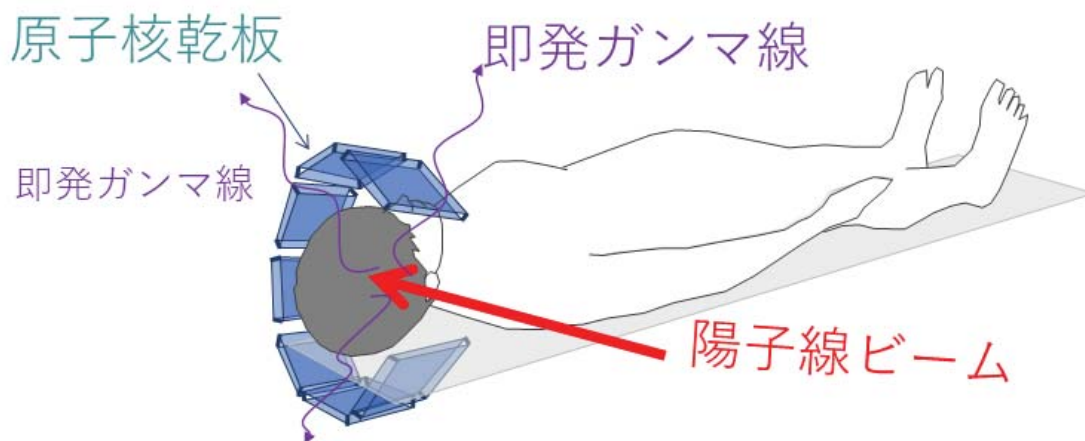


図 1. SPECT システム概念図

### 2. 研究内容と成果

平成 30 年度は SPECT 装置の試作器として頭頸部治療を想定したシステムを設計、製作した。中央に人体の頭頸部を模擬するために 15 cm×15 cm×15 cm の水槽を設置し、それを隙間なく 6 方向から取り囲むように、検出器モジュールを固定するためのアクリ

樹脂製支持体を設置することとした。検出器モジュールとしては原子核乾板を積層したものを、遮光フィルムを含めて最大 1.5 cm 厚まで設置可能とした。組み立てた支持体と水槽を図 2 に示す。

原子核乾板を 7  $\mu\text{m}$  厚乳剤を 180  $\mu\text{m}$  厚ベース材の両面に塗布したものを 30 枚積層する構造とした場合の検出可能ガンマ線をモンテカルロシミュレーションにより見積もった(図 3)。その結果 1 リットルの体積に 2 Gy を照射する場合、乾板中で電子-陽電子対生成を起こすガンマ線が  $1.1 \times 10^8$  個、うち 8 MeV 以上が  $1.2 \times 10^7$  個、10 MeV 以上が  $4.7 \times 10^6$  個と推定され、照射野の可視化に十分な統計が得られることが分かった。

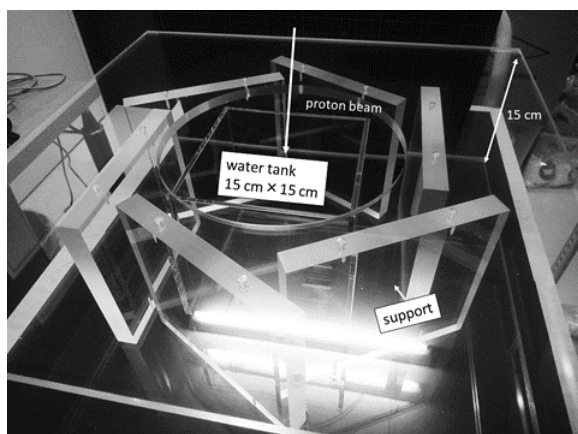


図 2. 組み立てた支持体と水槽

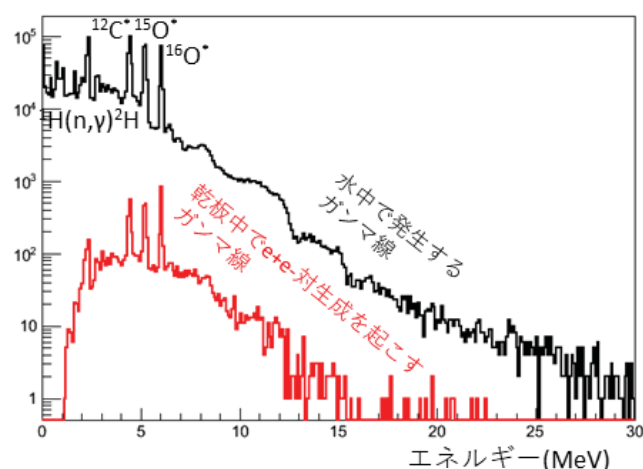


図 3. ガンマ線エネルギー分布  
(モンテカルロシミュレーション)

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

- ・ 歳藤利行, 木村充宏, 佐藤修, 中村光廣, 粒子線治療照射野可視化のための原子核乾板を用いた単一光子放射断層撮影装置, 画像関連学会連合会第 5 回秋季大会, 京都工芸繊維大学, 2018 年 11 月 15-17 日

<産業財産権>

該当なし

(注) 別紙様式 2-1 は A4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

## 和文共同利用・共同研究課題名

### ミュオンラジオグラフィーのための原子核乾板の長期利用可能化研究

R&D for expiry date of nuclear emulsion used in muon radiography

- ・研究代表者氏名 西藤清秀・奈良県立橿原考古学研究所・技術アドバイザー
- ・研究分担者氏名 石黒勝己・奈良県立橿原考古学研究所・特別研究員  
菅谷文則・奈良県立橿原考古学研究所・所長  
西尾晃・名古屋大学・理学研究科 F 研・DC
- ・研究所担当教員氏名 中村光廣 , 中野敏行 , 森島邦博

#### 1. 研究目的

ミュオンラジオグラフィーとは宇宙線ミュオンを用いて数メートルから1km程度の厚さの構造物の内部透視画像を得る手法であり、文化財や溶鉱炉などの内部観測に用いている。原理はレントゲン写真に似ているがレントゲンではX線点光源を用いるのに対し、ミュオンラジオグラフィーでは空から降り注ぐ宇宙線ミュオンを光源として用いる。検出器を数週間から数ヶ月間宇宙線ミュオンにさらすことで、ミュオンの角度異方性を検出して画像を得るものである。この際に観測時間が長いほど統計精度がよくなるため分解能の高い画像を得られるが、我々の検出器である原子核乾板(ミュオンフィルム)を長期間放置するとランダムノイズとして銀粒子の点群があらわれ解析不能になるという問題がある。本研究ではこれを解決して 原子核乾板の長期利用可能化を目指し高品質な画像化を目指す一助とする。

#### 2. 研究内容と成果

原子核乾板は通常数枚をアルミ袋に真空パックして用いているがこれまでのパッキング材からは水素ガスが発生していることがわかっていた。水素ガスはフィルムの感度に作用して黒化させることが知られているため別の素材を用いて改良したアルミ袋を作成し、黒化のテストを行った。まず奈良県の古墳の実測に用いたところ改善を体感したため、より正確に調べるために実験室で袋を

変えた対照実験によるストレステストを行った。黒化はフィルムを顕微鏡で観察した際にサブミクロンの銀粒子によるランダムに分布した粒として観察できる。この粒のカウントを行い、新たに試した袋では黒化するスピードが半分以下に改善していることを確かめた。現在古墳のミュオンラジオグラフィーにはすべてこの改善したアルミ袋を用いて観測を行っている。

また改善した袋でも少量発生してしまう水素ガスを除くためにパック内に活性炭によるガス吸着シートを封入したストレス試験を追加して行った。これにより黒化速度を3割程度抑えられる予測を得た。実験の詳細としてはパック内にガス吸着シートを封入したものと封入しないものとの黒化の度合いを調べたのだが有意な違いは見られなかった。しかし別の実験で吸着シートを封入することで袋内の水分も吸収しており、湿度が $7\pm 2$ パーセント下がっていた。湿度が下がることによって通常3割程度黒化速度が増えることがわかっているが今回の実験では黒化速度が変わっていなかったため初期湿度を7%上げて利用すれば吸着剤を有効に用いられると考えている。これはフィルムのパッキング前にフィルムを少し湿度の高い場所に置いておいて水分を含ませてやることで行える。

今後の観測では以上の2点を組み合わせて用いていくことでフィルムを短時間で交換したりする必要なく、効率よく経済的に精度の良い観測が行える。

#### 【研究成果の公表状況】

- ・石黒勝己 他 ミュオンラジオグラフィーによる春日古墳墳丘内部画像の作成 日本文化財科学会 35 回大会研究発表要旨集 p10 2018. 6
- ・石黒勝己 他 ミュオンラジオグラフィーによる春日古墳墳丘内部画像の作成 日本写真学会要旨集 2018 5 月
- ・石黒勝己 西藤清秀 宇宙線ミュオンを利用した日本古墳の内部画像化による研究 考古学ジャーナル no716 p34 2018. 9
- ・石黒勝己 西藤清秀 ミュオンラジオグラフィーによる日本の古墳研究 日本写真学会誌
- ・石黒勝己 ミュオンによる遺跡探査 檀考研の研究成果八十選 p114 2018 6. 16  
<国際・国内会議>
- ・石黒勝己 他 ミュオンラジオグラフィーによる春日古墳墳丘内部画像の作成 日本文化財科学会 35 回大会 2018. 6
- ・石黒勝己 他 ミュオンラジオグラフィーによる春日古墳墳丘内部画像の作成 日本写真学会 2018. 5  
<産業財産権> なし

## 原子核乾板を用いた陽子線の線エネルギー付与 (LET) の測定

LET measurements for a beam of protons with nuclear emulsion

木村充宏・名古屋市病院局西部医療センター名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・技師 (医学物理)

歳藤利行・名古屋市病院局西部医療センター名古屋陽子線治療センター・陽子線治療物理科・技師 (医学物理)

中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター 素粒子計測部・教授

佐藤修・名古屋大学・未来材料・システム研究所・高度計測技術実践センター 素粒子計測部・助教

### 1. 研究目的

陽子線がん治療に用いられる治療用陽子線の生物学的効果比の評価に必要な陽子線の線エネルギー付与をサブミクロンの空間分解能を持つ原子核乾板を用いて精度よく測定する。

### 2. 研究内容と成果

陽子線を用いたがん治療 (陽子線治療) は, 生活の質を高く維持する治療法として注目されている。陽子線が持つ飛程終端で急激にエネルギーを付与するブラッグピークの特徴を活かし, 腫瘍に対し線量を集中させながら, 正常臓器の被曝を抑制する。さらなる治療成績の向上と障害発生の防止を実現するために, 吸収線量とともに線エネルギー付与 (LET) を最適化した治療計画の研究が進められている。

本研究では原子核乾板のサブミクロンの空間分解能を活かして陽子線ブラッグピーク近傍の LET の変化を精密測定するとともに, 金属ナノ粒子の導入等による LET 増強効果についての検討を行うことを目的とする。

まずスポットスキャンニング装置から照射される治療用陽子線を Geant4 によるモンテカルロシミュレーションで再現し, 体内を模擬した水ファントムに照射して陽子線の深さと吸収線量及び LET のふるまいを調べた。その結果を図 1 に示す。LET の変化は  $1-40 \text{ keV}/\mu\text{m}$  の範囲で変化し, 吸収線量のピーク (ブラッグピーク) から  $2-15 \text{ mm}$  の後方に LET のピークがあることが分かった。LET の精密測定のためにはミリメートルスケールの LET の変化を捉える必要があり, 原子核乾板の空間分解能を活かせることが明らかになった。

金属ナノ粒子を導入した場合の陽子線による細胞殺傷効果の増強についても, シミュレーションを通じた検討を行った。金属ナノ粒子に陽子を照射すると電子が発生し, 直接ないし間接的に腫瘍細胞中の DNA の切断に寄与する。今回は  $50 \text{ nm}$  径の金ナノ粒子



及び水ナノ粒子に陽子線 5 MeV を照射し、発生する電子数とエネルギースペクトルを求めた。その結果、両者で発生する電子の平均エネルギーは 2.6 keV と変化はないものの、金ナノ粒子は水ナノ粒子の約 10 倍の電子を発生させることが分かった。

一方、通常の放射線治療で用いられる X 線の場合、反応断面積の違いから  $10^{3-4}$  倍の電子が発生する。これらを比較すると X 線治療と比べて陽子線治療では金ナノ粒子導入による線量増強の効果は大きいとは言えず、その効果も限定的なことが示唆された。ただし金ナノ粒子に陽子線を照射するとプラズモン共鳴によって 10 eV 程度のエネルギーを持つ電子が発生することが予言されている。金ナノ粒子を腫瘍細胞核内の DNA に付着させることができれば、解離性電子付着現象により効率的に DNA を切断し治療効果の増強に寄与する可能性がある。

2 月現在、臭化銀 200 nm 結晶をもつ原子核乾板を作成し、治療用陽子線のブラッグピーク近傍を含めた領域の LET を測定する実験準備を行っており、平成 31 年 5 月実施、平成 31 年度中に結果をまとめる予定である。

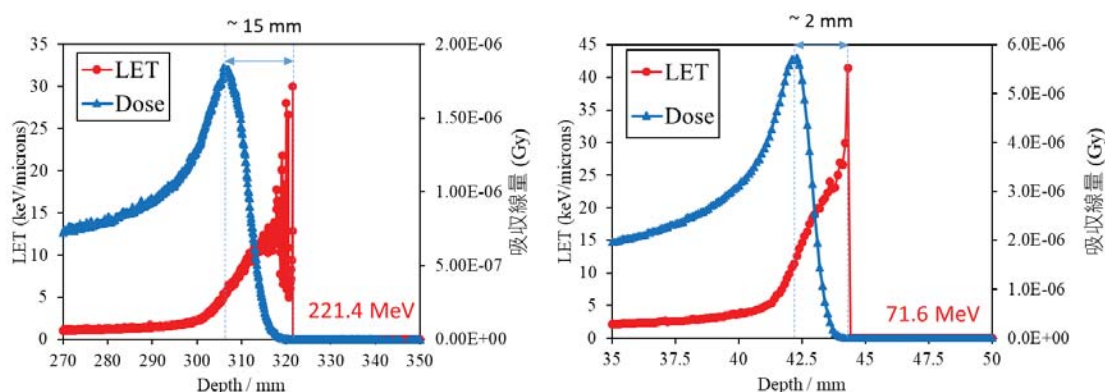


図 1. 水中での深さごとの陽子線の吸収線量（三角）と LET（丸）の振る舞い。（左）入射エネルギー 221.4 MeV、（右）71.6 MeV。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・該当なし

<国際・国内会議>

- ・木村充宏，原子核乾板を用いた陽子線 LET の精密測定，日本写真学会 2018 年度年次大会，千葉大学西千葉キャンパス，2018 年 6 月 20 日。

<産業財産権>

- ・出願状況、取得状況

該当なし

（注）別紙様式 2-1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

## 全粒子検索可能な原子核乾板解析による 宇宙線重原子核の自動同定への応用

Applications of nuclear emulsion technologies for identifying cosmic ray nuclei  
in generally scanned nuclear emulsion plates

伊代野淳・岡山理科大学・理学部・教授

山本紗矢・岡山理科大学・大学院理学研究科・博士課程 2 年

清水孝・岡山理科大学・大学院理学研究科・修士課程 2 年

松川秋音・岡山理科大学・大学院理学研究科・修士課程 1 年

中村光廣・高度計測技術センター・素粒子計測部・教授

佐藤修・高度計測技術センター・素粒子計測部・助教

森島邦博・高度計測技術センター・素粒子計測部・特任助教

六條宏紀・高度計測技術センター・素粒子計測部・研究員

### 1. 研究目的

原子核乾板高速飛跡読み取り装置 HTS によって得られる原子核乾板に記録された宇宙線原子核組成の自動同定によって、銀河宇宙線の元素組成から元素合成の起源、加速機構、伝播過程の研究を目的とする。技術面では、最小電離飛跡とその天頂角が 60 度までを得意とする HTS の特性を、重原子核・大角度へと拡張し、原子核乾板に記録された全飛跡探索可能なデバイスへと拡張を目指す。宇宙ガンマ線観測計画 GRAINE2018 にて搭載した重粒子検出用に低感度化した原子核乾板を用いて、高電離量に重元素組成研究を可能にし、究極の省エネルギー放射線検出器の発展に寄与する。

### 2. 研究内容と成果

GRAINE 実験は 2018 年 4 月 26 日にオーストラリア・アリススプリングスから 16 時間の気球実験に成功した。重粒子チェンバーは、通常の高感度原子核乾板だけでなく、低感度化した 3 種類の原子核乾板、固体飛跡検出器から構成され、HTS による解析に適した電離損失量にチューニングを行った。気球実験で宇宙線曝露に成功した原子核乾板は現像後、名古屋大学で開発された原子核乾板自動飛跡

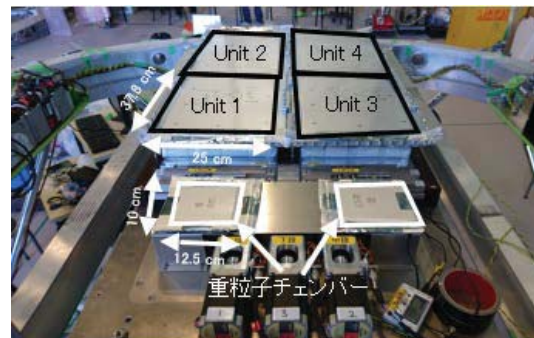


図 1 : GRAINE2018 ゴンドラ内に設置された重粒子チェンバー

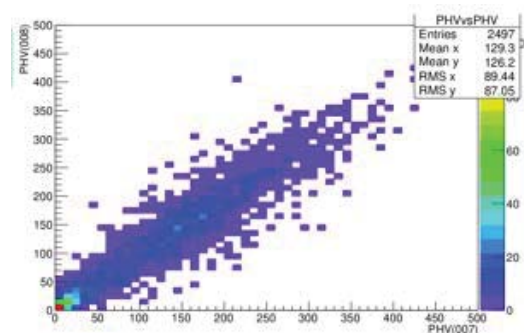


図 2 : HTS で測定された感度の異なる原子核乾板での PHV 値の相関

検出器 (HTS) で画像処理が行われデータ化がなされた。その結果,  $Rh2.5 \mu \text{ mol/Ag mol}$  を加え低感度化した原子核乾板間の解析によって, 図 2 に示すように, HTS 解析で電離量に相当する PHV (pulse height volume) の相関が得られ, 更に図 3 に示す PHV ヒストグラムを, 本研究の 2017 年度研究成果である HIMAC 重原子核ビーム実験の PHV と電離損失量と比較することが可能となった。感度コントロールした原子核乾板の HTS による重原子核検出方法の確立は, 巨大密度分布を可視化する原子核乾板によるミュオグラフィの様々な電離量の粒子への拡張に有効な解析方法でもある。

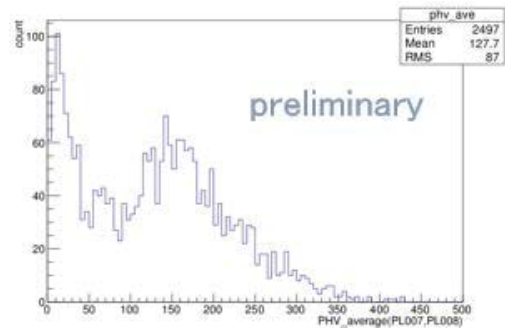


図 3: 重粒子チェンバーで得られた PHV ヒストグラム

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- H. Rokujo et al., First demonstration of gamma-ray imaging using a balloon-borne emulsion telescope, PTEP, 2018,6, 063H01 (2018-6)
- Satoru Takahashi et al. (GRAINE Collaboration), GRAINE project, prospects for scientific balloon-borne experiments, Adv.Space Res. 62, 2945-2953 (2018-11)

#### <国際・国内会議>

- H. Rokujo for GRAINE collaboration, "GRAINE project: precise gamma-ray observation with balloon-borne emulsion telescope", 20th Intern. Symp. on Very High Energy Cosmic Ray Interactions (ISVHECRI 2018), Nagoya Univ., 2018/05/21-25
- A. Iyono et al., "Cosmic ray nuclei study in the GRAINE experiments", 26th Extended European Cosmic Ray Symposium and 35th Russian Cosmic Ray Conference, Altai Univ. Russia, 2018/7/6-10
- A. Iyono et al., "The status reports on the GRAINE2018 balloon flight", 26th Extended European Cosmic Ray Symposium and 35th Russian Cosmic Ray Conference, Altai Univ. Russia, 2018/7/6-10
- A. Iyono et al., "Search for simultaneous and parallel cosmic gamma rays in the balloon borne emulsion telescope experiments(GRAINE 2015)", 26th Extended European Cosmic Ray Symposium and 35th Russian Cosmic Ray Conference, Altai Univ. Russia, 2018/7/6-10
- 清水孝ほか, 固体飛跡検出器を用いた重イオンビームおよび宇宙線原子核の測定, 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会, 広島大学, 2018年8月4日
- 山本紗矢ほか, 宇宙線観測に向けた原子核乾板電荷識別能力の CR39 を用いた評価, 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会, 広島大学, 2018年8月4日
- 山本 紗矢ほか: GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験のコンバータ解析状況, 第 19 回宇宙科学シンポジウム、JAXA 相模原キャンパス、2019 年 1 月.9-10 日

#### <産業財産権>

- 該当なし

**超高速原子核乾板解析技術を利用した  
気球搭載型宇宙線イメージングシステムの確立**  
Establishment of Balloon-borne Cosmic-ray Imaging System  
using Hyper High-speed Analysis of Nuclear Emulsion Film.

青木茂樹・神戸大学・大学院 人間発達環境学研究科・教授  
高橋覚・神戸大学・大学院 人間発達環境学研究科・特命助教 他

### 1. 研究目的

これまで開発してきた究極の省エネ放射線検出器である高感度・高精度原子核乾板（乳剤並びに高精度フィルム）を，最新鋭の原子核乾板読取装置 HTS を用いた読み出し・解析手法の開発を通じて気球搭載型宇宙線イメージングに応用する。

名古屋大学で開発されてきた原子核乾板自動飛跡読取装置の最新鋭機 HTS（図 1）は，2014 年度末より実際の運用が始まっているが，本格運用のためには，読取装置への乾板の効率よいセット方法の確立，光学オイルの注入方法の確立などのプリミティブなレベルから，高速読取から出力される毎秒 100 万本の飛跡情報（～20Mbyte/秒）の処理，複数のフィルムにまたがる飛跡の再構成方法の確立，読取速度に見合ったデータ解析速度の実現が課題となっている。

本研究では，名古屋大学と共同で行っている気球実験 GRAINE の宇宙ガンマ線イメージングのための実際の原子核乾板データ解析を通じて，HTS を用いた大規模データ解析の標準形を確立するとともに新たな手法の開発に取り組む。

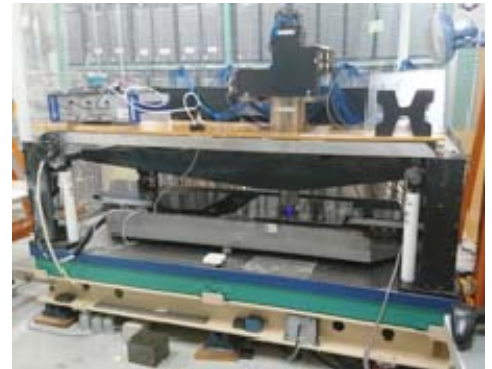


図 1: 超高速飛跡読取装置 HTS

### 2. 研究内容と成果

2018 年 4 月，豪州にて原子核乾板からなる高角度分解能  $\gamma$  線望遠鏡を気球に搭載し宇宙ガンマ線観測実験を実施した。超高速飛跡読取装置 HTS により，原子核乾板約 42 平米に記録された飛跡データの読取を遂行し，飛跡データの解析を進めている。フィルムのユニットサイズが約 25cm×38cm であるのに対して，HTS のステージの可動範囲が 9cm×13cm と限られているために，1 枚のフィルムのデータの取り込みを 9 ないし 12 のエリアに分割してデータ収集を行った。（図 2(上)）

ガンマ線の電子陽電子対生成を捉えるコンバーター部は約 100 枚のフィルムを積層しているが，これまでの標準的な解析手法では，分割してデータ収集を行ったエリア単位で積層したフィルムをつなぎ飛跡を再構成していた。最下流フィルムにいたるまで同一のエリアにとじた事象の場合は問題ないが，飛跡をつないでいく途中でエリアの境界をまたいでしまう飛跡については特別な処理が必要となる。フィルムに対して垂直に近い角度で入射した場合は問題ないが，大角度で斜入射するような事象に対しては解析効率を低下させることにつな



がる。

このような事態を避けるため 2018 年気球実験の解析では、積層したフィルムをつなぐ飛跡の再構成処理の前に、9 ないし 12 のエリアに分割して収集した飛跡データをフィルム毎にユニットサイズ全面にわたるひとつながりのデータに再構築する処理を導入した。(図 2(下)) 隣接するエリアの境界部で両方のエリアで取得されている同一飛跡のデータを使用し、エリア間の相対的位置関係を原子核乾板が持っている位置精度・角度精度を損なうことなく、フィルムのユニットサイズ全体のデータが、あたかも大きなストロークのステージで一度に収集された形のデータのように合体することができた。

これらのデータに対して、2015 年気球実験ではエリア単位で行っていたのと同様なガンマ線反応を検出する解析を進めた。(A) 1 枚の原子核乾板には、1 ユニットあたり約  $10^8$  本の飛跡が記録されている。連続する 8 枚のフィルムを 1 セットとし、(B) その 8 枚を貫通する荷電粒子飛跡を除去した後、8 枚中の上流から 4 枚目のフィルムから始まり、8 枚目まで貫通する飛跡のみを抽出する。加えて、(C) 近傍に独立した飛跡が並走する特徴を要求することで、 $\gamma \rightarrow e^+e^-$  反応のコンバージョン点を選び出した。(図 3) 観測開始前の放球待機中に蓄積された飛跡数が異なるために、e-pair 候補に至るまでの飛跡の削減率は 2015 年実験の結果とは異なるが、積層した各フィルムではほぼ一定の削減率が得られている事が確認できる。

さらに複数の飛跡がコンバーター内で 1 点に収束するハドロン反応事象を選び出しその反応点  $V_p$  の座標を測定し、e-pair 候補の中から  $V_p$  の近傍を通過するものを選出した。(図 4) これらについて e-pair 発生点  $V_{ep}$  と  $V_p$  とを結んだ角度と、e-pair 飛跡から求められる親ガンマ線角度との角度差を測定することでガンマ線の角度決定精度を実データに基づいて評価した結果、x 方向および y 方向に射影した  $\tan\theta$  の標準偏差として  $0.013 \pm 0.002$  および  $0.011 \pm 0.001$  という値を得た。プレリミナリーな測定結果ではあるが、2015 年気球実験で得られた結果と誤差の範囲で同等の結果が得られており、エリアに分割されて収集されたデータをもとのユニットサイズに精度を損なうことなく再現できていることが確認できた。

この手法は、宇宙線ミュオグラフィなどのように多数の大角度斜入射事象を対象とする実験などで極めて有効な解析手法となると期待される。

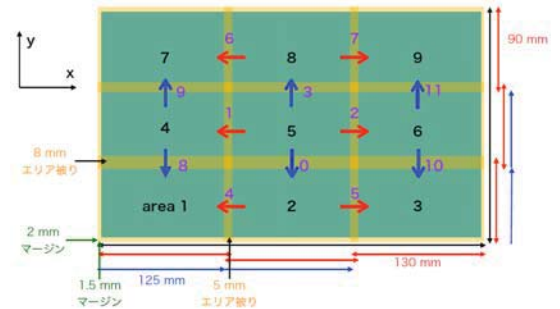
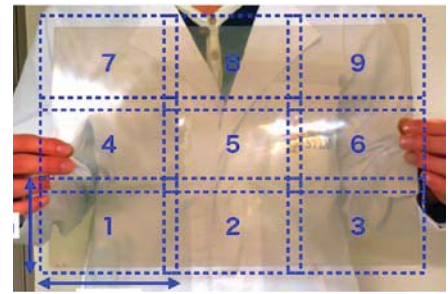


図 2 : (上) 顕微鏡ステージのストローク以内のサイズのエリアに分割してスキャン (下) エリア分割してスキャンされたデータを飛跡の相対位置の精度を保って合体

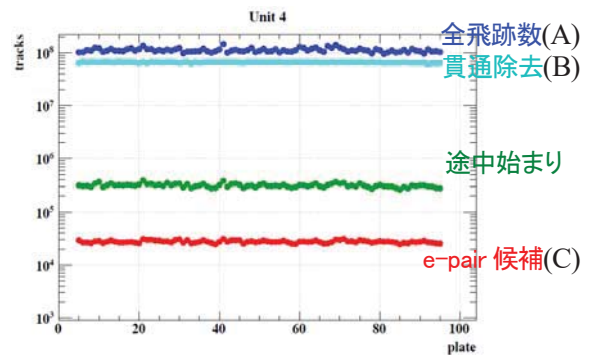


図 3 : コンバーター部分でのガンマ線反応選出結果 (積層した 99 枚の各フィルムの飛跡本数を示す)

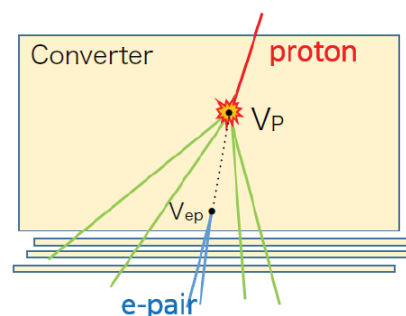


図 4: 宇宙線陽子反応とそれに起因する e-pair 事象



## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- H. Rokujo et al., First demonstration of gamma-ray imaging using a balloon-borne emulsion telescope, PTEP, 2018・6, 063H01 (2018-6)
- Satoru Takahashi et al. (GRAINE Collaboration), GRAINE project, prospects for scientific balloon-borne experiments, Adv.Space Res. 62, 2945-2953 (2018-11)

### <国際会議>

- H. Rokujo for GRAINE collaboration, “GRAINE project: precise gamma-ray observation with balloon-borne emulsion telescope”, 20th Intern. Symp. on Very High Energy Cosmic Ray Interactions (ISVHECRI 2018), Nagoya Univ., 2018/05/21-25
- S. Takahashi for GRAINE collaboration, “GRAINE project and a 2018 balloon-borne experiment”, 42nd Scientific Assembly of the Committee on Space Research (COSPAR), Pasadena, USA, 2018/07/14-22

### <国内会議>

- 六條宏紀, 豊田宏, 気球搭載 $\gamma$ 線望遠鏡のための膜材料を用いた風船式与圧容器ゴンドラの開発, ブイアント航空講演会, 都立産業技術高等専門学校, 2018/07
- 日本物理学会秋季大会, 信州大学松本キャンパス, 2018/09/14-17  
高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験  
中村悠哉 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験コンバーターフィルム性能評価  
呉坪健司 for GRAINE coll., GRAINE2018 気球実験におけるタイムスタンプ部多段シフターの報告  
丸嶋利嗣 for GRAINE coll., GRAINE2018 気球実験における姿勢モニタースターカメラの報告  
小宮山将広 for GRAINE coll., GRAINE2018 年豪州気球実験における与圧容器ゴンドラの開発とフライト結果  
中村崇文 for GRAINE coll., GRAINE2018 年豪州気球実験における姿勢モニタースターカメラのフライトデータ解析  
六條宏紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画 2018 年豪州気球実験:  $\gamma$ 線事象解析  
松田菖汰 for GRAINE coll., GRAINE2018 年豪州気球実験における, 時刻付与機構多段シフター報告  
中村元哉 for GRAINE coll., GRAINE2018 年気球実験における時刻付与機構多段シフターの開発及び導入
- 高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験,  
X線ガンマ線偏光観測 RG ミーティング, 神戸大学, 2018/09/
- 日本天文学会 2018 年秋季年会, 兵庫県立大学, 2018/09/19-21  
高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画と 2018 年気球実験  
松田菖汰 for GRAINE coll., GRAINE2018 豪州気球実験における時刻付与機構多段シフター報告
- 六條宏紀 for GRAINE coll., 原子核乾板による高解像 $\gamma$ 線イメージング,  
量子線イメージング研究会, 京都大学, 2018/09/25,26
- 大気球シンポジウム, JAXA 相模原キャンパス, 2018/11/1,2  
高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験

- 中村悠哉 for GRAINE coll., GRAINE2018: コンバーターフィルム性能評価
- 六條宏紀 for GRAINE coll., GRAINE2018:  $\gamma$ 線事象解析
- 呉坪健司 for GRAINE coll., GRAINE2018: 多段シフターの報告
- 丸嶋利嗣 for GRAINE coll., GRAINE2018: 姿勢モニタースターカメラの報告
- 小宮山将広 for GRAINE coll., 与圧容器ゴンドラの開発とフライト結果
- 青木茂樹 for GRAINE coll., GRAINE 計画: ロードマップと次期豪州気球実験
- 画像関連学会連合会第5回秋季大会, 京都工芸繊維大学, 2018/11/15-17
  - 高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験
  - 中村崇文 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験搭載姿勢モニター『スターカメラ』
  - 丸嶋利嗣 for GRAINE coll., GRAINE2018 豪州気球実験: 多段シフターのフライトデータ解析  
(編集委員長賞受賞)
  - 松田菖汰 for GRAINE coll., GRAINE2018 豪州気球実験における多段シフター搭載エマルジョンフィルムの開発
  - 中村元哉 for GRAINE coll., GRAINE2018 年豪州気球実験: エマルジョン望遠鏡時刻付与機構の開発・導入及び評価
  - 高橋覚 for GRAINE coll., 気球搭載エマルジョン望遠鏡による宇宙高エネルギーガンマ線精密観測実験  
GRAINE, ESR 応用計測研究会, JEC 日本研修センター神戸元町, 2018/11/28-30
  - 宇宙科学シンポジウム, JAXA 相模原キャンパス, 2019/01
  - 松田菖汰 for GRAINE coll., GRAINE2018 豪州気球実験における時刻付与機構, 多段シフター報告
  - 中村崇文 for GRAINE coll., GRAINE2018 気球実験搭載姿勢モニター「スターカメラ」のデータ解析
  - 日本物理学会第74回年次大会 2019年, 九州大学伊都キャンパス, 2019/03/14-17
  - 六條宏紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験コンバーター部における  $\gamma$ 線観測初期結果
  - 高橋覚 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年気球実験フライトデータ解析状況
  - 中村悠哉 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験におけるコンバーター内のハドロン反応を利用したガンマ線角度精度評価
  - 小宮山将広 for GRAINE coll., GRAINE2018: 気球高度における外部ガンマ線のイメージング結果
  - 中村崇文 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験における姿勢モニター「スターカメラ」のフライトデータ解析
  - 松田菖汰 for GRAINE coll., GRAINE2018 豪州気球実験, 多段シフター搭載フィルム蓄積トラックの分析及びノイズトラック除去による SN 向上
  - 呉坪健司 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018 年豪州気球実験における多段シフターのフライトデータ解析
  - 丸嶋利嗣 for GRAINE coll., GRAINE2018 気球実験におけるタイムスタンパー部性能評価

<産業財産権>

- 該当なし

## 広視野での高速読み出しに向けた新タイプエマルジョン検出器開発 Development of a new emulsion detector for fast readout

有賀智子・九州大学・基幹教育院・助教  
中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

エマルジョン飛跡検出器は、素粒子物理学の発展に寄与してきた粒子検出器の1つであり、最も高い位置精度を持つ3次元トラッキングデバイスである。その強みを生かして、ニュートリノ研究[1]の他、反物質の研究や宇宙線ラジオグラフィーによるアルプス氷河の内部構造のイメージング[2][3]など様々な分野での応用を展開している。本研究では、従来よりも10倍程度大きなハロゲン化銀結晶を用いた新タイプ検出器を開発し、広視野での高速読み出しやフィルムスキャナーによる簡便な読み出しを可能にすることにより、より大規模な応用や新たな研究を開拓することを目指している。

エマルジョン検出器は電源を必要としない省エネルギー放射線検出器であり、本研究で目指す新タイプ検出器は、より低倍率での読み出しにより読み出し時間を圧倒的に短縮でき、また、フィルムスキャナーによる簡便な読み出しを導入することにより読み出しに必要なパソコンなどの機器を大幅に減らして省エネルギー化を実現できる。

### 2. 研究内容と成果

本研究は、粒子検出目的では実現されていない数ミクロンサイズの平板ハロゲン化銀結晶の開発と、従来の特殊な顕微鏡装置を必要としない独自の読み出し方法の開発から成る。これまでに平板ハロゲン化銀結晶の製造方法について試行錯誤を重ね、平板粒子の製造についての知見を得た。開発中の平板粒子乳剤を用いた乾板を作製し、アルファ線の飛跡を確認した(図1)。次のステップとして、最小電離粒子の検出に向けた化学増感の検討を進めていく。

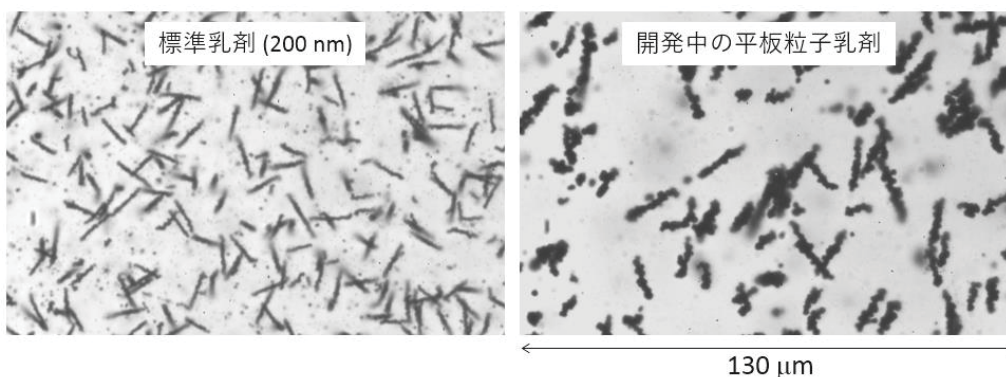


図 1：標準乳剤および開発中の平板粒子乳剤を用いた乾板に記録されたアルファ線の飛跡

巨大平板結晶を用いた新タイプ検出器とフィルムスキャナーによる簡易な解析方法の開発は、これまでにないコンセプトで今後のエマルジョン技術の汎用性を高める構想である。本研究で提案する技術開発は、様々な応用につながる。素粒子実験においては最先端のニュートリノ研究、地球科学分野においては宇宙線ミュオンによるイメージングの大規模または長期的な観測による氷河学の進展、変動のモニタリング、工学応用において中性子イメージングなどが挙げられる。

[1] N. Agafonova, T. Ariga et al. (alphabetical order), Final results of the OPERA experiment on  $\nu_\tau$  appearance in the CNGS beam, *Physical Review Letters* 120 (2018) no.21, 211801.

[2] R. Nishiyama, A. Ariga, T. Ariga, S. Kaser, A. Lechmann, D. Mair, P. Scampoli, M. Vladymyrov, A. Ereditato, F. Schlunegger, First measurement of ice-bedrock interface of alpine glaciers by cosmic muon radiography, *Geophysical Research Letters* 55933 (2017).

[3] A. Ariga, T. Ariga et al. (alphabetical order), A Nuclear Emulsion Detector for the Muon Radiography of a Glacier Structure, *Instruments* 2018, 2(2), 7.

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 有賀智子, 写真乾板を用いたニュートリノ研究とその他の応用 (日本写真学会 学会賞受賞講演, 本研究内容を含む), 日本写真学会年次大会, 千葉大学, 2018年6月.

# 原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化

## Upgrading of momentum measurement techniques in emulsion-based particle detectors

渋谷 寛・東邦大学・理学部・教授  
小川 了・東邦大学・理学部・教授  
松尾友和・東邦大学・理学部・科研費臨時研究員  
河野歩実・東邦大学大学院・理学研究科・M2 他 10 名  
中村光廣・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
佐藤 修・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

### 1. 研究目的

今日、原子核乾板を用いた放射線粒子検出器は、その優れた空間分解能によりニュートリノ物理を目的とした素粒子実験など純粋物理学の研究に威力を発揮するとともに、コンパクトかつ電源不要などの特長を併せ持つため、宇宙線ミュー粒子で大型構造物内部を透視するミューオンラジオグラフィーに応用されるなど活用の場を広げている。その中で運動量測定技術の高度化、測定精度の向上は喫緊の課題である。我々は以前から様々な実験において荷電粒子の運動量測定を担当してきたが、本共同利用・共同研究でさらに高度化を図る。

### 2. 研究内容と成果

コンパクト・エマルジョン・スペクトロメーター (CES) の原理 (図 1) は我々が過去に実施した小型 CES にハドロンビームを垂直照射した実験によってすでに実証されている。しかし、実用化のためには原子核乾板の解析可能面積の拡大とともに、大角度 (乾板垂線に対して傾きをもった) 粒子飛跡に対してサジッタすなわち運動量の測定が可能であることを確認する必要がある。そこで、我々は実用型 CES の製作を目指して欧州原子核研究機構 CERN でビーム照射実験を行った。まずベース素材として、ポリスチレンシート、アクリル板、ガラス板を選び、これらの両面に新型乳剤を塗布して原子核乾板を製作し、実用型 CES 製作を試みた。低密度スペーサーとしてロハセル板を用い、バネで押さえる構造のスタックはロハセルの厚みが一定でなく、場所によっては小さな歪みを生じることがわかった。アクリル枠で原子核乾板を固定し、空気ギャップを作る構造の CES スタックは多重電磁散乱を低く抑えることができる一方で原子核乾板の小さな折れ曲がりも観測され、さらに改良が必要である。3種類のベース素材を比較すると、割れやすいという難点はあるが、平面性が最も優れ、熱膨張率の小さな材料はガラス板で、これが CES 用原子核乾板のベース素材としては最適である。運動量が 1~6GeV/c までのハドロンビーム照射データの解析から、いずれも 3シグマ以上の信頼性で電荷符号の判別ができることがわかった。その解析可能面積は先行研究の 4cm<sup>2</sup> から 16 cm<sup>2</sup> ないし 70 cm<sup>2</sup> まで拡大することができた。また、原子核乾板に対し大角度 ( $\tan \theta = 0.3$ ) で入射する荷電粒子に対してもサジッタは測定可能で、電荷符号を識別できることがわかった。運動量  $\pm 2\text{GeV}/c$ ,  $\pm 6\text{GeV}/c$  のビームの場合のサジッタ測定例を図 2 に示す。

エマルジョン・クラウド・チェンバー (ECC) 中の多重電磁散乱を用いた運動量評価については過去に様々な研究がなされ、論文等報告も多数存在する。タウニュートリノ出現検出によるニュートリノ振動の実証に成功した OPERA 実験だけでなく、現在 J-PARC・ニュートリノ実験施設で遂行中の NINJA 実験においても ECC は標的兼検出器として使用され、様々な物理解析に必要な運動量はこの方法で測定される。しかし、NINJA 実験の ECC は 23 枚の新型原子核乾板と 0.5mm 厚の鉄板(SUS304)22 枚からなり、OPERA 実験の ECC とは金属板の種類や厚さが異なる。また自動飛跡読取装置も S-UTS から HTS に換わり、処理速度は飛躍的に向上したが、測定精度は同じではない。従って、この構成の ECC、そして HTS



の測定データに対して様々な確認が必要である。そこで我々は2016年度、Geant4に基づくシミュレーション・データを用いた研究を行い、解析方法を確立した。2017年度にはこの方法を貫通宇宙線飛跡に適用して運動量を求め、同時に電離損失の測定と併せて粒子識別も可能であることを示した。今年度はCERN PS 加速器 ハドロンビーム（運動量 0.5, 0.7, 0.9, 1.2 GeV/c）を照射した NINJA 実験と同じ構成の ECC（図 3）中の飛跡データにこの運動量評価法を適用してその実データによる検証と精密化を目指した。24 枚の原子核乾板のうち、上流側 7 枚のデータを解析した結果を図 4 に示す。横軸は照射したビームの運動量、縦軸は多重電磁散乱により測定された運動量である。物質質量と測定値の統計は十分ではないが、誤差の範囲でほぼ一致している。使用枚数を増やすことによりさらに精密化が可能と考えられる。

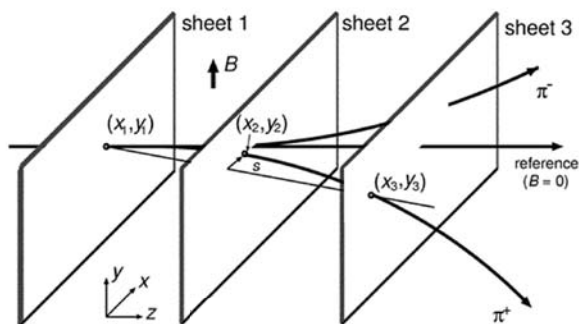


図 1 : CES の原理

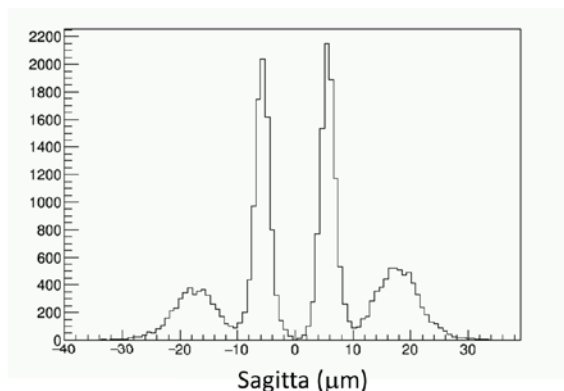


図 2 : ±2GeV/c, ±6GeV/c ハドロンビームのサジッタ

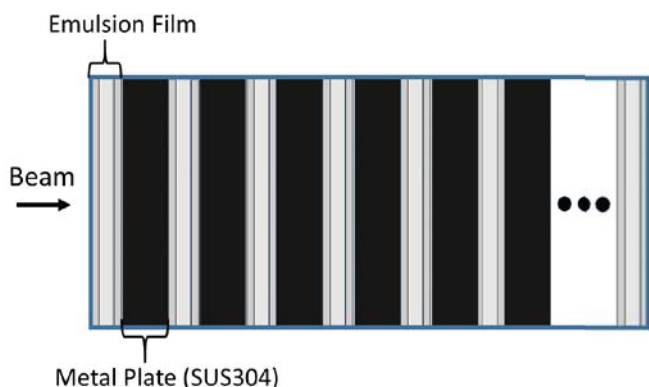


図 3 : ECC の構造とビーム照射

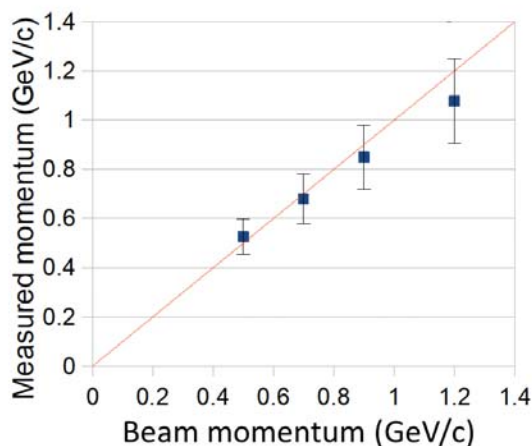


図 4 : 測定された運動量 vs. ビーム運動量

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・河野歩実 他, SHiP 実験に向けたコンパクトエマルシヨンスペクトロメーターの開発, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 信州大学, 2018 年 9 月 14 日~9 月 17 日.
- ・大島仁 他, NINJA 実験: 反ミューニュートリノ-鉄荷電カレント反応の解析, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 信州大学, 2018 年 9 月 14 日~9 月 17 日.
- ・河野歩実 他, SHiP 実験に向けたコンパクトエマルシヨンスペクトロメーターの開発, 日本物理学会 第 74 回年次大会, 九州大学, 2019 年 3 月 14 日~3 月 17 日.
- ・大島仁 他, NINJA 実験: ミューニュートリノ - 鉄荷電カレント反応の研究, 日本物理学会 第 74 回年次大会, 九州大学, 2019 年 3 月 14 日~3 月 17 日.

## 液中プラズマ法による銀担持酸化ガリウム光触媒の調製

Preparation of Ag loaded Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst by a solution plasma method

吉田朋子・大阪市立大学・複合先端研究機構・教授  
八木伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

地球温暖化の原因となる CO<sub>2</sub> から付加価値の高い化学物質を生成する CO<sub>2</sub> の固定化が望まれている。Zhang は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Ag を担持した触媒が水による CO<sub>2</sub> の還元反応を進行させ、僅かながら CO が生成することを報告している。一方、行木らは、Ag 電極を液中で放電させることによって任意サイズの Ag ナノ粒子を作製できると提案している。このナノ粒子作製手法は液中プラズマ法 (S.P.法) と呼ばれる。本研究では S.P.法を新しい触媒調製法としてとらえ、S.P.法で作製した Ag ナノ粒子を Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持させた触媒 (Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いて、CO<sub>2</sub> から CO への還元反応を進行させることを目的とした。さらに従来法である含浸法でも Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を調製し、調製法による Ag の酸化状態や構造 (Ag 粒子サイズ・凝集性) 変化を調べ、CO 生成活性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

S.P.法では、濃度 28% のアンモニア溶液 0.1 mL を加えた蒸留水 180 mL をガラス製セルに入れ、パルス電源 (2.72 kV、2.0 A) を用いて Ag 電極を 20 分間放電させて Ag ナノ粒子を作製した。Ag ナノ粒子作製中あるいは作製後の水溶液に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 g を入れて十分攪拌した後、ろ過と蒸留水による洗浄を行い Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製した。含浸法では、硝酸銀水溶液 100 mL に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を入れて攪拌しながら蒸発乾固させた後、673 K で 2 時間焼成し Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製した。反応実験では、触媒 0.2 g を石英反応セルに入れ、前処理として CO<sub>2</sub> 置換 (3 mL/min) 1 時間と Xe ランプによる光照射 (光量: 25 mW/cm<sup>2</sup>) 1 時間を行った後、室温暗下にて NaHCO<sub>3</sub> 水溶液を注入し、更に 1 時間 CO<sub>2</sub> で置換した。光触媒反応は、気相部分に CO<sub>2</sub> (3 ml/min) を流通させて液相を攪拌しながら光照射を行い、気相生成物をガスクロマトグラフを用いて 1 時間ごとに分析した。

S.P.法で調製した Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に光を照射すると CO<sub>2</sub> 還元反応が進行し、CO、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> が生成することを確認した。Fig.1 に反応経過時間に対する CO 生成速度の変化を示す。調製法にかかわらず、CO 生成速度は反応初期には高いが、時間と共に減少し、5 時間後には一定値に収束することが分かった。5 時間後の CO 生成速度の Ag 担持量に対する変化を Fig.2 に示す。CO 生成速度は Ag 担持量が少ない時には低い、担持量の増加に伴って高くなり、S.P.法で作製した試料では 0.06 wt%、含浸法で作製した試料では 0.20 wt% において最大となった後に減少することが明らかとなった。生成速度の最

大値の比較から、含浸法の方がより高活性な触媒が得られることが分かった。

S.P.法と含浸法で作製した試料の拡散反射 UV-vis スペクトルを Fig.3 に示す。350 nm より長波長側に観測される吸収は Ag ナノ粒子に由来するプラズモン吸収に帰属され、Ag 粒子のサイズが増加するほど吸収は長波長側にシフトすることが知られている。

含浸法で調製した Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には反応前に殆ど吸収が認められないことや、この試料の XANES スペクトルの形状から、Ag は殆ど酸化物として存在していると考えた。光吸収並びに水導入後には 460nm 付近に大きな吸収が現れているが、反応後には幅の広い吸収に変化したため、含浸法で調製した Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では CO 生成反応前の照射によってサイズの小さな Ag 粒子が多く析出するが、反応中に凝集したと結論付けた。

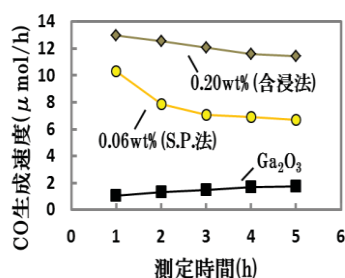


Fig.1 各手法で調製した Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CO 生成速度の時間依存性

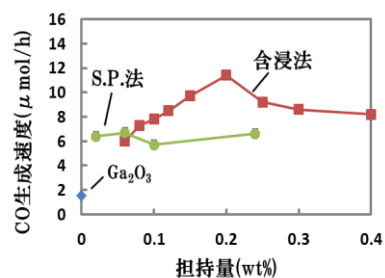


Fig.2 反応 5 時間後における CO 生成速度の Ag 担持量による変化

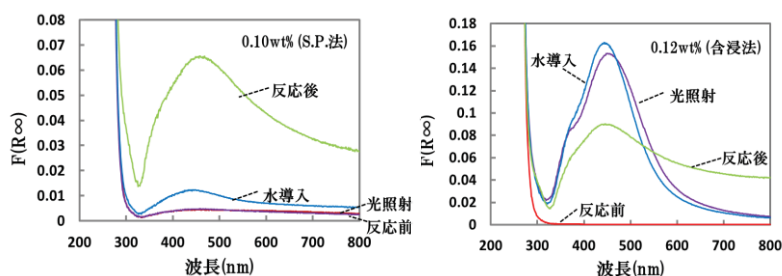


Fig.3 調製後、前処理後、反応後における Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の拡散反射 UV-vis スペクトルの変化

S.P.法で調製した Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 400~800nm の小さな吸収を示し、酸化物だけでなく Ag 粒子も僅かに析出していると推測した。この担持状態は照射後も保持されているが、CO 生成反応後には含浸法の試料と同様な幅の広い吸収へと変化したことから、水を導入し反応を進行させると Ag 粒子の析出と凝集が起こると考えられる。以上から、調製法によって反応前の Ag 粒子の酸化状態や構造は異なっているが、反応が進行すると最終的には Ag 粒子のサイズや凝集は同じ状態になっていることが分かった。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・ T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Mizutani, M. Yamamoto, S. Ogawa, S. Yagi, H. Nameki and H. Yoshida, Synthesis of Ag nanoparticles prepared by a solution plasma method and application as a cocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide with water, *Catalysis Today*, 303, 320-326 (2018).

<国際・国内会議>

・ T. Yoshida, N. Yamamoto, M. Yamamoto, S. Yagi, Application of solution plasma method to preparation of Ag loaded Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts, 2<sup>nd</sup> Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, Roma, Italy, Sep. 13-15, 2018.

<産業財産権>

なし

## レアメタルフリー高機能磁性材料 L1<sub>0</sub>-FeNi の成膜技術の開発

Development of deposition technique for realization of  
rare-metal-free ferromagnet L1<sub>0</sub>-FeNi

小嗣真人・東京理科大学・基礎工学部材料工学科・准教授  
八木伸也・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

### 1. 研究目的

我々はレアメタルフリー高機能磁性材料の実現を目指し、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いた Fe 系 L1<sub>0</sub> 型規則合金の作製に取り組んでいる。L1<sub>0</sub> 相の規則度は磁気特性の向上に直結する [1] ため、試料の組成や結晶構造を精密に制御することが要求される。PLD 法はほぼ完璧な layer by layer 成長が可能な手法である。しかし、金属蒸着においてはレートが安定しないなどの問題が知られており [2]、精密な人工格子を安定して作成するのは困難であった。そこで我々は規則度・ラフネスの向上と再現性の確保のため PLD 装置の高度化を行ったので、改良の詳細と、作製した薄膜の表面モフォロジーについて報告する。

### 2. 研究内容と成果

高度化事項として、(1) レーザー強度の自動調整、(2) 蒸着ターゲットの揺動および自動交換、(3) 真空チャンバー内シャッターの自動開閉を実装した (図1)。蒸着レートの安定化にはレーザー強度の安定化が不可欠であるため、ビームスプリッターをレーザー光路に組み込み、レーザー強度の変動を自動的に補正する制御機構を実装した。シャッター開閉とターゲット交換にはサーボ及びステッピングモーターを用い、Arduino を用いてコントローラを作成した。汎用のデジタル I/O により PC とコントローラ間を接続し、LabVIEW を用いて (1)-(3) を統合的に制御するソフトウェアを作成した。本システムを用いて Si(001) 表面上に Fe を 5.7 nm (20ML 相当) 室温で蒸着し、SEM および AFM を用いて表面形状を観察した。

レーザー安定性を検証するためパルスエネルギーを 8 mJ に設定し、18000 ショット (30 分間) のパルスエネルギーを測定した。この平均値は 8.00 ± 0.11 (標準偏差) mJ であった。これより長時間に渡って安定したレーザーパルスを照射できることが示された。

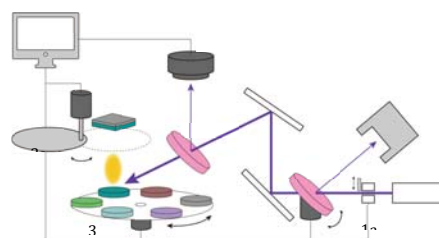


図1 PLD 装置の概要図 (A.YAG レーザー B.試料 C. 制御用 PC 1a.レーザーシャッター 1b.自動可変ビームスプリッター 1c.ビームダンプ 1d.ビームスプリッター 1e.ビーム強度モニタ 2a,b.チャンバー内シャッターおよびモーター 3.蒸着ターゲット群およびモーター)



この条件下でのCuの蒸着レートは $78.3 \pm 1.2$  sec/MLであった。高度化以前の蒸着レート $188.9 \pm 27.1$  sec/MLに比べ、安定性が飛躍的に改善したことがわかる。この後数万ショットを経ても蒸着レートの変動は1%程度であることを確認した。レート安定化の要因として、レーザーパワーの安定化と、揺動によるターゲット表面荒さの改善が寄与したと推察している。さらにFe 5.7 nm 薄膜を作製し表面モフォロジーを評価したところ(図2)、ラフネスは1 nm程度でありドロップレットの付着は確認できなかった。以上の結果から、PLD法を用いた金属蒸着技術として、蒸着レートの安定制御と平坦性の向上を実証することができた。

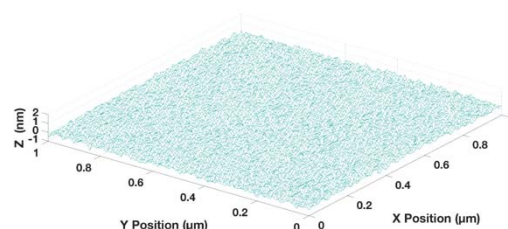


図2 AFM Image of Fe deposited on Si(001)

その後、サファイア基板の上にFeおよびNiを単原子毎に交互積層させた。Sapphire(0001)基板を超高真空下にて $1000^{\circ}\text{C}$ で2 h熱処理し清浄表面を得た。その後PLD装置を用いてCuを蒸着した。Cu蒸着時基板温度( $T_s = \text{RT} \sim 300^{\circ}\text{C}$ )、膜厚( $t = 10 \sim 50$  nm)を制御パラメーターとし、これを系統的に調査した。図3(a)は $t = 10$  nm、図3(b)は $t = 25$  nm、図3(c)は $t = 50$  nmで作製したものであり、温度依存性調査の結果を踏まえ $T_s = 80^{\circ}\text{C}$ とした。膜厚が薄いほどテラス幅が小さくなる傾向があり、表面粗さのRMS値に関しても(a)で1.2 nm (b)で2.1 nm (c)で2.6 nmであることから、膜厚の減少に伴って、表面平坦性が向上することを確認した。

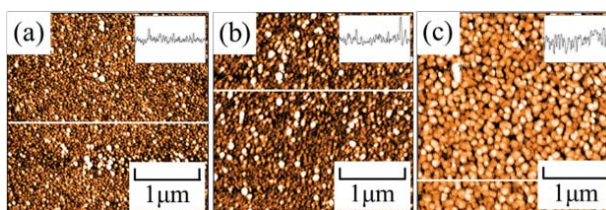


Fig.3. AFM topography images of the surface of Cu thin films at  $t =$  (a) 10 nm, (b) 25 nm, (c) 50 nm. All the samples were prepared under the same conditions of  $T_s = 80^{\circ}\text{C}$ . The inset indicates a cross-sectional view of a line in the surface.

#### 参考文献

[1] T. Kojima, et al. Jpn. J. Appl. Phys. 51, 1–3 (2012), [2] 新庄輝也, 人工格子入門, 内田老鶴圃(2002)

#### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

宮下 拓也<sup>1</sup>, 伊藤 久晃<sup>1</sup>, 熊谷 卓也<sup>1</sup>, 宮町 俊夫<sup>2</sup>, 小森 文夫<sup>2</sup>, 小嗣 真人<sup>1</sup>, 「L1<sub>1</sub>-FeNiの創製に向けた基板の検討」、日本応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス、2019年3月9~12日



## 溶液中に溶存したナノバブルによるナノ粒子表面修飾

Surface modification of nanoparticle by nano-bubble dissolved in solution

原嘉昭・茨城工業高等専門学校・教授

長谷川勇治・茨城工業高等専門学校・准教授

八木伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

本研究は、ナノ粒子表面の活性度を任意の元素（酸素や窒素など）によって修飾することで、特異な表面化学状態を作製することを目指す研究である。そのナノ粒子表面の修飾反応が達成することで、反応効率の高い触媒の作製が可能になると予想される。また、エネルギー変換効率の高い材料の創成につながる可能性もある。今年度の研究内容としては、光反応触媒で活用されている金ナノ粒子の表面を窒素元素で修飾し新たな機能性触媒の可能性を調べることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

名古屋大学の高井教授らの研究成果により、少量の電解質が溶かされた溶液中で低温プラズマを形成することで、分散剤を使用することなく金属ナノ粒子の作製が可能となる手法が開発された。本研究課題は、高純度な窒素ガス（99.9995%）から成るナノサイズのバブルで満たした溶液中で低温プラズマを形成し、その際に形成されるプラズマバブルの極めて微小な体積中に高純度窒素ナノバブルを送り込み、凝集形成された金ナノ粒子表面を窒素原子で修飾することを狙った。

金ナノ粒子の作製は、NaCl 水溶液（10 mmol）を利用し、窒素ナノバブルは 10 分間ナノバブルを溶存させた超純水を用いた。また、コントロールとして高純度窒素ナノバブルを溶存しない水溶液に対しても金ナノ粒子を作製したコロイド溶液も準備した。

作製された 2 種類の金ナノ粒子コロイド溶液は、UV-Vis 測定を行った。その結果を Fig.1 および Fig.2 に示す。図中の” wo” の表記は” without” を示し、高純度窒素ナノバブルを用いずに作製した金ナノ粒子コロイド溶液を指す。スペクトルの比較より、窒素ナノバブルの存在環境下で作製した金ナノ粒子のプラズモン励起に起因されるピークの位置は、窒素ナノバブルの存在しない環境下で作製された試料と比較して、極めてわずかではあるが、2 nm のレッドシフト（長波長側へのシフト）を示し、またその強度は約 10%の減少となった。このことは、窒素ナノバブル存在環境下で作製された金ナノ粒子の方がその粒子径が幾らか大きく、かつその表面に何らかの分子または原子が吸着しており、プラズモン励起強度が減弱されたことを意味していると考えた。しかしながらこの金ナノ粒子の XPS 測定による表面化学状態結果では、表面吸着原子量が非常に微

量なため、定量的な解釈が困難な結果となった。今後は、シンクロトロン放射光を用いた XAFS 測定を実施することで、表面吸着原子の同定が可能となると予想している。また、TEM 観察も併せて実施することも予定している。

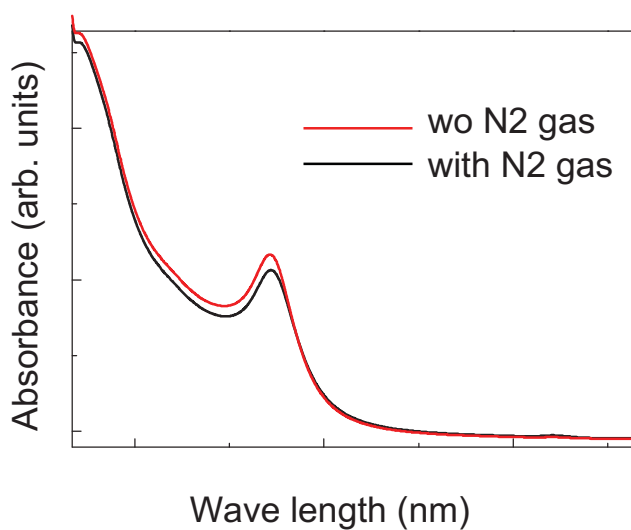


Fig.1 UV-Vis spectra for Au-nanoparticle with nitrogen nano-bubble and without nano-bubble fabricated by solution plasma method

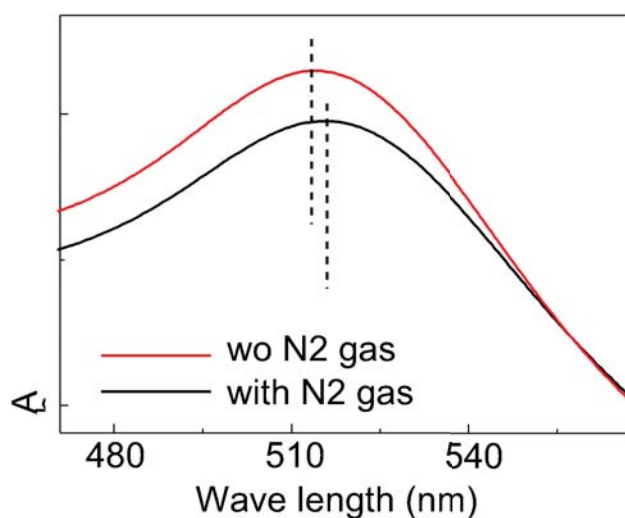


Fig.2 Magnified figure of Fig.1

### 【研究成果の公表状況】

<学会発表>

なし

<産業財産権>

なし

## 元素選択的イオン化を利用した生体分子内電荷移動の研究

### Intra-charge Transfer of Biomolecules utilizing Selective Ionizations

藤井 健太郎・量子科学技術研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・

上席研究員

八木 伸也・名古屋大学・教授

#### 1. 研究目的

平成 29 年度に実施した共同研究では、生体分子に対して内殻電子のイオン化を行うことによって、生体分子の周りに多数存在する水和水分子の役割により、分子の分解が著しく抑えられることが明らかになった。この過程は、イオン化後のフェムト秒オーダーという非常に速い時間に起こる、生体分子から水和水分子への電荷移動が原因で生じると推察した。本申請ではその課題をさらに進め、この電荷移動の物理過程に関する知見を得ることで、高い電導特性をもつ生体分子デバイスの開発に資することを目的とする。高い電導特性をもつ材料開発に資する本研究課題の目的は、革新的な省エネルギーの実現に直結する。さらには、電荷移動を伴った生体分子の分解に関する知見は、生体分子の分解がどのような過程によって生じるかといった知見は、効率良く安定的に分子を廃棄するという環境保全という観点から、環境にやさしい新たな分子デバイス材料の提案につながる知見となる。

#### 2. 研究内容と成果

放射線によって DNA に直接エネルギーが付与される直接効果によって、DNA 主鎖分子であるデオキシリボース部位が分解を起こし、鎖切断を誘発することが明らかになっている。本研究では、その鎖切断の誘発に対して DNA を取り囲む水和水分子が果たす役割を明らかにするため、水和したデオキシリボースの薄膜に対して軟 X 線照射を行い、照射前後の XANES スペクトルの変化から照射中に起こる分解初期過程を推察した。軟 X 線を用いた実験は、SPring-8 軟 X 線ビームライン BL23SU において行った。H29 年度までの同課題では、水和水分子がデオキシリボース分子の激しい分解を抑える働きを持つことが明らかになっていた。本年度は、この変化を定量的に評価するため、元素選択的な構造変化を分析することができる、軟 X 線吸収微細構造 (XANES) スペクトルを測定し、乾燥状態と水和状態とで軟 X 線 (560eV) の照射によって生じる構造変化の違いを調べた。得られた XANES スペクトルを図 1 に示す。水和により、C-O 結合の切断がおよそ 40% 減少、そして酸素を含む分子フラグメントの脱離に由来する  $O\ 1s$  イオン化閾値(IP)強度の減少が 80%抑えられた。さらに、水和デオキシリボース中の酸素 K 殻イオン化で特異的に COOH 基を生成することが明らかになった。表面脱離イオンを観測した実験では、水和によって分子フラグメントの生成がおよそ 40%減少していたが、今回の XANES

スペクトルの解析から見積もった減少分との差は、中性種の脱離に相当すると推察した。COOH 末端の DNA 鎖切断は、デオキシリボースが完全に消失するような P 末端の鎖切断と比較して、修復されやすいタイプの DNA 鎖切断末端構造であることが知られている。以上から、これらのことからデオキシリボースを取り囲む水和水分子は、デオキシリボースの分解を抑制する化学回復過程に関わっていることが示唆される。さらに、分子構造変化としては、修復されやすいタイプの損傷構造になると推測される。これらの一連の過程は、昨年度おこなった DFT 計算により、イオン化直後の 10fs 程度の時間に起こるプロトン移動がきっかけとなって起こると推察される。これらの成果は、放射線 DNA 損傷あるいは放射光科学に関する国際会議において発表を行うとともに、会議のプロシーディングスとして発表した。

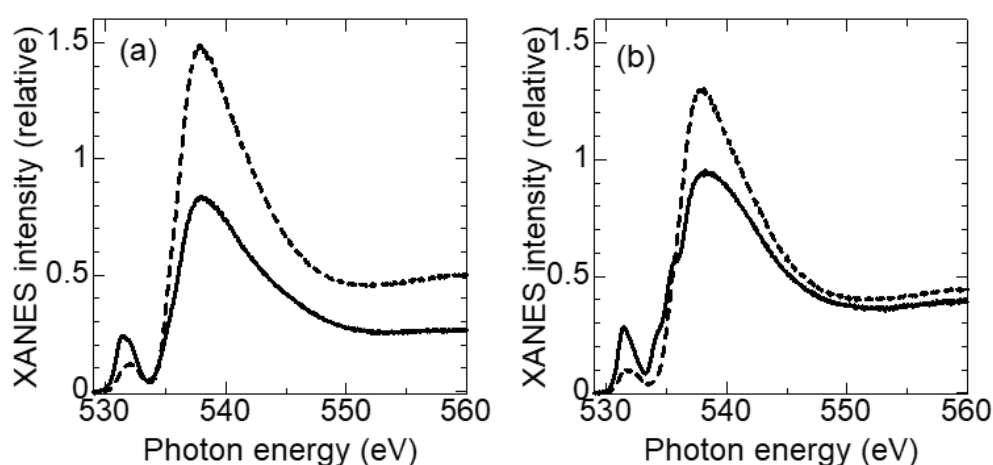


図1 (a)乾燥デオキシリボース薄膜および(b)水とデオキシリボース薄膜の酸素K殻XANESスペクトル。  
(破線:照射前、実線:軟X線(560eV)照射後)

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・K. Fujii, A. Yokoya, XANES spectral changes of hydrated deoxyribose induced by K-shell ionization of oxygen, AIP Conference Proceedings, 2054, 040005, (2019)

<国際・国内会議>

・K. Fujii, A. Yokoya, M-A. Herve du Penhoat, M-F. Politis, Proton transfers between a deoxyribose and hydrated waters after K-ionizations of constituent atoms, 15th International Workshop on Radiation Damage to DNA, Aussois, 2018年5月27日～6月1日

・K. Fujii, and A. Yokoya, XANES spectral changes of hydrated deoxyribose induced by K-ionization of oxygen, International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Taipei, 2018年6月10日～15日

・藤井健太郎, 横谷明德, Hervé du Penhoat Marie Anne, Politis Marie Françoise 酸素K殻イオン化によって起こるデオキシリボースの分解過程

第12回分子科学討論会 2018 福岡, 福岡市, 2018年9月10日～13日

・藤井健太郎, 横谷明德, M.A.Hervé du Penhoat, M.F.Politis, XANES スペクトルによる放射線 DNA 鎖切断の観測, 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 福岡市, 2019年1月9日～11日

## 先端材料開発のための電子ボルテックスイメージング研究

Electron vortex imaging study for development of advanced materials

内田正哉・埼玉工業大学・先端科学研究所・教授  
齋藤晃・高度計測技術実践センター・教授  
桑原真人・高度計測技術実践センター・准教授  
石田高史・高度計測技術実践センター・助教

### 1. 研究目的

申請者（内田）らにより世界で初めて電子ボルテックスビームが生成された (Nature, 2010)。電子ボルテックスビームはボルテックス (位相特異点)、量子化した軌道角運動量をもつユニークな特性を有する電子ビームである。これまで申請者らのグループを含め、基礎研究のみならず様々な応用を見据えた研究が世界的に行われてきた。本研究の目的は、名古屋大学未来材料・システム研究所の研究者と共同で収差補正電子顕微鏡、スピン偏極電子顕微鏡等を駆使し、電子ボルテックスビームの特性を用いた新しい量子イメージングの手法を開拓することである

### 2. 研究内容と成果

電子ボルテックスビームの特性を用いた新しい材料分析手法、新しい量子イメージングの手法を開拓するため、軌道角運動量(OAM)の検出器の開発を行った。具体的には、低次と高次の回折強度が等しくなる「ダンマン格子」をベースに、ボルテックスビームを生成する「2次元ダンマン渦回折格子」のパターン設計および FIB を用いた作製を行った。作製した「2次元ダンマン渦回折格子」を名古屋大学の透過型電子顕微鏡に搭載し、OAM をもつ電子ビームの OAM スペクトルを測定した。図 1 はスパイラルゾーンプレートにより生成した OAM 電子ビームの場合の OAM スペクトル結果である。今後、開発した OAM 検出器を用いて、種々の材料に対し OAM 検出、OAM スペクトルの測定を行う予定である。この開発により、新しい材料分析法、新しい量子イメージング法が創出されることが期待される。

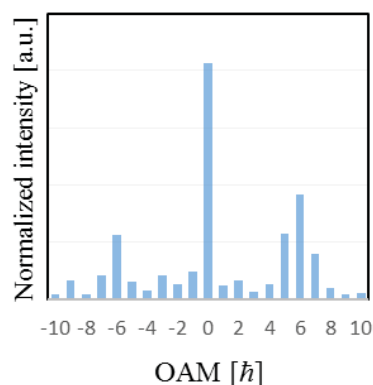


図1 「2次元ダンマン渦格子」によって測定した OAM (0ħ, ±6ħ) をもつ電子ビームの OAM スペクトル



## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- Y. Noguchi, S. Nakayama, T. Ishida, K. Saitoh, and M. Uchida, “Efficient measurement of the orbital angular momentum spectrum of an electron beam via a Dammann vortex grating”, (投稿中) .

### <国際・国内会議>

- Y. Noguchi, K. Saitoh, and M. Uchida, “Measuring the orbital angular momentum spectrum of electron beams using a Dammann vortex grating” , 19TH INTERNATIONAL MICROSCOPY CONGRESS (Sydney), (2018).
- 齋藤 晃, 野口雄紀, 内田正哉, 「2次元ダンマン渦渦回折格子をもちいた軌道角運動量測定」, 日本顕微鏡学会第74回学術講演会(久留米市), (2018) .

### <産業財産権>

- 特になし

## 非接触プラズマ生成過程における中性原子温度の空間変化 Spatial variation of neutral atom temperature in detached plasma generation process

荒巻光利・日本大学・生産工学部・教授  
 羽田拓実・日本大学・生産工学部・電気電子工学専攻・M2  
 山本将来・日本大学・生産工学部・電気電子工学専攻・M1  
 金森裕也・日本大学・生産工学部・電気電子工学専攻・M1  
 池田隼輝・日本大学・生産工学部・電気電子工学専攻・M1  
 田中宏彦・名古屋大学大学院工学研究科・助教  
 大野哲靖・名古屋大学大学院工学研究科・教授  
 梶田信・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

### 1. 研究目的

非接触プラズマ生成によるダイバータ板への熱輸送制御は、核融合発電の最重要課題の一つである。非接触プラズマは、電離進行プラズマ中の電子およびイオンが拡散しながら中性原子・分子と相互作用することで冷却され、再結合断面積が増加することで生成される。従って、非接触プラズマの生成メカニズムを理解し制御するには、電子・イオン・中性原子の温度の空間変化を明らかにすることが不可欠となる。本研究では、ダイバータプラズマ模擬実験装置 NAGDIS-II (名古屋大学) を用いた非接触プラズマ生成過程の理解を目指し、プラズマ生成部から非接触プラズマ生成部にかけての準安定ヘリウム原子温度の空間変化を波長可変ダイオードレーザー吸収分光法 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy: TDLAS) によって明らかにすることを目的としている。

### 2. 研究内容と成果

NAGDIS-II では、放電部で生成されたプラズマがプラズマテスト部を拡散しながら中性原子との相互作用により冷却されることで、電離進行プラズマから再結合プラズマへと遷移している。これまでの共同研究により、分布帰還型 (DFB) レーザーを用いた TDLAS 測定系を開発し、プラズマ中の準安定ヘリウム原子の温度と密度の測定法を確立している。

平成 30 年度は、プラズマテスト部の上流 ( $X =$

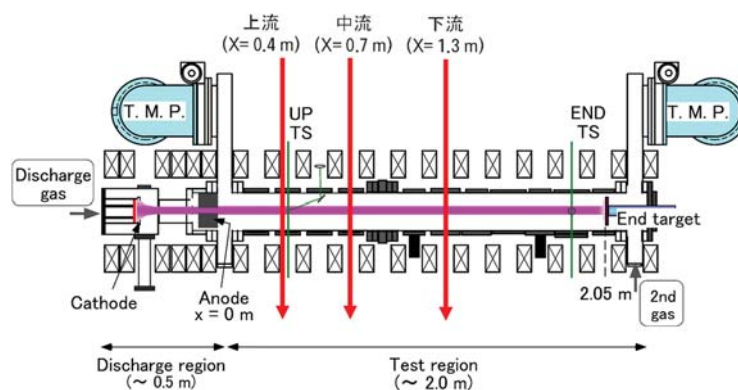


図 1 実験装置.

0.4 m), 中流 (X=0.7 m), 上流 (X=1.3 m) の 3 か所で同時計測するための環境を整備した. 図 2 に 3 つの測定点で観測した準安定ヘリウム原子温度の圧力依存性を示す. 上流部の温度が低いのは, この領域のプラズマが電離進行プラズマであり, 準安定原子が基底状態原子の電子衝突励起によって生成されているためだと考えられる. 一方, プラズマ生成部から遠く離れた下流部の温度が高いのは, この領域のプラズマが再結合プラズマであり, 準安定原子がイオンと電子の再結合によって生成されているためと考えられる. ガス圧の上昇とともに室温近くまで温度が低下していることから, イオン温度が十分に低下していることが分かる. 一方, 中流部は 9 mTorr 程度までは上流部と同程度の温度であるが, それよりも高い圧力では下流部の温度と同程度になっていることが分かった. このことから, 下流部の再結合フロントがガス圧の上昇に伴い中流部にまで移動していることが分かる. これらの予備的な測定により, NAGDIS-II の内部で再結合フロントが移動している様子が明らかとなった. 来年度は, TDLAS とともに, プローブ測定やトムソン散乱計測を行うことで, プラズマ内の粒子冷却過程や揺動について詳細に調べる予定である.

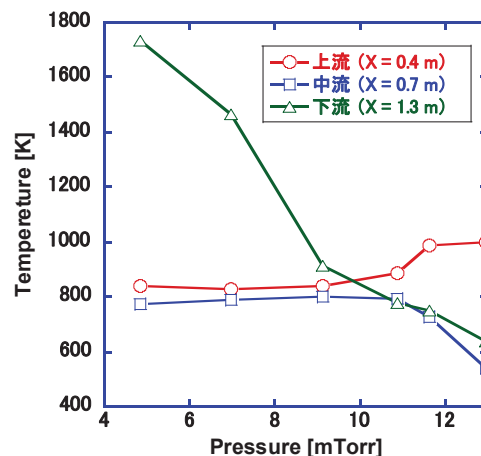


図 2 準安定ヘリウム原子温度の圧力依存性.

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

- ・ 金森裕也, 大嶋啓嗣, 鷹野大輝, 梶田信, 田中宏彦, 大野哲靖, 「非接触 He プラズマ中の準安定原子の分光測定」, プラズマ科学のフロンティア 2018 研究会, 2018 年 8 月 29 - 31 日, 核融合科学研究所.
- ・ 金森裕也, 大嶋啓嗣, 鷹野大輝, 梶田信, 田中宏彦, 大野哲靖, 荒巻光利, レーザー吸収分光法を用いた非接触プラズマ中の準安定ヘリウム原子温度測定, プラズマ・核融合学会 第 35 回年会, 2018 年 12 月 4 日, 大阪大学 (吹田キャンパス).
- ・ 金森裕也, 大嶋啓嗣, 鷹野大輝, 梶田信, 田中宏彦, 大野哲靖, 荒巻光利, 非接触 He プラズマ中の中性粒子温度計測, 第 51 回 (平成 30 年度) 日本大学生産工学部学術講演会, 日本大学生産工学部 (津田沼キャンパス).

<産業財産権>

なし

## 硬 X 線角度分解光電子分光を用いた多層積層薄膜材料界面の 深さ方向分布解析技術開発

Development of depth profiling techniques in multilayer-stacked-film interfaces by hard  
X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy

豊田智史・京都大学大学院工学研究科・材料工学専攻・助教

横山和司・兵庫県立大学産学連携・研究推進機構・

放射光ナノテクセンター・センター長

池永英司・名古屋大学未来材料・システム研究所・

附属高度計測技術実践センター・准教授

### 1. 研究目的

申請者はこれまでに軟 X 線を用いた角度分解光電子分光(ARPES)データを線形最小自乗(LLS)法および最大エントロピー法(MEM)によって解析することにより、金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)デバイス薄膜材料界面の深さ方向分布解析を実現してきた[1-3]。本手法を硬 X 線光電子分光(HAXPES)へ技術展開できれば、比較的厚い薄膜に埋もれた多層積層材料界面でも深さ方向分布解析が可能になる。しかしながら、HAXPES では放射光を試料への斜入射によって強度を稼いでいるケースが多く、通常の試料ステージ回転による ARPES 測定ではデータの質(S/N 比)を著しく悪化させてしまう。LLS 法では ARPES データは高品質でなくてはならない。また、MEM ではベイズ統計に基づく事前情報を加味した解析であり、ノイズの影響には幾分強いものの、モデル選択の仕方に人為性が含まれる。そこで、本研究では、HAXPES を用いた ARPES 実験におけるハードウェア的制約をスパースモデリング法[4]、機械学習法、データ同化法などの高度情報処理を駆使することによって解決し、有限個かつ強くノイズに埋もれた ARPES データから正しく深さ方向分布を読み解くソフトウェア技術の開発に挑戦する。HAX-ARPES データに加え、軟 X 線~硬 X 線の光エネルギー依存データによる解析も合わせて検討し、ナノ粒子系などの不均一材料の深さ方向分析への応用展開も図る。[1] S. Toyoda *et al.*, Surf. Interface Anal. **40**, 1619 (2008). [2] K. Horiba, Y. Nakamura, N. Nagamura, ST *et al.*, Rev. Sci. Instrum **82**, 113701(2011). [3] S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 085306 (2016). [4] 豊田他、デバイス界面テクノロジー研究会(2018)。

### 2. 研究内容と成果

ビームタイムの制限により、HAX-ARPES データから深さ方向分布解析を実現するためには、可能な限り計測時間を短くして測定データ点を減らすこと、かつ、ノイズに対してロバストであることが要求される。そのため、時分割 ARPES データ(IGOR 形式)を準備し、それら全てをピークフィッティングし、パラメータを三次元的に可視化するグラフィカルユーザーインターフェース(GUI)ソフトウェアを構築した(図 1)。この GUI

を使うことにより、深さ方向分布解析のために必要な最低限の計測時間を把握することができる。これに加え、図1中央下の「depth profiler」というボタンを押せば、図2のGUIが立ち上がり、ピークフィッティングした強度データを自動的に読み込んで、深さ方向分布の時間変化を解析できる。図2のGUIでは、光電子強度を第1種フレドホルム積分方程式の形にして解く。今回、本技術の高度化のために、LLS法を非線形最小自乗法に拡張しつつ、MEM、 $L^1/L^2$  ノルム正則化法、の4種の手法を比較検討できるよう改良し、スパースモデリングとMEMの有機的な連携に成功した。また、得られた深さ方向分布が正しいかどうかを定量的に調べるためには、真の深さ方向分布が必要である。そのため、真のデータにノイズを与えることによって実験を模擬するシミュレータも実装した。さらに、本助成金を活用することにより、ラザフォード後方散乱法のデータを取得し、結果の妥当性を確認できた。また、ナノ粒子系などの不均一材料系に対応させるべく、光エネルギー依存性を組み込んだ。ソフトウェアはクラウド上にアップロードしたので、世界中の誰でもいつでも気軽に使用できる。今後の課題では、四次元(空間三次元+時間1次元)可視化へ向けた計測系の開発や、多元素から構成される積層薄膜の反応拡散過程を捉えるためのシミュレーションとの融合などを、研究対象としていく予定である。

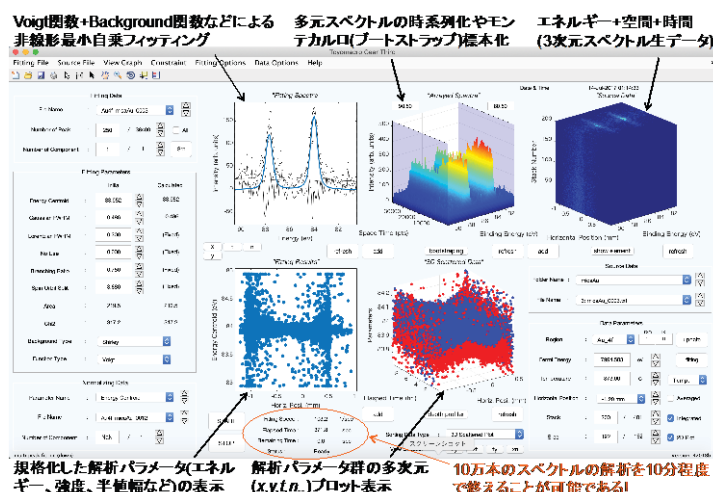


図1. 角度と時間に分割された光電子スペクトルデータのピークフィッティング解析ソフトウェア

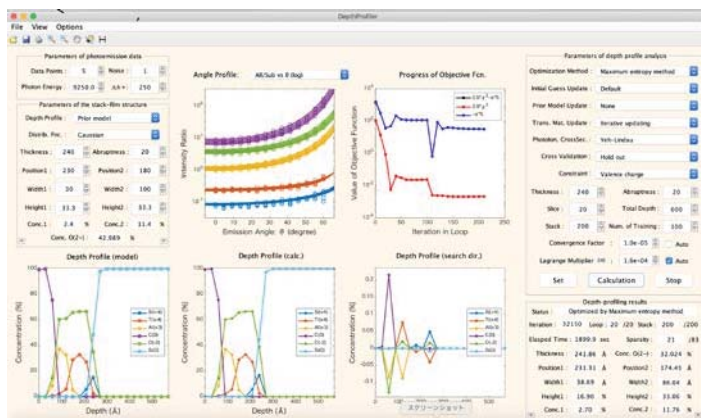


図2. HARPESデータの深さ方向分布解析ソフトウェア

## 【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 豊田智史, 横山和司他, 雰囲気制御 X 線光電子分光によるゲート積層薄膜界面深さ方向分布の時系列解析法の開発, 電子デバイス界面テクノロジー研究会, 東レリサーチセンター, 2019年1月26日.
- ・ 豊田智史, 横山和司他, NAP-HARPES データを用いた積層薄膜界面の深さ方向分布解析法の開発, 第15回SPring-8産業利用報告会, 兵庫県民会館, 2018年9月7日.



## 硬 X 線光電子分光を用いたスピントロニクス材料の埋もれた界面における磁化分布計測技術開発

Development of measuring techniques for magnetization distribution at buried interface in spintronics materials using hard X-ray photoelectron spectroscopy

保井晃・公益財団法人高輝度光科学研究センター・

利用研究促進部門・研究員

池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所

附属 高度計測技術実践センター・准教授

### 1. 研究目的

スピントロニクス材料は、高密度記録媒体や低消費電力、かつ、高速、大容量な次世代メモリ等への応用が期待されており、次世代 IT 機器の基盤となる材料である。特に、スピントロニクス材料を用いた次世代デバイスは、革新的な省エネルギー化の可能性を秘めている。例えば、現在使用されている論理集積回路中のメモリは、データを保持するためには常に電気供給を行う必要があるが、スピントロニクス材料を用いた次世代メモリでは、電子スピンにデータを保持させるため、待機電力を必要としない。全ての現存のメモリを、スピントロニクス材料を用いたメモリに置き換えれば、革新的な省エネルギーにつながる。

そのスピントロニクス材料には多様な磁性多層膜が用いられているが、各層間の磁氣的結合の解明が重要であり、層界面の磁化分布を解析する技術の開発が求められている。我々は HAXPES が持つ特徴である高いバルク感性 [1]を生かした深さ分解 MCD-HAXPES (HAXPES スペクトルの磁気円二色性) 測定に注目した。その特徴は、磁性多層膜研究において、広く用いられている軟 X 線吸収 MCD (特徴的検出深さ  $\lambda$ -数 nm) に比べ、より内部の情報 ( $\lambda$ -数十 nm) を得ることができることである。したがって、酸化保護層等に埋もれた界面の磁性を調べることが可能であり[2]、実デバイス構成に近い材料に適用できる。さらに、化学シフトや価数状態の検出に敏感であり、化学結合状態と磁性を互いに関連付けた解析が可能である。

しかし、従来の MCD-HAXPES 計測は、交換バイアスで磁化飽和が保たれている試料に限定されている。これは試料付近から発生する漏洩磁場等により、光電子がローレンツ偏向を受け、測定が困難となるためである。本研究は、磁場漏洩を抑制する機構開発を行い、本手法の実用性をさらに向上させることを目的としている。

### 2. 研究内容と成果

磁場印加状態における HAXPES 計測において必要な、試料付近からの漏洩磁場の発生・抑制手法の開発を行った。ここで、次世代のハードディスク用ヘッドとして注目されている面直通電型巨大磁気抵抗(CPP-GMR)素子等への適用を念頭に置き、磁場印加方向は面内方向とした。これまでの研究では、着磁源としてネオジム永久磁石を用い、そ

れと純鉄ヨーク、および、試料とでリング状の閉回路を作ること、漏洩磁場の発生低減を図っていた。しかし、純鉄ヨークと試料間のわずかな空隙で漏洩磁場が発生し、それが光電子飛行軌道に影響を与えることが分かっていた。これは、空隙での透磁率の急激な変化に起因している。そこで、漏洩磁場を抑制するため、純鉄ヨークと試料間を埋める高透磁率ペーストの開発を行った。高透磁率ペーストは、Fe-50%Ni のパーマロイ粉末と超高真空対応接着剤で構成される。磁化測定結果から、その高透磁率ペーストに含まれるパーマロイ粉末の含有量は約 54%と見積もられた。ただ、その比透磁率は約 2.1 であり、漏洩磁場の低減にほとんど効果が無いことが分かった。今後はペーストに含まれるパーマロイ粉末の含有量を増やすなどの更なる改良が必要である。

漏洩磁場抑制に関しては、上記のとおり試行錯誤中であるが、純鉄ヨークの形状に関しては大きな改善の余地があることを見出した。これまで、漏洩磁場の発生を防ぐために磁気ヨークと試料とでリング状閉回路を作っていたが、試料の比透磁率が小さい場合、漏洩磁場の影響が顕著で、偏向を受けた光電子軌道を補正するための補正電圧を印加しても、光電子を検出できなかった。しかし、試行実験として磁気ヨークを外し、永久磁石と非磁性試料を密着させただけの状態で、試料に対する HAXPES 計測を行っ



図：高透磁率ペーストの写真

たところ、補正電圧 13 V を印加することで、0.1 T 印加下の HAXPES 計測を行うことができた。非磁性物質が計測できたことは、あらゆるスピントロニクス材料において、0.1 T までの計測が可能になったことを意味する。今後、本助成金で購入させていただいた磁場解析ソフトウェアを用いて、漏洩磁場の発生を低減する最適な磁気ヨーク形状を探っていく予定である。

本開発は、磁場印加条件下での HAXPES 計測技術の汎用化につながるだけでなく、実用スピントロニクス材料の埋もれた界面の電子・磁化状態が明らかになる。この情報は、マイクロマグネティクスシミュレーション等の理論計算にフィードバックされる。本手法と理論計算による相補解析は、次世代スピントロニクス素子開発の飛躍的な高効率化に貢献できると期待される。

謝辞

磁場印加条件下の HAXPES 計測は、SPring-8 BL09XU で行いました(課題番号:2018A1418、2018B1513)。高透磁率ペーストの磁化測定につきまして、埼玉大学の道村真司助教の御助力をいただきました。

参考文献

- [1] E. Ikenaga *et al.*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **190**, 180 (2013).
- [2] G. H. Fecher *et al.*, Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 1576 (2007).
- [3] E. Ikenaga *et al.*, Sync. Rad. News **31**, 10 (2018).

# 宇宙線を用いた火山の CT 撮像

## CT imaging of volcanoes by using cosmic-ray

宮本 成悟・東京大学・地震研究所・助教  
森島 邦博・未来材料システム研究科・特任助教

### 1. 研究目的

静岡県伊東市に位置する大室山（スコリア丘・単成火山）の CT 撮像の実証観測を行う計画を立てている。山を囲むように原子核乾板検出器を山麓に十数点設置し、医療における X 線 CT 撮像の様に、三次元密度構造を明らかにする。そのために 1) 再構成アルゴリズムの研究と実現可能性の評価、 2) 小型観測器でテスト観測を行った。

### 2. 研究内容と成果

三次元密度再構成に関して、ラドン変換という数学的操作に基づく Filtered Back Projection を宇宙線による火山観測用に応用したアルゴリズムの改善を行った。近年火山の形状は、噴火活動中であっても航空機や人工衛星によるレーダー観測によって把握されることが多い。従って、Feldkamp(1984)による近似法に、山体形状を補正する項を追加し、大室山のケースで実現可能性のシミュレーションを行ったところ、図 1 に示されるような改善が見られた。この研究結果は学術論文に投稿され、出版されている。

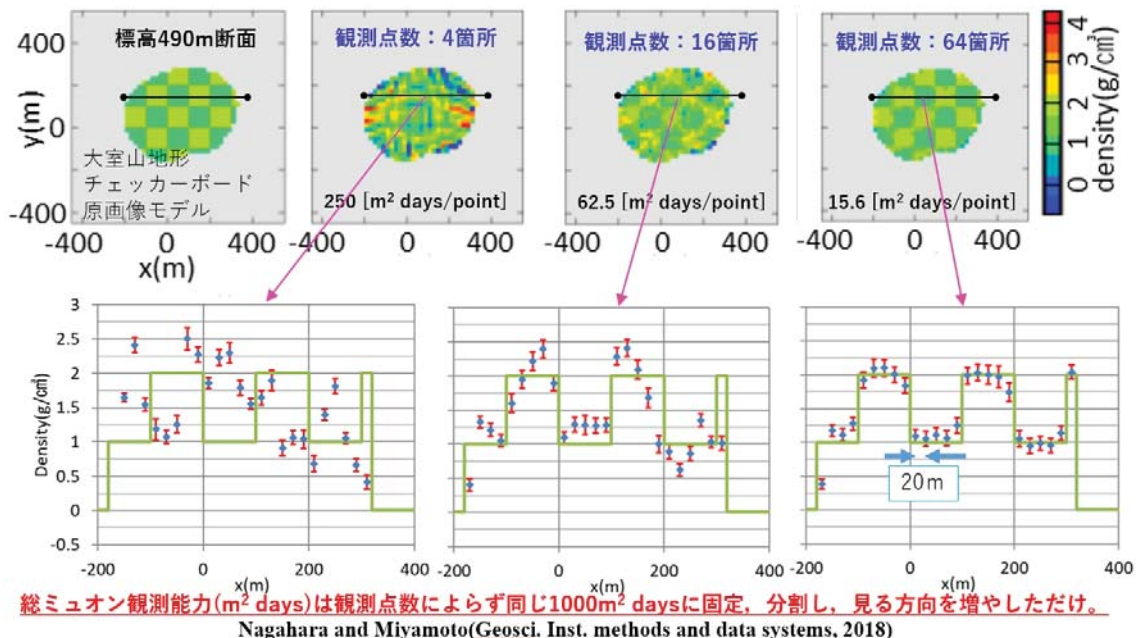


図 1 : 従来の Filtered back projection に山体形状を把握する独自の補正項を加え、再構成を行った結果。上段は大室山の標高 490m、ちょうどクレーター底の下辺りの断面における密度の違いが色で示されている。列は観測方向の違いを表し、左から原画像、4 方向、16 方向、64 方向である。下段は原画像との詳細を詳しく見るために、緯度を固定した線に沿った密度 profile を示したものの。横軸は Easting (m)、縦軸は密度を示し、plot 点が観測される宇宙線の統計誤差を含まない場合の再構成密度、誤差棒が統計誤差の大きさを表す。

観測に関する進展として、2018 年度春、宇宙線による火山内部観測を大室山で行った。小型の観測器を大室山の北北東・西・南南東の3方向から山体中央に向けて設置した。2ヶ月の照射期間の後、名古屋大学の施設にて現像を行った。同施設にて飛跡読み取りの際に最適な厚みまで感度層を膨潤したのち、高速飛跡読み取り装置 HTS にてアナログの宇宙線飛跡画像を位置情報・角度情報をもったデジタルデータに変換した。その後各原子核乾板間を越えてつながる飛跡を再構成し、火山山体を貫通する宇宙線を選択し、火山山体の密度構造マップを形成した。結果の一部を図2に示す。

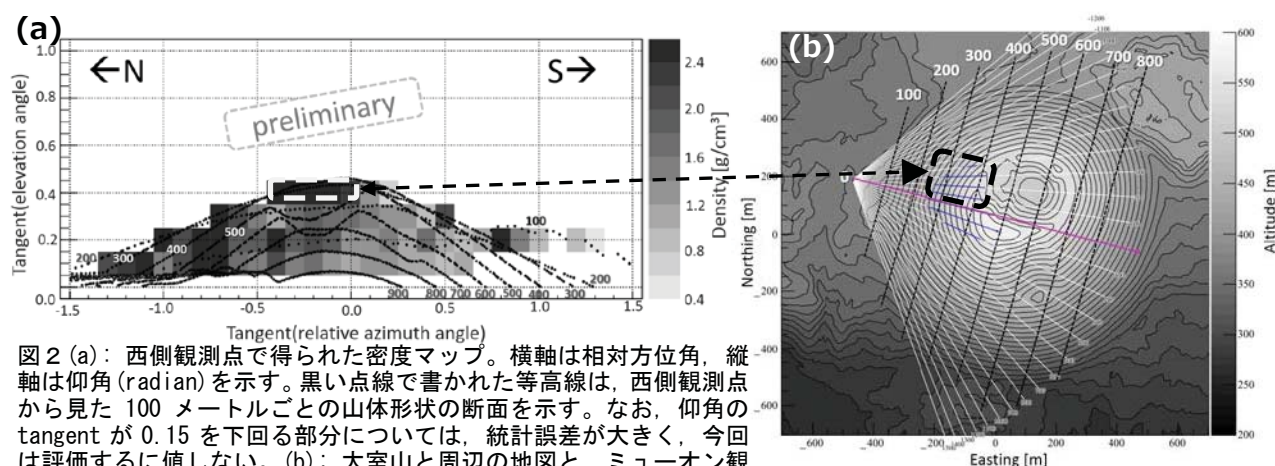


図2 (a): 西側観測点で得られた密度マップ。横軸は相対方位角、縦軸は仰角 (radian) を示す。黒い点線で書かれた等高線は、西側観測点から見た 100 メートルごとの山体形状の断面を示す。なお、仰角の tangent が 0.15 を下回る部分については、統計誤差が大きく、今回は評価するに値しない。(b): 大室山と周辺の地図と、ミュオン観測点との位置関係。白い実線は典型的なミュオンの到来方向を表す。今回、黒い破線で示された箇所に高密度領域が観測された。

西側クレーターリムに高密度領域が存在することを明らかにした(2018 年度火山学会などで発表)。この高密度領域は、古谷野ら(火山, 1995)の地質学的調査で推定される、「噴火活動終盤にクレーターに溶岩湖がたまり、その溶岩がクレーターの壁面にへばりついたもの」である可能性が高い。

2019 年度は更に観測点と観測機である原子核乾板検出器の有効面積をふやし、より深部、より高い空間分解能で、さらなる内部構造解明を目指す。具体的には 10 以上の方向からの観測を実行する。

### 【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- S. Nagahara and S. Miyamoto, Feasibility of three-dimensional density tomography using dozens of muon radiographies and filtered back projection for volcanos, *Geoscientific Instrumentation, Methods and Data Systems*, 7, 307-316, (2018) [<https://doi.org/10.5194/gi-7-307-2018>]

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- 宮本成悟, 長原翔伍, 森島邦博, 中野敏行, 小山真人, 鈴木雄介, ミュオグラフィによる大室山スコリア丘の密度構造イメージング～全方位ミュオグラフィ実現に向けた予備観測～, 日本火山学会 2018 年秋季大会, 秋田大学, 2018 年 9 月 26-28 日



## 原子核乾板を用いた 100 MeV 級レーザー加速プロトンの特性評価 Characterization of 100 MeV-class laser-accelerated protons using nuclear emulsion

金崎真聡・神戸大学大学院・海事科学研究科・助教  
福田祐仁・量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所・上席研究員  
神野智史・東京大学大学院・工学系研究科・助教  
浅井孝文・神戸大学大学院・海事科学研究科・大学院生  
森島邦博・名古屋大学高等研究院・未来材料システム研究所・特任助教

### 1. 研究目的

近年、新たなイオン加速手法として、レーザー駆動イオン加速が注目されており、加速器設備の小型化・省電力化が期待されている。しかしながら、100 MeV を超えるプロトン発生は未だ成功していない。また、100 MeV を超えるプロトンを精度良く検出できる汎用の検出器も存在しない。我々の研究チームが世界に先駆けて開発したマイクロメートルオーダーの水素クラスターをターゲットとしたイオン加速では、クラスターのクーロン爆発によって 100 MeV を超える高エネルギープロトンが発生する可能性がある。このような高エネルギープロトンのエネルギースペクトルや空間分布を、イオンの飛跡を高精度に可視化できる原子核乾板の技術を用いて評価する技術を開発し、安定かつ高品質なイオンビーム発生につなげることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

レーザー駆動イオン加速実験では、高強度レーザーとターゲット物質との相互作用により白色のエネルギースペクトルを有するイオンが加速され、現在では、100 MeV に迫るプロトンの加速が確認されている。しかしながら、イオンと同時に X 線や電子線といったイオン計測においてノイズとなる成分が同時発生するため、特に数十 MeV を超える高エネルギーレーザー加速イオンの計測には困難な課題が残されている。これまで、我々のチームでは、X 線や電子線に感度を有さず、混成場においてもイオンのみを計測可能なエッチング型固体飛跡検出器 CR-39 を使い、レーザー加速イオンのエネルギースペクトルや空間分布の計測を行ってきた。しかしながら、CR-39 上にエッチピットを形成するためには、イオンが検出閾値以上のエネルギーを付与する必要があるため、20 MeV を超えるプロトンではエッチピットが形成されない。即ち、100 MeV 級のプロトン計測には減速材との組み合わせが必要となり、検出器サイズが大きくなる。

このような状況下、高エネルギープロトンの飛跡も検出可能な原子核乾板を用いたレーザー加速イオン計測手法の開発を行った。原子核乾板は、飛跡に対して高い位置と角度分解能を有する検出器であり、現像によって荷電粒子の飛跡を光学顕微鏡下で観察可能にする。しかし、電子線にも感度を有するため、混成場におけるイオン計測では、現像条件を調整し、電子線の飛跡を検出されにくくする必要がある。そこで、量子科学技



術研究開発機構関西光科学研究所の高強度レーザーJ-KAREN-Pで行われた水素クラスターターゲットを用いたイオン加速実験において、原子核乾板に対して10 MeV級のプロトンを照射し、レーザー加速プロトンの検出が可能か確かめた。現像条件として、電子線に比べてエネルギー付与の大きいプロトンの飛跡が優先的に現像されるように、現像液のpHを素粒子実験で通常用いられている9.8から7.3に下げた。また、電子線の飛跡が成長せずプロトンの飛跡が十分に観察可能な現像時間を統計解析によって25分が最適であると決定した。このように見出した低感度現像条件を用いることにより、世界で初めて、原子核乾板を用いたレーザー加速プロトンの計測に成功した。また、エネルギースペクトルの計測においては、CR-39と同様の結果が得られた。即ち、原子核乾板はレーザー加速イオン計測においてCR-39と相補的に利用可能な検出器であることを明らかにした。

次に、加速器で100, 160, 230 MeVのプロトンを照射した原子核乾板に低感度現像条件を適用したところ、どのエネルギーにおいても、プロトンの飛跡が問題なく観察可能であった。即ち、本研究で見出した低感度現像条件でも100 MeVを超える高エネルギープロトンを減速させることなく検出可能であるため、CR-39に比べて検出器体系の小型化が可能であることが明らかとなった。

以上の結果を踏まえ、今後は、原子核乾板を用いた検出器体系内におけるプロトンの電磁散乱量から入射エネルギーの逆推定が可能となるレーザー加速イオン用エネルギースペクトロメータの設計を行う。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- Takafumi Asai, Masato Kanasaki, Satoshi Jinno, Nobumichi Shutoh, Satoshi Kodaira, Tomoya Yamauchi, Keiji Oda, Kunihiko Morishima, Yuji Fukuda, Application of a nuclear emulsion for identification of multi-MeV protons in laser ion acceleration experiments, submitted to High Energy Density Physics.

### <国際・国内会議>

- Takafumi Asai, Masato Kanasaki, Satoshi Jinno, Nobumichi Shutoh, Tomoya Yamauchi, Keiji Oda, Kunihiko Morishima, Yuji Fukuda, Application of a nuclear emulsion to laser-driven ion acceleration experiment using micron-sized hydrogen cluster target, 14th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 8-9, Dec. 2018.
- 浅井孝文, 森島邦博, 宇野雅貴, 高野雄太, 森井厚作, 坂本溪太, 清水和輝, 神野智史, 小平 聡, 首藤信通, 小田啓二, 山内知也, 福田祐仁, 桐山博光, 金崎真聡, 原子核乾板を用いたレーザー加速陽子線の計測、第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年9月18日~21日.

### <産業財産権>

- なし

超高感度核スピン計測による GaN 結晶中の自発分極の直接観察  
Direct Observation of Spontaneous Electric Polarization in GaN Crystals through  
Ultra-High Sensitive Nuclear-Spin Measurements

研究代表者

佐々木 進・新潟大学・工学部・准教授

研究分担者

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

久志本真希・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

白石 賢二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

森 勇介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・寄附研究部門教授

研究所担当教員

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

久志本真希・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

白石 賢二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

森 勇介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・寄附研究部門教授

## 1. 研究目的

GaNをはじめとする窒化物半導体では、自発分極(=イオン結合性が強いことに起因して、物質内部に生じる静電界)が存在すると考えられており、その傍証として複数の実験事実が報告されてきた。しかしながら、申請者の知る限り、このような自発分極を実験により直接観測したとの報告は無い。研究代表者は、物質に照射した非破壊の電波に対する核スピンからの微弱な応答を検出する装置をゼロから独自に構築し、市販装置の数100倍の超高感度化を実現している。核スピンは、対象とする物質の構成要素であるため、物質内部のミクロな電界を直接的に観測できる、内蔵された究極のプロープである。この事実に着目し、GaN結晶のGa核スピンをプロープとして、GaN結晶内部の自発分極を直接的に観測することを目的とする。

## 2. 研究内容と成果

代表者が自ら構築し改良を重ねてきた核磁気共鳴装置を用いて、森教授から提供されたc面GaN自立基板中の69/71Ga-NMR信号を見出し、以下の知見を得た。

[1]静磁場に対するc軸の角度(以下 $\theta$ )を変えて69/71Ga-NMR周波数スペクトルを取得した。その結果、中心周波数の共鳴線(center line)に対して、大きなsplitを持った2本の共鳴線(satellite lines)が観測された。Splitの大きさは、 $\theta=0$ の時に最大で、 $55^\circ$ 付近でゼロになり、さらに角度を大きくするとsatellite linesはcenter

line で “交叉” し,  $\theta=90^\circ$  での split は,  $\theta=0$  の split の 1/2 であった。

\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・草薨亮<sup>1</sup>, 鈴木康平<sup>1</sup>, ○佐々木進<sup>2</sup>, 森勇介<sup>3,5</sup>, 久志本真希<sup>4</sup>, 天野浩<sup>5</sup>, 白石賢二<sup>5</sup>,  
GaN 自立基板における自発分極の直接観察, 2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術  
講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月 18 日~21 日。

## 放射線環境下における CNTFET のデバイス特性に関する研究 Investigation of the device properties of CNTFETs under radiation environment

石井聡・東京電機大学・理工学部・助教  
濱野毅・放射線医学総合研究所・加速器工学部 静電加速器運転室・室長  
大野雄高・名古屋大学・未来エレクトロニクス集積研究センター・教授

### 1. 研究目的

カーボンナノチューブ (CNT) は、放射線耐性を有することから、カーボンナノチューブ電界効果型トランジスタ (CNTFET) を用いた放射線環境用デバイスの開発が期待されている。我々は、昨年度までに、電離放射線の 1 種であるガンマ線を CNTFET に照射すると、閾値シフトや OFF 電流の増加などのデバイス特性が変化することを確認し、その原因について酸化膜中の捕獲電荷の形成に着目した調査をした。本年度は、放射線に対して構造的な変化がないとされる CNT チャネルについても着目し、その電気特性の変化を評価することで、放射線環境下のデバイス特性制御に必要な知見を得ることを目的とした。

### 2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

放射線環境下で、CNT チャネルの電気特性が CNTFET のデバイス特性に与える影響を調査するために、実験では CNT 薄膜のみの電気特性を評価した。図 1 に示すように、CNT 薄膜は、酸化膜のない PEN 基板の表面に CNT 分散液をディップコートすることで作製した。続いて、CNT 薄膜の表面には、シャドウマスクを用いたスパッタ蒸着で Au 電極 (200 nm) を形成した。

放射線照射実験では、放射線医学総合研究所の TITAN320 を利用した。また、電離放射線として実効エネルギーが 82 keV の硬 X 線を照射した。作製した CNT 薄膜は、ステンレス製の照射容器の内部に設置して  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa まで真空引きした後、50 kPa の  $N_2$  ガスで封入した。続いて、CNT 薄膜に 0~10 V の直流電圧を印加した状態で、容器の外部から硬 X 線の照射と停止を線量率 36.1 mGy/sec で繰り返しながら電流を測定した。

図 2 に、硬 X 線照射前の CNT 薄膜の電流 - 電圧特性 ( $I-V$  特性) を示した。オーミック特性を示してお

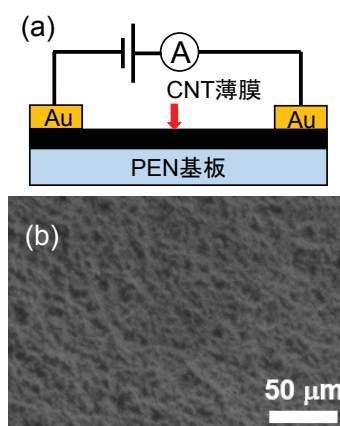


図 1 (a) 測定サンプルと (b) CNT 薄膜表面の SEM 像.

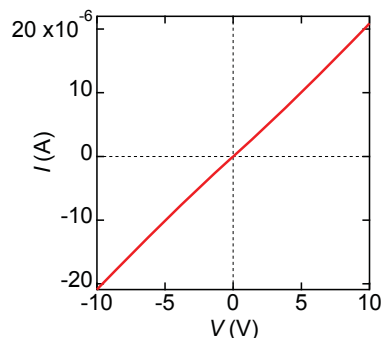


図 2 硬 X 線照射前の CNT 薄膜の  $I-V$  特性.

り、ゲート電圧を印加することなくマイクロアンペアオーダーの電流が流れた。このことは、CNT 密度が高く、電流は金属 CNT を流れていることを示している。図 3 (a) に、この金属 CNT を流れる電流の硬 X 線照射に対する変化をに示した。照射に対してほとんど変化がないように見えるが、図 3 (b) で各グラフをシフトさせて比較したところ、電流は照射に対して減少し、照射を停止すると増加し回復傾向を示すことが分かった。つまり、硬 X 線照射に対して、CNT 薄膜を流れる電流は応答することが確認できた。また、電流の減少量は印加電圧とともに大きくなった。CNT の構造は、本研究で照射した硬 X 線の線量領域では変化しないことが分かっている。そのため、観測された電流の減少は、伝導キャリアが硬 X 線との相互作用により散乱を受けたことを示唆している。

本研究では、金属 CNT を流れる電流に対する硬 X 線の影響を調査した。その結果、CNT の構造変化がなくても内部を流れる伝導キャリアが影響を受けることを確認できた。CNTFET の伝導チャンネルは主に半導体 CNT から構成されるが、金属 CNT と同様に内部の伝導キャリアは放射線の影響を受けると推測される。今後、放射線環境デバイスとして CNTFET を開発する上で、ゲート酸化膜はもとより、CNT 中の伝導キャリアが受ける散乱も考慮したデバイス特性の制御技術を構築する必要がある。

### 【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 石井聡, 鈴木慧, 石川剛弘, 小西輝昭, 濱野毅, 廣谷潤, 大野雄高, 平尾敏夫, Current response of DNN crystals/CNT thin film to hard X-ray, 第 56 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学, 2019 年 3 月 2 日~4 日.
- ・ 鈴木慧, 濱野毅, 石川剛弘, 小西輝昭, 廣谷潤, 大野雄高, 平尾敏夫, 石井聡, DNN 微結晶/CNT 薄膜の作製と硬 X 線電流応答, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2019 年 3 月 9 日~12 日.

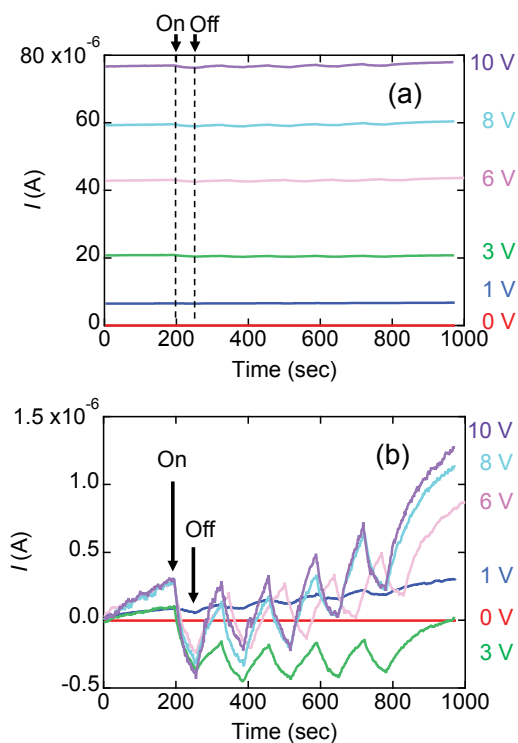


図 3 (a) CNT 薄膜の X 線に対する電流応答. (b) (a) のグラフをシフトさせて比較したもの.



## ナノカーボン微細構造体の作製とデバイス応用

Structure control of nano-carbon materials and application for electrical devices

研究代表者 杉目 恒志・早稲田大学・高等研究所・講師(任期付)

研究分担者 大野 雄高・名古屋大学未来材料・システム研究所・教授

研究所担当教員 大野 雄高・名古屋大学未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)が基板に高密度に垂直配向成長している「フォレスト」を利用し[1,2], UV リソグラフィと組み合わせることで高性能な立体型櫛型電極の作製と評価を目的とした。リソグラフィによる微細化プロセスと CNT の成長プロセスがフォレスト構造に与える影響を調べ、プロセスの最適化を行うことで、より高感度で耐久性のある小型バイオセンサの開発を目指した。

### 2. 研究内容と成果

UV リソグラフィを用いて Si 基板上に金属電極(Au/Ti)と触媒(Co/Nb/Ti)をパターンニングした。熱CVD法により高密度CNTを成長させ立体型櫛型電極を作製した(Fig. 1a, c)。熱分解カーボンを用いた IDE の作製プロセス(約 1000°C, 数時間)[3]と比較して、本研究のプロセスは 470°Cで数分間でありガラス基板など廉価な基板の使用が可能である。

バイオセンサとしての基本的な特性評価はサイクリックボルタンメトリ(CV)による KCl 中(100 mM)の  $K_4[Fe(CN)_6]$ (100  $\mu$ M)の測定によって行った。リファレンスの Au 電極 IDE(Au-IDE)と比較して CNT フォレストを成長させた IDE(CNTF-IDE)では酸化還元電流が定常状態に早く到達した。またレドックスサイクルによる電流増幅は CNTF-IDE

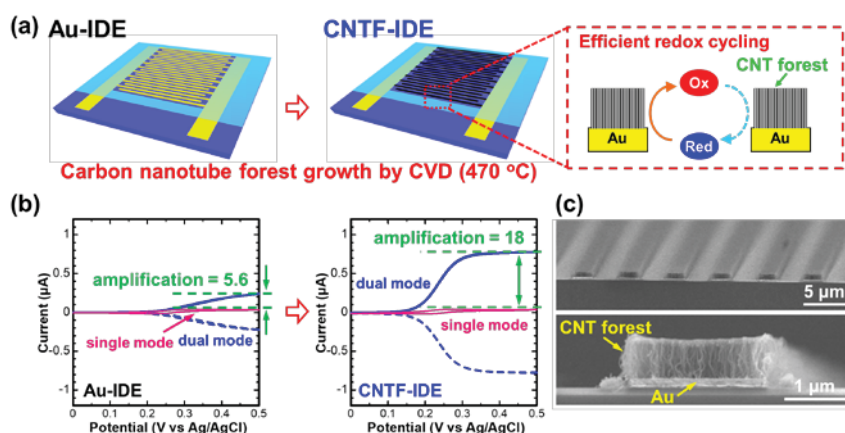


Fig 1. (a) Schematics of the Au-IDE (reference) and the CNTF-IDE. (b) CV results of the Au-IDE and the CNTF-IDE with the  $K_4[Fe(CN)_6]$  (100  $\mu$ M) in KCl (100 mM) at the scan rate of 10 mV/s. (c) SEM images of the CNT forests on Au electrodes.

では 18 倍であり, Au-IDE と比較しておよそ 3 倍高かった(Fig. 1b)。神経伝達物質のモデルケースとしてドーパミンを選択し, L-アスコルビン酸(100  $\mu$ M)共存下において PBS 中(pH 6.0)での選択的測定を行った結果, 線形領域が 100 nM - 100  $\mu$ M, 検出感度が 14.3  $\mu$ A mol<sup>-1</sup> L, 検出限界(LOD, S/N=3)が 42 nM と CNTF-IDE は高い特性を示した。

#### <参考文献>

[1] Sugime et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 073116 (2013). [2] Sugime et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 15440 (2014). [3] Niwa et al., *Anal. Chem.* **66**, 285 (1994).

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- H. Sugime, T. Ushiyama, K. Nishimura, Y. Ohno, and S. Noda, "An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors," *Analyst* **143**, 3635-3642 (2018).

#### <国際・国内会議>

- Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors," 1 & 2D Materials International Conference and Exhibition (1 & 2DM), Tokyo Big Sight, Koto-ku, Tokyo, Japan, Jan. 29-30, 2019.
- Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Interdigitated electrode with high mass density carbon nanotube forests for electrochemical biosensors," 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT18), PA028, Peking University, Beijing, July 19, 2018.
- Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Low temperature growth of high mass density CNT forests on conductive supports and application for electrochemical biosensors," 2018 Nanotechnology Materials and Devices (NMD) Workshop, University of Cincinnati, Cincinnati, OH, USA, May 21, 2018 (invited).
- Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors," RSC Tokyo International Conference 2018, 3-23, Makuhari Messe, Chiba, September 7, 2018.

#### <産業財産権>

• 発明者：杉目恒志, 野田優, 大野雄高, 牛山拓也, 出願人：学校法人早稲田大学, 国立大学法人名古屋大学, 「立体型櫛型電極およびその製造方法」, 特願 2017-166904, 出願日 2017年8月31日.

## 低消費電力人工シナプス素子開発を目指した酸化物メモリスタ 材料の原子・電子構造解析

Atomic and electronic structure analysis of oxide based memristive materials for low  
power consumption artificial synaptic devices

藤平 哲也・大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
酒井 朗・大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
竹内 正太郎・大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
井阪 健・大阪大学・大学院基礎工学研究科・博士前期課程  
五十嵐 信行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

超低消費電力の非従来型記憶論理演算素子（メモリスタ型人工シナプス）への応用が期待される金属酸化物系の抵抗変化材料について、抵抗変化現象の原子レベル素過程を理解し、高機能メモリスタ素子の設計と開発を行うことを目的とする。抵抗変化の起源と考えられている電界誘起の局所酸化・還元による原子構造・電子状態変化を高分解能電子顕微鏡観察により解析し、材料・素子作製プロセス、電圧印加履歴、および電気特性との相関を明らかにする。特に、還元  $\text{TiO}_2$  結晶を用いた 4 端子メモリスタの系にフォーカスし、構造-物性相関に関するナノ・原子レベル知見を新規素子のデザインにフィードバックすることにより、結晶中局所酸素濃度（酸素空孔分布）の精密制御にもとづいた低消費電力・高機能メモリスタ素子を開発する。

### 2. 研究内容と成果

電界誘起の局所酸化・還元反応にもとづく抵抗変化（RS）を示す  $\text{TiO}_2$  結晶を対象として、平面型 4 端子素子の作製と電気特性評価、および高分解能電子顕微鏡観察による微細構造・電子状態の解析を行った。平面型素子の形成面として、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の(100)および(001)の 2 通りの面方位を有するデバイスを作製した。これらの面方位では面内方向の酸素原子サイトの連結様式が異なっており、酸素空孔拡散挙動の違いを反映した異なった抵抗変化特性の発現が期待される。今回、ルチル型  $\text{TiO}_2$ (100)および(001)単結晶メモリスタ素子に電圧を印加することにより形成された抵抗変化領域に対して、走査透過型電子顕微鏡（STEM）法および電子エネルギー損失分光法（EELS）を用いた観察を行い、電気的特性と結晶構造・電子状態の相関を明らかにした。

ルチル型  $\text{TiO}_2$ (100)および(001)単結晶基板に対し、真空度  $10^{-6}$  Pa、 $700^\circ\text{C}$ 、6 時間の条件で熱還元処理を施し、結晶内に酸素空孔を生成した。その後、基板表面にスパッタリングにより Pt 電極を形成し、平面型 4 端子素子を作製した（図 1 参照）。真空雰囲気中で電極 2 と 4 に  $-8\text{ V}\sim 8\text{ V}$  の電圧を電圧値および極性を変化させながら印加し、電極 1-3

間および 2-4 間の抵抗変化を測定した。電極 2,4 への正電圧の印加により、電極 1-3 間に酸素空孔濃度が高い領域（低抵抗領域）が形成されるのが電気着色現象により確認された（図 1(a)(b)）。このとき、電極 1-3（2-4）間の抵抗値は減少（増大）するのが観測された。(100)面素子においては、繰り返しの電圧印加により電極 1-3 間に筋状の不可逆的な着色領域が形成され、抵抗変化比が減少するのが観察された。一方、(001)面素子では着色領域の境界がブロードであり、多数回の抵抗変化を安定的に繰り返すことが可能であることが分かった。集束イオンビーム（FIB）によるマイクロサンプリング法を用い、両素子の電極 1~4 間の抵抗変化領域から STEM 観察用試料を作製した。収差補正電子顕微鏡（JEM-ARM200, Cold-FEG）を用いた STEM 像観察、および STEM-EELS 測定により、抵抗変化領域の原子構造および Ti 原子価状態の解析を行った。

図 1(c-h)に、(100)および(001)面素子の抵抗変化（着色）領域で観察された HAADF-STEM 像および EELS 測定結果を示す。(100)面素子では表面近傍に筋状の明コントラストが観察された。高分解能 STEM 像よりこの領域では原子配列が大きく乱れており、また EELS の結果（図 1(g,h)の PS100）から Ti の原子価は強く還元された状態となっていることが確認された。一方、(001)面素子では STEM 像からは結晶構造の明確な変化は認められなかったものの、EELS により Ti が還元された状態となっていることが示された（図 1(g,h)の DB001）。結晶構造変化を伴わない微視的な価電状態の変化が、(001)面素子における良好な繰り返し抵抗変化特性の起源になっていると考えられる。

【研究成果の公表状況】

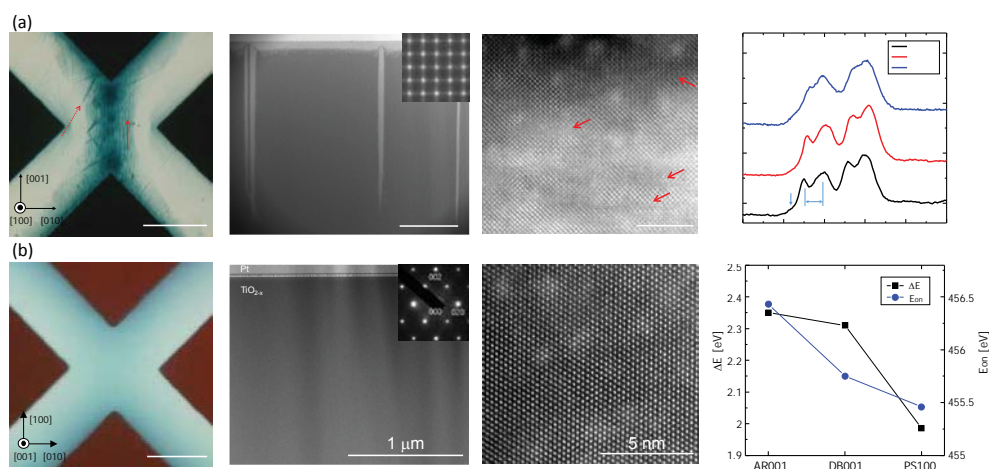


Fig. 1. Optical microscope images (a, b), STEM images (c-f), and EELS analysis (g, h) of RS regions of  $\text{TiO}_2$  four terminal devices. (a, c, e) (100) device, and (b, d, f) (001) device.

<原著論文>

- S. Takeuchi, T. Shimizu, T. Isaka, T. Tohei\*, N. Ikarashi, A. Sakai\*, Demonstrative operation of four-terminal memristive devices fabricated on reduced  $\text{TiO}_2$  single crystals, Scientific Reports, 9, 2601 (2019).

<国際会議>

- Z. Nagata, T. Shimizu, T. Isaka, T. Tohei, A. Sakai, Gate-Tuning of Synaptic Functions Based on The Oxygen Vacancy Distribution Control in Four-Terminal  $\text{TiO}_{2-x}$  Memristive Devices, SSDM2018, Tokyo, Japan, September 9-13, 2018.



## 遷移金属ダイカルコゲナイド膜をチャネルとする 超低消費電カトランジスタの断面/平面 TEM 解析

Plane/cross-sectional TEM evaluation of transition-metal di-chalcogenide channel  
ultra-low power transistor

研究代表者 宗田 伊理也 東京工業大 工学院 助教  
研究分担者 若林整 東京工業大 工学院 教授  
研究所担当教員 五十嵐信行 名古屋大学・未来材料・システム研 教授

### 1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

次世代の超低消費電力高性能トランジスタの実現に向けて、二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) など原子層レベル遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)膜の二次元半導体材料の研究が進められている。トランジスタ特性の向上のためには、原子レベルでの膜構造制御とデバイス作製技術の確立が必要であり、TEM 等を用いた原子スケールでの材料物性・構造解析により、上記デバイス開発を加速することを目標とする。本年度は、MoS<sub>2</sub> 多結晶薄膜の構造解析 (粒界の構造、結晶中欠陥、積層構造等) の解析をおこなった、本報告では、特に、MoS<sub>2</sub> 結晶粒面積と電子移動度との相関の調査結果について報告する。

### 2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

MoS<sub>2</sub> 薄膜は成長条件を変えることにより移動度が変化する(図 1)。本実験では、移動度の異なる二種類の試料の TEM 平面観察を行うことで、粒面積と移動度の関連について観察を行った。用いた試料は MoS<sub>2</sub>(スパッタ時 Ar 圧 0.55Pa、移動度 36cm<sup>2</sup>/V/s)および、MoS<sub>2</sub>(0.75Pa、46cm<sup>2</sup>/V/s)である。

MoS<sub>2</sub> (0.55Pa、36cm<sup>2</sup>/V/s) の断面 TEM 像を図 2 に示す。MoS<sub>2</sub> 原子層が基板表面に対して平行であることや、約 3 原子層の厚さであることが観察される。

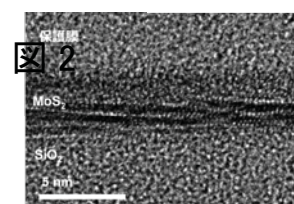
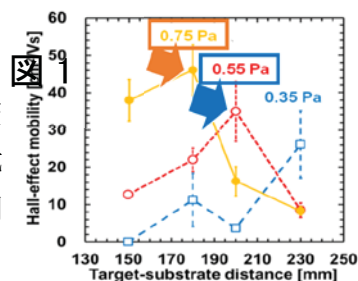
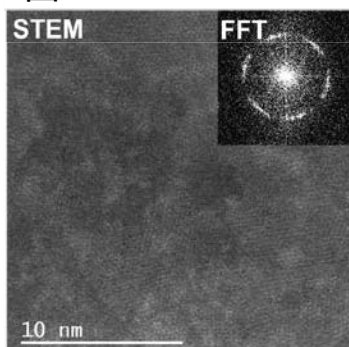
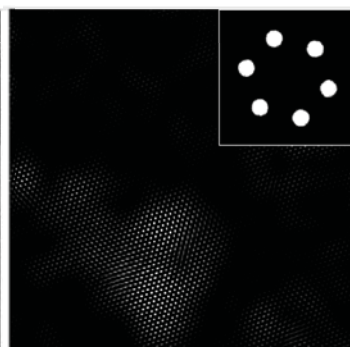


図 3a



b

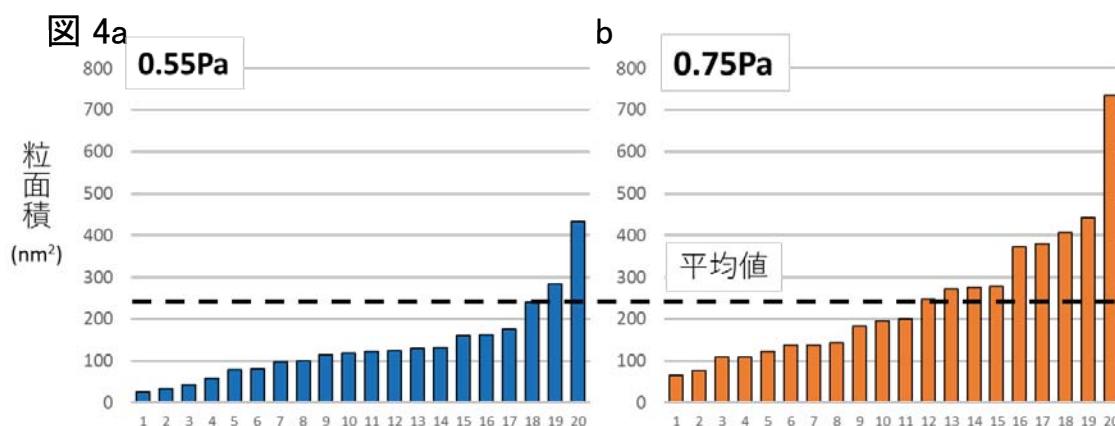


MoS<sub>2</sub> (0.55Pa、36cm<sup>2</sup>/V/s) の平面 STEM 像を図 3a に示す。挿入図はその STEM 像を高速フーリエ変換(FFT)して得られた空間周波数成分である。この空間周波数成分の輝点がリング状になっていることは、MoS<sub>2</sub> 膜が多結晶であることを



示している。結晶粒の面積を測定するにあたり、FFT を用いて得られた空間周波数成分に六角形のマスクをかけ(図 3b 挿図)、逆 FFT (IFFT)をかけて、特定の方位を持った結晶粒の像のみを抽出し、そのピクセル数を計測することにより、結晶粒面積を測定した(図 3b)。得られた結晶粒面積の分布を図 4a に示す。縦軸が結晶粒面積であり、面積順に測定値を並べた。結晶粒の面積の平均は  $135\text{nm}^2$  である。

MoS<sub>2</sub> (0.75Pa、46cm<sup>2</sup>/V/s) 試料について、同様な方法で、結晶粒の面積を計測した。この結果を図 4b に示す。粒面積の平均値は  $244\text{nm}^2$  であった。MoS<sub>2</sub> (0.75Pa、46cm<sup>2</sup>/V/s) 試料と比べ、全体的に大きくなっていることが明らかである。上の結果は、移動度の向上と結晶粒面積との間に、正の相関があることを示している。(11pt 明朝体)



#### 【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文>

・ Jun'ichi Shimizu, Takumi Ohashi, Kentaro Matsuura, Iriya Muneta, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Nobuyuki Ikarashi, Hitoshi Wakabayashi, Low-Temperature MoS<sub>2</sub> Film Formation using Sputtering and H<sub>2</sub>S Annealing, IEEE Journal of the Electron Devices Society (2018): DOI: 10.1109/JEDS.2018.2854633

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

Takuro Sakamoto, Takumi Ohashi, Kentaro Matsuura, Iriya Muneta, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Yuuta Suzuki, Nobuyuki Ikarashi, Hitoshi Wakabayashi, Mechanism for High Hall-Effect Mobility in Sputtered-MoS<sub>2</sub> Film Controlling Particle Energy, IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference, サンフランシスコ (米国), 2018年10月15日~2018年10月18日.

<産業財産権>

・なし

## 全固体電池におけるバンドアライメントと界面抵抗の調査

Investigation of relationship between band alignment and interface resistance in  
all-solid-state battery

川口昂彦・静岡大学・学術院工学領域・助教  
原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教  
鈴木久男・静岡大学・電子工学研究所・教授  
脇谷尚樹・静岡大学・創造科学技術大学院・教授  
坂元尚紀・静岡大学・学術院工学領域・准教授  
宇治原徹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

酸化物固体電解質を用いた「酸化物全固体電池」は安全かつ安定な次世代型電池としてその実用化が期待されている。実用化に堪え得る性能実現のためには様々な課題が残されているが、特に問題となっているのは、固体電解質と電極活物質の界面で生じる界面抵抗である。界面抵抗の原因として、各材料界面の均一性だけでなく、空間電荷層の形成、相互拡散、電解質の酸化分解反応など様々なメカニズムが提案されている。本研究では、特に正極/固体電解質界面の界面抵抗発生メカニズム解明に対して電子論の観点を導入する。界面で起こる反応では、電解質の電位窓と正極材料の Li の化学ポテンシャルの関係が重要であるが、それだけでなく界面の Li 授受の際には電子が関与するため、電子の移動も考慮する必要があると考えられる。具体的には、正極/固体電解質/負極の三層構造の積層薄膜を作製し、その正極材料のみ、または電解質材料のみを変化させ、異なるバンドアライメントで生じる界面抵抗を比較検討する。その足がかりとして本報告では、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO, 正極)、 $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$  (LLTO, 固体電解質)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO, 負極)の各物質の薄膜を作製する技術を確立することを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、薄膜作製法として RF マグネトロンスパッタ法を用いた。ターゲットには各目的組成と同等の焼結体を使用した。Ar,  $\text{O}_2$  の混合ガスをフローし、全圧 2~3 Pa、150 W の条件下で成膜温度をパラメータとして Si (001)基板上に薄膜を作製した。各薄膜の典型的な条件で得られた薄膜の X 線回折(XRD)の結果を図 1 にまとめた。正極材料である LMO については、400°Cまでは結晶化ピークが得られなかったが、450~600°Cで結晶化が見られ、Si 基板上に(111)面外配向した LMO 単相薄膜が得られた。次に負極材料である LTO については、550°Cまでは結晶化が見られなかったが、600°Cでわずかに XRD ピークが見られ、650°Cでは明瞭な(111)面外配向ピークが観測された。すなわち Si 基板上に(111)配向した LTO 単相薄膜が得られた。今回使用した Si 基板は表面にア

モルファス状の自然酸化膜が存在するため薄膜がエピタキシャル成長することは難しいが、表面エネルギーが最低となる稠密面の面外配向は起こり得る。LMO および LTO はスピネル構造を持ち、(111)面が稠密面であることから、これらに配向は説明できる。

一方、LLTO に関しては、Si 基板上的薄膜では XRD ピークを確認するが難しかった。固体電解質である LLTO は Li の移動が容易であるため Si と反応した可能性が考えられる。そこで基板を結晶類似性の高い SrTiO<sub>3</sub> 基板に変更し、引き続き (La<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> のターゲットを用いて成膜実験を行った。成膜を行った結果、600°C 以上で XRD ピークが確認されたが、LLTO ではなく La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の (024) 配向ピークであることが分かった。これは Li の蒸気圧が高いために、成膜中に Li が欠損してしまっ

たことを意味する。これを解決するために (La<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> のターゲット上に炭酸リチウムのペレット (10 mm φ) を複数枚設置することで、成膜中の Li の供給蒸気圧の向上を狙った。図 2 に 700°C で SrTiO<sub>3</sub> (001) 基板上に成膜した XRD の結果を示す。炭酸リチウムを追加しなかった薄膜では La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の (024) ピークしか観測されていないが、2 枚追加した薄膜では基板の各ピークの左肩に変化が見られ、3 枚追加した薄膜では明瞭に基板とは異なるピーク、すなわち

LLTO のピークが観測された。単相化には至っていないものの、(103) ピーク付近の逆格子マップ測定より、LLTO は SrTiO<sub>3</sub> 基板にエピタキシャルに成長し、面内格子整合した、いわゆるコヒーレント成長していることが確認された。

### 【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ ○ 棚田哲成, 川口昂彦, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹, マグネトロンスパッタリング法による全固体電池薄膜の結晶化条件の検討, 第 34 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 桐生市市民文化会館, 2018 年 9 月 26 日~27 日.

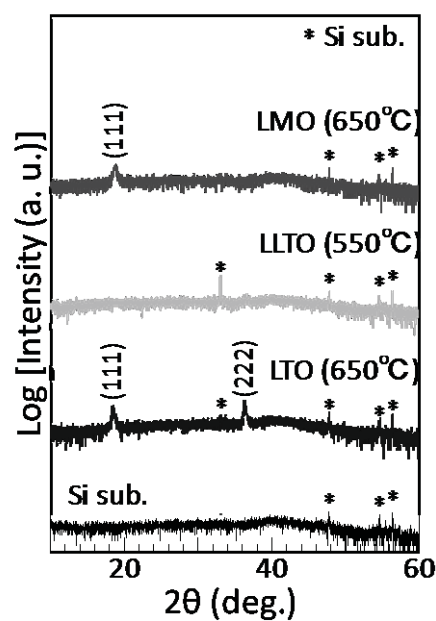


図 1 Si 基板上に作製した各薄膜 (LMO, LLTO, LTO) の XRD の結果

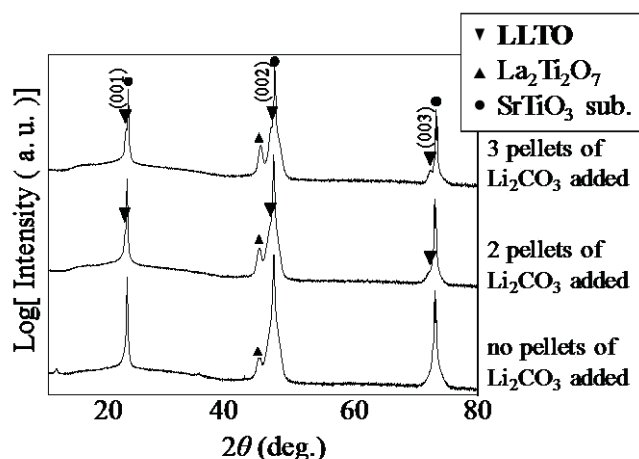


図 2 炭酸リチウムペレットの追加設置枚数と SrTiO<sub>3</sub> 基板上に 700°C で成膜した LLTO 薄膜の XRD の結果

## 基板担持脂質二重膜の相分離の制御

### Control of phase separation in supported lipid bilayer

研究代表者：手老龍吾・豊橋技術科学大学・環境・生命工学系・准教授  
研究分担者：宇治原徹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
田川美穂・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授  
原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・講師  
磯貝卓巳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・研究機関研究員  
研究所担当教員：田川美穂・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

#### 1. 研究目的

直径 1~100 nm 程度の大きさを持つナノ粒子は、高い触媒能や表面プラズモン、量子サイズ効果など、バルクの物質とは異なる性質を持つ。ナノ粒子を用いたデバイス作製に向け、ナノ粒子を結晶内の原子のように配列させた「ナノ粒子結晶」に関する研究が行われている。我々は、DNA を修飾したナノ粒子(DNA 修飾ナノ粒子)を脂質二重膜に吸着・拡散させることで、2次元ナノ粒子結晶を作製する手法を開発した。本手法では、脂質二重膜内の特定の相(指組みゲル相)に DNA 修飾ナノ粒子が分配されることがわかっている。これは、脂質二重膜内の相分離を制御することで、2次元ナノ粒子結晶の成長の起点となる核形成サイトを操作できる可能性を示唆する。それが実現できれば、配向の揃ったナノ粒子の2次元単結晶も作製可能となる。そこで、脂質二重膜の相分離を制御する手法の開発を目指す。

#### 2. 研究内容と成果

これまでに、カチオン性脂質(DDAB)の脂質二重膜が室温でゲル相と指組みゲル相の2つに相分離し、DNA 修飾ナノ粒子が指組みゲル相に優先的に分配されることがわかっている[T. Isogai *et al*, *J. Cryst. Growth* **468** (2017) 88.]. この原因として、DNA 修飾ナノ粒子が脂質二重膜の指組みゲル相の形成を促進させている可能性が考えられる。そこで、DNA 修飾ナノ粒子の有無により指組みゲル相の割合が変化するかを調べた。

図 1 に脂質二重膜単体と DNA 修飾ナノ粒子が吸着した脂質二重膜の製膜後と 60°C に保持し自然冷却した後の蛍光像を示す。製膜後は DNA 修飾ナノ粒子の有無に関係なくデンドライト状のドメインが観察された。蛍光像内の暗い領域はゲル相、明るい領域は指組みゲル相である。一方、自然冷却後は脂質二重膜単体の試料は製膜後と同様のデンドライト状のドメインが観察されたが、DNA 修飾ナノ粒子が吸着した膜では明るい領域が著しく増加し、デンドライト状のドメインは観察されなかった。図 2 に脂質二重膜製膜後と 60°C に保持し自然冷却した後の膜内の明るい領域(指組みゲル相)の割合を示す。脂質二重膜単体と DNA 修飾ナノ粒子が吸着した脂質二重膜両方共が自然冷却後に明るい領域が増加する傾向がみられた。しかし、DNA 修飾ナノ粒子が吸着した脂質二重膜の方の増加量は脂質二重膜単体の約 2 倍であった。これは、DNA 修飾ナノ粒子

によって指組みゲル相の形成が促進されたことを意味する。脂質二重膜にタンパク質が吸着すると、脂質分子の配列が乱れることが報告されている[M. Hamborg *et al.*, *Biochim. Biophys. Acta* **1838** (2014) 2001.]. DNA 修飾ナノ粒子が脂質二重膜に吸着した場合も同様に脂質分子の配列が乱れることで、緻密に配列したゲル相を形成できなくなり、指組みゲル相の形成が促進されたと考えられる。この性質を利用すれば、局所的に指組みゲル相を形成させ、そこに DNA 修飾ナノ粒子を集めることでナノ粒子の2次元結晶のパターニングできる可能性がある。

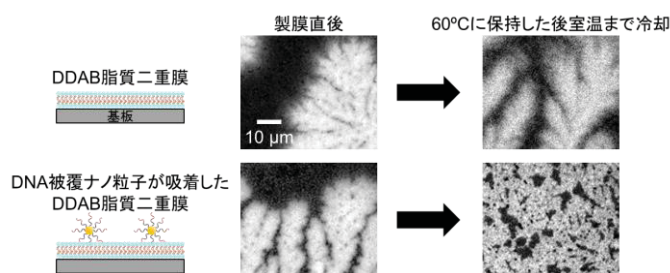


図1 DDAB 脂質二重膜と DNA 修飾ナノ粒子が吸着した DDAB 脂質二重膜の蛍光顕微鏡像

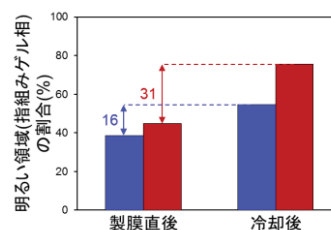


図2 図1の蛍光像内の指組みゲル相の割合 (青)脂質二重膜単体、(赤)DNA 修飾ナノ粒子が吸着した脂質二重膜

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

○Takumi Isogai, Hayato Sumi, Ryugo Tero, Shunta Harada, Toru Ujihara and Miho Tagawa, “DNA-controlled assembly of 2D nanoparticle lattices on lipid bilayers”, P22, 17<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films, The New York University Tandon School of Engineering, Brooklyn, New York, USA, July 23-27, 2018.

<産業財産権>

該当なし



## 遅い不斉プラズモン場中でのカイラル結晶制御 Control of Crystal Chirality by Chiral Slow Plasmonic Field

新家寛正・東北大学・金属材料研究所・助教

田川美穂・名古屋大学・未来材料研究所未来エレクトロニクス集積センター・  
准教授

### 1. 研究目的

結晶構造における空間反転対称性の欠如(カイラリティ)は、反対称性電子スピン-軌道相互作用をもたらし、結晶中の電子スピン縮退を解くことが知られている。この性質は、スピントロニクス観点から極めて重要な性質である。そのため、結晶カイラリティの性質の理解及び制御は革新的省エネルギー技術の創生のために将来重要となる。古くから、円偏光二色性に代表されるような光とカイラル分子における左右非対称な相互作用が、絶対不斉合成においてキラリティの偏りを誘起するために用いられてきた。しかし、光と分子間のスケール差が大きいため、カイラルな光-物質相互作用は一般に小さく、この矮小さが光による物質キラリティ制御高効率化のボトルネックとなっている。近年、金属カイラルナノ構造体の表面プラズモン近接場で形成する、円偏光よりも捻れた Superchiral Near Field が円偏光よりも強くカイラル分子と左右非対称に相互作用することが示され新たな不斉場として注目を集めている。本研究では、金属カイラルナノ構造体を構成単位とした周期構造体を作成することでプラズモニックバンドギャップを形成し、バンド端周波数の光で励振される群速度の遅いカイラルプラズモン場中で結晶化を誘起することで高効率な結晶カイラリティ制御を実現することを目的としている。

### 2. 研究内容と成果

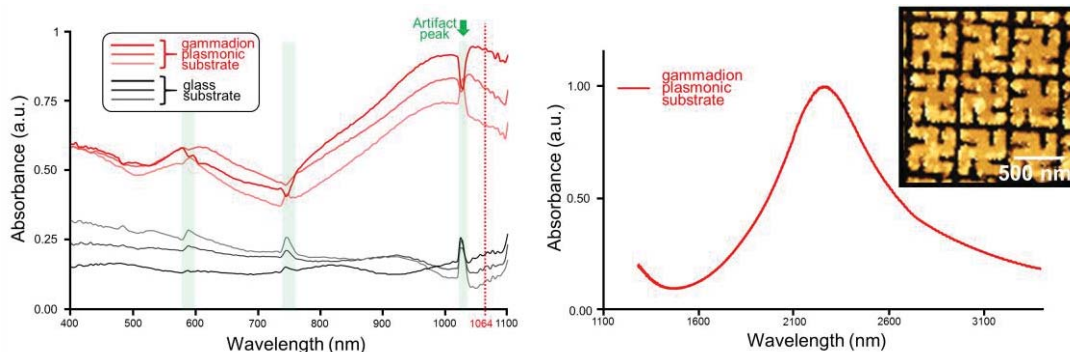


Fig. 1 UV-Visible absorption spectrum (left) and infrared absorption spectrum (right) of the fabricated Au chiral periodic nanostructure.

名古屋大学微細加工 PF 共同利用機器の電子線描画装置(JBX6300FS)を用いて、一辺 480 nm の卍型構造を構成単位としたカイラル金ナノ周期構造をガラス基板上に作成した。Fig. 1 に作成したカイラルナノ周期構造体の紫外可視吸収スペクトル (左) 及び赤外吸収スペクトル (右) を示す。800 nm から 1200 nm 及び 1600 nm から 3100 nm にかけて表面プラズモン励振に起因すると思われる吸収ピークを観測した。ピークの詳細な解析を今後行い、最適な励振波長を決定する予定である。プラズモン近接場中での結晶

化誘起を実現するため、室温(24°C)で飽和なアセトアミノフェン飽和水溶液を構造体上に滴下し、毛細管現象により構造体の間隙に保持された水溶液薄膜を形成した上で、倒立型偏光顕微鏡に搭載された対物レンズを通して近赤外連続波円偏光レーザー( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $6.4 \times 10^9 \text{ W/m}^2$ )を構造体へ集光し表面プラズモン共鳴を励振すると同時にその場観察した(Fig. 2)。照射後、集光点から  $19 \mu\text{m}$  離れた位置に多結晶が集光点を中心として円環状に析出した(Fig. 3)。円環状の多結晶は集光点位置の移動に追従して溶解/再析出を介して移動し、表面プラズモン励振位置の変化より析出位置を制御可能であることを明らかにした。プラズモン励振を停止すると、結晶は高濃度の液滴へ相転移しその後分子拡散により消失するという、二段階の新しい溶解過程を経ることを明らかにした。これらの現象は、表面プラズモン近接場により発生する急峻な電場勾配により分子が金属表面に捕捉されることで誘起される結晶化過程であることが、FDTD法に基づいた電磁場数値解析と温度分布測定から示唆された(Fig. 4)。本研究では、遅い不斉プラズモン場中での結晶キラリティ制御への第一歩である、表面プラズモン近接場中での結晶化誘起に成功した。

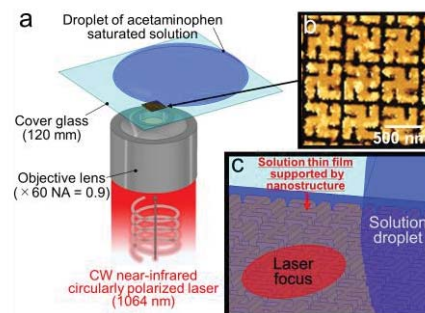
### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

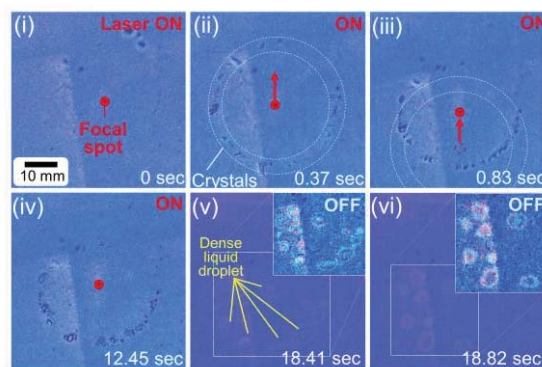
- Hiromasa Niinomi, Teruki Sugiyama, Satoshi Uda, Miho Tagawa, Toru Ujihara, Katsuhiko Miyamoto, Takashige Omatsu, Plasmonic Trapping-Induced Crystallization of Acetaminophen, *Cryst. Growth Des.*, 19・2, 529-537 (2019年1月).
- Hiromasa Niinomi, Teruki Sugiyama, Miho Tagawa, Shunta Harada, Toru Ujihara, Satoshi Uda, Katsuhiko Miyamoto, Takashige Omatsu, In Situ Observation of Chiral Symmetry Breaking in  $\text{NaClO}_3$  Chiral Crystallization Realized by Thermoplasmonic Micro-Stirring, *Cryst. Growth Des.*, 18・8, 4230-4239 (2018年6月).

<国際・国内会議>

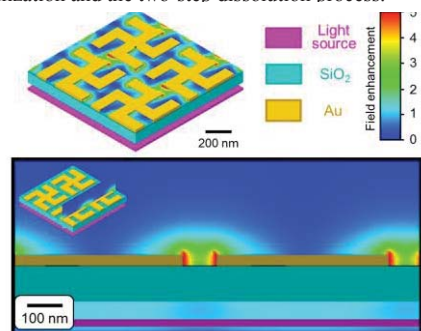
- 新家寛正、杉山輝樹、宇田聡、田川美穂、宇治原徹、宮本克彦、尾松考茂, 水溶液中の有機分子のプラズモン光学捕捉による結晶化, 結晶表面・界面での相転移ダイナミクスに関するその場観察および理論, 北海道大学低温科学研究所, 札幌, 日本, 2019.01.28-29. 他7件



**Fig. 2** a schematic of the experimental setup b atomic force microscopic image of the nanostructure c the position of the laser focus.



**Fig. 3** time-lapse micrographs showing the dynamics of the crystallization and the two-step dissolution process.



**Fig. 4** Electromagnetic field enhancement in the proximity of plasmonic nanostructure analyzed by FDTD method.

## 超省エネ・高密度磁気メモリに向けた室温スキルミオン物質の探索

Exploration of room-temperature skyrmion materials for ultra-low energy and high density magnetic memories

肖英紀・秋田大学・大学院理工学研究科・講師

長尾全寛・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

### 1. 研究目的

磁気スキルミオンはナノサイズの磁気渦構造であり、従来の磁気構造と比較して飛躍的に低い電流密度で駆動できる特徴から、既存技術では達成できない新しい高速・高密度・省エネ磁気メモリの担体としての可能性を秘めている。これまで種々の物質においてスキルミオン形成が確認されているが、ほとんどの場合、スキルミオンを物質中に形成するためには室温以下に冷却する必要がある。応用に向けて、室温においてスキルミオンを安定に形成する物質を数多く見出し、メモリ開発における物質選択の幅が広がることは極めて重要であると考えられる。最近、 $\beta$ -Mn 構造をもつ Co-Zn-Mn 合金において室温で初めてのスキルミオン形成が確認され、注目を集めている。そこで本研究では、既報の Co-Zn-Mn を出発点として、Mn を他の元素に置換した合金系における  $\beta$ -Mn 型合金の合成を実施し、超高圧電子顕微鏡施設の透過型電子顕微鏡により、新規合金における室温スキルミオン形成を調べることを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

今回、既に室温でスキルミオン形成が明らかになっている  $\beta$ -Mn 型 Co-Zn-Mn 合金の Mn を他の 3d 遷移金属(V, Cr, Fe, Ni, Cu など)に置換した新規  $\beta$ -Mn 合金を合成し、Mn 以外に室温でスキルミオンが形成する置換元素を探索した。 $\beta$ -Mn 合金の合成は既報の Co-Zn-Mn 合金の作製法に基づいて実施した。粉末 X 線回折(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)観察により試料が  $\beta$ -Mn 単相であることを確認し、振動試料型磁力計(VSM)により各試料の磁化率の温度依存性を測定した。キュリー温度が室温近傍の試料について、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてスキルミオン磁気構造観察を実施した。

\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*

#### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・なし

<国際・国内会議>

・肖英紀, 小松正弥, 高場健太郎, 鈴木潤士, 桑原真人, 長尾全寛,  $\beta$ -Mn 型 Co-Zn 合金の合成と磁気構造観察, 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会, 久留米シティプラザ, 2018 年 5 月 29 日~31 日.

- ・小松正弥, 肖英紀, 濱中幸祐, 富樫将孝, 桑原真人, 長尾全寛, Co-Zn 系  $\beta$ -Mn 型合金の作製と磁気構造観察 III, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2018 年 9 月 9 日~12 日.

<産業財産権>

- ・なし

## 窒化物半導体の極性反転技術開発と極性反転ヘテロ界面の構造評価

Development of polarization inversion method for nitride semiconductors and structural characterization of polarization-inverted heterointerfaces

代表者	片山 竜二	大阪大学・工学研究科・教授
分担者	上向井正裕	大阪大学・工学研究科・助教
	谷川 智之	東北大学・金属材料研究所・講師
	小野寺卓也	大阪大学・工学研究科・修士2年
担当者	本田 善央	名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授
	鄭 恵貞	名古屋大学・未来材料システム研究所・研究員

### 1. 研究目的

窒化物半導体は c 軸方向に反転対称性が欠如し、巨大な自発分極・ピエゾ分極を有するため、結晶の表と裏（Ⅲ族極性と N 極性、または ±c 面）を人為的に制御することで新たな機能を実現できる。本研究グループでは現在、表面活性化ウエハ接合およびエピタキシャル成長を用いた極性制御技術を開発しており、これにより深紫外域波長変換素子や高効率量子光源の実証を目指している。その際、極性を人為的に反転させたヘテロ構造を作製するが、そのヘテロ界面近傍の諸特性は接合強度やプロセスの収率、さらには上記デバイスの性能に強く影響を及ぼすと考えられることから、本研究ではその界面近傍の構造完全性や不純物濃度、光学特性に関する機器分析を実施し、その素性を把握することを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

有機金属気相成長法によりサファイア(0001)基板及び Si(111)基板上に成膜した GaN 薄膜を、本学保有の高速 Ar 原子ビームを用いた表面活性化接合装置により接合後、Si 基板を機械研磨とフッ硝酸エッチングにより除去することで、結晶方位が反転した GaN を積層した極性反転試料を作製した。その際、加速電圧 1.8 kV、電流 200 mA の高速 Ar 原子ビームを 165 秒間照射することで GaN 試料表面を活性化後、圧力印加しながら 240°C で 150 分間加熱し、接合した。表面平坦性と試料湾曲の異なる複数の試料について接合を試みたところ、表面ラフネスを 2.5 nm (RMS)、湾曲を 150 km<sup>-1</sup>以下に抑えた場合にデバイス作製に十分な強度の接合が実現可能であることがわかった。このとき試料表面の前処理（トリクロロエタンによる脱脂洗浄の有無）、接合装置内での試料固定方法（樹脂テープのビーム曝露防止対策の有無）と接合時印加圧力(0.5もしくは14 MPa)の異なる二種の試料を用意した。

続いて上記試料の結晶方位について、貴研究所保有の走査型電子顕微鏡 (S4300) に装備された電子線後方散乱回折装置を用いて調べ、Si 基板上 GaN がサファイア基板上 GaN の上に m 軸方向を揃えて転写されていることを確認した。続いて収束イオンビー



ムエッチング装置を用いて透過電子顕微鏡観察用の薄片試料へと加工し、貴研究所保有の超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 (SU9000), ならびに本学超高压電子顕微鏡センターの透過型電子顕微鏡を用いて、断面方向から接合界面の微視的構造特性を評価した。その際上記顕微鏡に装備されたエネルギー分散型 X 線分光装置も併用し、極性反転界面近傍の不純物濃度分布も併せて評価した。表面前処理・ビーム曝露対策・印加圧力が十分でない場合、界面に Si・O・C を含む厚さ 5 nm 程度の非晶質遷移層が観測されたのに対して、これらを対策して接合した試料の界面には遷移層が認められず、不純物濃度は検出限界以下であり、かつ結晶同士が直接接合されていることがわかった。

本研究結果により、結晶性を保ちつつ不純物混入を抑制したほぼ理想的な GaN 同士の直接接合界面を実現できる条件がわかったことから、今後は接合強度の定量評価、発光・吸収スペクトルや導電性などの接合界面の諸物性の評価に加え、他の活性化接合条件も含めた最適化を実施するとともに、これらと光導波路型波長変換デバイスの性能との相関を解明する。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- T. Onodera, M. Uemukai, K. Takahashi, M. Iwaya, I. Akasaki, Y. Hayashi, H. Miyake, M. Kushimoto, H.J. Cheong, Y. Honda, H. Amano and R. Katayama, “Fabrication of Polarity-Inverted GaN Heterostructure by Surface-Activated Wafer Bonding and Silicon Removal,” 第 6 回 発光素子とその産業応用に関する国際学会 LEDIA'18, パシフィコ横浜, 2018 年 4 月 25~27 日.
- 小野寺 卓也, 上向井 正裕, 高橋 一矢, 岩谷 素顕, 赤崎 勇, 林 侑介, 三宅 秀人, 久志本 真希, 鄭 惠貞, 本田 善央, 天野 浩, 片山 竜二, 「表面活性化接合と Si 基板除去による GaN 極性反転構造の作製」, 第 10 回 日本結晶成長学会 ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, 名古屋大学, 2018 年 7 月 12~13 日.
- 小野寺 卓也, 上向井 正裕, 高橋 一矢, 岩谷 素顕, 赤崎 勇, 林 侑介, 三宅 秀人, 久志本 真希, 鄭 惠貞, 本田 善央, 天野 浩, 片山 竜二, 「表面活性化接合を用いた大面積 GaN 極性反転構造の作製」, 第 79 回 応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月 18~21 日.
- T. Onodera, R. Tanabe, T. Hikosaka, S. Nunoue, M. Kushimoto, H.J. Cheong, Y. Honda, H. Amano, M. Uemukai and R. Katayama, “Area Expansion of Surface-Activated Wafer Bonding using GaN Samples with Improved Surface Smoothness and Reduced Curvature,” 第 37 回電子材料シンポジウム EMS37, ホテル&リゾーツ長浜, 2018 年 10 月 10~12 日.
- T. Onodera, R. Tanabe, M. Uemukai, T. Hikosaka, S. Nunoue, M. Kushimoto, H.J. Cheong, Y. Honda, H. Amano and R. Katayama, “Area Expansion of Surface-Activated Wafer Bonding using GaN Samples with Improved Surface Smoothness and Reduced Curvature,” 窒化物半導体国際ワークショップ IWN2018, 石川県立音楽堂 ANA クラウンプラザホテル金沢, 2018 年 11 月 11~16 日.

## 深紫外発光ダイオード構造における発光特性の評価 Optical characterization of deep-ultraviolet light-emitting diode structures

小島一信・東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
秩父重英・東北大学・多元物質科学研究所・教授  
天野 浩・名古屋大学・未来研・センター長、教授  
本田善央・名古屋大学・未来研・准教授

### 1. 研究目的

深紫外線波長領域を中心として、半導体材料を用いた高効率固体光源の開発が、近年精力的に行われている。特に、265 nm は殺菌能力が高いため重要な波長と言える。このような現状の中、280 nm～300 nm 帯における AlGa<sub>N</sub> 発光ダイオード(LED)の外部量子効率(EQE)は、樹脂封止等がない構造にて最大 6%程度を達している。また、同構造を樹脂封止した場合、光取り出し効率が改善し、最大 10%近くの EQE が報告されている。しかし、265 nm 帯の LED 構造においては、樹脂封止がない場合の EQE が最大で 3%程度に制限されており、さらなる改善が望まれている。そこで本研究では、265 nm 近傍にて発光する、AlGa<sub>N</sub> LED 構造の発光特性および構造解析を行った。

### 2. 研究内容と成果

本試料はサファイア基板の上に形成された AlN 層と AlGa<sub>N</sub>:Si 層を有し、図 1(a)および 1(b)の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像に見られる通り、AlN には特有のマクロステップが、また、そのマクロステップを起点とする斜線コントラストが AlGa<sub>N</sub>:Si 層に存在する。ここで、図 1(a)と 1(b)はそれぞれ明視野像 (BF) と高角度環状暗視野 (HAADF) であり、それぞれを詳細に分析した結果、図 1(a)の A で示される斜線は貫通転位を、図 1(b)の B で示される斜線は組成変調であることが分かった。図 1(c)は AlGa<sub>N</sub>:Si 層上に形成された発光層である量子井戸 (QW) 付近の高倍率 TEM 像である。図 1(b)の B で示された組成変調領域は相対的に AlN モル分率が低い AlGa<sub>N</sub> であり、これと連動するように QW 層に一部傾斜部分が存在することも分かる (拡大図を図 1(d)に示す)。図 2 は試料表面の(a)電子顕微鏡像 (SEM)、(b)カソードルミネセンス (CL) の積分発光強度像であり、例えば位置 P1 のように、図 2(a)における構造の稜線 (図 1 で見た QW の傾斜部に相当) は強く発光している。一方、位置 P2 のような構造の平坦面においては発光強度が低い。図 2(c)および 2(d)にそれぞれ、比較的低エネルギーおよび高エネルギーで発光する領域を示す。例えば、位置 P1 は低エネルギー、位置 P2 は高エネルギーにて発光する。このことから、位置 P1 のような強く発光する場所からは、低エネルギーつまり長波長の光が放出されていることが明らかとなった。

\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- K. Kojima, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, Y. Honda, H. Amano, I. Akasaki, and S. F. Chichibu, “Carrier localization structure combined with current micropaths in AlGa<sub>N</sub> quantum wells grown on an AlN template with macrosteps”, Applied Physics Letters **114**, 011102 (2019).

#### <国際・国内会議>

- K. Kojima, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ipponmatsu, Y. Honda, H. Amano, I. Akasaki, and S. F. Chichibu, “Current localization structure observed in AlGa<sub>N</sub>-based deep-ultraviolet light-emitting diodes grown on AlN templates with macrosteps”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2018), (2018).

#### <産業財産権>

- なし

## HVPE 法による GaN バルク結晶及び GaN 薄膜作製

### Growth of bulk or thin film GaN crystal by HVPE

岡田成仁・山口大学大学院・創成科学研究科・准教授

村上尚・東京農工大学・工学府・准教授

新田州吾・名古屋大学・未来材料システム研究所・特任准教授

#### 1. 研究目的

GaN は優れた電気的特性を示すことから、大電力のデバイス応用が期待されている。特に絶縁破壊電圧が 3.3 MV/cm と大きく高耐压の電子デバイスの応用が可能とされている。これらのデバイスを実現するためには、 $10^{15-16} \text{ cm}^{-3}$  台かつ  $10 \mu\text{m}$  以上の膜厚の結晶が必要とされている。しかしながら、GaN の結晶成長技術は未熟であり、MOVPE 法に依れば  $10^{15-16} \text{ cm}^{-3}$  台の C 不純物の混入が問題となっている。一般的に C 原子はキャリアのキラートとなるため、低濃度でキャリア濃度を制御することが困難である。また、成長速度も  $2 \mu\text{m/h}$  程度と遅く、工業的な応用において大きなボトルネックとなっている。この問題を解決すべく、本研究では HVPE 法を用いる。HVPE 法は原料に C を含まないため、低不純物密度の実現の可能性があり、また、成長速度も  $100 \mu\text{m/h}$  をはるかに超える速度で成長が可能であることから、将来の電子デバイス作製用成長手法として期待されている。さらに、その高速成長を利用することで、バルク GaN の作製が可能となる。本研究では、HVPE のバルク及び薄膜成長における問題点を明らかにし、高品質結晶作製を目指す。

#### 2. 研究内容と成果

高品質厚膜 GaN 結晶の一環として、山口大学において DEEP 法を用いた HVPE 厚膜成長を行った。その成長モデルを図 1 に示す。その結果、ファセット構造を有する GaN を得ることに成功した。この結晶の欠陥挙動を見るために名古屋大学にて多光子 PL 装置による転位観測を行った。転位はファセット側へ吐き出されて成長していることが分かり (図 2)、最終的に無転位の GaN が製膜されていることが明らかとなった。この結果は、将来の電子デバイス作製のための高品質 GaN 結晶の基盤技術となることが分かった。一方で、多光子 PL の観察において GaN 結晶内部の溝部に欠陥の集中が見られた。この欠陥の解析を行うために、試料を研磨し、深い部分の試料表面の CL 像を観察した。その結果を図 3 に示す。これらの転位はループ形状となっており歪が試料に存在するときに起こるフランクリードのモデルに非常に似通っていることが明らかとなった (図 4)。総じて、DEEP 方を用いた試料の表面には転位がないが、内部には歪が存在し、転位が生じてしまっている。この内部転位がデバイスに与える影響があるのかどうかを調べていくことが重要であると思われる。

今後はこれら作製した GaN 基板を用いて実際の、pin 構造デバイス構造を作製し、それぞれの特性を SBD にて測定した後、電子デバイスの耐圧特性の評価を行っていきたい。

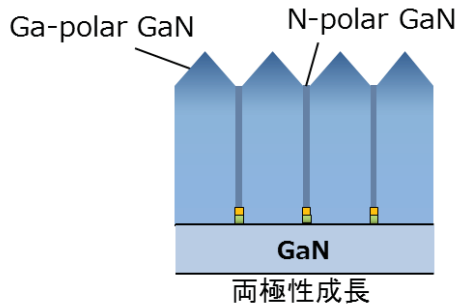


図1 DEEP法で作製した GaN 断面 SEM 像

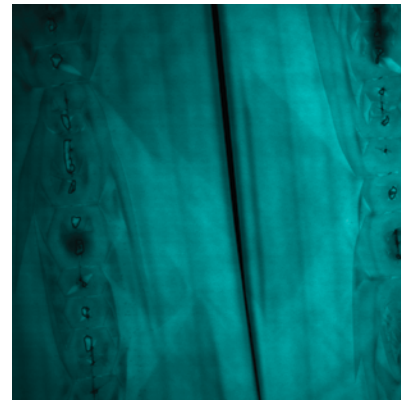


図2 DEEP法で作製した GaN の多光子 PL 像

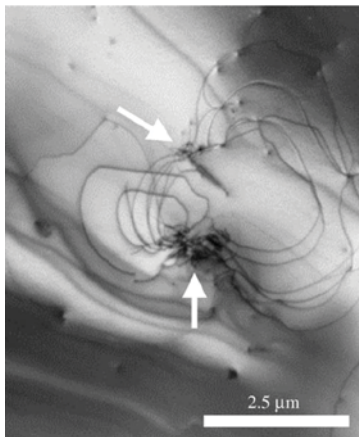


図3 GaN 内部の N 極性付近の表面 CL 像

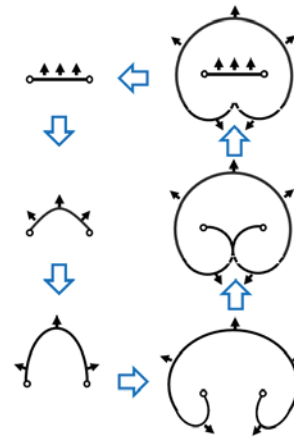


図4 フランクリードの転位増殖モデル

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Tatsuya Ezaki, Yusuke Shigefuji, Narihito Okada, and Kazuyuki Tadatomo, High-quality GaN crystals grown from double-polarity hydride vapor phase epitaxy and single-polarization regrowth, Jap. J. Appl. Phys. (in press)
- S. Fujimoto, H. Itakura, T. Tanikawa, N. Okada, and K. Tadatomo, Growth of GaN and improvement of lattice curvature using symmetric hexagonal SiO<sub>2</sub> patterns in HVPE growth, Jap. J. Appl. Phys. (to be submitted)

<産業財産権>

なし。



## SiC 結晶内の基底面転位運動制御

### Motion control of basal plane dislocations in SiC crystals

加藤正史・名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
宇治原徹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・講師

#### 1. 研究目的

SiC 結晶によるパワー半導体素子は、電車などの駆動時の省エネを実現するキーデバイスとして期待されており、普及が始まっている。また一方で SiC のポテンシャルを考慮すると、さらなる省エネ効果を有する、電力系統向けのパワー半導体素子への応用が期待されている。ただし SiC 結晶中の転位密度は Si 結晶に比べて高く、その影響で素子の信頼性が十分に確保できていない。転位の中でも特に基底面転位は素子の動作中に運動し積層欠陥を広げ、広がった積層欠陥が素子の性能を劣化させることが知られている。積層欠陥の拡張という課題は、電力系統に必要な耐圧数 kV 以上の素子に対して、致命的な影響を与える。したがって転位の運動を抑制し、素子の信頼性を確保する技術が求められている。本研究では、基底面転位の運動の機構を理解し、その制御技術を確認する。それにより最終的に、積層欠陥の拡張による素子劣化のない SiC 結晶を得る。本研究により SiC 結晶の積層欠陥の拡張が抑制できれば、SiC 素子による省エネルギー技術の実現に繋がる。

#### 2. 研究内容と成果

まずは基底面転位を含む SiC 結晶に対して、紫外光を照射することで電子正孔対を導入し、基底面転位を運動させた。用いた試料は、バルク 4H-SiC <1-100> 方向に 4 度オフさせた (0001) 面基板に膜厚 10  $\mu\text{m}$ 、ドーピング濃度  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の 4H-SiC エピ膜を成長させたものである。エピ膜中の基底面転位の運動を、紫外光照射前後において X 線トポグラフィ観察をすることにより確認した。X 線トポグラフィの条件は、回折角  $2\theta$  :  $100.9^\circ$ 、回折面 : (11-28)、X 線エネルギー : 8.25~8.29 keV、入射角 :  $11.2^\circ$  の反射条件である。この条件では主にエピ膜における転位のみを観察できる。反射 X 線は原子核乾板により撮影した。図 1 (a) は紫外光照射前の X 線トポグラフィ像である。基底面転位およびそこから派生した部分転位による線状のコントラストが多数観測された。

その後、試料に対して  $100^\circ\text{C}$  の加熱をしながら、約  $2 \text{ W/cm}^2$  の強度で波長 365 nm の発光ダイオードからの光を 50 分間照射した。なお、 $100^\circ\text{C}$  での照射を行ったのは、先行研究成果である下記原著論文 (M. Kato et al.) に示したように、高温においては部分転位での電子正孔対の再結合が促進され、部分転位が動きやすくなるためである。その後、紫外光照射前での観察と同条件で X 線トポグラフィを実施した。その結果を図 1 (b) に示す。基底面転位から派生した部分転位による線状のコントラストが、図 1(a) の観察時

とは異なる場所で観測された（図中赤丸で囲まれた部分）。これは紫外光照射により、積層欠陥が広がったため、その端部に存在する部分転位の位置が変わったことに対応する。

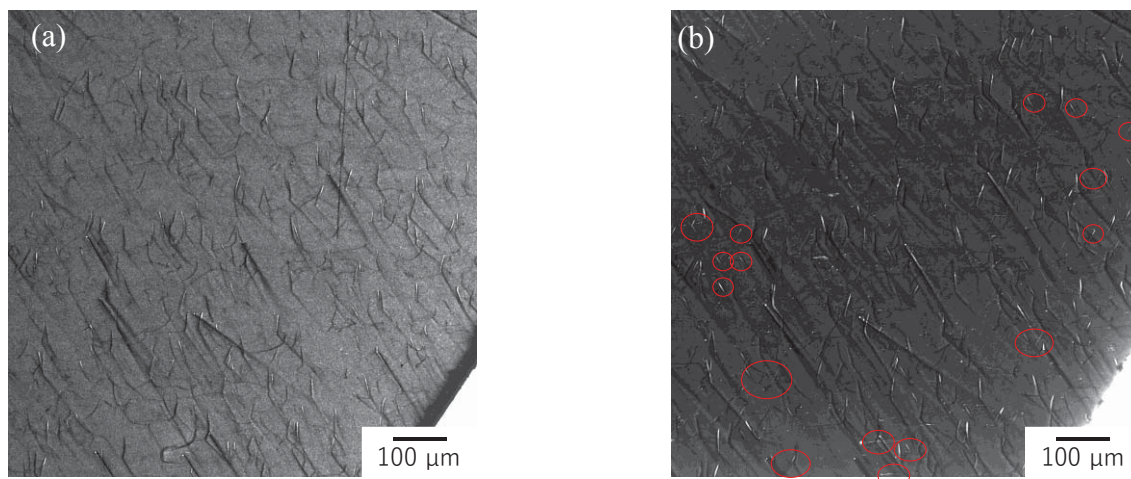


図1 4H-SiC エピ膜に対する反射 X 線トポグラフィ像、(a)紫外光照射前、(b)紫外光照射後。(b)中赤丸は(a)の状態から移動した部分転位の位置を示す。

この結果により、紫外光照射による基底面転位から派生した部分転位の運動を確認することができた。引き続き平成 31 年度において、これら部分転位の運動を抑制する手段を確立し、基底面転位からなる積層欠陥の拡張が起こらない SiC 結晶を得る。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ M. Kato, S. Katahira, Y. Ichikawa, S. Harada, T. Kimoto, “Observation of carrier recombination in single Shockley stacking faults and at partial dislocations in 4H-SiC”, Journal of Applied Physics 124 (2018) 095702.

## ナノスケール周期構造を有する自然超格子酸化チタンの熱輸送特性 評価

Evaluation of thermal conductivity of natural superlattice titanium oxide

八木 貴志 産業技術総合研究所 主任研究員  
原田 俊太 名古屋大学 未来材料・システム研究所 講師  
小坂 直輝 名古屋大学 工学研究科修士学生

### 1. 研究目的

近年、熱伝導の高度な制御を目指し、フォノンニック結晶の研究が行われている。フォノンニック結晶とは、弾性率の周期的変調を含むナノ構造体のことであり、微細加工により作られたフォノンニック結晶では、100 nm 程度の周期構造により、1~100 GHz の低周波数帯のフォノンバンドを制御することができる。これまでにフォノンニック結晶により、4 K において熱伝導が低下することが報告されており、波動性を利用した熱伝導制御が実証されている[1]。室温において、フォノンニック結晶による熱伝導制御を実現するためには、より短い周期構造によって高周波数のフォノンの熱伝導を抑制し、フォノンニック結晶で制御できる低周波数のフォノンが熱伝導を担う材料が必要となる[2]。そこで我々は、周期的な面欠陥を含む Magneli 相酸化チタン( $\text{TiO}_{2-\delta}$ )に着目した。Magneli 相酸化チタンは、酸素欠損量によって面欠陥の周期を変化させることが可能であり、完全性の高い周期構造を有することが明らかとなっている[3,4]。本研究では酸化チタンへの周期的な面欠陥導入に伴う熱伝導率の変化を $[001]_{\text{rutile}}$ ,  $[100]_{\text{rutile}}$  について調べた。

### 2. 研究内容と成果

ベルヌーイ法により作製されたルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶と、真空中で 1573K, 24h の還元熱処理を行い 2.65~3.05 nm の周期で面欠陥が導入された酸化チタン結晶 ( $\text{TiO}_{2-\delta}$ :  $\delta = 0.036 \sim 0.038$ ) の熱伝導率を、時間分解サーモリフレクタンズ法により測定した。

$[001]_{\text{rutile}}$ ,  $[100]_{\text{rutile}}$  のいずれも  $\text{TiO}_{2-\delta}$  の熱伝導率は単結晶  $\text{TiO}_2$  よりも低く、面欠陥の導入により熱伝導率が低下することが分かった。 $\text{TiO}_{2-\delta}$  の室温から 573 K の熱伝導率を測定した結果、 $\text{TiO}_{2-\delta}$  の熱伝導率は、 $[001]_{\text{rutile}}$ ,  $[100]_{\text{rutile}}$  のいずれも温度の増加に伴いわずかに減少するが、熱伝導率の温度依存性は多結晶  $\text{TiO}_2$  と比較して小さかった。酸化チタンへの周期的な面欠陥の導入に伴う熱伝導率の変化を考えるために、2つのモデルで $[100]_{\text{rutile}}$  の熱伝導率の計算を行った。いずれも Callaway モデルに基づき[5]、Model 1 では面欠陥の周期性を考慮せず、境界散乱が起こると仮定し、Model 2 では面欠陥の周期配列による zone-folding 効果による高周波フォノンの群速度の低下と、ウムクラップ散乱の増加を考慮に入れた。周期配列を考慮せず境界散乱を仮定した Model 1 よりも、面欠陥の周期配列を考慮に入れた Model 2 の方が熱伝導率の温度依存性は小さくなり、実験結果を再現している。このことから、面欠陥の周期配列に伴い高周波フォノンの群速度が低下し、熱伝導率が抑制されることが示唆された。

参考文献

- [1] J. Maire *et al.*, *Sci. Adv.*, 3 (2017) e1700027.
- [2] M. Maldovan, *Phys. Rev. Lett.*, 110 (2013) 025902.
- [3] S. Harada. *et al.*, The 65<sup>th</sup> JSAP spring meeting (2018) 20a-C304-5.
- [4] S. Harada *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 108 (2010) 083703.
- [5] J. Callaway, *Phys. Rev.*, 113 (1956) 1046.

**【研究成果の公表状況】**

<国際・国内会議>

"ルチル型 TiO<sub>2</sub> 単結晶への周期的な面欠陥導入に伴う熱伝導率の変化",  
小坂直輝, 八木貴志, 田中克志, 乾晴行, 田川美穂, 宇治原徹, 原田俊太,  
2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月 20 日, 名古屋国際会議場,  
2018 年 9 月 18 日~21 日, [20a-234B-8],(口頭).

"還元熱処理により作製した Magneli 相酸化チタンの周期構造と熱伝導特性",  
原田俊太, 小坂直輝, 八木貴志, 田中克志, 乾晴行, 田川美穂, 宇治原徹,  
公益社団法人 日本金属学会 2018 年秋期講演 (第 163 回), 2018 年 9 月 20 日, 東北大学,  
2018 年 9 月 19 日~21 日, [S3.27], (口頭).

<産業財産権>

該当なし



## 光学と X 線トポグラフィ観察による SiC 結晶内部欠陥の比較評価 Comparative Characterization of Crystal Perfection by Optical Interferometric and X-ray Topographic Methods

研究代表者氏名: 塚本勝男・大阪大学大学院・工学研究科・招へい教授  
研究分担者氏名: 小泉晴比古・特任講師、宇治原徹・教授、原田俊太・講師、  
田川美穂・准教授 (名古屋大学未来材料・システム研究所)  
研究所担当教員: 小泉晴比古・特任講師 (名古屋大学未来材料・システム研究所)

### 1. 研究目的

SiC 結晶の完全性の評価は表面の光学観察や AFM によって古くからなされている。それに対して、結晶の成長メカニズムや物性に関わる結晶の内部欠陥の観察は、シンクロトロンを用いた X 線トポグラフィで行われている。しかし、X 線観察は原理的に拡大像がとれない、装置の使用頻度が多くない、人体に有害などの欠点があり、もっと手軽な方法も必要とされる。そのため、結晶光学軸の僅かなずれを評価できる光学系を開発し X 線トポグラフィとの結果と比較する。

### 2. 研究内容と成果

今年度は市販の 4H・SiC ウエハにターゲットをしぼり、反射 X 線トポグラフィ、反射 X 線回折におけるロッキング・カーブ測定の半値幅分布(FWHM)、透過光による光学主軸分布の測定を同一結晶で行なったところ、X 線では得られない結晶の不均質性が光学主軸分布測定で得られることが分かった。

図 1 は 4H ウエハ上に SiC 結晶を溶液成長させた偏光顕微鏡像をしめしている。この方法では結晶内部の欠陥に対応して成長丘が形成され、それらの分布により結晶全体の歪分布が複雑になっていることが分かる。

一方、図 2 では結晶全体の均質性を光学的に高速で (1 万 frame/s.) 観察したものである。左は、不純物分布、右は理想的な結晶構造 4H からの僅かなずれの分布を光学主軸という指標で示したものである。X 線トポグラフィではマクロに均質に見える結晶でも、この光学主軸像には、これまで知られていない交差するような線状のコン



図 1 成長丘と内部欠陥の対応、Strain Fileds は混合転位の歪み場に対応。偏光顕微鏡像。

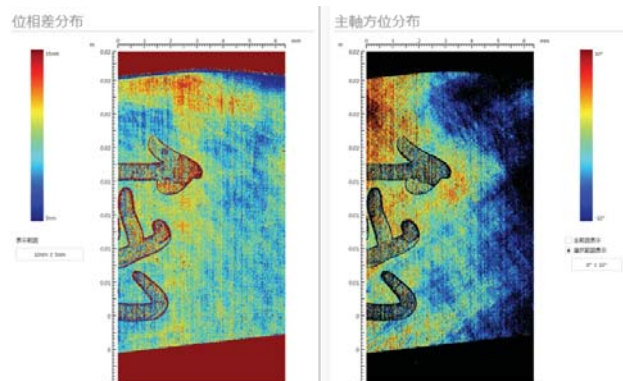


図 2 位相分布と光学主軸分布の対応。前者は不純物分布などに対応、後者は僅かな結晶方位の変化に対応。



トラスト像が現れる。このコントラストに注目して X 線トポグラフィーによる観察を行ったところ、[2-1-10]方向のコントラストは、滑り面に沿った転位列に相当するが、他の方向のコントラストは X 線トポグラフィーでは回折面を変えても現れない。したがって、歪み分布とは異なる起源であることが分かる。また、位相分布像より組成的な不均質ではないことも分かる。詳細は今後調べるべきことであるが、光学主軸の測定は、結晶方位の僅かなずれに敏感であることから、4H 構造が領域ごとに変化している、つまり、6 回回転対象の構造からずれていると結論できる。

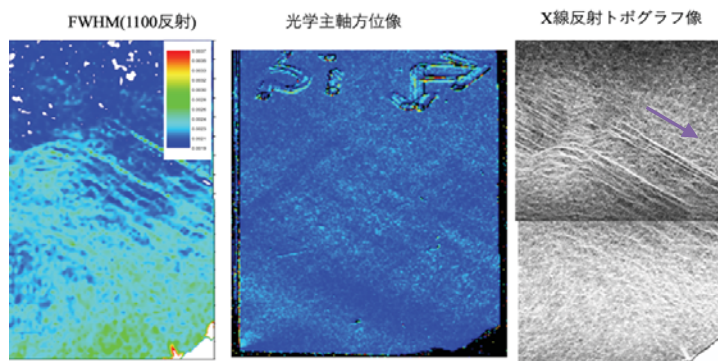


図 3 FWHMと X 線トポグラフィーのコントラストは主に転位に対応する歪分布に起因。矢印は[2-1-10]方向。光学主軸分布は 4H 構造からのわずかなずれを反映。(未発表)

同様の結晶方位の僅かなずれは光学主軸測定で GaN 結晶でも確認されており、対称性の高い結晶などで古くから知られていた光学異常が半導体結晶でも生じているのではないかと推測される。この現象は光学弾性常数が大きなガーネット、GaN、SiC 結晶では光学的に観察しやすいので、本研究で提案している光学主軸測定の結晶評価への一般化に向けた研究につなげたい。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, K. Kojima, M. Tachibana, and T. Ujihara, Importance of Hydration State around Proteins Required to Grow High-Quality Protein Crystals, *Crystal Growth & Design* **18**, 4749-4755 (2018).
- H. Koizumi, S. Uda, K. Tsukamoto, M. Tachibana, K. Kojima, J. Okada, and J. Nozawa, Crystallization Technique of High-Quality Protein Crystals Controlling Surface Free Energy, *Crystal Growth & Design* **17**, 6712–6718 (2017).
- R. Suzuki, H. Koizumi, K. Kojima, S. Fukuyama, Y. Arai, K. Tsukamoto, Y. Suzuki, M. Tachibana, Characterization of Grown-in Dislocations in High-quality Glucose Isomerase Crystals by Synchrotron Monochromatic-beam X-ray Topography, *J. Crystal Growth* **468**, 299-304 (2017).

### <国際・国内会議>

- K. Tsukamoto, Optical Characterization of GaN and SiC Crystals by Optical Axis Mapping, ICMaSS2017, Nagoya, Sep. 29- Oct. 1, 2017.
- 塚本勝男、今西正幸、村山健太、森勇介、結晶光学軸方位分布からみた GaN や SiC の光学異常、JCCG-46、仙台、2017 年 11 月 27 日。
- K. Tsukamoto, Optical in-situ observation of crystal growth interfaces, International Symposium & School on Crystal Growth Fundamentals (ISSCGF2018), Akiu Sendai, November 3-7, 2018.

# 多光子励起フォトルミネッセンスによる GaN 縦型ダイオードの欠陥観察

## Observation of Defects in GaN Vertical Diodes Using Multiphoton-Excitation Photoluminescence

谷川智之・東北大学・金属材料研究所・講師  
窪谷茂幸・東北大学・金属材料研究所・助教  
藤田達也・東北大学金属材料研究所・大学院生  
大西一生・東北大学金属材料研究所・大学院生  
出来真斗・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

### 1. 研究目的

GaN を用いた省エネルギー社会の実現に向けて、GaN 縦型デバイスを用いた高出力・低オン抵抗デバイスの実現が求められている。GaN 結晶には、貫通転位を代表として高密度の欠陥が存在し、デバイスの動作特性に影響を及ぼす可能性がある。本研究では、GaN 基板もしくは GaN 縦型デバイス中に含まれる結晶欠陥のうち、GaN 縦型デバイスの電気特性を悪化させる欠陥を特定することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

ハイドライド気相成長法を用いて作製した GaN 基板の上に GaN ショットキーバリアダイオード構造を有機金属気相成長法により作製した。次に、フォトリソグラフィ、ドライエッチング、電子線蒸着により電極を形成した。試料構造模式図を図 1(a)に示す。試料の裏面から光を照射する、あるいは光を取り出すために、両面研磨の GaN 基板を

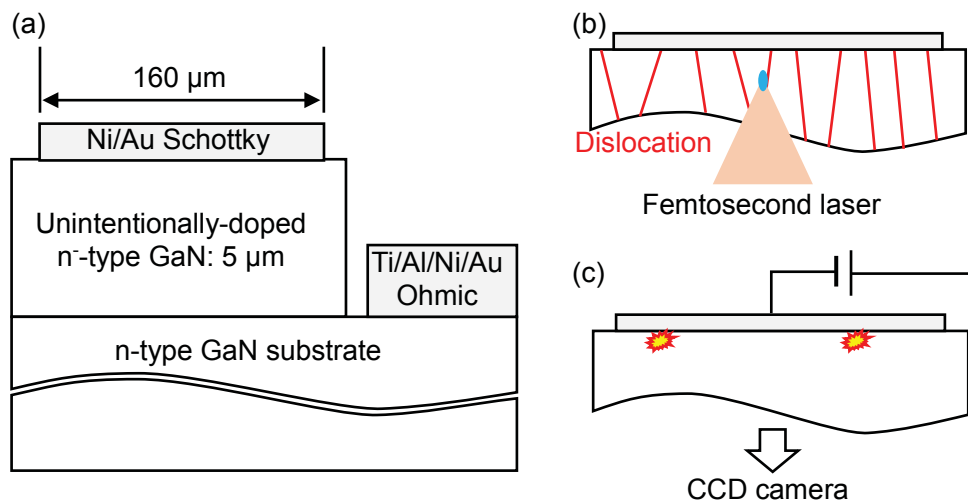


図 1 (a) 試料構造、(b) 多光子励起フォトルミネッセンス測定、  
(c) エミッション顕微鏡観察の模式図。

用いた。電極直下の転位を観察するために多光子励起フォトルミネッセンス法を用いた。図 1(b)に示す通り、試料裏面からフェムト秒レーザーを集光照射し、集光点で発生するルミネッセンス光を検出した。また、図 1(c)に示す通り、電極間に逆バイアスを印加して漏れ電流が流れるときに試料から放射される発光の空間分布をエミッション顕微鏡により観察した。

エミッション像と多光子励起フォトルミネッセンス像を、それぞれ、図 2 (a)と図 2(b)に示す。なお、図 2(a)のエミッション像取得時の印加電圧は-488 V で、電極の位置が分かるように光学顕微鏡像を重ね合わせている。電極内に 5 箇所が発光点が観察された。図 2 (b)に示す多光子励起フォトルミネッセンス像では、600 個程度の暗点が観察された。両者を比較するために、エミッション像で観察された発光点を実線で示す。その結果、中央に位置する発光点には多光子励起フォトルミネッセンス像で暗点が存在し、転位とリーク電流の箇所が同一であることが明らかとなった。

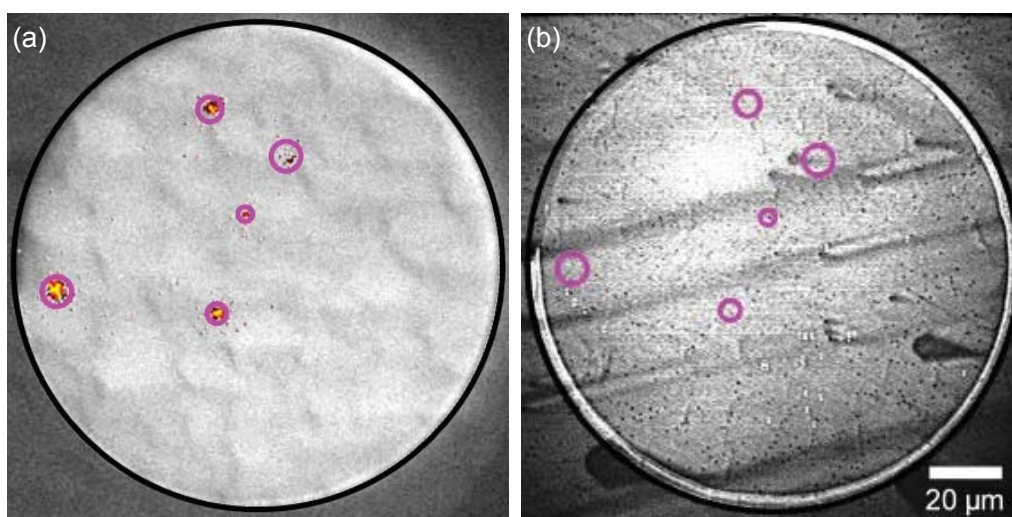


図 2 (a) エミッション像と光学顕微鏡像を重ね合わせた像と(b) 多光子励起フォトルミネッセンス像。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- T. Fujita, T. Tanikawa, H. Fukushima, S. Usami, A. Tanaka, T. Suemitsu, and T. Matsuoka, Three-Dimensional and Non-Destructive Investigation of Relation between Reverse Leakage Current and Threading Dislocation in Vertical GaN Schottky Barrier Diodes, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), Kanazawa, Japan, November 11-16, 2018.
- T. Tanikawa, T. Yoshida, and T. Matsuoka, Nondestructive analysis of threading dislocations in HVPE-grown GaN crystals using multiphoton-excitation photoluminescence, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), Kanazawa, Japan, November 11-16, 2018.
- T. Tanikawa, T. Matsuoka, Three-dimensional characterization of GaN crystals using multiphoton-excitation photoluminescence, SPIE Photonics West 2019, San Francisco, USA, February 2-7, 2019.

## 窒化物半導体を用いた MOS デバイスにおける 半導体/絶縁膜界面の評価

Evaluation of interface between semiconductors and insulators on MOS devices  
using nitride semiconductors

佐藤威友・北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授  
赤澤正道・北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授  
植村圭佑・北海道大学・情報科学研究科・修士課程 2 年  
渡久地政周・北海道大学・情報科学研究科・修士課程 2 年  
出来真斗・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教  
本田善央・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授  
天野浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

窒化物半導体は、高い飽和電子速度および高い絶縁破壊電界を持つことから、高耐圧パワーデバイスへの応用が期待されているが、ゲート絶縁膜の高品質化および高信頼化が大きな課題となっている。本共同利用・共同研究の目的は、堆積絶縁膜の高品質化と欠陥準位の低密度化および欠陥準位の起源解明である。前年度までに、「絶縁リセスゲート型 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 高電子移動度トランジスタ (HEMT)」を試作し、素子動作状態におけるエミッション顕微鏡観察が、ゲート絶縁膜界面の評価に有効であることを示した。本年度はこれらの知見を活かして、低損傷なりセス加工法：光電気化学 (PEC: Photo-Electro-Chemical) エッチングと、ゲート金属形成後の熱処理 (PMA: Post-Metallization Annealing) が、素子の電気的特性に与える効果を調査した。

### 2. 研究内容と成果

SiC 基板上に MOVPE 成長した Al<sub>0.24</sub>Ga<sub>0.76</sub>N ( $d_{\text{AlGa}_N} = 20\text{nm}$ ) /Ga<sub>N</sub> ヘテロ構造を初期基板とし、ゲート電極領域に深さ 12nm の光電気化学 (PEC) エッチングを施した「リセス加工素子 ( $d_{\text{AlGa}_N} = 8\text{nm}$ )」と、無加工の「プレーナ素子 ( $d_{\text{AlGa}_N} = 20\text{nm}$ )」を同一チップ上に作製した。ゲート絶縁膜として、原子層堆積法により酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を 30nm 堆積した。PMA 処理 (3 hour @ 300°C in N<sub>2</sub>) の有無および、リセス加工の有無が電気的特性に与える影響を、電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 法、容量-電圧 ( $C$ - $V$ ) 法、エミッション顕微鏡を用いた Electro-luminescence (EL) 観察により評価した。

プレーナ素子と PMA 処理を施したリセス加工素子について、動作 OFF 状態 ( $V_G = V_{\text{th}} - 2\text{V}$ ) で観察したエミッション顕微鏡像とゲート電流 ( $I_G$ ) -ドレイン電圧 ( $V_D$ ) 特性を、図 1 に比較して示す。PMA 処理前のプレーナ素子では、 $V_D = 30\text{V}$  の時ゲート電極端のドレイン側で局所的な強い発光スポットが観測され、その瞬間に素子は破壊された。一方、リセス加工素子では、そのような局所的発光は見られず、 $V_D = 40\text{V}$  まで



印加しても素子は破壊されなかった。また、リセス加工素子に PMA 処理を施すことにより、ゲートリーク電流は2桁以上減少することがわかった。図2に作製した3種類の AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT の伝達特性を比較して示す。PEC エッチングによるリセス加工素子 (PEC-gate) は、プレーナ素子やドライエッチングによるリセス加工素子 (ICP-gate) と比較してスレッショルド・スイング (SS) が低く、ゲート電極による電流制御特性が向上した。これらの結果は  $C-V$  測定の結果とも矛盾せず、PEC エッチングと PMA 処理が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGa<sub>N</sub> 界面の界面準位密度低減と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜質の改善に有効であることを示唆しており、窒化物半導体デバイスに対する本手法の有効性が実証された。

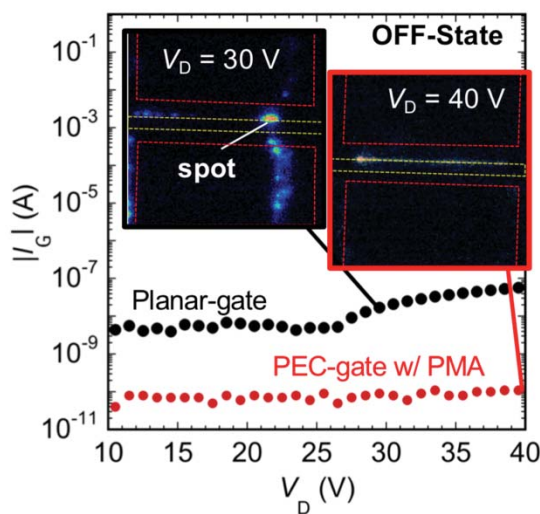


Fig. 1 Correlation between gate leakage and EL emission properties observed on off-state planar-gate and PEC-etched-gate devices.

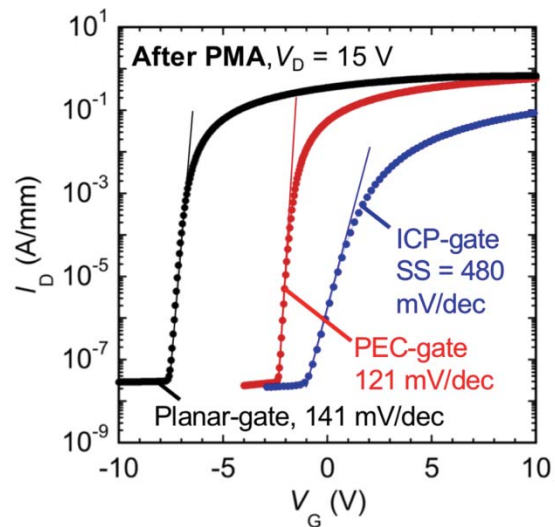


Fig. 2 Transfer characteristics of planar-gate, PEC-etched-gate, and ICP-etched-gate devices.

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- K. Uemura, M. Deki, Y. Honda, H. Amano, and T. Sato, "Effect of Photo-electrochemical Etching and Post-metallization Annealing on Gate-controllability of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> High Electron Mobility Transistors", to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** (2019).

<国際・国内会議>

- K. Uemura, M. Deki, Y. Honda, H. Amano, and T. Sato, "Effect of Photo-electrochemical Etching and Post-metallization Annealing on Gate-controllability of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> High Electron Mobility Transistors", International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (IWN2018), ED5-1, Kanazawa, Japan, November 11-16, 2018.
- K. Uemura, M. Deki, Y. Honda, H. Amano, and T. Sato, "Recessed-gate AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> High Electron Mobility Transistors (HEMTs) Prepared by Photo-electrochemical Etching and Post-metallization Annealing", 第79回応用物理学会秋季大会、19p-CE-4 (日韓ジョイントシンポジウム), 名古屋国際会議場, 2018年9月18日-21日.