



# 平成20年度研究概要

(KAST Annual Research Report, 2008)

平成 21 年 7 月

(財)神奈川科学技術アカデミー

Kanagawa Academy of Science and Technology



# 平成20年度研究概要

(KAST Annual Research Report, 2008)

平成 21 年 7 月

(財)神奈川科学技術アカデミー

Kanagawa Academy of Science and Technology



# 平成20年度研究概要目次

## 原「エコ固体酸触媒」プロジェクト

総括	
プロジェクトリーダー 原 亨和 .....	1
カーボン系固体酸触媒による	
実バイオマス（バガス・稲わら・杉）の糖化	
山口 大造 .....	4
カーボン固体酸触媒の官能基制御	
角野 健史 .....	7
高表面積カーボン系固体酸触媒の調整	
北野 政明 .....	11
業績 .....	14

## 安田「一細胞分子計測」プロジェクト

総括	
プロジェクトリーダー 安田 賢二 .....	17
金属ナノ微粒子の調製と耐塩性の向上について	
竹井 弘之 .....	20
卵母細胞 SELEX 法を用いた細胞表面分子標的アプタマーの取得	
安西 悠、寺菌 英之、林 真人 .....	23
新開発キャップ状金属ナノ粒子を用いた生体分子標識と識別法の開発	
金 賢徹、竹井 弘之 .....	26
高速リアルタイム PCR 装置の開発	
寺菌 英之、服部 明弘、竹井 弘之 .....	30
誘電泳動法を用いた細胞濃縮精製技術の開発	
林 真人、服部 明弘 .....	32
業績 .....	34

## 重点研究室 光触媒グループ

### 総括

グループリーダー	藤嶋 昭	35
機能性 TiO <sub>2</sub> 複合ナノ材料の開発		
	中田 一弥	39
太陽光を駆動力とした導電性ダイヤモンド		
—光触媒ハイブリッド式水浄化システムの開発		
	落合 剛	43
光触媒反応による抗ウイルス評価試験方法の確立		
	中野 竜一、石黒 斉	46
水質浄化の評価方法の研究	姚 燕燕	50
UV 硬化型 TiO <sub>2</sub> /PDMS ハイブリッド膜の合成と O <sub>2</sub> プラズマによる表面処理		
	宇田川 敬造	56
ZnO ナノロッドによる超撥水性薄膜の構造制御と動的な濡れ性の評価		
	河野 広希・酒井 宗寿・張 昕彤・中島 章	58
超撥水性表面上の液滴の運動メカニズムの解明とその応用		
	酒井 宗寿・河野 広希・張 昕彤・中島 章	60
業績		62

## 重点研究室 光機能材料グループ

### 総括

グループリーダー	益田 秀樹	73
高規則性ポーラスアルミナを用いたナノインプリント		
プロセスによる無機系ナノ規則表面の形成		
	柳下 崇	76
金属ナノ構造体の形状制御による光電場増強の高効率化		
	近藤 敏彰	79
アルミナナノホールアレーにもとづく生体関連分子のナノパターンニング		
	益田 秀樹	82
陽極酸化プロセスにもとづく多孔性中空粒子の形成		
	柳下 崇	85
業績		88

## 重点研究室 透明機能材料グループ

### 総括

グループリーダー	長谷川 哲也	91
TNO 透明導電体の低温合成とプラスチックフィルム上への適用	山田 直臣、ホアン ゴク ラン フン	94
GaN 上へのアナターゼ型 TiO <sub>2</sub> の成長	一杉 太郎、笠井 淳平	97
シード層を用いた低抵抗 Ta:SnO <sub>2</sub> 多結晶薄膜の作製	中尾 祥一郎	101
酸素過剰型層状ペロブスカイト Sm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> のエピタキシャル成長	廣瀬 靖、大野紗和子、畑林邦忠	104
Ti <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> の室温強磁性発現機構の解明	坂井 延寿	106
業績		109

## 「環境調和型機能性表面」プロジェクト

### 総括

事業総括	馬飼野 信一	111
高周波パルス大気圧プラズマ CVD 法による 大面積・高速成膜技術の開発	鈴木 哲也、児玉 英之、高野 久美子	117
マイクロ波大気圧プラズマ CVD 法による 複雑形状基材への高速成膜技術の開発	鈴木 哲也、児玉 英之、高野 久美子	121
高耐久性・超低フリクション摺動のための、 軽合金等基材等への DLC 成膜技術の開発	加納 眞、熊谷 正夫、堀内 崇弘、吉田 健太郎、 本泉 佑、三橋 雅彦、金子 智、加藤 千尋	125
光触媒を前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発	豊田 稔、渡辺 充広、寺西 晃、 杉本 将治、後藤 正勝	130
環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と 簡易品質管理法の開発	川口 明廣、西谷 伴子	136
めっき工程における品質管理のための簡易計測器具の開発	川口 明廣、西谷 伴子	138
業績		141

## 「次世代パワーエレクトロニクス」プロジェクト

### 総括

グループリーダー	河村 篤男	145
Advanced Power Electronics Project (APEP)		
Design of High Efficiency and High Power Density DC-DC Converter		
by Ing. M. Pavlovsky PhD.		149
エコ未来型電気自動車用小型軽量高効率 SAZZ チョッパの開発		
弦田 幸憲		152
高効率電力制御に向けた電気自動車の駆動方式に関する研究		
稲坂 翔		155
次世代パワーデバイス実装用封止材料		
高橋 昭雄		158
高密度実装評価技術	于 強	160
パワーデバイス疲労寿命評価方法の検討		
篠原 主勲		162
パワーデバイス実装用高耐熱接合技術		
篠原 俊朗		164
業績		167

## 「食の安全・安心」プロジェクト

### 総括

グループリーダー	阿部 啓子	169
高トリグリセリド血症ラット肝臓における		
遺伝子発現に及ぼす桑葉摂取の影響		
小林 征洋、小島 尚		173
食品素材のモデル動物を用いた		
ニュートリゲノミクスによる有効性および安全性評価		
大澤 利幸、廣井 哲也、廣川 隆彦、荒木 真由美		176
鉄欠乏食がラット肝臓遺伝子発現プロファイルに及ぼす影響の解析		
亀井 飛鳥		179
ゲノミクス手法を用いた細胞形質転換因子および抑制因子の探索		
大森 清美		182
アレルゲンを指標とした新たな評価系の構築と		
「安全・安心」な農水産物生産システムの創生		
板垣 康治		187
業績		190





# 原「エコ固体酸触媒」

研究期間：平成 19 年 4 月～平成 23 年 3 月



# 原「エコ固体酸触媒」プロジェクト

プロジェクトリーダー 原 亨和

## 【基本構想】

硫酸は様々な石油化学製品、化成品の原料、汎用薬品、医薬品の製造、そしてバイオエタノールやバイオディーゼルといったバイオフェューエル製造に必要不可欠な触媒である。しかし、硫酸は繰り返しリサイクルできる触媒ではなく、中和等による硫酸と製品の分離、廃酸処理には多くのエネルギーと労力が必要である。このため、年間1500万トンを超える硫酸が「リサイクルできない触媒」として消費され、膨大なエネルギーの浪費と廃棄物の排出が環境に大きな負荷を与えている。また、硫酸は毒性と腐食性が高いため、安全性の確保、プラントの維持にかかる労力を無視することはできない。硫酸に依存する触媒反応プロセスをできるだけ環境に負荷を与えない高効率なプロセスに変えることは、今後の化学産業にとって、また持続的社会的な実現にとって大きな課題である。繰り返し使用でき、分離・回収が容易で毒性の少ない固体の酸—固体酸—はこの課題をクリアする一つのキーワードである。本プロジェクトは大量かつ安価な天然有機物から合成されるカーボン材料—高密度のスルホ基を結合した大きさ1nm程度のカーボンシートで構成されるアモルファスカーボンをベースに、バイオフェューエルと工業的に重要な化学資源の生産を革新する固体触媒・プロセスを創生し、その実用化することを目的としている。また、上記材料から新しい反応、高度な反応を進める高効率触媒・材料を創生することも本プロジェクトの目的の一つである。さらに、上記研究を礎に神奈川県下だけでなく国内の民間企業が抱える問題のソリューションを進めることも本プロジェクトの重要な目的である。

## 1. 平成20年度の研究目的

創造展開プロジェクト「エコ固体酸触媒」はカーボン系固体酸触媒をベースに「触媒反応のプロセス化」、「高性能触媒・新機能触媒の創生」、「触媒製造」の3柱を実現するものである。プロジェクト開始時に提示した目標はすでに平成19年度で達成されたため、より難易度の高い目標を設定した。

### (1) 固体触媒によるセルロースの糖化プロセスの実現

カーボンをベースにした固体酸触媒を用いてバイオエタノール製造のキーテクノロジーであるセルロースの糖化を実現する。触媒・反応条件を最適化し、革新的実用プロセスを提案する。平成20年度では硫酸の1倍を超えるセルロース糖化能（グルコース収率）を有する反応条件の確立を目標とする。

### (2) 高機能触媒の創生

プロジェクト全期間にわたって、カーボン系触媒への分子性触媒の付加、官能基によるカーボン系触媒の修飾等、触媒の複合化により高選択性・高効率触媒を創成する。平成20年度では試験管レベルの反応システムで硫酸の1倍を超えるセルロース糖化能（グルコース収率）を有するカーボン系固体酸触媒の開発する

### (3) 固体触媒の製造プロセスの確立

カーボンをベースにした固体触媒の大量製造プロセスを確立する。純粋な試薬からだけでなく、廃木材、農業

廃棄物、産業廃棄物を原料とした高性能触媒の製造を目指す。

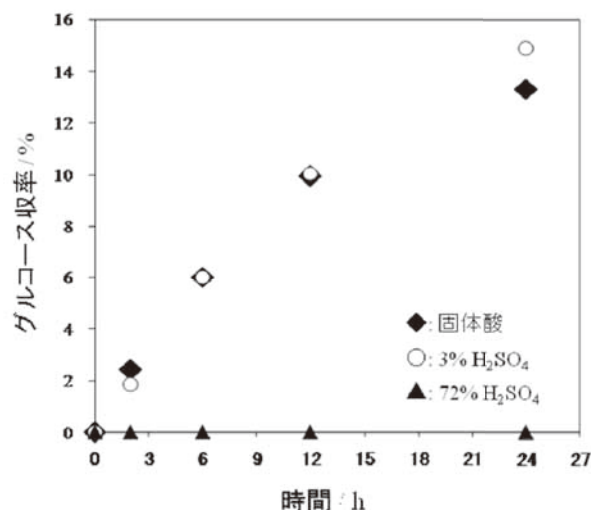


図1 杉をカーボン系固体酸あるいは硫酸で糖化したときのグルコース収率の経時変化（100°C）（それぞれ最適条件下での比較（硫酸の最適濃度は3%））

固体酸の最適条件 固体酸触媒 3 g; 杉粉 1.16 g; 水量 3.4 ml; 攪拌速度 400 rpm (杉の含水率 9.1 %d. b.; 杉中に含まれるセルロース割合 26.6%)

注: 72%硫酸水溶液ではグルコースはほとんど生成しない。

## 2. 平成 20 年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成 20 年度の具体的な研究成果である。

### (1) 固体触媒によるセルロースの糖化プロセスの実現

当該反応（カーボン系固体酸触媒によるセルロースバイオマスの加水分解反応）は世界初の固体触媒による固体反応物（セルロース）の加水分解触媒反応であり、触媒量、水量、セルロース量、反応温度、攪拌速度をパラメータからなる複雑な反応である。したがって、反応に最適な条件を見出すには最小のデータ数で最適条件を予測する方法の確立が必要不可欠である。目的を達成するため、新規の手法が採用された。まず、応答曲面法（RSM）により実験計画し、水量、セルロース量、攪拌速度の 3 つのパラメータを別個に変化させた時のセルロースの糖化速度（触媒量、反応温度は固定）をいくつか測定した。このデータを解析することで各パラメータの寄与の大きさを判別することが可能となる。また、上記取得データをアーティフィシャルニューラルネットワーク（Artificial Neural Network (ANN)）により処理し、各パラメータと反応速度の関係を示すパフォーマンスマップを作成することにより最適反応条件を予測し、その予測値が正しいかを検証した。その結果、ANN と RSM を組み合わせた新手法はカーボン系固体酸触媒によるセルロース糖化反応の最適条件の決定および反応支配因子の解明に高い信頼性で利用できることが明らかになった。これにより稲わら等の草本系、および杉等の木質系バイオマスの糖化を最適化し、当該触媒が硫酸と同等以上の性能で反応を進めることを実証した。図 1 に最適反応条件で杉を糖化した場合の結果を示す。最適条件下で当該触媒は硫酸と同等の活性を示すことが確認された。さらに本年度では高効率で反応を持続させる最適な反応条件を見出すことに成功した。バッチ型のリアクターでは反応が進むにつれて生成した糖類は反応系内の水を水和するため、糖化反応に利用できる水量が減少し、時間と共に反応速度は低下する。これに対して、反応中に系内に定常的に水を添加すると、効率的な反応が持続することを見出した。

### (2) 高機能触媒の創生

カーボン系固体酸触媒の合成法の最適化により、硫酸と同等以上のセルロース糖化能を有する触媒の開発に成功し、構造と反応の関係を明らかにした。当該固体酸触媒は高密度のスルホ基、カルボキシル基、フェノール性水酸基が結合した 1 nm 程度のグラフェンで構成されるアモルファスカーボンである。フェノール性水酸基がセルロースを吸着し、吸着したセルロースを強酸性のスルホ基が攻撃し（図 2）、カルボキシル基がスルホ基を安定化させる。このような協奏的な効果により、当該触媒はいわば「硫酸の活性をもつ無機生体触媒」として効率的にセルロースを糖化できる。これらの協奏的に機能する官能基の量をコントロールすることによって、当該触媒は最適化されより効率的に機能するようになる。反応後、触媒は糖液と簡単に分離し、活性の低下なく繰り返し反

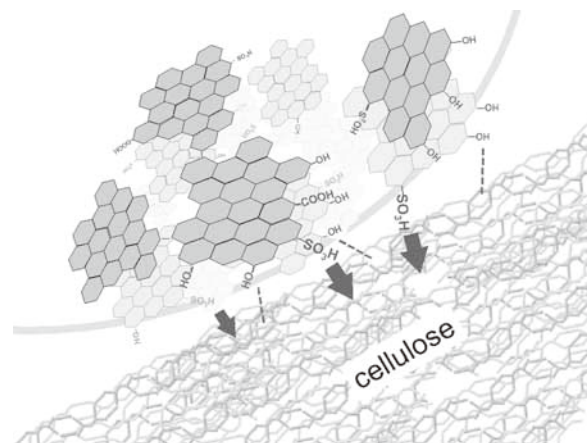


図 2 カーボン系固体酸触媒によるセルロース加水分解反応の模式図

応に利用できる。なお、既存の固体触媒はこのような協奏的な効果をもたないため、セルロースを糖化することはできない。

当該固体酸触媒の性能を飛躍的に向上させるためにはさらに官能基を精密にコントロールすることが必要不可欠であるが、既存の手法では 3 種の官能基量をコントロールする幅が制限される。目的を達成するには官能基量を自由に制御できる炭素材料が必要となる。そして、平成 20 年度ではナフタレン等の分子からカルボキシル、水酸基が結合してなく、スルホ基だけが結合したカーボン系固体酸を合成することに成功した。これはカーボン系固体酸がボトムアップ合成できること、またスルホ基、カルボキシル基、水酸基をコントロールしたカーボン系固体酸を構築できることを意味している。

20 年度ではさらに、カーボン系固体酸触媒とは別の固体酸触媒の創生に成功した。ルイス酸触媒はカーボン系固体酸のようなブレンステッド酸触媒と同様に産業上重要な触媒である。ルイス酸触媒はビタミン E などの医薬品やファインケミカルの製造に必要な不可欠な触媒であるが、実用的なルイス酸触媒の多くは塩化アルミニウムや塩化亜鉛等の再利用ができない均一系触媒である。もし分離が容易で、繰り返し使える強力な固体ルイス酸触媒があれば医薬品やファインケミカルの製造に伴う環境負荷を大幅に低減できる。このような現状で我々は最も高活性な固体ルイス酸触媒の創生に成功した。当該触媒は安価な無機酸化物であり、室温でも反応を効率的に触媒する。その活性は既存の固体ルイス酸触媒をはるかに凌駕する。

### (3) 固体触媒の製造プロセスの確立

本プロジェクトでは平成 19 年度に 1 バッチ当たり 20 g 以上、平成 20 年度に 1 バッチ当たり 50 g 以上のカーボン系触媒製造プロセスを確立することを目標としていたが、すでに 1 バッチ 350g の実験室レベルでの製造が可能となり、十分な量のサンプルを民間企業、公的研究機関、大学に提供している。

また、民間企業との共同研究で高表面積カーボン系固

体酸触媒の開発に成功した。カーボン固体酸触媒は、親水性官能基を数多く有するため、バルク内部に大量の親水性分子を取り込むことができる。このような効果によって、カーボン固体酸中のSO<sub>3</sub>H基に反応基質が効率よく接触することができるため、表面積が小さい(2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)にもかかわらず、高い触媒活性を示す。しかし、カーボン系固体酸の親水性官能基は、疎水性分子をバルク内部に侵入することを阻害するため、疎水的な酸触媒反応は触媒表面のみで進行し、結果として、疎水的な反応に対してほとんど活性を示さないことがわかっている。そのため、カーボン系固体酸触媒の表面積を増大させれば、疎水性分子を含む酸触媒反応に対しても高い活性を有すると考えられる。

触媒の合成を以下に示す。木粉に1.0 M HCl水溶液に溶かした塩化亜鉛を含浸させ、523~873 Kの温度で1時間炭化して得たカーボン材料をHCl水溶液でよく洗浄し、さらに、蒸留水でよく洗浄乾燥した。得られたカーボン材を15%発煙硫酸中に入れ、窒素気流下353 Kで加熱することによりスルホ化することにより高表面積カーボン系固体酸触媒を合成した。表1に合成した触媒の表面積、各反応の生成物の生成速度、TOF値をまとめた結果を示す。酢酸とエタノールのエステル化反応では、炭化温度523-773 Kの試料の触媒活性にほとんど差が無く、それ以上の炭化温度で作成した試料の触媒活性は低下した。表1で明らかのように、触媒活性は表面積には全く依存せず、酸量のみ依存していることがわかった。この反応では、773 K以下の温度で炭化した試料が最も高い活性を示し、セルロースを出発物質として合成した従来のカーボン系固体酸触媒

とほぼ同等の活性を示した。キャラクタリゼーションの結果からも、773 K以下の温度で炭化した試料は、従来のカーボン系固体酸触媒と同様、親水性の官能基を数多く有した構造であることがわかる。それゆえ、比較的炭化温度の低い試料は、エタノールのような親水性分子をバルク内部に取り込むことができ、酸点を有効利用できたため、表面積にもかかわらず高い活性を示したと考えられる。一方、トルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応では、炭化温度の増加とともに触媒活性は著しく増大し、723 Kの試料が最も高い活性を示した。表1で明らかのように、触媒活性は表面積および酸量に依存していることがわかった。つまり、同じ酸量では、表面積が高いほうが高い活性を示し、炭化温度が773 K以上の試料では、酸量が低下するため活性も低下したと考えられる。親水性官能基が、トルエンのような疎水性分子をバルク内部に侵入することを阻害するため、疎水的な酸触媒反応は触媒表面のみで進行する。それゆえ、炭化温度の低い試料や従来のカーボン系固体酸のように表面積の小さい試料はほとんど活性を示さなかったと考えられる。一方、炭化温度の高い試料は、細孔構造を有した高表面積な構造であり、トルエンのような疎水性分子でも細孔内部の酸点を有効利用でき、高い活性を示したと考えられる。

表1 酢酸エチルとトルエンのベンジル化に対するカーボン系固体酸(高表面積触媒: sulfonated porous carbon catalyst、通常触媒(標準生産品): cellulose-derived carbon catalyst)の触媒能と物性

Catalyst	Carbonization temperature (K)	Acid density (mmol g <sup>-1</sup> )	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Catalytic activity			
				Rate of benzyltoluene (μmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )	Rate of ethyl acetate (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
Sulfonated porous carbon catalyst	523	1.3	3	0	0.0	1.5	1.1
	573	1.3	8	2.6	0.1	1.3	1.0
	623	1.3	27	4.6	0.2	1.4	1.1
	673	1.3	180	20.2	0.9	1.2	0.9
	723	1.3	805	26.2	1.2	1.4	1.1
	723*	0.5	33	0.0	0.0	0.4	0.9
	773	1.0	1302	20.1	1.2	1.3	1.3
	823	0.7	1560	8.4	0.7	1.0	1.4
Cellulose-derived carbon catalyst	873	0.5	1233	2.5	0.3	0.6	1.2
		1.6	2	trace	trace	1.6	1.0

\*The sample prepared without ZnCl<sub>2</sub>.

# カーボン系固体酸触媒による 実バイオマス（バガス・稲わら・杉）の糖化

山口 大造

## 1. はじめに

本プロジェクトは、大量かつ安価な天然有機物から合成されるカーボン材料をベースに、バイオフェューエルと工業的に重要な化学資源の生産を革新する固体触媒・プロセスを創生しその実用化をはかることを目的としている。この実現のために、(1)固体酸触媒によるセルロースの糖化プロセスの実現、(2)高機能触媒の創生、(3)固体酸触媒の製造プロセスの確立、以上を重点項目と定め研究開発を進めている。報告者は、(1)および(3)を担当し、これまでに高効率糖化反応リアクターの開発に成功し、従来のものに比して5倍以上の反応速度でセルロースの糖化を実現するプロセスを開発した。また、人工ニューラルネットワークと応答曲面法の併用により、微結晶性セルロースを用いた場合のプロセスの最適化を迅速かつ高い再現性を保証しながら実現する手法を確立した。<sup>(1)</sup> この最適条件は、酸加水分解反応の平衡論と速度論から論理的に説明できる。<sup>(1)</sup>

この手法が、実バイオマスである、バガス、稲わら、杉についても適応可能であることを示し、最適化を行った結果を報告する。また、新たに開発した糖化装置についても報告する。

## 2. 実験と結果

### 2. 1 カーボン系固体酸触媒（KAST 標準触媒）

カーボン系固体酸触媒はセルロースを400℃で1h、N<sub>2</sub>気流下で炭化し、得られた炭化物を硫酸と発煙硫酸中（混合重量比1:1、N<sub>2</sub>気流下）、80℃で10時間スルホ化し、洗浄、乾燥することにより得た。カーボン系固体酸はBET比表面積2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>の6-15 μmの大きな粒子からなる黒色粉末で、水を含めたほとんど全ての溶媒に不溶であり、溶媒中で速やかに沈殿する。粉末X線回折、<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR、ラマン分光から、カーボン系固体酸は大きさ2nm未満のグラフェンシートが乱雑に集合したアモルファスカーボンであり、そのグラフェンシートにはスルホン酸基の他、カルボン酸基、フェノール性水酸基が結合していることが明らかになっている。<sup>(2)(3)</sup>それぞれの密度は1.6, 0.8, 5.0 mol g<sup>-1</sup>と見積もられている。

### 2. 2 糖化反応試験

攪拌装置付反応容器（90ml）を用い、応答曲面法（Box-Behnken計画<sup>(4)</sup>）により作成した実験計画（Table 1）に従い実験を行った。実験因子は触媒量、水量、基質（バ

ガス、稲わら、杉）量（それぞれ3水準）を採り上げた。これは微結晶性セルロース糖化試験結果より攪拌速度の影響がグルコース生成に影響を与えないことが明らかとなったこと、また基質への水吸着が今回の試験結果に影響を及ぼす可能性があるためである。その他の条件、攪拌速度（400 rpm）、温度（100℃）および時間（2h）は一定とした。糖化反応後、遠心分離により得た糖液を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により分析しグルコース生成量を定量した。

用いたバイオマスの構成成分割合を求めるため、Klason法により酸不溶性リグニンの割合を求め、その過程で得られる糖液をHPLCにより分析し、ヘミセルロース（キシロース、ガラクトース、アラビノース、マンノースとして）およびセルロース（グルコースとして）の割合を求めた（Table 2）。グルコース収率は下記の式により定義した。

$$\frac{G}{B \times C} \times 100 \quad (1)$$

ここで、B:基質量、C:基質中のセルロース割合（Table 2参照）、G:定量したグルコース生成量。また、基質の含水率はバガス:7.8、稲わら:7.6、杉:9.1%d.b.であった。実験は試料をを全乾せず、水分を含んだ状態で行った。

### 2. 3 統計解析

・人工ニューラルネットワーク（ANN）<sup>(1)</sup>

活性化関数としてロジスティック関数を用いた。モデルは教師なしモデルであるone-hidden layer first-stage-logistic, second-stage-identity model<sup>(5)</sup>を用いた。モデル推定の際にオーバーフィットを防ぐため、weight-decay-stabilized Gauss-Newton method<sup>(5)</sup>を採用した。

・応答曲面法（Box-Behnken計画）<sup>(1)</sup>

実験計画および因子解析に用いた。適用した二次モデル関数<sup>(4)</sup>を次に示す。

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

ここで、y:グルコース収率、オリゴ糖生成速度など、x<sub>i</sub>, x<sub>j</sub>:コード化された実験因子、β<sub>0</sub>, β<sub>i</sub>, β<sub>ii</sub>, β<sub>ij</sub>:それぞれ切片、一次項の回帰係数、二次項の回帰係数、交互作用項の係数である。コード化された実験条件を上式に当てはめることによりβ<sub>0</sub>=0となり、実験因子の単位が除かれ、各実験因

子  $x_i, x_j$  の  $y$  に与える影響の度合いが相対的に議論できる。

Table 1. Box-Behnken 計画による実験計画および実験結果

Exp. No. <sup>a</sup>	Water / ml	Japanese cedar / g	Catalyst / g	Coded			Glucose / mg	Glucose / mg h <sup>-1</sup>	Glucose yield / %	Xylose / mg	Xylose / mg h <sup>-1</sup>	Xylose yield / %	Galactose / mg	Alabinose / mg	Mannose / mg
				water	Sugi	catalyst									
				$x_1$	$x_2$	$x_3$									
1	1.0	2.5	1.0	-1	0	-1	3.33	1.66	0.51	7.10	3.55	3.49	2.83	5.53	4.91
2	3.0	2.5	2.0	0	0	0	9.17	4.59	1.39	23.70	11.85	11.64	7.71	10.79	15.19
3	5.0	2.5	1.0	1	0	-1	0.84	0.42	0.13	6.45	3.23	3.17	4.41	29.93	-
4	5.0	4.0	2.0	1	1	0	9.71	4.85	0.92	39.50	19.75	12.13	15.24	22.05	20.67
5	3.0	1.0	1.0	0	-1	-1	1.12	0.56	0.42	12.70	6.35	15.62	4.87	17.19	-
6	5.0	1.0	2.0	1	-1	0	0.50	0.25	0.19	10.42	5.21	12.80	4.68	14.38	-
7	3.0	4.0	3.0	0	1	1	10.31	5.15	0.98	22.21	11.11	6.82	7.39	14.44	13.29
8	5.0	2.5	3.0	1	0	1	14.26	7.13	2.16	56.64	28.32	27.83	24.46	29.88	29.34
9	3.0	2.5	2.0	0	0	0	10.90	5.45	1.65	28.28	14.14	13.89	9.46	12.08	19.31
10	1.0	2.5	3.0	-1	0	1	0.87	0.43	0.13	1.53	0.77	0.75	0.96	0.68	0.63
11	3.0	2.5	2.0	0	0	0	19.63	9.82 <sup>b</sup>	2.98 <sup>b</sup>	57.06	28.53 <sup>b</sup>	28.03 <sup>b</sup>	24.96	21.37	34.57
12	3.0	1.0	3.0	0	-1	1	6.56	3.28	2.49	12.82	6.41	15.75	4.78	5.36	11.85
13	3.0	4.0	1.0	0	1	-1	5.76	2.88	0.55	21.23	10.61	6.52	7.50	14.36	13.32
14	1.0	1.0	2.0	-1	-1	0	0.81	0.40	0.31	1.76	0.88	2.16	1.16	-	-
15	1.0	4.0	2.0	-1	1	0	1.19	0.59	0.11	2.46	1.23	0.75	1.25	-	-

<sup>a</sup> temperature, 373 K; reaction time, 2h; strring rate, 400 rpm

<sup>b</sup> outlier in the neural network modeling

Table 2. バガス・稲わら・杉の組成成分割合

Component / wt%	Bagasse	Rice straw	Japanese cedar
Cellulose	30.5	27.0	28.8
Hemicellulose	42.7	25.8	32.5
Xylose	27.3	18.6	8.7
Galactose	3.2	2.4	4.3
Arabinose	6.8	3.2	6.1
Mannose	5.4	1.6	13.4
Lignin	22.1	26.5	34.4
Ash	10.7	17.3	2.1
Total	106.0	96.7	97.9

Table 3. カーボン系固体酸触媒によるバガス・稲わら・杉の糖化における最適反応条件

	Water / ml	Bagasse / g	Catalyst / g	Stirring rate / rpm	Temperature / K	Time / h
Glucose / mg h <sup>-1</sup>	2.74	4.00	3.00			
Glucose yield / %	4.22	1.00	3.00	400	373	2
Xylose / mg h <sup>-1</sup>	5.00	3.71	3.00			
Xylose yield / %	5.00	1.00	1.00			

	Water / ml	Rice straw / g	Catalyst / g	Stirring rate / rpm	Temperature / K	Time / h
Glucose / mg h <sup>-1</sup>	4.70	4.00	2.85			
Glucose yield / %	4.60	1.00	3.00	400	373	2
Xylose / mg h <sup>-1</sup>	5.00	3.53	2.90			
Xylose yield / %	5.00	3.48	3.00			

	Water / ml	Japanese cedar / g	Catalyst / g	Stirring rate / rpm	Temperature / K	Time / h
Glucose / mg h <sup>-1</sup>	5.00	4.00	3.00			
Glucose yield / %	3.70	1.65	3.00	400	373	2
Xylose / mg h <sup>-1</sup>	5.00	4.00	3.00			
Xylose yield / %	4.67	1.00	3.00			

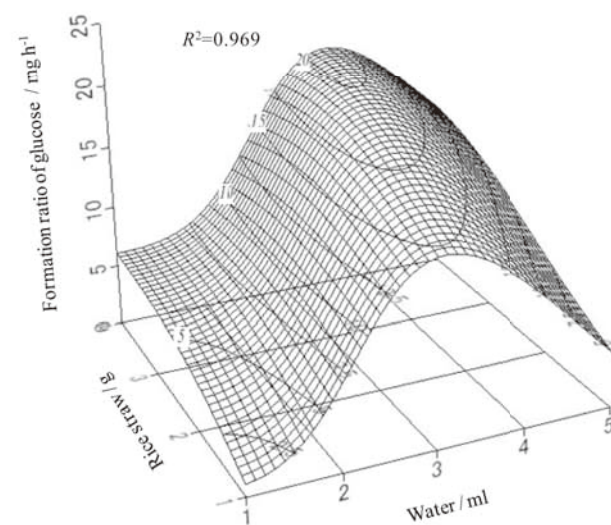


Figure 1. 稲わら糖化におけるグルコース生成速度に関するパフォーマンスマップ. 処理温度 373 K; 時間 2 h; 触媒量 3g; 攪拌速度 400 rpm.

## 2. 4 結果および考察

Table 1 に杉の糖化実験結果を示す。グルコースおよびキシロースが主な生成物として得られた。その他ガラクトース、アラビノース、マンノースについても生成が認められた。バガスおよび稲わらについても同様の結果が得られた。Figure 1 に ANN モデルにより得た、稲わらの糖化におけるグルコース生成速度に関するパフォーマンスマップを示す。この ANN モデルに関する統計的検証結果 ( $R^2=0.969$ ) より、構築した ANN モデルは実験結果をほぼ正確に再現していることが確認された。生成速度は水量の増加とともに増大し、約 3.5 mL で最大に達し、そして 3.5 mL を超えてさらに水を加えると生成速度は減少する。これは、酸触媒加水分解反応の根本的な性質に起因する。速度論と加水分解の平衡論から、多い水量の場合は加水分解反応に有利である。他方、酸触媒の酸強度と加水分解力は、酸点の水和により水量の増大とともに顕著に減少する。したがって、生成速度は特定の水量で最大に達する。

構築した関数モデルから迅速に最適条件を推定するこ



とができる。Table 3 にそれぞれの基質における、グルコースとキシロースの生成速度および収率の最適反応条件を示す。これらいずれも、稲わらのグルコース生成速度の場合と同様に ANN モデルより最適条件を推定した結果である。グルコース収率について、Table 2 及び 3 より、灰分（主にシリカ）成分割合が少なくなるにつれて、単位基質量あたりに必要な水量が少なくなった。これは、基質の粉碎により剥き出しになったセルロースに水が吸着しやすくなることにより、固体-固体界面で進む触媒反応において、効率的に水が使われ加水分解反応が進められたことを表していると考えられる。

以上の結果より、微結晶性セルロースの糖化反応をモデル反応として構築した、プロセスの最適化を迅速かつ高い再現性を保証しながら実現する手法が、実バイオマスについても適応可能であることが明らかになった。

Table 4. 杉糖化における因子解析結果

Regression coefficient		Glucose yield
Liner	$\beta_1$ (Water)	0.151
Liner	$\beta_2$ (Japanese cedar)	0.146
Liner	$\beta_3$ (Catalyst)	0.120
Interaction	$\beta_{12}$ (Water $\times$ Japanese cedar)	0.140
Interaction	$\beta_{13}$ (Water $\times$ Catalyst)	0.246 *
Interaction	$\beta_{23}$ (Japanese cedar $\times$ Catalyst)	-0.605 ***
Quadratic	$\beta_{11}$ (Water $\times$ Water)	-0.813 ***
Quadratic	$\beta_{22}$ (Japanese cedar $\times$ Japanese cedar)	-0.051
Quadratic	$\beta_{33}$ (Catalyst $\times$ Catalyst)	0.044
Coefficient of determination $R^2$ of the model		0.988
$P$ -value		0.0018

Significance levels of 5% (\*), 1%(\*\*) and 0.1% (\*\*\*) in two-side  $t$ -test for regression coefficient

Table 4 に、杉糖化における応答曲面法による因子分析結果を示す。微結晶性セルロースの糖化と同様に水の寄与が大変高いことがわかる。注目すべき点は、水と触媒量の交互作用が5%有意であることである。これは、硫酸による加水分解反応と同様に、濃度、すなわち酸強度が反応の支配因子であり、これら二つの因子が互いに一点で最適値を持つことを示している。バイオマスの加水分解反応は大変複雑であるが、処理温度と時間、攪拌速度一定の条件下においては、採り上げた三つ因子で現象を支配していることが分かった。

Figure 2 に微結晶性セルロースと稲わらを同条件（最適条件）の固体酸と硫酸で加水分解したときの生成糖量を示す。稲わらの加水分解において、硫酸は固体酸に比べ若干多くのキシロースを生成するが、グルコース生成能は両者で同等であった。

## 2. 5 連続式糖化装置の設計開発

Figure 3 に設計・開発した連続式糖化装置の概要を示す。装置は駆動部、投入部、反応部、攪拌・搬送部から成り、自動粉体供給装置から投入された固体酸触媒と基質及び水の混合物は、反応部で加水分解されながら、所定の反応時間ののち反応部端から排出、回収される。

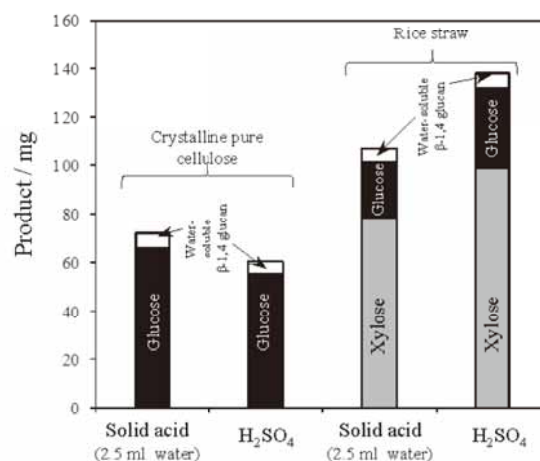


Figure 2. 結晶性セルロースと稲わらを同条件（最適条件）の固体酸と硫酸で加水分解したときの生成糖の量。反応温度 373 K; 時間 3 h; 触媒 3 g; 基質（微結晶性セルロース、稲わら）0.9 g.



Figure 3. 設計開発した連続式糖化装置の概要

## 3. 今後の展望

研究室レベルにおけるカーボン系固体酸触媒によるリグノセルロース系材料の糖化試験についてはほぼ完了した。この過程で発見・開発した知見および技術を世の中に広めていくことに尽力したい。開発した連続式糖化装置については、問題点も多く、改良が必要である。装置開発に関する基礎研究を進め、触媒活性の向上に寄与するプロセスおよび装置の開発を進める。

### 【参考文献】

- (1) Yamaguchi, D., et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (8), 3181.
- (2) Suganuma, S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12787.
- (3) Okamura, M., et al., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3039.
- (4) Box, G. E. P.; Behnken, D.W., *Technometrics*, **1960**, 2, 455.
- (5) SAS Institute Inc, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA, **2007**, 565.

# カーボン固体酸触媒の官能基制御

角野 健史

## 1. はじめに

化石燃料の枯渇が問題となっており、その代替エネルギーの確保が課題となっている。その代替エネルギーとしてバイオマスが注目されており、新エネルギーとしての有効利用が期待されている。バイオマスの中でも、セルロース系バイオマスの加水分解で得られた糖類は、化製品や医薬品の原料として用いることが可能であり、特に注目されている<sup>1,2</sup>。しかし、セルロース系バイオマスは、 $\beta$ -グリコシド結合を有するために非常に加水分解が困難な物質である<sup>2</sup>。現在、このようなセルロース系バイオマスの加水分解を行うために、硫酸法や酵素法が検討されている。硫酸法は均一系の触媒であるために、分離が困難で中和作業が必要となるのでリユース性が低い。また、酵素法を用いると中和は不要であるが反応時間が長いといった問題点が挙げられる。さらに酵素の再利用も困難である。

近年、硫酸と同等の能力を持つカーボン固体酸触媒が発見された<sup>3-8</sup>。カーボン固体酸触媒は不均一系触媒であり、反応速度も速く、分離や中和が不要かつ反応装置への腐食の問題も改善され、既存の糖化方法に比べて数多くの利点を持っている。この触媒は、アモルファスカーボンにOH基、COOH基、SO<sub>3</sub>H基が結合した構造をとっていることが明らかにされている。これらの官能基はセルロース糖化反応において、それぞれ次のような役割を持っている。

OH基：セルロースの吸着

COOH基：SO<sub>3</sub>H基の保護

SO<sub>3</sub>H基：触媒活性種

また、カーボン固体酸触媒のアモルファスカーボンシート1枚当たりの平均的な官能基構成はOH基：COOH基：SO<sub>3</sub>H基 = 3：1：1個の割合である。これらの官能基のうち、OH基を減少させ、SO<sub>3</sub>H基を増加させることが出来れば、触媒の高活性化が期待される。さらに、カーボン固体酸触媒の詳細な構造やメカニズムは明らかにされていない。本研究では、これらのアモルファスカーボンシートに結合している官能基の制御を行い、官能基の役割や構造・反応機構の解明および触媒の高活性化を検討した。

## 2. 実験と結果

### 2. 1 実験

これまでの触媒合成法では、セルロースを原料に用いている。原料のセルロースには様々な官能基が含まれており、その官能基は触媒原料に支配されているために制御が出

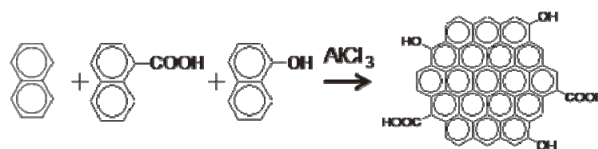


図1. 官能基コントロール可能なカーボン材料の合成スキーム

来ない。そこで、図1に示すような、官能基のコントロールが可能なカーボン材料の合成法を考えた。出発原料にナフタレンやナフタレン誘導体を任意の割合で混合し、ルイス酸触媒である塩化アルミニウムと共に加熱することで炭化物を得る方法である。まず初めに、最も単純で官能基を含まないカーボン材料を得るためにナフタレンのみを用いた合成法を行った。

ナフタレン 20.0 g とルイス酸触媒である塩化アルミニウム 4.0 g をセパラブルフラスコに投入し、300-400 °Cで5-30時間炭化処理を行った。その後、得られたアモルファスカーボン材料からAlを塩酸で除去し、水洗、乾燥させた。良く乾燥させたアモルファスカーボン材料は、硫酸を用いて80-120 °Cで10時間スルホ化した。一方、セルロース前駆体カーボン固体酸触媒は、KAST大量合成品を用いた。合成条件は400 °Cで1時間炭化処理した物を80-120 °Cで10時間スルホ化したものである。両触媒共、スルホ化終了後に蒸留水で良く洗浄し、乾燥させた。

カーボン固体酸触媒の構造解析はX線構造回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、窒素/水吸着、中和滴定、酸強度測定、元素分析(EA)、ラマン分光法(Raman)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR、X線光電子分光法(XPS)、セロピオースの加水分解反応、セロヘキサオース吸着特性、エステル化反応を用いて行った。

### 2. 2 結果

ナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒の合成条件の検討を行うために、炭化時間を5時間に固定し、炭化温度を300-400 °Cの範囲で合成し80 °Cで10時間スルホ化した。その結果、400 °C以外の炭化温度では、炭化が不十分なためにカーボン固体酸触媒が回収できなかった。その結果、炭化温度は400 °Cを採用した。さらに炭化時間とSO<sub>3</sub>H基導入量の検討を行った結果を図2. に示す。炭化時間が長くなるにつれてSO<sub>3</sub>H基の導入量が低下することが分かった。この二つの結果から、ナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒の最適な炭化条件は400 °Cで5時間であることが明らかとなった。図3、4に合成したカーボン固体酸触媒

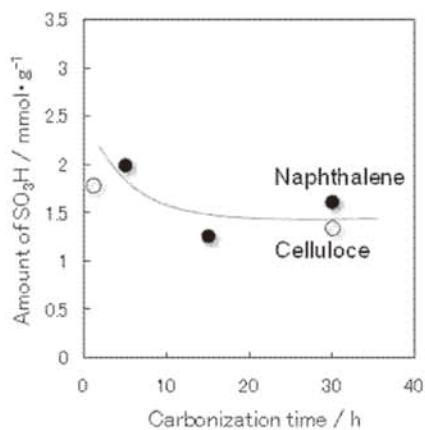


図2. ナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒の炭化時間と  $\text{SO}_3\text{H}$  基導用量 (●ナフタレン前駆体、○セルロース前駆体)

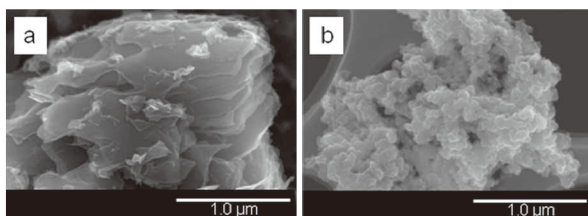


図3.カーボン固体酸触媒のSEM像。(a:セルロース前駆体、b:ナフタレン前駆体)

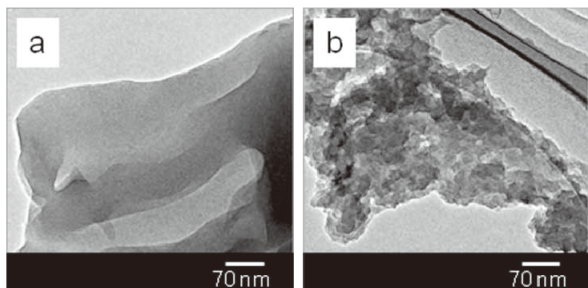


図4. カーボン固体酸触媒のTEM像。(a:セルロース前駆体、b:ナフタレン前駆体)

のSEMおよびTEM像を示す。セルロースを前駆体に用いた時よりナフタレンを前駆体に用いて合成した方が、小さなアモルファスカーボンシートで構成されていることが観察された。そこで、窒素吸着による表面積を測定した。表1.に両触媒の表面積および酸量、酸強度を示す。セルロース前駆体カーボン固体酸触媒のBET比表面積が  $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であったのに対し、ナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒では約  $31 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  という結果が得られ、ナフタレンを前駆体に用いることで表面積が高くなった。また、酸強度は同等であったが、導入された  $\text{SO}_3\text{H}$  基量が増加していることが明らかとなった。水蒸気吸着量が多い理由としては、表面積および  $\text{SO}_3\text{H}$  基の導用量増加に伴う親水性の増加に

表1. カーボン固体酸触媒の表面積・酸量・酸強度比較

Catalyst precursor	Surface area $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		Acid density $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	Acidity
	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_3\text{H}$	$\text{H}_0$
Cellulose	2	481	1.5	-5.6~-8.2
Naphthalene	31	740	1.9	-5.6~-8.2

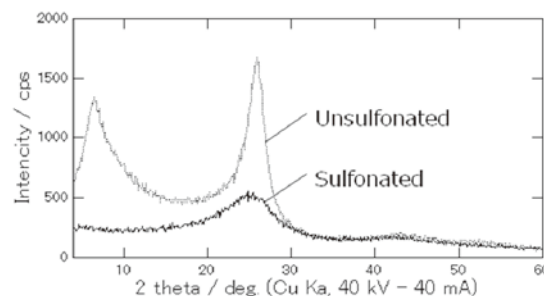


図5. ナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒のスルホ化前後のXRDスペクトル

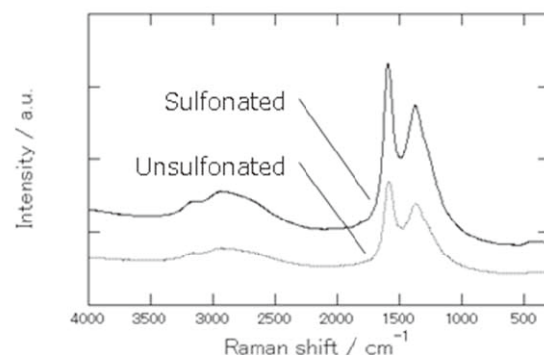


図6. ナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒のスルホ化前後のRamanスペクトル

よることが原因であると考えられる。

この合成したナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒の構造解析を行うためにXRDパターンの測定を行った。その結果を図5に示す。スルホ化前のスペクトルは  $26.5^\circ$  付近にグラファイトの(002)面に帰属される回折ピークが観察された。ピークがブロードであることから、アモルファス性の高いカーボン材料であることが分かる。スルホ化前後のスペクトルを比較すると、 $26.5^\circ$  付近のピーク強度が弱くなった。このことから、スルホ化を行うことでアモルファスカーボンのグラファイト構造が部分的に破壊されていることが示唆された。次にRaman分光を用いてスルホ化前後におけるカーボン材料の構造変化を観察した(図6)。  $1590 \text{ cm}^{-1}$  付近にGピーク、  $1350 \text{ cm}^{-1}$  にDピーク、  $3000 \text{ cm}^{-1}$  付近のブロードなピークはGおよびDピークのオーバートーンに帰属されるピークが現れた。スルホ化前後のサンプルでアモルファスカーボンに由来するDピークが観察された。また、GピークとDピークの比からアモルファス性を見積もることが出来る。そこで、ナフタレン前駆体とセルロース前駆体カーボン固体酸触媒のG/D比を

比較した。両触媒共に G/D = 0.8-1.0 であることから、カーボン材料のアモルファス性に大きな違いは見られないことが分かった。

次に、アモルファスカーボンの官能基の構造情報を得るために  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR および FT-IR の測定を行った。まず、図 7. に  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR の結果を示す。17 ppm 付近に  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、130 ppm 付近にカーボン骨格、141 ppm 付近に  $-\text{OH}$ 、153 ppm 付近に  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、188 ppm 付近に  $-\text{C}=\text{O}$  に帰属されるピークが現れた。さらに、スルホ化後には、130 ppm 付近のピークが非対称になっていることが確認できた。そこで、130 ppm 付近のピークについて波形分離した (図 7b.)。セルロース前駆体のスペクトルは 3 種類に分離することができ、カーボン骨格、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$  から構成されていることが分かる。一方、ナフタレン前駆体は、カーボン骨格および  $-\text{SO}_3\text{H}$  の 2 種類のみとなり、153 ppm 付近の  $-\text{OH}$  に帰属されるピークが存在しなかった。この結果から、ナフタレンを前駆体に用いたカーボン固体酸触媒は OH 基の導入が抑制されていることが示唆された。

さらに詳細な官能基の構造解析を行うために FT-IR スペクトルを測定した。図 8. に 200 °C で加熱真空排気中にて測定した FT-IR スペクトルを示す。748、811、870  $\text{cm}^{-1}$  に 1-3 置換基を持つベンゼン環の C-H 面外変角振動、1024、1161  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{SO}_2$  の伸縮振動、1682 に  $\text{C}=\text{O}$  の伸縮振動、2500-3500  $\text{cm}^{-1}$  付近に OH 基に由来する吸収が観測された。しかし、200 °C の真空加熱排気状態でも吸着水の完全な除去は行えていないためにブロードな吸収が残っている。スルホ化を行った後のサンプルには 1024 および 1161  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が現れていることから、アモルファスカーボンにスルホ基が導入出来ていることが確認できた。また、ナフタレン前駆体のサンプルはセルロース前駆体のサンプルに比べて 2500-3500  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が弱く、OH 基の導入量が抑制されていることが分かった。これらの結果は、図 7. に示した  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR の結果と良く一致している。

続いて、これらのカーボン固体酸触媒を用いてセロピオオースの加水分解反応を行った結果を図 9. に示す。スルホ化温度が 80 °C の時 (図 9a.) は、両触媒共に繰り返し反応を行うにつれて活性が低下するという結果となった。一方、スルホ化温度を 120 °C (図 9b.) にすることで、セルロース前駆体カーボン固体酸触媒の活性低下を抑制することが出来た。しかし、ナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒は活性の劣化を抑制出来なかった。図 10. にセロピオオースの加水分解反応後の触媒の  $\text{SO}_3\text{H}$  基量を調べた結果を示す。セルロース前駆体では酸量の変化が見られないのに対して、ナフタレンを前駆体に用いた場合は酸量の低下が見られた。セルロースを前駆体に用いた場合は、電子吸引性官能基である  $\text{COOH}$  基が存在するため、アモルファスカーボンに結合する  $\text{SO}_3\text{H}$  基の電子を引き付けていると思われる。そのために、繰り返し反応を行っても  $\text{SO}_3\text{H}$  基の脱離が抑制されていた。それに対して、ナフタレンを前駆体に用いた場合は、 $\text{SO}_3\text{H}$  基以外の官能基がほとんど導入されていないので、アモルファスカーボンから  $\text{SO}_3\text{H}$  基の脱離を抑制することができなかつたと考えられる。

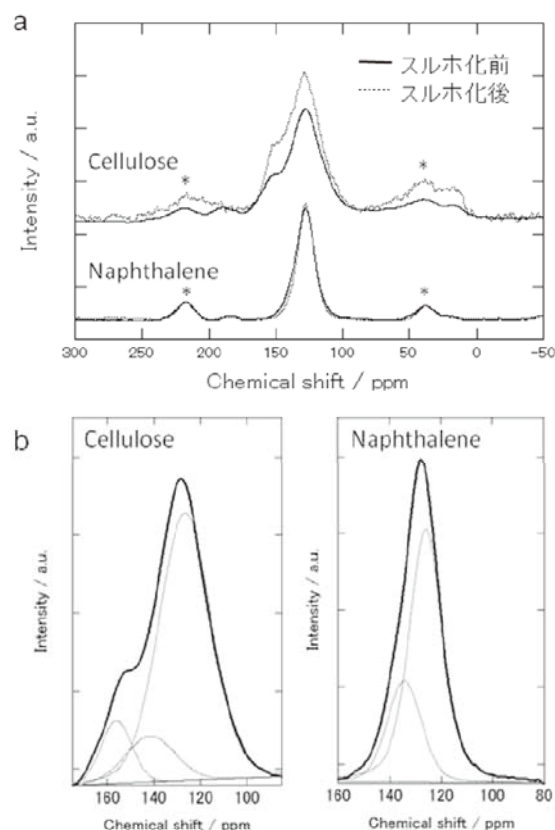


図 7.セルロースおよびナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒の  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR スペクトル。

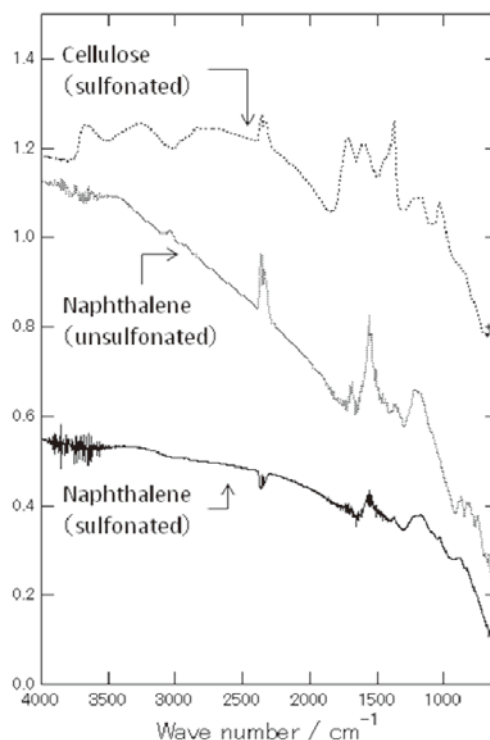


図 8.セルロースおよびナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒の FT-IR スペクトル。(200 °C 加熱真空排気下)

### 3. 考察及び今後の展望

前駆体由来によるアモルファスカーボンの構造の違いは、ナフタレンを用いると、液相炭化過程を経由するために炭化過程に発生するガス等によって微細なカーボン粒子を得ることが出来たと考えられる。現在より低温でスルホ化が起りやすいカーボン材料の合成を行うことが出来れば、アモルファスカーボンに対する  $\text{SO}_3\text{H}$  基の導入量を増加させることが可能であると考えられる。また、スルホ化温度の上昇に伴うアモルファスカーボンの構造破壊は、濃硫酸中で加熱することによって起きている。したがって、より温和なスルホ化方法の検討をする必要がある。

セロビオースの加水分解反応の触媒劣化から、電子吸引性官能基の有無によって触媒劣化挙動に違いが見られた。次の課題として、スルホ基のみを有するナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒に、電子吸引性官能基の導入および導入量の制御を目指す。こうした触媒の官能基制御が可能となることによって、各触媒反応に最適な触媒設計指針を示すことが出来ると期待される。また、ナフタレンを前駆体に用いた触媒の不明な酸量および  $\text{OH}$  基の帰属においては、分析手法の問題を考慮する必要があるため、より詳細な検討が必要と考える。

#### 【参考文献】

1. J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.*, 119, 7298 (2007).
2. M. Mascal and E. B. Nikitin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 7924 (2008).
3. M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, S. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2955 (2004).
4. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, 438, 178 (2005).
5. M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chem. Mater.*, 18, 3039 (2006).
6. A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Catal. Today*, 116, 157 (2006).
7. K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3725 (2007).
8. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12787, (2008).

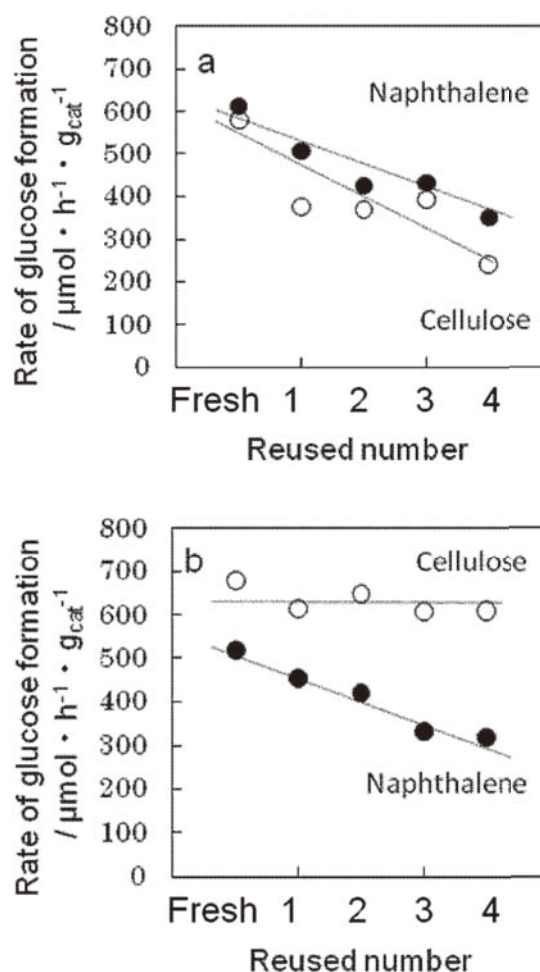


図 9.セルロースおよびナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒のセロビオース加水分解反応。(スルホ化温度 a: 80 °C、b: 120 °C)

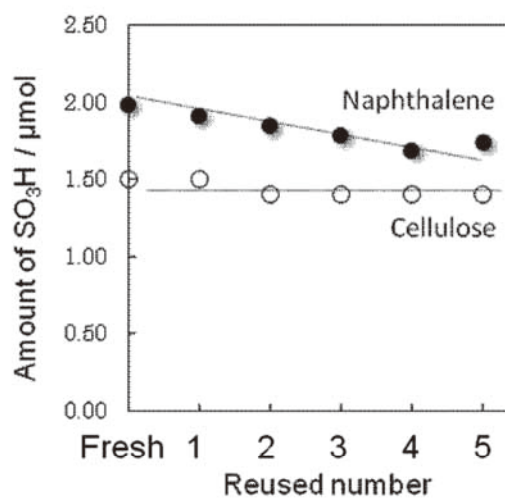


図 10. スルホ化温度 120 °C で処理したセルロースおよびナフタレン前駆体カーボン固体酸触媒のセロビオース加水分解

# 高表面積カーボン系固体酸触媒の調製

北野 政明

## 1. はじめに

硫酸のような均一系酸触媒は、工業的に重要な化成品の製造のための有機化学反応においてよく使用されている。硫酸は、安価であり、高い反応活性を有する反面、生成物との分離が困難であり、反応装置が腐食されることや、廃酸処理による廃棄物が大量に出る等の問題点を抱えている。一方、反応後の回収が容易であり、繰り返し使用することができる固体酸触媒は、環境にやさしい触媒として期待されている。これまでの研究から、高密度に  $\text{SO}_3\text{H}$  基を有するアモルファスカーボン材料は、様々な酸触媒反応に対して高い触媒活性を有することがわかっている<sup>1-6</sup>。このカーボン材料は、親水性官能基を数多く有するため、バルク内部に大量の親水性分子を取り込むことができる。このような効果によって、カーボン固体酸中の  $\text{SO}_3\text{H}$  基に反応基質が効率よく接触することができるため、表面積が小さい ( $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) にもかかわらず、高い触媒活性を示す<sup>4,5</sup>。しかし、カーボン系固体酸の親水性官能基は、疎水性分子をバルク内部に侵入することを阻害するため、疎水的な酸触媒反応は触媒表面のみで進行し、結果として、疎水的な反応に対してほとんど活性を示さないことがわかっている。そのため、カーボン系固体酸触媒の表面積を増大させれば、疎水性分子を含む酸触媒反応に対しても高い活性を有すると考えられる。高表面積なカーボン材料として、活性炭があり、吸着剤や触媒担体として応用されている。活性炭は、一般的に、物理的または化学的な活性化処理を施すことで作成される。物理的活性化処理は、カーボン前駆体を 1073-1373 K の温度条件で、水蒸気や  $\text{CO}_2$  を導入することで行われる<sup>7,8</sup>。化学的活性化処理は、カーボンの前駆体に  $\text{KOH}$  や  $\text{NaOH}$  のようなアルカリ水溶液を含浸させたり、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  のような酸性水溶液を含浸させて、573-973 K の温度条件で加熱することで行われる<sup>9,10</sup>。化学的活性化処理は、物理的活性化処理と比べると、低い温度で、高収率で高表面積な活性炭が得られるという利点がある<sup>11</sup>。活性炭を固体酸触媒として用いるためには、硫酸でスルホ化することが必要となるが、物理的活性化処理を施した活性炭では、カーボンのグラファイトかが進むためほとんどスルホ化されないという欠点がある<sup>1</sup>。それゆえ、比較的低温で高表面積なカーボンが得られる化学的活性化処理が有用であると考えられる。

本研究では、スルホ基を有する高表面積なカーボン材料を、塩化亜鉛賦活処理によって得られたカーボンをスルホ化することで合成し、その酸触媒性能について検討した。

## 2. 実験項

触媒の合成は、木粉に 1.0 M  $\text{HCl}$  水溶液に溶かした塩化亜鉛を含浸させ、523~873 K の温度で 1 時間炭化して得たカーボン材料を  $\text{HCl}$  水溶液でよく洗浄し、さらに、蒸留水でよく洗浄乾燥させた。得られたカーボン材料を 15% 発煙硫酸中に入れ、窒素気流下 353 K で加熱することによりスルホ化し、100 度の蒸留水で繰り返し洗浄、乾燥することで、高表面積カーボン系固体酸触媒を合成した。

触媒活性は、酢酸とエタノールのエステル化反応、およびトルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応により評価した。エステル化反応では、酢酸 0.1 mol、エタノール 1.0 mol、アルキル化反応では、トルエン 0.1 mol、ベンジルクロライド 0.01 mol をそれぞれ反応容器に入れた。触媒は、0.2 g 反応容器に入れ、473 K 1 時間真空排気し、 $\text{Ar}$  雰囲気中で反応気質を加えた。反応中の溶媒は、ガスクロマトグラフィーにより分析した。キャラクタリゼーションは、XRD、元素分析、中和滴定、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR、窒素吸脱着測定により行った。

## 3. 結果と考察

Figure 1 に様々な炭化温度で合成したスルホ化後のカーボン材料の XRD パターンを示す。すべてのサンプルにおいて、ブロードなピークが観測されたことから、アモルファスカーボン材料であることがわかった<sup>1-5</sup>。また、723 K 以上の温度で炭化したサンプルは、 $40^\circ \sim 50^\circ$  付近に、(100) 面および(101)面に由来するピークが観測されグラフェンシートが大きくなっていることがわかった。

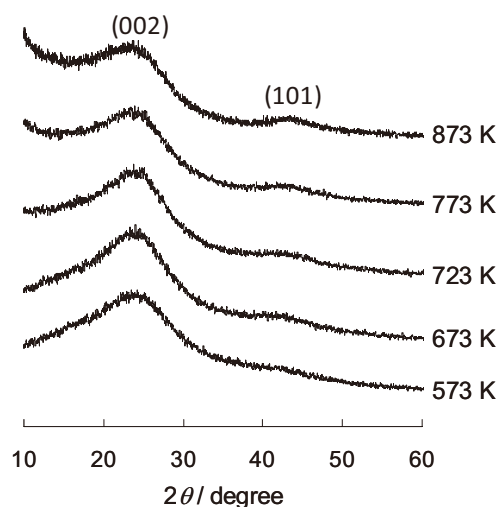


Fig. 1. XRD patterns for sulfonated porous carbon material prepared at various carbonization temperatures.

Figure 2 に様々な炭化温度で合成したスルホ化後のカーボン材料の  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルを示す。Table 1 にスルホ化前後のカーボン材料の組成と、スルホ化後のサンプルの官能基量を示す。Figure 2 の結果から、130 ppm 付近に多環式芳香族環、150 ppm 付近にフェノール性水酸基、180 ppm 付近にカルボキシル基に由来するピークがそれぞれ観測された。フェノール性水酸基に由来するピーク強度は炭化温度の上昇とともに減少した。Table 1 に示したように、H や O の成分が、炭化温度の上昇とともに減少することから、脱水反応が進行し、炭化が促進されていることが考えられる。一方、130 ppm 付近に現れるスルホ基に由来するピークは、フェノール性水酸基に由来するピークと重なるため観測されなかった。しかし、XPS 測定によって、168 eV 付近にスルホ基の S 2p 起動に由来するピークが観測されたことから、この触媒はスルホ基を有していることがわかった。Table 1 の結果から、スルホ基量は、炭化温度 523-723 K の試料では、ほとんど変化がなく、それ以上炭化温度が上昇するとスルホ基量は減少することがわかった。このことから、比較的高い温度で炭化した試料は、カーボンシート同士が凝集し、カーボン骨格の強度が増すためスルホ化されにくくなると考えられる。

Table 2 にスルホ化前後のカーボン材料の比表面積および細孔容積を示す。塩化亜鉛賦活処理していないカーボンは、表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。一方、塩化亜鉛賦活処理

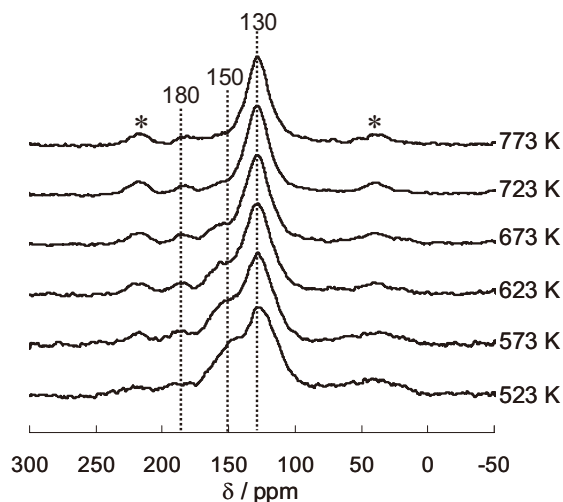


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra for sulfonated porous carbon material prepared at various carbonization temperatures (asterisks denote spinning sidebands).

Table 1 Sample compositions for porous carbon material and corresponding sulfonated material prepared at various carbonization temperatures and acid densities for the sulfonated material.

Carbonization temperature (K)	Composition		Acid density (mmol/g)			
	porous carbon material	sulfonated carbon material	$\text{SO}_3\text{H}$	$\text{COOH}$	$\text{OH}$	Total
523	$\text{CH}_{0.72}\text{O}_{0.35}$	$\text{CH}_{0.63}\text{O}_{0.53}\text{S}_{0.028}$	1.33	0.86	7.79	9.98
573	$\text{CH}_{0.64}\text{O}_{0.29}$	$\text{CH}_{0.60}\text{O}_{0.47}\text{S}_{0.025}$	1.27	0.75	5.76	7.78
623	$\text{CH}_{0.57}\text{O}_{0.25}$	$\text{CH}_{0.58}\text{O}_{0.45}\text{S}_{0.025}$	1.27	0.76	5.23	7.26
673	$\text{CH}_{0.55}\text{O}_{0.20}$	$\text{CH}_{0.56}\text{O}_{0.39}\text{S}_{0.025}$	1.34	0.57	3.82	5.73
723	$\text{CH}_{0.38}\text{O}_{0.12}$	$\text{CH}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{S}_{0.023}$	1.27	0.23	2.54	4.04
773	$\text{CH}_{0.30}\text{O}_{0.07}$	$\text{CH}_{0.37}\text{O}_{0.21}\text{S}_{0.017}$	1.04	0.13	2.20	3.37
823	$\text{CH}_{0.26}\text{O}_{0.07}$	$\text{CH}_{0.23}\text{O}_{0.17}\text{S}_{0.011}$	0.70	0.07	2.10	2.87
873	$\text{CH}_{0.23}\text{O}_{0.06}$	$\text{CH}_{0.19}\text{O}_{0.13}\text{S}_{0.007}$	0.47	0.04	1.89	2.40

したカーボンは、I 型の吸着等温線を示していることから、ミクロ孔を有していることがわかった。また、723 K 以上の炭化温度で合成したカーボンは窒素吸着量が著しく多く、相対圧が高い領域で、吸着と脱着等温線にヒステリシスが見られた。このことから、これらの試料がメソ孔を有していることがわかった。細孔分布曲線からメソ孔は 2~7 nm 付近に分布していることがわかった。Table 2 に示したように、表面積は炭化温度の増加とともに増大し、823 K の炭化温度のときに最大となった。このことから、塩化亜鉛は、特に 723-873 K の温度領域で活性化剤としてよく働くことが明らかとなった。

一方、スルホ化前後の表面積を比較すると、スルホ化後に表面積が低下することがわかる。特に、炭化温度が 673 K 以下の試料は、大幅に表面積が低下している。これは、炭化温度の低い試料は、カーボン骨格の強度が弱く、スルホ化反応中に、酸化や炭化が起こり、細孔構造が破壊されるためであると考えられる。しかし、773 K 以上の試料は、カーボン骨格の強度が強くなり細孔構造の破壊があまり起こらないため、表面積を維持していると考えられる。

触媒活性は、酢酸とエタノールのエステル化反応、およびトルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応により評価した。触媒存在下では、酢酸エチルもベンジルトルエンも反応時間とともに生成量が増加するが、触媒が無い場合、同じ条件では、どちらも生成しなかった。酢酸エチルの生成およびベンジルトルエンの生成のターンオーバー数 (TON) は、それぞれ 164(3h)、3.9(5h)であった。このことから、これらの反応は触媒的に進行していることが明らかとなった。

Figure 3 に、炭化温度の異なるカーボン系固体酸触媒を用いた時の、酢酸エチル、およびベンジルトルエンの生成速度の結果を示す。また、Table 3 に、触媒の酸量、表面積、各反応の生成物の生成速度、TOF 値をまとめた結果を示す。酢酸とエタノールのエステル化反応では、炭化温度 523-773 K の試料の触媒活性にほとんど差が無く、それ以上の炭化温度で作成した試料の触媒活性は低下した。Table 3 に明らかなように、触媒活性は表面積には全く依存せず、酸量だけに依存していることがわかった。この反応では、773 K 以下の温度で炭化した試料が最も高い活性を示し、セルロースを出発物質として合成した従来のカーボン系固体酸触媒とほぼ同等の活性を示した。キャラクターゼーションの結果からも、773 K 以下の温度で炭化した試料は、従来のカーボン系固体酸触媒と同様、親水性の官

Table 2 The specific surface areas and the total pore volumes for porous carbon material and corresponding sulfonated material.

Carbonization temperature (K)	Surface area ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )		Total pore volume ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	
	porous carbon material	sulfonated carbon material	porous carbon material	sulfonated carbon material
523	196	3	0.20	-
573	470	8	0.31	-
623	538	27	0.29	-
673	889	180	0.57	0.11
723	1460	805	1.55	0.46
773	1592	1302	1.86	1.26
823	1685	1560	1.90	1.67
873	1476	1233	1.60	1.23

能基を数多く有した構造であることがわかる。それゆえ、比較的炭化温度の低い試料は、エタノールのような親水性分子をバルク内部に取り込むことができ、酸点を有効利用できたため、表面積にかかわらず高い活性を示したと考えられる。

一方、トルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応では、炭化温度の増加とともに触媒活性は著しく増大し、723 K の試料が最も高い活性を示した。Table 3 に明らかなように、触媒活性は表面積および酸量に依存していることがわかった。つまり、同じ酸量では、表面積が高いほうが高い活性を示し、炭化温度が 773 K 以上の試料では、酸量が低下するため活性も低下したと考えられる。親水性官能基が、トルエンのような疎水性分子をバルク内部に侵入することを阻害するため、疎水的な酸触媒反応は触媒表面のみで進行する。それゆえ、炭化温度の低い試料や従来のカーボン系固体酸のように表面積の小さい試料はほとんど活性を示さなかったと考えられる。一方、炭化温度の高い試料は、細孔構造を有した高表面積な構造であり、トルエンのような疎水性分子でも細孔内部の酸点を有効利用でき、高い活性を示したと考えられる。

#### 4. まとめ及び今後の展望

塩化亜鉛賦活法を用いることで、スルホ基を有する高表面積なカーボン系固体酸触媒を合成できた。この触媒は炭化温度の上昇とともに比表面積が増大し、773 K の炭化温度

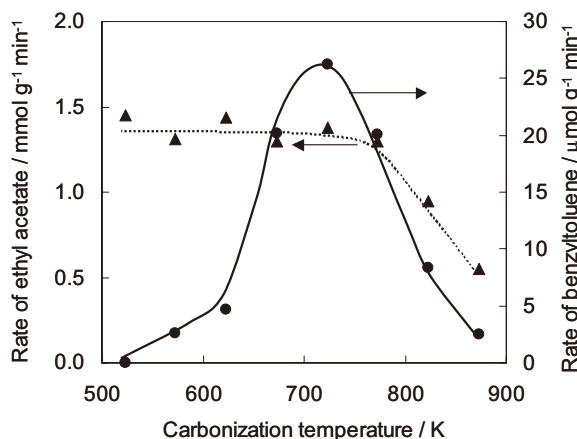


Fig. 3. Catalytic activity of sulfonated porous carbon material as a function of carbonization temperature for the esterification of acetic acid (broken line) and the benzylation of toluene (solid line).

Table 3 Catalytic activities of various catalysts for the esterification of acetic acid and the benzylation of toluene.

Catalyst	Carbonization temperature (K)	Acid density (mmol g <sup>-1</sup> )	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Catalytic activity			
				Rate of benzytoluene (μmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )	Rate of ethyl acetate (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
Sulfonated porous carbon catalyst	523	1.3	3	0	0.0	1.5	1.1
	573	1.3	8	2.6	0.1	1.3	1.0
	623	1.3	27	4.6	0.2	1.4	1.1
	673	1.3	180	20.2	0.9	1.2	0.9
	723	1.3	805	26.2	1.2	1.4	1.1
	723*	0.5	33	0.0	0.0	0.4	0.9
	773	1.0	1302	20.1	1.2	1.3	1.3
	823	0.7	1560	8.4	0.7	1.0	1.4
	873	0.5	1233	2.5	0.3	0.6	1.2
Cellulose-derived carbon catalyst		1.6	2	trace	trace	1.6	1.0

\*The sample prepared without ZnCl<sub>2</sub>.

で 1560 m<sup>2</sup>/g の表面積になることがわかった。塩化亜鉛を含ませずに炭化すると、細孔構造が発現せず表面積も 30 m<sup>2</sup>/g 程度であることがわかった。構造解析の結果から、723 K 以上の温度で炭化するとミクロ孔およびメソ孔が形成されていることがわかった。このようなカーボン系固体酸触媒は酢酸のエステル化反応において高い活性を示し、触媒活性は、酸量のみ依存することが明らかとなった。一方、トルエンのアルキル化反応では、細孔を有さないカーボン系固体酸は、ほとんど全く活性を示さないのに対し、細孔を有する高表面積なカーボン系固体酸は、非常に高い活性を示した。この反応に対する触媒活性は、酸量と表面積の両方に依存することが明らかとなった。

今後の展望としては、高表面積なカーボン材料に対するスルホ化条件の検討を行っていないため、それを最適化することにより、さらに高密度にスルホ基を有する高表面積カーボン系固体酸触媒を開発し、細孔構造を生かした酸触媒反応を検討する計画である。

#### 【参考文献】

1. M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, S. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2955 (2004).
2. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, 438, 178 (2005).
3. M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chem. Mater.*, 18, 3039 (2006).
4. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12787 (2008).
5. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *Langmuir*, 25, 5068 (2009).
6. D. Yamaguchi, M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, M. Hara, *J. Phys. Chem. C*, 113, 3181 (2009).
7. N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J. J. Rodríguez, *Fuel*, 75, 1701 (1996).
8. C. A. Toles, W. E. Marshall, L. H. Wartelle, A. McAloon, *Bioresour. Technol.*, 75, 197 (2000).
9. M. J. B. Evans, E. Halliop, J. A. F. MacDonald, *Carbon*, 37, 269 (1999).
10. Z. Hu, E. F. Vansant, *J. Colloid Interface Sci.*, 176, 422 (1995).
11. M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon*, 41, 267 (2003).



# 業 績

## 【原著論文】

1. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, "Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH and OH groups", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12787-12793(2008).
2. M. Hara, "Environmentally benign production of biodiesel by heterogeneous catalysts", *ChemSusChem*, **20**, 98(2008).
3. K. Nakajima, M. Kitano, T. Tatsumi, K. Domen, S. Hayashi, M. Hara, "Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst", *Chem. Mater.* **21**, 186 (2009).
4. D. Yamaguchi, M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, M. Hara, "Hydrolysis of cellulose by a solid acid under optimal conditions", *J. Phys. Chem. C*, 113, 3181(2009).
5. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, "Adsorption-enhanced Catalytic Hydrolysis of Water-soluble  $\beta$ -1,4 Glucan by Carbon-based Solid Acid", *Langmuir*, **25**, 5068(2009).
6. M. Kitano, K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara  
Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area  
*Catal. Lett.* inpress (2009).
7. A. Nakajima, K. Horie, M. Hara, M. Kitano, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada  
Preparation of solid acid carbon coating on the surface of TiO<sub>2</sub> by photo-CVD of gaseous aromatic hydrocarbons  
*Catal. Commun.* inpress (2009).

## 【総説】

1. 原 亨和  
夢の固体触媒を作る  
日経サイエンス 2008 年 9 月号
2. 原 亨和  
ナノグラフェン固体酸触媒  
触媒 2009 年、1 月号
3. 北野政明, 山口大造, 菅沼学史, 中島清隆, 加藤英樹, 林繁信, 原亨和  
カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解

触媒 2008 年第 50 巻 6 号, 468-470.

## 【学会発表】

1. M. Hara (Oral)  
Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst  
ICC 14 Pre-Symposium, Kyoto, July 8-12.
2. M. Hara (Invited lecture)  
Conversion of cellulose into sugars by an insoluble catalyst  
ICC 14, Korea, July 13-18.
3. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara (Oral)  
Adsorption-enhanced Catalytic Hydrolysis of  $\beta$ -1,4 glucan by Carbon-based Solid Acid  
International Post-symposium of ICC at OPU, Osaka, July 26.
4. M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara (Oral)  
Hydrolysis of  $\beta$ -1, 4 glucan using carbon based solid acid catalysts  
2008 E-MRS fall meeting, Poland, September 15-19.
5. D. Yamaguchi and M. Hara (Poster)  
Starch Saccharification by Carbon-Based Solid Acid Catalyst  
2008 E-MRS fall meeting, Poland, September 15-19.
6. S. Suganuma, K. Ichikawa, M. Kitano, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara (Oral)  
Synthesis and Acid Catalysis of Cellulose-Derived Carbon-Based Solid Acid  
2008 E-MRS fall meeting, Poland, September 15-19.
7. K. Nakajima, S. Yamashita, M. Suganuma, H. Kato, M. Hara (Poster)  
Selective production of HMF from biomass-derived sugar over solid acid catalysts  
ICC 14 Pre-Symposium, Kyoto, July 8-12.
8. M. Hara (Invited lecture)  
Hydrolysis of cellulose into glucose by using a carbon material  
CRC International Symposium on Bio-interface and Biomass Conversion, Sapporo, Japan, October 29-31.
9. M. Hara (Invited lecture)  
Hydrolysis of cellulose by using a solid acid catalyst

- 2008 APEC Clean Development Conference in Taiwan Conference, Taiwan, December 15-16, 2008.
10. 原 亨和 (依頼講演)  
固体 - 固体界面におけるセルロースの加水分解反応  
第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日
11. 原、亨和 (依頼講演)  
「低環境負荷のバイオフェューエル製造」  
第 2 回 統合研究院「環境プロジェクト・ワークショップ」、2008 年 10 月 8 日、東京工業大学
12. 原、亨和 (依頼講演)  
「バイオフェューエルの基礎」  
日本化学会講演会「バイオマス変換の未来」、2008 年 10 月 16 日、日本化学会館
13. 原、亨和 (依頼講演)  
「環境低負荷を目指した固体触媒による化学資源の生産」  
平成 20 年度 後期 (秋季) 有機合成化学講習会、2008 年 11 月 19 日 (水) ~20 日 (木)、日本薬学会長井記念ホール
14. 原、亨和 (依頼講演)  
「新しい多機能無機触媒によるセルロースバイオマスの化学資源化」  
固体触媒とバイオリファイナリーの接点：現状と展望  
触媒学会精密表面材料研究会・神戸大学統合バイオリファイナリーセンター共催、2008 年 11 月 6 日 (木)、神戸大学
15. 北野政明他  
カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解  
第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日 (B 講演)
16. 菅沼学史他  
カーボン系固体酸触媒によるセルロースの加水分解反応の最適化  
第 102 回第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日 (A 講演)
17. 原亨和、菅沼学史、山口大造、北野政明、中島清隆、加藤英樹、林繁信、  
「カーボン系固体酸触媒によるセルロースの加水分解反応の最適化」  
日本化学会第 2 回関東支部大会 (2008)、平成 20 年 9 月 18 日~19 日、群馬大学
18. 山下信也他  
含水ニオブ酸を用いた D-グルコース分解反応による 5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成
- 第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日 (A 講演)
19. 山下信也他  
固体酸触媒による D-グルコースからの 5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成  
第 2 回関東支部大会 (日本化学会)、群馬、9 月 18-19 日
20. 角野健史他  
ナフタレン前駆体カーボン系固体酸触媒の合成とキャラクターリゼーション  
日本化学会第 89 回春季年会：2009 年 3 月 27 日日本大学船橋校
21. 北野政明他  
塩化亜鉛賦活法を用いた高表面積カーボン系固体酸触媒の調製  
同上
22. 山口大造他  
最適条件におけるカーボン系固体酸触媒によるセルロースの糖化  
同上
23. 中島清隆他  
メソポーラス含水ニオブ酸の酸触媒特性  
同上
24. 山下信也他  
HMF 合成における含水ニオブ酸の触媒活性評価  
同上
- 【特許】  
(1)国内特許出願 2 件  
(2)国外特許出願 1 件

# 安田「一細胞分子計測」

研究期間：平成 20 年 4 月～平成 24 年 3 月



# 安田「一細胞分子計測」プロジェクト

プロジェクトリーダー 安田 賢二

## 【基本構想】

バイオインフォマティクスの研究およびこれを活用した創薬開発の流れは、いかに細胞の特徴を決定する鍵となるマーカー分子の発現を高速・高感度にかつ定量的に計測するかを競う段階に来ている。ここで重要なのは、従来の集団平均としての細胞の振る舞いの理解から、組織・臓器の中に存在する細胞の空間的構成に着目して、いかに微量の細胞から、どこまで精密に複雑な細胞内の情報を読み出すかという各細胞単位の発現情報の理解を目指すことであり、これらは細胞の防御機構、協調的作動などの次世代の生物学・医学の理解・発展には不可欠な情報である。本プロジェクトは、この従来不可能であった1細胞単位での詳細な解析が可能となる技術の確立を目指している。この技術が確立すれば集団中の個々の細胞の「個性」と細胞内の複雑な情報の組み合わせを計測することが初めて可能となり、次世代セローム研究（細胞研究）において世界的に大きく先駆けることができる。本研究では、「1細胞」の究極の計測方法として、従来のPCR法、DNAアレイチップなどの既存の計測技術の潜在的計測能力を極微量レベルまで改善する技術開発に加え、世界初の定量的かつ高速な元素マーカー付き金属ナノ粒子アレイセットを用いた1分子計測技術の実現を目指す。この研究成果はプロジェクト内で推進する「神経細胞ネットワーク演算回路チップ」「免疫細胞の獲得情報制御」などの細胞を基盤とした次世代のバイオテクノロジー研究を切り開くために利用するだけでなく、医療・創薬・生命科学の研究に貢献してゆくことを目指している。さらに国内・海外ベンチャーや、ものづくりを進める中小企業、バイオ系企業等と連携を図り、地域産業の活性化につなげて行くことを目指している。

## 1. 平成20年度の研究目的

プロジェクト開始年度となる20年度は、研究室の立ち上げ、プロジェクト開始のための環境整備を行い、研究課題についても以下の4つの課題を設定し、これら各課題について研究を推進した。

### (1) 多種標的分子同時識別のためのナノ粒子プローブセット作製技術の開発

電子顕微鏡技術と組み合わせたナノ粒子プローブセットアレイを作製するための基礎検討として、標識利用にふさわしいナノ粒子サイズ領域の検討、様々な金属ナノ粒子作製に用いることのできる元素の選定を行う。粒径に関しては、5~100 nm程度の範囲で得られる識別可能な一連の粒子を準備し検討する。現在までに数 nmの違いを識別できる見通しを得ているが、粒径分布幅を狭めることによる同時利用可能サイズ数の増加について検討を行う。金属ナノ粒子作製については、1原子単位イオン打ち込みによる元素数を厳密に制御した粒子作製技術と、元素蒸着による粒子表面の元素コーティング技術について検討を行う。現在までに元素蒸着法により、ラテックスナノ粒子表面に任意の金属をコートする技術の開発に成功している。次に、金ナノ粒子表面にSH基を用いて結合させるプローブ分子の結合密度厳密制御について検証する。これまでの検討でナノ粒子の凝集を防ぎつつ高密度にプローブを修飾するためには溶媒塩濃度が重要であること、段階的に塩濃度を高めることにより安定で親和性が高いナノ粒子プローブを作製できることを示している。本課題について20年度

では最も反応効率が高いプローブ密度について検討を行い、任意の数密度でプローブを固定したナノ粒子作製技術の開発を推進する。

### (2) 空間局在分布を保持したまま標的分子を無増幅定量検出する技術の開発

バイオブシーでの、より高精度・高感度な検査技術を開発することを念頭に、組織切片中の複数標的マーカー分子を、空間分布を保持したまま定量的に、高感度に検出する基礎技術の確立を目指す。組織切片を光学顕微鏡観察し、着目した領域をSEMで詳しく調べる手順に適した切片の作製法、固定法、包埋法について検討する。特に、mRNAやタンパク質の抗原性を保持したまま試料を処理するプロトコルに重点を置き、開発を行う。20年度は、特に重点項目として、プローブとして利用する分子の候補として、合成DNA以外にRNAや精製した抗体、アプタマーを利用する方法について検討する。

### (3) 標識したナノ粒子の定量計数識別技術の開発

1細胞内の分子分布を定量的に計測するためのSEM装置開発および自動化の技術開発を推進する。20年度は、特に、電子顕微鏡像に基づいた元素識別技術を組み込んだ新規計測法（アダプティブ電子顕微鏡）の開発を重点的に推進し、計測が可能となるソフトウェア技術の基本仕様を明らかにする。

### (4) 1細胞計測に対するクロスキャリブレーション

- 2008 APEC Clean Development Conference in Taiwan Conference, Taiwan, December 15-16, 2008.
10. 原 亨和 (依頼講演)  
固体 - 固体界面におけるセルロースの加水分解反応  
第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日
11. 原、亨和 (依頼講演)  
「低環境負荷のバイオフェューエル製造」  
第 2 回 統合研究院「環境プロジェクト・ワークショップ」、2008 年 10 月 8 日、東京工業大学
12. 原、亨和 (依頼講演)  
「バイオフェューエルの基礎」  
日本化学会講演会「バイオマス変換の未来」、2008 年 10 月 16 日、日本化学会館
13. 原、亨和 (依頼講演)  
「環境低負荷を目指した固体触媒による化学資源の生産」  
平成 20 年度 後期 (秋季) 有機合成化学講習会、2008 年 11 月 19 日 (水) ~20 日 (木)、日本薬学会長井記念ホール
14. 原、亨和 (依頼講演)  
「新しい多機能無機触媒によるセルロースバイオマスの化学資源化」  
固体触媒とバイオリファイナリーの接点：現状と展望  
触媒学会精密表面材料研究会・神戸大学統合バイオリファイナリーセンター共催、2008 年 11 月 6 日 (木)、神戸大学
15. 北野政明他  
カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解  
第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日 (B 講演)
16. 菅沼学史他  
カーボン系固体酸触媒によるセルロースの加水分解反応の最適化  
第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日 (A 講演)
17. 原亨和、菅沼学史、山口大造、北野政明、中島清隆、加藤英樹、林繁信、  
「カーボン系固体酸触媒によるセルロースの加水分解反応の最適化」  
日本化学会第 2 回関東支部大会 (2008)、平成 20 年 9 月 18 日~19 日、群馬大学
18. 山下信也他  
含水ニオブ酸を用いた D-グルコース分解反応による 5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成
- 第 102 回触媒討論会、名古屋、9 月 23-26 日 (A 講演)
19. 山下信也他  
固体酸触媒による D-グルコースからの 5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成  
第 2 回関東支部大会 (日本化学会)、群馬、9 月 18-19 日
20. 角野健史他  
ナフタレン前駆体カーボン系固体酸触媒の合成とキャラクタリゼーション  
日本化学会第 89 回春季年会：2009 年 3 月 27 日日本大学船橋校
21. 北野政明他  
塩化亜鉛賦活法を用いた高表面積カーボン系固体酸触媒の調製  
同上
22. 山口大造他  
最適条件におけるカーボン系固体酸触媒によるセルロースの糖化  
同上
23. 中島清隆他  
メソポーラス含水ニオブ酸の酸触媒特性  
同上
24. 山下信也他  
HMF 合成における含水ニオブ酸の触媒活性評価  
同上
- 【特許】  
(1)国内特許出願 2 件  
(2)国外特許出願 1 件

## 技術の開発

1 細胞レベルで発現解析を行う本技術開発の標準データを取得するためのクロスキャリブレーション技術として、1細胞から目的分子を高速に増幅するPCR解析装置技術の開発を行う。方法は、必要な試薬量を極限まで減らすために、試料および試薬をミネラルオイル中に液滴状に閉じ込め、試料ステージへの電気印加やレーザー照射などの方法により液滴温度を局所的に上昇・下降させ増幅を行う。

並行して、液滴を滴下する基板の修飾およびナノ粒子計測の際の粒子および基板への適切な試料固定を行う目的で、基板上の物性制御および固定分子の密度と方向を制御する修飾技術の開発を行う。その際、反応溶媒に利用可能な試薬類の固相化技術を同時に検討する。さらに微量の細胞サンプルを精製する前処理技術を開発する。

## 2. 平成20年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成20年度の具体的な研究成果である。

### (1) 金属ナノ微粒子の調製と耐塩性向上技術の検討

金属ナノ粒子を生物材料環境中で反応させる場合、塩を含むバッファー中での安定性を考慮する必要がある。しかし、金微粒子以外の安定性については粒子の安定性についての知見はほとんどない。そこで、金に加えて、ナノ粒子の候補元素であるAl, Ag, Co, Cr, Cu, Ge, Fe等の金属で微粒子を調製して、塩溶液中での安定性を確認した。また、不安定な元素を、SiO<sub>2</sub>またはSiOの層で保護することにより安定性を向上できるかを試みた。

その結果、金の場合には、処理前後で違いが見られないが、銀および銅などの他の金属の場合には、光学特性が顕著に変わり、微粒子の形状もしくは表面状態が大きく変化した。また、SiO<sub>2</sub>保護膜による安定性向上の試みについても検討を行い、形状の変化は抑制され、SiO<sub>2</sub>保護膜の効果を確認できた。

### (2) 卵母細胞 SELEX 法を用いた細胞表面分子標的アプタマーの取得

細胞内標的分子を金属ナノ粒子プローブセットで標識する際、mRNAやDNAなどの核酸分子だけでなく、タンパク質についても同時に計測ができる、金ナノ粒子表面に核酸を付加したプローブ技術の利用を検討した。すなわち、核酸分子については金属ナノ粒子の表面に結合させた核酸相補鎖をそのまま用い、タンパク質についてはDNAアプタマーを用いることとした。ナノ粒子プローブに結合させたDNA相補鎖の標識DNA断片への特異的結合については非常に良好な結合特性を確認することができた。他方、アプタマーについては特定のターゲットタンパク質に対して結合をするプローブを精製する技術の基礎検討を行った。具体的には、本実験ではアフリカツメガエル卵母細胞を用いることで解決することを試みた。この手法では、(a)卵母細胞に目的膜タンパク質のcDNAを注入することで、3日

以内に安定に発現させられ、(b)細胞の直径が約1mmと大きく、1細胞での制御が可能であり、(c)遠心が不要なことから多数回の洗浄にも短時間で対応できるなど、作業工程に要する時間・労力を大幅に短縮・削減することができるなどの利点がある。

その結果、卵母細胞において、hOCT1の発現量を見積もることで、それらとSELEXプロトコルや取得アプタマーの性質との関連性を見出せる可能性が示唆された。

### (3) 新開発キャップ状金属ナノ粒子を用いた生体分子標識と識別法の開発

同時検出が原理的に難しい蛍光色素の代わりとして、様々な粒径・元素からなる多色金属ナノ粒子プローブセットを電子顕微鏡で計測することで、異なったターゲットプローブが標識された異なるナノ粒子の存在位置を粒子の種類を同定しながら*in situ*計測する方法を開発している。電子顕微鏡研究分野ではこれまで、サイズの異なる微小な金ナノ粒子でターゲット分子を標識する方法が広く利用されてきたが、作製可能なナノ粒子の粒子径バリエーションに限界があることなどから、2, 3種類の同時検出のみが一般的に利用されているのみであった。問題の根幹は形状、サイズ、多元素の組成が柔軟に組み合わせられたラベル用粒子を作製することが困難である点にあるが、我々はポリスチレン粒子表面に金属を蒸着する方法で様々な種類の「キャップ状金属ナノ粒子」を作製することを試みた。また、計測手法についても、走査型電子顕微鏡の2次電子、反射電子の特性の違いが、元素の違いを反映していることに着目して、これを定量的に比較計測することで、元素識別ができる電子顕微鏡計測法が実現できる可能性に着目し、「アダプティブ電子顕微鏡」技術としての原理検討を行った。

その結果、ナノ粒子表面に固定したDNA相補鎖をプローブとしたDNAチップ表面での特異的結合の特性については、非特異吸着が無い、特異性の高い結合が実現できることが確認できた。また、異種金属の識別についても、反射電子/2次電子像の比較計測によって、これらのナノ粒子が実際に識別できることを確認することに成功した。これらの結果は、この新開発の粒子を用いて様々なターゲット分子を同時標識・識別検出することにより、従来の電子顕微鏡計測を「多色化」へと発展させるための第一歩となる原理検討結果である。

### (4) 高速リアルタイムPCR装置の開発

新規1細胞計測技術を開発する場合、すでに確立されている計測法を1細胞計測可能な程度まで最適化し、これを新規技術の計測結果と比較評価することが、新規技術の日性能評価のためには必須である。そのため、1細胞単位でターゲット遺伝子の発現を高精度に解析する装置を開発することとした。具体的には、極微量のサンプルを高温条件下と低温条件下をできる限り迅速に変化し、温度勾配を急激に行う事で非特異的な遺伝子増幅を防ぎ、1細胞内の極微量なDNAあるいはmRNAであっても特異的に高感度検

出することが可能な技術の開発を試みた。

その結果、今回開発を行った装置で、極微量のサンプルを用いて、測定条件の安定性、従来型の PCR 装置に比べ大幅な検出時間の短縮に成功し、必要サンプル量的についても、必要計測時間においても、原理的に究極の最短での計測技術を実現することができることを確認した。

高速化ができた要因として、①PCR を行う際の温度変化を極限まで短縮した点、②熱交換効率を高めるため、反応チップを熱伝導の良いものに変更した点、③PCR 反応溶液を最小量にし、熱交換率を上げた点が挙げられる。

また、少量の蛍光サンプルでも高感度に検出できる検出装置を使用した事が高速リアルタイム PCR を可能にした。今回開発した装置は現存する PCR 装置に比べ最大で約 1/10 程度の測定時間で DNA を検出できるようになった点で既存の技術と比較し非常に有用であることが判明した。

#### (5) 誘電電気泳動法を用いた細胞濃縮前処理技術の開発

1 細胞レベルでの細胞内情報の解析方法を開発するため

には、細胞そのものをきちんと 1 細胞単位で同定して、利用できるようにする必要がある。これを可能とするサンプル前処理技術として、ヘテロな細胞集団から目的の性質を持つ細胞を非侵襲的に短時間で精製する方法の開発を行った。具体的には、細胞集団の希薄懸濁液を透明なプラスチックチップ上に設けた微細流路中に注入し、チップ内で細胞を濃縮した後、流れてくる細胞の種類を顕微鏡像から識別して目的の細胞だけを取り分ける技術を検討した。

その結果、誘電電気泳動技術をマイクロ流路技術と組み合わせることで、セルソーターチップのサンプル注入口から直径 10 $\mu$ m のポリスチレンビーズまたは芽胞懸濁液を加圧送液し、濃縮部の櫛形電極に交流 (10Vpp, 10MHz) を印加したところ、濃縮液流出口から 50 倍濃縮された芽胞懸濁液を得ることが出来た。さらに収束部の櫛形電極に交流を印加したところ、粒子は流路の左側 1/4 に整列し、廃棄粒子取出し口 (左側流路) から流出した。加えて選別部の櫛形電極に交流を印加したところ、粒子は流路の右側にシフトし、選別粒子取出し口から流出することが確認できた。



# 金属ナノ微粒子の調製と耐塩性の向上について

竹井 弘之

## 1. はじめに

安田プロジェクトにおいては、走査型電子顕微鏡を用いた新しい測定方法を開発している。異なる元素から構成される金属微粒子を反射電子モードで観察すると、元素種ごとに識別可能である。表面をさまざまなDNAないし抗体等の生体分子で修飾された、複数元素種の微粒子を調製し、1細胞の内部もしくは表面に添加することにより、複数のターゲット分子と結合できる。染色後のサンプルを走査型電子顕微鏡の反射電子モードで観察することにより、各ターゲット分子を金属微粒子の輝度の違いにより判定することが、開発の目的である。

金属微粒子を生物材料環境中で反応させる場合、塩を含むバッファー中での安定性を考慮する必要があるが、金微粒子以外の安定性についてはほとんど知見がない。そこで、金以外のAl, Ag, Co, Cr, Cu, Ge, Fe等の金属で微粒子を調製して、安定性を確認した。また、不安定な元素を、SiO<sub>2</sub>またはSiOの層で保護することにより安定性を向上できるかを試みた。

## 2. 実験

本開発における微粒子の調製方法を簡単に説明する。平坦な硝子、シリコン基板、ポリマー基板表面に厚さ10から20nmの金を蒸着する。(蒸着条件:真空度 $1 \times 10^{-3}$  Pa、蒸着速度0.1 nm/秒。アルバック機工社製加熱抵抗蒸着装置VPC 1100を使用)。購入したポリスチレン微粒子懸濁液(STADEX SC-0100-D、粒径100 nm)に濃度約1mMの1-ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)-carbodiimideを添加し、上の基板に滴下する。30秒後に、微粒子懸濁液を洗浄して、浮遊微粒子を削除する。乾燥後に、金属を蒸着することにより、帽子状の金属微粒子が得られる。

ポリスチレン微粒子の代わりにシリカビーズで微粒子を調製することも可能である。シリカビーズを用いることにより、有機溶媒での処理も可能になる。シリカビーズの吸着工程は異なり、スラ

イド硝子基板を1% 3-aminopropyl methoxy silane (APMS)、もしくは3-aminopropyl ethoxy silane (APES)の水溶液で5分間処理し、微粒子(Polysciences, Inc., Silica Microspheres)を1分間滴下することにより吸着できる。硝子以外にも金コートされた基板にも利用できるが、その際には、金表面を0.1 mM 10-carboxy-1-decanethiol(同仁化学)で予め処理することにより、吸着量を向上できる。SiO<sub>2</sub>ないしSiOによる保護膜の調製は、KM技研に依頼し、スパッタリングにより製膜した。

DNAのハイブリダイゼーションは高塩濃度条件下で行われることから、500mM NaClをPBSに加えたものを用いた。基板表面に固相化された状態の金属微粒子を、バッファーに一晩晒し、処理後の状態を光学および電子顕微鏡により確認した。

## 3. 結果ならびに考察

図1に、Nunc lon Surfaceのウェル中に調製された微粒子の例を示す。金、銀、銅の場合には、局在表面プラズモン共鳴現象に由来する色が特徴的である。各写真において、右側がバッファー処理前、左側がバッファー処理後である。金の場合には、処理前後で違いが見られないが、銀および銅の場合には、光学特性が顕著に変わっており、微粒子の形状もしくは表面状態が大きく変化したことが示唆される。

PBS処理前と後の銀微粒子の走査型電子顕微鏡写真(2次電子モード)を図2に示す。処理前の微粒子の形状を図2の写真(左)から判定するのは若干困難であるが、基本的に半球状であることが分かっている。それに対して、処理後には銀が盛り上がっているように見える。バッファーの成分と銀が反応して、例えば塩化銀が堆積していないかを確認する必要があるので、XPSによる評価に着手している。

次に、SiO<sub>2</sub>保護膜による安定性向上の試みについて触れる。厚さ10nm(上列)および30nm(下列)の保護膜が施された銀微粒子のSEM写真を図3に示す。左が処理前、右が処理後である。

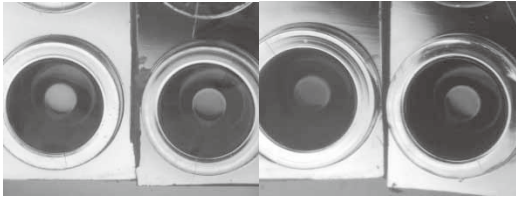
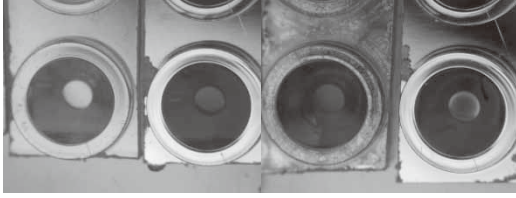


図1 . 粒径 100nm のポリスチレン微粒子に 20nm の金属を蒸着。左上 Au、右上 Ag、左下 Cu、右下 Fe。



ることが重要である。図4には、図3の右下のサンプルを反射電子モードで観察した際得られら写真を示す（場所は異なる）。金属領域のコントラストが顕著である。

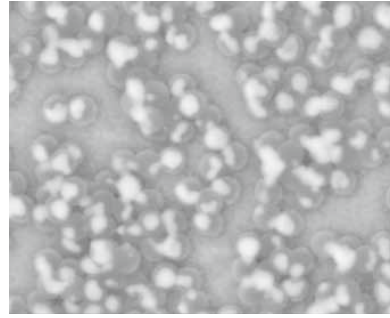


図4 . 厚さ 30nm の SiO<sub>2</sub> 膜が施された銀微粒子。PBS 処理後。

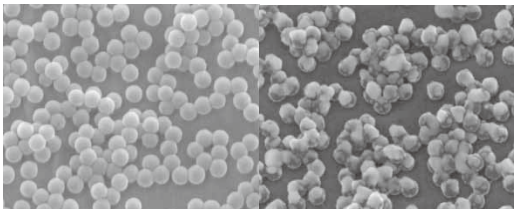


図2 . 銀微粒子に対する PBS の影響 ( 粒径 100nm )。処理前 ( 左 )、処理後 ( 右 )

#### 4. 考察及び今後の展望

さまざまな金属微粒子の作製が可能になったことから、今回は高塩濃度バッファー中における金属微粒子の安定性の検討に着手した。SiO<sub>2</sub> 保護膜の効果を確認できた。今後残された課題に対する対策についての知見を得ることができた。

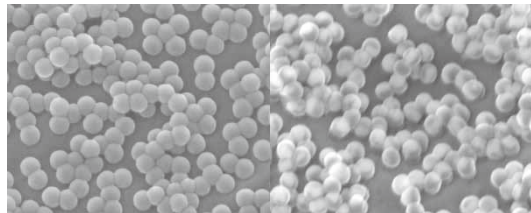
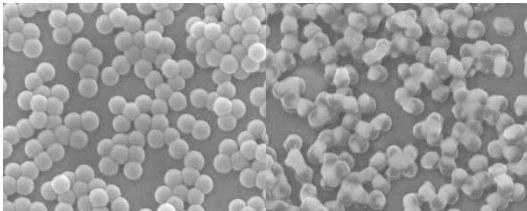


図3 . SiO<sub>2</sub> 膜の耐バッファー効果

- (1) シリカビーズによる代替
- (2) 反応時間の短縮化
- (3) ジフェノールによる保護
- (4) XPS、比色法等による分析

(1) 市販のナノ粒子としては、ポリスチレン粒子、シリカビーズがあり、サイズの精度および選択できるサイズが多いポリスチレン微粒子を採用している。現在用いているポリスチレン微粒子は水溶液中での膨潤は懸念されないが、バッファーが浸透する可能性はある。この可能性を排除するために、シリカビーズでの評価に着手している。

(2) DNAのハイブリダイゼーションは一晩反応させることが一般的であるが、攪拌による反応時間を短縮することは可能である。反応時間の短縮により、安定性に関する要求性能を下げることも検討できる。

(3) SH基を有する diphenol を貴金属表面に吸着して、電子ビームもしくは紫外線照射することにより強靱な保護膜が形成できるとの報告がある。銀および銅の微粒子の安定性に用いることができるかを検討する予定である。

(4) 電子顕微鏡像からでは得られる表面情報が十分でないことから、XPS による表面分析に着手

形状の変化は若干抑制されたと思われるが、見かけ上のコントラストが増しており、原因を究明中である。

最終的には反射電子像で元素の識別が可能であ

している。また、元素を選択するにあたって、活性化を維持した DNA 等の生体分子を表面に吸着できるか否かが重要になる。生体活性を確認するために、アルカリフォスファターゼ修飾 DNA を用い、NBT/BCIP 等の基質を添加することによる生成物の堆積から判断する予定である。元素そのものの安定性は勿論重要であるが、活性化生体分子による修飾の困難さも元素を選択するうえに重要な判断基準になると思われる。

近日中に、物性および生物活性の観点から適した金属元素微粒子を選択し、単一細胞レベルのマルチラベリングに挑戦していく予定である。

# 卵母細胞 SELEX 法を用いた 細胞表面分子標的アプタマーの取得

安西 悠、寺菌 英之、林 真人

## 1. はじめに

次世代の「後天的獲得情報」計測と疾病治療・創薬開発に向けて、本プロジェクトではそれらの情報本体である構成組織における特定の1細胞内(外)分子種、数、局在を同時検出する技術の開発を行っている。その方法として、各標的分子を標識できる様々な直径・素材から構成される金ナノ粒子によりそれらを標識後、電子顕微鏡等を用いて計測することを計画している。

細胞内標的分子を金ナノ粒子で標識する際、mRNA、DNAなどの核酸を標的分子とする場合には、金ナノ粒子にはその相補鎖DNAを固定し、ハイブリダイゼーションさせることで実現できる。他方、タンパク質などの標的分子を金ナノ粒子で標識する場合には、金ナノ粒子に抗体を固定し抗原抗体反応で実現できるが、抗体よりも高い特異性・結合能を示し、分子質量が小さいなど多くの利点をもつアプタマーを固定することで、抗体よりも品質が安定し、保存などの取り扱いが容易で、かつ、厳密な検出ができると期待される。細胞内と細胞外の標的分子に対するアプタマーの取得については後者が容易であり、将来的には前者においても適用可能なアプタマーの取得法を目指す、まずは後者に着目した。

以下では、後者の細胞外(細胞膜上)標的分子に対するアプタマーの取得法について、従来のCell-SELEX法に代わる短時間でかつ効率的な手法を確立することを目的として検討した結果を報告する。

## 2. 実験と結果

従来の細胞株を用いたCell-SELEX法では、主に以下3点の問題点があった。(a)標的分子を細胞膜に発現させた細胞株の樹立に長期間要すること(参考文献1)、(b)10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup>個という莫大数の細胞を用い、さらにその制御が曖昧なこと、(c)各ラウンドにおいて多数回の洗浄が必要であり、全作業工程に多大な時間・労力を要するなどが挙げられる。

上記3点について、以下のように本実験ではアフリカツメガエル卵母細胞を用いることで解決することを試みた。この手法では、(a)卵母細胞に目的膜タンパク質のcRNAを注入することで、3日以内に安定に発現させられ、(b)

細胞の直径が約1mmと大きく、1細胞での制御が可能であり、(c)遠心が不要なことから多数回の洗浄にも短時間で対応できるなど、作業工程に要する時間・労力を大幅に短縮・削減することができるなどの利点がある。

卵母細胞を用いたCell-SELEX (Single Oocyte SELEX)法の確立として、まずは最も基本となるプロトコル(図1)を作成し、特異性・結合能等について、本方法で実際にどの程度のアプタマーが取得されるかについて検討した。次いで必要あればこの基本プロトコルをコントロールとして、特異性・結合能をより高めるためのプロトコル改変を行うこととした。

### Protocol of Single Oocyte SELEX (1st round)

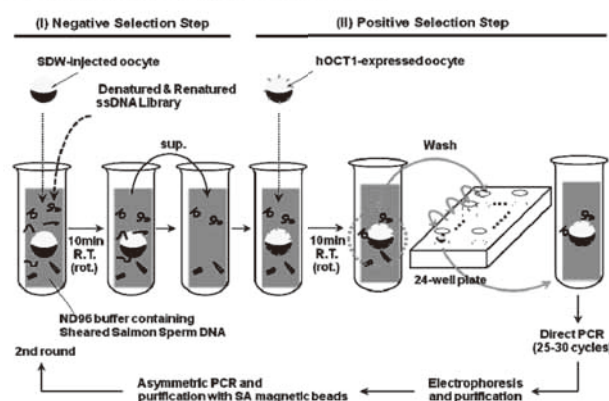


図1. 卵母細胞を用いたCell-SELEXの基本プロトコル

### 2.1. 標的分子に非特異的に結合するアプタマー候補DNAの排除

Negative Selection Stepにおいて、水注入コントロール卵母細胞に結合するDNAを可能な限り排除した(はじめは安価な無処理細胞で必要細胞数を検討した)。このStepでは(1)多数の細胞を用いて、もしくは(2)同一操作を反復することで実現した。データ化するために両者において適用する核酸ライブラリ濃度(反応液量)は固定し、さらに(1)の場合は反復回数を固定、(2)の場合は細胞数を固定して行う。ただし、今回は(1)の方法で差し当たり、実験を行った。

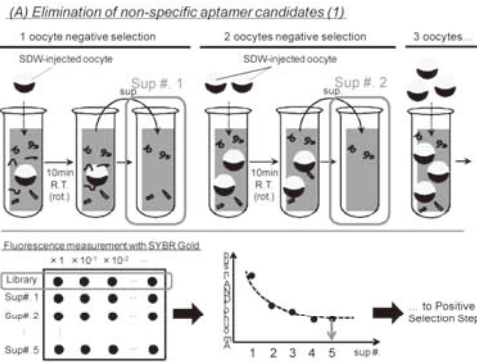


図 2. Negative Selection (1)

図 2 は(1)の場合を示す。横軸に細胞数（工程は短時間が望ましいので操作は 1 回のみとして）を、縦軸に操作後の上清に含まれる DNA 量を表した。DNA は染色試薬 SYBR Gold など染色し、トランスイルミネーターで蛍光輝度を測定することが可能であり、また手元にある核酸ライブラリは濃度が既知であるため、濃度と蛍光輝度について検量線を作成することが可能である。上清に含まれる DNA は核酸ライブラリ由来であることから、シングルバンドであることが既知であるため、単に上清に SYBR Gold を添加してスポットティングで輝度を測定した（SYBR Gold は DNA 未結合では蛍光を出さない）。また、従来のアガロース電気泳動後に染色して測定することも試みた。グラフがフラットになる条件で取得した DNA を Positive Selection Step で利用し、10 ラウンドほど同様の工程を実施した。

## 2.2. 取得アプタマーの卵母細胞における特異性評価

最終的に取得されたアプタマー候補（複数種あるはず。そのうち 5 種ほど）を用いて、まずは卵母細胞上の標的分子（ここでは hOCT1）への特異性の評価を行った（図 3）。これについては一般的な免疫沈降法を若干改変した方法を用いることにした（参考文献 2, 3）。

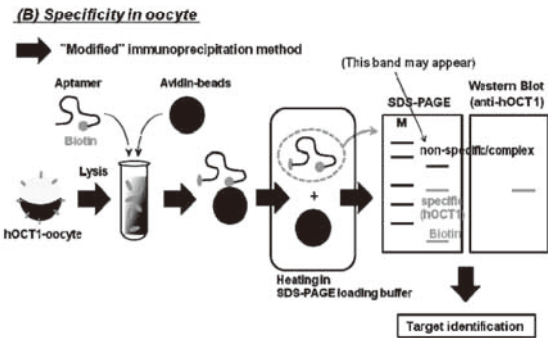


図 3. 取得アプタマーの卵母細胞における特異性評価

hOCT1 発現卵母細胞の細胞を破壊する（一般的な膜タンパク抽出）。その後、hOCT1 とビオチン修飾アプタマー候補とを結合後、ストレプトアビジン磁気ビーズで回収する（ただし、細胞膜から分離された状態の hOCT1 とアプタマ

ーとの結合が保証されていない。ただし参考文献 2 では、この方法で成功している）。次に、一般的な方法に従って SDS-PAGE ローディングバッファ中で熱変性後、複合体と磁気ビーズを解離させ、かつ磁気ビーズを除去する。上清に含まれるタンパク質等を SDS-PAGE し、染色してバンドを検出する。ビオチンのバンドを除いて考えた場合、hOCT1 の分子量付近にのみバンドが検出されれば hOCT1 にかなり特異的に結合するアプタマーである可能性が示唆される。一方で他のバンドが検出されれば、卵母細胞上の非標的分子にも結合するアプタマーである可能性や hOCT1 が他の細胞膜上分子と複合体を形成している可能性が示唆される。それらについて考察を進めるには、hOCT1 抗体を用いてウェスタンブロット（定量性が最も高い方法）を行うこととした。

## 2.3. 取得アプタマーの同一標的分子を発現した一般真核細胞における特異性評価

卵母細胞を用いて取得した上記アプタマーが、同一標的分子を発現した一般の真核細胞（市販の細胞株、もしくは作製）に対してその特異性評価を行った（図 4）。卵母細胞以外での細胞において、取得アプタマーがどれほど非特異結合するかを検討した。具体的な方法については上記 2.2 と同様である。

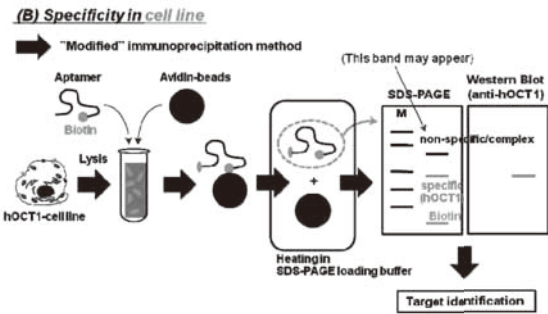


図 4. 取得アプタマーの細胞株における特異性評価

## 2.4. 取得アプタマーの卵母細胞における結合能評価

同様に上記アプタマー候補を用いて、まずは卵母細胞上の標的分子（同様にここでは hOCT1）へ結合能（解離定数 Kd）の評価を行った（図 5）。

その方法として、(1)細胞に対して蛍光標識アプタマーを適用し、その濃度と蛍光輝度との関係から Kd を見積もる方法、(2)細胞に対して 3-[H]チミジン標識アプタマーを適用し、その濃度と放射能との関係から Kd を見積もる方法を検討した。(1)の場合、卵母細胞の自家蛍光がある（yolk の自家蛍光が大きいため、一般的にはあまり蛍光観察は行われていない）ため、困難な場合は(2)の方法を用いることにした。濃度と蛍光輝度、もしくは放射線量との関係は図 5 のグラフのようになり、周知の One-site binding equation が適用可能であるため、フィッティングにより Kd を見積もった。

**(C) "Kd" in oocyte / cell line**

**Immunofluorescence Assay**

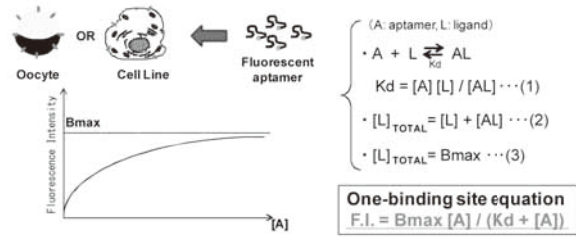


図 5. 取得アプタマーの卵母細胞における結合能評価

**2.5. 取得アプタマーの同一標的分子を発現した一般真核細胞における結合能評価**

卵母細胞を用いて取得した上記アプタマーが、同一標的分子を発現した一般の真核細胞に対しても適用可能かどうかを検討した(図5)。具体的な方法については上記2.4と同様であるが、一般の真核細胞においては(1)蛍光輝度測定が可能であると思われる。ただし条件を合わせるためにも、上記2.4と同一の方法を実施すべきである。

**2.6. 卵母細胞上の標的分子発現量の評価と、プロトコル・取得アプタマーとの関連性**

上記工程に用いた卵母細胞において、hOCT1の発現量を見積もることで、それらとSELEXプロトコルや取得アプタマーの性質との関連性を見出せる可能性が示唆された。各ラウンドで用いた卵母細胞はPCRまでの工程で傷害を受けやすいため、同一ロットの細胞でその発現量を見積もることは困難だが、無操作の細胞(納品されたままの状態の細胞)を用いて見積もることは可能である。その場合は、卵母細胞を用いた一般的な発現量解析法に従い、SDS-PAGEとウェスタンブロットで定量的に発現量を見積もることができる(図6)。

**(D) Expression level of hOCT1 in oocyte**

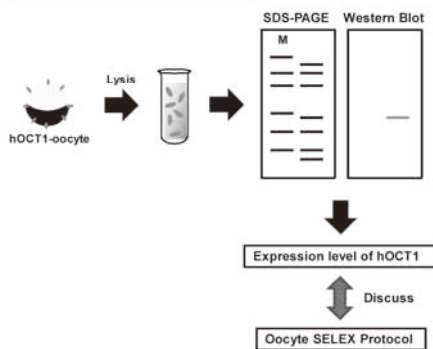


図 6. 標的分子発現量とプロトコルとの関連性評価

**3. 考察及び今後の展望**

本法を用いることで細胞表面生体分子を標的としたアプタマーを、効率良く作製することが可能となることについて原理検討を行った。今後、作製プロトコルを最適化することで、アプタマーを短期間、低コスト、大量に調製出来るようになると期待される。

**【参考文献】**

1. S. Miyakawa, Y. Nomura, T. Sakamoto, Y. Yamaguchi, K. Kato, S. Yamazaki, Y. Nakamura, RNA, 14, 1154-1163, 2008.
2. D. Shangguan, Z. Cao, L. Meng, P. Mallikaratchy, K. Sefah, H. Wang, Y. Li, W. Tan, J Proteome Res, 7, 2133-2139, 2008.
3. B. Marquez-Klaka, J. Rettinger, Y. Bhargava, T. Eisele, A. Nicke, J Neurosci, 27, 1456-1466, 2007.

# 新開発キャップ状金属ナノ粒子を用いた

## 生体分子標識と識別法の開発

金 賢徹、竹井 弘之

### 1. はじめに

生命を構成する基本単位である細胞は、その内部でタンパク質や RNA など様々な生体分子が複雑に相互作用し協調し合うことにより、高度な機能を発揮する。細胞の状態は、その細胞を特徴付ける鍵となる生体分子の発現量と空間分布により制御されることが多く、それらの異常は疾患と直結するケースもしばしばある。ゆえに、1細胞内の生体分子の発現量と空間分布を明らかにすることは、細胞内で起こる生命現象や疾患メカニズムの解明を推進する上で必須の事項である。

細胞内の生体分子発現状態を計測する従来手法はいくつかあり、それぞれ長所と問題点が存在する。代表的手法のひとつはマイクロアレイを利用した計測法であり、基板上に固相化された多種類の DNA 断片や抗体など捕捉用プローブ分子に対して細胞抽出物を反応させ、mRNA やタンパク質などのターゲット分子を捕捉し蛍光色素で可視化することにより、細胞内のターゲット分子の有無を明らかにする方法である。基板上にプローブ分子を高密度に固定化することにより一度に数万種類の計測を行うことも可能であり、分子発現の網羅的解析に適している。一方、検出感度の関係から解析を行うためには一定量以上の細胞をすりつぶして試料を抽出する必要がある。そのため、試料中の細胞集団は全て同じものとして理想化した状態での結果を得ることとなり、またターゲット分子の空間局在分布情報も消失してしまう問題点がある。

別の手法としては *in situ* 計測法があり、一般に化学固定を施した細胞や組織切片に蛍光色素などで標識した合成 DNA や抗体などのプローブ分子を反応させ、細胞内での分子存在部位を可視化する方法である。1細胞単位で分子の有無を確認することができ空間局在分布情報も保持されること、また、マイクロアレイ解析などと比較して相対的に低コストであることなどから、研究室レベルでも手軽に広く利用されている。一方、蛍光色素の物理的特性から原理的に複数種類ターゲット分子の同時標識、検出が極めて難しく、網羅的な解析には不向きであるのが問題点である。また、空間分解能は波長限界で制限されているため、オルガネラレベルでの局在分布など、詳細な計測は難しい。組織の再生や発生、癌の形成や転移の研究では集団中で鍵

となる極少数の細胞が極めて重要な役割を果たすことが近年明らかになりつつあり[1, 2]、1細胞単位でのいわば「個性」を計測する方法の登場が一層求められているにもかかわらず、これら従来法を組み合わせると平均的な結果から生命現象を類推する他に方法が無いのが現状であった。

そこで我々は、従来技術の長所と問題点を十分に吟味した上で、ターゲット分子の網羅的発現解析を1細胞単位で *in situ* にて可能とする、両技術の長所を組み合わせる新規計測法を開発することとした。具体的には、同時検出が原理的に難しい蛍光色素の代わりとして様々な粒径・元素のナノ粒子でターゲット分子を網羅的に標識し、電子顕微鏡でその存在位置を *in situ* 計測する方法である。電子顕微鏡研究分野ではこれまで、サイズの異なる微小な金ナノ粒子でターゲット分子を標識する方法が広く利用されてきたが、作製可能なナノ粒子の粒径バリエーションに限界があることなどから、2, 3種類の同時検出のみが一般的に利用されているのみであった。問題の根幹はラベル用粒子を作製することが困難である点にあるが、我々はポリスチレン粒子表面に金属を蒸着する方法[3]で様々な種類の「キャップ状金属ナノ粒子」を作製することに成功した。本項では、この新開発の粒子を用いて様々なターゲット分子を同時標識・識別検出することにより、従来の電子顕微鏡計測を「多色化」へと発展させるための第一歩となる原理検討結果について報告する。

### 2. 実験と結果

#### 2.1 ナノ粒子への DNA 固定法の検討

##### 2.1.1 粒径が異なる粒子への DNA 固定

ターゲット分子は合成 DNA をモデルとして利用した。はじめに、ターゲット DNA を標識するためのプローブ DNA を様々なサイズの粒子へ高密度に固定化する方法と、その際の最大固定化密度について詳細な検討を行った。粒子は直径 10-50nm の市販の金ナノ粒子をモデルとして利用し、それに対して 5' 末端にチオール基が導入された長さ 20mer の合成 DNA を様々な混合比率で加えて反応させた。一般に DNA を高密度で固定化するためには、強い負電荷を帯びている DNA の静電反発を打ち消すために溶媒塩濃度

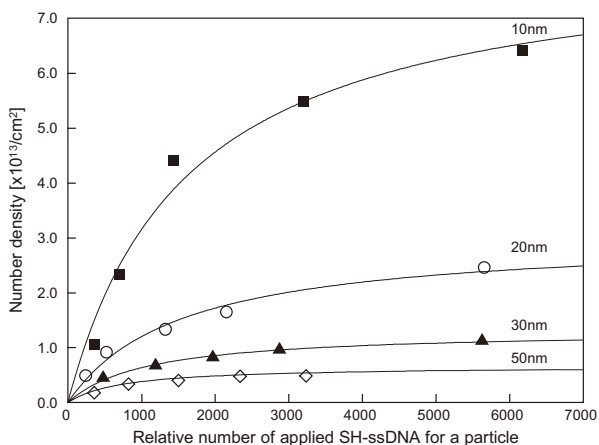


図 1. 10, 20, 30, 50nm 金ナノ粒子に対する様々な混合比率での DNA 固定結果

を高くする必要があるが、一方で塩濃度を高くすると粒子の静電反発も打ち消されて不可逆的に凝集してしまう問題が発生する。そこで、はじめに低塩濃度で粒子表面に DNA を少量固定化し、付着した DNA の電荷により粒子が分散し易くなった状態で溶媒を高塩濃度とする方法[4]により、凝集を防ぎつつ粒子表面に DNA を高密度に固定化することに成功した。上記粒子作製条件で 10, 20, 30, 50nm 径の金ナノ粒子に対して様々な混合比率で DNA を固定化した結果が図 1 である[4]。得られた結果を反応速度理論式に対してフィッティングを行い、各粒径の最大 DNA 結合密度を計算した結果 (図 2)、粒径が大きくなるにつれて最大結合密度が減少するという結論が得られた[4]。

## 2.1.2 元素が異なる粒子への DNA 固定

2.1.1 で得られた結果を踏まえた上で、キャップ状金属ナノ粒子、特に金以外の DNA 固定が難しい元素の粒子への DNA 固定法を検討した。キャップ状金属ナノ粒子の作製では、基板上に単層高密度に固定化されたポリスチレン粒子に金属を蒸着した後、超音波を利用して溶媒へ分散させる工程がある。これを利用し、粒子を基板から剥離する前に DNA を固定化してその後に溶媒へ分散させることにより、粒子表面に DNA を安定に固定化しつつ任意の溶媒へ分散

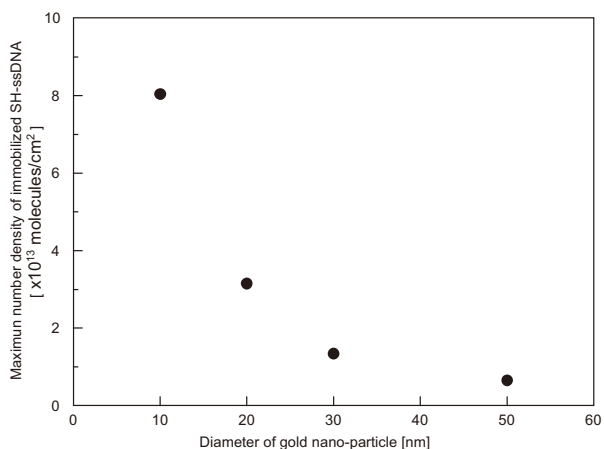


図 2. 10, 20, 30, 50nm 金ナノ粒子に対する最大 DNA 結合密度

させることができると予想された。この方法を利用し、120nm 径ポリスチレン粒子に銀を 20nm 蒸着したキャップ状金属ナノ粒子をモデルとして、DNA 固定を試みた。一般に、溶媒中で銀微粒子表面に DNA を固定化すること自体が困難であるが、本手法を用いた結果、難解な作業を経ることなく容易に DNA を固定化することができた (2.2.2 を参照)。

## 2.2 ターゲット DNA の特異的標識法の検討

### 2.2.1 ナノ粒子を標識として利用した場合のターゲット DNA 検出感度の評価

蛍光色素をラベルとして利用する場合と比較して、金属ナノ粒子は褪色せず、またバックグラウンドノイズがないという利点を持つため、同じ実験条件の場合、検出感度がさらに高くなる可能性が考えられた。この点を確認するため、市販の DNA チップを利用してターゲット DNA の検出感度評価を行った。ターゲット DNA は半分の領域が DNA チップ上のプローブ DNA に結合し、残り半分の領域はナノ粒子に固定化した別のプローブ DNA に結合するようデザインした。粒子は市販の 20nm 径金ナノ粒子をモデルとして利用した。はじめに DNA チップと 1 $\mu$ M から 100aM の濃度範囲のターゲット DNA を反応させて基板上にターゲット DNA を捕捉した後、プローブ DNA を固定化した金ナノ粒子を反応させてターゲット DNA を標識した。反応後の DNA チップを電界放射形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察し金ナノ粒子の数を直接数えることにより、基板上に結合したターゲット DNA の数を定量化した。コントロールとして、ターゲット DNA の配列と相補的でないプローブ DNA が固定化された DNA チップ上領域の金ナノ粒子数を数えて比較を行った。その結果、数 fM の濃度のターゲット DNA を検出することに成功した (図 3)。これは蛍光色素を標識として利用した場合の感度を凌駕する結果で、ナノ粒子を用いて目的の生体分子を高感度に検出することができると分かった。

### 2.2.2 キャップ状金属ナノ粒子を標識として利用した場合のターゲット DNA の特異的標識

ナノ粒子を標識として用いると極めて高感度でターゲット DNA を検出できることが分かったため、次の段階としてターゲット分子を同時標識、検出する原理検討として、金以外の粒子でターゲット DNA を標識することを試みた。2.1.2 の手順に従い、DNA チップ上のターゲット DNA に直接結合するプローブ DNA を固定化した銀ナノ粒子を用いて評価を行った。コントロールとして、粒子に固定化されたプローブ DNA の配列と相補的でない DNA が固定化された DNA チップの領域を利用した (図 4)。その結果、銀ナノ粒子を利用した場合でも S/N 比 40 以上の高い選択性で、ターゲット DNA のみを標識できることが分かった。



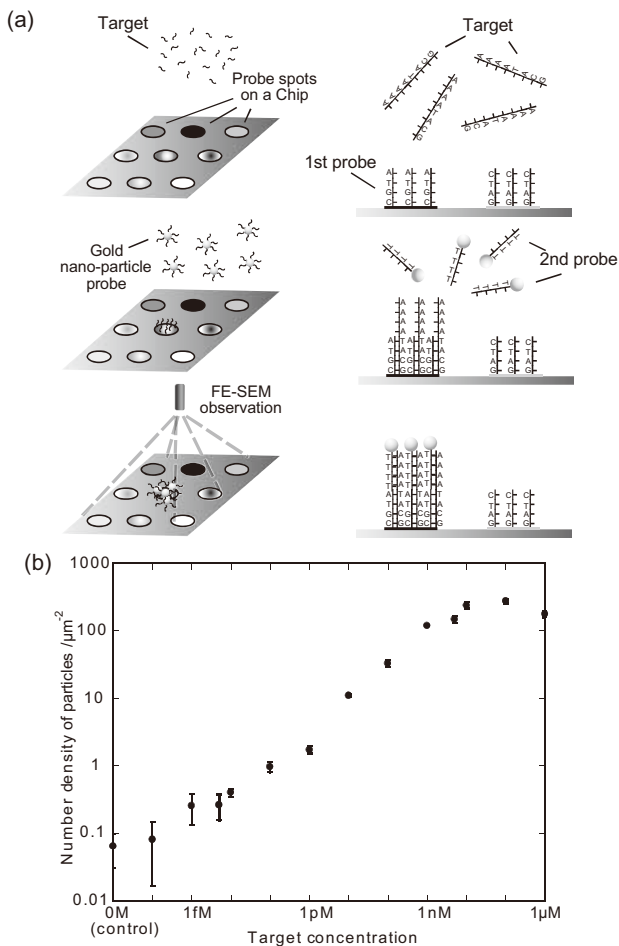


図3. DNAチップを用いた検出感度評価実験。(a)実験概念図。(b)DNAチップに様々な濃度のターゲットDNAを反応させて金ナノ粒子標識にて検出した場合の感度評価結果。

### 2.3 キャップ状金属ナノ粒子の種類の識別

キャップ状金属ナノ粒子の種類を識別し、標識されたターゲット分子が何であるかを明らかにする方法を開発するために、FE-SEM 反射電子計測を利用する方法を検討した。反射電子計測では、一般的に原子番号が大きい元素ほど得られる画像中での輝度が明るくなることを利用し、輝度を比較することにより元素の種類を明らかにすることを試みた。120nm ポリスチレン粒子に金、銀、ニッケルをそれぞれ 20nm 蒸着した 3 種類のキャップ状金属ナノ粒子を混合した後に基板へ滴下し、FE-SEM 反射電子計測を行った (図5)。その結果、3 種類の異なる輝度の粒子が観察され、輝度をパラメータとして粒子の種類を識別できることが分かった。さらには、生体分子を粒子表面に固定化することを想定し、120nm ポリスチレン粒子に銀や銅、ニッケルなど様々な元素を 10nm 蒸着した後、その上から生体分子の固定化が容易な金を一律に 5nm さらに蒸着した、2重キャップ状粒子の場合でも、反射電子計測により同様に粒子の種類を識別することができた。以上のとおり、種類が識別可能で且つ生体分子の固定化が容易なキャップ状

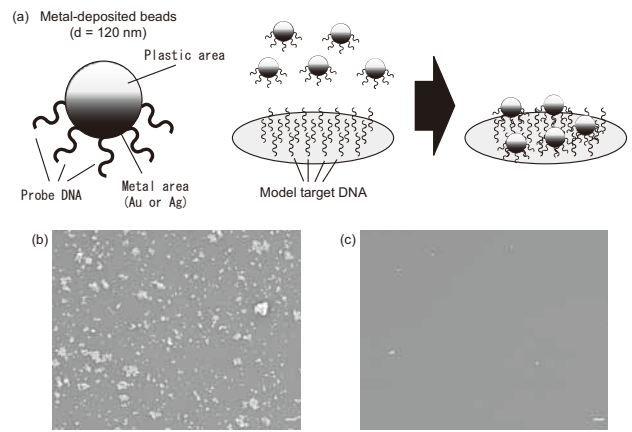


図4. 銀蒸着キャップ状ナノ粒子にてターゲットDNAを標識した結果。(a)実験概念図。(b)ターゲットDNAを標識した場合。(c)コントロールとして相補的でないDNAを標識した場合。(bars = 1 $\mu\text{m}$ )

金属ナノ粒子の作製に成功した。

### 3. 考察及び今後の展望

ナノ粒子を標識として用いた場合、高い感度でターゲットDNAを検出することに成功した。高感度化が達成された要因としては(1)バックグラウンドノイズが無い、(2)粒子表面にプローブDNAが多数付着しているため、一度ターゲットDNAに結合すると乖離しづらい ( $k_{off}$ が極めて小さい)、(3)褪色問題がない、の3点が主に考えられる。(1)については、ラジオアイソトープ (RI) を標識とした場合に高感度検出が可能であることと同じ原理であり、RI 検出時の放射性同位体のような取り扱いが難しい試薬を利用する必要がないことは本手法の特長である。(2)については、金ナノ粒子を標識として利用する過去の文献でも指

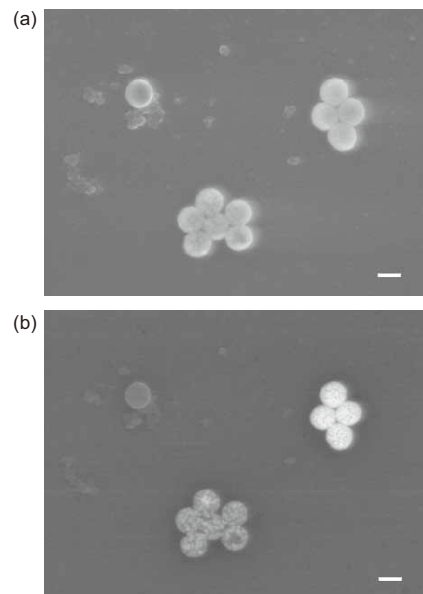


図5. 金、銀、ニッケル蒸着キャップ状ナノ粒子の識別。(a)2次電子像。(b)反射電子像。(bars = 100nm)

摘されており [5]、ナノ粒子を用いる場合オリジナルの特長である。(3)については、特にターゲット DNA 濃度が低く、数粒子あるいは数蛍光分子がターゲット分子の存在を示唆するか否かを議論するような場合に、蛍光色素ではターゲット分子が存在し標識はされたが褪色してしまったため検出されなかった可能性を原理的に排除することが不可能であるのに対し、ナノ粒子は無くなることのないのでターゲット DNA の存在を明確にすることができる。特にこの点は、FE-SEM にて粒子をひとつずつ数えることにより初めて効果を発揮する利点であり、本手法オリジナルの特長である。

FE-SEM 反射電子計測を利用すると、キャップ状金属ナノ粒子の種類を識別できることが分かった。これを利用し、各ナノ粒子に異なる種類のプローブ分子を固定化して同時に標識、識別することにより、FE-SEM の高い空間分解能レベルで複数のターゲット分子の局在分布を同時に検出することが初めて可能となる。これはまさに、電子顕微鏡計測技術の「多色化」を実現する、第一歩となる研究成

果である。今後の展開として、具体的にどの元素とどの元素が同時利用可能であるか明らかにした後、実際の 1 細胞内に存在する様々な種類の mRNA などターゲット分子の同時検出を実現することにより、1 細胞内で分子が複雑に協調し合う結果が細胞のダイナミックな応答として反映されるメカニズムを解明することを目指す。

本研究内容の一部は、財団法人住友財団基礎科学研究助成のご支援をいただき行われました。ここに感謝申し上げます。

#### 【参考文献】

1. P. B. Dirks, *Nature*, 444, 687 (2006)
2. J. E. Dick, *Nat. Biotech.*, 27, 44 (2009)
3. H. Takei, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17, 1906 (1999)
4. A. Kira, H. Kim, K. Yasuda, *Langmuir*, 25, 1285 (2009)
5. T.A. Taton, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, *Science*, 289, 1757 (2000)

# 高速リアルタイム PCR 装置の開発

寺菌 英之、服部 明弘、竹井 弘之

## 1. はじめに

現在、我々は、細胞内で起こる生命現象や疾患メカニズムの解明を推進するため、生命を構成する基本単位である細胞内の生体分子の発現量・空間分布を一細胞レベルから把握することに取り組んできた。

ポリメラーゼ連鎖反応 (Polymerase chain reaction: PCR) は細胞が持つ遺伝子情報 (DNA, mRNA) を簡易的に調べる手段として有用な計測方法である。手法の概略としては細胞の DNA あるいは mRNA と酵素等を混ぜ合わせ、高い温度条件下 (90~95℃) と低い温度条件下 (50~74℃) で繰り返し反応を行うことで目的の遺伝子を増幅させる技術である。その応用範囲は分子生物学といった生命科学の分野に留まるだけでなく、インフルエンザの同定、食品の微生物検査にも及ぶ。しかしながら従来の方法は、試料中の細胞は全て同じ性質を持つものとして扱い、一定量以上の細胞を磨り潰し、平均化された遺伝子発現情報を調べられていた。

近年、iPS 細胞、ES 細胞、がん幹細胞の研究領域において、細胞集団は同じ性質を持った細胞集まりではなくそれぞれ個性を持った細胞の集まりであり、それぞれの細胞周期や分化程度は異なることが明らかとなってきた。また、集団の中で鍵となる極少数の細胞が極めて重要な役割を果たすことが近年明らかになりつつある [1, 2]。

そこで我々は、1 細胞単位でターゲット遺伝子の発現を高精度に解析する装置を開発することとした。具体的には、高温条件下と低温条件下をできる限り迅速に変化し、温度勾配を急激に行う事で非特異的な遺伝子増幅を防ぎ、一細胞内の極微量な DNA あるいは mRNA を特異的に高感度検出することを目的とした。

我々はこれまでの原理検討として近赤外線集束光レーザーを利用し温度応答性を高くした高速 PCR 方法の開発に成功してきた [3]。

今回は、この概念を応用しデスクトップサイズで簡便に PCR を行うための装置開発を行い、原理検討の結果について報告する。

## 2. 実験と結果

### 2.1 温度測定

#### 2.1.1 PCR サイクリング中の温度安定性

PCR 反応は、対象となる生物の DNA と増幅するための酵素等試薬を混ぜ、高温条件下と低温条件下を一定時間繰り返し行うことで目的の遺伝子を増幅させ検出を行う技術である。この遺伝子増幅にはこの高温・低温の温度変化サイクルをいかに安定に繰り返すかが鍵となる。そこで、PCR 中の温度変化のサイクルを行った時の安定性について検討を行った。また、PCR を行うための温度として高温を 97, 95, 93℃、低温を 70, 65, 60℃ と設定し、各温度の組み合わせで 100 サイクルを行った。PCR を行う場所での温度の測定には放射熱を測定できる装置を用いて検討した。その結果、PCR 反応部において、どの温度の組み合わせにおいても PCR 反応部での温度推移は高温・低温共に設定温度前後 1℃ 以内に安定して推移させる事ができた。

#### 2.1.2 温度変化速度の測定

現在市販の PCR 装置において、温度を変化させる手段はペルチェ素子を利用したタイプや温度の異なる熱風を吹きかけるタイプ等があるが、高温から低温あるいは低温から高温への温度変化速度は 2~20 秒/sec である。この温度変化速度を可能な限り早く行うことができれば PCR 反応を迅速に行う事が可能となる。そこで、温度変化の高速性について検討した。PCR 反応部での温度は高速な温度変化を測定するため 2.1.1 と同様の放射熱を測定できる装置にて検証した。また、測定を行う際の温度は 2.1.1 で行った温度にて行った。その結果、高温 3 温度・低温 3 温度のどの温度の組み合わせにおいても最大約 0.25~0.3sec で設定温度に到達できることが明らかとなった。

## 2.2 PCRの検討

### 2.2.1 蛍光量の測定

PCRの高速化を行うためにはDNA二重鎖に結合することで蛍光を発するSYBR Green IやTaqman Probe等を用いてリアルタイムに蛍光量を測定する必要がある。そこで、リアルタイムPCRを行うために高感度で蛍光量を検出できる共焦点プローブ型蛍光測定装置を組み込み、高速温度変化条件下にてSYBR Green Iを用いてPCRを行った。SYBR Green Iは温度依存的に自身の蛍光量が可逆的に変化するため高温の時は消光し、低温の時は蛍光量が回復するという現象が見られたため、今回は低温時の一定時間の蛍光量を測定することで高速PCRの検討を行った。その結果、PCR特有の増幅曲線の立ち上がりは約1-2分程度から観察でき、3分を超える辺りではすでに蛍光量の飽和が認められる理想的なシグモイド型の増幅曲線を得ることができ、PCR高速化の成功を確認できた。

### 2.2.2 蛍光量測定範囲の検討

高速PCRを行う際、温度変化をより高速に行うため、PCR溶液の容量はハンドリング可能な限り、少量で行う必要がある。しかし、少量で行う場合、PCR溶液中の蛍光色素の量も必然的に少なくなるため、反応溶液が少なくなればなるほど、検出が困難になる。そこで、現在ローディング可能な最小量としてPCR溶液1 $\mu$ Lを用いて、PCRが測定可能な領域の測定を行った。蛍光量の検出には2.2.1において使用した蛍光検出器を使用した。測定方法として、PCR前の反応溶液中、最高輝度を示す座標を基準とし、基準からxyz方向に走査することでPCR前と後での蛍光量を測定した。その結果、xy軸に関しては基準座標から約 $\pm 0.5$ mmの位置まではPCRを測定可能であることがわかった。また、z軸に関しては基準座標から上方向に0.5mmまで測定可能であることがわかった。

### 2.3 PCR溶液の凍結乾燥による品質維持の検討

高速PCR装置の実用化に向けて、少量のボリュームにおいても安定にかつ精度良くPCRを行うために、DNAサンプル以外の試薬をチップ上に凍結乾燥させ、DNAサンプルを測定時にローディングするだけでPCRを迅速に開始できるか検討した。その結果、組成が全く同じ凍結乾燥を行わなかったコントロールと比較して、ほぼ同等の増幅曲線を得ることができた。通常、PCRの試薬は4 $^{\circ}$ Cあるは-20 $^{\circ}$ Cに保管しPCR直前に混ぜ合わせることで反応を行っていたが凍結乾燥の手法を用いることで常温での保管、手軽にPCRを可能にする技術の開発に成功した。

## 3. 考察及び今後の展望

今回開発を行った装置にて測定条件の安定性、従来型の

PCR装置に比べ検出時間の短縮に成功した。高速化ができた要因として、①PCRを行う際の温度変化を極限まで短縮した点、②熱交換効率を高めるため、反応チップを熱伝導の良いものに変更した点、③PCR反応溶液を最小量にし、熱交換率を上げた点が挙げられる。また、少量の蛍光サンプルでも高感度に検出できる検出装置を使用した事が高速リアルタイムPCRを可能にした。今回開発した装置は既存するPCR装置に比べ最大で約1/10程度の測定時間でDNAを検出できるようになった点で既存の技術と比較し非常に有用である。

PCRを行う際、高温・低温の温度変化が緩やかな場合、増幅させる遺伝子は単一の遺伝子だけではなく、意図しない非特異的な遺伝子も同時に増幅させる事が知られている。これは、定量的リアルタイムPCRを行う上で最大の障害となる。今回開発した装置はこのような非特異的な遺伝子増幅を防ぐ手段として高温・低温の温度変化を迅速に行う点において有用である。この非特異的な遺伝子増幅を押さえることで一細胞から採取される微量な遺伝子を特異的に増幅し、感度よく検出することが本開発装置の大きな特徴となる。

また一方でこの装置の応用的な使用方法としては、現在、感染拡大が懸念される新型インフルエンザウイルスや、MRSAをはじめとする院内感染、0-157やボツリヌスなど食品中に含まれる病原性微生物の早期発見に有用である。これらウイルスや細菌を早期に発見することは感染爆発を防ぐ上で重要な対策となる。今回開発した装置はこれらの診断を迅速に行える有用な技術となる。

今後の展開として、1細胞内の生体分子の発現量を迅速に検出できるキャリブレーション技術の実用化に向けた具体的な装置開発を目指す。

### 【参考文献】

1. P. B. Dirks, *Nature*, 444, 687 (2006)
2. J. E. Dick, *Nat. Biotech.*, 27, 44 (2009)
3. Terazono H., Hattori A., Takei H., Takeda K. and Yasuda K., *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 no. 6 5212 (2008)

# 誘電泳動法を用いた細胞濃縮精製技術の開発

林 真人、 服部 明弘

## 1. はじめに

生体から採取あるいは培養増殖させた細胞サンプルは、さまざまな生理的状態の細胞群が混在したヘテロな集団である。このなかから特定の重要な機能を持つ少数の細胞（組織やがんにおける幹細胞など）の性質を調べるためには、まず目的の細胞を精製することが重要である。目的の細胞を精製することで、初めて1細胞レベルでの詳細な解析が可能となる。本プロジェクトでは1細胞レベルでの細胞内情報の解析方法の確立を目指しているが、これを可能とするサンプル前処理技術として、ヘテロな細胞集団から目的の性質を持つ細胞を非侵襲的に短時間で精製する方法の開発を行っている[1]。細胞集団の希薄懸濁液を透明なプラスチックチップ上に設けた微細流路中に注入し、チップ内で細胞を濃縮した後、流れてくる細胞の種類を顕微鏡像から識別して目的の細胞だけを取り分ける。細胞の濃縮および分取は微細流路底面に設けた金属薄膜電極に交流を印加し、細胞に誘電泳動力を加えることで実現した。

## 2. 実験と結果

### 2.1 システム構成

我々の開発しているセルソーターシステムは、送液系、セルソーターチップ、画像取得系、画像認識制御系からなる。希薄粒子懸濁液をセルソーターチップ内に加圧送液し、セルソーターチップ内で懸濁液を濃縮する。チップ内の観察領域を流れる粒子の顕微鏡像を高速カメラを用いてPCに取り込んで粒子の種類を自動識別させ、目的粒子を検出した時にセルソーターチップに信号を送って粒子を選別する。以下ではセルソーターチップについて詳述する。

### 2.2 セルソーターチップ

セルソーターチップ上には粒子濃縮部、粒子画像観察部、粒子収束部、粒子選別部からなる。粒子の濃縮、収束、選別には、交流電場による誘電泳動法を用いている。

#### 2.2.1 櫛形斜行電極による粒子軌跡のコントロール

交流電場中の誘電体は電場勾配に沿った誘電泳動力を受ける。誘電泳動力の向きは、粒子、溶液の組成、交流の周波数に依存して変化する。電場強度の増加(減少)方向に力が発生する場合を正(負)の誘電泳動という。図1のように、微細流路の底面に流れに対して斜めに櫛形電極を設けると、粒子は電極から垂直方向に引力(斥力)を受ける。粒子は溶液からの摩擦力も受けているので、結果としてその合力の方向に移動する。櫛形電極を図1CのようにV字型に折り曲げると、粒子はV字の両側から先端に収束するよ

うになる。我々の開発したセルソーターチップでは、この原理を応用して、粒子の濃縮、収束、選別を行っている。

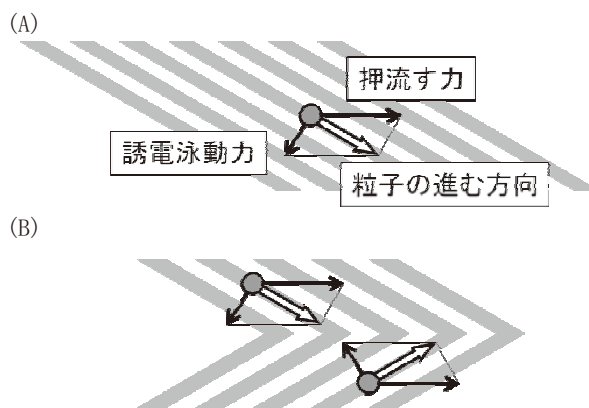


図1.斜行櫛形電極で粒子の軌跡が変化する原理

(A) 正(負)の誘電泳動の場合、電極から垂直方向に引力(斥力)を受ける。粒子は溶液から受ける抵抗との合力の方向に進む。(B) V字櫛形電極ではV字の先端に粒子が収束する。

### 2.2.2 濃縮部

図2のように斜行櫛形電極の下流に細い流路を分岐させると、濃縮された粒子を取り出すことが出来る。濃縮率は主流と支流の流量比に等しくなる。主流路幅合計5mm、支流路幅=100umのデバイスを作成した。主流路は機械的な強度を確保するため、幅100umの流路を50本平行に並べ、これらを斜めに貫く流路の底面に斜行櫛形電極を設けた。

### 2.3 セルソーターチップの機能結合の検討

前項までに述べた各デバイスを図4のように1枚のチップ上に集積させたものを、実際に作成した(図5)。まずガラス基板上に抵抗加熱蒸着法を用いてAu/Ti/Au(10/100/10nm)薄膜を蒸着し、リフトオフによって金属薄膜電極をパターンニングした。一方、光硬化性樹脂SU8を用いて鋳型を作成し、シリコンゴムPDMSで型取りをして微細流路を成型した。ガラス電極基板、PDMS流路の表面をO<sub>2</sub>プラズマ処理した後、貼り合せて永久接着した。溶液出入口に送液チューブ接続アダプタとしてアクリルパイプを接着した。電極接点に導電性接着剤を用いて被覆導線を接続した。

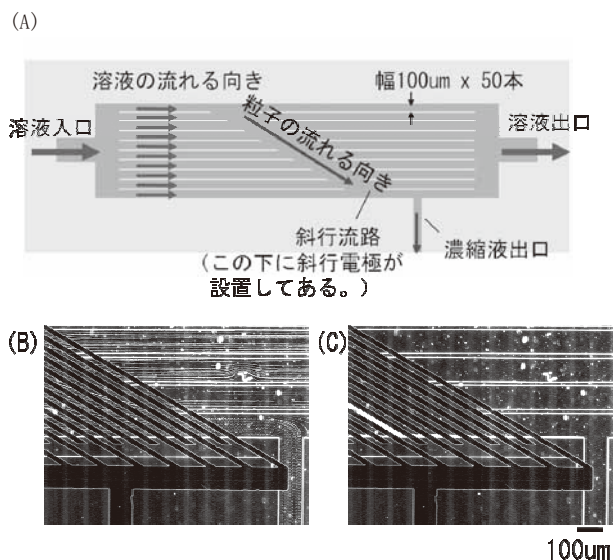


図2．セルソーターチップ濃縮部

(A)濃縮部の模式図。100 $\mu\text{m}$ 幅 x 50本の流路を流れる粒子が斜行櫛形電極に沿って流路下端に集められ、下向きに分岐した濃縮液出口から取り出される。(B,C) 枯草菌芽胞を流した際のストロボ連続写真。(B)交流 OFF では多くの粒子が左から右に流れるが、(C)交流 ON(20Vpp, 10MHz)では粒子は櫛形斜行電極に沿って流れ、右下に分岐した支流に流出した。

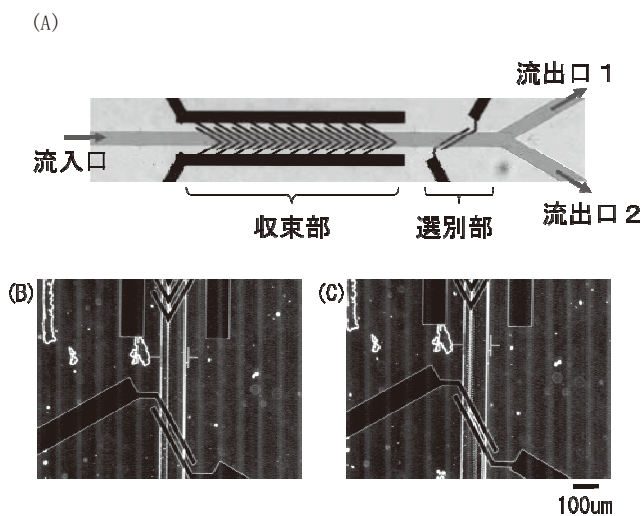


図3．セルソーターチップ収束・選別部

(A)全体像、(B)収束部電極のみに交流(10Vpp, 10MHz)を印加、(C)収束部および選別部電極に交流を印加。

## 2.4 結果

セルソーターチップのサンプル注入口から直径 10 $\mu\text{m}$  のポリスチレンビーズまたは芽胞懸濁液を加圧送液し、濃縮部の櫛形電極に交流(10Vpp, 10MHz)を印加したところ、濃縮液流出口から 50 倍濃縮された芽胞懸濁液を得ることが出来た。さらに収束部の櫛形電極に交流を印加したところ、粒子は流路の左側 1/4 に整列し、廃棄粒子取出口(左側流路)から流出した。加えて選別部の櫛形電極に交流を印加したところ、粒子は流路の右側にシフトし、選別粒子取出口から流出することが確認できた。

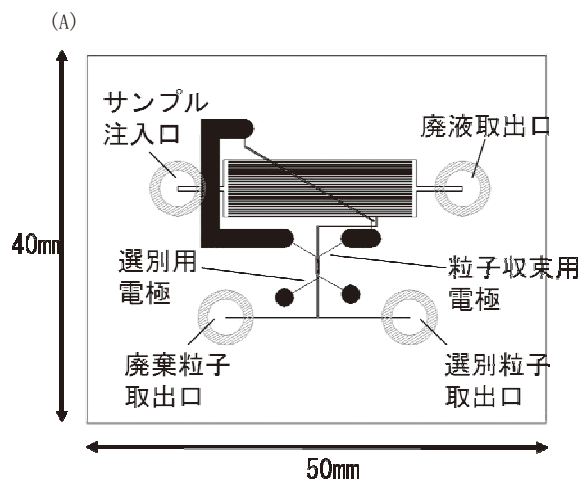
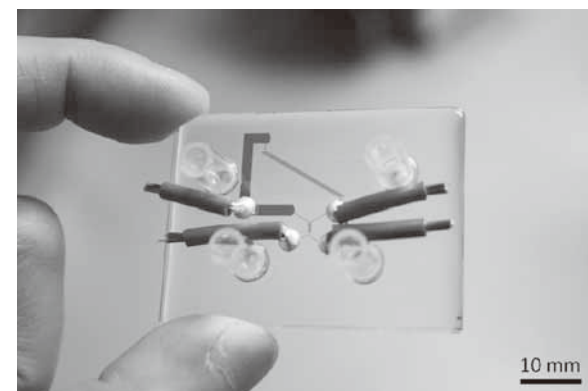


図4．濃縮分離機能を集積したチップ



(A)構成図、(B)実際に作成したチップ

## 3．考察及び今後の展望

今回開発した集積チップによって希薄粒子懸濁液を 1 枚のチップ上で濃縮し、任意の粒子を選別することが出来るようになった。現在、より高速で粒子選別をするために、高流速、高電圧に耐えられるよう、チップの改良を行っている。今後は顕微画像を元に目的粒子を識別し、選別部の交流を ON/OFF することで、目的粒子を自動選別するシステムを構築していきたい。

### 【参考文献】

1: Takahashi K, Hattori A, Suzuki I, Ichiki T, Yasuda K. J Nanobiotech, 2004 Jun 3;2(1):5.

# 業 績

## 【原著論文】

1. A. Kira, H. Kim and K. Yasuda  
Contribution of curvature of gold nano-particle for the improvement of the number density of immobilized DNA  
Langmuir, 25, 1285 (2009).
2. A. Kira, H. Kim and K. Yasuda  
Homogeneous Immobilization of Probe DNAs on DNA Chip using Polyurea Thin Film  
e-J. Surf. Sci. Nano Tech., in press.

## 【口頭発表】

1. 金 賢徹、長田 俊哉、猪飼 篤、安田 賢二  
個々の細胞の個性を診断する計測方法の開発  
CNBI ナノバイオ若手ネットワークシンポジウム、  
2008年6月、静岡
2. 金 賢徹、竹井 弘之、安田 賢二  
生体分子標識のための様々な元素ナノシェル粒子の作製と識別  
日本応用物理学会第69回秋季講演会、2008年9月、愛知
3. Hiroyuki Takei, Hyonchol Kim, Kenji Yasuda  
Universal Method for Forming Various Metal Particles as Multiplexed Labels for Electron Microscopy in the Backscattering Mode  
American Vacuum Science 55th International Symposium and Exhibition、2008年10月、アメリカ
4. Hyonchol Kim, Hiroyuki Takei, Kenji Yasuda  
Highly sensitive detection of target DNAs using a set of gold nano-particle labels  
2008 International Microprocesses and Nanotechnology Conference、2008年10月、福岡
5. Hyonchol Kim, Hiroyuki Takei, Kenji Yasuda  
Production of nanoscopic metal shell particles for universal labeling of biomolecules  
5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology、2008年11月、東京
6. Atsushi Kira, Hyonchol Kim, Kenji Yasuda  
Formation of a Uniform Polyurea Thin Film by Vapor Deposition Polymerization for Homogeneous Immobilization of DNA

5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology、2008年11月、東京

7. 金 賢徹、竹井 弘之、安田 賢二  
様々な粒径・元素のナノ粒子プローブセットで標識された標的 DNA の無増幅定量検出法の開発  
日本生物物理学会第46回年会、2008年12月、福岡
8. 竹井 弘之、金 賢徹、安田 賢二  
走査型電子顕微鏡観察用金属ラベル：元素別識別方法  
日本生物物理学会第46回年会、2008年12月、福岡
9. 服部 明弘、林 真人、安田 賢二  
高輝度LEDを用いた超高速顕微鏡観察用パルス光源の開発  
日本生物物理学会第46回年会、2008年12月、福岡
10. 林 真人、安田 賢二  
V字柱列型粒子収束法を用いた単離細胞のオンチップ濃縮  
日本生物物理学会第46回年会、2008年12月、福岡

## 【特許】

- (1)国内特許出願 3件

# 重点研究室 光触媒グループ





# 重点研究室 光触媒グループ

グループリーダー 藤嶋 昭

## 【基本構想】

本グループは、光触媒技術に関する研究、光触媒オープンラボおよび光触媒ミュージアムの運営を柱に活動を行っている。

平成20年度は、光触媒技術に関する研究では、酸化チタン光触媒をベースとして光触媒活性向上を目的とした基礎研究や光触媒機能を利用した応用研究などを行っている。また文部科学省・振興調整費による「導電性ダイヤモンド電極と光触媒のハイブリッド系による水処理の実用化研究」を課題とした日中共同研究およびNEDO受託研究の「循環社会構築形光触媒産業創成プロジェクト」などに注力した。また、東京理科大学や神奈川大学から学生を6名、JSPS外国人研究者を2名および日中共同研究による中国研究者を3名受け入れ光触媒に関する研究等を進めると共に研究のネットワークを構築することができた。

光触媒オープンラボでは光触媒材料の性能評価試験機器を企業や大学等へ開放利用するサービス、また会員向けの光触媒技術情報誌の編集・発行を行っており、光触媒分野の発展に貢献できるよう活動を行っている。また可視光応答型光触媒の性能評価方法に関するJIS標準化委員会に参画しJIS制定のための試験や光触媒性能評価方法のISO標準化における活動および光触媒工業会による性能基準設定のための標準化委員会などに参画するなど光触媒業界の基盤構築のための活動も行っている。

光触媒ミュージアムでは光触媒の原理や効果をデモ機や応用製品展示などにより解りやすく展示・解説し、関連企業だけでなく一般の消費者の方々にも光触媒の技術や効果を理解していただき、光触媒の普及を図ると共に健全な光触媒産業の発展に寄与することを目的として活動している。光触媒に関する技術相談、地域小中学校などへの出前授業、また夏休み期間中には光触媒実験教室の開催など積極的に光触媒の啓蒙・普及および地域への貢献のために活動している。

また、平成20年8月には光触媒ミュージアム編「光触媒のビジネスのしくみ」の本を刊行した。

近年では光触媒性能評価方法のJISが整備されたことによりまがいの排除が進み、また可視光応答型光触媒の研究開発が進みつつあり、光触媒市場は従来の急速な成長期の第一ステージからより効果的な光触媒性能の向上や可視光応答型光触媒の実用化による室内用途の拡大など次の第二ステージに進んでいる。当光触媒グループはこのような光触媒市場の変動やニーズを踏まえながら研究開発や光触媒標準化活動に今後とも注力していく。

## 1. 平成20年度の研究目的

当グループは光触媒技術に関する基礎研究および応用研究を行い、光触媒分野における技術の向上および光触媒技術を用いた実用化を目指した応用研究を遂行することで光触媒業界の更なる進展に寄与することを目的としている。そのために企業との共同研究、文部科学省・科学技術振興調整費による日中共同研究、NEDOプロジェクトなどに積極的に取り組んで研究を遂行している。光触媒グループとして4年目となる平成20年度は、以下の各項目を重点項目として研究活動を推進した。

### 1) 機能性 TiO<sub>2</sub> 複合ナノ材料の開発

光触媒性能向上および機能化を目的として、以下の課題について研究を行った。

- ① 陽極酸化法による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製
- ② エレクトロスピンニング法による TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーおよび TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーの作製
- ③ TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜の作製

### 2) ダイヤモンド電極／光触媒ハイブリッド系による水処理に関する研究開発

文部科学省・振興調整費による「環境にやさしい水質浄化技術の研究開発」の課題で平成18年度より3ヵ年の計画でボロンドープダイヤモンド(BDD)電極による電気化学酸分解と光触媒による光酸分解のハイブリッド系での水質浄化技術の確立を目的とする。本プロジェクトは日中共同研究の体制で進めている。平成20年度は最終年度として実際の河川水を用いた水質浄化の検討など実用化試験を行った。

### 3) NEDOプロジェクト

NEDOプロジェクトとして「環境社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」が平成19年度より進められており、KASTとして3グループが参画し研究開発を遂行している。

- ① 「光触媒材料の性能評価試験」(村上 G)
- ② 「酸化チタン光触媒を用いた撥水性表面の新機能

開発」(中島 G)

③「抗ウイルス・抗菌性能評価方法の確立」(窪田 G; 横浜市立大学・大学院)

本プロジェクトは主に可視光応答型光触媒の光触媒効果を従来の10倍に向上させることを目標としている。

4) ZnO ナノロッドの構造特性による光応答性超撥水膜に関する研究

光応答による超親水性/超撥水性が可能な光機能材料である ZnO のナノロッドを用いた超撥水膜の水滴挙動について検討した。

5) 電界による超撥水性表面上の液滴の運動メカニズム

超撥水性表面に設置された液滴に電界をかけると電極間に振動運動を起こさせる。この効果を管内等の閉鎖系で行なうことでマイクロポンプの駆動源となることが期待される。本研究では平面および管内に設置された液滴に電界をかけることによって、その内部流動と液滴の変形過程について検討した。

2. 平成20年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成20年度の研究成果の概要であり、詳細については各研究員の報告書を参照されたい。

2-1. 研究成果

(1) 陽極酸化法による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製

陽極酸化法は電解液中で電圧を印加することにより電気化学的に金属基板の表面に酸化被膜を形成する方法であり、チタン基板を用いた場合はその表面に酸化チタン被膜を生成することができる。今までの研究でそのチタン基板の陽極酸化によって、ナノチューブが配列した酸化チタン被膜を生成し、光触媒性能を有することがわかっており、またナノチューブ構造は電圧や反応時間などにより制御できることが知られている。

本研究では電解質の種類と濃度による酸化チタンナノチューブの形状におよぼす影響を検討し、光触媒性能について評価した。

陽極として Ti 板、陰極として Pt 板を用いて、電解質として HF /H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いた電解液に浸し、電圧を印加し陽極酸化を行った。得られた陽極酸化 Ti 板を大気中 500℃で焼成処理した。得られた酸化チタンナノチューブの形状は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて確認し (図1)、また粉末 X 線回折 (XRD) により表面構造観察および結晶相の同定を行った。さらに、紫外光照射下での CH<sub>3</sub>CHO の分解をガスクロマトグラフィー(GC)によって調べ光触媒活性を評価した。

その結果、HF 0.5 vol% /H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 4 M の条件で平均細孔径 97 nm、細孔間距離 157nm、高さ 469 nm のナノチューブが得られた。また XRD 分析では、このナノチューブはアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> であることがわかった。得られた

ナノチューブについてアセトアルデヒド除去試験による光触媒性能を評価した結果、従来の酸化チタンナノ粒子に較べて光触媒活性が高いことがわかった。

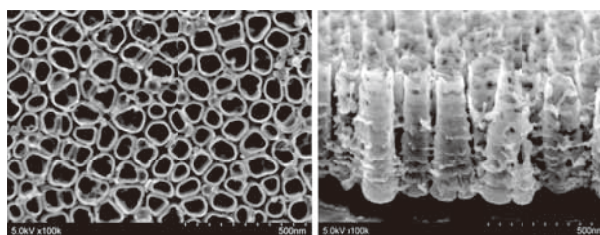


図1. FE-SEM 観察 (左; 表面、右; 断面)

(2) エレクトロスピンニング法による TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーおよび TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーの作製

エレクトロスピンニング法は溶液紡糸法の一つであり、高分子を含む溶液を高電圧下でスプレーすることでファイバーを得る手法としてよく知られている。この手法を用いて、当研究室では、TiO<sub>2</sub> ファイバーを作製し、その光触媒特性を明らかにしてきた。本研究では、TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーおよび TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーを作製し、それぞれの可視光応答性および耐熱性について検討した。

2-1) TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバー

チタンテトライソプロポキシド、酸化タングステン (WO<sub>3</sub>) 微粒子 (<100 nm) およびポリビニルピロリドン、酢酸、エタノールを混合してエレクトロスピンニング用高分子溶液を調整した。この溶液を用いてエレクトロスピンニング法により、20~30 kV の電圧下でファイバーを作製し、600℃にて焼成処理した。FE-SEM 観察の結果、得られたファイバーは直径数 100 nm のナノファイバーであり、WO<sub>3</sub> 微粒子がファイバー中に担持されていることがわかった(図2)。紫外-可視スペクトルからは、可視光領域 (450 nm) に新たな吸収をもつことがわかった。得られたナノファイバーの光触媒活性についてアセトアルデヒドの分解速度を調べた結果、可視光照射下 (6000 lx, >400 nm) において、アセトアルデヒドの分解と二酸化炭素の生成が確認された。また、WO<sub>3</sub> の担持量が多いほど、アセトアルデヒドはより速く分解されることが解かった(図3)。

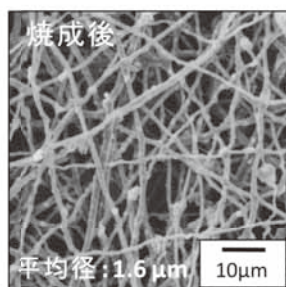


図2. FE-SEM 観察

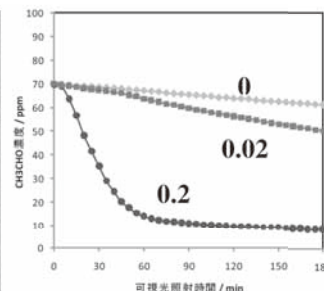


図3. 光触媒性能試験結果 (数値; WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> モル比)

## 2-2) TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバー

アルミニウムイソプロポキシド(Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>)とチタンテトライソプロポキシド(Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>)をクロロホルムに溶かし、ポリビニルピロリドン、酢酸を加えてエレクトロスピニング用ゾル溶液とした。このゾル溶液を用いてエレクトロスピニング法によりファイバー形成させ、1000℃で焼成処理した。SEM観察から、100nm～1μm程度の直径をもつファイバーであることがわかった。また、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合ファイバーの耐熱性を評価するために、大気中で1000℃、24時間焼成した。その結果、比較のためのTiO<sub>2</sub>のみのファイバーは破断が見られたが、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合ファイバーは形状や直径に大きな変化はなかった。この結果から、TiO<sub>2</sub>にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を複合することで、ファイバーの耐熱性が向上することが示唆された。

## (3) TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜の作製

外場をかけることによって濡れ性が変化する材料(撥水/親水スイッチング機能)は、近年注目されている。その中でもポリジメチルシロキサン(PDMS)は高い透過性を有し、O<sub>2</sub>プラズマ処理を行うと親水化する特性を示す。一方、TiO<sub>2</sub>を含んだ無機有機ハイブリッド材料は化学的耐久性や高い屈折率のため様々な分野での応用が期待されている。特に、UV硬化型TiO<sub>2</sub>ゲル膜は、耐熱性に劣るプラスチック基材などに対して強固な膜形成が期待できる。そこで本研究では、TiO<sub>2</sub>ゲル膜にPDMSを複合したTiO<sub>2</sub>/PDMS膜を合成し、O<sub>2</sub>プラズマ処理を行ったときの撥水/親水スイッチング機能について評価することを目的とした。さらに、TiO<sub>2</sub>/PDMSゲル膜の感光性について検討した。

感光性TiO<sub>2</sub>ゲル膜とポリジメチルシロキサン(PDMS)を複合したハイブリッド膜を作製し、その性質を検討した。高い透過性を持ち、堅牢で、かつプラズマ照射により短時間(1秒)で超親水化する機能性膜であることを確認した。また、紫外線露光と酸エッチングによりパターンを作製した。作製したパターンは、プラズマ照射により撥水-超親水パターンを形成することが確認された。さらに、上記の化合物にビニルシラン化合物を添加したところ、透過性の高いエラストマーを作製することができた(図4)。エラストマーは弾性を持ち、かつプラズマ照射により短時間で超親水化することが明らかになった。



図4. TiO<sub>2</sub>-PDMS-ビニルシラン複合エラストマー

## (4) ダイヤモンド電極/光触媒ハイブリッド系による水処理に関する研究開発

本研究は文部科学省・科学技術振興調整費による日中共

同研究の課題であり、太陽光エネルギーを利用して環境に負荷をかけずに、ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極による電気化学的酸化分解技術と光触媒技術のハイブリッド系による水質浄化の構築を目的とし、平成18年度にスタートして本年度は3年目の最終年となる。昨年度までに製作したBDD電極/光触媒水処理装置に更に実際の汚染水を処理するために前処理として沈殿物・浮遊物を除去するためのフィルター装置、水処理後の処理水を精製するための後処理装置、および太陽光発電装置からなる水処理システムを構築した(図5)。

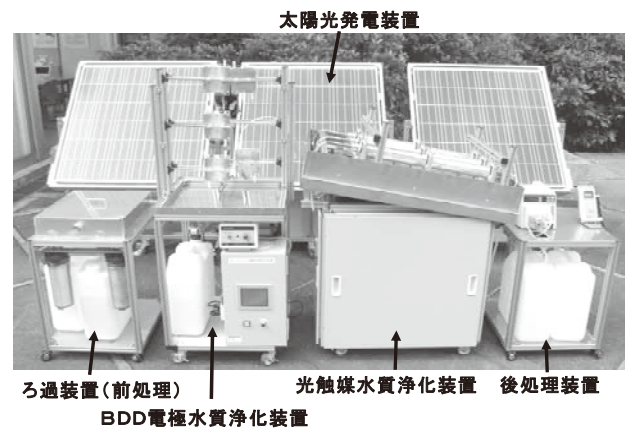


図5. BDD電極/光触媒ハイブリッド系水処理システム

このシステムを用いて多摩川と鶴見川の実際の河川水を採取して水処理試験を行った。大腸菌などの抗菌・殺菌性評価試験は本プロジェクトメンバーである横浜市立大学と連携して評価した。

その結果、実際の河川水においても当水処理システムにより水道水と同等レベルまで浄化されることがわかった。

## (5) ZnO ナノロッドの構造特性による光応答性超撥水膜に関する研究

ZnOは光応答による“表面の濡れ性”の転換(超親水性/超撥水性)が可能な光機能材料として、微小液滴の輸送などで応用展開が期待されている。本研究では、ZnO-NRを用いて超撥水膜に“付与する表面粗さ”をナノスケールで制御し、表面粗さが異なった超撥水性薄膜上での水滴挙動について検討した。

2-MethoxyethanolにMonoethanolamineとZn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを加え、60℃で30分間還流し、ZnOゾル溶液を得た。このZnOゾル溶液を用いて、スピコート法によりSiウエハもしくはガラス表面上にZnO薄膜を形成した。

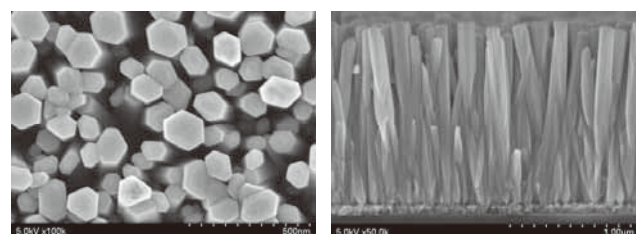


図6. FE-SEM観察(左;表面、右;断面)

次に、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  と Hexamethylenetetramine を加え蒸留水で希釈し、前駆体溶液とし、水熱法により ZnO-NR を ZnO 薄膜上に形成させた後、シランカップリング剤(ODS) を CVD 法によって、ZnO-NR の表面上に塗布した。

得られた表面は、濡れ性(接触角・転落角)を接触角計、表面・断面形状を FE-SEM と AFM、結晶構造を XRD により評価した。図 6 に SEM 観察によるナノロッドを示す。

## (6) 電界による超撥水性表面上の液滴の運動メカニズム

近年、低エネルギー表面に適切な凹凸構造を持たせることにより、超撥水性表面(接触角 $>150^\circ$ )が得られるという概念は広く認知され、多くの超撥水性表面の作製事例が報告されている。加えて、水平な超撥水性表面上に設置された液滴に、数千ボルト(AC)の電界を掛けた際に、電極間を振動運動させる方法が確立された。このような液滴の振動運動を閉鎖系の管内で実現すれば、MEMS 等のマイクロポンプの駆動源として期待される。本研究では、超撥水処理を施された平面及び管(内壁)に設置された液滴を電界効果で運動させ、その際の内部流動と液滴の変形過程について検討した。その際、10 mm の間隔を持つ電極上に超撥水性表面を設置し、2000~6000 V (DC) の範囲で電界をかけることで 20~100  $\mu\text{l}$  の液滴を運動させ、粒子画像流速測定(PIV)法を用いて液滴の内部流動を観察した(図 7)。15 $\mu\text{l}$  の液滴が正極から負極側に移動する際には、負極側に引き伸ばされた状態で、水平方向に「すべり」運動のみで移動することが確認された。しかし、50 $\mu\text{l}$  の液滴の場合、「すべり」と「回転」運動を伴って移動する(図 8)。

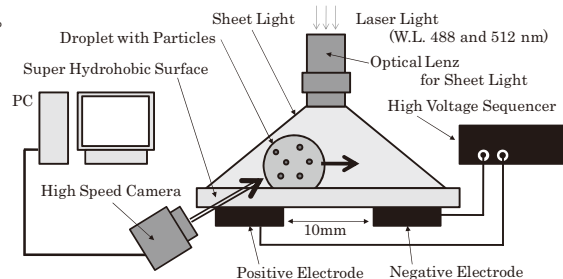


図 7. 実験アセンブリの概念図

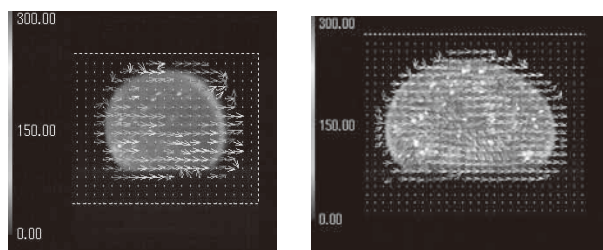


図 8. 液滴が移動する際の流動状態。左: 15 $\mu\text{l}$  右: 50 $\mu\text{l}$

## 2-2. 光触媒オープンラボ

光触媒オープンラボでは光触媒性能試験機器の利用サービスや光触媒技術情報誌の編集・提供などを主に行っている。原則的に会員制をとっており、平成 20 年度末現在で 24 会員となっている。またオープンラボ利用件数は年間 6 2 件あり、光触媒性能評価方法の J I S

制定の影響もあり大幅に利用件数が多くなっている。

また、平成 20 年度は以下の活動も行なっている。

### 1) 可視光応答型光触媒の J I S 標準化の検討

日本ファインセラミックス協会が主催している可視光応答型光触媒の J I S 標準化が進められており、その委員会に参画し J I S 制定のための光触媒性能評価試験条件等の検討を行った。

### 2) 光触媒性能基準化の検討

光触媒工業会標準化委員会(VOC 部会)に参画し、光触媒の VOC 除去性能の基準化のための性能評価試験等の検討を行なった。

### 3) I S O 国際規格化のための検討

(社)ファインセラミックス協会が主催する「可視光応答型光触媒の性能評価方法の I S O 標準化に関する国際協調事業」に参画し、可視光応答型光触媒の I S O 標準化に対するアジア地区の国際協調のための性能評価試験の検討など行なっている。

## 2-3. 光触媒ミュージアム

平成 20 年度の光触媒ミュージアムの実績は以下のとおりであった。括弧内は平成 19 年度の実績を示す。

- ① 来館者数 ; 11,708 名 (6,765 名)
- ② 開設からの累計 ; 40,032 名
- ③ 団体見学者数 ; 58 件 (113 件)
- ④ 取材件数 ; 13 件 (12 件)

平成 20 年 6 月に累積入館者数が 3 万人目を達成し、平成 21 年 3 月に 4 万人目を達成した。

平成 20 年度の活動として下記企画展等を実施した。

- 1) 夏休み「光触媒おもしろ実験教室」(第 4 回目)
    - ・期間 ; 7 月 29 日~8 月 29 日 (延べ 8 回開催)
    - ・参加人数 ; 332 名
  - 2) 「光触媒技術開発成果展」  
~光触媒を応用した環境にやさしい印刷技術~
    - ・期間 ; 7 月 1 日~9 月 30 日
  - 3) 「絵本展」
    - ・第 1 弾「ミリオンセラー絵本展」  
期間 ; 10 月 1 日~31 日
    - ・第 2 弾「かこさとし絵本展」  
期間 ; 11 月 1 日~12 月 31 日
    - ・第 3 弾「科学絵本展」  
期間 ; 1 月 5 日~3 月 31 日
  - 4) 高津区役所「光触媒パネル展」  
期間 ; 12 月 8 日~11 日
  - 5) 春休み「光触媒おもしろ実験教室」(出前教室)
    - ・期間 ; 平成 21 年 3 月 26 日 (全 2 回)
    - ・開催場所 ; 高津区役所 (参加人員 ; 251 名)
- また、光触媒ミュージアム編「絵で見る光触媒ビジネスのしくみ」日本能率協会マネジメント発行の書籍を平成 20 年 8 月に刊行した。

# 機能性 TiO<sub>2</sub> 複合ナノ材料の開発

中田 一弥

## 1. はじめに

酸化チタンをはじめとする光触媒は、光照射により「酸化分解力」および「超親水性」をしめす。そのため、環境浄化材料として応用、実用化されている。このような背景から近年では、光触媒に対するニーズが大きく、従来にも増して光触媒の高性能化、機能化が求められている。高性能化・機能化のポイントは、光触媒のナノオーダーでの構造制御および他の材料との複合化にある。これらの一方あるいは両方を実現することで、光触媒の新たな性質・性能が引き出されると期待される。

本研究では、以下にしめす3つのアプローチにより、新しい光触媒の開発と、その性質・性能を評価した。

- 1) 陽極酸化法による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製
- 2) エレクトロスピンニング法による TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーおよび TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーの作製
- 3) TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜の作製

### 1. 1 陽極酸化法による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製

陽極酸化法は金属基板の表面に酸化被膜を形成する方法であり、通常は酸を含む電解液中で陽極に接続した基板に電圧を印加して行う(図 1 a)。代表的な例は酸化アルミニウムであり、陽極酸化後のアルミニウム基板は、規則性のあるポーラス構造を有した酸化アルミニウム表面を形成する。そのため、高いぬれ性を必要とする印刷版や凹凸構造を作る際のテンプレートなどに利用される。一方、チタン基板は陽極酸化によって、ナノチューブが配列した酸化チタン被膜を生成する。ナノチューブ構造は電圧や反応時間などにより制御できることが知られている。

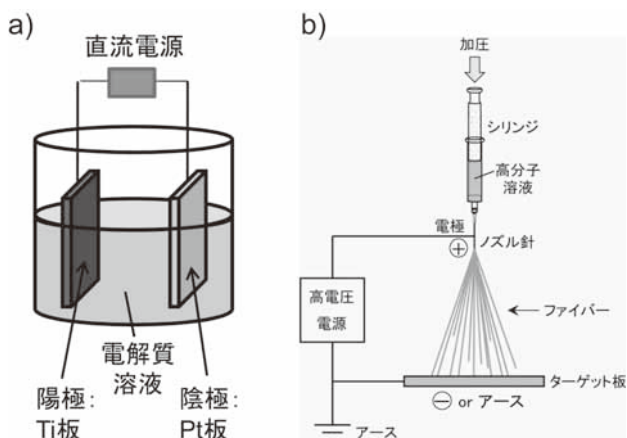


図 1. 陽極酸化法 (a) とエレクトロスピンニング法 (b) の概要図

本研究では、フッ化水素(HF)/リン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)複合電解液を用いて TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製と、その光触媒活性を検討した。

### 1. 2 エレクトロスピンニング法による TiO<sub>2</sub> 複合ファイバーの作製

エレクトロスピンニング法は溶液紡糸法の一つであり、高分子を含む溶液を高電圧下でスプレーすることでファイバーを得る手法である(図 1 b)。エレクトロスピンニング法の利点は、1)ファイバーを容易に作製でき、かつ 2) 種々の化合物を複合化できる点にある。作製されたファイバーは、不織布としてフィルターや電池セパレーター、細胞培養機材などへ応用することが期待されている。

これまで我々の研究室では、エレクトロスピンニング法により TiO<sub>2</sub> ファイバーを作製し、その光触媒特性を明らかにしてきた。本研究では、WO<sub>3</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を複合した TiO<sub>2</sub> 系光触媒ファイバーを作製し、その可視光応答性および耐熱性についてそれぞれ検討した。

### 1. 3 TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜の作製

これまで我々の研究室では、TiO<sub>2</sub> 表面上の光誘起超親水性を用いた超親水-(超)撥水ぬれ性パターンを作製を行い、印刷版やバイオチップへと応用してきた。なかでもゾルゲル法によって作製された TiO<sub>2</sub> 膜は様々な基板上に形成することが可能であり、かつ、紫外線(UV)照射によって膜の硬さなどを変化させる(光硬化性)ことができるために、ぬれ性パターンを作製するうえで有用である。しかし、TiO<sub>2</sub> 膜が光誘起超親水性をしめすためには高温で焼成する必要があり、かつ耐熱性に劣る基板上で用いることができない。さらに、TiO<sub>2</sub> の光誘起超親水性はその発現までに時間がかかり、瞬時に超親水化することはできなかった。そこで本研究では PDMS (polydimethylsiloxane) が酸素プラズマ照射下で瞬時に超親水性を示すことに着目し、TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜を作製してプラズマ照射下でのぬれ性の変化を検討した。さらに、TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜の光感光性を利用して撥水-親水パターンを作製した。

## 2. 実験と結果

### 2. 1 陽極酸化法による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製

陽極に設置した Ti 板(陰極: Pt 板)を電解液(HF (0.5 vol%)/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (4M)電解液(以下、1))に浸し、25 V で陽極酸化を 1 時間行った。得られた Ti 板を大気中 500°C で 3 時間焼成した。1 は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

および粉末 X 線回折 (XRD) により表面構造観察および結晶相の同定を行った。さらに、紫外光照射下での  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の分解をガスクロマトグラフィー(GC)によって調べ光触媒活性を評価した。また、比較用サンプルとして HF 電解液(0.5 vol%)で作製した  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ (以下、**2**) とガラス基板上に作製した膜厚 500 nm の P25 (日本アエロジル製  $\text{TiO}_2$  粉末) 薄膜 (以下、P25 薄膜) を作製し、同様に  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の分解によって光触媒活性を評価した。

図 2 に **1** の FE-SEM 像を示す。ナノチューブは平均細孔径 97 nm、細孔間距離 157nm、ナノチューブの高さ 469 nm であった。これは HF のみの電解液中で陽極酸化した **2** (平均細孔径: 67 nm、細孔間距離: 102 nm、高さ: 166 nm) に比べていずれも大きかった。この結果から、電解液として添加した  $\text{H}_3\text{PO}_4$  は、ナノチューブの生成に影響を与えていることが示唆された。XRD 測定では、**1,2** ともにアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  に由来するピークが観測された。次に、紫外光照射下 (紫外光強度:  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、波長: 352 nm) で、**1, 2** 及び P25 薄膜による  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の分解及び二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の生成を GC により測定した (図 3)。**1** では、紫外光照射により 1 時間ほどで  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の濃度が 0 ppm となり、同時に  $\text{CO}_2$  の発生が観測された。また、4 時間後では約 560 ppm の  $\text{CO}_2$  が発生した。一方、**2** は同条件で  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の分解及び  $\text{CO}_2$  の生成がほとんどみられなかった。一方、P25 薄膜を用いた場合は、紫外線照射後 4 時間

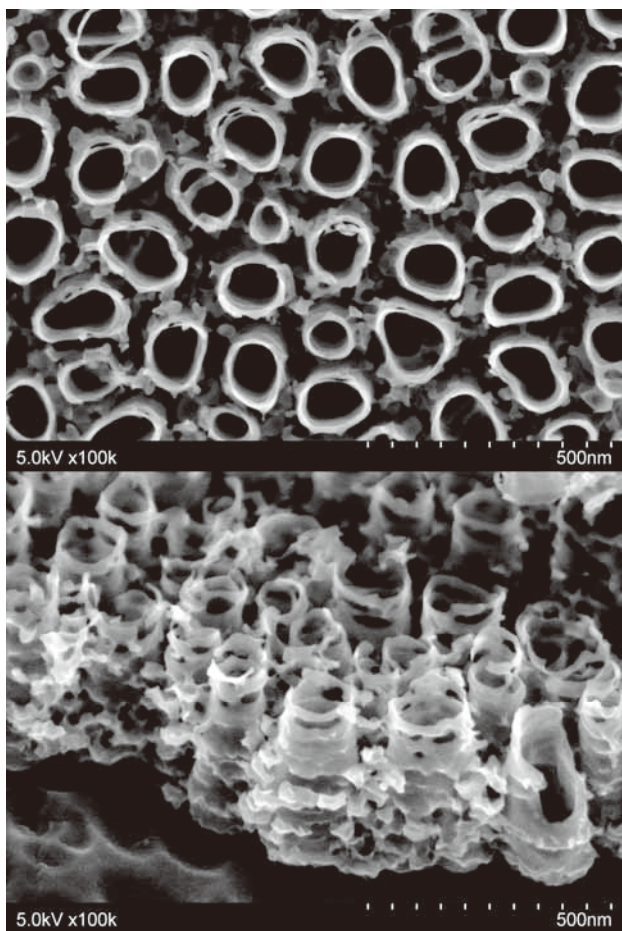


図 2. 陽極酸化法によって作製した  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ (**1**) の SEM 像

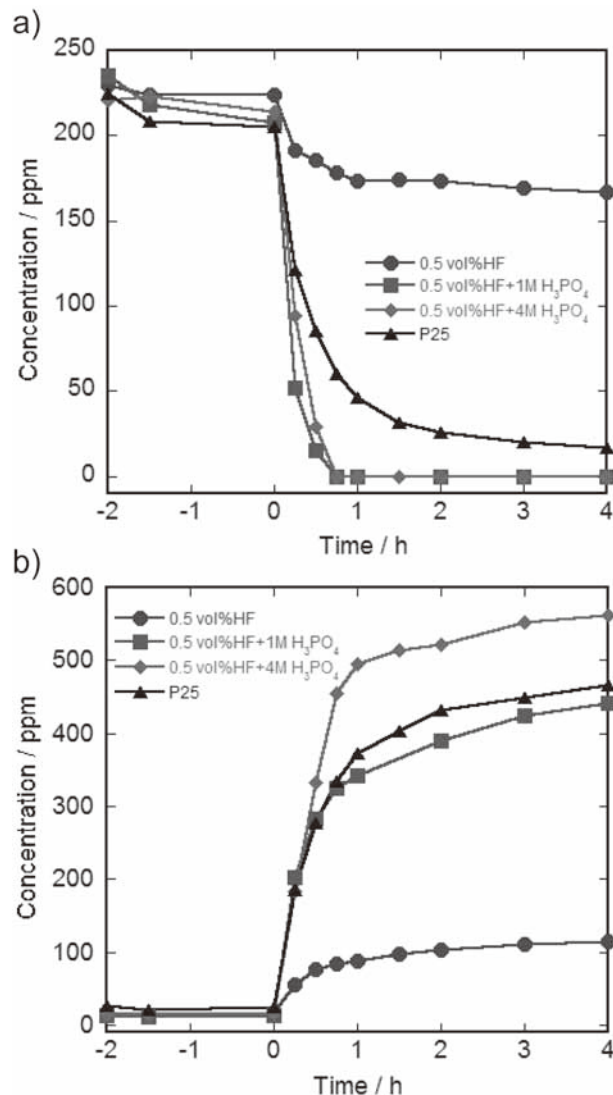


図 3. 紫外線照射による  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (a) と  $\text{CO}_2$  (b) 濃度の変化

では 450 ppm 程度の  $\text{CO}_2$  が発生したが、**1** に比べて少なかった。すなわち、**1** は P25 薄膜に比べて高い光触媒活性をもつことが示唆された。以上から、HF/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合電解液を用いた **1** が、HF 電解液を用いた **2** や P25 薄膜と比較して光触媒活性が高かった。**1** の光触媒活性が高かったのは、構造の違い (ナノチューブの高さなど) あるいは電解液として用いた  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンが  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ表面に化学吸着し、光触媒活性に影響を与えていることが推測される。なお、 $\text{TiO}_2$  ナノチューブ表面の  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンの存在は XPS 測定により確認されている。

## 2. 2 エレクトロスピンニング法による $\text{TiO}_2$ 複合ファイバーの作製

### 2. 2. 1 $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$ 複合ファイバーの作製

チタンテトライソプロポキシド、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) 微粒子 (<100 nm) (0.01 g および 1 g)、ポリビニルピロリドン、酢酸、エタノールを混合して高分子溶液を調整した。得られた溶液を用いてエレクトロスピンニング法により、20~30 kV の電圧下でファイバーを作製した。ファイバーを  $600^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した後、走査電子顕微鏡 (SEM)、

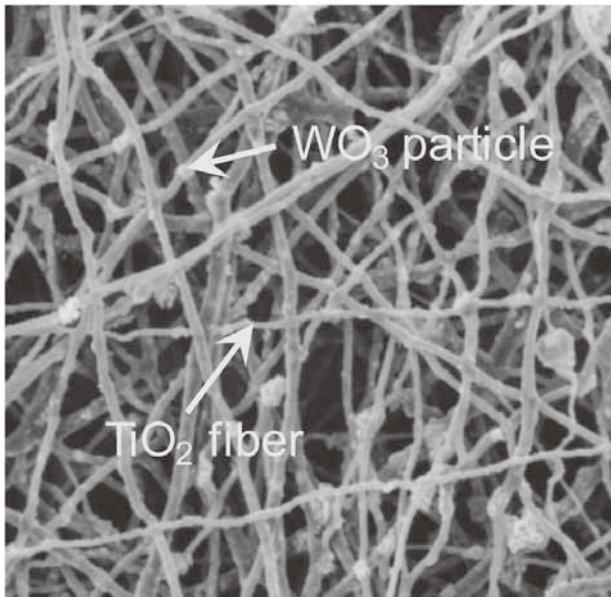


図4. TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーのSEM像

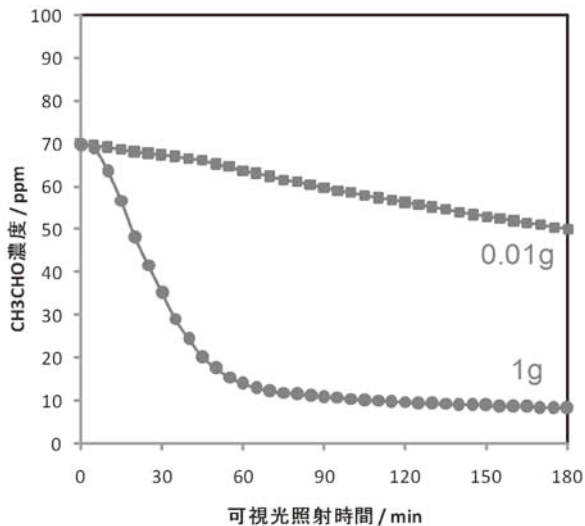


図5. 可視光照射下におけるCH<sub>3</sub>CHOの分解

透過型電子顕微鏡(TEM)、紫外吸収スペクトル(UV-vis)、X線回折(XRD)、ガスクロマトグラフ(GC)により評価した。

作製したファイバーのSEM像を図4にしめす。直径数100 nmのファイバーが形成され、WO<sub>3</sub>微粒子がファイバー中に担持されていることがわかった。UV-visスペクトルからは、WO<sub>3</sub>微粒子を担持したTiO<sub>2</sub>ファイバーが、TiO<sub>2</sub>ファイバーのみの場合に比べて、可視光領域(450 nm)に新たな吸収をもつことがわかった。さらにXRD測定の結果から、TiO<sub>2</sub>(Anatase型)およびWO<sub>3</sub>(三斜晶系)由来のピークを観測した。

作製したファイバーの光触媒活性を調べるために、GCを用いて光照射下におけるアセトアルデヒドの分解速度を調べた。紫外光照射下(1 mW・cm<sup>-2</sup>)、および可視光照射下(6000 lx, >400 nm)において、アセトアルデヒドの分解と二酸化炭素の生成が確認された(図5)。また、WO<sub>3</sub>の担持量が多いほど、CH<sub>3</sub>CHOは速く分解された。

## 2. 2. 2 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーの作製

アルミニウムイソプロポキシド(Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>)とチタンテトライソプロポキシド(Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>)をクロロホルムに溶かし、ポリビニルピロリドン、酢酸をそれぞれ加え一時間攪拌した。得られたゾル溶液を、エレクトロスピンニング法(印加電圧: 30kV)により空气中に噴射することで白色のファイバーを得た。さらに、1000 °Cで3時間焼成した後、SEM、XRDによる測定を行った。

SEM測定から、ファイバーが均一に生成し、100nm ~ 1 μm程度の直径をもつことを確認した。次に、ファイバーの構成成分を調べるためにXRD測定を行った。アルミナ(コランダム)と酸化チタン(ルチル)に由来するピークを観測した。また、微量ではあるがアナターゼ型の酸化チタンも確認した。

また、光触媒活性を調べるために、化学蒸着法(120°Cで3時間)によりOctadecyltrimethoxysilane(ODS)をファイバーにコーティングした後、UV-A(30 mW/cm<sup>2</sup>)照射下での水の接触角の変化を測定した。

ODSコーティング後のファイバーは、水の接触角が130°程度の撥水性を示した。その後、UV-A(30 mW/cm<sup>2</sup>)を照射することで、接触角が減少し、およそ100分で0°

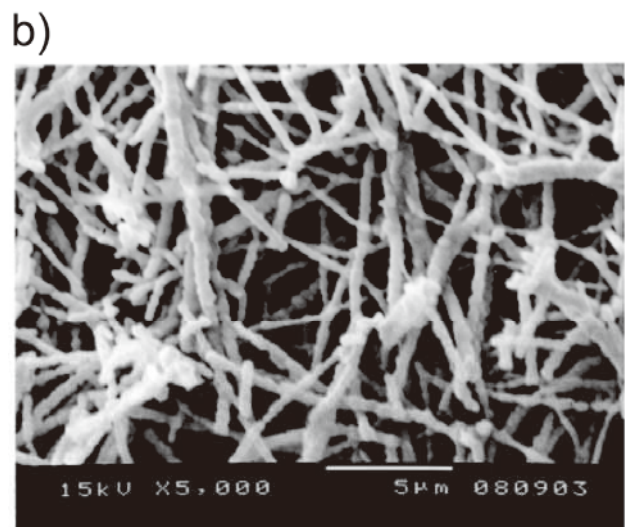
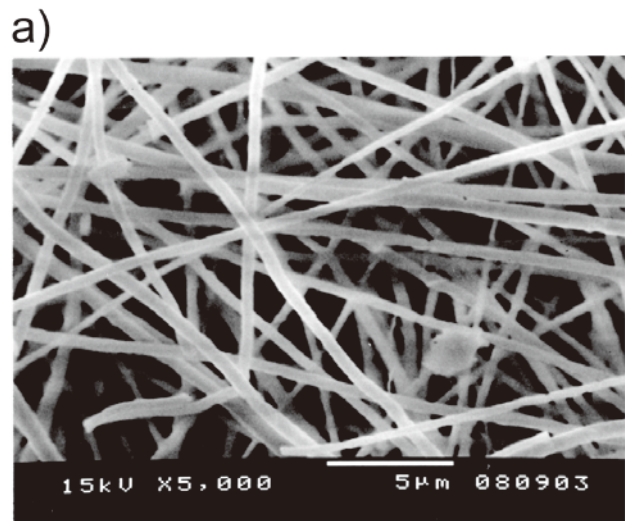


図6. 大気中、1000 °Cで24時間焼成した(a)TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ファイバー、(b)TiO<sub>2</sub>ファイバーのSEM像



の超親水性を示した。この結果は、ファイバー中に含まれる酸化チタンが光触媒反応により ODS を分解し、さらに酸化チタンが超親水化したことに由来すると推測される。

また、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーの耐熱性を評価するために、大気中で 1000 °C、24 時間焼成した。その結果、図 6 a にしめすようにファイバーの形状や直径に大きな変化はなかった。一方、比較のために TiO<sub>2</sub> のみのファイバーを作製し、同条件にて焼成した。その結果、図 6 b にしめすように多くのファイバーに破断が見られた。この結果から、TiO<sub>2</sub> に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を複合することで、ファイバーの耐熱性が向上することが示唆された。

### 2. 3 TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜の作製

窒素雰囲気下で Ti(OBu)<sub>4</sub> と Benzoylacetone (BzAcH) を混合し、MeOH と PDMS を加えゾル溶液を調整した。TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合膜を作製するために、ゾル溶液をシリコン基板にディップコーティング (2.5 mm/sec) し、UV 照射

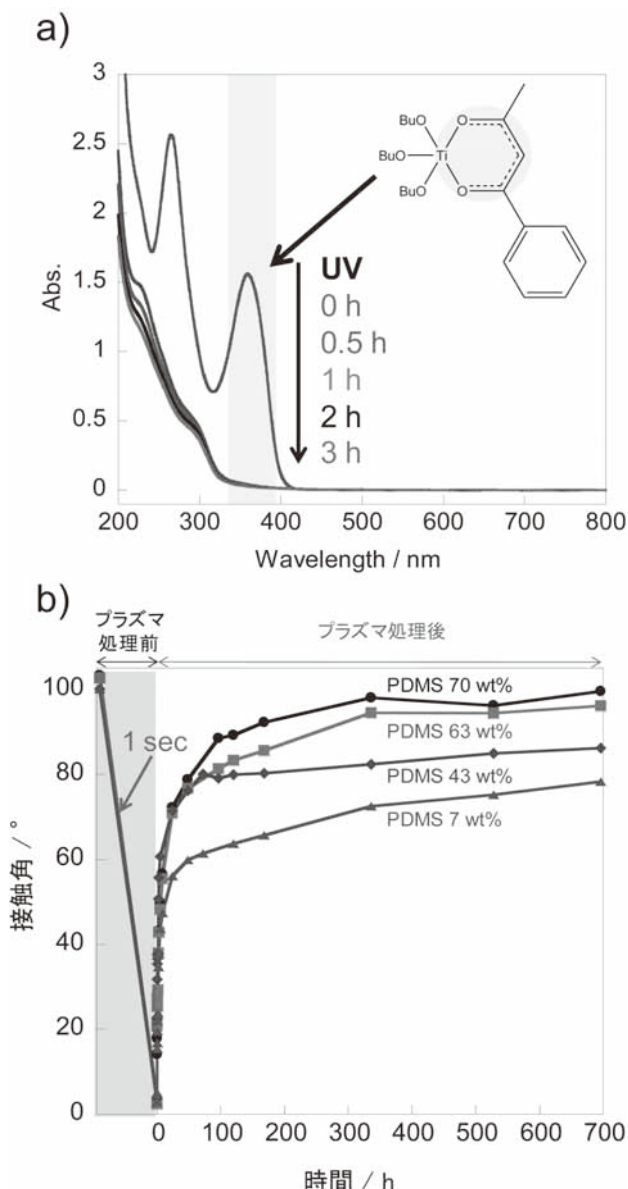


図 7. (a) 紫外線照射下での紫外-可視吸収スペクトルの変化、(b) プラズマ照射による接触角の変化

(Hg-Xe ランプ、26 mW/cm<sup>2</sup>) を 3 時間行った後、大気中 60 °C で 1 時間乾燥させた。撥水-親水パターン作製の作製は上記の手順でフォトマスクを介して紫外線を照射し、アセトンで洗浄することで得た。

作製した TiO<sub>2</sub>-PDMS ゲル膜の吸収スペクトルを測定した。紫外線照射前は Ti(OBu)<sub>3</sub>(BzAc) のキレート環と出発物質である Ti(OBu)<sub>4</sub> に由来する吸収が観測され、UV を照射するとその吸収の減少がみられた。一方、IR スペクトルでは、UV 照射によってキレート環に由来する吸収が減少し、Ti-O-Ti に由来する吸収が増加した。以上の結果から、TiO<sub>2</sub>-PDMS ゲル膜は UV 照射による感光特性があることが明らかになった。

次に、作製した TiO<sub>2</sub>-PDMS ゲル膜の水の接触角をプラズマ照射前後で調べた。プラズマ照射前では接触角は 100 ° の撥水性をしめていたのに対し、酸素プラズマを 1 sec 照射した後は接触角が 0 ° の超親水性をしめた。また、プラズマ照射後に大気中で放置することで、接触角が徐々に増加することが観測された。XPS の測定から、プラズマ照射前後で炭素原子の割合が減少し、酸素原子の割合が多くなっており、プラズマ照射による CH<sub>3</sub> 基の離脱と OH 基の生成が起こり、それらが超親水性に寄与していると考察された。

TiO<sub>2</sub>-PDMS ゲル膜のパターニングを行った (図 8)。作製したゲル膜パターンを低温で結露させたところ、水滴が付着しやすい親水部 (シリコン基板) と付着しにくい撥水部 (ゲル膜上) の生成を確認した (撥水-超親水パターン)。さらに、プラズマを照射することで基板上のぬれ性パターン

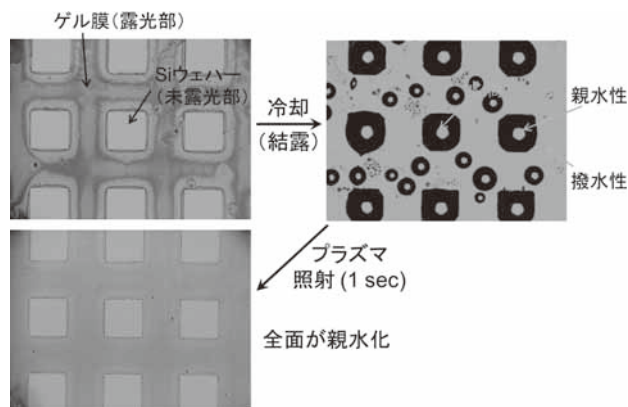


図 8. TiO<sub>2</sub>-PDMS ゲル膜パターンに基づいた撥水-親水パターンとプラズマ照射による消去が消失することが明らかになった (超親水化)。

### 3. 考察及び今後の展望

以上、3 つのアプローチによる新しい光触媒材料の開発を行った。今後はこれらのアプローチにより作製された光触媒材料の応用を検討する予定である。なお、エレクトロスピニング法による TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーおよび TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーの研究は、科学研究費補助金 (基盤研究(B)) のもとに行われた。

# 太陽光を駆動力とした導電性ダイヤモンド-光触媒

## ハイブリッド式水浄化システムの開発

落合 剛

### 1. はじめに

水環境の改善、とくに、難分解性有害物質を含む廃水の処理や飲料水の確保は、地球規模の課題となっている。光触媒グループでは、文部科学省振興調整費による日中共同研究として『環境にやさしい水質浄化技術の研究開発』を平成 18 年度より実施してきた。これは、導電性ダイヤモンド(BDD)電極による電気分解と、酸化チタンによる光触媒反応を用い、環境負荷を最小限に抑えながら廃水処理や飲料水の生成を行う構想である。研究開発計画の最終年度である平成 20 年度は、前年度に試作した水浄化システムの性能試験と、実際の河川水の浄化試験を実施した。

#### 1. 1 試作した水浄化システムの概要

システムの構成を図 1 に示した。被処理水は、プレフィルタによる浮遊物除去ならびに電解質添加ののち、BDD 電極と Pt 電極を組み込んだフローセル中を循環する。この間に、電気分解によって、溶存している有機物が分解あるいは低分子化される。続いて、酸化チタン微粒子を焼き付けた石英ウール中に導入し、同様に循環させる。この間に、太陽光による光触媒反応で、残存している有機物が分解される。最後に、イオン交換フィルタで電解質等を除去して処理水を得る。電気分解およびポンプ等の駆動に要する電力は太陽電池パネルによって産生し、余剰電力は蓄電池に充電して、曇天時や夜間の予備電力とする。

#### 1. 2 水浄化システムの各部の構造

プレフィルタは、細孔径の異なるフィルタを組み合わせであり、汚染水は最終的に 20  $\mu\text{m}$  のフィルタユニットを通過する。BDD 電極と Pt 電極は、それぞれ 10 cm  $\times$  10 cm の大きさで、CVD 法およびスパッタ法で形成された薄膜である。これを 1 cm の間隔で対向させ、フローセルを構築した。光触媒担持体は、酸化チタン光触媒 P25 をシリカゾルおよびポリビニルピロリドン存在下で 2-プロパノール中に分散させ、そこに石英ウールを浸漬・焼成して調製した。この光触媒担持石英ウール 120 g を、石英管に封入し、1 分間に 1 回転させながら太陽光照射下で汚染水を通過させた。最終フィルタは細孔径 20  $\mu\text{m}$  のフィルタユニットを、イオン交換フィルタはカチオン/アニオン=1/1.5 をそれぞれ用い、太陽電池は公称 125 W のものを 3 枚用いた。

### 2. 実験と結果

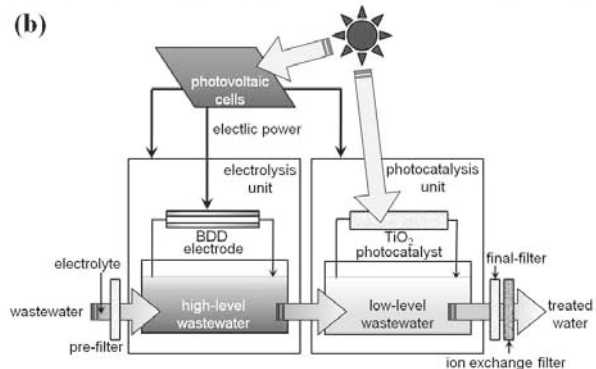
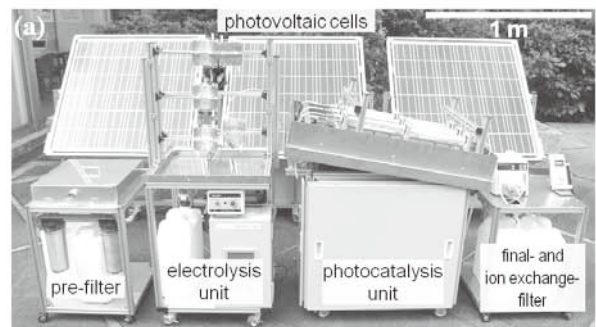


図 1. 水浄化システムの外観(a)と各部のはたらき(b)

#### 2. 1 水浄化システムの性能評価

水浄化システムの性能は、電気分解と光触媒反応におけるフェノールの分解効率を測定し、それぞれ文献値と比較して評価した。また、全体の消費電力と太陽電池が産生する電力を比較し、電力効率の面からも性能を評価した。

分解効率は、COD (化学的酸素要求量)測定装置 HC-607 (セントラル科学) および高速液体クロマトグラフ(HPLC) LC-2010CHT (島津) を用いて評価した。HPLC には、Ultron VX-ODS カラム (信和化工) を用い、アセトニトリル/水 = 60/40 (v/v) を溶離液として 0.5 mL/min の流速で分析した。導電率は Suikensa Model AB-7 導電率計 (オルガノ) を、紫外線強度は C9536-01 UV Power Meter for Photocatalysts (浜松ホトニクス) を用いてそれぞれ測定した。

##### 2. 1. 1 電気分解による浄化

2.5 mM フェノール水溶液を、BDD 電極と Pt 電極を組み込んだフローセルに導入し、電気分解による浄化試験を

行った。0.5 L のサンプルを、流速 0.1 L/min で循環させ、電流密度 15 mA/cm<sup>2</sup> で定電流電解を行った。その際の COD の変化を図 2 に示す。フェノールの電気分解反応は一次反応に近似でき、反応速度定数を電極面積とサンプル体積で規格化すると、文献値と同等の値になった ( $k_1 = 5.1$  [mLcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>]<sup>1</sup>)。

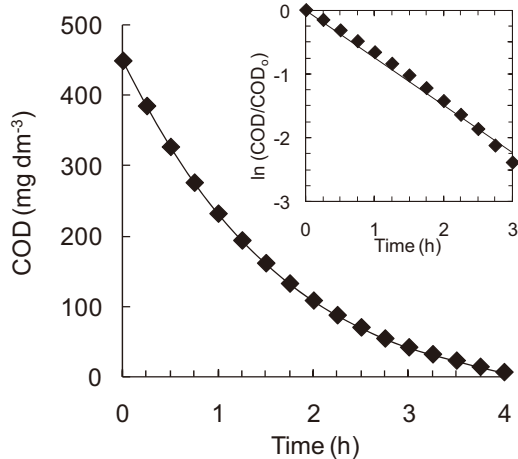


図 2. 電気分解によるフェノール水溶液の COD 変化 (COD<sub>0</sub> = 450 mg dm<sup>-3</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.1 M, The inset shows the kinetic analysis for pseudo-first-order COD removal during electrolysis)

### 2. 1. 2 光触媒反応による浄化

1.0, 0.5, 0.25 mM のフェノール水溶液を、それぞれ光触媒担持石英ウール中に導入し、光触媒反応による浄化試験を行った。0.5 L のサンプルを、流速 0.1 L/min で循環させ、平均強度 2.5 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線照射下でフェノール濃度の変化を測定した。結果を図 3 に示す。図より、低濃度になるほど分解速度が速いことがわかる。実験開始 15 分程度までのすばやい濃度低下は、光触媒担持石英ウールへのフェノール分子の吸着によるものと考えられた。

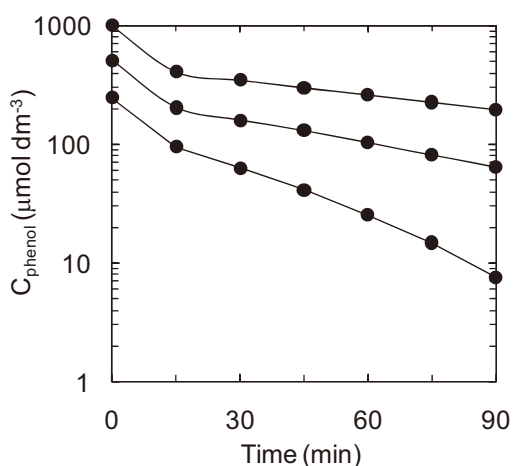


図 3. 光触媒反応によるフェノール水溶液(1.0, 0.5, 0.25 mM)の濃度変化

図 3 の 3 本のグラフについて、それぞれ分解速度の逆数  $1/r$  と初期濃度の逆数  $1/C_0$  を算出し、図 4 にプロットした。3 つの点が直線にのっていることから、この光触媒反応は

次に示す Langmuir-Hinshelwood 型の機構であると考えられた。<sup>2)</sup>

$$r = k_{LH} K C_0 / (1 + K C_0)$$

ここで、 $K$  は吸着平衡定数、 $k_{LH}$  は反応速度定数である。図 4 の直線の切片から算出したフェノールの光触媒分解における反応速度定数は、文献値とほぼ一致した ( $k_{LH} = 5.6$  [mM<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>]<sup>3)</sup>。なお、同様に図 4 の直線の傾きから算出した吸着平衡定数  $K$  は  $8.9 \times 10^{-4}$  μmol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> となり、文献値  $1.8 \times 10^{-2}$  μmol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> より小さい。この原因として、文献は微粒子懸濁系であり、表面積の違いによる差が生じたと考えられた。

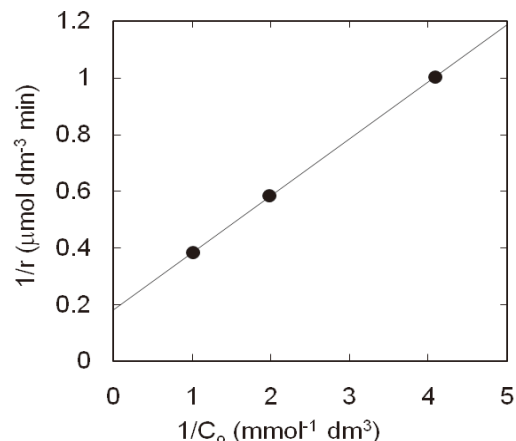


図 4. 図 3 から作成した Langmuir-Hinshelwood プロット

### 2. 1. 3 太陽電池による電力供給

太陽電池の発電電力約 200 W に対し、電気分解ならびに光触媒反応の消費電力 (ポンプ等の駆動を含む) は、それぞれ 120 W と 50 W であった。つまり、このシステムは太陽電池のみで充分駆動可能であり、余剰電力を充電することで夜間および曇天時にも使用できることが示唆された。あるいは、電気分解フローセルを増設したり、光触媒反応ユニットに UV-LED を接続したりして、さらなる効率化を図った際にも、十分な電力をまかなえることがわかった。

### 2. 2 河川水の浄化試験

本システムの実用性を検討するため、実際の河川水の浄化試験を行った。サンプル取水場所として、鶴見川の新幹線高架下を選定した(図 5)。鶴見川は、2006 年の国土交通省の河川水質ランキング(BOD 基準)でワースト 3 に挙げられており、化学的にも生物学的にも汚染された河川水が問題となっている。本研究では、あえてその河川水を浄化対象として選定し、水浄化システムの実用性を検討することとした。



図5. サンプル取水場所 (鶴見川、新幹線高架下)

### 2. 2. 1 化学的水質評価

フェノール分解試験の際と同様に河川水サンプルを処理し、COD の変化を測定した結果を図6に示す。このグラフからそれぞれの反応の一次反応速度定数  $k_1$  を算出すると、電気分解が  $2.6 \times 10^{-3} \text{ [Lcm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{]}$ 、光触媒反応が  $1.0 \times 10^{-4} \text{ [Lcm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{]}$  となった。反応速度は、フェノールの場合に比べ、電気分解で半分に、光触媒反応ではほぼ等しくなった。この理由として、河川水中のフミン質等の難分解性高分子化合物の影響が考えられた。すなわち、フェノールと難分解性高分子化合物とで電気分解の効率は異なるが、電気分解によっていずれも低分子化されるために、その後の光触媒反応の効率はほぼ同じになったと考えられた。

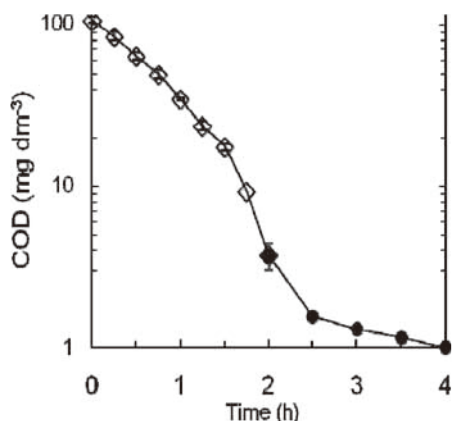


図6. 電気分解(open diamonds)と光触媒反応(solid circles)による河川水サンプルのCOD変化 ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$ , 電極面積  $232 \text{ cm}^2$ , サンプル体積  $1.0 \text{ L}$ , 電流密度  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , 平均紫外線強度  $3.0 \text{ mW cm}^{-2}$ )

### 2. 2. 2 生物学的水質評価

水浄化システムの生物学的水質評価も検討するため、河川水サンプルを数ステップに分けて処理し、電気分解や光触媒反応の前後における生菌数を横浜市立大学医学部において測定した(図7)。その結果、電気分解と光触媒反応による段階的な処理によって、大腸菌群ならびに一般細菌は検出限界以下にまで減少した。これは、水道水の基準をもクリアするレベルであり、本浄化システムの飲料水確保手段としての有用性が示された。

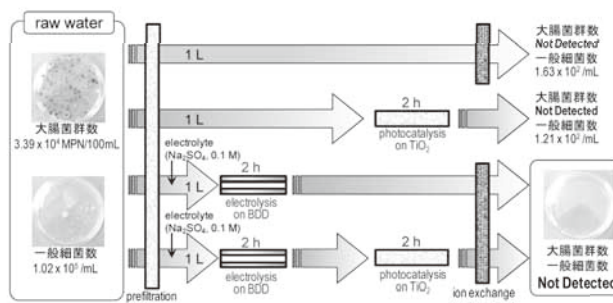


図7. 河川水サンプル浄化処理における生菌数の変化

### 3. 考察及び今後の展望

試作した水浄化システムの性能は、フェノールの分解反応速度定数が文献値と同等だったことから、比較的高いと考えられた。しかしながら、実際の河川水の浄化試験から、サンプル中の汚染物質の種類によっては分解効率が著しく低下することが示唆された。また、短時間に大量の汚染水を処理することは困難であるため、用途としては小規模の廃液処理や飲料水の生成が考えられる。とくに、電力が太陽電池によってまかなえることを活かし、電力の供給が困難な地域の水環境の改善や、災害時の飲料水確保などに有用といえる。

今後の展望としては、さらなる効率化・小型化・低コスト化を達成することで、水処理装置としての実用化が期待できる。そのためには、BDD電極を組み込んだ電気分解ユニットの再設計や、新たな光触媒担持体の検討が必要となる。今後、企業との共同研究を行うなどして、システムの実用性をいっそう高めていく。

#### 【参考文献】

1. J. -F. Zhi, H. -B. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, 107, 13389 (2003).
2. D. F. Ollis, *J. Phys. Chem. B*, 110, 24287 (2006).
3. A. M. Peiró, José A. A., J. Peral, X. Doménech, *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 359 (2001).

# 光触媒反応による抗ウイルス評価試験方法の確立

中野 竜一、石黒 斉

## 1. はじめに

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) に紫外線を照射することにより誘導される光触媒反応は強力な酸化・還元力を持ち、ほぼすべての有機物を分解する。この機能を利用することによって汚れの分解、抗菌効果、浄水作用などの様々な効果を発揮することができるため、様々な製品が抗菌、抗ウイルス性を謳い、市場に登場している。

光触媒反応による抗菌性能を評価する試験方法として、「光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」(JIS R 1702)や ISO(2008)が標榜となっている。一方で、抗ウイルス効果についての研究は乏しいため、ウイルスに対する光触媒反応の作用やその不活化機構については不明な点が多い。そのため、詳細な検討をおこなう必要があり、またその結果を基にした光触媒反応による抗ウイルス評価法の制定も必要である。

しかし、ウイルスを使用した検討をおこなう場合には、実験者に対する感染の危険から防御するための特別な設備が必要であり、さらに精製ウイルスの作製や感染価測定のために多額な機器・試薬が必要である、という点が問題となっている。このことは光触媒反応を含めた様々な抗ウイルス性の評価や抗ウイルス機構についての研究を困難なものにしている一つの理由である。

この動物ウイルスに対してバクテリオファージは細菌に感染するウイルスであり、人に対しては非感染性である。調整方法や取り扱いが容易であることから、ウイルスの代替モデルとして利用出来る可能性が期待されている。

このような背景を基にして、本研究では JIS 規格として光触媒反応による抗ウイルス効果の評価試験法を確立することと抗ウイルス作用の機構の解明を目指した基礎研究をおこなうこととした。

インフルエンザウイルスに対しては、光触媒による不活化効果の評価方法の確立のため、その最適な条件を検討することを目的とした。UV 照射強度 0.1 mW/cm<sup>2</sup> の条件でのウイルスの安定性と光触媒による不活化効果の効率について検討した。

一方、バクテリオファージについてはインフルエンザウイルスと同様に RNA をその遺伝物質とする Q・バクテリオファージを抗ウイルス試験代替モデルとして使用できるかについて検討した。UV 照射強度 0.001 mW/cm<sup>2</sup> の条件で使用した光触媒反応による Q・バクテリオファージの不活化について検討をおこない、また光触媒反応による抗インフルエンザウイルス効果との関係について検討をおこなった。

## 2. 実験と結果

### 2.1 インフルエンザウイルスの精製

実験に使用するウイルスは、*Influenzavirus A/PR/8/34* (H1N1)を用いた。第 12 日目齢卵にウイルス液を接種、感染させ、35.5°C で 2 日間培養した。4°C で一晩静置させた後、奨尿液を回収し精密濾過(卵由来雑居物除去)と限外濾過(不純物除去、ウイルス濃縮)にて濃縮液を得た。これを超遠心によるショ糖密度勾配沈降速度法(5-50%ショ糖 Linear Gradient、141,000×g、3 時間)を行うことで、高純度に精製したウイルス液を得た。

### 2.2 ウイルスに対する光触媒反応試験

光触媒反応試験は、抗菌試験 JIS 規格(JIS R 1702)を参考に行った。

Fig. 1 に示すようにプラスチックディッシュ底部に滅菌水を含ませた濾紙を入れ、その上にガラス U 字管を設置した。U 字管上に TiO<sub>2</sub> ガラスもしくはコーティングしていないコントロールガラスを乗せ、インフルエンザウイルス 100 μl を接種し、フィルムでカバーした。最後にプラスチックディッシュを保湿用ガラスで密閉し、光照射をおこなった。紫外線(UV)照射条件はブラックライトランプ(352 nm)の UV 照射強度 0~0.25 mW/cm<sup>2</sup> になるように照度計(浜松ホトニクス)で調整して照射した。反応終了後にはインフルエンザウイルスを PBS 溶液により回収し、感染価を測定した。感染価は MDCK 細胞(イヌ腎臓由来株化細胞)にウイルスを感染させ、37°C、CO<sub>2</sub> 濃度 5% で 5 日間培養し、細胞変性効果を求めた。Reed-Muench 法により 50% 組織培養に感染した量を算出し、1ml 当たりのウイルス感染価(TCID<sub>50</sub>/ml)に換算した。

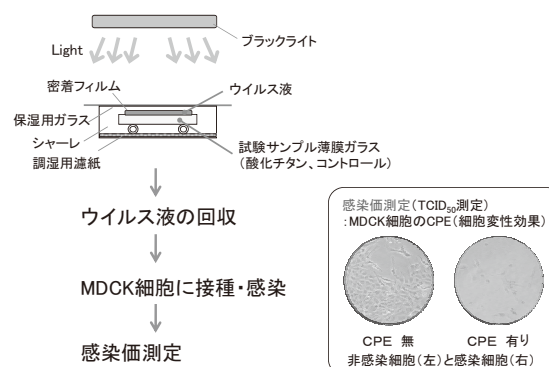


Fig. 1 ウイルスの光触媒実験

## 2.2.1 インフルエンザウイルスの安定性

高純度に精製したウイルスは緩衝材となるものがないため不安定である。安定した条件で行うために、安定化剤としてアルブミンを加え、最適な条件を求めた。精製されたアルブミン 0~0.1%の溶液濃度になるようにウイルスの中に加えた。これを暗所 (0 mW/cm<sup>2</sup>) に室温条件で8時間までコントロールガラスと接触させウイルス感染価を測定した。アルブミンを加えなかったものは6時間経過すると1 log10以上減少しており不安定であったが、アルブミン 0.01%以上を加えた場合、8時間経過時でも1 log10未満の減少であり安定性を示した。(Fig. 2)

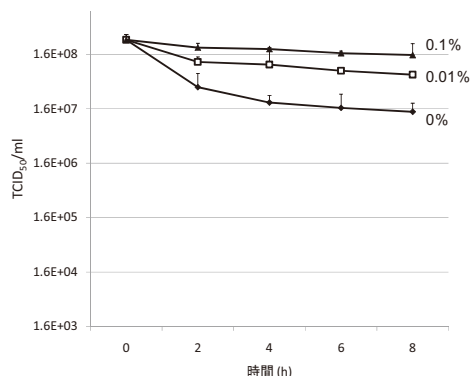


Fig. 2 アルブミン加%別ウイルスの安定性

## 2.2.2 光触媒反応による抗ウイルス試験

TiO<sub>2</sub> サンプルに UV 照射した場合のインフルエンザウイルスに対する不活化効果について、アルブミンを 0~0.1%加えたもので検討した。0.1 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射した場合、いずれも2時間目以降に感染価が減少していることが確認された (Fig. 3)。アルブミン 0.01%以下では4時間目以降で3 log10以上減少しており、抗ウイルス効果が確認された。一方、アルブミン 0.1%では6時間目以降でその効果が確認された。これらのことから、TiO<sub>2</sub> による光触媒作用によってインフルエンザウイルスの不活化が起きたと考えられた。アルブミン 0.01%以下の条件では顕著にその効果を確認することができ、8時間目にはウイルス感染価が検出限界以下まで失活していた。

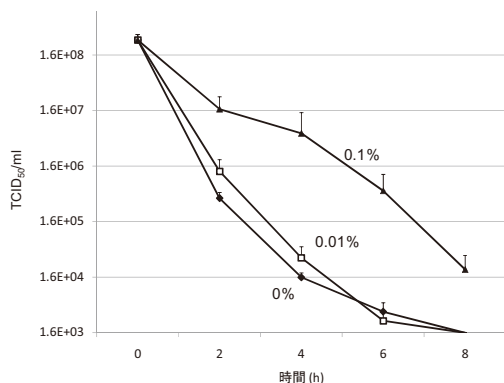


Fig. 3 光触媒によるウイルスの不活化効果

## 2.2.3 光触媒による抗ウイルス効果の指標

光触媒作用によってウイルスを不活化させている効率について、コントロールガラスとの差より次のように算出した。TiO<sub>2</sub> に UV 照射した t 時間後の感染価と、コントロールの暗条件での t 時間後の感染価の差を光触媒作用による抗ウイルス効果とし、次式のように求めた。

$$\begin{aligned} \text{抗ウイルス効果} &= \log(N_t/N_0) - \log(C_t/C_0) \\ &= \log N_t/C_t \end{aligned}$$

N<sub>t</sub>: 酸化チタン t 時間後の感染価  
C<sub>t</sub>: コントロール t 時間後の感染価  
N<sub>0</sub>: 酸化チタン 0 時間後の感染価  
C<sub>0</sub>: コントロール 0 時間後の感染価

この式に従い、2.2.1 と 2.2.2 の結果より計算すると Fig. 4 のように求められた。ウイルスの安定性が高く、TiO<sub>2</sub> による光触媒作用による不活化効果の高いアルブミン 0.01%加えたものが最も効率よくその効果を確認することができた。

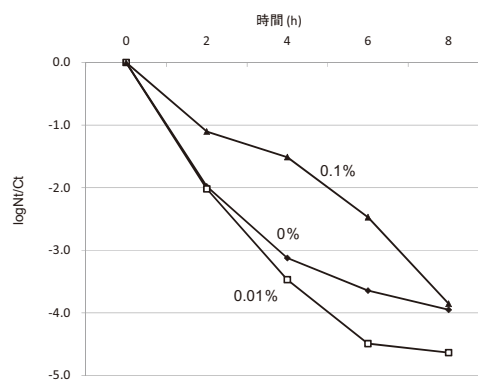


Fig. 4 光触媒による抗ウイルス効果

## 2.3 Qβバクテリオファージの精製

バクテリオファージ試料として Qβバクテリオファージを用いた。調整方法は二重軟寒天培養法を用いた。100 μl の Qβバクテリオファージ液と宿主大腸菌を混和させ、37°C、10 分で感染させた。そこに、上層軟寒天培地を 3 ml 加えた後、下層寒天培地に重層して 37°C、15 時間培養した。その後、上層軟寒天ごと回収したものに SM バッファー (0.1 M NaCl, 8 mM MgSO<sub>4</sub>, 50 mM Tris-HCl, 0.1% gelatin) を加えて 4°C で溶出、遠心により軟寒天培地を除去、フィルターによって精製したものを使用した。

## 2.4 バクテリオファージに対する光触媒反応試験

光触媒反応試験については上記ウイルスの項と同様におこなった。また、使用した光触媒サンプルとして、TiO<sub>2</sub> の含有量の異なる 2 種類の TiO<sub>2</sub> サンプルを使用した。反応終了後はファージを 10 ml の 0.1%含有 PBS 溶液により回収し、大腸菌への感染価をプラークアッセイにより測定して、バクテリオファージの不活化率を算出した。

### 2.4.1 Q $\beta$ バクテリオファージの不活性化効果

昨年度、0.1及び0.01 mW/cm<sup>2</sup>のUV照射により、効果的にバクテリオファージの不活性化が起こることを報告している。今回の検討では更にUV照射強度を下げた条件下での光触媒反応効果によるバクテリオファージの不活化について検討した。その結果、Fig.5に示すようにUV照射強度を更に減少させた0.001 mW/cm<sup>2</sup>であっても、ファージの不活化が十分に得られることが明らかとなった。また、UV照射強度との関係について、以前の結果と比較したところ、0.1及び0.01 mW/cm<sup>2</sup>よりも不活化効果は弱く、不活化効果は以前の報告と同様に時間依存的であることが明らかとなった。

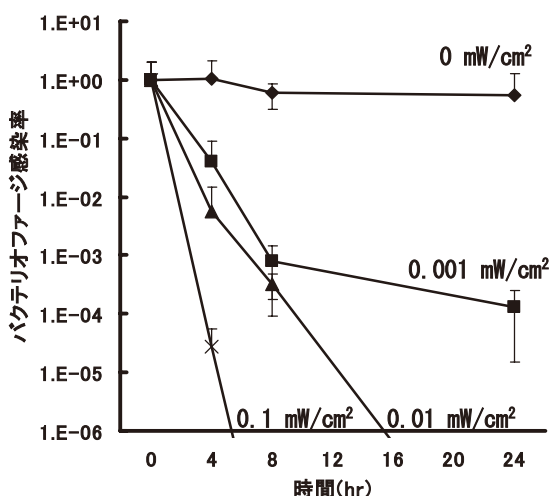


Fig. 5 酸化チタン光触媒反応による抗バクテリオファージ効果

続いて、異なるTiO<sub>2</sub>含有量のサンプルによる抗バクテリオファージ効果について、検討をおこなった。その結果をFig. 6に示すが、TiO<sub>2</sub>含有量がバクテリオファージの不活化効果に違いがみられた。

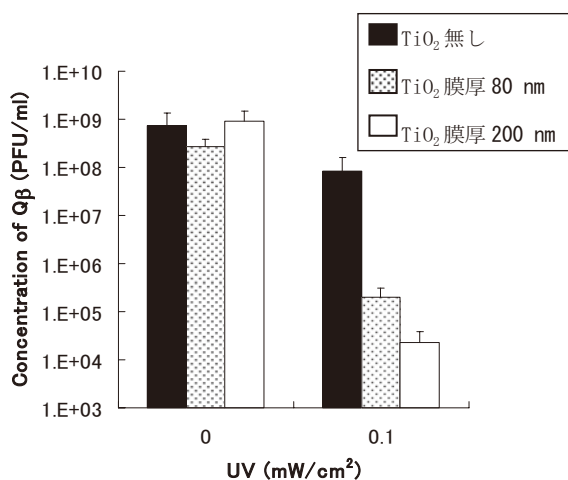


Fig. 6 酸化チタン光触媒反応による抗バクテリオファージ効果

UV照射4時間後、ブロークアッセイで感染価を測定

### 3. 考察及び今後の展望

本研究において、インフルエンザウイルスが不活化効果を測定する最適な条件を示すことができた。

まず、精製されたインフルエンザウイルスは時間の経過に従い不活化されていくが、アルブミンを加えることで感染価が減衰することなく安定性を増した。精製ウイルスには緩衝材となるものがないため安定性を失い、感染価が減少したと推測される。そのため、アルブミンを加えることで安定性が上昇したものと考えられた。

TiO<sub>2</sub> ガラスを用いて光触媒反応による抗ウイルス効果を測定したところ、アルブミン加濃度が低いほど早く不活化されていたが、高いほど不活化に時間を要した。アルブミンを加えることで光触媒による有機物分解作用がウイルスと同時にアルブミンにも反応することになる。このため、アルブミンの量が多くなるに従い有機物濃度(タンパク質濃度)が上昇し、ウイルスへの作用機会が減少することになる。このため不活化速度が見かけ上遅くなったものと考えられた。

安定性を保つためにはアルブミンを多く加える必要があるが、光触媒によるウイルス不活化効果を見るにはアルブミンが少ない方が良いことがわかる。そこで、光触媒による抗ウイルス効果の指標を安定性との差で算出すると(Fig. 4)、アルブミン加0.01%の条件が最も効率よく確認することが判った。このことは同じ感染価のものであっても、全体の有機物濃度(タンパク質濃度)の違いによって光触媒によるウイルスへ直接作用する効果が異なってくることを示している。市販の光触媒製品において、抗ウイルス効果を示すものがあるが、この点を考慮しなければ一律に効果の有無を判断するのは難しいものである。JIS規格など統一した評価方法を確立することで、この問題を解消できると考えられる。

ウイルスの不活化効果の目安として3~4log<sub>10</sub>の減少を確認することが出来れば十分と考えられるため、光触媒反応による抗ウイルス評価試験法では、「アルブミン加0.01%、UV照射強度0.1 mW/cm<sup>2</sup>の条件で3~4logの減少が得られる4~8時間で判定する」ことが好ましいと考えられた。

抗ウイルス評価について、バクテリオファージの代替利用の可能性についても引き続き検討をおこなってきた。これまでのインフルエンザウイルスの不活化の結果およびQ $\beta$ バクテリオファージの不活化の結果から、抗ウイルス評価法のウイルス代替モデルとしてQ $\beta$ バクテリオファージが使用可能であることを示した。バクテリオファージを用いることで安全に評価をおこなうことが可能と考えられる。また、今回はこれまでよりも更に低いUV照射強度による抗バクテリオファージ効果について検討をおこない、非常に微弱なUVであっても、光触媒反応によって十分な不活化効果が得られることを明らかとした。今回、検討をおこなった微弱なUV量(0.001 mW/cm<sup>2</sup>)は室内におけるUV量として考えられるっており、本結果から室内においても光触媒製品が十分に抗ウイルス性能を発揮できる可能性を明らかとした。また、TiO<sub>2</sub>量の違いが抗バクテリ

オフファージ効果の違いとなることを明らかとした。

今後の研究展開として、次の検討課題について取り組む予定である。1) 異なるウイルス種(ファージ種)に対する効果の解明。インフルエンザウイルスはエンベロープ有りのRNAウイルスであるため、エンベロープ無しのネコカリシウイルスや、DNAウイルスのヘルペスウイルスなどを検討候補としている。2) インフルエンザウイルス(ファージ)の光触媒による不活化効果の機能解明。光触媒反応による有機物分解作用がウイルス(ファージ)のどのタンパク部分に作用しているのか、タンパク質や核酸(RNA)を定量測定することで解明したい。3) 現在の抗ウイルス、抗ファージ効果の測定方法では時間を要するため、簡便で迅速な評価方法の開発を進めている。特に定性的に判定できるHA測定やPCR法などを利用した方法を検討しているところである。4) 他の光触媒製品に対する抗ウイルス及び抗バクテリオファージ効果の検討。現在検討をおこなっている平板状の光触媒サンプル以外にもメッシュ状やフィルター状の光触媒製品についての抗ウイルス・抗バクテリオファージ効果を検討する予定である。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業において行われている。

#### 【参考文献】

1. ファインセラミックス - 光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果. JIS R 1702, 2006. 島 弘志 編集, 日本規格協会
2. 酸化チタン光触媒のインフルエンザウイルス等に対する不活化効果—Q $\beta$ バクテリオファージを用いた検討— 石黒斉、中野竜一、梶岡実雄、窪田吉信. 会報光触媒、28、32-37(2009).
3. 光触媒の抗ウイルス性能試験について. 中野竜一、石黒斉、梶岡実雄、窪田吉信. 会報光触媒、26、66-69(2008).
4. 酸化チタンを用いた光触媒反応による抗ファージ効果の検討. 石黒斉、中野竜一、梶岡実雄、藤嶋昭、窪田吉信. 第15回光触媒シンポジウム、2008/12/2、KSPホール(川崎)
5. 酸化チタン光触媒のインフルエンザウイルスに対する不活化効果. 中野竜一、石黒斉、梶岡実雄、藤嶋昭、窪田吉信. 第15回光触媒シンポジウム、2008/12/2、KSPホール(川崎)



# 水質浄化の評価方法の研究

姚 燕燕

## 1. はじめに

近年、ダイヤモンド電極を用いた電気分解法と酸化チタンの光触媒作用による殺菌は、菌株特異性がなく、耐性菌が生成しない、危険性が伴う化学殺菌剤の添加の必要性がないことから注目されている。<sup>1~4)</sup> また、両技術は環境ホルモン類のような微量難分解性有機物質の除去高い効果を示している。<sup>5~7)</sup> 両技術のハイブリット化システムによる水質浄化技術は、環境にやさしい、かつ有害微生物の除去や微量な難分解性物質を含む有機物の分解に適した水質浄化法として大きく期待されている。

水質浄化の評価方法の研究はダイヤモンド電極を用いた電気分解法と酸化チタンを用いた光触媒作用をハイブリット化した水処理システムの水質浄化力を評価することを目的とした。方法として、被処理水や浄化水中の大腸菌 (*Escherichia coli*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) および *Legionella pneumophila* のような代表的な有害菌を指標としてモニタリングし、ダイヤモンド電極での電気分解法と酸化チタン光触媒技術のハイブリット化システムの有害菌類の殺菌効果について評価する。また、微量有機物の一種女性ホルモン様物質の除去率をもう一つの指標として用い、ハイブリットシステムの難分解性有機物の除去力を評価する。

## 2. 実験、結果と考察

### 2. 1 ダイヤモンド電極を用いた水浄化法の評価

私たちの今回の課題は環境にやさしい水質浄化技術の研究開発に関する根幹の一つである、ダイヤモンド電極を用いた電気分解方式による菌類の除去効果について検討した。

前培養した大腸菌(NBRC12713)を0.085%のNaCl水溶液に懸濁し、高濃度の細菌類汚染水(1~5×10<sup>8</sup> cells/ml)を調製した。この菌体懸濁液をダイヤモンド電極を用いた試作機(図1)に流し、3.0Vの定電圧でフロー式により処理した。

処理時間を追って菌体培養法により生菌数を算定し、BDD電極の大腸菌への殺菌性能を評価した(図2)。同様なサンプルについて、PT-PCRの分析とバクテリアー蛍光染色により生死細胞の可視化より分析も行った(図3、図4)。蛍光染色法

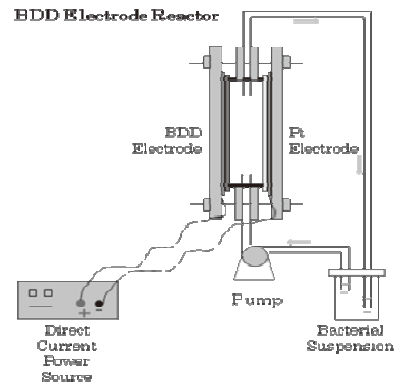


図1 BDD電極を用いた水処理試作機のイメージ図

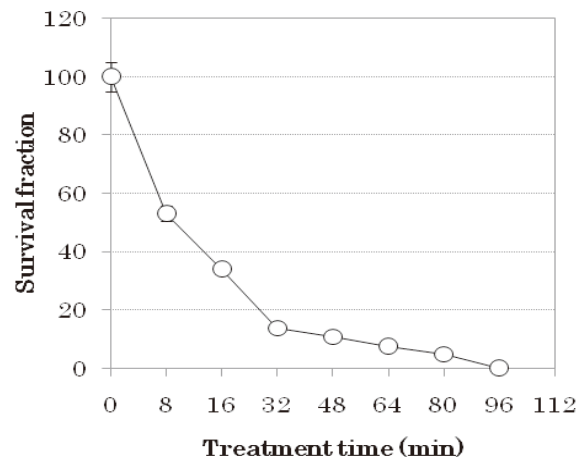


図2 BDD電極により *E. coli* の生存率の低下(培養法で分析)

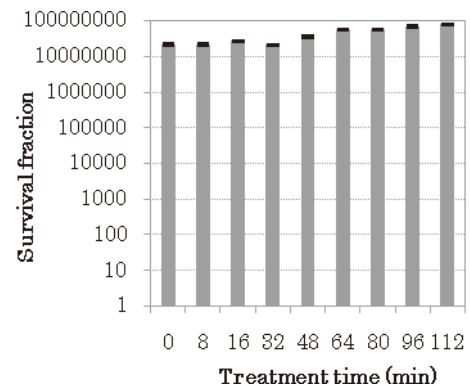


図3 RT-PCRによりBDD電極の *E. coli* に対する殺菌力の評価

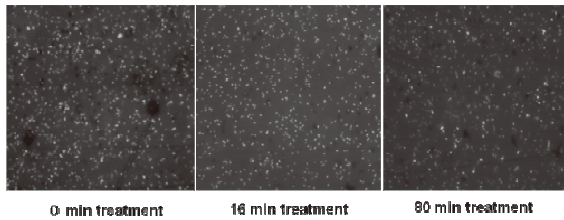


図4 蛍光染色法でBDD電極の *E. coli* に対する殺菌力の評価

の評価結果は、培養法の結果と相応して短時間(約80分間)の処理で大腸菌への滅菌は十分であることを示した。しかし、RT-PCR法での分析結果は大腸菌の死滅率を反映することができなかった。この現象は電解水の殺菌メカニズムとRT-PCR法の原理で解釈できる。即ち、細菌の電解水による殺菌は細胞膜が破られ、内部のDNAが流失して死滅に至る。一方、RT-PCR法は菌が死滅しても、水サンプル中にDNAが残存すれば検出してしまう。これらの結果から、BDD電極の殺菌性能の評価には培養法と蛍光染色法が適していると結論された。

また、*Pseudomonas aeruginosa* (IID1700) および *Legionella pneumophila* (GTC/GIFU 00296) などの菌種を用いて同様に殺菌性能評価テストを行った結果、BDD電極を用いた水処理試作機はこれらの有害菌にも高い殺菌率を示した(図5、図6、図7)。

さらに、BDD電極の殺菌性能と電極にかけた定電圧、電解質NaClの濃度及び水サンプルの流速との関係について検討したところ、電圧の増加に連れ殺菌性能は著しく増大され、1電圧の差で殺菌速度が約10倍近く増加されたことがわかった(図8)。一方、NaCl濃度をそれぞれ5倍と10倍に高くした結果、殺菌性能の増強は見られたが、影響は電圧ほど大きくなかった。特に、電解質が高濃度(0.45%と0.85%)の場合、殺菌性能と電解質の関係は見られなかった(図9)。さらに、一定の定電圧条件で殺菌性能の示すには、一定の流速が必要であったことも明らかになった。本検討では電圧が3Vで、電解質(NaCl)が0.085%の場合、流速が250ml/minの時の殺菌性能が最も高かった(図10)。

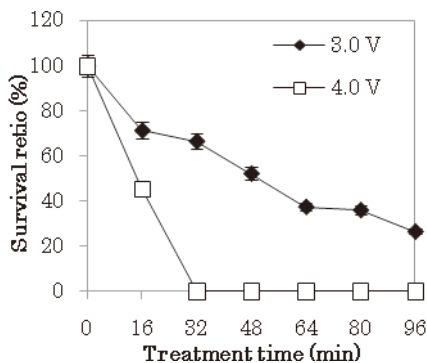


図5 BDD電極により *P. aeruginosa* の生残存率の低下

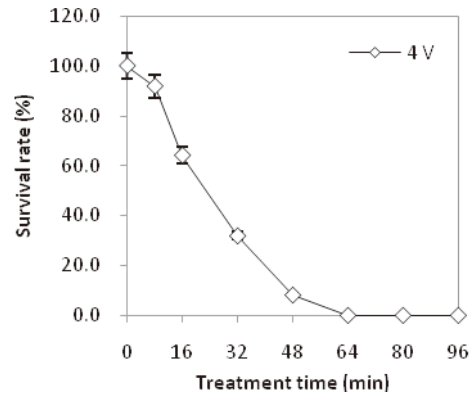


図6 BDD電極により *L. pneumophila* の生残存率の低下(培養法で分析)

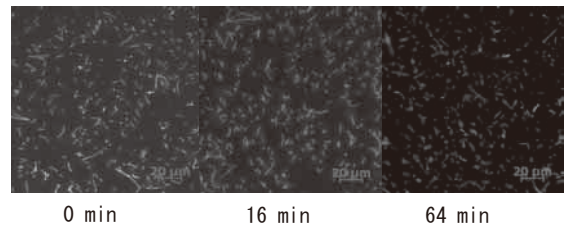


図7 蛍光染色法でBDD電極の *L. pneumophila* に対する殺菌性能の評価

まとめとして、これらの実験室レベルの実験結果は、ダイヤモンド電極を用いた電気分解式水処理法は高濃度の細菌類汚染水の殺菌消毒に極めて有効であることを示唆している。

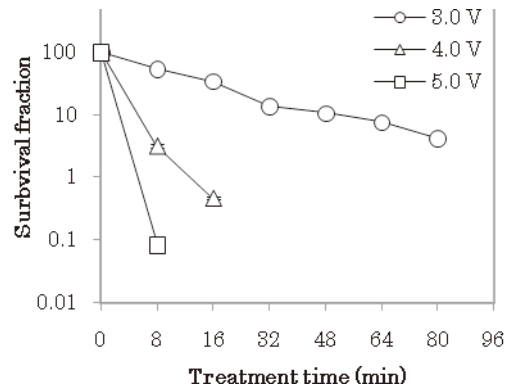


図8 定電圧のBDD電極の殺菌性能への影響

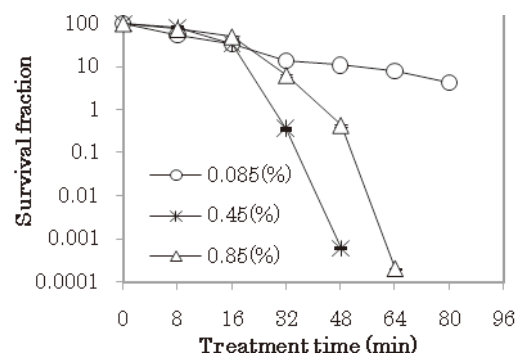


図9 電解質NaCl濃度のBDD電極の殺菌性能への影響

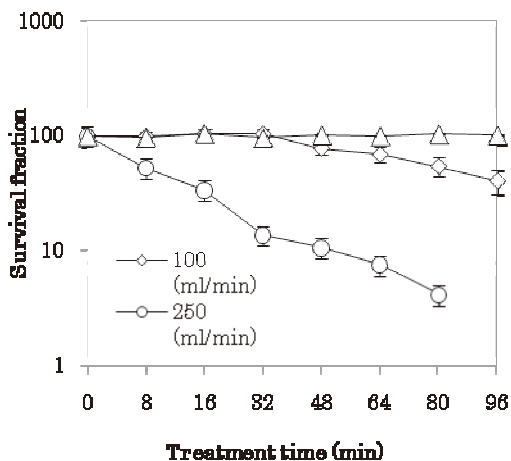


図10 水サンプルの流速のBDD電極の殺菌性能への影響

### 1. 2 実用化試験による水質浄化法の有害細菌類処理能の評価

実用化試験のレベルに向けてBDD電極とTiO<sub>2</sub>光触媒を用いて設計・作製した水処理試験機で浄化した湖水(かながわサイエンスパーク内の池水)と河水水(多摩川及び鶴見川)について大腸菌指標を分析することにより試験機の有害細菌類処理能に関して評価した。結果は、下記の図11～図16までの一列表に示したように本試作機の大腸菌に対する殺菌率はほぼ100%であった。

また、日本の水道水微生物基準(大腸菌検出陰性、一般細菌100個/ml)を参照して、各原水と浄化水の一般細菌類の残存率についても検討した。その結果、図17～図22に示したように本試作機の一般細菌に対する殺菌率もほぼ100%であった。図17、18と20から一つの問題点が発覚された。即ち、フィルタでろ過処理しただけのサンプルには一般細菌数の数が原水よりも多くなったことを示していた。これはフィルタの使用前の殺菌処理が不十分によるものと考えられた。しかし、その後の検討で処理過程を増やした結果、一般細菌数への殺菌効果はほぼ100%に達した。従って、フィルタの使用前殺菌処理の完全性は本水処理試験機の有害細菌類処理能に大きく影響することが判った。

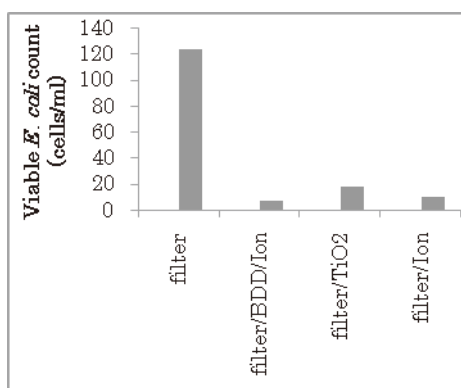


図11 かながわサイエンスパーク内の池水サンプルのE. coliの除去 (RT-PCR法により分析)

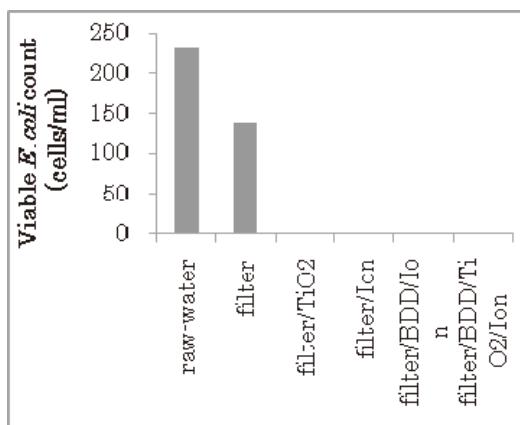


図12 多摩川上流(第三京浜採水点)の水サンプルのE. coliの除去 (培養法より分析)

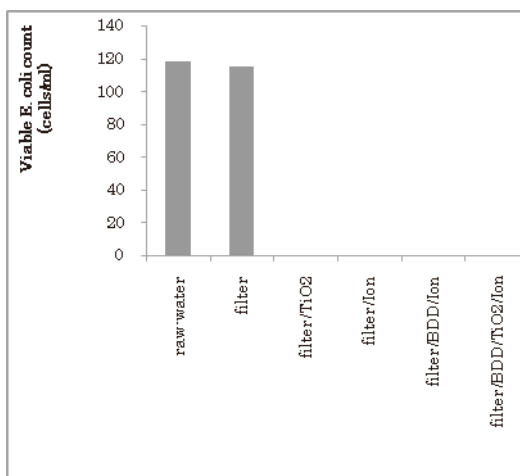


図13 多摩川中流(調布採水点)の水サンプルのE. coliの除去 (培養法より分析)

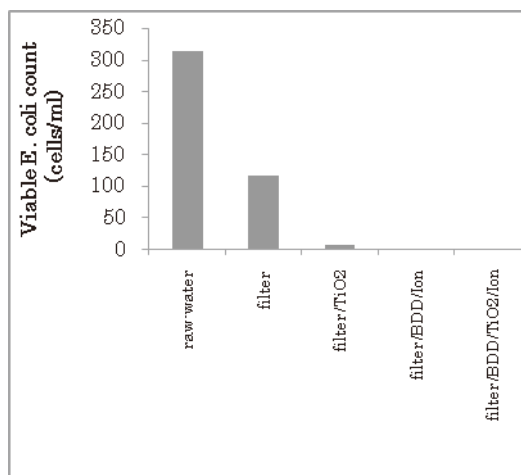


図14 多摩川下流(京急本線採水点)の水サンプルのE. coliの除去 (培養法より分析)

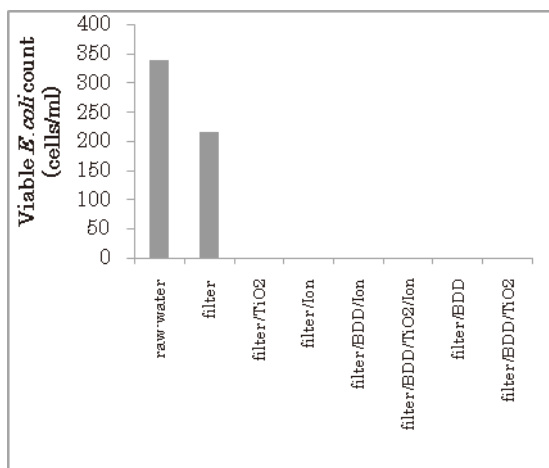


図 15 鶴見川上流(新幹線高架下採水点)の水サンプルの *E. coli* の除去 (培養法より分析)

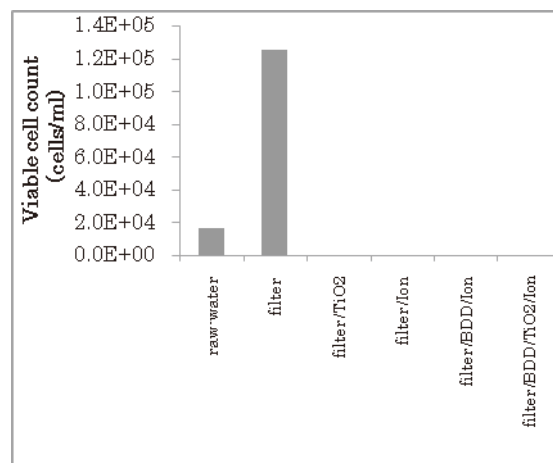


図 18 多摩川上流(第三京浜採水点)の水サンプルの一般細菌数の除去 (培養法より分析)

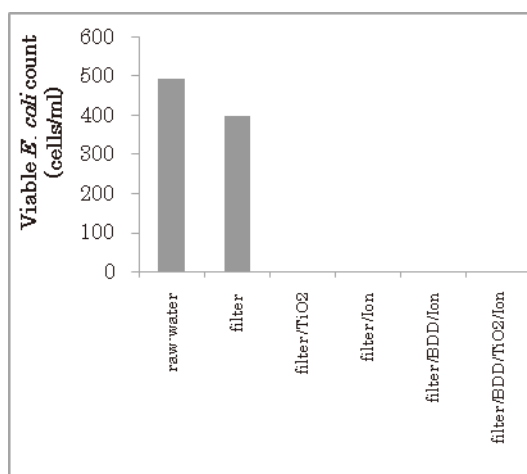


図 16 鶴見川下流(鶴見大橋下採水点)の水サンプルの *E. coli* の除去 (培養法より分析)

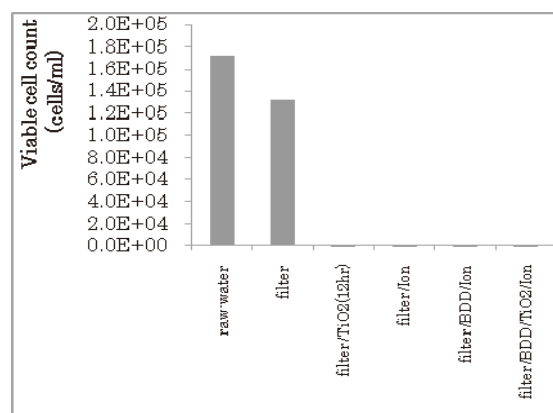


図 19 多摩川中流(調布採水点)の水サンプルの一般細菌数の除去 (培養法より分析)

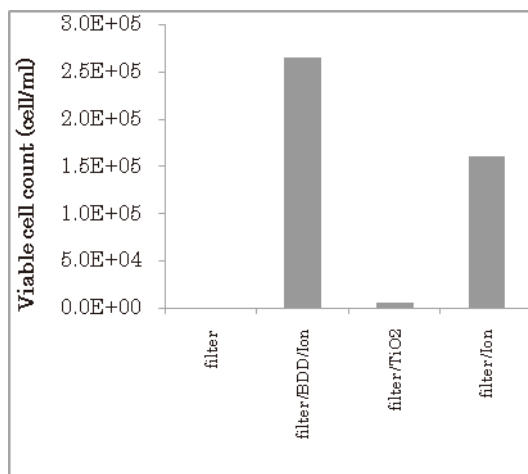


図 17 かながわサイエンスパーク内の池水サンプルの一般細菌数の除去 (培養法により分析)

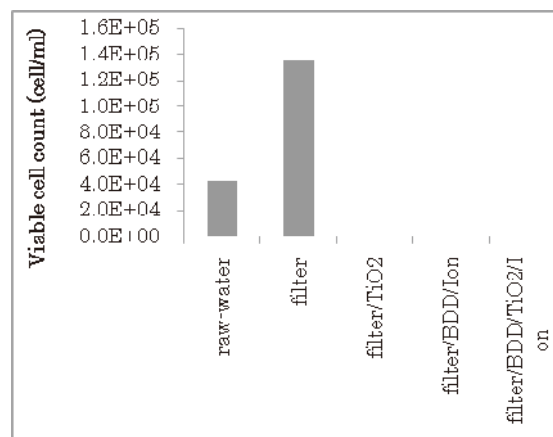


図 20 多摩川下流(京急本線採水点)の水サンプルの一般細菌数の除去 (培養法より分析)

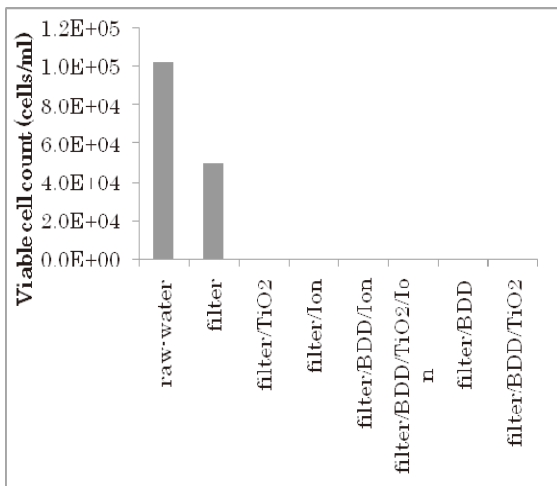


図 21 鶴見川上流（鶴見新幹線下採水点）の水サンプルの一般細菌数の除去（培養法より分析）

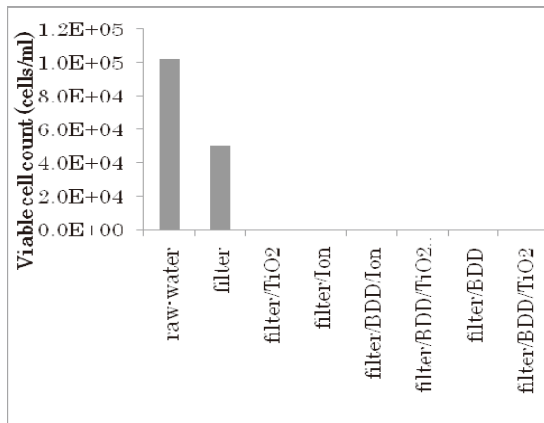


図 22 鶴見川下流（鶴見大橋下採水点）の水サンプルの一般細菌数の除去（培養法より分析）

## 2.2 実用化試験による水質浄化法の環境ホルモン様物質の活性の生物学的評価

河川水には環境ホルモン様物質（天然・合成エストロゲン、エストロゲン作用を示す人工化学物質）が数多く存在している可能性が高いと予測している。実用化水処理試験機を用いて、表 1 に示したような各浄化過程で多摩川と鶴見川の水を浄化し、それぞれの浄化前の原水中のエストロゲン様総合作用（ホルモン様活性）を構築した酵母 Two-Hybrid アッセイ法により測定した。5 グループの水サンプル（について分析した結果、鶴見川の上流新幹線で採取した水サンプルから最も高いホルモン活性が検出された（図 23 の①）。このサンプルを水処理試験機により上記の表に記載した各処理過程で浄化された水サンプルにはホルモン活性が著しく低下した（図 23 の②～⑥）。

一方、その他の 4 グループのサンプル（図 23 の大橋グループ、図 24 の第三京浜、調布と京急グループ、

それぞれ鶴見川の下流、多摩川の上、中、下流の水を代表している）の分析結果は原水よりも水処理過程を加えたサンプルのホルモン活性が予想外に高かった。この現象の原因として下記のように考えられた。

- 1) 原水中に環境ホルモン様物質の含有量は元々微量で、さらに酵母の増殖を阻害する物質が多く存在していたため、ホルモン活性は分析により精確に反映されなかった。
- 2) 20 $\mu$ m filter ろ過で浮遊物質の除去に伴って活性測定妨害因子の一部が取り除かれ、活性が増強されたように示した。
- 3) 短い時間の光触媒処理(2.5 mW/cm<sup>2</sup>, 3hr)では遊離のエストロゲンよりもホルモン活性が低い高分子のエストロゲン抱合体が低分子化され、一時的に活性が増強された。

表 1. 水処理試験機における各処理過程

- ①: 原水
- ②: 20 $\mu$ m filter ろ過（浮遊物質の除去）
- ③: 20 $\mu$ m filter ろ過、光触媒(2.5 mW/cm<sup>2</sup>, 3hr)処理
- ④: 20 $\mu$ m filter ろ過、イオン交換処理
- ⑤: 20 $\mu$ m filter ろ過、BDD 電極、イオン交換処理
- ⑥: 20 $\mu$ m filter ろ過、BDD 電極、光触媒(2.5 mW/cm<sup>2</sup>, 3hr)、イオン交換処理

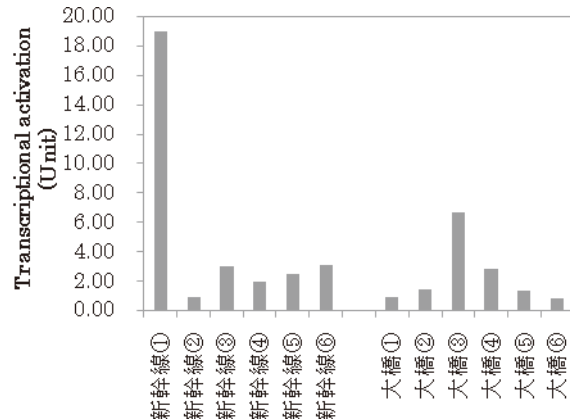


図 23 鶴見川の水サンプル原水と浄化水の環境ホルモン様活性

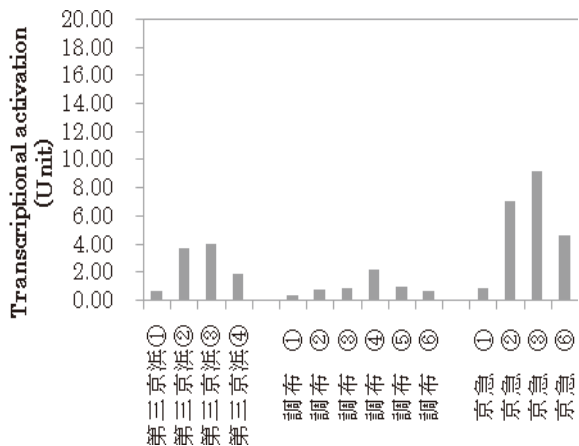


図 24 多摩川の水サンプル原水と浄化水の環境ホルモン様活性

しかし、一旦高く示されたホルモン活性が 処理手順と時間を増やすことにより徐々に低下していた(図 23 の④、⑤と⑥)。従って、処理手順と時間を適切にすれば、BDD電極と光触媒をハイブリッド化した水処理方式は河川水中の環境ホルモン様物質の活性を低下させることが十分に可能であると考えられた。

以上のことから、河川水等の自然水試料については その環境ホルモン様物質の活性をより正確に分析するには、試料の適切な前処理などの更なる検討が必要であると考えられた。

【参考文献】

1. C. Kim, T-C. Hung, R. E.Bracket. Efficacy of electrolyzed oxidizing (EO) and chemically modified water on different types of foodborne pathogens. *Int. J. Food Microbiol.* 2000; 61:199-207.
2. Kikuchi Y, Sunada K, Iyoda T, Hashimoto K, Fujishima A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *J Photochem Photoviol A* 1997; 106:51-56.
3. Ohko Y, Utsumi Y, Niwa C, Tatsuma T, Kobayakawa K, Satoh Y, Kubota Y, Fjishima A. Self-sterilizing and self-cleaning of silicone catheters coated with TiO<sub>2</sub> photocatalyst thin films: a preclinical work. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 2001; 58:97-101.
4. Y. Yao, Y. Ohko, Y. Sekiguchi, A. Fujishima, Y. Kubota. Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl Biomater.* 2008; **85B**:453-460.
5. J.-F. Zhi, H.-B. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao

and A. Fujishima. Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway. *J. Phys. Chem. B* 2003; 107:13389 – 13395.

6. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 2003; B103:247 – 261.
7. Ohko Y, Iuchi K, Niwa C, Tatsuma T, Nakashima T, Iguchi T, Kubota Y, Fijishima A. 17β-Estradiol Degradation by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity. *Environ Sci Technol* 2002; 36:4175-4181.

# UV 硬化型 TiO<sub>2</sub>/PDMS ハイブリッド膜の合成と O<sub>2</sub> プラズマによる表面処理

宇田川 敬造

## 1. はじめに

外場をかけることによって濡れ性が変化する材料（撥水/親水スイッチング機能）は、近年注目されている。その中でもポリジメチルシロキサン（PDMS）は高い透過性を有し、O<sub>2</sub> プラズマ処理を行うと親水化する特性を示す。一方、TiO<sub>2</sub> を含んだ無機有機ハイブリッド材料は化学的耐久性や高い屈折率のため様々な分野での応用が期待されている。特に、UV 硬化型 TiO<sub>2</sub> ゲル膜は、耐熱性に劣るプラスチック基材などに対して強固な膜形成が期待できる。

そこで本研究では、TiO<sub>2</sub> ゲル膜に PDMS を複合した TiO<sub>2</sub>/PDMS 膜を合成し、O<sub>2</sub> プラズマ処理を行ったときの撥水/親水スイッチング機能について評価することを目的とした。さらに、TiO<sub>2</sub>/PDMS ゲル膜の感光性について検討した。

## 2. 実験

グローブボックス（湿度 ≤ 20%）中で、TiO<sub>2</sub> 前駆体であるチタンテトラブトキシド（Ti(OBu)<sub>4</sub>）に β-ジケトンであるベンゾイルアセトン（BzAcH）と溶媒であるメタノール（MeOH）を添加して混合攪拌した。次にその溶液に、種々の量の PDMS を MeOH に溶解させた PDMS 溶液を添加してゾル溶液を調製した。さらに大気中で、基板をゾル溶液にディップコート（ディップ速度 2.5 mm/sec）して Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS ゲル膜を作製した。このゲル膜に UV（300 - 400 nm、25-27 mW/cm<sup>2</sup>）を照射して、乾燥処理を行うことにより TiO<sub>2</sub>/PDMS 膜を作製した。最後に作製した TiO<sub>2</sub>/PDMS 膜に O<sub>2</sub> プラズマ処理を行った（高周波電源：13.56 MHz、電力：50 W、ガス：O<sub>2</sub>（99.9 vol%）、処理時間：1 s）。作製した膜の物性は、紫外可視分光光度計、原子間力顕微鏡（AFM）、接触角計、X 線光電子分光装置（XPS）により評価した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 UV 照射がゲル膜に与える影響

UV 照射が Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS ゲル膜に与える物性の変化を紫外可視吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルにより測定した。Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS 75 wt%ゲル膜に UV 照射した時の紫外可視吸収スペクトルの経時変化を図

1 に示す。UV 未照射の Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS 75 wt%ゲル膜は、262 nm と 360 nm 付近に吸収を持つことが確認された。262 nm の吸収は BzAcH のフェニル基由来の吸収、360 nm の吸収は Ti(OBu)<sub>4</sub> と BzAcH のキレート環の形成に伴う吸収であると示唆された。さらに、Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS 75 wt%ゲル膜に UV 照射した時の赤外吸収スペクトルの経時変化を図 2 に示す。UV 未照射の Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS 75 wt%ゲル膜は、Ti(OBu)<sub>4</sub> と BzAcH のキレート環に由来する C=O 伸縮振動（1601 cm<sup>-1</sup>）、C=C 伸縮振動（1528 cm<sup>-1</sup>）が観測された。また、PDMS に由来する O-H 伸縮振動（3305 cm<sup>-1</sup>）、Si-OH の Si-O 伸縮振動（900 cm<sup>-1</sup>）、CH<sub>3</sub> 基の C-H 伸縮振動（2967・2907 cm<sup>-1</sup>）、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の CH<sub>3</sub> 変角振動（1270 cm<sup>-1</sup>）、Si-O-Si の Si-O 伸縮振動（1117・1034 cm<sup>-1</sup>）、Si-C 伸縮振動（817 cm<sup>-1</sup>）が観測された。

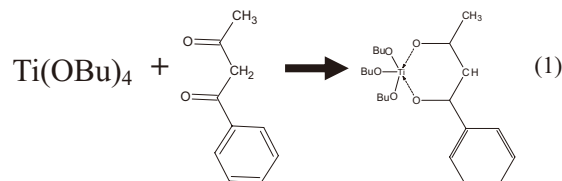


図 1 から、Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS ゲル膜に UV 照射を行うと 360 nm に位置する Ti(OBu)<sub>4</sub> と BzAcH のキレート環の吸収は減少することが確認された。また、図 2 から UV 照射を行うとキレート環に由来する 1601 cm<sup>-1</sup> と 1528 cm<sup>-1</sup> の吸収は消失することが確認された。さらに Si-OH に由来する 3305 cm<sup>-1</sup> と 900 cm<sup>-1</sup> の吸収も減少した。一方、UV 照射を行うことにより 930 cm<sup>-1</sup> に位置する吸収ピーク（Si-O-Ti 伸縮振動）が出現することが明らかになった。また 1117 cm<sup>-1</sup>（Si-O 伸縮振動）の吸収も増加した。PDMS 複合量が少ない Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS ゲル膜 7 wt%ゲル膜では、900 cm<sup>-1</sup> 以下に Ti-O-Ti 結合のブロードな吸収が出現することがわかった。さらに、UV 未照射のゲル膜はアセトンに溶解したが、UV を 3 h 照射したゲル膜はアセトンに不溶化することがわかった。

以上の結果から、UV 照射を行った Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS ゲル膜は、Ti(OBu)<sub>4</sub> と BzAcH のキレート環が開裂し、化学的安定性の高い Si-O-Ti 結合、Ti-O-Ti 結合、Si-O-Si 結合を形成することが明らかになった。これにより、Ti(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS ゲル膜は感光性をもつことが確認された。

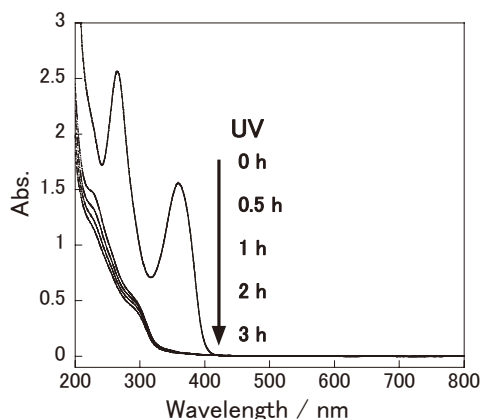


図1 UV照射下でのTi(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS 75 wt%ゲル膜の紫外可視吸収スペクトル

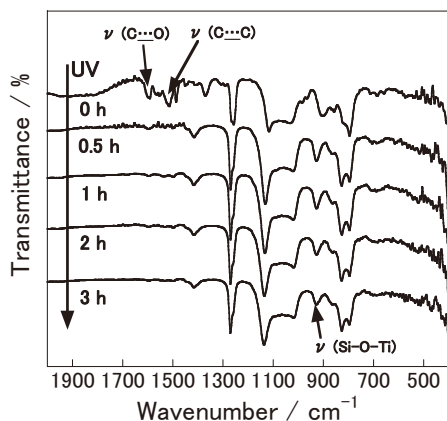


図2 UV照射下でのTi(OBu)<sub>4</sub>/BzAcH/PDMS ゲル膜の赤外吸収スペクトル

### 3.2 O<sub>2</sub>プラズマによるTiO<sub>2</sub>/PDMS膜の表面処理

TiO<sub>2</sub>/PDMS膜にO<sub>2</sub>プラズマを用いて表面処理を行った。PDMS複合量が異なるTiO<sub>2</sub>/PDMS膜にO<sub>2</sub>プラズマ処理を行ったときの接触角変化を図3に示す。TiO<sub>2</sub>膜は、O<sub>2</sub>プラズマ処理を行うことによって78.3°から15.3°に変化した。一方、O<sub>2</sub>プラズマ処理を行った直後のTiO<sub>2</sub>/PDMS膜の接触角は5°以下の超親水性を示した。O<sub>2</sub>プラズマ処理を行った後長時間置くと、全ての膜の接触角は回復することが確認された。接触角の回復速度は、PDMSの複合量に違いが生じた。PDMS複合量が多いほど接触角の回復速度も速くなり、TiO<sub>2</sub>/PDMS膜75 wt%膜は336時間置くと接触角が100°付近まで回復した。この現象を解析するために、O<sub>2</sub>プラズマ処理後のTiO<sub>2</sub>/PDMS膜のXPS・AFM測定を行った。XPS測定から得られた各元素の構成比率を表1に示す。O<sub>2</sub>プラズマ処理を行った膜は、C原子の減少及びO原子の増加が確認された。O<sub>2</sub>プラズマ処理後のO1sのピーク強度は、TiO<sub>2</sub>膜では変化をほぼ示さなかったが、TiO<sub>2</sub>/PDMS膜は2倍に増大することが確認された。またAFM測定から全ての中心線平均粗さ(Ra)の変化は1 nm以下であり、濡れ性に影響を与えないことが示唆された。

これらの結果から、O<sub>2</sub>プラズマ処理を行った直後のTiO<sub>2</sub>/PDMS膜は超親水化することが明らかになった。TiO<sub>2</sub>/PDMS膜が超親水化する原因は、O<sub>2</sub>プラズマ処理によって発生したOラジカルがPDMSと反応を起こすことにより、表面エネルギーの高いOH基などの極性基を生成し、表面エネルギーの低いCH<sub>3</sub>基を分解する為であると示唆される。また、O<sub>2</sub>プラズマ処理を行ったTiO<sub>2</sub>/PDMS膜の接触角は以下の現象が起こったために回復したと考えられる。O<sub>2</sub>プラズマ処理を行ったTiO<sub>2</sub>/PDMS膜表面は、表面エネルギーの高いOH基などが生成することにより不安定化する。そして、表面エネルギーの低いCH<sub>3</sub>基を有するPDMSなどが、表面を安定化させるため移動することにより接触角が回復する。さらに、膜中にPDMSを多量に有するTiO<sub>2</sub>/PDMS 75 wt%膜は、接触角の回復が大きくなることが確認された。この変化は、表面に移動できるPDMS量が増加したために起こると考えられる。

以上の結果からTiO<sub>2</sub>/PDMS膜は撥水/親水スイッチング材料として機能することが明らかになった。

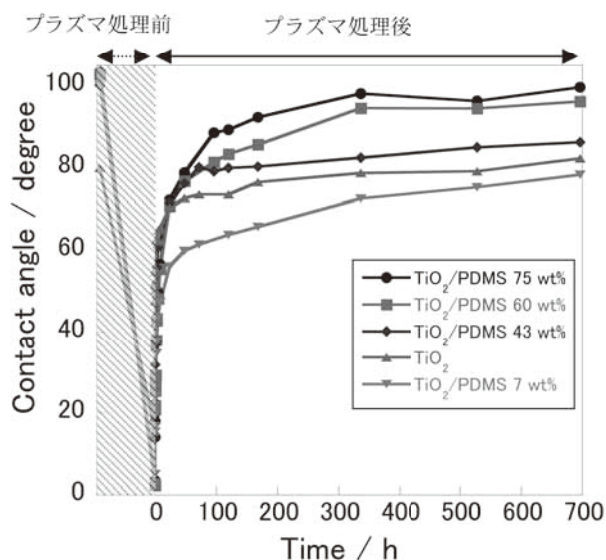


図3 プラズマ処理後の接触角変化

表1 元素の構成比率

Sample	Atomic composition (atm %)	
	C	O
TiO <sub>2</sub> untreated	66.5	26.4
TiO <sub>2</sub> plasma treated	46.1	37.5
TiO <sub>2</sub> /PDMS 7 wt% untreated	55.4	28.9
TiO <sub>2</sub> /PDMS 7 wt% plasma treated	44.7	36.7
TiO <sub>2</sub> /PDMS 75 wt% untreated	48.9	23.5
TiO <sub>2</sub> /PDMS 75 wt% plasma treated	32.1	44.4

#### 【参考文献】

1. A. Borrás et al., *Langmuir*, 24, 8021(2008)
2. M. Motoronov et al., *Langmuir*, 23, 13(2007)
3. N. Tohge et al., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2, 581(1994)



# ZnO ナノロッドによる超撥水性薄膜の構造制御と

## 動的な濡れ性の評価

河野 広希・酒井 宗寿・張 昕彤・中島 章

### 1. はじめに

近年、固体表面の濡れ性の制御は非常に注目されている基礎研究領域である。特に、超撥水性表面（水の接触角が  $150^\circ$  以上）の作製例については、多くの報告がある<sup>1)</sup>。超撥水性の発現メカニズムは、“低エネルギー表面”と“表面粗さ”の組み合わせ、Cassie モード<sup>2)</sup>を実現するというコンセプトに基づいている。例えば、ベーマイトファイバーを表面に固着させてフッ素系シランカップリング剤で表面改質することや<sup>3)</sup>、数百ナノメートル程度のテフロン粒子を一様に塗布することで、超撥水性表面が得られることが知られている<sup>1)</sup>。また、光触媒活性を有する ZnO ナノロッド（以下 ZnO-NR）を、薄膜になるように水熱合成で形成した際に、暗所に 7 日間保持することで超撥水性が発現し、さらに紫外線を照射することで超親水性（水の接触角が  $5^\circ$  以下）を発現する特徴を持つことが報告されている<sup>4)</sup>。この方法では、水熱合成時の前駆体溶液の濃度を制御することで、サイズの異なった ZnO-NR を形成することも報告されている<sup>5)</sup>。しかしながら、超撥水性の機能性評価については、接触角を中心とした「静的」な濡れ性に関する研究は多く見受けられるが、「動的」な濡れ性（液滴の滑落性）に関する知見は限られている。本研究では、ZnO-NR を形成する際の前駆体濃度を制御することで、超撥水性表面に付与する“表面粗さ”をナノスケールで制御し、「超撥水性表面上の表面構造」と「動的な濡れ性」の関係について検討した。

### 2. 実験手順

2-Methoxyethanol に、Monoethanolamine と  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加え、還流し、ZnO ゴル溶液を得た。この ZnO ゴル溶液を用いて、Si 基板上に ZnO 薄膜を形成した。次に、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と Hexamethylenetetramine を、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が所望の濃度となるように希釈し、この液中で水熱処理を行って ZnO-NR を ZnO 薄膜上に形成させた。シランカップリング剤（ODS:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）を CVD 法により ZnO-NR の表面上に塗布することで、評価サンプルを得た。この撥水性表面は、濡れ性（接触角・転落角）を接触角計、表面・断面形状を FE-SEM と AFM、結晶構造を XRD により評価した。

### 3. 結果および考察

得られた表面の形状は六角柱状であり、前駆体溶液の濃度を適宜変化させることで、ZnO-NR の平均の径  $d$ ・サイズ分布・面積分率（表面の領域に対して、ZnO-NR の先端の領域が占める割合）はナノスケールで変化した。濃度が低い前駆体溶液で形成した ZnO-NR である程、SEM 像から得た面積分率は減少し、AFM で評価した“算術平均粗さ  $R_a$ ”と“ラフネスファクター（見かけの表面積に対する実際の表面積の割合）”が増加した。XRD による結晶構造解析から、いずれの試料も ZnO 特有のウルツ鉱構造由来の回折ピークを示し、002 面の回折ピークが著しく強い強度を示した。これは、ZnO-NR が  $c$  軸に沿って高配列に形成していることを示している。

濃度が低い前駆体溶液で ZnO-NR を形成した表面は表面構造が複雑化することから、接触角が増加した。特に、0.05 M 以下の範囲で合成した ZnO-NR 表面では、 $160^\circ$  以上の超撥水性を示した。三輪らは Cassie-Baxter モデル<sup>2)</sup>に、Wenzel モードの寄与を考慮した超撥水性表面上の接触角として以下のような式を提案している。<sup>3)</sup>

$$\cos\theta' = rf \cos\theta_s + f - 1$$

$\theta'$  : 接触角  $r$  : ラフネスファクター  $f$  : 面積分率  
 $\theta_s$  : 粗さが無い一様な表面での接触角

今回の試料の面積分率（液滴底部が固体表面に接する部分に相当）とラフネスファクターから求めた計算値は、実測値とほぼ一致した。このことは、ZnO-NR の面積分率が低下し、表面構造の複雑さが増加することで、空気が噛み込む状態（Cassie モード）を実現していることを示唆している。

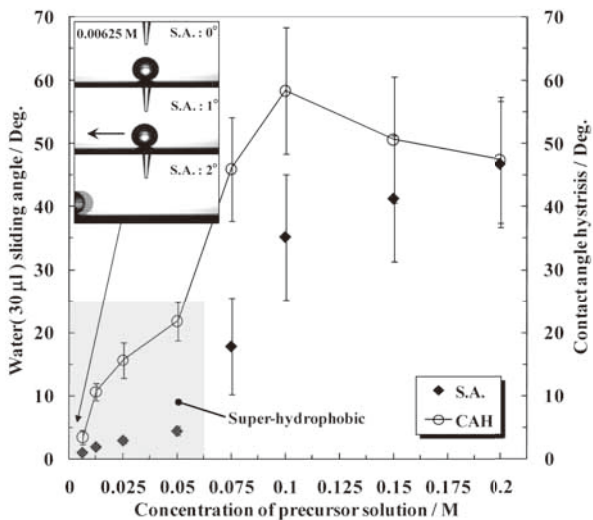


図1 各種撥水性 ZnO-NR 上における水滴 (30  $\mu$ l) の転落角と CAH の評価

図1に、各評価サンプルの転落角 (水滴の量: 30  $\mu$ l) と転落開始時の接触角ヒステリシス (以下 CAH: 前進接触角と後退接触角の差) を示す。今回作製した超撥水性表面では、転落角が5°以下となる高転落性を示した。しかしながら、CAHは4 ~ 20°の範囲をもち、面積分率が動的な濡れ性に大きく影響を及ぼすことが示唆された。超撥水性表面の表面構造による「動的濡れ性」への寄与を検討するために、水接触角 (160°付近) が同等の評価サンプルを用いて、水滴の転落角を評価した (図2)。液量が40  $\mu$ lの際には、全ての評価サンプルの転落角は4°以下に収束した。しかしながら、液量が小さく面積分率が大きい場合には、転落角が増加傾向にあり、5  $\mu$ lの液滴での転落角の評価サンプル間の差は10°以上であった。従って、ほぼ同一の接触角を有する超撥水性であっても、構造特性が転落角に影響を及ぼす。また、液量を小さくすることで、水滴の単位体積あたりの表面構造の影響が増加することから、評価サンプル間の転落性の特徴が強調された。いずれの液量でも同一表面では接触角ヒステリシスが変化しないことを確認した上で、これらの転落角を Furmidge モデル<sup>6)</sup>と比較した (図2)。この際、Furmidge モデルは、液滴が傾斜面を転落する際の重力のなす仕事と、液体-固体界面での付着仕事の釣り合いを示しており、次式のように示される。

$$\frac{mg \sin \theta_a}{w} = \gamma_{LV} (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$$

通常は、液滴が転落する際の着液形状を長方形として液滴

の幅  $w$  を算出するが、本研究のような超撥水性表面では、真円状態を維持するものと仮定して  $w$  の値を算出した。Furmidge モデルから算出された転落角は、転落角の計測精度を考慮すれば、実測値とほぼ同様の傾向を示した。加えて、液滴が転落を開始した際に液滴の底面の長さを移動した際の付着仕事は、面積分率が低下すると付着力が減少し、ほぼ比例関係が成立した。

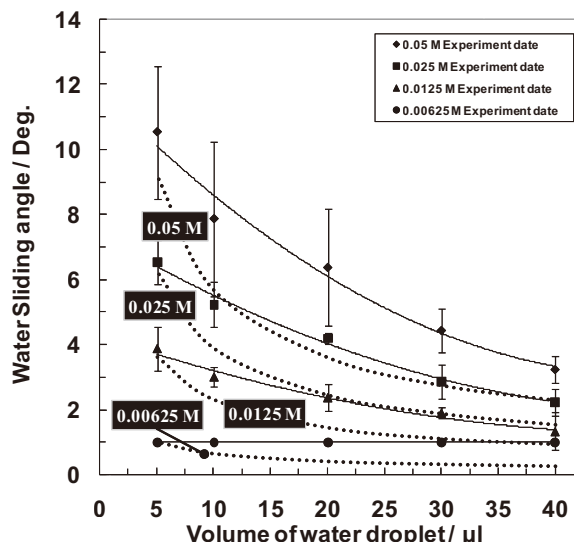


図2 各種超撥水性 ZnO-NR 上における水滴の液量と転落性の関係  
実線: 計測値 破線: Furmidge モデルから求めた転落角

#### 4. 総括

前駆体濃度を用いて ZnO-NR の形成することで、接触角がほぼ同等で面積分率が異なった超撥水性表面を作製し、液滴の転落性を評価した。160°の水接触をもつ超撥水性表面でも、液量の変化が転落角の違いに寄与し、表面構造の違いが転落角に大きく影響することが明らかにされた。

#### 【参考文献】

1. 撥水技術の最前線 東レリサーチセンター (2007).
2. A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, 3, 11 (1948).
3. M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *Langmuir*, 16, 13, 5754 (2000).
4. X. J. Feng, L. Feng, M. H. Jin, Z. Zhai, L. Jiang and D. B. Zhu., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 62 (2004).
5. T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang and X. Wang, *Nanotechnology*, 18, 035605 (2007).
6. C. G. L. Furmidge, *J. Colloid Soc.*, 17, 309 (1962)

# 超撥水性表面上の液滴の運動メカニズムの解明とその応用

酒井 宗寿・河野 広希・張 昕彤・中島 章

## 1. 液滴転落時の抵抗力

### 1.1 はじめに

前章で述べたように、水熱合成時の前駆体濃度を制御することで、ZnO-NR 表面の面積分率を制御することが可能である。ここでは、各種の面積分率(表面の領域に対して、ZnO-NR の先端の領域が占める割合)をもつ超撥水性表面を用いて、「超撥水性表面の表面構造」と「液滴転落時の抵抗力」の関係に焦点を当てて報告する。

### 1.2 実験方法

評価サンプルには、面積分率(0.07~0.33)を有する超撥水性表面(接触角 160°以上)を用いた。傾斜角  $\alpha$  (5 ~ 15°)を持たせた評価サンプル上で、水滴(液量: 5  $\mu$ l)を転落させた。その際の転落加速度の計測には、高速度カメラで捉えた映像を動画解析する「液滴転落挙動解析システム<sup>1)</sup>」を用いた。内部流動を計測する際には、水に蛍光粒子を分散させた液滴を用いた。液滴が水平移動する際に、的確に液滴の中心部分にレーザーシート光が照射されるように、光学系を直上に設置した<sup>1)</sup>。液滴が移動する時の中央断面像を高速度カメラで撮影した。粒子画像流速解析(PIV 解析)に用いたアルゴリズム方式は、濃度相関法を用いた。

### 1.3. 結果

水滴の転落挙動は等加速度的な運動であり、液滴内での「回転運動」は発生せず、「すべり」成分のみで転落した。

加えて、面積分率が低い超撥水性表面において、転落加速度が高い傾向にあった。このことから、液滴の転落が剛体の運動と同様の取り扱いができるものとし、水滴の転落の運動方程式を立てると以下ようになる。

$$ma = mg \sin \alpha - \mu N$$

ここで、 $m$ : 水滴の質量、 $a$ : 加速度、 $g$ : 重力加速度、 $\alpha$ :

傾斜角、 $\mu$ : 動摩擦係数、 $N$ : 垂直抗力である。図 1 に、「転落方向に働いている液滴の力; $ma$ 」と「液滴に掛る重力により転落方向に働く力; $mg \sin \alpha$ 」の割合と、面積分率の関係を示す。この割合が、1に近いほど抵抗力が存在しない。いずれの傾斜角  $\alpha$  での転落も、ZnO-NR の面積分率が小さい表面が抵抗力を受けにくい。加えて、傾斜角  $\alpha$  が転落角よりも十分に大きい場合、 $mg \sin \alpha$  に対する抵抗力

が小さくなる。しかしながら、傾斜角  $\alpha$  が小さい場合には、表面からの影響を強く受け、抵抗力を受けやすい(図 1)。加えて、垂直抗力  $N$  が、「ZnO-NR のヘッド(固相)」と「ZnO-NR 同士の空間にある気相のラプラス圧」による作用反作用で構成され、気相の転落方向への動摩擦係数が 0 とみなして運動方程式を立てた場合、抵抗力の計測値と計算値がほぼ一致した<sup>2)</sup>。

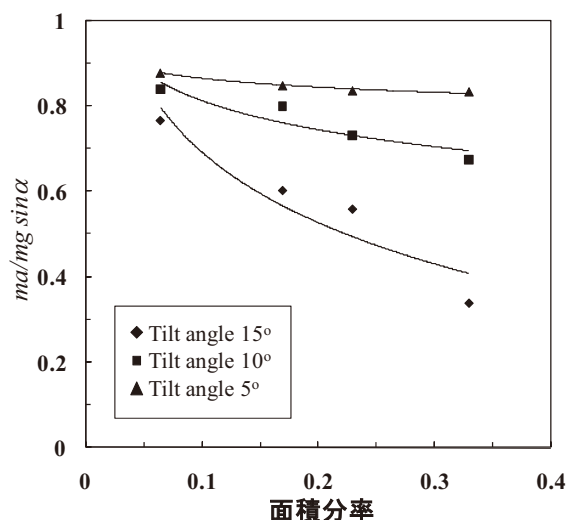


図 1 前駆体溶液の濃度と、撥水処理後の水接触の関係

## 2. 外部電界による液滴の制御

### 2.1. はじめに

Minnema は、絶縁体の上に設置された水滴に、2000 V の電位をかけた際に接触角が低下する現象を報告し<sup>3)</sup>、今日では、Electro-Wetting 現象として広く知られている。また、水平な超撥水性表面上に設置された液滴に、数千ボルト(AC)の電界を掛けた際に、電極間を振動運動させる方法が確立された<sup>4)</sup>。このような液滴の振動運動を閉鎖系の管内で実現すれば、MEMS 等のマイクロポンプの駆動源として期待される。今回は、超撥水処理を施された平面及び管(内壁)に設置された液滴を電界効果で運動させ、その際の内部流動と液滴の変形過程について報告する。

### 2.2. 実験方法

一定の間隔を持つ電極上に超撥水性表面を設置し、電界をかけることで液滴を運動させ、PIV 法を用いて液滴の内部流動を観察した<sup>1)</sup>(図 2)。平面の超撥水性表面は、HIREC 450(テフロン粒子が分散された超撥水性塗料)をガラスにスプレーコーティングしたものを用いた。

## 2.3. 結果

電界を掛けた直後は、液滴が負極側に引き延ばされ、取り残された正極側の液滴が表面張力により牽引された。水滴は、負極側に引き延ばされた状態で、水平方向に「すべり」運動のみで移動することが確認された。しかし、液滴が大きくなると正極側に渦を形成しつつ負極側に移動し、「すべり」と「回転」運動を伴って移動した。また、負極側に水滴を設置しても、同様な現象が発生した。加えて、電圧を印加した状態で電極間での接触角は、電極間の中心から正極・負極の間で最も小さくなった。

## 3. まとめ

超撥水性表面上の液滴の転落性において、表面構造（固液界面の面積分率）の影響を捉えることができた。面積分率の影響を考慮した運動方程式が得られた。水平な超撥水性表面上で数千ボルトの電界で液滴が運動する際には、液量により流動状態が異なる。この運動の駆動源は、電極間での「濡れ性」の違いである。

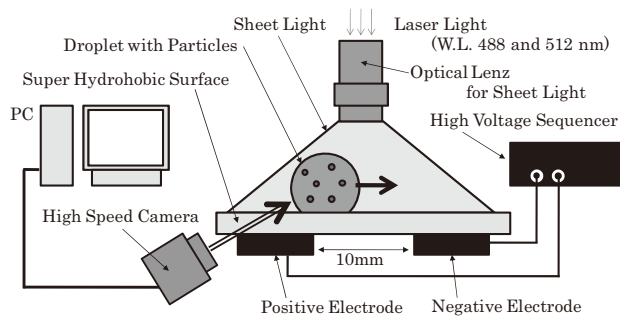


図2 実験アセンブリの概念図

## 【参考文献】

1. M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima, A. Nakajima, *Rev. Sci. Instrum.* 78, 045103 (2007).
2. M. Sakai, H. Kono, A. Nakajima, X. Zhang, H. Sakai, M. Abe, A. Fujishima, *Langmuir*, (2009) in Press.
3. L. Minnema, H. A. Barneveld, P. D. Rinkel, *IEEE Trans. Electron. Insul.*, EI-15, 6, 461 (1980).
4. K. Takeda, A. Nakajima, Y. Murata, K. Hashimoto and T. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 287 (2002).

## 業績

### 【原著論文】

- 1) “Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchically Micro-/Nano-Porous TiO<sub>2</sub> Films”  
Y. Zhao, X. Zhang, J. Zhai, J. He, L. Jiang, Z. Liu, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, and D. Zhu  
Applied Catalysis B: Environmental 83, 24-29 (2008).
- 2) “Platinum Electrodeposition on Conductive Diamond Powder and its Application to Methanol Oxidation in Acidic Media”  
N. Spataru, X. Zhang, T. Spataru, D. A. Tryk, and A. Fujishima  
J. Electrochem. Soc., 155 (3), B264-B269 (2008).
- 3) “Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with Controllable Length for Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol”  
Z.Liu, S.Zhang, S.Nishimoto, M.Jin, D.A.Tryk, T.Murakami, and A. Fujishima  
J. Phys. Chem., C. 112, 253-259 (2008).
- 4) “Development of Amperometric Immunosensor Using Boron-Doped Diamond with Poly (o-aminobenzoic acid)”  
A. Preechaworapun, T. A. Ivandini, A. Suzuki, A. Fujishima, O. Chailapakul, and Y. Einaga  
Anal. Chem., 80, 2077-2083 (2008).
- 5) “Visible Light-Active Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering Used as a Photocatalyst”  
K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezuaka, K. Takahashi, T. Nakashima, Y. Kubota, and A. Fujishima  
Renewable Energy, 33 (2), 277-281 (2008).
- 6) “Characterization and Electrochemical Properties of CF<sub>4</sub> Plasma-Treated Boron-Doped Diamond Surfaces”  
T. Kondo, H. Ito, K. Kusakabe, K. Ohkawa, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, and T. Kawai  
Diamond and Related Materials, 17, 48-54 (2008).
- 7) “Anodic Deposition of RuOx · nH<sub>2</sub>O at Conductive Diamond Films and Conductive Diamond Powder for Electrochemical Capacitors”  
N. Spataru, X. Zhang, T. Spataru, D. A. Tryk, and A. Fujishima  
J. Electrochem. Soc., 155 (1), D73-D77 (2008).
- 8) “Surface Modification of Natural Rubber by TiO<sub>2</sub> Film”  
M. Jin, X. Zhang, A. V. Emeline, T. Numata, T. Murakami, and A. Fujishima  
Surface & Coating Technology, 202, 1364-1370 (2008).
- 9) “Comparison of Boron-Doped Diamond and Glassy Carbon Electrodes for Determination of Procaine Hydrochloride.”  
M. Wei, Y. Zhou, J. Zhi, D. Fu, Y. Einaga, A. Fujishima, X. Wang, Z. Gu”  
Electroanalysis, 20, 137-143 (2008).
- 10) “Self-Sterilization Using Silicone Catheters Coated with Ag and TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Film”  
Y. Yao, Y. Ohko, Y. Sekiguch, A. Fujishima, and Y. Kubota  
Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied biomaterials vol. 85, No.2, pp. 453-460 (2008)
- 11) “Photochemical Modification of a Boron-Doped Diamond Electrode Surface with Vinylferrocene”  
T. Kondo, H. Hoshi, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, and T. Kawai  
J. Phys. Chem. C. 112, 11887-1189 (2008).
- 12) “Crystal-Face-Selective Adsorption of Au Nanoparticles onto Polycrystalline Diamond Surfaces”  
T. Kondo, S. Aoshima, K. Hirata, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, and T. Kawai  
Langmuir, 24, 7545-7548 (2008).
- 13) “Sensitive Electrochemical Detection of Oxalate at a Positively Charged Boron-Doped Diamond Surface”  
T. Kondo, Y. Niwano, T. A. Ivandini, Y. Einaga, Donald A. Tryk, A. Fujishima, and T. Kawai.  
Electroanalysis, 20 (14), 1556-1564 (2008).
- 14) “Titanium Dioxide Nanofiber-Cotton Targets for Efficient Multi-keV X-ray Generation”  
M. Tanabe, H. Nishimura, S. Fujioka, K. Nagai, N. Yamamoto, Z. Gu, C. Pan, F. Girard, M. Primout, B. Villette, D. Brebion, K.B. Fournier, A. Fujishima, and K. Mima  
Appl. Phys. Lett., 93, 051505, (2008).
- 15) “Conformational Change Detection in Nonmetal Proteins by Direct Electrochemical Oxidation Using Diamond Electrodes”  
M. Chiku, J. Nakamura, A. Fujishima, and Y. Einaga  
Anal. Chem., 80 (.15), 5783-5787 (2008).
- 16) “Investigation of Sputter-Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Film for the Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells”  
M.F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
Thin Solid Films 516, 7149-7154 (2008)
- 17) “Effect of Substrate Temperature on the Photocatalytic Activity of Sputtered TiO<sub>2</sub> Thin Film”  
M.F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
Physica Status Solidi Applications and Materials Science 205, No.8, 2018-2022, (2008)

- 18) "Study of Photocatalytic Activity in Sputter-Deposited Cr-TiO<sub>2</sub> Thin Film"  
S. Biswas, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*Physica Status Solidi Applications and Materials Science* 205, No.8, 2023-2027, (2008)
- 19) "Influence of Cd/S Ratio on Photocatalytic Activity of High-Vacuum-Annealed CdS-TiO<sub>2</sub> Thin Film"  
S. Biswas, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*Physica Status Solidi Applications and Materials Science* 205, No.8, 2028-2032, (2008)
- 20) "Photocatalytic Activity of High-Vacuum Annealed CdS-TiO<sub>2</sub> Thin Film"  
S. Biswas, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*Thin Solid Films* 516, 7313-7317 (2008)
- 21) "Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel Derived TiO<sub>2</sub> Thin Films"  
S. Biswas, A. Majumder, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*J. Vac. Sci. Technol. A* 26 (4), Jul/Aug 678-682 (2008)
- 22) "Effect of Substrate Temperature on the Facing Target Sputter Deposited TiO<sub>2</sub> Photoelectrode of Dye-Sensitized Solar Cells"  
M.F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*J. Vac. Sci. Technol. A* 26 (4), Jul/Aug 1012-1017 (2008)
- 23) "Comparative Study of Photocatalytic Activity in CdS-TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Two Different Techniques"  
S. Biswas, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*J. Vac. Sci. Technol. A* 26 (4), Jul/Aug 1002-1006 (2008)
- 24) "Effect of Structure and Surface Morphology of Sol-Gel Derived TiO<sub>2</sub> Photoelectrode on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells"  
M.F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*J. Vac. Sci. Technol. A, Second Series* 26 (4), Jul 1007-1011 (2008)
- 25) "Sol-Gel SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Bilayer Films with Self-Cleaning and Antireflection Properties"  
Z. Liu, X. Zhang, T. Murakami, and A. Fujishima  
*Solar Energy Mater. Solar Cells* 92, 1434-1438 (2008).
- 26) "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena"  
A. Fujishima, X. Zhang, and D.A. Tryk  
*Surface Sci. Reports*, 63, 515-582 (2008).
- 27) "Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays"  
Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami, and A. Fujishima  
*Environ. Sci. Technol.*, 42(22), 8547-8551 (2008)
- 28) "Effect of Liquid Viscosity on the Internal Fluidity of a Droplet Sliding on a Fluoroalkylsilane Coating"  
Y. Sakurada, S. Suzuki, M. Sakai, A. Nakajima, Y. Kaeshima, K. Okada,  
*Chem. Lett.*, 37[7], 688-689 (2008)
- 29) "Slipping and Rolling Ratio of Sliding Acceleration for a Water Droplet Sliding on Fluoroalkylsilane Coatings of Different Roughness"  
S. Suzuki, A. Nakajima, M. Sakai, Y. Sakurada, N. Yoshida, A. Hashimoto, Y. Kameshima, K. Okada,  
*Chem. Lett.*, 37, 58-59 (2008)
- 30) "Sliding Behavior of Water Droplets on Line-Patterned Hydrophobic Surfaces"  
S. Suzuki, A. Nakajima, K. Tanaka, M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida, Y. Kameshima, and K. Okada,  
*Appl. Surf. Sci.*, 254[6], 1797-1805 (2008)
- 31) "Rolling and Slipping Motion of a Water Droplet Sandwiched between Two Parallel Plates Coated with Fluoroalkylsilanes"  
S. Suzuki, A. Nakajima, M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida, Y. Kameshima, K. Okada,  
*Appl. Surf. Sci.*, 255, 3414-3420 (2008)
- 32) "Ultrastable TiO<sub>2</sub> Foams Derived Macro-/ Meso-Porous Material and its Photocatalytic Activity"  
Y. Zhao, X. Zhang, J. Zhai, L. Jiang, Z. Liu, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, D. Zhu  
*Microporous and Mesoporous Materials*. 116, 710-714 (2008)
- 33) "Anodic Stripping Voltammetry of Inorganic Species of As<sup>3+</sup> and As<sup>5+</sup> at Gold-Modified Boron Doped Diamond Electrodes"  
D. Yamada, T. A. Ivandini, M. Komatsu, A. Fujishima, Y. Einaga"  
*J. Electroanal. Chem.* 615(2) 145-153 (2008)
- 34) "Novel Hydrophobic/Hydrophilic Patterning Process by Photocatalytic Ag Nucleation on TiO<sub>2</sub> Thin Film and Electroless Cu Deposition"  
Y. Nishimoto, A. Kubo, X. Zhang, Z. Liu, N. Taneichi, T. Okui, T. Murakami, T. Komine, A. Fujishima  
*Appl. Surf. Sci.* 254(18), 5891-5894 (2008)
- 35) "Influence of Direct Current Power on the Photocatalytic Activity of Facing Targets Sputtered TiO<sub>2</sub> Thin Films"  
S. Biswas, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima  
*Thin Solid Films* 517(3), 1091-1095 (2008)
- 36) "Photocatalytic and Photoelectrochemical Studies on

- N-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst”  
X. Zhang, K. Udagawa, Z. Liu, S. Nishimoto, C.Xu, Y Liu, H. Sakai, M. Abe, T. Murakami, A. Fujishima.  
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 202, 39-47 (2009).
- 37) “Enhanced Electrochemical Response in Oxidative Differential Pulse Voltammetry of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid at Carbosyl-Terminated Boron-Doped Diamond Electrodes”  
T. Kondo, Y. Niwano, A. Tamura, J. Imai, K. Honda, Y. Einaga, D.A. Tryk, A. Fujishima and T. Kawai  
Electrochimica, Acta, 54(8), 2312-2319 (2009)
- 38) “Fabrication and Application of TiO<sub>2</sub>-Based Superhydrophilic-Superhydrophobic Patterns on Titanium Substrates for Offset Printing”  
K. Nakata, S. Nishimoto, A. Kubo, D. A. Tryk, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima  
Chem. Asian. J. (2009), accepted.
- 39) “Spectral dependences of the activity and selectivity of N-doped TiO<sub>2</sub> in Photodegradation of Phenols”  
A. V. Emeline, X. Zhang, M. jin, T. Murakami, A. Fujishima.  
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., (2009) in press
- 40) “TiO<sub>2</sub>-based Superhydrophobic-Superhydrophilic Patterns:Fabrication via an Ink-Jet Technique and Application in Offset Printing”  
S. Nishimoto, A. Kubo, K. Nohara, X. Zhang, N. Taneichi, T. Okui, Z. liu, K. Nakata, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, T. Komine, A. Fujishima  
Appl. Sur. Sci.,(2009) accepted
- 41) “Direct Measurement of the Motion of Water Droplets on a Hydrophobic Self-assembled Monolayer Surface under Airflow”  
A. Hashimoto, M. Sakai, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima, A. Nakajima  
J. Surf. Finishing Soc. Jpn., 59[12],907-912 (2009)
- 42) "Mass Dependence of Slipping/Rolling Ratio in Sliding Acceleration of Water Droplets on a Smooth Fluoroalkylsilane Coating" S. Suzuki, A. Nakajima, Y. Sakurada, M. Sakai, N. Yoshida, A. Hashimoto, Y. Kameshima, K. Okada,  
J. Jpn. Soc. Colour Mater. (色材協会誌) , 82[1], 3-8 (2009)
- 43) "Effect of Surface Structure on the Sustainability of Air Layer on Superhydrophobic Coatings in Water-Ethanol Mixture", M. Sakai, T. Yanagisawa, A. Nakajima, Y. Kameshima, K. Okada,  
Langmuir, 25[1], 13-16 (2009)
- 44) "Preparation and Abrasion Resistance of Transparent Super-hydrophobic Coating by Combining Crater-like Silica Films with Acicular Boehmite Powder", T. Yanagisawa, A. Nakajima, Y. Kameshima, M. Sakai, K. Okada,  
Mater. Sci. Eng. B, (2009) in press.
- 45) “Alterations of p16 and p14ARF genes and their 9p21 locus in oral squamous cell carcinoma”  
S. Ohta, H. Uemura, Y. Matsui, H. Ishiguro, K. Fujinami, K. Kondo, H. Miyamoto, T. Yazawa, K. Danenberg, PV. Danenberg, I. Tohnai, Y. Kubota  
Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod., 107, 81-91, (2009)..
- 46) “Usefulness of the 2005 International Society of Urologic Pathology Gleason grading system in prostate biopsy and radical prostatectomy specimens.”  
H. Uemura, K. Hoshino, T. Sasaki, Y. Miyoshi, H. Ishiguro, Y. Inayama, Y. Kubota  
BJU Int., Epub 2008 Dec 8.
- 47) “Evaluation of role of angiotensin III and aminopeptidases in prostate cancer cells.”  
J. Teranishi, H. Ishiguro, K. Hoshino, K. Noguchi, Y. Kubota, H. Uemura.  
Prostate, 68, 1666-1673, (2008).
- 48) “Antitumour effect of electrochemotherapy with bleomycin on human prostate cancer xenograft.”  
T. Ueki, H. Uemura, Y. Nagashima, S. Ohta, H. Ishiguro, Y. Kubota.  
BJU Int., 102, 1467-1471 (2008).
- 49) “The overexpression and altered localization of the atypical protein kinase C lambda/iota in breast cancer correlates with the pathologic type of these tumors.”  
Y. Kojima, K. Akimoto, Y. Nagashima, H. Ishiguro, S. Shirai, T. Chishima, Y. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Sasaki, Y. Kubota, Y. Inayama, I. Aoki, S. Ohno, H. Shimada.  
Hum. Pathol., 39, 824-831 (2008).
- 50) “Angiotensin II induces oxidative stress in prostate cancer.”  
H. Uemura, H. Ishiguro, Y. Ishiguro, K. Hoshino, S. Takahashi, Y. Kubota.  
Mol. Cancer Res., 6, 250-258 (2008).
- 51) “Pharmacology and new perspectives of angiotensin II receptor blocker in prostate cancer treatment.”  
Uemura H, Ishiguro H, Kubota Y.  
Int. J. Urol., 15, 19-26 (2008). Review.

## 【解説・総説など】

- 1) 藤嶋 昭  
『研究にはセンスと雰囲気、それにプラス $\alpha$ が大切ー  
光触媒を例にしてー  
火力原子力発電 Vol.59 No.620 2008年5月号
- 2) 藤嶋 昭  
『～今だから話し、伝えたい新人・若手時代にすべき  
こと、学ぶ事～研究をすすめる上で必要なこと』  
「研究開発リーダー」Vol.5 (月刊6) No.3 P66-P71  
2008
- 3) 藤嶋 昭  
2008年度 SEAJ 春季講演会  
『物華天宝ー研究にはセンス、雰囲気、そして感動が  
大切』  
SEAJ Journal 2008.7 No.115 P25-30 2008年7月号
- 4) 藤嶋 昭、寺島 千晶  
『ホウ素ドーパダイヤモンドの構造賦与によるユニークな電気化学応用への試み』  
ニューダイヤモンドフォーラム第90号 Vol.24 No.3  
P25-31 (2008)
- 5) 藤嶋 昭  
産学官との連携《科学の峰々46》「藤嶋 昭先生に聞く」  
『光触媒の可能性と今後』(上)  
科学機器 No.720 P21 2008.6
- 6) 藤嶋 昭  
産学官との連携《科学の峰々46》「藤嶋 昭先生に聞く」  
『光触媒の可能性と今後』(下)  
科学機器 No.721 P16 2008.7
- 7) 酒井 宗寿・中島 章  
『動的撥水性評価のための転落挙動解析システムの開発』  
色材協会誌, 81,[9], 348-353. (2008)
- 8) 中島 章  
『高速水滴転落性を有する撥水表面の設計とその機能』  
塗装工学, 43[1], 4-10. (2008)
- 9) 藤嶋 昭  
ぼびとびあ 中一 2009年1月号 P10-15  
『世界をリードする技術 光触媒ってなんだ?』  
(株)新学社 発行:平成21年1月
- 10) 藤嶋 昭  
arc アーク Vol.12 2008年11月号 P106-107  
『arc なひとびと 絵本も大好きなノーベル賞候補、藤嶋先生の世界』  
レイライン 発行:平成20年11月23日
- 11) 藤嶋 昭
- 12) 藤嶋 昭  
特集/サイン施工における光触媒技術の可能性  
光触媒技術 『本物のみが残る正当な光触媒市場を確立』  
POPEYE No.178 2008年12月号 (欄総合報道発行)
- 13) 村上 武利、中田 一弥、藤嶋 昭  
『光触媒とインクジェット技術を用いたPS版』  
印刷雑誌 92[1], 13-16.(2009)
- 14) 藤嶋 昭  
『鮮度保持のための酸化チタン光触媒の利用』  
『フレッシュ食品の高品質殺菌技術』 P421-426
- 15) 藤嶋 昭  
『私が化学を選んだ理由 ◆アサガオはいつ 花をひらくのか◆』  
日本化学会化学教育協議会 「Newsletter No.10」2009年冬号 P3
- 16) 中田 一弥、藤嶋 昭  
『酸化チタン光触媒の最前線』  
日本薬学会誌 Vol. 3, 2009年3月 P233-237
- 17) 中島 章  
『撥水性と親水性』  
無機マテリアル学会誌, in press
- 18) 中野 竜一、石黒 斉、梶岡 実雄、窪田 吉信  
『光触媒の抗ウイルス性能試験について』  
会報光触媒 26号 66-69 (2008)
- 19) 中田 一弥、藤嶋 昭  
『エレクトロスピンニング法および陽極酸化法による酸化チタンファイバーおよびナノチューブの作製とその光触媒特性』  
会報「光触媒」(2009) Vol. 28, 2009年4月 P22-25
- 20) 村上 武利、中田 一弥  
『光触媒を用いたオフセット印刷用PS版』  
ラドテック研究会 会報 NEWS LETTER 71[11], (2008)
- 21) 村上 武利、中田 一弥  
『酸化チタン光触媒を用いたオフセット印刷用PS版』  
におい・かおり環境学会誌 40[2] 2009 P101-108
- 22) 酒井 宗寿・河野 広希・中島 章・酒井 秀樹・阿部 正彦・藤嶋 昭  
『超撥水処理を施された管内及び水平面上で運動する液滴の内部流動』  
可視化情報, 28-Suppl.. 2. P71-72. (2008)
- 23) 上村 博司、石黒 斉、窪田 吉信

今月のことば 『台上一分 鐘 台下十年功』  
小学校時報 12 2008年 No.688 P1



『前立腺癌の分子標的治療薬としての ARB.』  
Annual review 2008 糖尿病・代謝・内分泌. 229-235.  
中外医学社. 2008

『ローブルーム』 2008年5月22日 東京

### 【書籍】

- 1) 藤嶋 昭 井上 晴夫 監修  
「化学のはたらくシリーズ①家電製品がわかる I」  
～アインシュタインの冷蔵庫～  
東京書籍 (2008年)
- 2) 藤嶋 昭 井上 晴夫 監修  
「化学のはたらくシリーズ②家電製品がわかる II」  
～ 相対性理論で正しく動く GPS～  
東京書籍 (2008年)
- 3) 藤嶋 昭 村上 武利、中田 一弥、西本 俊介、野村 知生 著  
「絵で見る光触媒ビジネスのしくみ」  
日本能率協会マネジメントセンター (2008年)

- 7) 藤嶋 昭  
主婦連光触媒ミュージアム見学・基調講演  
『主婦連の方々へ KAST の概要と光触媒の現状』  
KSP 東棟 202 2008年5月28日 神奈川
- 8) 藤嶋 昭  
東京工芸大学工学部特別講義  
『研究は楽しく、基礎から応用まで』  
東京工芸大学工学部 2008年6月12日 東京
- 9) 藤嶋 昭  
友松会 創立 120 周年記念総会  
『感動する心を育てよう—科学者から見ての教育問題  
への一提言』  
KSP 2008年6月29日 神奈川
- 10) 藤嶋 昭  
大分大学特別講義  
『研究や勉強は楽しくおもしろく、時には集中して行  
うべし!』  
大分大学工学部 2008年6月27日 大分

### 【招待講演】 および 【一般講演】

- 1) 藤嶋 昭  
特別講演「科学が開く未来社会」  
『感動と雰囲気が大切 —有意義な大学生活をおく  
ろう』  
首都大学東京 6号館 1階 大教室  
2008年4月8日 東京
- 2) 藤嶋 昭  
『研究にはセンスと雰囲気、そしてプラス  $\alpha$  が必要—  
光触媒を例にして』  
『理科は面白い』  
キューリー夫人理科教室 学士会館  
2008年4月20日 東京
- 3) 藤嶋 昭  
『研究にはセンスと雰囲気、そしてプラス  $\alpha$  が大切—  
光触媒を例にして—』  
島根県産業技術センター (テクノアークしまね 4 階大  
会議室) 2008年4月24日 島根
- 4) 藤嶋 昭  
特別講演「サイエンスを楽しく!」  
『感動と雰囲気が大切 —有意義な大学生活をおく  
ろう』  
神奈川大学平塚キャンパス 2008年4月9日  
神奈川
- 5) 村上 武利、中田 一弥、落合 剛、野村 知生  
『光触媒の基礎と応用』  
東住吉小学校 2008年5月7日 神奈川
- 6) 藤嶋 昭  
平成 20 年度春季講演会  
『物華天宝—研究開発にはセンス、雰囲気、そして感  
動が大切』  
(社)日本半導体製造装置協会 東京會館 9 階
- 11) 藤嶋 昭  
㈱三菱ケミカルホールディングス  
基調講演『夢のある未来を光と共に』  
大手町サンケイプラザ 2008年7月2日 東京
- 12) 藤嶋 昭  
“川崎市教育委員会 枳形中学スクールミーティング”  
『快適で持続可能な社会に向けて』  
枳形中学体育館 2008年7月8日 神奈川
- 13) 藤嶋 昭、村上 武利、西本 俊介、中田 一弥、落合 剛  
「光触媒による新しい印刷法の開発」  
2008年7月16日 光触媒研究会
- 14) 藤嶋 昭  
Books & Café 『光が水を分解する—光触媒の驚き』  
三省堂書店名古屋テルミナ店 2008年7月19日 名古屋
- 15) 藤嶋 昭  
「理科総合講座 I」  
『先端科学技術と私たちの暮らし—ここにも光触媒が  
〜』  
大和市生涯学習センター207 号室  
2008年7月24日 神奈川
- 16) 藤嶋 昭  
モーニングセミナー『研究にもセンス、雰囲気、そし  
て感動が大切』  
ルリエ新川崎 2008年7月25日 神奈川
- 17) 藤嶋 昭  
財団法人新技術振興渡辺記念会「三木会平成 20 年 7  
月例会」  
『研究にはセンス、雰囲気、それにプラス  $\alpha$  が大切』

- 日本倶楽部 2008年7月25日 東京
- 18) 村上 武利、中田 一弥、落合 剛、河野 広樹、石川 洋輔、後藤 友里  
チャレンジスクール『光触媒の不思議な力』  
玉川小学校 2008年7月28日 神奈川
- 19) 藤嶋 昭、村上 武利、落合 剛、野村 知生、渡辺 信幸、鈴木 満久  
麻生文化協会 夏休み親子教室『自然にきれいになる光触媒』  
麻生市民館 大会議室 2008年8月2日 神奈川
- 20) 藤嶋 昭  
『アサガオはいつ花を開くのか—身の回りにはおもしろいことが多い』  
山梨県立甲府南高等学校 視聴覚室  
2008年9月6日 山梨
- 21) 村上 武利、中田 一弥、落合 剛、野村 知生、鈴木 満久  
出前授業 『生活を快適にする光触媒のふしぎなパワー』  
大野北中学校 2008年9月2日 神奈川
- 22) 藤嶋 昭  
SURTECH 2008 基調講演  
基調講演『光機能表面の活躍—光触媒を例として』  
幕張メッセ 2008年9月10日 千葉
- 23) 藤嶋 昭  
川崎とどろきロータリークラブ卓話  
『天寿を全うするための科学技術』—光触媒を中心にして  
ホテル精養軒 2008年9月22日 神奈川
- 24) 藤嶋 昭  
新経営研究会 2008 年度後期 『21 世紀フォーラム』第1回  
『研究開発にはセンス、雰囲気、それにプラスαが大切—光触媒を例にして—』“光触媒と環境浄化—現状と将来の課題—  
東京理科大学 森戸記念会館  
2008年9月29日 東京
- 25) 藤嶋 昭  
JST シンポジウム CREST12  
『科学技術イノベーションを目指す CREST の挑戦 - 座談会(14:50-15:40) ボトムアップ研究とトップダウン研究のあり方について』  
東京国際フォーラムホール  
2008年5月27日 東京
- 26) 藤嶋 昭  
『光触媒の現在と未来』  
東京ビッグサイト 西4ホール  
国際光触媒展 2008 2008年10月8日 東京
- 27) 藤嶋 昭
- 『感動する心を育てよ—身の回りにはおもしろいことが多い—』  
群馬県立太田女子高等学校体育館  
創立 87 周年記念講演会 2008年10月15日 群馬
- 28) 藤嶋 昭  
『私の仕事・私の転機』  
川崎市生涯学習プラザ  
かわさき市民アカデミー 2008年10月25日 川崎
- 29) 藤嶋 昭  
『・・・科学のおもしろさを体験しよう』  
渋谷教育学園渋谷中学高等学校  
渋谷教育学園渋谷中学高等学校体育館  
2008年11月5日 東京
- 30) 藤嶋 昭  
『光触媒 現状と将来展望』  
第2回かわさき経営革新セミナー&交流会  
2008年11月6日 川崎
- 31) 藤嶋 昭  
『身のまわりのなんだろう?をなるほど納得~理科の楽しさを実感しよう~』  
川崎市立玉川小学校 2008年11月7日 川崎
- 32) 藤嶋 昭  
『光機能界面の活躍光触媒を中心として』  
英弘シンポジウム、創立 80 周年記念事業  
2008年11月11日 東京
- 33) 藤嶋 昭  
『物華天宝—研究開発にはセンス、雰囲気、そして感動が大切』  
東京エレクトロン(株) 秋季経営会議  
2008年11月14日
- 34) 藤嶋 昭  
『天寿を全うするための科学技術—光触媒を例にして』  
横浜国立大学、第3回横浜国大ホームカミングデー、  
教文ホール 2008年11月15日 横浜
- 35) 藤嶋 昭  
『メダカも空を飛べる』  
全日本科学機器展 IN 東京 2008  
東京ビッグサイト 2008年11月26日 東京
- 36) 藤嶋 昭  
『身のまわりのなんだろう?をなるほど納得~理科の楽しさを実感しよう~』  
川崎市立宮前小学校 2008年11月28日 川崎
- 37) 藤嶋 昭  
『博士と親子の勉強会』  
(財)川崎活動センター市民活動フェアプログラム、  
川崎市国際交流センター1階 2.3 会議室  
2008年11月29日 川崎

- 38) 藤嶋 昭  
『身のまわりにはおもしろいことが多い』  
～感動しつつ、科学を楽しく～  
かながわサイエンスカフェ2 鶴見大学  
2008年11月29日 神奈川
- 39) 藤嶋 昭  
『新しい領域では光とナノがポイント—光触媒を例として』  
第3回シンポジウム光とナノが作る科学と産業  
大手町フジサンケイプラザ 2008年12月12日 東京
- 40) 藤嶋 昭  
『生徒達に感動する心を育てよう』  
—科学者からみでの教育問題への一提言—  
川崎市教育センター 2008年12月17日 川崎
- 41) 藤嶋 昭  
特別講演 『物華天宝 …何のために研究するのか』  
東京大学駒場キャンパス 2008年12月17日 東京
- 42) 藤嶋 昭  
『環境分野への応用—酸化チタンの光触媒作用の発見とその応用、夢の展開』  
学術会議シンポジウム ナノマテリアルの未来と課題 学術会議講堂  
2008年12月26日 東京
- 43) 藤嶋 昭  
『身のまわりにはおもしろいことが多い—ひかりしょくばいを例にして』  
川崎市立西梶ヶ谷小学校  
2009年1月13日 川崎
- 44) 藤嶋 昭  
『光触媒の最近の動向』  
(社)粉体工業技術協会 第243回技術情報交流懇談会  
虎ノ門パストラル新館 2009年1月13日 東京
- 45) 藤嶋 昭  
『生徒たちを感動させよう！知・好・楽への導き』  
神奈川県数学会研究会 県立横浜私学会館  
2009年1月14日 神奈川
- 46) 藤嶋 昭  
『光触媒の最近の話題—光触媒ミュージアムと童話展—』  
川崎西ロータリークラブ例会  
2009年1月30日 川崎
- 47) 藤嶋 昭  
『光触媒の最近の話題—光触媒ミュージアムと童話展—』  
扇の会 KSPホール 2009年2月1日 川崎
- 48) 藤嶋 昭  
『身の回りにはおもしろいことが多い—光触媒を例にして』  
川崎市立今井中学校 2009年2月4日 川崎
- 49) 藤嶋 昭  
『子どもたちに感動する心を育てよう』  
—科学者からみでの教育問題への一提言—  
座間市学校保健会 座間小学校  
2009年2月5日 神奈川
- 50) 藤嶋 昭  
発見者藤嶋さんが語る『光触媒のすべて』  
～光が水を分解する、驚きの技術の秘密～  
県立川崎図書館サイエンスカフェ Vol.1.15  
神奈川県立川崎図書館  
2009年2月7日 川崎
- 51) 藤嶋 昭  
『感動する心を育てよう』—科学者からみでの教育問題への一提言—  
総合福祉センター 川崎市民文化講演会 エポック  
なかはら大会議室  
2009年2月9日 川崎
- 52) 藤嶋 昭  
『アジアの台頭と知的戦略—研究活動から見た特許問題』  
第1回 TEPIA 知的財産学術国際交流会議  
TEPIA ホール 東京青山 2009年3月11日 東京
- 53) 村上 武利、野村 知生  
国際光触媒展 2008  
ビギナーズコース『光触媒の基礎と応用』  
東京ビッグサイト 2008年10月8～9日 東京
- 54) 村上 武利、中田 一弥、落合 剛、野村 知生、鷹野 光樹  
『変化する川崎の工業』～光触媒を例として～  
橘小学校 出前授業 2008年10月17日 川崎
- 55) 村上 武利  
『光触媒ってな～に！』  
クボタ松下電工外装(株) 光セラ倶楽部  
2009年2月12日 長野
- 56) 酒井 宗寿  
『新しい撥水性評価の紹介 ～転がる水滴を観察～』  
ASTEC2009 出展者セミナー, 東京ビッグサイト,  
2009.3 (東京)

#### 【口頭発表】

- 1) 石黒 斉、秋本 和憲、長嶋 洋治、小島 康幸、石黒 由香利、佐々木 毅、上村 博司、大野 茂男、窪田 吉信  
“The role of aPKC lambda in prostate cancer progression”  
第67回日本癌学会総会、2008年10月 名古屋

- 2) 中田 一弥、西本 俊介、久保安 通史、種市 順昭、奥井 俊樹、村上 武利、小峰 孝、藤嶋 昭  
『酸化チタン光触媒を用いたオフセット印刷版の開発』  
光化学討論会 2008.9 大阪
- 3) 落合 剛、中田 一弥、村上 武利、藤嶋 昭  
『太陽光を駆動力とした酸化チタン-導電性ダイヤモンド電極ハイブリッド式水浄化システムの開発』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」2008.12 KSP
- 4) 鈴木 満久、落合 剛、中田 一弥、村上 武利、小出 芳弘、藤嶋 昭  
『アルミナマイクロパターンを用いた酸化チタン表面へのタンパク質の繰り返し吸着』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」2008.12 KSP
- 5) 落合 剛、中田 一弥、村上 武利、藤嶋 昭  
『太陽光を駆動力とした導電性ダイヤモンド-光触媒ハイブリッド式水浄化システムの開発』  
電気化学会第 76 回大会 2009.3 京都
- 6) 中田 一弥、西本 俊介、落合 剛、村上 武利、藤嶋 昭  
『酸化チタン光触媒を用いたオフセット印刷版の開発』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 7) 中野 竜一、石黒 斉、梶岡 実雄、藤嶋 昭、窪田 吉信  
『酸化チタン光触媒のインフルエンザウイルスに対する不活化効果』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 8) 石黒 斉、中野 竜一、梶岡 実雄、窪田 吉信、藤嶋 昭  
『酸化チタンを用いた光触媒反応による抗ファージ効果の検討』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 9) 姚 燕燕、村上 武利、藤嶋 昭、窪田 吉信  
『ダイヤモンド電極と TiO<sub>2</sub> 光触媒による微生物汚染水の処理能の検討』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 10) K.R.Reddy, K.Nakata, A.V.Emeline, T.Murakami, A.Fujishima  
“A Efficient Nanofibrous TiO<sub>2</sub>-Conjugated Polymer Photocatalytic Component ; Fabrication and Characterization”  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 11) A.V.Emeline, S.Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima,  
“Dependence of TiO<sub>2</sub> Surface Conversion to Superhydrophilic State on Light Intensity and Wavelengths of Actinic Light”  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 12) 河野 広樹、張 昕彤、酒井 宗寿、中田 一弥、落合 剛、酒井 秀樹、村上 武利、阿部 正彦、藤嶋 昭  
『ZnO ナノロッドによる超撥水性薄膜の構造制御と水滴除去性評価』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 13) 宇田川 敬造、中田 一弥、張 昕彤、酒井 宗寿、落合 剛、酒井 秀樹、村上 武利、阿部 正彦、藤嶋 昭  
『Ag-TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットマイクロパターン膜の作製』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 14) 石川 洋輔、中田 一弥、落合 剛、酒井 秀樹、村上 武利、阿部 正彦、藤嶋 昭  
『陽極酸化法による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製と光触媒活性評価』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 15) 後藤 友里、宇田川 敬造、中田 一弥、落合 剛、酒井 秀樹、村上 武利、阿部 正彦、藤嶋 昭  
『エレクトロスピンニング法による可視光応答型 TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーの合成と光触媒活性』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 16) 渡辺 信幸、中田 一弥、落合 剛、村上 武利、小出 芳弘、藤嶋 昭  
『エレクトロスピンニング法による TiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ファイバーの作製』  
第 15 回光触媒シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」12 月 KSP
- 17) 中田 一弥、宇田川 敬三、落合 剛、村上 武利、藤嶋 昭  
『TiO<sub>2</sub>-PDMS 複合材料の開発と高速親水化』  
日本化学会第 89 春季年会  
日本大学 船橋キャンパス、2009 年 3 月 28 日
- 18) 中野 竜一、石黒 斉、梶岡 実雄、窪田 吉信  
『光触媒の抗ウイルス活性について』  
日本化学会第 89 春季年会  
日本大学 船橋キャンパス、2009 年 3 月 27 日
- 19) 石川 洋輔、中田 一弥、落合 剛、酒井 秀樹、村上 武利、安部 正彦、藤嶋 昭  
『HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 電解液中における陽極酸化 TiO<sub>2</sub> ナノチューブの作製と光触媒活性評価』  
日本化学会第 89 春季年会  
日本大学 船橋キャンパス、2009 年 3 月 28 日
- 20) 後藤 友里、中田 一弥、落合 剛、酒井 秀樹、村上 武利、安部 正彦、藤嶋 昭

『エレクトロスピンニング法による可視光応答型  
TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 複合ファイバーの合成と光触媒活性』  
日本化学会第 89 春季年会  
日本大学 船橋キャンパス、2009 年 3 月 28 日

- 21) 酒井 宗寿、河野 広希、中島 章、酒井 秀樹、阿部 正彦、藤嶋 昭  
『超撥水表面上を移動する液滴の内部流動  
電界による電極間の液滴の運動〜』  
セラミックス協会 2009 年年会 2009.3 (千葉)

○招待講演

- 1) 藤嶋 昭  
『TiO<sub>2</sub> 光触媒 基礎と応用 (TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamental and Application)』  
北京林業大学 2008.5.19
- 2) A. Fujishima  
“New Direction in Photocatalysis”  
17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy  
Sydney Convention and Exhibition Centre, Sydney, Australia 2008.7.28
- 3) Akira Nakajima  
Sixth International Symposium on Contact Angle Wettability and Adhesion  
“TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Photo-induced Superhydrophilicity – Fundamentals and Applications”  
MST Conference  
University of Maine, Orono Orono, Maine 2008 年 7 月 15 日
- 4) A. Fujishima  
CNSI-CNBI Symposium on NanoBio Technology  
“Fundamentals and Applications of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis”  
東京大学本郷 鉄門記念ホール 2008.9.8
- 5) A. Fujishima  
Keynote Speech 「Recent Studies of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis」  
"SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrooptonic Materials and Molecular Electronics"  
Dalian, Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.19
- 6) M. Sakai, A. Hashimoto, S. Suzuki, N. Yoshida, Y. Kameshima, A. Nakajima.  
“Evaluation of Flow Velocity Distribution in a Water Droplet during Sliding on Hydrophobic Surfaces by Particle Image Velocimetry”  
STAC2-ST51 2008 年 5 月 千葉
- 7) A. Nakajima, S. Suzuki, M. Sakai, Y. Kameshima, and K. Okada  
“Direct Evaluation of the Sliding Motion of Water

Droplets on Hydrophobic Silane Coatings” (Invited.)  
6th International Symposium on Contact Angle Wettability and Adhesion, July 14-16 (2008) University of Maine, Orono, U.S.A

- 8) A. Nakajima and A. Fujishima  
“TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Photo-induced Superhydrophilicity --Fundamentals and Applications--” (Invited.)  
6th International Symposium on Contact Angle Wettability and Adhesion, July 14-16 (2008) University of Maine, Orono, U.S.A
- 9) A. Fujishima  
The 5<sup>th</sup> Asian Photochemistry Conference, Beijing, China, Self-Cleaning by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis  
Jiuhua Resort & Convention Center, Beijing, China Nov. 2(2008)
- 10) A. Fujishima  
The 9<sup>th</sup> International Symposium on Organic Reactions, Chiayi, Taiwan R.O.C  
「New approaches of Photocatalytic Organic」  
Nov. 21(2008)
- 11) A. Fujishima  
Committee of Asian Standardization for Photocatalytic Material and Product  
CASP2008、アジア光触媒標準化会議  
「Present Situation of Photocatalytic Reactions」  
Nov. 27(2008)
- 12) A. Fujishima  
IUMRS-ICA2008 The IUMRS International Conference in Asia 2008  
Nagoya Congress Center  
TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena  
Dec.11(2008)
- 13) A. Fujishima  
Ninth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-9)  
Noyori Conference Hall, Nagoya University.  
「New Direction of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis」  
Jan. 21(2008)
- 14) A. Fujishima  
中国仏山市「都圃公司」  
「Present Situation of Photocatalytic Reactions」  
Feb. 13(2009)
- 15) A. Fujishima  
JSPS-KOSEF Asian Science Seminar “Frontiers of Photocatalysis and Photochemistry of Advanced Material”  
「New Direction of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis」  
Mar.2(2009)

○一般講演

- 1) A.V. Emeline, A.Fujishima  
 “Dependence of the Efficiency of TiO<sub>2</sub> Surface Transformation to the Superhydrophilic State on Light Intensity and Wavelengths of Activic Light”  
 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy ICMS (UNSW School of Chemical Sciences and Engineering) Sydney convention and Exhibition Centre, Sydney, Australia 2008.7.28.
- 2) S.Nishimoto, A.Kubo, K.Nohara, X.Zhang, N.Taneichi, T.Okui, Z.Liu, K.Nakata, H.Sakai, T.Murakami, M.Abe, T.Komine and A.Fujishima  
 “Fabrication of TiO<sub>2</sub>-Based Superhydrophobic -Superhydrophilic Pattern for Offset Printing”  
 Joint Conference of The 2nd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2) and The 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface Interface (STS1) 2008.6 Chiba,Japan
- 3) T. Kondo, K.Hirata, S. Aoshima, A.Fujishima, T.Kawai  
 “Crystal-Face-Selective Adsorption of Au Nanoparticles onto UV/Ozone-Treated Polycrystalline Diamond Surfaces”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 4) Y.Y. Yao, T. Murakami, A. Fujishima, Y. Kubota  
 “Study of the Bactericical Effect of Diamond Electrode and TiO<sub>2</sub>/Coated Ceramic Filters”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 5) K. Nakata, s. Nishimoto, A. Kubo, T. Ochiai, N. Taneichi.T. Okui, T. Murakami, T. Komine, A. Fujishima  
 “Fabrication of TiO<sub>2</sub>-Based Superhydrophobic -Superhydrophilic Pattern for Offset Printing”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 6) T. Ochiai, K. Nakata, T. Murakami, A. Fujishima  
 “Photocalytic and Electrochemical Water Purification System Using TiO<sub>2</sub> and BDD Electrode Driven by Solar Energy”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 7) Y. Kubota, H.Ishiguro, R.Nakano, Y.Y.Yao, J.Kajioka, A. Fujishima  
 “Study on Antiviral Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub>”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 8) M. Wei, C. Terashima, A. Fujishima, Z.Z.Gu  
 “Comparison of Planar Film and Nanorod Array Boron-Doped Diamond Electordes for Catechol Detection”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 9) J. Imai, H. Hoshi, T.Kondo, A.Fujishima, T. Kawai  
 “Surface Modification of Boron-Doped Diamond Electrode with Mixed Covalent Monolayer by Photochemical Method”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 10) M.Tanabe, H.Nishimura, S.Fujioka, K.Nagai, N.Yamamoto, Z.Z.Gu, C.Pan, F.Girard, M.Primout, B.Villette, D.Brebion, K.B.Fournier, A.Fujishima, K.Mima  
 “Low-Density Titanium-Dioxide Nano-Fiber-Cotton Targets for Efficient X-ray Source”  
 "SIEMME15 The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intellignet Electrohptonic Materials and Molecular Electronics" Dalian,Liaoning P.R.China Sea Horizon Hotel 2008.9.18-20
- 11) T. Ochiai, K. Nakata, T. Murakami, A. Fujishima  
 “Photocatalytic and Electrochemical Water Purification System using TiO<sub>2</sub> and Boron-Doped Diamond Electrode Driven by Solar Energy”  
 Asian Academic Symposium  
 KSP (Japan), Oral and Poster, 03/2009
- 12) K. Nakata, S. Nishimoto, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima  
 “Fabrication of TiO<sub>2</sub>-Based Superhydrophilic -Superhydrophobic Patterns for Offset Printing”  
 Asian Academic Symposium  
 KSP (Japan), Oral and Poster, 03/2009
- 13) K. Nakata, S. Nishimoto, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima  
 “Fabrication of TiO<sub>2</sub>-Based Superhydrophilic -Superhydrophobic Patterns for Offset Printing”  
 The 5<sup>Th</sup> International Symposium on Surface Scdience and Nanotechnology (ISSS-5) Nov.9-13 (2008) Waseda University
- 14) Munetoshi Sakai, Ayako Hashimoto, Shunsuke Suzuki, Naoya Yoshida, Yoshikazu Kameshima, Akira Nakajima.  
 “Evaluation of Flow Velocity Distribution in a Water Droplet during Sliding on Hydrophobic Surfaces by Particle Image Velocimetry”

**【特許】**

- |            |     |
|------------|-----|
| (1) 国内特許出願 | 4 件 |
| (2) 国外特許出願 | 0 件 |

# 重点研究室 光機能材料グループ





# 重点研究室 光機能材料グループ

グループリーダー 益田秀樹

## 【基本構想】

ナノメートルスケールの均一な細孔が規則配列した材料「ナノホールアレー」材料は、様々な機能デバイスを作製するための出発材料として重要な位置を占めている。本グループでは、Alを陽極酸化することにより形成されるナノホールアレー構造材料である陽極酸化ポーラスアルミナの構造制御と機能的な応用に関し検討を行うことを目的としている。これまでの検討で、数10nm～数100nm範囲の細孔が自己組織的に規則配列した構造の作製プロセスが確立されたほか、テクスチャリング処理を併用することにより、細孔が試料全面にわたって理想配列した構造も得られるようになってきた。研究グループでは、これらの高度に細孔が規則配列したアルミナナノホールアレーの様々な分野への応用展開を試みている。主な応用分野として、高密度磁気記録媒体、各種光機能デバイス、バイオセンサをはじめとするバイオデバイス、膜乳化プロセス等があげられる。これらは、いずれも、高度に細孔が規則配列したナノホールアレー構造が必須とされる分野である。

## 1. 平成20年度の研究目的

陽極酸化ポーラスアルミナは、Alを酸性電解液中で陽極酸化することにより形成される多孔性酸化皮膜であるが、適切な条件で陽極酸化を行うことにより、細孔が高度に規則配列した構造を得ることができる。このほか、陽極酸化に先立ち、Al表面にテクスチャリング処理を施し細孔の発生を制御することで、細孔が欠陥なく理想配列した構造を得ることもできる。本研究グループでは、様々な細孔サイズ、細孔周期で細孔が規則配列したアルミナナノホールアレーを形成可能な条件の確立と得られた規則ナノホールアレーの機能的な応用に関し検討を行うことを目的としている。平成20年度、重点を置き応用展開を試みた分野として、高密度磁気記録媒体、各種光機能デバイス、バイオデバイス、膜乳化プロセス等があげられる。これらの分野に関し検討を行い、いくつかの進展がみられた。

## 2. 平成20年度研究成果

### 1) 高規則性アルミナナノホールアレー形成技術の確立

基盤技術となる高規則性アルミナナノホールアレーの形成には、適切な陽極酸化条件で陽極酸化

を行い自己組織的に細孔が規則配列したアルミナナノホールアレーを得る手法と、陽極酸化に先立ちAl表面にテクスチャリング処理を施し細孔発生開始点の制御を行う手法について検討を加えている。テクスチャリング処理を用いる手法に関しては、テクスチャリング用のモールド作製技術がポイントとなるが、これまでの検討で周期25nm程度のモールドの作製が可能となっている。一方、モールドの大面積化は、モールド作製時に用いる電子ビーム描画におけるスループットの制約から微細な周期のパターンを大面積で作製する目処はたっていない。この問題を解決する手段として、陽極酸化ポーラスアルミナの微細構造を利用する手法に関し検討を開始した。この手法では、描画時間がかからない大きな周期でパターンを形成し、理想配列した陽極酸化ポーラスアルミナを得、その後、陽極酸化ポーラスアルミナが有する微細構造を用い、より小さな周期のモールドを作製する。これをテクスチャリングに用いることにより、周期が微細化された陽極酸化ポーラスアルミナを得る。本手法を用いることで、規則配列を維持したままパターン周期の縮小が可能なることを確認した。

このほか陽極酸化プロセスの応用分野拡大を目

的に、微粒子の陽極酸化プロセスについても検討を加えた。マイクロスケールのA1微粒子をパッキングし導通をとり、陽極酸化を行ない、再び分散することでポーラス構造を表面に有する微粒子の作製を行った。更に、陽極酸化後残存する金属A1を溶解除去することにより、中空化ポーラス粒子が得られることを見出した。得られた多孔性微粒子は、今後、触媒をはじめとし様々な分野への応用が期待される。

## 2) 各種光機能デバイスの作製

アルミナナノホールアレーの規則構造にもとづいて様々な光機能デバイスの開発を進めている。代表的なものとして、ナノインプリントプロセスにもとづく光反射防止構造、各種局在プラズモンデバイス等があげられる。

アルミナナノホールアレーをモールドとするナノインプリントプロセスにもとづき、ポリマー表面に光反射防止構造を効率的に形成することができる。特に、ロール状A1を陽極酸化することにより形成されたモールドを用いたプロセスでは、反射防構造を高スループットで形成することが可能であり様々な分野への応用展開が期待できる。

本年度は、このほか、ポリマー以外の無機素材に対するナノインプリントプロセスについても検討を行った。細孔形状を制御したアルミナホールアレーをモールドとし、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の無機系素材による規則突起配列の形成に関し検討を行い、高アスペクト比突起配列を形成可能なことを確認した。

このほか、アルミナナノホールアレーの規則構造にもとづく各種プラズモンデバイスの作製についても検討を加えた。アルミナナノホールアレーをマスクとし真空蒸着により金属(Au, Ag)のナノドットアレーを形成する手法に関しては、これまでの円形ドットに加え、形状やアスペクト比を変化させたドットアレーの作製を行った。得られた金属ナノドットアレーを表面増強ラマン(SERS)の基板に適用し、評価を加えた結果、ドット形状の最適化をはかることによりSERS強度の向上が可能であることが確認された。

このほか効率的な光電場増強場の構築を目的に金属微粒子の3次元規則構造についても検討を加えた。陽極酸化と金属析出を組み合わせた手法もとづき、アルミナマトリクス中に金属が周期的に配列した構造を作製し、SERS基板として有効なことを確認した。特に、金属微粒子間隔を高精度に制御することにより光電場の増強が可能なるこ

とが示され、SERS強度の増大に有効であることが観察された。これらの結果は、FDTD法により計算された光電場増強度の結果と良好な対応を示すことが確認された。

## 3) 高密度磁気記録媒体の作製

アルミナナノホールアレーの細孔内に強磁性金属を充填することによりパターンドメディアを作製することができる。テクチャリングプロセスを用い細孔配列が制御されたアルミナナノホールアレーを形成し、更に細孔内にCoを電気化学的に充填することで記録媒体を形成を試みてきた。これまでの検討で、周期30nm程度のコンポジット構造の形成が可能であることが確認されている。記録メディアの特性向上のためには、欠陥の少ないコンポジット構造を形成することが必須であるが、本年度は、細孔内に欠陥なくCoを充填可能な条件に関し検討を行った。各種条件の検討を行った結果、これまでに比較して低欠陥密度でCo充填が可能となった。このほかアルミナナノホールアレーの微細構造にもとづきパターン周期を微細化する手法に関してもパターンド磁気メディアへの適用を開始した。

## 4) バイオデバイスの作製

アルミナナノホールアレーをマスクとし、深紫外光照射により生体関連分子のナノパターンングを行う手法を中心に検討を加えた。エキシマー光源からの深紫外光(172nm)は、大気中も透過可能なことから、生体関連分子の活性を保持したまま高スループットにパターンングを行なうことが可能となる。本年度は、本手法による酵素のモザイク構造の形成について検討を行った。生体内で協奏的に反応を行う酵素系の典型例であるアセチルコリンエステラーゼとコリンオキシダーゼを取り上げ、ナノスケールのモザイク構造の形成を試みた。Au基板上に固定したアセチルコリンエステラーゼをアルミナマスクを用いパターンングした後、コリンオキシダーゼを固定することにより2種類の酵素が規則的にパターンングされた構造を得た。形成された構造は、それぞれの酵素にラベルされた蛍光色素による蛍光像により観察を行いモザイク構造の形成を確認した。得られた構造は、酵素間の協奏反応の検討や、バイオセンサの性能向上に有効であると期待される。

このほかアルミナナノホールアレーを用いた質量分析用ターゲットの作製についても検討を行った。マトリクスと混合し、試料のレーザー光脱離を行うMALD法に対し、マトリクスを用いるこ

となくレーザー光脱離を行う手法はSALDIと呼ばれ、マトリクスを用いる必要がないことから、マトリクスに由来するノイズを低減し、生体関連分子等を高感度に測定できる等の特徴がある。これまでの検討で、アルミナナノホールアレーの表面に金属をコートした試料がSALDI用試料基板として有用なことが見出されている。本年度は、質量分析時の感度向上を目的にアルミナナノホールアレーの細孔形状の最適化を中心に検討を加え、実用感度が達成可能なことを確認した。

#### 5) アルミナナノホールアレーにもとづく膜乳化プロセスの開発

アルミナナノホールアレーをメンブレンとし、液体を押し出すことにより均一なサイズの液滴が分散したエマルションを作製することができる。本プロセスでは、アルミナナノホールアレーの細孔径を変化させることによりミクロン～ナノスケールのサイズ均一性に優れたエマルションを作製することができる特徴をもつ。本年度は、無機系微粒子から構成される単分散ナノ微粒子の形成を中心に検討を加えた。これまで検討を加えてきたSiO<sub>2</sub>系単分散微粒子に加え、TiO<sub>2</sub>単分散微粒子の形成に関し検討を加え、サイズ均一性に優れた単分散TiO<sub>2</sub>微粒子の作製が可能となった。得られた単分散TiO<sub>2</sub>微粒子は、フォトニック結晶に代表される種々の光機能デバイスの作製への応用が期待される。

# 高規則性ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスによる無機系ナノ規則表面の形成

柳下 崇

## 1. はじめに

ナノインプリント法は、ナノメートルスケールの凹凸パターンを有するモールドを基板表面に押し付けることにより、ナノパターンの一括整形が可能な手法である(図1)<sup>1,2</sup>。本手法によれば、リソグラフィ技術をはじめとする他の微細加工技術に比べ、高スループットなパターン形成が可能であることに加え、大面積化も容易であるという特徴を有する。そのため、ナノインプリント法は、反射防止膜やバイオシートなど様々な機能性デバイスを作製するための手法として、近年、特に関心を集めている。

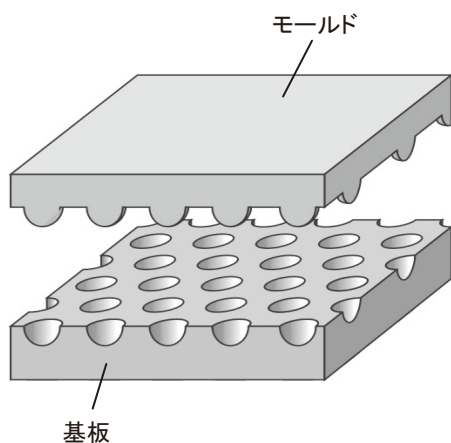


図1 ナノインプリント法の模式図

我々のグループでは、これまでに、アルミニウムを陽極酸化することによって得られる高規則性ポーラスアルミナ、または、それを鋳型として作製したネガ型をモールドとしたナノインプリント法によるナノ規則表面の形成と機能化に関し検討を進めてきた。高規則性ポーラスアルミナは、自己組織的に細孔が規則配列したナノホールアレー構造材料であるが、作製条件を変化させることにより、細孔周期、細孔径、細孔深さを任意に制御することが可能である<sup>3</sup>。また、適切な条件下で陽極酸化を行うことで大面積の規則構造も比較的容易に得られることから、幾何学構造が制御された大面積のナノパターンを形成するためのナノインプリント用モールドとして有用な材料である。これまでの検討の結果、高規則性ポーラスアルミナの表面構造をポリマー材料に転写することにより、規則的なポリマーナノピラーアレーやナノホールアレーの形成が可能であることを示した<sup>4-6</sup>。また、得られたポリマーナノ規則表面は、反射防止膜やフォトニック結晶として有用であることが確認された<sup>7-9</sup>。しかしながら、ポリマー材料は一般に、絶縁性、耐熱性が低い、低屈折率等の性質を有しているため、ポリマーナノ規則表面の応用分野は制限れるとい

った問題点があった。本研究では、高規則性ポーラスアルミナを用いたナノインプリント法の応用分野の拡大を目指し、これまでのポリマー材料に替えて無機系材料からなるナノパターンの形成を試みた結果を示す。ここでは、特に、半導体特性、高い屈折率など様々な特性を併せ持つ機能性材料である  $\text{TiO}_2$  の規則構造形成を目的に、高規則性ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスによる  $\text{TiO}_2$  ナノピラーアレーの形成を行った結果を示す<sup>10</sup>。

## 2. $\text{TiO}_2$ ナノピラーアレーの形成

図2に実験プロセスを示す。本検討では、反射防止構造として有用なテーパ形状のピラーアレーを得るために、陽極酸化とエッチングを繰り返し施す手法で得られるテーパ状細孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナをモールドとして用いた。離型剤で表面処理を施したモールド上に  $\text{TiO}_2$  の前駆体溶液を滴下し、400度の条件下で1時間熱処理を加えた。その後、モールド表面の  $\text{TiO}_2$  層を剥離することにより、ピラーアレー構造体を得た。得られたピラーアレー構造体はSEM観察により、形状の評価を行った。

図3には、モールドとして用いたテーパ状細孔を有する高規則性ポーラスアルミナのSEM像を示す。SEM像より、サイズの揃ったテーパ状細孔が規則的に配列している様子が観察できる。SEM観察の結果より、得られたポーラスアルミナモールドの細孔周期は500nmであることが確認された。

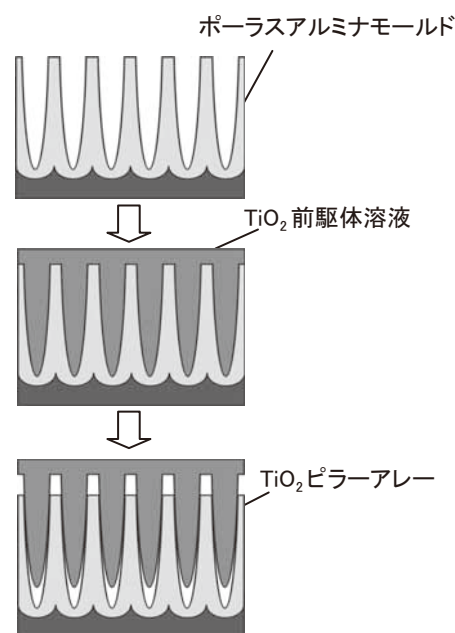


図2  $\text{TiO}_2$  ピラーアレーの形成プロセス

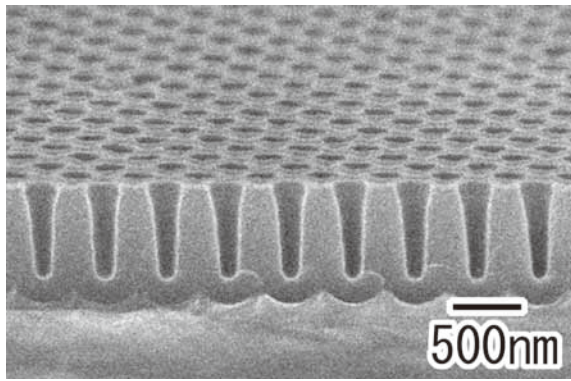


図3 陽極酸化ポーラスアルミナモールド SEM 像

図4には、本手法で得られた典型的な  $\text{TiO}_2$  ピラーアレーのSEM像を示す。SEM像より、ポーラスアルミナモールドの細孔径状に対応したテーパ形状のピラーが形成されている様子が観察された。図4(a)に示した表面SEM像より、 $\text{TiO}_2$  の突起周期は、ポーラスアルミナモールドと同様の500nmであることが確認された。モールドとして用いたポーラスアルミナの細孔深さは850nmであったが、ナノインプリントによって形成されたピラーの高さは650nmであった。これは、前駆体溶液が乾燥する際に、体積の収縮が起こったことによるものであると考えられる。

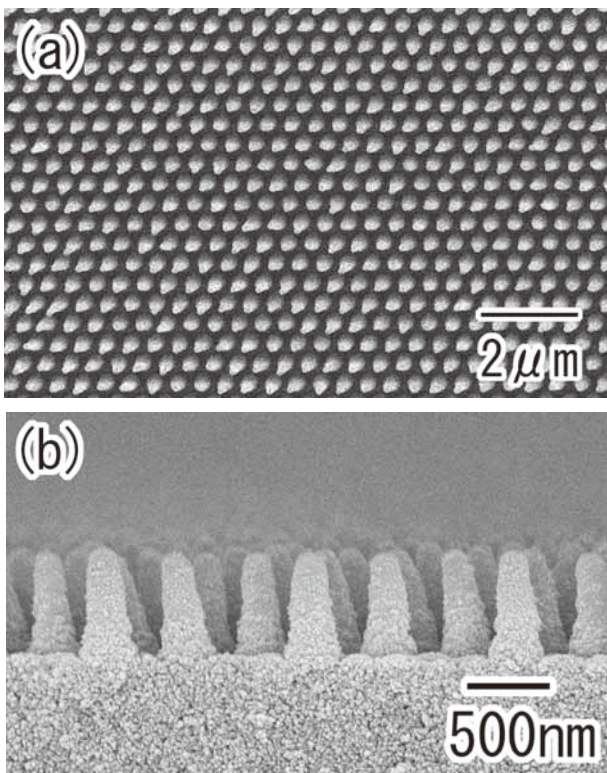


図4  $\text{TiO}_2$  ナノピラーアレーSEM像  
(a)表面, (b)断面

高規則性ポーラスアルミナの特徴の一つに、高アスペクト比のホールアレー構造が形成可能であるといった点が挙げられる。そのため、高規則性ポーラスアルミナモールドを用いたナノインプリント法では、既存のモールド作製

技術で得られたモールドを使用した場合には形成困難な、高アスペクト比のパターンの形成が可能であるといった特徴がある。図5には、高アスペクト比ポーラスアルミナモールドを用いたナノインプリントプロセスにより、 $\text{TiO}_2$  ピラーアレーの形成を行った結果を示す。実験には、細孔深さが  $5.5\mu\text{m}$  のポーラスアルミナをモールドとして用いた。SEM像より、高アスペクト比の  $\text{TiO}_2$  ピラーアレーが基板に対して垂直に配列している様子が観察された。得られた試料のピラー周期およびピラー高さは、500nm,  $3.3\mu\text{m}$  であった。この結果より、ナノインプリント用モールドとして用いるポーラスアルミナの細孔深さを深くすることにより、高アスペクト比の  $\text{TiO}_2$  ピラーアレーの形成が可能であることが確認された。

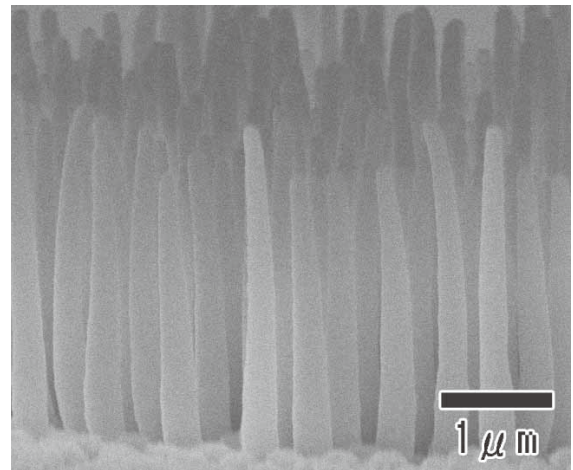


図5 高アスペクト比  $\text{TiO}_2$  ピラーアレー

図6は、ポーラスアルミナモールドと  $\text{TiO}_2$  ピラーの高さの関係をまとめたものである。モールド上に展開した  $\text{TiO}_2$  前駆体は、乾燥する際に体積収縮するためアルミナモールドの細孔深さに比べ、得られるピラー高さは短いものになることがわかる。しかしながら、モールドの細孔深さが深くなるに従い、ピラー高さも高くなっている様子が確認された。以上のことから、本手法では、用いるモールドの細孔深さを変化させることで、得られるピラー高さの制御が可能であることがわかった。

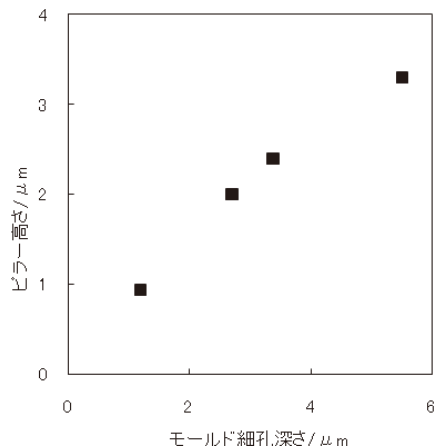


図6 モールド細孔深さとピラー高さの関係

### 3. まとめ

高規則性ポーラスアルミナをモールドとしたナノインプリントプロセスにより、規則的な  $\text{TiO}_2$  ナノピラーアレーの形成が可能であることがわかった。また、得られるピラーアレーの高さは、用いるポーラスアルミナモールドの細孔深さを変化させることにより制御可能であり、アスペクト比が10以上のピラーアレーを得ることも可能であった。本手法で作製された  $\text{TiO}_2$  ピラーアレーは、反射防止膜、色素増感型太陽電池の電極材料、光触媒等への応用が期待できる。

#### 【参考文献】

1. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Science* **272**, 85 (1996).
2. J. Haisma, M. Verheijen, K. Heuvel, and J. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. B* **143**, 4124 (1996).
3. H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
4. T. Yanagishita, K. Nishio and H. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L804 (2006).
5. T. Yanagishita, N. Kumagai, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 569 (2007).
6. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, L35 (2007).
7. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 067004 (2008).
8. T. Yanagishita, T. Kondo, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 1856 (2008).
9. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Express*, **2**, 022001 (2009).
10. T. Yanagishita, T. Endo, Y. Yamaguchi, K. Nishio, and H. Masuda, *Chem. Lett.*, **38**, 274 (2009).

# 金属ナノ構造体の形状制御による光電場増強の高効率化

近藤 敏彰

## 1. はじめに

金属ナノ微粒体に光を照射すると、微粒子の表面近傍に、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に由来した光電場増強場が形成される<sup>1-3</sup>。単一の銀粒子においては、光電場強度は入射光と比較して $10^2$ 倍程度に増強されることがシミュレーションから予測されている。光電場増強場を利用したセンシングデバイスや非線形光学素子などの光機能デバイスが多数提案されており、デバイスの高性能化を目指して光電場増強の高効率化が望まれている。光電場の増強度は、微粒子の大きさや形状に依存する<sup>4-6</sup>。微粒子の体積が変化すると、プラズモン吸収の波長帯域はシフトする。また、微粒子の先鋭な部分には光電場が強局在する。我々はこれまでに、陽極酸化ポーラスアルミナの均質な細孔形状に着目し、ポーラスアルミナを蒸着マスクとした金属ナノドットアレーの形成と光機能デバイスへの応用について検討を行ってきた<sup>7-10</sup>。その結果、ドット形状の精密制御により、プラズモン特性の制御および光電場増強の最適化が可能であることを見出している<sup>9-10</sup>。

本報告では、蒸着マスクとなる陽極酸化ポーラスアルミナの開口形状にもとづく、金属ナノドットの形状制御について述べる。また、形状制御された金属ナノドットアレーの光電場増強度の高効率化について、表面増強ラマン散乱 (SERS) 強度を指標に検討した結果についても述べる。

## 2. 四角形金属ドットアレーの形成

図1に示すように、陽極酸化ポーラスアルミナを所望の基板に密着させ金属を蒸着することで、形状が精密に制御された金属ナノドットアレーを形成する。形成され

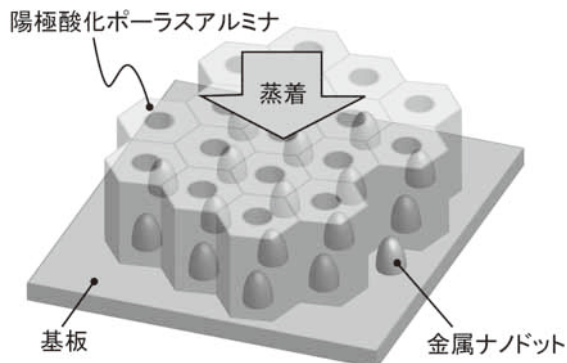


図1. 陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとした金属ナノドットアレー作製の模式図。

るドットの形状と配列周期は、ポーラスアルミナの細孔の開口形状および配列周期によりそれぞれ決定される。通常、陽極酸化ポーラスアルミナは、図2(a)に示すような、円形の開口形状を有する細孔が六方配列したポーラス構造体であるが、陽極酸化の前処理としてアルミ表面にテクスチャリング処理を施すことにより、適当な開口形状を有するポーラスアルミナを得ることが可能となる。本検討では、テクスチャリングプロセスを追加することで、図2(b)に示すような四角形の開口形状を有するポーラスアルミナの作製を行った。そして、このアルミナを蒸着マスクとした、四角形状の金属ナノドットアレーの形成について検討を行った。

図3には、作製された四角形の開口形状を有する陽極酸化ポーラスアルミナのSEM観察像を示す。表面にテクスチャリングパターンが形成された高純度アルミを適切

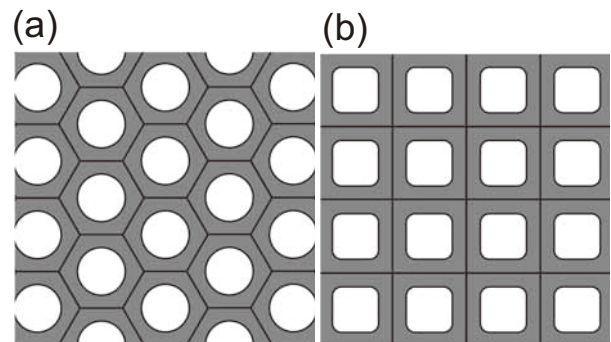


図2. 開口形状が(a)円形、(b)四角形の陽極酸化ポーラスアルミナの模式図。

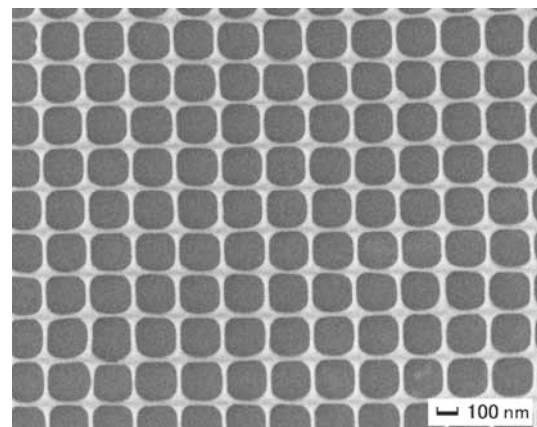


図3. 四角形の開口を有する陽極酸化ポーラスアルミナマスク。



な条件下にて陽極酸化することで、四角形の開口を有するポーラスアルミナを得た。SEM像より、一辺が約180 nmの四角形の細孔が周期200 nmで四方配列している様子が確認された。

図4には、図3のポーラスアルミナをマスクとして、蒸着により形成された四角形AuナノドットアレイのSEM観察像を示す。一辺が約180 nmのAuナノドットが、周期200 nmで四方配列している様子が観察された。図4の挿入図にはドットアレイの斜め観察像を示す。均一な高さのドットアレイが形成されている様子が観察された。ナノドットの高さは蒸着量を調節することで制御した。

図5には、四角形Auナノドットアレイの透過吸収スペクトルの測定結果を示す。ドット高さが20 nmのとき、プラズモン吸収のピークは観察されなかった。ドット高さが60 nmのとき、波長600 nmに吸収ピークが観察された。ドットが高くなるにしたがって吸収ピークが明瞭に観察されるようになった。

### 3. 表面増強ラマン散乱スペクトルの測定

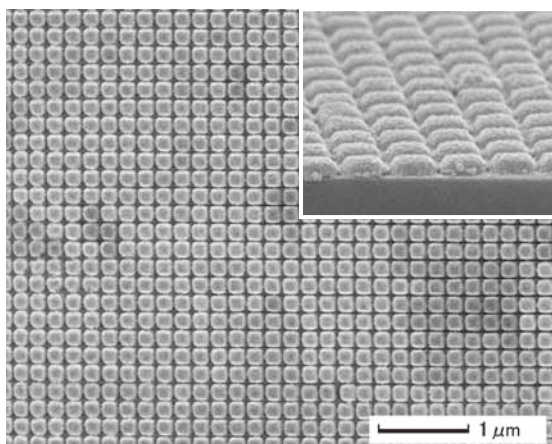


図4. 四角形 Au ナノドットアレイのSEM像.

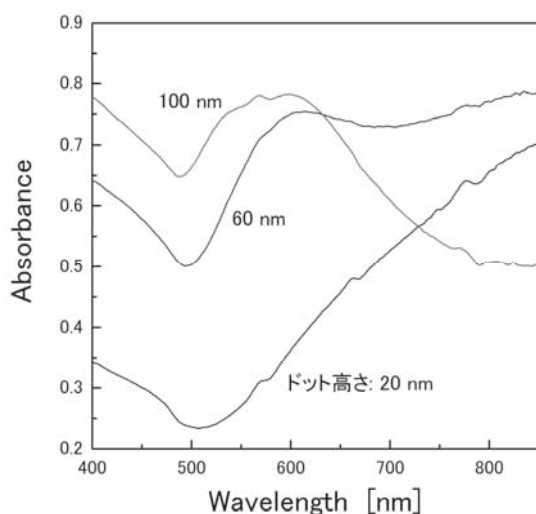


図5. 四角形 Au ナノドットアレイの透過吸収スペクトル.

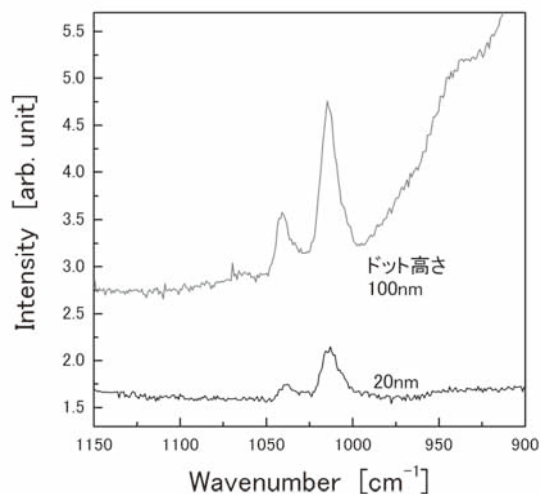


図6. 四角形 Au ナノドットアレイを用いたピリジン分子のラマンスペクトルの測定結果.

ピリジン溶液をドットアレイに滴下、乾燥後、顕微ラマン分光装置によりドットに吸着したピリジン分子のラマンスペクトルの測定を行った。励起光源にはHe-Neレーザー（波長:633 nm）を用いた。図6には、作製した四角形Auナノドットアレイにおけるラマンスペクトルの測定結果を示す。Auドットに吸着したピリジン分子のラマン信号が $1014\text{ cm}^{-1}$ と $1040\text{ cm}^{-1}$ に検出された。ドット高さが高くなるにしたがってラマン散乱強度は強くなった。ドット高さ100 nmのときの信号強度は、ドット高さ20 nmの場合の約2.5倍であった。図5の吸収スペクトルから、ドット高さが高くなることでLSPRが誘起されることが分かる。高さの高いドットでは光電場増強が効率的になされ、ラマン信号強度が増加したと考えられる。

### 4. まとめ

細孔の開口形状が四角形の陽極酸化ポーラスアルミナを作製し、それを蒸着マスクに形成された四角形Auドットアレイを用いてSER S測定を行った。形成されたドットの形状は、マスクであるポーラスアルミナの細孔形状をよく反映しており、蒸着マスクの細孔配列の変化によって、ドットの形状や配列の制御が可能であることが確認された。SER S測定の結果より、四角形ドットアレイは高効率な光電場増強場となることが示唆された。本研究における作製手法は、所望の基板へのドットアレイの形成を可能にする。また、電子線描画を応用したドットアレイの手法と比較して金属ナノドットアレイの形成が容易である。今後、蒸着マスクとする陽極酸化ポーラスアルミナの開口形状を適切に選択することで、さらに高効率な光電場増強場の形成を試みる。

### 【参考文献】

1. S. Link and M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8410.

2. L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* 2006, 6, 2060.
3. S. Zou and G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* 2005, 403, 62.
4. K. Sugawa, T. Kawahara, T. Akiyama, M. Kobayashi, A. Takahara, and S. Yamada, *Chem. Lett.* 2009, 38, 326.
5. J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, S. Schultz, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 341, 1.
6. L. Sherry, R. Jin, C. Mirkin, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* 2006, 6, 2060.
7. H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996, 35, L126.
8. H. Masuda, K. Yasui, K. Nishio, *Adv. Mater.* 2000, 14, 1031.
9. F. Matsumoto, M. Ishikawa, K. Nishio, H. Masuda, *Chem. Lett.* 2005, 34, 508.
10. T. Kondo, F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda, *Chem. Lett.* 2008, 37, 466.

# アルミナナノホールアレーにもとづく生体関連分子のナノパターンニング

益田秀樹

## 1. はじめに

生体関連分子のナノメートルスケールでのパターンニングは、様々なバイオデバイスを構築する上で重要な課題とされているが、微細な構造を高スループットでパターンニング可能な手法はこれまでに確立されていない。自己組織化的に規則ポラス構造を形成する陽極酸化ポラスアルミナは、微細な規則構造を容易に得られることから、種々の生体関連分子をパターンニングするための出発構造としての利用が期待される。生体関連分子のパターンニングにおいては、生体関連分子の活性を保持したまま加工を行うことが必須であり、加工プロセスも活性の保持を前提に選択することが重要となる。有機薄膜のパターンニングを効率的に実現可能なプロセスとして、深紫外光を用いた加工プロセスが報告されている<sup>1,2</sup>。このプロセスでは、エキシマー光源からの深紫外光(172nm)を用い、有機薄膜分子のパターンニングを行なうが、この波長の光は、空气中を透過することが可能なことから、生体関連分子の活性を保持したまま加工することが可能になるものと期待される。本研究では、アルミナナノホールアレーマスクと深紫外光照射による生体関連分子の高スループットなナノパターンニングについて検討を加えた。本手法によれば、生体関連分子を効率的にパターンニングすることが可能となりバイオチップ、バイオセンサに代表されるバイオデバイスの構築への応用が期待できる。

## 2. アルミナナノホールアレーをマスクとする有機薄膜の深紫外光照射によるパターンニング

生体関連分子のパターンニングに先立ち、アルミナマスクを用いたセルフアッセムル膜(SAM膜)のパターンニングについて検討を行った。図1に、パターンニングのマスクとして用いた陽極酸化ポラスアルミナのSEM像を示す。周期500nmで規則的な細孔が配列している様子が確認できる。マスクの作製には、電解研磨を行ったAl板に、ナノインプリントプロセスを用いたテクスチャリング処理を施し、陽極酸化時の孔発生を制御を行うことで、細孔が試料全面にわたって理想配列した陽極酸化ポラスアルミナを作製する手法を用いた<sup>3</sup>。陽極酸化後地金Alを溶解し、バリア層を除去することでスルーホールとマ

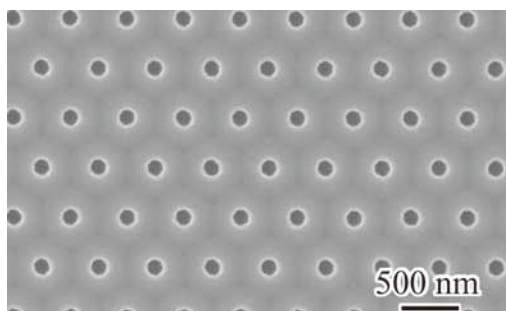


図1 陽極酸化ポラスアルミナ SEM 像

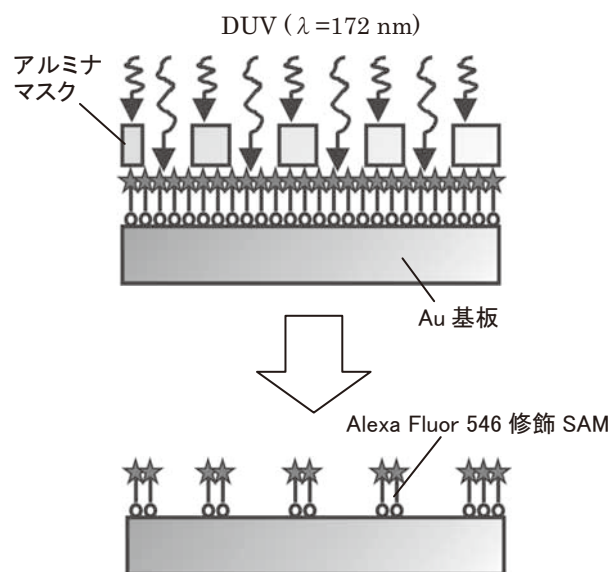


図2 SAM ナノパターン形成プロセス

スクとした<sup>4</sup>。図2には、SAM膜をパターンニングする際のプロセスの模式図を示す。Au基板上に-SH基を介して固定したSAM膜上に、アルミナマスクを固定し、エキシマー光源からのDUV光(172nm)の照射を行った。

図3には、DUV照射後のSAM膜の蛍光顕微鏡像を示す。パターンを観察のためSAM膜に蛍光色素(Alexa-Fluor546)の標識を行った。図3の蛍光象において、アルミナマスク開口部に対応し、500nm周期で黒色のスポットが確認されており、マスク開口部でSAM膜が選択的に除去されたことを示している。

本プロセスにおいて、形成されるパターンの周期は、マスクとして用いられるアルミナマスクの幾何学構造により制御することが可能であり、より微細なパターンの形成が可能なが確認されている。

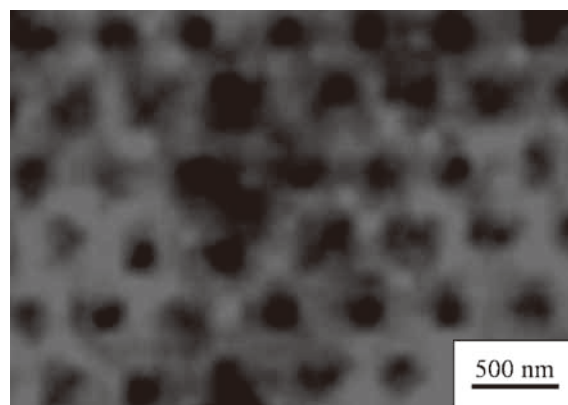


図3 SAM 膜の蛍光顕微鏡像

SAM膜のDUV照射によるパターンニングは、蛍光像観察以外にも、電気化学測定によっても確認することができる。図4には、パターンニングされたSAM膜を有するAuを電極とした際のサイクリックボルタムグラムの例を示す。測定には Redox 対として  $1\text{mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  を用いた。図4において、微小電極特有な S 字型のボルタムグラムが得られており、アルミナマスクによりSAM膜が除去され、周期的に露出したAu部分が微小電極アレーとして機能していることを示している。

図5には、Redox 種の濃度を变化させた際のサイクリックボルタムグラムの測定結果を示す。濃度に対応して定常電流が観察されている、本系が良好な定量性を有していることがわかる。これらの結果は、DUV照射によるパターンニングを検証すると同時に、本手法が簡便な微小電極作製法としても有効なことを示している。

本手法において、SAM膜が除去される機構の詳細に関しては、現時点では明らかではない。照射波長  $172\text{nm}$  の光エネルギーは、C-C結合を切断するには十分ではなく、このことから、DUVにより生成した活性酸素種が細孔内を拡散し、SAM膜の分解・除去を可能にしているものと考えられる。この点に関しては、酸素を除去した雰囲気下DUV照射を行った実験からも支持されている。

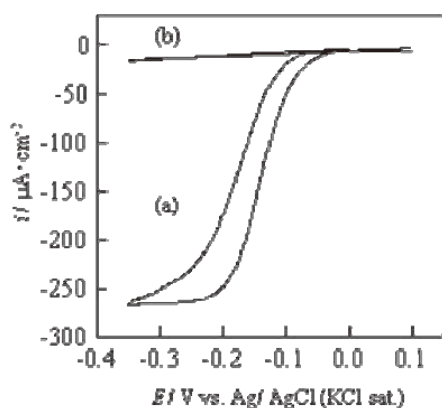


図4 500 nm 周期 SAM ナノパターンにもとづく Ru 錯体の酸化還元挙動  
電位掃引速度:  $1\text{ mVs}^{-1}$ , 窒素雰囲気下, (a)  $1\text{ mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 0.1\text{ M KF}$  (b)  $0.1\text{ M KF}$

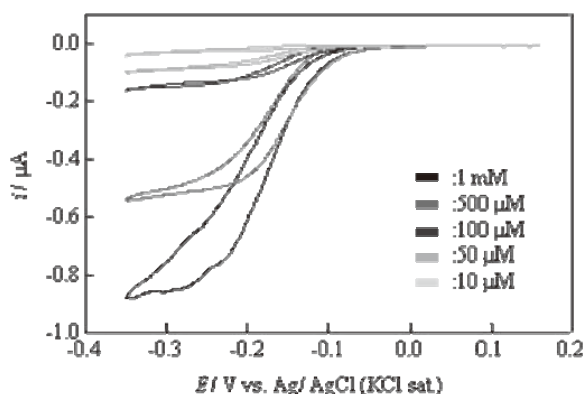


図5 Ru 錯体の酸化還元挙動の Ru 錯体濃度依存性  
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 0.1\text{ M KF}$   
電位掃引速度:  $1\text{ mVs}^{-1}$ , 窒素雰囲気下.

### 3. 生体関連分子のパターンニング

DUV照射による有機分子薄膜のパターンニングは、大気中で実施可能なことから、真空中では活性が失われてしまう生体関連分子のパターンニングに有効であると期待される。図6には、生体関連分子を基板上に固定し、アルミナマスクを用いパターンニングする際のプロセス図を示す。

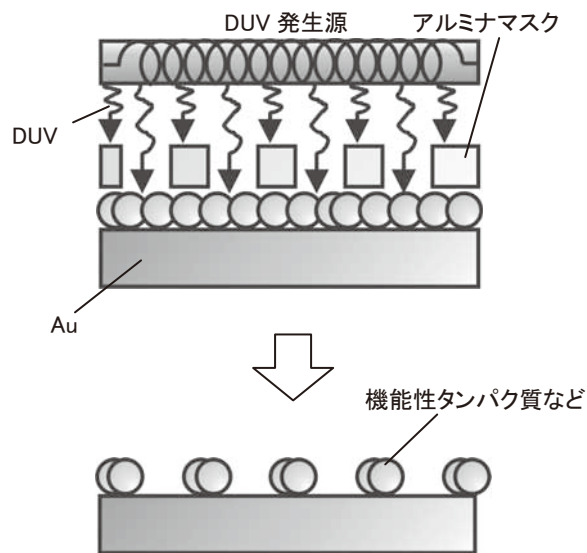


図6 アルミナマスクを用いた DNA のパターンニング

図7には、DUV 照射によりパターン化された生体関連分子の例をして、Au基板上に固定したDNAのパターンを示す。DNAの末端は、Auと強く結合する-SH基が導入されており、もう一方の末端には、蛍光顕微鏡観察を可能にする蛍光色素 (Alexa Fluor 488) が固定されている。パターンニングに用いたアルミナマスクの細孔周期は、 $500\text{nm}$ である。光源と基板距離は、 $2\text{mm}$ 、照射時間は、 $1\text{min}$ とした。

図7に示される蛍光顕微鏡像において、マスク開口部に対応して、黒いスポットが観察され、開口部分のDNAが選択的に除去されている様子が確認できる。スポットの周期は、マスクの細孔周期に対応して $500\text{nm}$ であった。

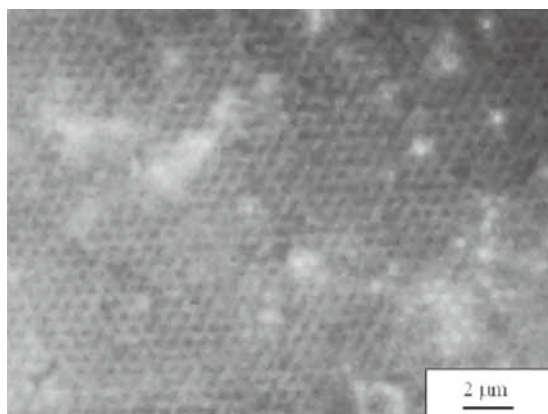


図7 パターン化された DNA の蛍光顕微鏡像

本手法により形成されたパターン化されたDNAに対し、相補塩基対によるハイブリダイゼーションを行った結果、ハイブリダイゼーションが可能なが確認され、パターンニング後もDNAが活性を保持していることが確認された。

#### 4. まとめ

規則的な細孔配列を有する陽極酸化ポーラスアルミナをマスクとし、DUV(波長172nm)照射を行うことによりマスクに対応して有機薄膜のパターンニングが可能なが確認された。末端に-SH基を有するアルカンチオールをAu基板上に固定し形成したSAM膜上にアルミナマスクを設置し、DUV照射を行った結果、マスク開口部のSAM膜が選択的に除去され、マスクに対応したパターンニングが可能なが確認された。更に、本手法を-SH末端を有するDNA薄膜に対して適用した結果、マスクに対応したパターンニングが可能なが確認された。また、形成されたDNAパターンがハイブリダイゼーション特性を保持していることが確認された。

本手法は、大気中で活性を保持したまま生体関連分子のパターンニングが可能ながことから、今後様々な生体関連分子の簡便なパターンニング手法としての応用が期待される。

#### 【参考文献】

1. H. Sugimura, and N. Nakagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, L968.
2. H. Sugiura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai, *Langmuir*, **2000**, 16, 885.
3. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 2770.
4. H. Masuda, and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, L126.

# 陽極酸化プロセスにもとづく多孔性中空粒子の形成

柳下 崇

## 1. はじめに

表面にナノスケールの細孔を有する多孔性中空微粒子は、比表面積が大きいことに加え、その細孔内に物質充填を行うことも可能であることから触媒担体や顔料など様々な分野への応用が期待できる<sup>1-3</sup>。多孔性中空微粒子が示す性質は、その表面構造に依存するため、細孔径、細孔間隔が制御された微粒子の作製を行うことが重要となる。これまでも、多孔性微粒子の作製には、液相法、気相法などいくつかの方法が提案されているが、これら既存の手法では、ナノスケールで幾何学形状が制御された多孔性微粒子の作製を行うことは困難であった<sup>4-6</sup>。

アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化すると、その表面にはサイズの均一な直行細孔が配列したナノホールアレー構造からなる酸化層が形成される<sup>7</sup>。このようにして形成される陽極酸化ポーラスアルミナは、作製条件を変化させることにより、細孔径、細孔周期、細孔深さをナノスケールで高精度に制御することが可能である。そのため、アルミニウム微粒子に陽極酸化を行えば、ナノスケールで幾何学構造が制御された多孔性微粒子の作製が可能になるものと期待できる。しかしながら、大量のアルミニウム微粒子を一度に陽極酸化するための手法は未だ確立されておらず、陽極酸化プロセスにもとづく多孔性微粒子の作製を行った報告はない。

本報告では、陽極酸化プロセスにより高スループットに多孔性微粒子の作製を行うことを目的に、パッキングさせたアルミニウム微粒子に陽極酸化を施す手法に関し検討を行った結果を示す<sup>8</sup>。この手法によれば、各微粒子を密着させることで通電することが可能となり、また、陽極酸化処理により表面に多孔質層を形成した微粒子は、容易に再分散させることが可能であるという特徴を有する。加えて、陽極酸化後の多孔性微粒子の残存地金を溶解除去することで中空化を行うことが可能であると考えられることから、表面幾何学形状が制御された多孔性中空微粒子の作製法として有望であると期待できる。

## 2. 多孔性微粒子の形成

図1に実験プロセスを示す。底部にフィルターを張り付けたチューブ内にアルミニウム微粒子を集積させ、その上から電極を押し付けることで微粒子同士をパッキングさせた。その後、アルミニウム微粒子パッキング体をシュウ酸電解液中に浸漬し、40Vの電圧条件下で陽極酸化を行い微粒子表面にポーラスアルミナを形成した。陽極酸化の後、微粒子は、蒸留水およびエタノールで洗浄しSEM観察を行った。

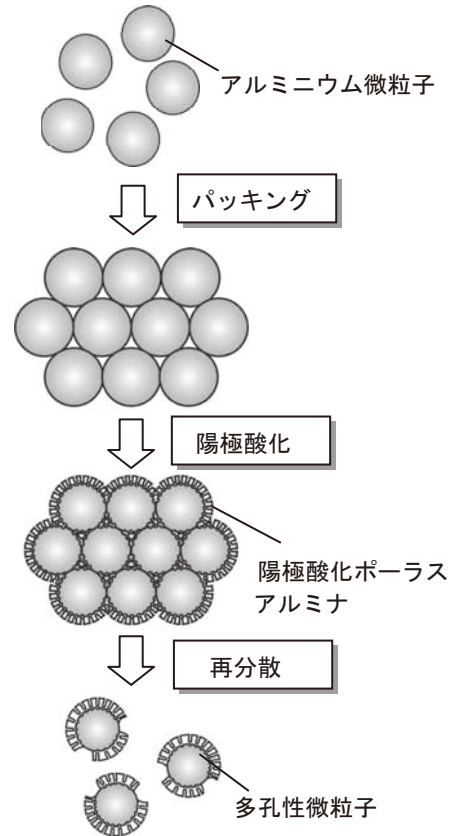


図1 多孔性微粒子の形成プロセス

図2は、陽極酸化前のアルミニウム微粒子のSEM像である。本検討では、ガスアトマイズ法で作製されたアルミニウム微粒子を用いた。SEM像より、サイズは不揃いであるが、粒子の形状は球形である様子が観察された。用いた微粒子の平均粒子径は $9.2\mu\text{m}$ であった。

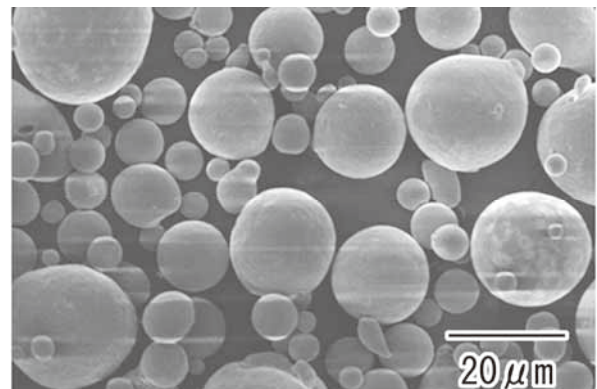


図2 陽極酸化前のアルミニウム微粒子

図3に陽極酸化後の多孔性微粒子のSEM像を示す。図3(a)に示した低倍像より、各微粒子は単離されていることから、陽極酸化後においても再分散が可能である様子が確認された。また、図3(b)に示した高倍像より、微粒子の表面にはポーラス層が形成されており、パッキングさせたアルミニウム微粒子に通電することで、微粒子表面を陽極酸化することが可能であることが確認された。SEM像より、得られた多孔性微粒子の細孔周期および細孔径は、それぞれ、30nm、10nmであることがわかった。

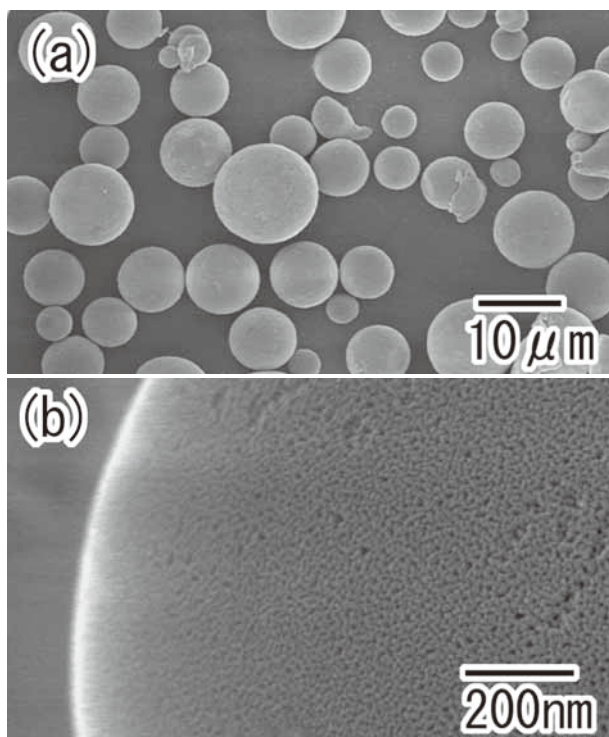


図3 陽極酸化後のアルミニウム微粒子のSEM像 (a)低倍, (b)高倍

陽極酸化プロセスでは、得られるポーラスアルミナの細孔周期は、陽極酸化電圧に依存して変化する。そのため、陽極酸化条件を変化させることにより、細孔周期を制御した多孔性微粒子の形成が期待できる。図4は、異なる陽極酸化電圧条件下で作製した微粒子の観察結果である。図4に示した各微粒子は、それぞれ、40V (a), 60V (b), 80V (c)で陽極酸化を行った。図4より、陽極酸化電圧が大きくなるに従い、細孔周期が広がっている様子が観察された。このことから、アルミニウム微粒子の陽極酸化を行うことで、細孔周期を制御した多孔性微粒子が形成可能であることがわかった。通常、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔周期と陽極酸化電圧には、2.5nm/Vの比例関係が成り立つことが知られている。しかしながら、微粒子表面に形成されたポーラス層の細孔周期は、若干狭くなることが確認された。これは、本プロセスでは、微粒子同士をパッキングさせて陽極酸化を行っていることから、微粒子間の接触抵抗が大きくなることが原因であると考えている。

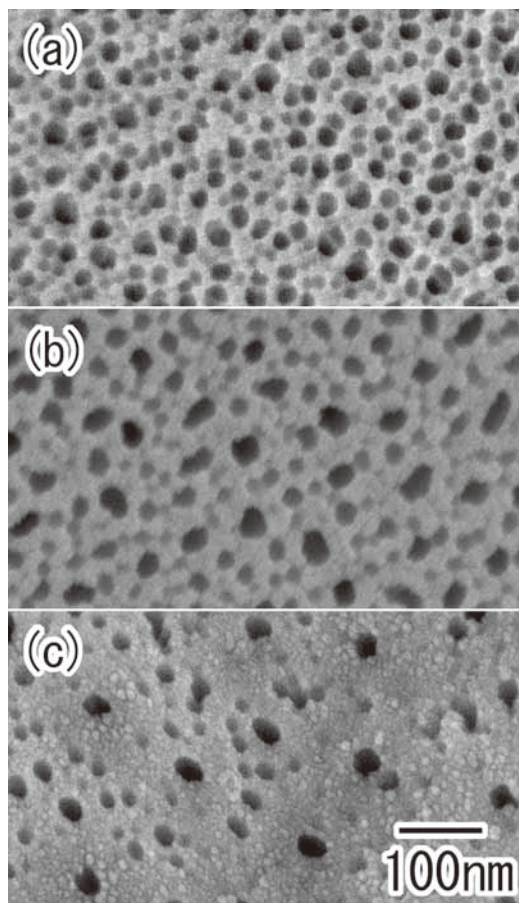


図4 異なる陽極酸化電圧条件下で作製した多孔性微粒子の表面SEM像 (a)40V, (b)60V, (c)80V

### 3. 多孔性中空微粒子の形成

陽極酸化プロセスにより作製した多孔性微粒子の中心部には、未酸化の残存アルミニウムが存在する。そのため、陽極酸化の後、地金部分のみ選択的に溶解除去することが可能となれば、陽極酸化ポーラスアルミナをシェルとする中空微粒子の形成が可能になると期待できる。本プロセスでは、図5に示すように、微粒子同士をパッキングして陽極酸化することから、粒子間接合部には電解液が浸透できず陽極酸化が進行しないと考えられる。そのため、粒子同士の接合部は、未酸化のアルミニウム地金が露出していることになる。そこで、粒子間接合部より選択的に地金を溶解除去する手法に関し検討を加えた。

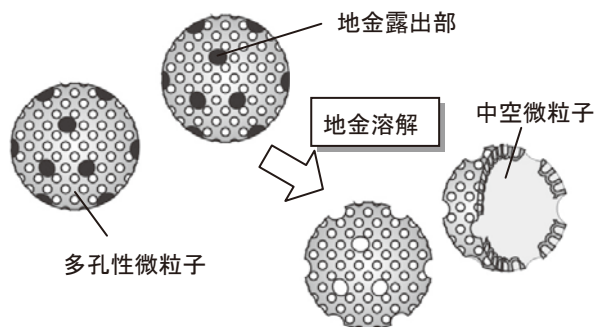


図5 中空粒子形成プロセス

図6に、地金溶解処理後の中空微粒子のSEM像を示す。地金アルミニウムの溶解には、ヨードメタノール溶液を用いた。図6(a)に示した低倍像より、球径の中空粒子が形成されている様子が観察された。このとき微粒子中央に観察された孔は、陽極酸化の際の微粒子接合部に対応すると考えられる。図6(b)に示した高倍像より、各細孔は深さ方向に成長しており、ポーラスアルミナ層の厚さは100nmであることが確認された。

図7には、陽極酸化時間を変化させて作製した中空微粒子の破断面SEM像を示す。陽極酸化時間が長くなるに従い、ポーラスアルミナ層の厚みが厚くなっている様子が観察された。得られた微粒子のポーラスアルミナ層の厚さは、それぞれ100nm, 280nm, 700nmであった。この結果より、本手法では、細孔深さを制御した多孔性中空粒子の形成が可能であることがわかった。

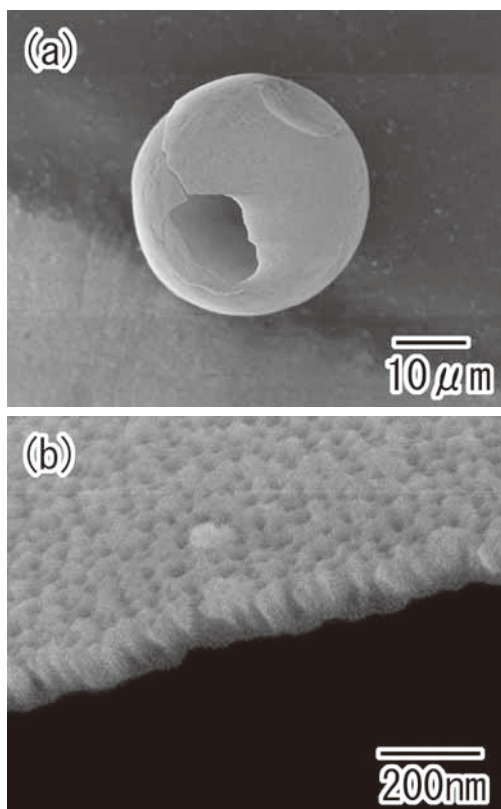


図6 多孔性中空微粒子 SEM 像 (a)低倍, (b)高倍

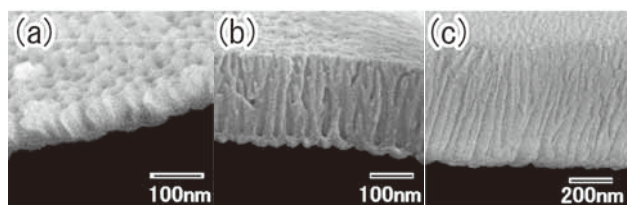


図7 陽極酸化時間を変化させて作製した多孔性中空微粒子 SEM 像 (a)1分, (b)5分, (c)10分

#### 4. まとめ

アルミニウム微粒子を用いた陽極酸化プロセスに基づき、細孔周期、細孔深さが制御された多孔性微粒子、多孔性中空微粒子の形成が可能であることが確認された。本手法によれば、高スループットな微粒子形成が可能であると考えられることから、得られた微粒子は、触媒、光学材料をはじめ様々な分野への応用が期待できる。

#### 【参考文献】

1. S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, and T. Hyeon: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7642 (2002).
2. L. R. Hirsch, J. B. Jackson, A. Lee, N. J. Hales, and J. L. West: *Anal. Chem.*, **75**, 2377 (2003).
3. K. T. Lee, Y. S. Jung, and S. M. Oh: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5652 (2003).
4. S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C. Shin, J. Yu, and T. Hyeon: *Adv. Mater.*, **14**, 19 (2002).
5. I. W. Lenggoro, B. Xia, and K. Okuyama: *Langmuir*, **18**, 4584 (2002).
6. Y. Zhang, E. Shi, Z. Chen, X. Li, and B. Xiao: *J. Chem. Mater.*, **16**, 4141 (2006).
7. H. Masuda and K. Fukuda: *Science*, **268**, 1466 (1995).
8. T. Yanagishita, S. Kimura, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Express*, **1**, 084001 (2008).



# 業績

## 【原著論文】

1. T. Kondo, F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda.  
Surface-enhanced Raman Scattering on Ordered Gold Nanodot Arrays Prepared from Anodic Porous Alumina Mask  
Chem. Lett., **37**, 467 (2008).
2. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda  
Antireflection Polymer Hole Array Structures by Inprinting Using Metal Molds from Anodic Porous Alumina  
Appl. Phys. Express, **1**, 067004 (2008).
3. H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, K. Itoh, T. Morikawa, H. Tamura, K. Nishio, and H. Masuda  
Magnetic Nanodot Array Formation by Exfoliation of Sputter-Deposited Magnetic Thin Films  
Appl. Phys. Express, **1**, 054001 (2008).
4. T. Yanagishita, S. Kimura, K. Nishio, and H. Masuda  
Fabrication of Hollow Spheres with Porous Structures by Anodization of Small Al Particles  
Appl. Phys. Express, **1**, 084001 (2008).
5. T. Yanagishita, T. Kondo, K. Nishio, and H. Masuda  
Optimization of AR structures of Polymre Based on Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina  
J. Vac. Sci. Technol. B, **26**, 1856 (2008).
6. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda  
Two Dimensional Photonic Crystal Composed of Ordered Polymer Nanopillar Arrays with High Aspect Ratios Using Anodic Porous Alumina Templates  
Appl. Phys. Express, **1**, 012002 (2008).
7. K. Nishio, T. Yanagishita, S. Hatakeyama, M. Maekawa, and H. Masuda  
Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina with Large Area by Vacuum Deposition of Al onto Mold  
J. Vac. Sci. Technol. B, **26**, L10 (2008).
8. T. Yanagishita, E. Endo, Y. Yamaguchi, K. Nishio, and H. Masuda  
Ordered Pillar Array Structures of TiO<sub>2</sub> by Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina as Mold  
Chem. Lett., **38**, 274 (2009).
9. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda

Anti-Reflection Structures on Lenses by Nanoimprinting Using Ordered Anodic Porous Alumina  
Appl. Phys. Express, **2**, 022001 (2009).

10. I. Mizuki, T. Kondo, K. Nishio, and H. Masuda  
Tranparentization of Tunnel-Etched Al Foil by Anodic Oxidation  
Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 020218 (2009).

11. T. Kondo, K. Nishio, and H. Masuda.  
Surface-Enhanced Raman Scattering in Multilayered Au Nanoparticles in Anodic Porous Alumina Matrix  
Appl. Phys. Express, **2**, 032001 (2009).

## 【解説】

1. 益田秀樹  
アルミナナノホールアレーの形成とパターンド媒体への応用  
Semiconductor FPD World, 7月号, P.38 (2008).
2. 西尾和之, 福島達郎, 益田秀樹  
マスクングプロセスにもとづく高規則 Al トンネルピット配列の形成  
表面技術, **59**, 448 (2008).
3. 益田秀樹  
陽極酸化プロセスによるアルミナナノホールアレーの作製と表面ナノ構造制御への応用  
真空, **52**, 1 (2009).

## 【書籍】

1. 益田秀樹, 柳下 崇 (分担)  
自己形成ナノモールド  
ナノインプリントの最新技術と装置・材料・応用  
フロンティア出版 (2008).
2. 益田秀樹, 西尾和之 (分担)  
ポーラス構造体形成への応用  
ナノインプリントの最新技術と装置・材料・応用  
フロンティア出版 (2008).
3. 益田秀樹, 西尾和之 (分担)  
多孔質金属薄膜, 多孔体の精密制御と機能・物性評価  
サイエンス&テクノロジー (2008).
4. 益田秀樹 (分担)  
現代界面コロイド化学の基礎  
丸善株式会社 (2009).

## 【口頭発表】

1. H. Masuda  
Nanoimprint Based on Highly Ordered Anodic Porous Alumina  
The 1st Asian Symposium on Nano Imprint Lithography, 2008年4月, 韓国
2. H. Masuda  
Fabrication of Functional Devices Based on Anodization of Al  
6th Asian Conference on Electrochemistry in Taipei, 2008年5月, 台湾
3. H. Masuda  
Functional Nanostructures Based on Highly Ordered Anodic Porous Alumina,  
Interfinish 2008 17th World Interfinish Congress & Exposition, 2008年6月, 韓国
4. 和田芳直, 柳下 崇, 木内正人, 益田秀樹  
表面支援レーザー脱離イオン化のための多孔アルミナ試料板におけるアルミナ層の役割  
第56回質量分析総合討論会, 2008年5月, 筑波
5. H. Masuda  
Functional nanodevices using anodic porous alumina  
International Symposium on Anodizing Science and Technology, 2008年7月, 札幌
6. 益田秀樹  
ポーラスアルミナの機能化とナノデバイスへの展開  
日本化学会 第二回関東支部大会, 2008年9月, 群馬
7. 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀樹  
ポーラスアルミナマスクを用いた形状制御されたメタルナノドットの形成とSERS  
第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月, 愛知
8. 遠藤剛英, 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスによる無機系反射防止構造の形成  
第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月, 愛知
9. 森下翔斗, 遠藤剛英, 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹  
ナノインプリントプロセスによるカーボンナノ規則構造の形成  
第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月, 愛知
10. 仁本草洋子, 原田真宏, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナマスクにもとづく酵素モザイク構造形成  
第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月, 愛知
11. 山田直人, 前川弘明, 西尾和之, 益田秀樹  
ネガ型レジストにもとづく高規則性ポーラスアルミナの形成  
第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月, 愛知
12. 新納幹大, 西尾和之, 益田秀樹  
ミリメートルスケール厚陽極酸化ポーラスアルミナの作製と光学特性  
第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月, 愛知
13. 柳下 崇, 藤村涼子, 西尾和之, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを用いたポリマーナノファイバーの連続形成  
第61回コロイドおよび界面化学討論会, 2008年9月, 九州
14. 前島有加里, 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹  
高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化  
第61回コロイドおよび界面化学討論会, 2008年9月, 九州
15. 宮崎泰平, 西尾和之, 益田秀樹  
酸化鉄ナノ粒子をテンプレートとする微細周期ポーラスアルミナの作製  
第61回コロイドおよび界面化学討論会, 2008年9月, 九州
16. T. Yanagishita, H. Endo, K. Nishio, H. Masuda  
Antireflection Structures by Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina Molds  
NNT'08, 2008年10月, 京都
17. H. Masuda, T. Kondo, T. Yanagishita, and K. Nishio  
Multilayered Structures of Metal Nanoparticles in Anodic Porous Alumina and Their Optical Properties  
214th Meeting of Electrochemical Society, 2008年10月, ハワイ
18. T. Fukushima, K. Nishio, and H. Masuda  
Control of Pitting Sites on Al Foil for Electrolytic Capacitor  
214th Meeting of Electrochemical Society, 2008年10月, ハワイ
19. T. Yanagishita, H. Endo, K. Nishio, and H. Masuda  
Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina as a Mold  
MRS 2008 fall meeting, 2008年11月, ボストン
20. T. Kondo, K. Nishio, and H. Masuda  
Fabrication and SERS Properties of Shape-controlled

Metal Nanodots Using Anodic Porous Alumina  
MRS 2008 fall meeting, 2008 年 11 月, ボストン

21. 柳下 崇  
陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくフォトニック結晶の作製  
第 26 回無機材料に関する最近の研究成果発表会, 2009 年 1 月, 東京
22. 益田秀樹, 近藤敏彰, 柳下崇, 西尾和之  
規則ポーラス構造によるナノ・マイクロ空間の形成と光電場制御  
2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月, 茨木
23. 柳下 崇, 村田直, 西尾和之, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを用いたナノインプリント法によるピラーアレーの形成と DNA 分離への応用  
2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月, 茨木
24. 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いた形状制御された金属ナノドットの形成と S E R S 特性  
2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月, 茨木
25. 新納幹大, 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀樹  
高アスペクト比シングルドメイン陽極酸化ポーラスアルミナの作製と光学特性  
2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月, 茨木
26. 近藤敏彰, 北岸直也, 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いた A 1 ナノワイヤーの作製と S E R S 基板への応用  
2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月, 茨木
27. 近藤敏彰, 北岸直也, 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いた金属ナノワイヤーアレーの作製  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
28. 福島達郎, 西尾和之, 益田秀樹  
A 1 トンネルエッチングの位置制御とピット成長挙動  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
29. 山田直人, 西尾和之, 益田秀樹  
アルミナナノホールアレーにもとづくパターンド磁気記録媒体の作製  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
30. 仁本草洋子, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナマスクにもとづく酵素のパターニングとモザイク構造形成  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
31. 前島有加里, 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを用いた膜乳化法による単分散チタニア微粒子の形成  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
32. 今泉正彦, 柳下 崇, 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化による中空ポーラスチタニア微粒子の形成  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
33. 岡部都子, 柳下 崇, 水木一成, 西尾和之, 益田秀樹  
背面冷却陽極酸化システムの構築  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
34. 宮崎隼人, 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとした金属ナノロッドアレーの作製と S E R S 特性  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
35. 山口祐貴泰, 柳下崇, 遠藤剛英, 西尾和之, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスによるチタニア規則表面の形成  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
36. 湯田貫太郎, 柳下 崇, 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀樹  
膜乳化プロセスによる構成粒子数が制御された微粒子凝集体の形成  
2009 年 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
37. 西尾和之, 益田秀樹  
金のアノード酸化による多孔質皮膜の形成  
表面技術 第 119 回講演大会, 2009 年 3 月, 山梨
38. 近藤敏彰, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナの光機能性デバイスへの応用  
表面技術 第 119 回講演大会, 2009 年 3 月, 山梨
39. H. Masuda, K. Nishio, and T. Kondo  
Fabrication of Functional Optical Devices Using Highly Ordered Anodic Porous Alumina  
PIERS 2009 in Beijing, 2009 年 3 月, 中国

【特許】

(1)国内特許出願 7 件

# 重点研究室 透明機能材料グループ



# 重点研究室 透明機能材料グループ

グループリーダー 長谷川 哲也

## 【基本構想】

長谷川「光磁気デバイス」プロジェクト（平成 15 年度～20 年度）において独自に開発した透明機能性材料を実用化するための技術開発を進める。ニオブを添加した二酸化チタン(TNO)が低い電気抵抗率と高い透明性を有することを見出したが、これを ITO 代替材料として確立すべく、大面積成膜に適したスパッタリング法を用いて、良好な透明導電性を有する TNO 膜の作製を行う。また、屈折率が高い、赤外領域での透明性が高いなど、TNO に特有の性質を利用し、透明導電体として新たな応用領域の開発を目指す。さらに、透明酸化物を母体とした新奇な透明電子機能（強磁性、強誘電性、蛍光特性など）の開拓、デバイス応用に取り組む。

## 1. 平成 20 年度の研究目的

重点研究室初年度となる平成 20 年度は、以下の各項目を重点課題として研究開発を行った。

- (1) ニオブ添加二酸化チタン系透明導電体のガラス基板上へのスパッタ成膜
- (2) ニオブ添加二酸化チタン系透明導電体のプラスチック上への低温成膜
- (3) ニオブ添加二酸化チタン系透明導電体の LED 用電極としての応用
- (4) 新奇透明機能材料の開発

二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は光触媒として実用化が進んでおり、活発に研究が繰り返されている。一方近年、エレクトロニクス材料としての期待も高まりつつあるが、輸送特性やバンド構造など基礎物性面では不明な点も多い。我々は、本グループの前身である流動研究プロジェクト「光磁気デバイス」において、ニオブを添加したアナターゼ型二酸化チタン薄膜( $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ; TNO)をパルスレーザー蒸着(PLD)法により合成したところ、 $10^{-4} \Omega \text{cm}$  台の電気抵抗率を示すことを見出した。これは、+5 価のニオブが+4 価のチタンを置換することで n 型キャリアが生じたためと考える。ニオブ添加量が数%程度であれば、可視光領域の透過率は5%以下と高く、透明導電体としての応用が期待される。

現在、透明導電体としては、スズ添加酸化インジウム(ITO)が主流となっているが、ITO の主要構成元素であるインジウムはいわゆる希少元素に分類され、資源の枯渇が危惧されている。このため、ITO 代替材料の開発が国家的な急務となっている。上記 TNO は、資源として豊富なチタンを主成分としており、資源面での心配はない。また、透明導電体としての特性も、ほぼ ITO に匹敵することから、ITO 代替材料の有力な候補の一つとなりうる。実際、上記二酸化チタンをベースとする透明導電体の開発は、文部科学省「元素戦略プロジェクト」の一つとして、現在研究を推進している。

透明導電体としての応用を考えた場合、ガラスやプラスチックなどの安価な基板上に、大面積の膜を作製する必要がある。我々は、大面積成膜が可能でかつ実用性でもあるスパッタリングに注目し、ガラス基板上への成膜を試みてきた結果、ガラス上多結晶膜でも  $10^{-4} \Omega \text{cm}$  台の電気抵抗率を達成するに至っている。また合成プロセスとしても、加熱基板上への直接成膜の他、一旦アモルファス体を合成し、これを還元雰囲気下でアニールして結晶化させる方法を開発してきた。平成 20 年度はこのプロセスをさらに改良し、プロセス温度の抑制を追求した。プロセス温度を下げることによって、プラスチック上への成膜が可能となり、TNO の応用範囲が大幅に拡大するものと期待される。

平成 20 年度は、TNO の特徴を生かした新たな応用の開拓にも力を注いだ。他の透明導電体にみられない TNO にユニークな性質の一つとして、高い屈折率( $\sim 2.4$ )があげられる。この屈折率は GaN の値とほぼ等しいことから、青色(白色)LED用の透明電極として用いれば、界面での反射を軽減でき、光の取り出し効率が大幅に向上するものと期待される。

一方、透明導電性以外にも、遷移金属を添加した二酸化チタンにおける透明強磁性、Co や Mn の三角格子からなる層状スピンフラストレート系、希土類元素を含むチタン酸化物におけるマルチフェロイック物性などについても研究を進めた。

## 2. 平成 20 年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成 20 年度の具体的な研究成果である。

- (1) ニオブ添加二酸化チタン系透明導電膜の直接スパッタ合成

低い抵抗率を有する Nb 添加アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  (TNO) 多結晶薄膜を得るためには、アモルファス体還元性雰囲気下でアニールして結晶化させることが有効である。しかしながら、実用化の観点からは、できるだけ過程の少ない合成プロセスが求められており、高い透明導電性を有する多結晶

薄膜を直接合成できれば、実用上有利である。これまで as-grown の多結晶薄膜で透明導電性を実現することは試みられてきたが、低抵抗は得られていない。そこで、TNO シード層上に還元条件（低酸素分圧）で TNO 薄膜を形成する直接合成プロセスについて検討し、他の方法による薄膜との比較から、低抵抗化へ向けての指針を確立することを目指した。

LaAlO<sub>3</sub> (LAO) 基板とガラス基板上での安定相を比較した結果、LAO 基板上では、エピタキシャル応力によって、アナターゼ型構造の成長が安定化されていることがわかった（図 1）。一方、ガラス上においてはルチル型が多結晶薄膜が優先的に成長した。従って、ガラス表面にアナターゼを安定化させる拘束力を持たせることが重要であると結論した。

また、作製方法が異なる TNO 薄膜の輸送特性を比較した結果、抵抗率、特に移動度は作製方法に大きく依存した。移動度に影響を与える要因の一つが粒径であり、粒径が大きいほど移動度は向上した。従って、結晶粒径を大きくして粒界の影響を小さくすることが今後の課題である。

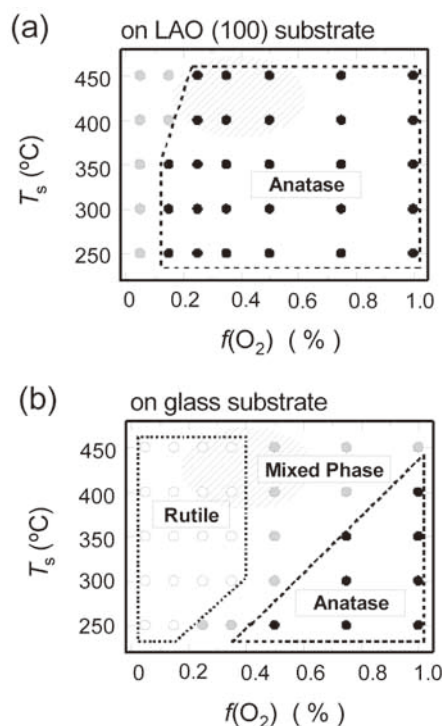


図 1. LAO 及びガラス基板上の安定相

(2) ニオブ添加二酸化チタン薄膜の低温合成とプラスチック上への成膜

低抵抗の TNO 多結晶薄膜を得るには、一旦アモルファスの TNO 薄膜を形成し、それを還元アニールによって結晶化させることが有効な方法である。しかしながら、アニール処理には 500°C 以上の温度が必要であり、低耐熱性基板上に TNO 薄膜を作製することは困難である。今後の発展が期待されるフレキシブルデバイスへの展開を考慮し、低温合成プロセスの開発を行った。

まず、アモルファス相形成時の合成条件と結晶化温度との関係について調べたところ、 $f(O_2)$  の増加につれ結晶化温度が低下することがわかった。例えば、 $f(O_2) = 0\%$  のときに 350°C であった結晶化温度は、 $f(O_2) = 25\%$  では 250°C まで低下する。その一方で、 $f(O_2)$  の増大にともない結晶化後の抵抗率は大幅に上昇した。

低い結晶化温度と低い電気抵抗を両立させるため、アモルファス薄膜の層構成に着目した。すなわち、低い結晶化温度を有するアモルファス薄膜を  $f(O_2) = 25\%$  で形成し、その上に  $f(O_2) = 0.05\%$  で成膜した。その結果、予想通り、300°C という比較的低い結晶化温度と  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  台の抵抗率を実現した。

さらに、上述の手法を用い、ポリイミドフィルム上への TNO 膜の合成を試みた結果、プロセス温度 250°C、抵抗率  $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  を達成した。低い抵抗率が要求されない用途（例えばタッチパネル用電極など）であれば、実用に耐える可能性がある。

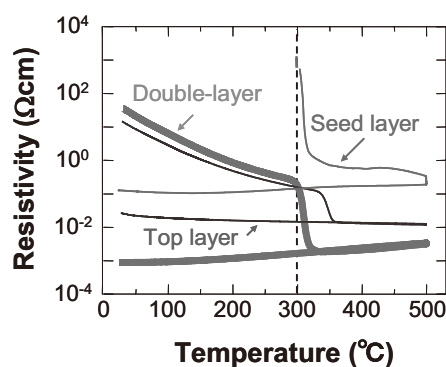
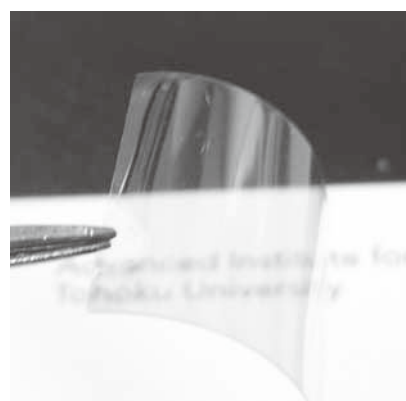


図 2. 2層構造 TNO 膜の結晶化プロセス



$$\rho = 1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$$

図 3. ポリイミド上の TNO 膜

(3) 二酸化チタン系透明導電体の GaN 上へのスパッタ成膜

GaN 系青色発光ダイオード(LED)を活用した白色 LED は、蛍光灯に代わる次世代照明として期待されており、高輝度

白色 LED の実現に向けて激しい開発競争が展開されている。LED 用透明電極として近年、ITO が実用化されているが、ITO の屈折率は波長 500 nm において 2 程度であり、GaN の屈折率(約 2.4)と大きな差があることから GaN/ITO 界面における光反射が無視できず、光取り出し効率を制限する要因となっている。そこで、GaN との屈折率マッチングに優れた TNO を LED 用透明電極として応用することを目指し、透明導電性に優れた TNO 薄膜を GaN 基板上へスパッタ成膜するための条件検討を行った。

その結果、酸素流量比  $f(O_2)$  を精密に制御することにより、アナターゼ単相を得ることに成功した。抵抗率は、 $f(O_2) = 0.125$  %付近で極小値 ( $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) を示したが、この値は LED 用透明電極に求められる条件をクリアしている。また、透過率は 70%、吸収率は約 5% (膜厚 170 nm) 程度であり、十分な透明性を確保できることがわかった。

#### (4) $\text{LiMO}_2$ (M=Co, Mn)系エピタキシャル薄膜の合成

$\alpha\text{-NaFeO}_2$  型  $\text{LiMO}_2$  (Rhombohedral 構造、以下 R) は、三角格子状  $\text{MO}_2$  層間と Li イオンが交互に積層した層状物質であり。Li イオンの出し入れにより導電性が大きく変化すると考えられるほか、三角格子に由来した特異な磁性の発現も期待できる。本研究では、M=Co, Mn についてエピタキシャル薄膜の合成を試みた。特に後者では、R 構造体の報告はまだない。

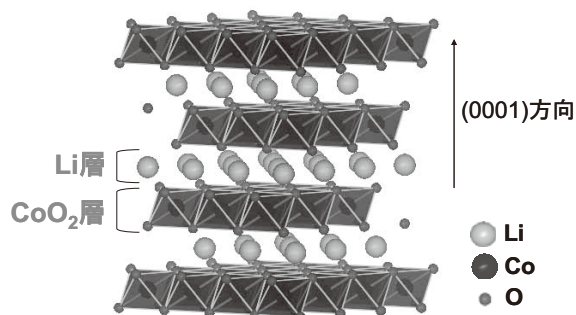


図 4.  $\text{LiCoO}_2$  の結晶構造

$\text{LiCoO}_2$  については、様々な合成条件を検討した結果、基板温度  $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  においてのみ  $\text{LiCoO}_2$  (R) 単相エピタキシャル薄膜が得られることが判明した。室温合成した試料では、Li 原子と Co 原子はランダムに配置していたが、これをアニール処理したところ、平坦な  $\text{LiCoO}_2$  エピタキシャル膜を得た。

$\text{LiMnO}_2$  膜に関しても、室温成膜した試料を高温アニールした結果、 $\text{LiMnO}_2$  (R) の単相エピタキシャル薄膜を得た。ここで、基板の圧縮応力が R 構造の安定化に寄与していることが示唆された。格子定数が縮むことにより配位子場分裂エネルギーが広がり、低スピン  $\text{Mn}^{3+}$  が安定化したものと考えられる。

(5) 希土類元素を含むチタン酸化物のエピタキシャル合成  
強磁性と強誘電性を同時に示すマルチフェロイック材料は、多重メモリやスイッチング素子などへの応用が期待

されている。本研究では、酸素過剰型層状ペロブスカイト酸化物  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln=希土類元素) に注目し、エピタキシャル薄膜の合成を試みた。Ln=La 系では、室温強誘電体であり、Ln サイトに有限のスピンをもつ希土類イオンを導入できれば、交互相関が期待される。

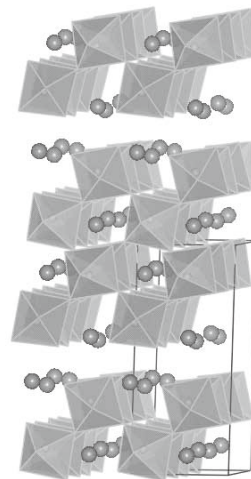


図 5.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の結晶構造

Ln=Sm 系について、様々な合成条件を検討した結果、基板温度  $800^\circ\text{C}$  でエピタキシャル膜を得た。ただし、結晶構造は酸素分圧  $P(O_2)$  に依存し、 $P(O_2) \geq 1 \times 10^{-5}$  Torr では (100) 配向した層状ペロブスカイトが、一方  $P(O_2) \leq 1 \times 10^{-6}$  Torr では、構造が未知の相が出現した。

今後は、作製した  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  エピタキシャル薄膜の電気・磁気特性の評価が急務である。



# TNO 透明導電体の低温合成とプラスチックフィルム上への適用

山田 直臣、ホアン ゴク ラン フン

## 1. はじめに

Nb をドーパしたアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  (TNO) は、高い電気伝導性と透明性をあわせ持つ透明導電体である<sup>1)</sup>。我々は、スパッタベースのプロセスで作製した TNO 多結晶薄膜を透明電極として応用することに取り組んでいる。高い電気伝導性を有する TNO 多結晶薄膜を作製するには、はじめにアモルファス TNO 薄膜を形成し、その後還元アニールによって結晶化させることが有効な方法であることを示してきた<sup>2~4)</sup>。

しかしながら、これまでの結晶化処理には  $500^\circ\text{C}$  以上でのアニールが必要であり、低耐熱性基板の上に導電性の多結晶薄膜を作製することが困難であった。今後の発展が期待されるフレキシブルデバイスへ本材料を応用していくことを考えると、プラスチック基板等へ低温で薄膜を形成するプロセスを開発する必要がある。

本研究では、アモルファス薄膜の結晶化温度を調べ、多結晶薄膜形成プロセスの低温化に取り組んだ。この取組みの中で、当研究グループが報告してきた「シード層」を用いた 2 層化アモルファス薄膜が、プロセスの低温化にも有効であることが判明した<sup>5)</sup>。本稿では、このシード層を用いた低温合成について報告する。

## 2. 実験

前駆体であるアモルファス薄膜は、rf スパッタリング法にて、非加熱のガラス基板上に作製した。 $\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$  焼結体をターゲットとして用い、120W の rf 電力を印加した。スパッタ圧力は  $1.0\text{ Pa}$  とし、種々の  $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$  流量比[以下、 $f(\text{O}_2)$ ]にてアモルファス薄膜を作製した。

TNO の抵抗率は、アモルファスが結晶化するとともに急激に低下する。そこで、アモルファス薄膜を加熱しながら抵抗率をモニターし、抵抗率が急激に低下した温度を結晶化温度と定義した。結晶化後のサンプルの輸送特性は Hall 効果測定、結晶構造は X 線回折法(XRD)にて評価した。薄膜中の Nb 濃度は  $0.41\text{at}\%$ であることを、ラザフォード後方散乱法により確認した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 結晶化温度と抵抗率の $f(\text{O}_2)$ 依存性

ここでは、TNO アモルファス薄膜の結晶化温度の決定方法についての詳細と、その結晶化温度がアモルファス相形成時の  $f(\text{O}_2)$  に強く依存することについて述べる。

結晶化温度の決定には、アモルファス薄膜を加熱しながら抵抗率をモニターする手法を用いた。測定は、水素雰囲気中で行った。典型的なアモルファス薄膜について、加熱温度  $T_a$

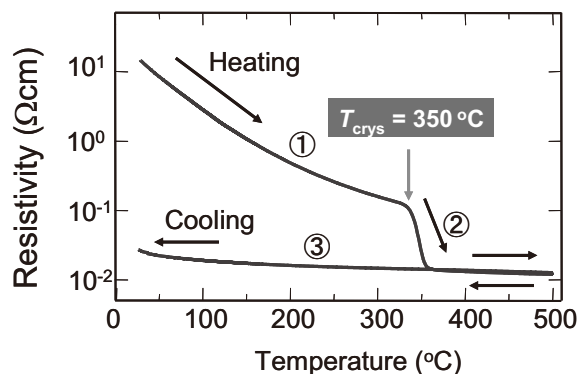


図 1: アモルファス薄膜を加熱しながら抵抗率をモニターしたときの、温度に対して抵抗率をプロットした図。

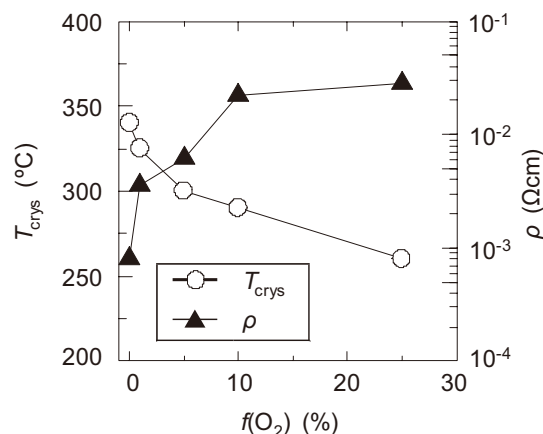


図 2: アモルファス薄膜成膜中の  $f(\text{O}_2)$  に対して、アニール後の抵抗率と結晶化温度をプロットした図。

に対して抵抗率  $\rho$  をプロットしたもの(以下、 $\rho-T_a$  曲線)を図 1 に示した。アモルファス薄膜を加熱していくと、アモルファス TNO が半導体であることを反映して、温度の上昇とともに  $\rho$  が減少する(図中の①)。さらに温度を上げると、 $T_a=350^\circ\text{C}$  付近から  $\rho$  の急峻な低下が観察される(図中の②)。この①と②の間で、アモルファス薄膜が結晶化している。すなわち、 $\rho$  の急峻な低下は結晶化にともなう低抵抗化であり、このときの温度を結晶化温度  $T_{\text{crys}}$  と定義することができる。結晶化後、室温まで冷却すると(図中の③)、 $\rho$  は加熱する前の値に比べて 4 桁以上小さくなる。以上の様に、 $\rho-T_a$  曲線によって TNO アモルファス薄膜の  $T_{\text{crys}}$  を決定することができる。

つぎに、アモルファス相形成時の  $f(\text{O}_2)$  に強く依存することについて述べる。図 2 は、アモルファス成膜時の  $f(\text{O}_2)$  に対し

ての結晶化温度をプロットしたものである。この図から、 $f(O_2)$ の増加に対して結晶化温度が低下することがわかる。例えば、 $f(O_2) = 0\%$ のときに  $T_{\text{cryst}} = 350^\circ\text{C}$  であったものが、 $f(O_2) = 5\%$ まで増加させると  $T_{\text{cryst}}$  は  $300^\circ\text{C}$  まで低下する。さらに  $f(O_2) = 25\%$ まで増大させると  $T_{\text{cryst}} = 250^\circ\text{C}$  まで低下させることができる。このように、アモルファス成膜時の  $f(O_2)$ を増加させることで  $T_{\text{cryst}}$ を低下させることができることがわかった。

その一方で、図 2 に示したように、 $f(O_2)$ の増大にともなって結晶化後の  $\rho$  が増大してしまう。すなわち、低い  $T_{\text{cryst}}$  のアモルファス薄膜を結晶化させても、低抵抗の多結晶薄膜を得ることができない。つまり、低い  $T_{\text{cryst}}$  と低い  $\rho$  を両立させることが難しい。低い  $\rho$  を得ようとすると、 $T_{\text{cryst}}$  の高い酸素欠損気味のアモルファス薄膜を成膜する必要がある。この問題を克服するために、我々は、アモルファス薄膜の層構成に着目した。

### 3.2 シード層を用いた結晶化温度低下

アニール後に低い  $\rho$  が得られる、酸素欠損気味のアモルファス薄膜の  $T_{\text{cryst}}$  を下げるために、アモルファス薄膜を 2 層構成にすることを試みた。具体的には、図 3(a) に示すように、(1) 低い  $T_{\text{cryst}}$  を有する 30 nm の薄いアモルファス薄膜を  $f(O_2) = 5\%$  で形成し、(2) その上に結晶化したときに低い  $\rho$  が得られるアモルファス薄膜を  $f(O_2) = 0.05\%$  で成膜する(以下、トップ層)。こうすることで、アニールの際に、第 1 層目が低い温度で結晶化し、この 1 層目と 2 層目の界面が核形成を促進する場となり、2 層目の結晶化温度を低下させると予想した。すなわち、第 1

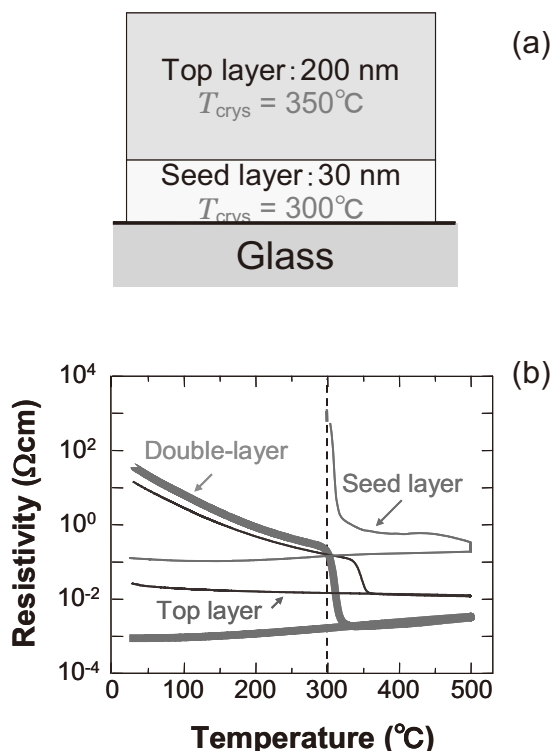


図 3: (a) 2 層化アモルファス薄膜の層構成と、(b) シード層、トップ層、2 層化アモルファス薄膜の  $\rho$ - $T_a$  曲線。

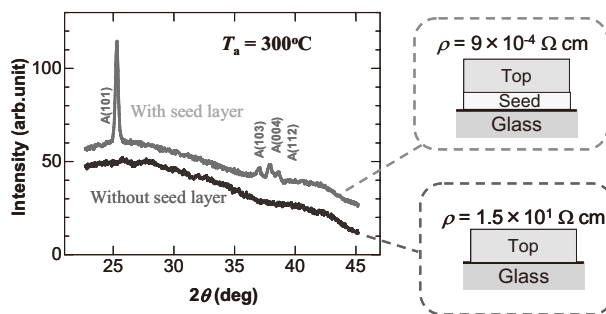


図 4: シード層の有無によるアニール後の XRD パターンの違い。

層目には、結晶の「種」をまく「シード層」としての役割を持たせることを考えた。

図 3(b)には、シード層単層、トップ層単層、2 層化薄膜、それぞれの  $\rho - T_a$  曲線を示した。この図から、2 層化薄膜の  $T_{\text{cryst}}$  はトップ層単層よりも低くなっており、シード層のそれと一致していることがわかる。この結果は、我々の予想通り、シード層の形成によりトップ層の結晶化が促進され、低温で結晶化したことを示している。さらに、その結晶化後における  $\rho$  は、トップ層単層のものよりも 1 桁程度低いことも見て取れる。シード層を用いた 2 層化アモルファス薄膜を前駆体として用いる本手法は、低い  $T_{\text{cryst}}$  と低い  $\rho$  を両立することができる優れた方法であるといえる。

もう少し具体的にシード層の有無による特性の違いをみてみよう。図 4 に、2 層化アモルファス薄膜とトップ層単層を  $300^\circ\text{C}$  で 1 時間アニールしたサンプルの XRD パターンを示す。シード層を形成した 2 層化薄膜は、アナターゼ型多結晶薄膜になっているが、トップ層単層ではアニール後もアモルファス構造を保っている。シード層の形成が  $T_{\text{cryst}}$  の低下に非常に有効であるということがわかる。さらに抵抗率に目を移すと、シード層を形成したときには  $300^\circ\text{C}$  という比較的低いアニール温度にもかかわらず、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$  台の  $\rho$  が得られている。ここで得られた  $\rho$  は、実用的な要求値に迫る値である。これまでは、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$  台の抵抗率を有する多結晶薄膜を得るためには、 $500^\circ\text{C}$  程度のアニール温度が必要であったが、本手法により、 $300^\circ\text{C}$  程度のアニール温度でもほぼ同等の特性を有する多結晶薄膜が得られるようになった。このように、シード層を用いることは、低いアニール温度で低い抵抗率の TNO 多結晶薄膜を得るための有効な手法であることがわかる。

### 3.3 プラスチックフィルム上への成膜

上で述べたように、シード層を用いることで、低いアニール温度で低抵抗の TNO 多結晶薄膜が得られるようになった。そこで、本手法を用いて低い抵抗率の多結晶薄膜をプラスチックフィルム上へ形成することを試みた。プラスチックフィルムには、透明ポリイミドフィルムを用いた。シード層は、図 2 中で  $T_{\text{cryst}} = 250^\circ\text{C}$  が得られる  $f(O_2) = 25\%$  で形成した。また、トップ層は、単層で最も低い  $\rho$  を得ることができる  $f(O_2) = 0.05\%$  で成膜した。結晶化処理として、 $250^\circ\text{C}$ 、2hrs の真空アニールを行った。

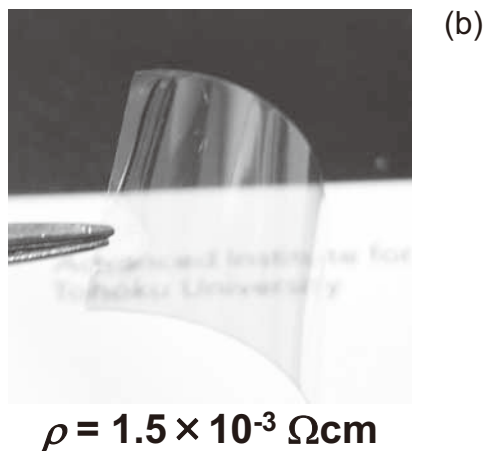
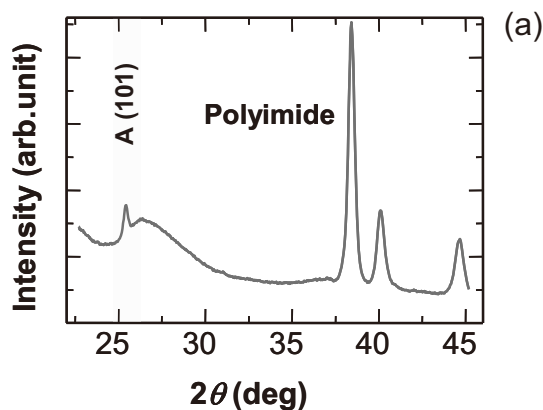


図5: (a) 透明ポリイミド上へ形成したTNO多結晶薄膜のXRDパターンと、(b)その外観写真。

図5にアニール後のXRDパターンと外観写真を示す。XRDパターンから、プラスチックフィルム上でもアニールによってアナターゼ型構造の多結晶薄膜が得られることがわかる。ルチル相やマグネリ相などの不純物ピークは見られなかった。高角度側( $2\theta > 37^\circ$ )の3本のピークはポリイミドフィルム由来のものであることは確認済みである。この多結晶薄膜の $\rho$ は $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ である。プラスチックフィルム上の透明導電膜

で低い抵抗率が要求されない用途(たとえば、タッチパネル用電極)であれば、実用に耐える可能性がある。また、図5(a)に示したように、透明性もきわめて高いことが確認できる。抵抗率がガラス上の薄膜と比べてやや高いのは、プラスチックフィルムからやってくる不純物(オリゴマー等)などの影響を受けているものと思われる。無機の不純物バリア層を設けることで、さらに抵抗率を低くすることも可能であると予想している。

#### 4. 今後の展望

シード層を用いた2層化アモルファス薄膜を前駆体として用いる手法により、 $300^\circ\text{C}$ 程度の低いアニール温度で $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を有するTNO多結晶薄膜をガラス上に形成することができるようになった。さらに、本手法はプラスチック基板への展開も可能であり、ポリイミドフィルム上で $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の抵抗率を有するTNO薄膜が得られることを示した。以上の結果は、フレキシブルデバイスへの適用の可能性を見出したものと考えられる。今後は、結晶化温度をさらに低下させる取り組みを行っていききたい。今回はシード層にもTNO薄膜を用いたが、より結晶化温度を低くする異種材料のシード層が存在する可能性は高いものと思われる。シード層の材料探索を中心に結晶化温度を低下させる取り組みを行っていく予定である。

#### 【参考文献】

1. Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba., G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. **86**, 252101 (2005).
2. T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. **90**, 212106 (2007).
3. N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 5275 (2007).
4. Y. Sato, H. Akizuki, T. Kamiyama and Y. Shigesato, Thin Solid Films **516**, 5758 (2008).
5. N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa, Appl. Phys. Express **1**, 115001 (2008).

# GaN 上へのアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ の成長

一杉 太郎、笠井 淳平

## 1. はじめに

GaN 系青色発光ダイオード(LED)を活用した白色 LED は次世代照明として期待され、高輝度白色 LED の実現に向けて激しい開発競争が展開されている。高輝度を実現するための方向性の一つに光取り出し効率の向上が挙げられる[1]。白色 LED 開発当初は LED 用透明電極として Ni-Au 系電極が使われてきたが、金属であるため透過率が低く、光取り出し効率の低下を招く原因になっていた(図 1 に GaN 系 LED の一般的な構造を示す)。

そこで、近年では、透光性の高い導電材料であるインジウム・スズ酸化物(ITO)電極が実用化されている。しかし、ITO の屈折率は波長 500 nm において 2 程度であり、GaN の屈折率(約 2.4)と大きな差があることから、p 型 GaN と ITO 透明電極界面における光反射が大きく、光取り出し効率を制限する要因となっている。

これらの背景より、高屈折率透明導電材料の開発が期待されている。特に GaN と屈折率のマッチングが良い透明導電体があれば、界面反射量が減るため高輝度 LED が実現する。また、ITO の需要増大により、その主構成元素であるインジウムの市場価格高騰が懸念されており[2]、安価で発光効率が向上する透明導電材料の開発が強く求められている。

我々の研究グループでは、パルスレーザー堆積法(PLD 法)により作製したアナターゼ型 Nb ドープ二酸化チタン( $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ : TNO)エピタキシャル薄膜が透明導電体になることを 2005 年に見出した[3-5]。その抵抗率は  $2.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可視光領域での内部透過率は 95%以上と従来の透明導電体(ITO 系、 $\text{SnO}_2$  系や ZnO 系など)と同等な特性を有している。最近では、ガラス基板上に成膜したアナターゼ

型 TNO 多結晶薄膜においても低抵抗化が実現し、PLD 法で  $4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、スパッタ法で  $6.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  の値が得られている[4-8]。この低抵抗 TNO 多結晶薄膜を得る重要な鍵が、アモルファスから結晶化するという成膜プロセスである。具体的には 0、ガラス基板を加熱せずにアモルファス TNO を成膜し、還元雰囲気下でアニールすることにより低抵抗アナターゼ TNO 多結晶を得るプロセスである。

本研究では GaN と TNO の屈折率のマッチングに注目し、TNO 薄膜を LED 用透明電極として応用することを目指している。様々な条件下で GaN テンプレート基板上にアナターゼ型 TNO 薄膜をスパッタ成膜し、その輸送特性や光学特性を詳細に調べ、LED 用透明電極への応用の可能性を検討した結果を報告する。

## 1. 1 屈折率

我々は、TNO 薄膜の屈折率が GaN の屈折率(約 2.4)に近いことに着目した。図 2 に  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板上と GaN(0001)基板上にスパッタ法を用いて TNO を成長させた時の外観図を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板では TNO と屈折率の差が大きく、反射光による干渉により、薄膜パターンがはっきりと視認できるが、GaN(0001)基板では屈折率が一致するため、薄膜を視認することはできない。これは、透明電極に TNO 薄膜を用いれば、屈折率の一致により界面における反射ロスを低減でき、光取り出し効率の大幅な向上が可能であることを示している。この応用は従来の透明導電体にはできない、TNO ならではのアプリケーションである。

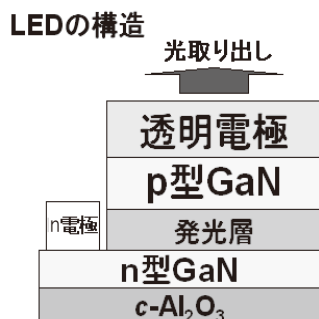


図 1 LED の構造  
(フェイスアップタイプ)

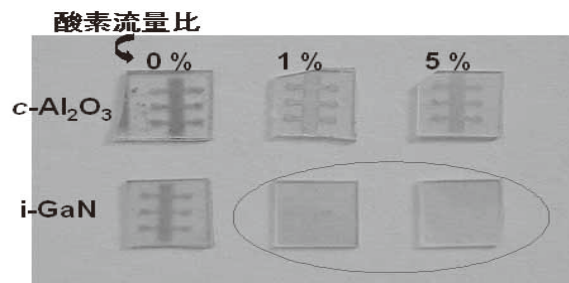


図 2.  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  と GaN(0001) テンプレート上に作製した  $\text{TiO}_2$  系透明導電膜の外観 (i-GaN は絶縁性 GaN の略)。

## 1. 2 TiO<sub>2</sub>とGaNの結晶構造

TiO<sub>2</sub>には様々な結晶構造が存在するが、最も有名な結晶構造が、バルク体において最安定相のルチル型( $a = b = 0.4584$  nm、 $c = 0.2953$  nm)と、準安定相のアナターゼ型( $a = b = 0.3782$  nm、 $c = 0.9502$  nm)である。結晶中のTiO<sub>6</sub>八面体構造に注目すると、ルチル型は一つの八面体につき2箇所のみが稜共有(残りは点共有)するのに対し、アナターゼ型は4つの稜を共有しているという特徴がある。伝導帯の有効質量は、約  $1 m_0$  ( $m_0$  は自由電子の質量)と小さいのに対し、ルチル型の場合は約  $20 m_0$  と大きいことが報告されている[9, 10]。また、TNO ではアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の Ti<sup>4+</sup>イオンのサイトに Nb<sup>5+</sup>イオンが置換し、伝導帯に電子を供給することにより導電性が発現していると考えている[11]。

六方晶系であるウルツ鉱型 GaN(0001)表面 ( $a = b = 0.3189$  nm、 $c = 0.5185$  nm) 上に PLD 法を用いて TiO<sub>2</sub> 薄膜を成長させると、ルチル型(100)配向薄膜がヘテロエピタキシャル成長することが知られている[12, 13]。本研究においても GaN(0001)表面を使用するため、上記の格子マッチングにより透明導電性に不利なルチル型が成長しやすいと考えられる。したがって、本研究ではルチル型 TNO の成長を抑制し、いかにアナターゼ型 TNO を成長させるかが成功の鍵となる。

## 2. 実験手法

TNO 薄膜の成膜には、RF マグネトロンスパッタリング法(キャノンアネルバ製 E-200S)を用いた。ターゲットには Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub> 焼結体ターゲットを用い、基板には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に数 μm の絶縁性 GaN を成膜してある GaN(0001)テンプレート基板を使用した。GaN 基板は、塩酸により5分間超音波洗浄を行ったものを使用した。塩酸エッチングは表面の酸化物を取り除き、Ga 終端表面を出すとして理解されている[14]。成膜条件は、基板温度と酸素流量比  $f(O_2) = O_2/(Ar+O_2)$  を検討し、それぞれ非加熱~400°C、0%~0.2%と変化させた。その他の条件は、全圧 0.8 Pa、スパッタ電力 100 W、ターゲット-基板間距離 75 mm、背圧  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以下と固定した。また、作製した薄膜の膜厚は、すべて約 170 nm になるように制御した。

結晶構造の同定と結晶性の評価は X 線回折(XRD)装置を用い、電気抵抗測定及び Hall 効果測定は6端子法にて測定した。また、分光光度計により、波長 250 - 2000 nm の透過率及び反射率を評価し、吸収率は100%から透過率と反射率の値を差し引いて算出した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 成膜条件の検討

図3に基板温度を非加熱、200°C、300°C、400°Cと変化させた時の as-deposited 膜の XRD パターンを示す。 $f(O_2)$  は 0.125% で固定した。基板温度 200°C 以上では、基板由

来の GaN(0002)および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0006)ピークの他にルチル型

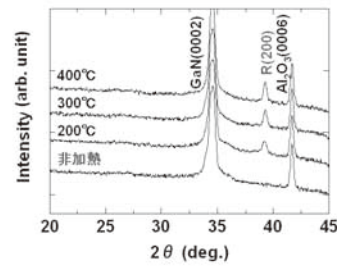


図3 as-deposited 膜の X 線回折パターン (成膜温度依存性)。R(200)はルチル型 TiO<sub>2</sub> (200) ピークを指す。

(200) ピークが認められ、先行研究[12, 13]と同様、ルチル型 TNO 単相薄膜がヘテロエピタキシャル成長することが分かった。ルチル型では低抵抗薄膜は実現することができないため、基板を加熱しつつ成膜する方法では白色 LED への応用は見込めない。

そこで、再度結果を検討したところ、非加熱の場合、基板のみのピークが観察され、TNO はアモルファス構造となっていることが分かった。したがって、アニール処理により結晶化させる方法を適用したところ、アナターゼ型 TNO 透明導電体を GaN 上で実現することに成功した。

このアモルファスを結晶化する手法に関しては、我々はガラス基板上への TNO 薄膜成長の研究を進めており、導電性の高い TNO 多結晶薄膜が得られることを報告している[6-8](図4)。具体的には、ガラス基板上に TNO アモルファス薄膜を成膜し、 $5 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空雰囲気中で、400°C~500°C、1時間アニールしてアナターゼ型 TNO 多結晶に結晶化させる。今回、GaN 上において固相エピタキシャル成長が起きなかったことが成功の秘訣であるが、なぜ、固相エピタキシャル成長が起きないのかについては、いまだ明確な説明は無い。

アモルファス薄膜を結晶化させる場合には、薄膜内の酸素量を最適化するとアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> が選択的に生成することが知られており、内部応力と熱力学の観点から説明されている[15]。したがって、TNO に高導電性を発現させるには、膜中酸素量の精密制御が必要である。酸素量の精密な制御は、還元したスパッタターゲットを用い[16]、成膜時の導入酸素量をコントロールすることにより行った。細かく酸素量を制御するため、マスフローコントローラには微量流量調整可能なもの(最大流量 1 sccm: 堀場エステック製 SEC-7320)を採用した。

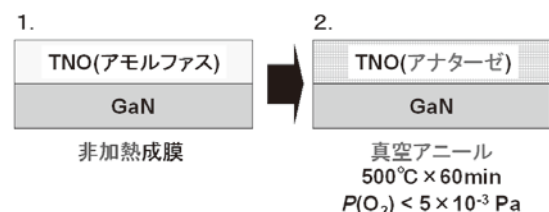


図4 成膜プロセス模式図

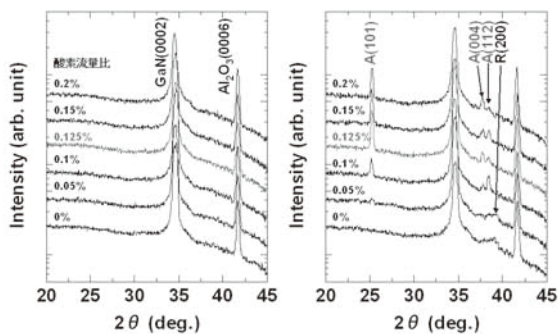


図5 XRD パターンの酸素流量比依存性。(左) as-deposited 薄膜 (右) 真空アニール後の薄膜

図5に基板を非加熱のまま、様々な酸素流量比  $f(O_2)$  において成膜したときの XRD パターンを示す。すべての as-deposited 薄膜において基板のみの回折ピークが観察され(図5左)、アモルファスであることがわかる。

これらのアモルファス薄膜を  $500^\circ\text{C}$  で真空アニール ( $5 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空雰囲気中で、1時間) した後の XRD パターンより、 $f(O_2) = 0\%$ 、 $0.05\%$  ではアナターゼとルチルの混相となるが、 $0.1\%$  以上ではアナターゼ単相を得ることに成功した。アナターゼ型 (101)、(004)、(112) 回折ピークが観測されていることから、多結晶体になっていることが分かった。

### 3. 2 電子輸送特性

以上、目的のアナターゼ構造を有する TNO 薄膜を GaN 上に得ることに成功した。次に、アニール後の薄膜について、電子輸送特性の評価を行った。室温における電気抵抗率、キャリア濃度、および Hall 移動度を図6に示す。 $f(O_2) = 0\%$ 、 $0.05\%$  の試料はルチル相の生成及び酸素欠損による結晶性の低下により  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  程度と高抵抗率を示すが、 $f(O_2) = 0.125\%$  付近でアナターゼ単相になることにより劇的に抵抗率は減少し、極小値 ( $8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) を示す。この値は LED 用透明電極として使用する際に必要な抵抗率を満たしている。そして、 $f(O_2) > 0.125\%$  では抵抗率は上昇する。前節で述べたように、精密な酸素導入量の制御が重要である。

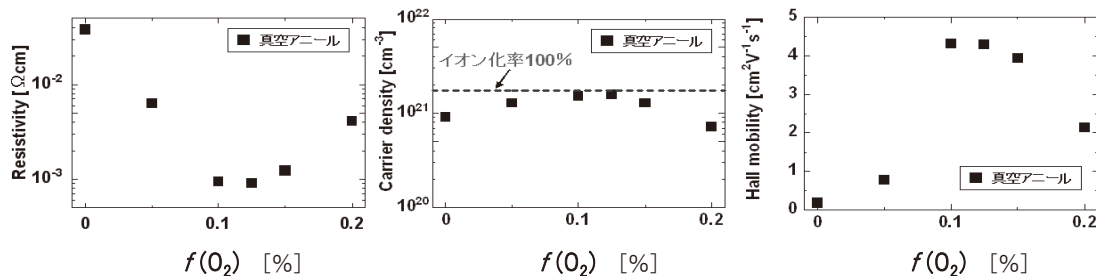


図6 室温における輸送特性と酸素流量比の関係(室温における電気抵抗率、キャリア濃度、及び Hall 移動度)

抵抗値が最小となった  $f(O_2) = 0.125\%$  でのキャリア濃度は  $1.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  程度であり、Nb 原子の  $90\%$  近くがキャリア電子を一つ放出していると見積もられる。一方、移動度は  $4.5 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度と小さく、エピタキシャル薄膜の  $1/4$  程度である。移動度の向上がさらなる低抵抗化のために必要である。今後、結晶粒径と抵抗率の関係を調べ、さらに、TNO 膜の配向性制御を行う予定である。

### 3. 3 光学特性

抵抗率が最も低い薄膜 [ $f(O_2) = 0.125\%$ ] の光学特性を図7に示す(参考のため、GaN テンプレート基板のみの透過率、反射率、吸収率をあわせて表示した)。測定の結果明らかになったポイントを記す。

- GaN テンプレート基板のみの場合、吸収率は非常に小さく、可視光では  $1\%$  以下であった。
- TNO を GaN テンプレート基板上に成膜したものと、成膜していないものを比較すると、可視光領域での反射率は両者に大きな差は無い。これは GaN と TNO の屈折率が非常に近いことを意味している。
- 赤外領域で透過率が減少していることから、TNO 薄膜には自由電子による吸収がある。
- 本研究では青色 LED への応用を想定しているので、波長  $460 \text{nm}$  における値が重要である。この場合、膜厚  $170 \text{nm}$  の薄膜では透過率約  $70\%$ 、吸収率で約  $5\%$  となり、十分な透明性を確保できることが分かった。

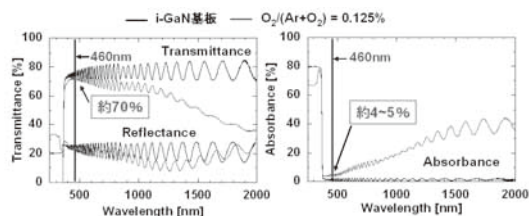


図7  $f(O_2) = O_2 / (Ar+O_2) = 0.125\%$  で成膜した TNO 薄膜における透過率、反射率及び吸収率の波長依存性。

最後に、図 8 に抵抗率と波長 460 nm における吸収率の酸素流量比  $f(O_2)$  依存性を示す。アナターゼ単相が得られ、抵抗率が  $10^{-3} \Omega \text{cm}$  以下、かつ吸収率が 5%以下となる条件は、 $f(O_2) = 0.1 - 0.15\%$ 、酸素分圧に換算すると、 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  から  $1.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  となることが分かった。このように、電気伝導と吸収率の観点から、両者を両立する成膜条件を見いだしたことが、本研究の最大の成果である。

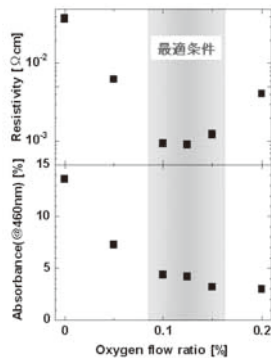


図 8 抵抗率及び吸収率(@460nm)の酸素流量比依存性

#### 4. まとめ

本研究では、GaN(0001)テンプレート上にアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  透明導電膜の作製を試みた。その結果、アナターゼ型透明導電薄膜を得ることに成功し、成膜プロセスを確立した。抵抗率  $8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、波長 460 nm における吸収 5%以下(膜厚、170 nm)を達成することに成功した。これらの値は、LED 用透明電極への応用に適した値であり、今後デバイス作製に取り組み、高輝度白色 LED の実現につなげたい。

1. S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars and S. Nakamura, *Nature Photonics*, 3, 180 (2009).
2. 櫻井仁, セラミックス 42, 12 (2007)
3. Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 252101 (2005)
4. 一杉太郎, 長谷川哲也, 化学 62, 38 (2007).
5. 一杉太郎, 応用物理 77, 1319 (2008).
6. T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 212106 (2007).
7. N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 5275 (2007).
8. N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Express*, 1, 115001 (2008).
9. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy, *J. Appl. Phys.*, 75, 2042 (1994).
10. H. P. R. Frederikse, *J. Appl. Phys.*, 32, 2211 (1961).
11. T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, N. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Express*, 1, 111203 (2008).
12. T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Kasai, Y. Furubayashi, M. Ohtani, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Shimada, T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, L1503 (2005).
13. P. J. Hansen, V. Vaithyanathan, Y. Wu, T. Mates, S. Heikman, U. K. Mishra, R. A. York, D. G. Schlom and J. S. Speck, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23, 499 (2005).
14. J. Sun, K. A. Rickert, J. M. Redwing, A. B. Ellis, F. J. Himpsel and T. F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 415 (2000).
15. T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi, *Acta Mater.*, 53, 323 (2005).
16. Ti と O 原子数比が 1/2 以上であることが望ましい。したがって、Nb をドーブした  $\text{TiO}$  や  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ターゲットでも良い。Yamada *et al.*, in preparation for publication.

# シード層を用いた低抵抗 Ta:SnO<sub>2</sub> 多結晶薄膜の作製

中尾 祥一郎

## 1. はじめに

透明導電体は太陽電池やフラットパネルディスプレイ等、透明性と導電性が要求されるデバイスには不可欠な素材である。これらの製品の需要の高まりと共に、近年ますます多くの透明導電体が使用されている。しかしながらもっとも広く使用されている Sn ドープの In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO)は、その主原料の In が希少金属であり、その枯渇問題に直面している。その為、ITO 代替材料の開発が精力的に行なわれている。

極めて最近、Ta をドープした SnO<sub>2</sub> (Ta:SnO<sub>2</sub>, TTO)の TiO<sub>2</sub> (110)単結晶基板上エピタキシャル薄膜が  $1.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  と ITO に匹敵する極めて低い抵抗率を示す事が報告された [1]。しかしながら TTO を実用に用いるには高価な単結晶基板上ではなく、安価なガラス基板やプラスチック上で透明導電性を実現する必要がある。我々はガラス基板上で、エピタキシャル薄膜に匹敵する低抵抗 TTO 薄膜の作製に成功したので報告する。

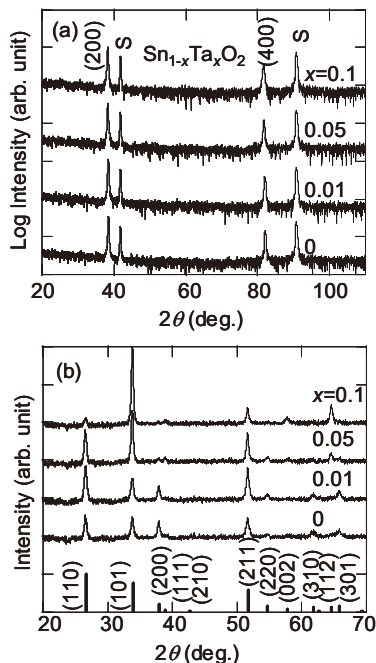


図 1. (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)単結晶基板および (b)ガラス基板上的 TTO 薄膜の XRD パターン

## 2. 実験と結果

### 2. 1 実験

Sn<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (TTO)薄膜は x=0-0.1 の置換量で、無アルカリガラス基板(コーニング 1737)基板、もしくは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)単結晶基板上にパルスレーザー蒸着(PLD)法によって作製した。SnO<sub>2</sub> と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末を所定のモル比で混合した焼結体をターゲットとして用いた。基板温度と成膜時酸素分圧は 600°C および  $1 \times 10^{-3}$  Torr とした。光源は KrF エキシマレーザーであり  $1-2 \text{ J/cm}^2$  のフルエンスおよび 2Hz の繰り返し周波数で蒸着を行った。得られた薄膜の膜厚は  $110 \pm 20 \text{ nm}$  であった。薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)から、結晶粒径は原子間力顕微鏡(AFM)から求めた。抵抗率  $\rho$ 、キャリア濃度  $n_e$ 、移動度  $\mu$  は 4 端子法を用いて、ホールバー形状試料を用いて測定した。

### 2. 2 多結晶薄膜とエピタキシャル薄膜の比較

図 1 にガラス基板および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)単結晶基板上 TTO 薄膜の XRD パターンを示す。ガラス基板上では無配向の多結晶薄膜が得られている一方で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)上では a 軸配向のエピタキシャル薄膜 [2-4] が得られている。エピタキシャル薄膜、多結晶薄膜共にもっとも高置換量である x=0.1 まで SnTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, SnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> といった不純物相は観測されなかった。エピタキシャル薄膜の(200)反射のロックアップカーブの半値幅は約  $0.08^\circ$  と非常に狭く、かつ Ta の置換量によらず一定であった。さらに(200)および(400)反射の強度も Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)単結晶基板の反射とほぼ同じ程度に強く、もっとも高い Ta 置換量まで強い強度を維持した。以上の事からエピタキシャル薄膜においては、全ての Ta 置換量において結晶性の良い薄膜が得られていると言

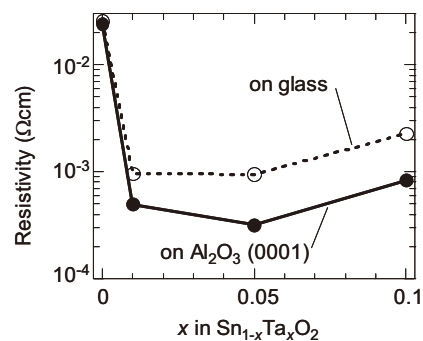


図 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)単結晶基板およびガラス基板上的 TTO 薄膜の室温の  $\rho$



える。一方、ガラス基板上的多結晶薄膜においては Ta 置換に伴ってやや複雑な結晶性の変化が観測された。すなわち、 $x=0$  の TTO(無置換  $\text{SnO}_2$ )薄膜はバルクの  $\text{SnO}_2$ (JCPDS 41-1445)に極めて近い XRD パターンを示す。Ta 置換に伴って(200)の反射は単調に減少する一方、(101)の反射は急激に強度が増加する。その他のピークは一度強度が増えた後に再び減少する。すなわち  $x=0.01-0.05$  でピーク強度が最高になる。これらの結果から多結晶薄膜の優先成長は Ta 置換量によって大きく影響を受ける事が示唆される。このような現象は Sb や F といったドーパントにおいても観測されている[5,6]。

図 2 に多結晶およびエピタキシャル薄膜の室温での抵抗率の Ta 濃度依存性を示す。エピタキシャル薄膜の  $\rho$  は  $x=0.05$  において  $3.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示し、これは過去の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)単結晶基板上エピタキシャル薄膜の報告値  $3.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  [2]とほぼ同じである。その一方でガラス基板上多結晶薄膜はその 3 倍程度高い  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  程度であった。

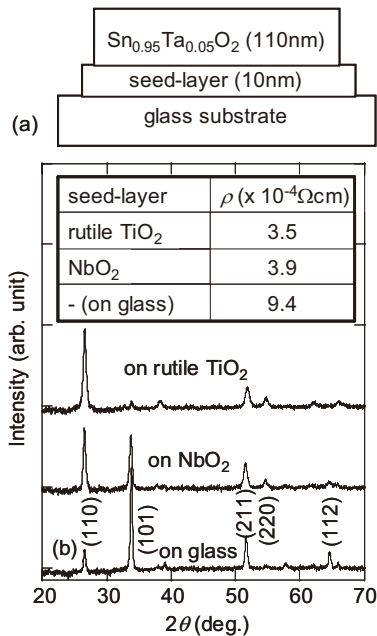


図 3. (a) 試料の模式図 (b)ガラス上およびシード層上の TTO 薄膜の XRD パターン。

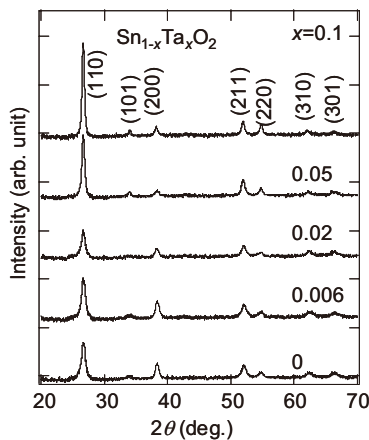


図 4. ルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上 TTO 薄膜の XRD パターンの Ta 置換量依存性

### 2. 3 シード層を用いた多結晶薄膜の低抵抗化

以上の結果から多結晶薄膜の導電性を向上させるにはエピタキシャル薄膜と多結晶薄膜の違いに注目し、「エピタキシャル状」の多結晶薄膜を作製すれば良いことが示唆される。我々は「エピタキシャル状」を得る為にシード層法を用いた。すなわちガラス基板上に薄いシード層を作製し、そのシード層上に高品質な TTO 薄膜を作製する。シード層としてルチル  $\text{TiO}_2$  や  $\text{NbO}_2$  などを用いた。これらの物質は TTO と同じ結晶構造であるルチル構造であり、その為エピタキシャル的な成長が期待できる。実際、我々は最近  $\text{TiO}_2$  系透明導電体において自己シード層を用いて特性の良い多結晶薄膜の作製に成功している[7]。

図 3(a)にガラス基板、シード層、TTO メイン層の模式図を示す。10 nm のシード層は無加熱のガラス基板上に PLD 法によって作製された。成膜時酸素分圧はルチル  $\text{TiO}_2$  については  $1 \times 10^{-6}$  Torr、 $\text{NbO}_2$  については  $3 \times 10^{-8}$  Torr 以下であった。シード層は as-depo の状態では非晶質であり、TTO 成膜前の基板加熱時に結晶化して多結晶薄膜になる[8,9]。

図 3(b)にガラス基板上およびシード層上の TTO 薄膜の XRD パターンを示す。インセットにはそれぞれの薄膜の  $\rho$  を示した。シード層無しのガラス基板上においては(101)反射が顕著な XRD パターンが観測され、その  $\rho$  は比較的高い  $9.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  である。対照的にシード層上においては(110)反射が強くなり、特にルチル  $\text{TiO}_2$  上で顕著である。また  $\rho$  も劇的に変化し  $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  以下が得られるようになる。図 4 にルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上 TTO 薄膜の XRD パターンの Ta 置換量依存性を示した。(110)優先成長が全ての Ta 置換量で観察されており、Ta 置換に伴って優先成長が大きく変化するガラス基板上的結果(図 1)と大きく異なっている。この結果は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)単結晶基板上エピタキシャル薄膜と同じくシード層がエピタキシャル的な関係を持って(110)優先成長を促進している事を示唆している。シード層の役割として、ガラス基板からの不純物の拡散防止

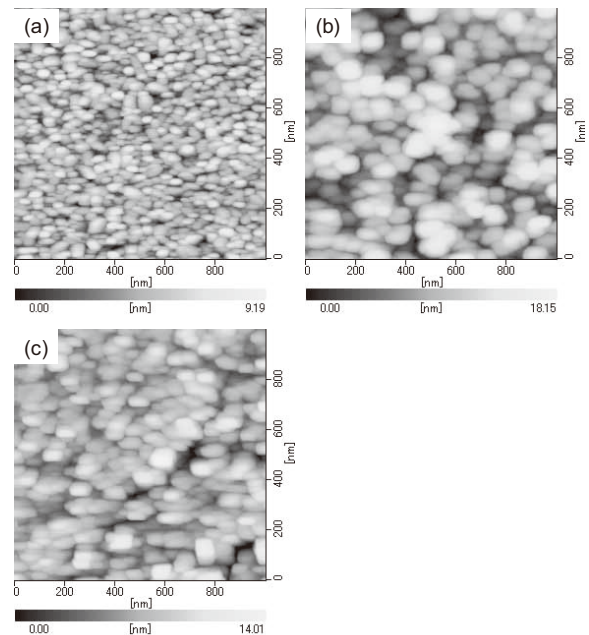


図 5. ガラス上、ルチル  $\text{TiO}_2$  上、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)上 TTO 薄膜の AFM 像

層(例えばソーダ石灰ガラスにおける  $\text{SiO}_2$ )が考えられる。しかしながら非晶質アルミナをシード層として用いるとこのような成長の制御と導電性の改善は観測されなかった。それゆえシード層の主たる役割は成長の制御であり、その結果、導電性が改善されたと考えられる。

図5にガラス上、ルチル  $\text{TiO}_2$  上、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)上 TTO 薄膜の AFM 像を示す。表面モフォロジーから推測される結晶粒径の大きさは、ガラス上ではせいぜい 20-30 nm 程度である。その一方、ルチル  $\text{TiO}_2$  上、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)上の粒径は数十 nm 程度まで大きくなっている[2]。結晶成長がランダムからエピタキシャル状に制御され、結晶粒径もエピタキシャル薄膜と同程度まで増大した事によって、ルチル  $\text{TiO}_2$  シード層多結晶薄膜はエピタキシャル薄膜( $3.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ )に非常に近い低抵抗  $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示すようになったと考えられる。NbO<sub>2</sub> シード層については(110)成長がルチル  $\text{TiO}_2$  シード層より弱く、また抵抗率も悪い。我々は成長初期に NbO<sub>2</sub> が一部酸化されて Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> になってしまい、エピタキシャル的な関係が弱められてしまったのだと推定している。

次に輸送特性について述べる。図6にガラス上およびルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上 TTO 薄膜の  $\rho$ 、 $n_e$ 、 $\mu$  の温度依存性を示す。ガラス上の TTO 薄膜の  $\rho$  はほとんど温度依存性が無いが、ルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上 TTO 薄膜は室温から 20 K まで弱い金属的な温度依存性を示す。 $n_e$  は両者ともほとんど温度依存性がなく、縮退半導体である事を示している。シード層の導入によって  $n_e$ 、 $\mu$  の両者とも向上している。 $n_e$  は 20% ほど増加し、シード層の導入によって結晶性が向上して、キャリアを捕獲する欠損が減少していることが示唆される。特筆すべき事に  $\mu$  がおよそ 2 倍増加しており、

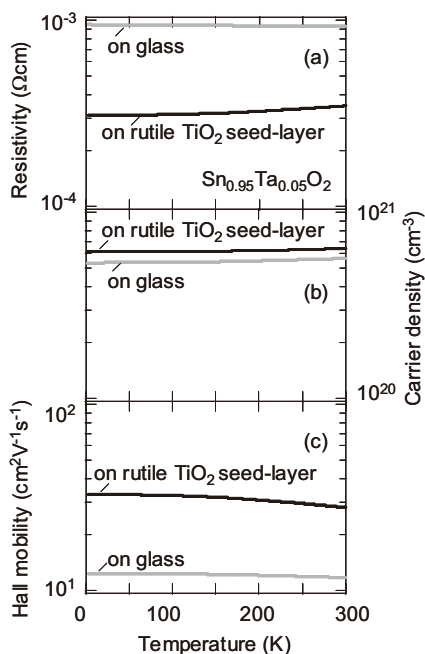


図6. ガラス上およびルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上 TTO 薄膜の  $\rho$ 、 $n_e$ 、 $\mu$  の温度依存性

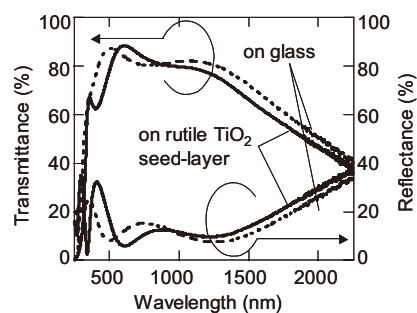


図7. ガラス上およびルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上 TTO 薄膜の透過反射スペクトル

エピタキシャル的な成長による粒界の性質の改善と粒径の増大による粒界散乱の減少を裏付ける。

最後に光学特性について触れる。図7にガラス上および 10nm の膜厚のルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上 TTO 薄膜(膜厚 130nm)の透過、反射スペクトルを示す。両者共に可視の波長領域( $\lambda = 400\sim 800 \text{ nm}$ )において高い透過率を示している。可視領域での透過率の平均値はガラス上で 83%、ルチル  $\text{TiO}_2$  シード層上で 81%である。このような高い透明性は NbO<sub>2</sub> シード層上においても得られる事を確認している。以上の結果から 10 nm の膜厚のシード層はほとんど透明性を損なわないと結論できる。

### 3. まとめと今後の展望

シード層を用いる事によってエピタキシャル薄膜に匹敵する低抵抗 TTO 薄膜をガラス基板上に作製できる事が分かった。

今後の展望としては、さらにシード層として有効に働く物質を探す事が考えられる。またドーパントとして Ta 以外の元素、例えば Sb, Nb, W, Mo について検討を行う予定である。

#### 【参考文献】

- [1] H. Toyosaki, M. Kawasaki, Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 132109.
- [2] Y.W. Kim, S.W. Lee, H. Chen, Thin Solid Films, 405 (2002) 256.
- [3] S. Semancik and R.E. Cavicchi, Thin Solid Films, 206 (1992) 81.
- [4] L.C. Tien, D.P. Norton, J.D. Budai, Mater. Res. Bull., 44 (2009) 6.
- [5] E. Elangovan, S.A. Shivashankar, K. Ramamurthi, J. Cryst. Growth, 276 (2005) 215.
- [6] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Thin Solid Films, 476 (2005) 231.
- [7] N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N.L.H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, to be published in J. Appl. Phys.
- [8] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 212106.
- [9] S. Nakao, T. Hitosugi, N. Yamada, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, unpublished data.

# 酸素過剰型層状ペロブスカイト $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のエピタキシャル成長

廣瀬 靖、大野紗和子、畑林邦忠

## 1. はじめに

組成式  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}$ : 希土類金属) であらわされる一連の希土類金属チタン酸化物は  $\text{Ln}$  のイオン半径によって熱力学的に最安定な結晶構造が異なる。すなわち、イオン半径の大きな  $\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Nd}$  ではペロブスカイト構造の(110)面に平行に酸素過剰面が挿入された層状ペロブスカイト構造が再安定であるのに対し、イオン半径の小さな  $\text{Sm} \sim \text{Lu}$  では、パイロクロア構造が再安定となる(図 1)[1]。

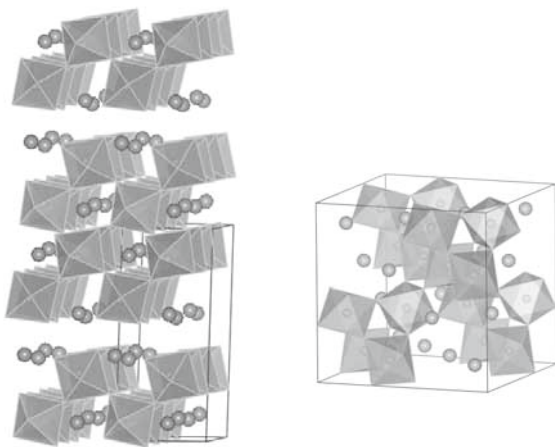


図 1.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の結晶構造: (左)酸素過剰型層状ペロブスカイト ( $\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Nd}$ ) および(右)パイロクロア ( $\text{Ln} = \text{Sm} \sim \text{Lu}$ )

これらの 2 つの物質群のうち、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に代表される酸素過剰型層状ペロブスカイト酸化物は高いキュリー温度 ( $>1000^\circ\text{C}$ ) を持つ強誘電体であることが知られている[1,2]。従って、原子あたりの磁気モーメントが大きな  $\text{Sm}$  以降の希土類金属において酸素過剰型ペロブスカイトを合成できれば、誘電性と磁性の交互相関に代表される新規な物性が期待できる。

本研究では、準安定相である酸素過剰型層状ペロブスカイト構造を安定化するための手段としてペロブスカイト酸化物単結晶の(110)面上へのエピタキシャル成長を着想し(図 2)、層状ペロブスカイト構造の  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  エピタキシャル薄膜の合成を試みた。

## 2. 実験と結果

### 2.1 PLD 法を用いた $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の薄膜の作製

薄膜はパルスレーザー蒸着 (PLD) 法により作成した(光源:  $\text{Kr:F}$  エキシマレーザー、 $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $0.8 \text{ J cm}^{-2}$ )。ターゲットにはパイロクロア構造の  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  焼結体を用い、基板には  $\text{SrTiO}_3$ (110)単結晶基板を用いた。

成膜時の基板温度  $T_s$ 、酸素分圧  $P(\text{O}_2)$ 、レーザーパルスの

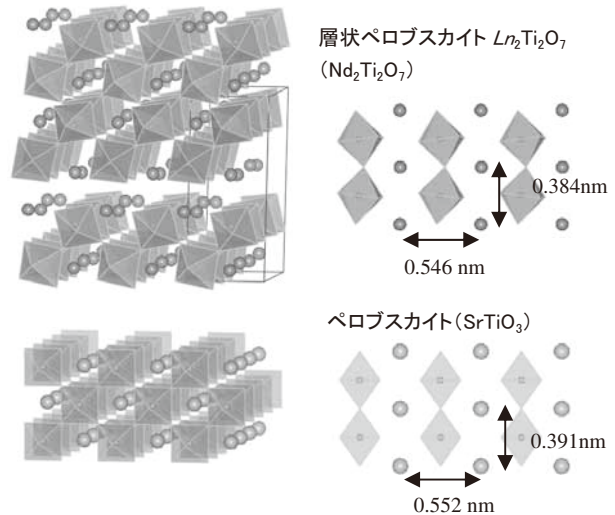


図 2. (100) 配向  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と(110) 配向ペロブスカイトの結晶構造と格子不整合

繰り返し周波数をパラメータとして結晶成長条件の探索を行った。X 線回折(XRD)測定により結晶構造を評価したところ、 $T_s \leq 650^\circ\text{C}$  では薄膜からの回折ピークは観測されず、アモルファス状態であった。そこで、赤外線レーザー加熱により基板をさらに高温に加熱した条件で薄膜を作製したところ、 $T_s \geq 800^\circ\text{C}$  で薄膜からの回折ピークが観測された。

図 3 は  $T_s = 800^\circ\text{C}$  とし、 $P(\text{O}_2)$  とレーザー繰り返し周波数を変化させて作製した試料の XRD パターンである。 $P(\text{O}_2) \geq 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  において、(100) 配向した層状ペロブスカイトに対

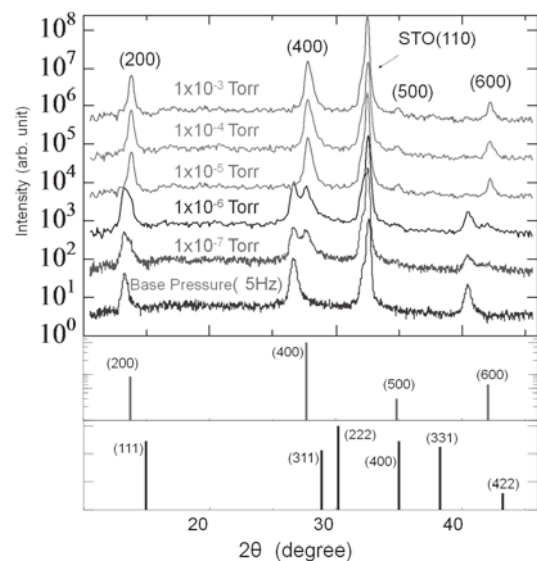


図 3.  $\theta$ - $2\theta$  XRD パターンの成膜条件による違い。中段および下段は層状ペロブスカイト構造とパイロクロア構造の回折パターン

応する回折ピークが観測された。さらに、断面透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、酸素過剰面の繰り返し周期と対応した層状構造が明確にみられたことから (図 4)、酸素過剰型層状ペロブスカイト構造をもった  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  がエピタキシャル成長していると結論した。

一方、 $P(\text{O}_2) \leq 1 \times 10^{-6}$  Torr で作製した試料の XRD パターンは、層状ペロブスカイト、パイロクロアだけでなく既存の  $\text{SmTi}_x\text{O}_y$  化合物のいずれとも一致しなかった。XRD の非対称回折ピークや断面 TEM 像 (図 5) は、薄膜がエピタキシャル成長していることを示しており、非平衡な成長プロセスや基板からのエピタキシャル応力により新奇な相が形成された可能性が考えられる。

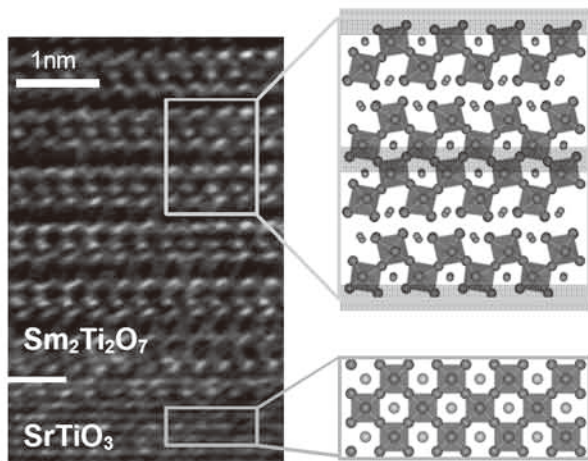


図 4.  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7(100)/\text{SrTiO}_3(110)$  の断面 TEM 像と対応する結晶構造のモデル

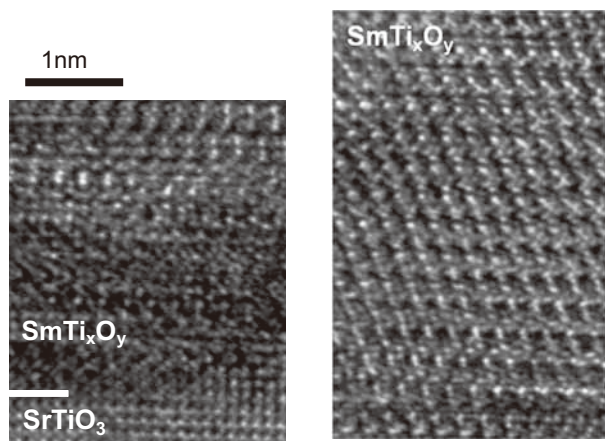


図 5.  $\text{SmTi}_x\text{O}_y/\text{SrTiO}_3(110)$  の断面 TEM 像。(左) 界面近傍。(右) 界面より約 30nm の領域。

### 3. 結論及び今後の展望

PLD 法を用いて  $\text{SrTiO}_3(110)$  基板の上に (100) 配向した層状ペロブスカイト構造  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  をエピタキシャル成長することに成功した。また、成長時の酸素分圧を調整することで、新奇な構造をもつ  $\text{SmTi}_x\text{O}_y$  化合物が合成可能であることを示した。

現在は作製した  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  エピタキシャル薄膜の誘電特性、磁気特性および両者のカップリングの評価に取り組んでいる。また、還元条件で得られた新規  $\text{SmTi}_x\text{O}_y$  化合物の結晶構造の決定と物性評価にも並行して取り組む予定である。

#### 【謝辞】

断面 TEM 像観察に関して、高度計測センターの小沼様、矢矧様、牛山様、伊藤様に大変お世話になりました。感謝いたします。

#### 【参考文献】

- [1] F. Lichtenberg, A. Herrberger, and K. Wiedenmann, *Prog. Sol. Stat. Chem.* **36** (2008) 253.
- [2] V. A. Isupov, *Ferroelectrics*, **220** (1999) 79.

# Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の室温強磁性発現機構の解明

坂井 延寿

## 1. はじめに

希薄磁性半導体(diluted magnetic semiconductors: DMS)とは半導体に少量の磁性原子をドーピングし、半導体に磁性を付加した物質をさす。DMS では、半導体的性質に加えてスピンの自由度を利用できることから、スピントロニクスデバイスへの応用が期待され、研究が行われている。デバイス応用を考えた場合、室温での強磁性発現が必要となるが、Ga<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>As に代表される化合物半導体系 DMS では、キュリー温度は最高でも 100K 程度であり、よりキュリー温度の高い物質の開発が求められてきた。このような背景の中、酸化物半導体を母物質とする DMS で室温強磁性が発見され、実用化に向けて大きな期待がもたれている。本研究の対象とした遷移金属ドーピング酸化チタンもそのひとつである。また、酸化物系 DMS で、なぜ室温強磁性が発現するかを探る研究も活発に繰り返されている。これまでの研究を概観すると、高抵抗な試料でも強磁性を示すことからキャリア電子を媒介して磁性原子同士が強磁性的に相互作用するキャリア誘起メカニズムは否定されており、酸素欠損をポーラロン中心とした磁気ポーラロンモデルが有力視されている。しかし、現在のところ実験的な裏付けは皆無とあってよく、またドーピングした磁性イオンは酸化物格子を置換せず、磁性不純物として存在し、これが強磁性の起源だとする主張も根強い。本研究では酸素欠損量とキャリア濃度を制御した Fe ドーピング酸化チタン (Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>; 以下 Fe:TiO<sub>2</sub>) を作製し、各種物性測定をすることにより、キャリア誘起と磁気ポーラロンモデルのどちらが遷移金属ドーピング酸化チタンにおける強磁性発現機構なのか明らかにすることを目指した。

### 1. 1 磁気ポーラロンモデル

酸化物中の酸素欠損は磁気ポーラロンを形成し、そのポーラロン半径内の磁気モーメントを強磁性的に揃える [1]。欠損濃度が薄い場合には各磁気ポーラロンがそれぞれ常磁性的にふるまうが、磁気ポーラロンの濃度が高まり、お互いに重なり合うようになると、すべての磁気ポーラロンが強磁性的に揃いパーコレーションを起こすことにより試料全体が強磁性を示すようになる。この臨界酸素欠損濃度  $n_{\square}^{\text{crit}}$  は有効ボーア半径  $a_H$  によって 
$$n_{\square}^{\text{crit}} = 1.8 \times 10^{-2} a_H^{-3}$$
 で与えられる。一方酸素欠損をドナーとする半導体が金属転移を示す臨界キャリア濃度  $n_c$  は、モット条件から 
$$n_c = 3.6 \times 10^{-2} a_H^{-3}$$
 となる。両臨界濃度が 1 程度の係数を除きとよく一致していることから、磁気ポーラロンモデルによると、強磁性へ

の転移と金属への転移がほぼ同時に起こると予測される。キャリア誘起モデルではこのような現象を説明できない。

## 2. 実験と結果

### 2. 1 実験手順

実験は以下のような手順ですすめられた。試料の作製はパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition; PLD) 法で行った。原料としては組成 Fe<sub>0.06</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub>、Fe<sub>0.06</sub>Nb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> の焼結酸化物ターゲットを用い、試料中の酸素欠損量を制御する目的で成膜中の酸素分圧、P(O<sub>2</sub>)、を  $3 \times 10^{-7}$  —  $6 \times 10^{-6}$  Torr に制御した。基板には LaAlO<sub>3</sub> (001) 単結晶を用い、成膜中の基板温度は 600°C で固定した。X 線回折の結果、全ての薄膜がアナターゼ型酸化チタン (004) 配向を示していることを確認した。得られた Fe<sub>0.06</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub> 試料およびターゲットの X 線吸収分光 (XAS) 測定から、試料内の鉄濃度は 2.2% であると見積もった。また、P(O<sub>2</sub>) による膜中鉄濃度の違いは見られなかった。

### 2. 2 結果

#### 2. 2. 1 常磁性—強磁性転移と金属絶縁体転移

図 1 に SQUID による磁化—磁場曲線を示す。P(O<sub>2</sub>) が  $1 \times 10^{-6}$  Torr 以下の試料で強磁性特有のヒステリシスを示している。一方、 $3 \times 10^{-6}$  Torr 以上では無視できる程度の磁化しか示さないことから、P(O<sub>2</sub>) =  $1 \times 10^{-6}$  Torr と  $3 \times 10^{-6}$  Torr の間で、常磁性—強磁性転移を起こしていることが分かる。

図 2 に試料の抵抗率の温度依存性を示す。P(O<sub>2</sub>) =  $1 \times 10^{-6}$  Torr 以下の強磁性試料では、室温付近の抵抗率  $\rho$  (RT) は  $0.1 \Omega \text{cm}$  以下であり、温度に対して抵抗率がわずかに上昇する金属的な挙動を示しているのに対して、常磁性試料で

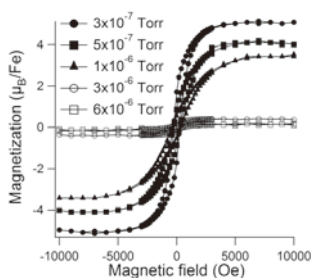


図 1: Fe:TiO<sub>2</sub> 薄膜の磁化—磁場曲線

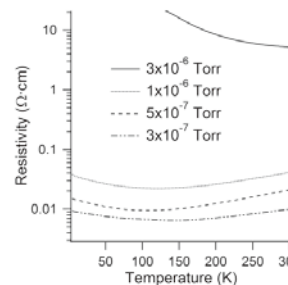


図 2: Fe:TiO<sub>2</sub> 薄膜における抵抗率の温度依存性

ある  $3 \times 10^{-6}$  Torr 試料では、 $dp/dT < 0$  の絶縁体的である。以上の結果から、Fe:TiO<sub>2</sub> 薄膜は成膜時の酸素分圧に対して常磁性—強磁性転移と金属絶縁体転移を示し、その転移境界はほぼ一致している。

この結果は磁気ポーラロンモデルを支持する。さらに、同モデルとの定量的な比較を行うため、 $n_c$ 、 $n_{\square}^{\text{crit}}$  値を見積もった。アナターゼ型酸化チタンにおける有効ボーア半径  $a_H$  として文献値  $1.5 \times 10^{-7}$  cm を用いると、 $n_c = 5 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>、 $n_{\square}^{\text{crit}} = 1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> を得る。この臨界酸素欠損濃度  $n_{\square}^{\text{crit}}$  はキャリア濃度に換算すれば  $2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> となり、図 3 a) に示した Fe:TiO<sub>2</sub> 薄膜の強磁性転移境界 ( $P(O_2) = 1 \times 10^{-6}$  Torr) でのキャリア濃度  $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> と非常によく一致している。以上の結果から、遷移金属ドーパド酸化チタンの強磁性が酸素欠損の作る磁気ポーラロンのパーコレーションによって生じていることを強く支持する初めての実験結果を得た。

## 2. 2. 2 Nb ドーピングによるキャリア制御

上述の実験結果は磁気ポーラロンによる強磁性の発現を強く支持する結果ではあるが、キャリア誘起説を完全に否定するものではない。酸素欠損はキャリア電子を放出するため、必然的にキャリア電子の増加につながる。実際、図 3 a) に示すように、常磁性から強磁性の転移に際して  $3 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> から  $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> と大きくキャリア濃度が変化している。そこで、Nb3% をさらに共ドーピングすることによりキャリア電子のみを制御した試料 (Ti<sub>0.91</sub>Nb<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>) を作製し、その輸送特性、磁気特性を評価した。図 3 a) に示すように、作製した Ti<sub>0.91</sub>Nb<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> 試料のキャリア濃度は  $\sim 2 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> と、強磁性 Fe:TiO<sub>2</sub> のキャリア濃度 ( $\sim 1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) を大きく上まっている。また、酸素分圧によるキャリア濃度の変化はほとんど見られない。

Ti<sub>0.91</sub>Nb<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> の室温における磁化—磁場曲線を図 3 b) に示す。磁化の酸素分圧依存性は、Fe:TiO<sub>2</sub> 試料の場合と同様であり、常磁性—強磁性境界は  $1 \times 10^{-6}$  と  $3 \times 10^{-6}$  Torr の間にあることが分かる。すなわち、Ti<sub>0.91</sub>Nb<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> 試料はすべて、キャリア濃度だけから見れば強磁性 Fe:TiO<sub>2</sub> 試料のそれを大きく上まっているにも関わらず、Fe:TiO<sub>2</sub> 同様の常磁性—強磁性転移を示している。このことから、強磁性はキャリア電子の増加だけでは発現せず、酸素欠損が必須であることが分かり、キャリア誘起説は完全に否定された。

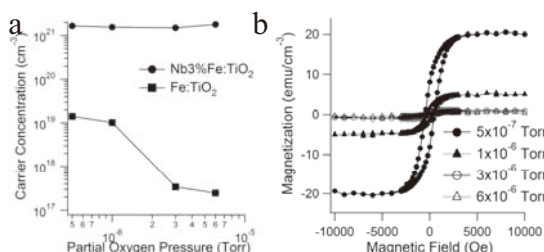


図 3 : a) キャリア濃度(室温)の酸素分圧  $P(O_2)$  依存性、 b) 室温における Ti<sub>0.91</sub>Nb<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> の磁化—磁場曲線

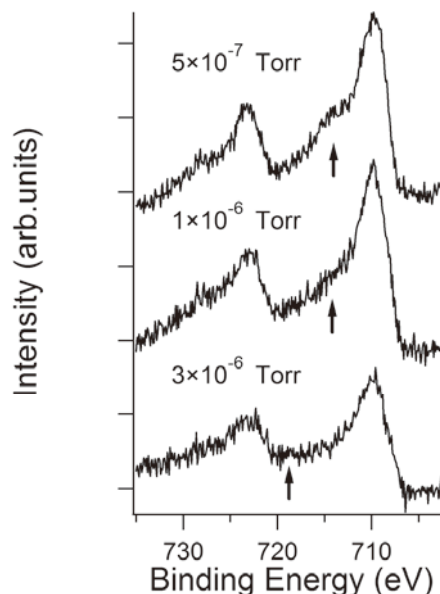


図 4: Fe:TiO<sub>2</sub> の Fe 2p 光電子スペクトル

## 2. 2. 3 局所電子状態と磁性

磁気特性と輸送特性の結果から、酸素欠損の作る磁気ポーラロンが強磁性の発現を担っていることが分かった。酸素欠損はキャリア電子のドナーとして働くだけでなく磁性原子の価数を補償する役割を担っていると考えられる。このような磁性原子の価数と酸素欠損の関係、ならびに磁性に及ぼす影響については、理論的にも実験的にもこれまで考慮されていない。そこで、X線光電子分光(XPS)を用い、 $P(O_2)$ による局所電子状態の変化を調べた。

強磁性の2試料 ( $P(O_2) = 5 \times 10^{-7}, 1 \times 10^{-6}$  Torr)、および常磁性試料 ( $P(O_2) = 3 \times 10^{-6}$  Torr) で測定した、Fe 2p XPSの結果を図 4 に示す。ここで注目すべきは、矢印で示したサテライトピークの変化である ( $\sim 714$  eV,  $\sim 718$  eV)。過去の鉄酸化物 (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に関する文献によれば[2,3]、このサテライトピークはそれぞれ鉄 2 価、3 価に特徴的なサテライトピークであり、Fe:TiO<sub>2</sub> の強磁性試料において 2 価の鉄の割合が増えていることが分かる。このことは、本試料において 2 価の鉄が強磁性を担っていることを強く示唆している。以上の結果は、磁性原子の局所電子状態が磁性に影響を与えていることを意味しており、このような効果は従来の磁気ポーラロンモデルでは想定されていない。従って、磁性原子とその周辺に生じる酸素欠損との相互作用を考慮したより現実的なモデルを考える必要がある。

## 3. 考察及び今後の展望

本研究では、成膜時の酸素分圧を調整することにより Fe ドープ酸化チタンの強磁性を制御し、強磁性転移境界における金属絶縁体転移を観測した。この境界におけるキャリア濃度の閾値は磁気ポーラロンモデルと良い定量的な一致を示し、強磁性の発現が磁気ポーラロンのパーコレーションであることを証明した。また、Fe と Nb の共ドー

プを行い、酸素欠損由来とは独立にキャリアをドーピングしても、強磁性転移を示す酸素分圧境界が変化しないことから、キャリア誘起説を明確に否定することが出来た。また、XPS 測定から、強磁性転移境界において2価の鉄の量が増大することが分かった。この結果は、磁性原子の局所電子状態と磁性との間に相関があることを示しており、磁気ポーラロンモデルに対して新たな議論を加える必要がある。

本研究は Fe ドーピングの二酸化チタンを試料として用いたが、他の磁性原子ドーパントでも同様の性質を示すのかを確かめることが今後の課題になる。また、X線磁気円二色

性の実験を行うことにより、本研究で示唆された磁性と磁性原子の価数の関係性を、今後直接確認する予定である。

#### 【参考文献】

1. Coey et al., Nat. Mater. **4**, 173 (2005).
2. C. S. Kuivila, et al., Appl. Surf. Sci. **32**, 99 (1988).
3. P. C. J. Graat, and M. A. J. Somers, Appl. Surf. Sci. **100/101**, 36 (1996).

# 業 績

## 【原著論文】

1. T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa  
Fabrication of TiO<sub>2</sub>-Based Transparent Conducting Oxide on Glass Substrate  
Thin Solid Films, 516, 5750-5753 (2008).
2. N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa  
Low-temperature Fabrication of Transparent Conducting Anatase Nb-doped TiO<sub>2</sub> Films by Sputtering  
Appl. Phys. Express, 1, 115001/1-115001/3 (2008).
3. T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, N. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Electronic band structure of transparent conductor: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>  
Appl. Phys. Express, 1, 111203/1-111203/3 (2008).
4. T. Otsuki and T. Hasegawa  
Exchange Bias Effect in Anatase Co:TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub> Bilayers  
Appl. Phys. Express., 2, 033003/1-033003/3 (2009).

## 【口頭発表】

1. 中尾祥一郎、一杉太郎、山田直臣、廣瀬靖、島田敏宏、長谷川哲也、“シード層導入による低抵抗多結晶 Ta:SnO<sub>2</sub> 透明導電薄膜の作製”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
2. 廣瀬靖、奥本高行、木村賢一、長谷川哲也、“単結晶押し付け法による非晶質基板上への 2 軸配向薄膜形成”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
3. 大野紗和子、畑林邦忠、廣瀬靖、島田敏宏、長谷川哲也、“PLD 法による層状ペロブスカイト構造 Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> エピタキシャル薄膜の作成”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
4. 岩崎洋介、福村知昭、木村久道、大久保昭、長谷川哲也、廣瀬 靖、牧野哲征、上野和紀、川崎雅司、“スピネルフェライト(Zn,Co)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> コンポジションスプレッド薄膜の磁気光学特性”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日

5. 山田直臣、一杉太郎、廣瀬靖、中尾祥一郎、Hoang Ngoc Lam Huong、島田敏宏、長谷川哲也、“アナターゼ型 Nb ドープ TiO<sub>2</sub>(TNO)透明導電膜の光学的輸送特性”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
6. 能川玄之、近松彰、組頭広志、尾嶋正治、一杉太郎、廣瀬靖、島田敏宏、長谷川哲也、“アナターゼ型 Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の電気伝導性と電子状態”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
7. 池宮桂、廣瀬靖、島田敏宏、長谷川哲也、“LaSrAlO<sub>4</sub>(001) 基板上へ成長したアナターゼ Co<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜の輸送特性と磁性”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
8. 畑林邦忠、廣瀬靖、程向前、一杉太郎、島田敏宏、長谷川哲也、“EuTiO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の磁気・誘電特性”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
9. 鶴浜哲一、一杉太郎、廣瀬靖、近松彰、島田敏宏、長谷川哲也、“LiMnO<sub>2</sub> (α-NaFeO<sub>2</sub> 構造) 薄膜のエピタキシャル成長”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
10. 長谷川哲也、“TiO<sub>2</sub> 薄膜へのドーピングによる機能発生”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
11. 竹内詩人、一杉太郎、鶴浜哲一、近松彰、組頭広志、尾嶋正治、島田敏宏、長谷川哲也、“アナターゼ型 Ti<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の電気輸送特性と電子状態”、日本物理学会第 64 回年次大会、東京、2009 年 3 月 27 日 - 30 日
12. N. Yamada, T. Hitosugi, S. Nakao, J. Kasai, Y. Hirose, N. L. H. Hoang, T. Shimada and T. Hasegawa, "Growth of Transparent Conducting Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films on Glass using Seed Layers", MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008)
13. Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada and T. Hasegawa, "Large Electron Mass Anisotropy in Anatase Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Transparent Conductor", MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008).
14. N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa, "Low-temperature Fabrication



of Transparent Conductive Polycrystalline Nb-doped TiO<sub>2</sub> Films by Sputtering", MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008).

15. K. Hatabayashi, X. Q. Cheng, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, "Magnetic properties of epitaxial EuTiO<sub>3</sub> films grown by pulsed laser deposition", MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008).

**【特許】**

- (1)国内特許出願 4 件
- (2)国外特許出願 0 件

# 「環境調和型機能性表面」

研究期間：平成 18 年 4 月～平成 23 年 3 月



# 環境調和型機能性表面プロジェクト

事業総括 馬飼野 信一

(神奈川県産業技術センター 所長)

## 1. 緒言

「環境調和型機能性表面プロジェクト」は、財団法人神奈川科学技術アカデミー（KAST）に創設された新プログラムである「神奈川産学公結集共同研究事業（産学公プロジェクト）」の最初の事業として、平成18年4月1日に開始された。同年春には、文部科学省「都市エリア産学官連携促進事業」（神奈川県東部臨海エリア）に採択され、以来約3年にわたり、国と神奈川県のマッチング事業として推進されてきた。今般、「都市エリア事業」が本年3月末をもって事業期間を終えたことから（神奈川県のプロジェクトはあと約2年を残している）、本プロジェクトは、一つの重要な節目を迎えるにいたった。本報告書では、これまでに得られた研究成果、事業成果を明らかにするとともに、今後の展開方針・構想を明らかにしたい。

## 2. 基本構想

欧州RoHS指令、ELV指令の施行を契機として、「環境に調和したものづくり」の波が世界に広がっている。「環境調和」が、素材加工から部品製造、組み立て加工といったサプライ・チェーンの全般における製造業の積極的な経営資源、競争力の源泉と認識されるようになって久しい。このような趨勢＝マクロニーズに応えるため、本プロジェクトは神奈川県、KAST、県内大学によって共同で企画された。

本プロジェクトの基本構想には二つの柱がある。

第1の柱は、製造業、とりわけ表面処理業界に対して、「環境調和」を中核的競争力とする新技術を現場で比較的短期間で活用することが可能な形で提供することである。

第2の柱は、プロジェクトで得られた技術シーズを、産業界に着実に移転してゆくための仕組みを研究開発と並行して整備・構築することである。

## 3. 全体計画と遂行方針

### 3. 1. 研究テーマの設定

次の3つの研究テーマを設定した。設定のねらいを併せて述べる。

テーマ1：大気圧プラズマCVD法等によりダイヤモンドライクカーボンを被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発

（テーマ設定のねらい）

DLC膜は元素構成から環境調和性が高い材料であるのみならず、硬度、耐摩耗性、高潤滑性といった優れた機能が着目され、近年実用化が大きく進んでいる。現状では成膜に高価な真空装置が必要であるが、これが大気圧下で可能となれば応用は格段に広がることが期待される。また、アルミ合金やプラスチックなど成膜が難しいとされてきた基材への応用拡大、市場相関性の高い評価技術の開発も重要な課題である。

テーマ2：光触媒を前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発

（テーマ設定のねらい）

自動車の軽量化や電子部品の高細線化などのニーズが高まる中、樹脂めっき（無電解めっき）の用途は今後いっそう拡大してゆくものと思われる。樹脂表面におけるめっき層の密着性向上のために現在主に使われているのは、クロム酸などの環境負荷物質による前処理である。これを酸化チタンによる光触媒反応を含めた光化学的処理に置き換えることによって、工程の環境負荷と、廃液処理コストを大幅に削減する効果が期待される。

テーマ3：環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発

（テーマ設定のねらい）

めっき工場に搬入される基材表面に残された異物を除去するめっき前処理工程やめっき後の後処

理工程は、製品の仕上がりや歩留まりに直結する。これらを環境負荷の低い技術によって効率的に行うことはめっき現場が日々直面する課題である。また基材表面の汚れの評価や、めっき浴の管理は、現在では熟練者の経験と勘に頼るところが大きいが、これを簡易な測定法で置き換えてゆけば、次世代への技術継承に役立てることができる。

### 3. 2. 成果移転のための仕組み形成

#### －「公共試作開発ラボ機能」の構築と「エコ・サーフェス研究会」

##### (1) 「公共試作開発ラボ機能」の構築

「2. 基本構想」で述べたように、成果移転の仕組み作りは本プロジェクトの当初目的の一つである。次の要件を満たす「公共試作開発ラボ機能」を構築し、プロジェクト終了後も「公」の責任として運用してゆくための基盤整備に取り組んだ。

- ① (半) 量産試作が可能な製造技術と設備。
- ② 簡便で市場相関性の高い評価技術。
- ③ ①、②をカスタマイズし、あるいは改良・改善する持続的な研究開発体制。
- ④ マネジメント、コーディネート体制。

研究進捗評価や方針検討にあたっては、この「公共試作開発ラボ機能」の構築に資するという観点を絶えず考慮に入れた。

##### (2) 「エコ・サーフェス研究会」の組織化と運営

研究活動と産業界のインターフェースとして、プロジェクト開始当初から「環境調和型表面研究会（略称：エコ・サーフェス研究会）」を3つの研究テーマごとに立ち上げ、研究成果を紹介することによって、応用志向の共同研究の機会を探った。また、各分科会には、順次作業部会（WG）を設置し、共同研究の実施主体として運用した。

### 3. 3. 計画遂行の方針

3つの研究テーマは、「環境調和」という動機付けにおいて共通点はあるものの、それぞれ自立性の高いものであり、相互の直接的連関は必ずしも強くない。このような特徴を踏まえて、求心性・一体性を確保するために、「事業運営会議」を概ね月1回程度開催し、「環境調和」、「公共試作開発ラボ機能」の構築という観点から研究進捗を評価して研究計画に反映させた。これは、研究者が多分野の専門家からの新しい知恵や発想に触れる機会ともなった。

## 4. 事業・研究体制

### 4. 1. 事業体制

プロジェクトの一体的運営と産学公連携の促進を目的に次の体制をとった。

事業総括	馬来義弘（神奈川県産業技術センター 前所長）	平成21年3月末迄
	馬飼野信一（神奈川県産業技術センター 所長）	平成21年4月以降
研究顧問	本間英夫（関東学院大学工学部 教授）	
中核機関	財団法人神奈川科学技術アカデミー（KAST）	
	KAST科学技術コーディネーター 田巻一彦	

### 4. 2. 研究体制

テーマ1：大気圧プラズマCVD法等によりダイヤモンドライクカーボンを被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発

研究リーダー：鈴木哲也（慶応義塾大学理工学部 教授）

研究員：のべ4名（研究補助員含む。）

共同研究参加機関：慶応義塾大学、神奈川県産業技術センター、KAST

エコ・サーフェス研究会・分科会参加登録者 103社（141名）平成21年3月末現在

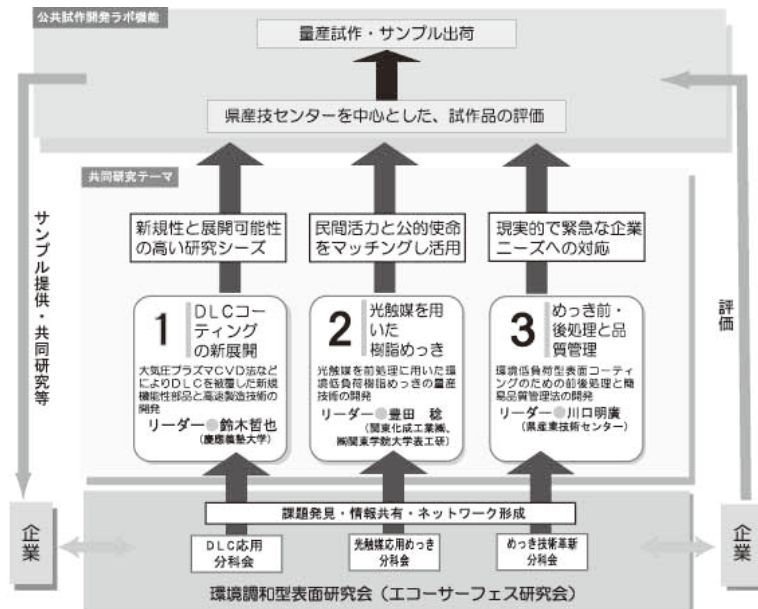
テーマ2：光触媒を前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発

研究リーダー：豊田 稔（関東学院大学表面工学研究所 副所長）

共同研究参加機関：関東学院大学表面工学研究所

エコ・サーフェス研究会・分科会参加登録者 77社（99名）平成21年3月末現在

テーマ3：環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発  
 研究リーダー：川口明廣（神奈川県産業技術センター機械・材料技術部 副部長）  
 研究員：のべ2名（研究補助員含む。）  
 共同研究参加機関：神奈川県メッキ工業組合、横浜市工業技術支援センター、  
 山梨県工業技術センター、企業3社  
 エコ・サーフェス研究会・分科会参加登録者 56社（71名）平成21年3月末現在



## 5. 研究及び事業成果

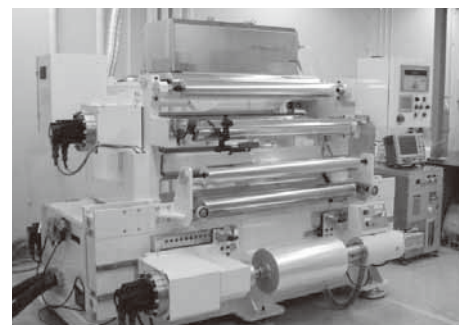
### 5. 1. 研究成果

ここでは主たる成果を述べる。詳細は第2部を参照されたい。

テーマ1：大気圧プラズマCVD法等によりダイヤモンドライクカーボンを被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発

#### (1) 大面積・高速成膜装置の試作

大気圧プラズマCVD法による大面積・高速成膜装置として、平板搬送式及びロール・ツウ・ロール式の2種の成膜装置を開発、試作した。「公共試作開発ラボ機能」の中核的装置としての活用が期待される。

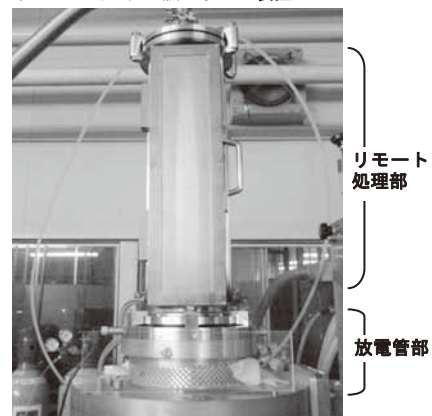


ロール・ツウ・ロール式成膜装置

#### (2) プラスチックフィルム上への高バリア性DLCの成膜

大気圧プラズマCVD法によって、450mm×450mmのプラスチック（PET）フィルム上にDLCを成膜し、酸素透過率5cc/m<sup>2</sup>/24hrを実現した。これは国際的に見ても前例のない実績である。「公共試作開発ラボ機能」を活用した技術移転と実用化が期待される。

リモート式マイクロ波プラズマ装置



#### (3) マイクロ波大気圧プラズマCVD法による複雑形状基材へのDLC成膜

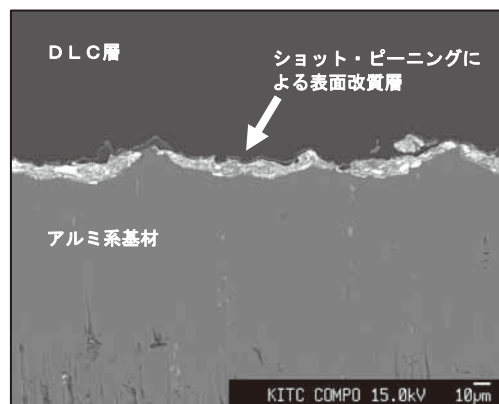
高周波プラズマ法は基本的に平板基材にしか対応できない。そこで、三次元形状基材へも対応可能なリモート式マイクロ波プラズマ装置を設計、試作し、基本性能を確認した。

#### (4) 市場相関性の高いDLC膜評価技術の開発

回転・加重連続増加法を基本とするDLC膜の実用的評価技術を開発した。分科会WGに参加するコーティングメーカーの協力を得て、基材(鋼、アルミ合金、硬質プラスチック)、膜組成、成膜方法の異なる24種類のサンプルについて、同評価方法を用いて評価し、性能マップを作成した。なお、今回開発した回転・加重連続増加法は市場相関性の高いDLC膜評価法として世界的にも注目されている。

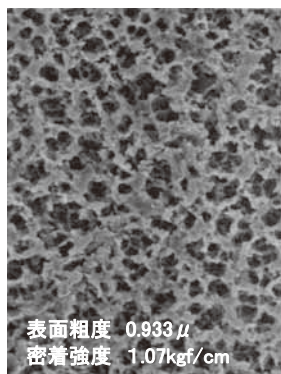
#### (5) アルミ合金上へのDLCの密着性向上方法の開発

下地処理としてタンゲステン微粒子ピーニング法を導入することによって、従来は困難とされてきたアルミ合金上へのDLC成膜が可能であることを見出した。断面を右図に示す。(企業との共同研究成果)



### テーマ2：光触媒を前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発

クロム酸エッチングに替えて、<酸化チタン光触媒+UV照射>あるいは<UV単独照射>によって、樹脂表面の平滑性を損なうことなく、きわめて密着性の高い樹脂めっきが可能であることを実証した。とりわけ後者(UV単独照射)は、シクロオレフィンポリマー、液晶ポリマーなど電子産業分野に環境低負荷型プロセスを提供すると共に、高細線化のニーズにも対応可能なことから今後大きな発展が期待される。また量産試作ラインの整備も基本的に完了し、一貫した共同開発の体制を整えた。これは、「公共試作開発ラボ機能」の重要な基盤となる。



クロム酸処理した樹脂表面



UV処理した樹脂表面



関東学院大学表面工学研究所内に整備された量産試作ライン(手前がUV照射装置)

### テーマ3：環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発

#### (1) めっき基材表面汚れの簡易計測方法を開発

従来熟練者の経験に頼ってきた、めっき基材上の油汚れ、酸化皮膜の同定を、表面交流導電率の計測によってスクリーニングする簡易計測技術を開発した。(2社と商品化のための共同開発中)

#### (2) めっき前処理/後処理に有効な新規インヒビターの開発

基材の洗浄(前処理)、めっき不良品の剥離、治具洗浄及び3価クロム化成処理などの後処理において、基材の溶出・損傷抑制や後処理液の超寿命化に効果のある一群のインヒビターを開発した。分科会WGにおいて現場における効果実証と新規用途開発を進めている。(1社と商品化のための共同開発中)

#### (3) めっき液添加剤のダイヤモンド電極による定量

ダイヤモンド電極をセンサーとしたフロー・インジェクション分析(FIA)法により、めっき液中の微量添加剤の定量が可能であることを見出した。例えば、硫酸銅ピアフィリングめっき液の添加剤の一つであるポリエチレングリコール(PEG)を、他の微量添加物の妨害を受けずに、従来法(示差屈折計)の定量下限(1ppm)以下で精度よく定量することができる。

## 5. 2. エコ・サーフェス研究会の活動実績

各分科会の参加者登録者数と、活動実績を次ページの表にまとめた。いずれの分科会においても、WGが形成され、次の活動を共同で取り組んでいる。(平成21年3月末現在)

表 分科会の開催概要 (WG会合を含む)

分科会	参加人数	開催実績 開催日 (場所)
DLC応用分科会	34名	平成18年10月31日 (KSP)
	31名	平成19年3月5日 (KSP)
	20名	平成19年5月15日 (KSP)
	24名	平成19年5月17日 (産技センター)
	19名	平成19年10月10日 (産技センター)
	27名	平成20年3月4日 (産技センター)
	39名	平成20年3月12日 (KSP)
光触媒応用めっき分科会	9名	平成18年10月24日 (中小企業センター)
	12名	平成19年2月22日 (KGU 関内センター)
	49名	平成20年3月17日 (KGU 関内センター)
めっき技術革新分科会	10名	平成18年10月26日 (中小企業センター)
	19名	平成19年2月27日 (中小企業センター)
	21名	平成19年6月27日 (中小企業センター)
	46名	平成19年10月25日 (産技センター)
	9名	平成19年12月19日 (中小企業センター)
	66名	平成20年4月17日 (産技センター)
	25名	平成20年8月21日 (中小企業センター)

### <WGにおける共同研究>

#### DLC応用分科会 (テーマ1関係)

二つのWGを形成し、共同研究に取り組んでいる。

第1WG：DLCを成膜したプラスチックフィルムを、会員企業が評価し技術導入の可能性を検討している。8社が参加、他に8社が新規参加を希望している。

第2WG：会員のコーティング・メーカー（10社）の協力で、鋼、アルミ合金、硬質プラスチック基材へのコーティング試料を入手、プロジェクトが開発した方法で評価し、性能マッピングを行った。

#### 光触媒応用めっき分科会 (テーマ2関係)

「光化学前処理WG」を形成し、UV単独照射による前処理の効果確認を行うとともに、次の段階を踏んで技術導入の可能性を検討している。9社が参加。

第1段階：プロジェクト指定基材によるサンプル提供と評価。(原則無償)

第2段階：会員企業指定基材によるサンプル提供と評価。(有償)

第3段階：試作ラインによる半量産試作と評価。(有償)

#### めっき技術革新分科会 (テーマ3関係)

開発した新規インヒビターの性能確認と実用化検討を行っている。

これら分科会及びWGの活動は、来年度以降も継続し、「公共試作開発ラボ機能」の基礎的ネットワークとして拡充発展させてゆく計画である。



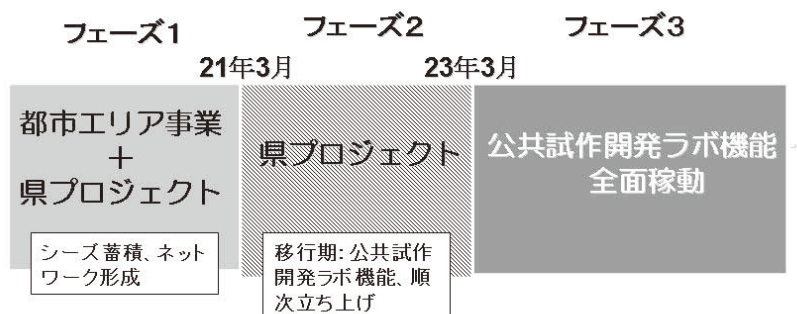
## 6. 今後の展望

「公共試作開発ラボ機能」の本格稼働までを含む基本スケジュールは下図のとおりである。

現在（平成21年7月）は、公共試作開発ラボ機能の順次立ち上げを目的とした＜フェーズ2＞への移行期にあたる。本稿で述べたように、＜フェーズ1＞のいずれの目的においても、所期の成果をあげることができた。平成21年度に始まった＜フェーズ2＞においては、これらシーズを製品（物）として具現化してゆくために必要な要素技術開発に企業と共同で取り組みながら、持続可能な「公共試作開発ラボ機能」の構築を進め、条件が整ったテーマから、＜フェーズ3＞を待たずに順次立ち上げてゆく。

詳細は省くが、各テーマにおける「公共試作開発ラボ機能」構築の進捗は概略以下のとおりである。

※テーマ1（DL C）においては、大面積成膜装置とガスバリア性評価装置は、神奈川県産業技術センターに移設作業中であり、同センターにおける体制は平成21年度初頭に整うものと思われる。



※テーマ2（光触媒応用めっき）については、量産試作ラインのほぼ全容が関東学院大学表面工学研究所に整備されており、希望する企業との共同研究の体制が整っている。

※テーマ3（めっき前、後処理）については、「新規インヒビターの実用化」をテーマとして想定しつつ、「公共試作開発ラボ機能」の詳細について、関係機関と調整中である。

# 高周波パルス大気圧プラズマ CVD 法による

## 大面積・高速成膜技術の開発

研究リーダー 鈴木 哲也

児玉 英之、高野 久美子

### 1. はじめに

Diamond-like carbon (DLC) は多くの分野で応用が期待されている。DLC は一般的に真空技術を用いたプラズマ CVD や PVD 法によって合成されるが、コスト、処理速度、処理面積などの点から実用化が困難な製品も少なくない。そこで、本研究では大気圧プラズマ技術により、真空装置を必要としないコーティングプロセスの開発を行っている。大気圧プラズマ技術の中でも原理に Dielectric barrier discharge (DBD) を用いた平行平板方式を採用することによって、大面積に高速コーティング可能な試作機を作製した。以下に開発した装置および現時点までの実験結果について詳述する。

### 2. 装置開発

#### 2. 1. 原理および電極構造

先に述べたように、本研究では DBD 法を基本原理に用いており、平行に配置された2つの電極間でプラズマを発生・維持させる。図1に電極構造を示す。それぞれの電極は誘電体で覆われている。上部電極ユニットには2つの電極が配置されており、その間からプロセスガスを導入する。

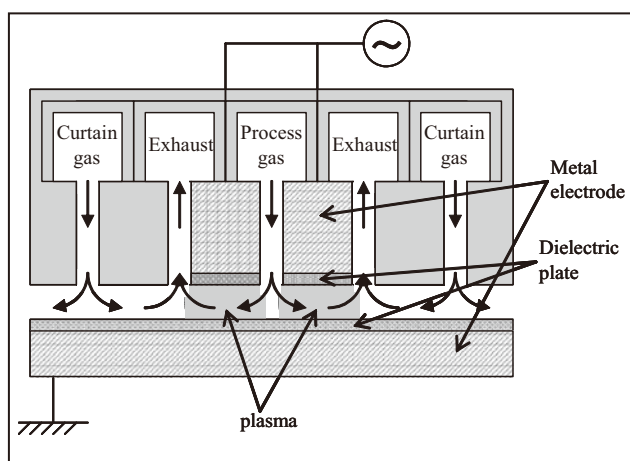


図1 電極の概略図

さらに、電極の周りから排気することによって安定したガ

ス流れを維持できるようになっている。また、電極ユニットの外周にガスカーテンを作り、外気の進入を防ぐ構造となっている。

#### 2. 2. Roll-to-roll 型装置

本プロジェクトの最大の特徴はラボレベルでの研究だけでなく、実用化モデルとなる試作機を開発し、公共試作ラボを構築する点にある。そこで、本研究では既に小型試作機で実績のあるガスバリアを目的としたプラスチックフィルムへの保護膜をコーティングする roll-to-roll の大気圧プラズマ CVD 装置を作製した。実際の写真を図2に示す。この装置は幅 500 mm のプラスチックフィルムを巻き取りながら連続的にコーティングすることが可能である。装置上部に設置されているのが図1で説明した電極ユニットである。電極ユニットの下には下部の電極が設置されており、この電極間をフィルムが通過することによってコーティングされる構造となっている。この装置のフィルム搬送ユニットはフィルム搬送速度が現在は 1~10 m/min まで変更可能であり、ある程度的高速搬送に対応させている。このフィルムの搬送速度を制御することによってプラ

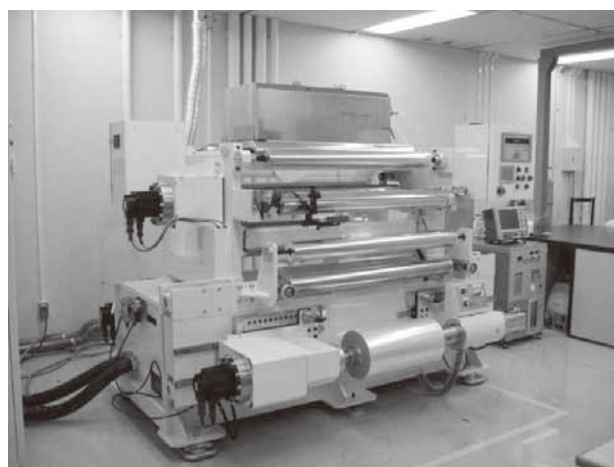


図2 Roll-to-roll 型装置

ズマ処理時間、つまり膜厚を用途に合わせて変更可能であ

る。また、巻取りと巻き出しが変更可能となっているため、両方向に搬送ができ、往復搬送による積層処理等の検討も行うことができるようになってきている。フィルムの搬送システムは必ずしも本プロジェクトで開発した構造である必要はなく、上部に設置された電極ユニットが重要であるため、実際の実用化においては、既存の搬送ラインの一部に電極ユニットを組み込むことでプラズマ処理を導入できる点が特徴である。つまり、この技術を導入するうえで、大規模な生産ラインの変更等が必要なく、非常に小さなリスクで導入することができるため、導入コストを非常に低く抑えられることになる。

実際にこの装置で放電実験を行った。初めに Ne ガスを用いて電圧を印加したところ、数 kV の電圧でプラズマを発生させることができた。これまで小型試作機で行ってきた放電実験と同様であったため、第一段階はクリアしたと判断した。大気圧下ではガス種によって放電開始電圧は大きく異なり、放電が困難なガスも少なくないため、希積ガスを必要とする場合が多い。希積ガスに希ガスを用いることによって容易に原料ガスを放電させることができるが、量産を考慮に入れた場合、大量に希ガスを用いることはコストの面で好ましくない。そこで、希積ガスには  $N_2$  を用いることとした。そのため、第二段階として  $N_2$  の放電実験を行った。12 kV 程度の印加電圧で放電し始め、15 kV 付近では均一で安定したプラズマを維持することができた。放電している様子を図 3 に示す。この結果から、幅 500 mm でも均一な放電を維持できる装置を開発したことに成功したことがわかり、この装置で膜の性能や均一性、再現性を評価していくことによって製品化の具体的な検討を進めることができるようになった。

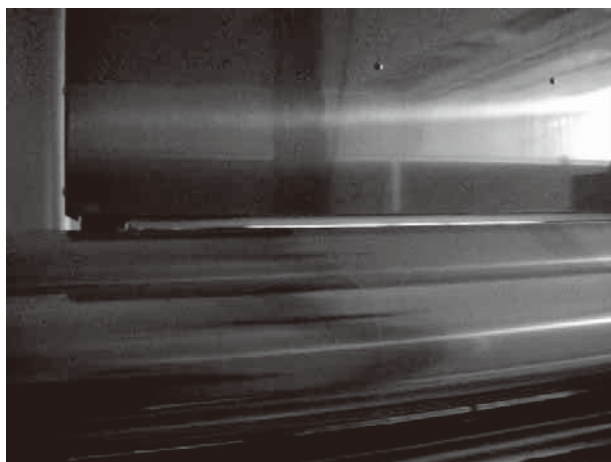


図 3 Roll-to-roll 型装置の放電の様子

### 2. 3. 平板搬送型装置

本研究では図 2 に示した roll-to-roll 型の装置だけでなく平板搬送型装置も作製した。実際の写真を図 4 に示す。Roll-to-roll 型の装置は上下の電極は固定で、基材のフィルムだけが搬送される仕組みであるが、平板搬送装置は下部電極自体が左右に搬送されるため、基材は下部電極に固定する。このような構造にすることによって種々の大きさの基材に対応できるだけでなく、ガラスなどの硬質な材料へコーティングすることも可能である。有効な処理面積は  $500 \times 500 \text{ mm}^2$  であり、この面積以内であればさまざまな大きさの基板を用いることができる。この装置の搬送速度は  $0.1 \sim 10 \text{ m/min}$  まで変更可能であり、往復搬送も可能であることから、膜厚の制御や積層処理等の幅広い試作が可能である。



図 4 平板搬送型装置

Roll-to-roll 型装置と同様に、本装置を用いて実際に放電実験を行った。基本的な構造が同じであることから、本装置でも安定したプラズマを発生・維持することができた（図 5）。Roll-to-roll 型装置と大きく異なる点は、下部電極が固定ではなく搬送されるという点であり、電極の平滑



図 5 平板搬送型装置の放電の様子

性および搬送時の水平性がプラズマの均一性に大きく影響を与える。これらに留意して装置を調整した。この装置を用いて、アプリケーション拡大のための基礎検討をこの装置で行うことができるようになった。

### 3. 実験結果

#### 3. 1. 大面積へのDLC合成

プロセスガスに  $C_2H_2/N_2$ 、カーテンガスに  $N_2$  を用いて PET に DLC をコーティングした。実際にコーティングした様子を図6に示す。Roll-to-roll型および平板搬送型装置のどちらにおいても膜厚誤差が $\pm 10\%$ 以内の均一な膜を合成することに成功した。大気圧で合成した膜は厚さが1・m程度であっても透明性がある程度あり、低圧で合成したDLCとは着色の具合が大きく異なっている。一般的にDLCは茶色味を帯びており、その透明性の低さから応用が困難な製品も少なくない。大気圧下で合成した膜は比較的透明性が高いため、これまで応用できなかった製品に

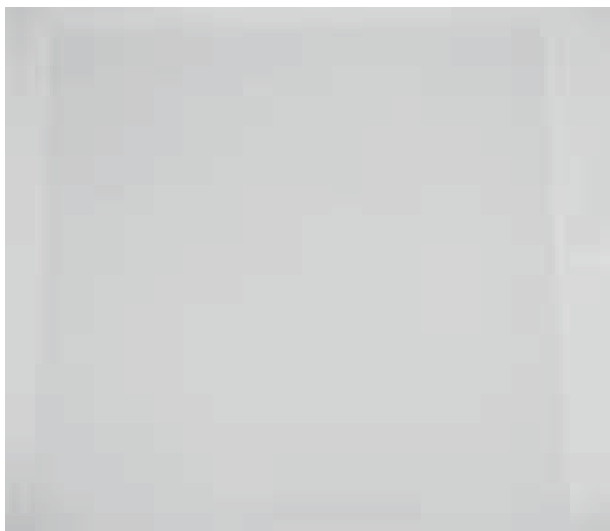


図6 PETフィルムにコーティングした例

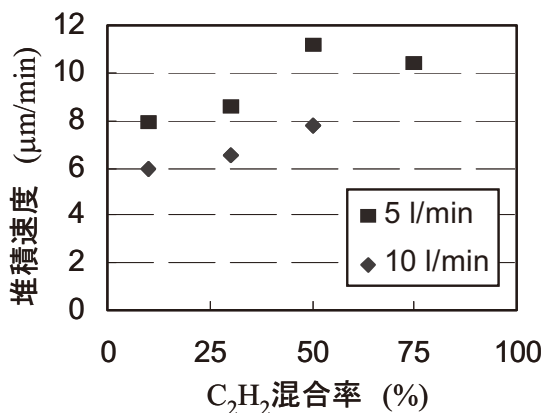


図7  $C_2H_2$  混合率を変化させたときの堆積速度

対しても検討する価値があるのではないかと考えられる。 $C_2H_2$ の混合率を変化させたときの堆積速度を図7に示す。 $C_2H_2$ 混合率が増加すると堆積速度が大きくなる傾向はあるが、真空中で合成するDLCに比べて堆積速度が非常に大きい。特に、最大堆積速度は11  $\mu m/min$ 程度であり、従来の数十～数百倍のスピードでDLCが合成可能であることを示している。これが大気圧プラズマ技術の大きな利

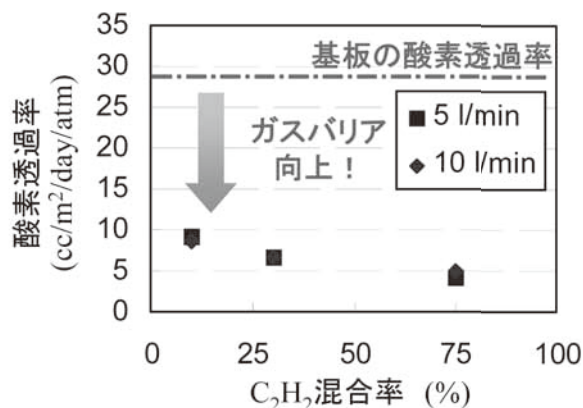


図8  $C_2H_2$  混合率を変化させたときの酸素透過率

点である。

さらに、15 sec 堆積させた膜のガスバリア性を酸素透過率試験から評価した。測定結果を図8に示す。未処理のPET基板は26.7 cc 透過させたが、DLCをコーティングすることによって5 cc程度まで透過を抑制することに成功した。この測定結果はある程度ガスバリア性の高い100  $\mu m$ 厚のPETフィルムを用いたため、酸素透過抑制率が5倍程度であったが、材料が同じであれば基材の厚みによらず、酸素透過を抑制することがわかっているため、一般的にフィルムとして用いられる50  $\mu m$ 以下のPETフィルムで考えると数十倍のガスバリア性を確保できると考えられる。

#### 3. 2. 物性向上のための基礎検討

現在までにある程度のガスバリア性を有するDLCの合成を大気圧下で実現してはいるが、保護膜として用いるためにはある程度の硬度を確保しなければならない。大気圧下で膜を合成した場合、従来の低圧に比べて原料ガスの解離が不十分になりやすく、気相中で小さな粒子を形成し、それらが集まったような膜を形成することが多い。そのため、膜としては非常に軟質になってしまう。実際に、我々の用いている技術で合成した膜の硬度は0.2 GPa程度であり、保護膜としては不十分である。大気圧DLCの応用範囲を拡大するためには硬度の向上が必要不可欠である。そ

ここで、硬度を向上させるための取り組みも行っている。その一つとして、基板の加熱を試みた。小型の実験装置を用いて基板温度を最大 250℃まで加熱して膜を合成した。基材には超硬を用いた。膜の堆積速度は温度を上げてきまほど変化はなかったが、温度が 250℃のときに急激に低下した。次に、それぞれの温度で合成した膜の硬度を図 9 に示す。常温で合成した膜の硬度が 0.2 GPa であったのに対して、温度が高くなるにつれて硬度は向上し、200℃では 1.8 GPa 程度となった。しかし、250℃では向上は見られず、堆積速度の結果を考慮すると、200℃付近が最も条件として適していることがわかった。硬度としては未だ不十分であり、またプラスチック基板等へは耐熱性から応用することができないが、大気圧 DLC の物性を向上させることは可能であり、今後も別の手段を模索していく予定である。

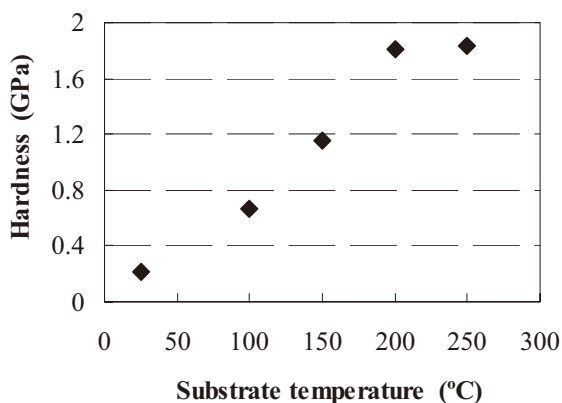


図 9 基板温度に対する膜硬度の変化

### 3. 3. 立体物への応用研究

先に述べた Roll-to-roll 型や平板搬送型はダイレクト式を用いている。これらは電極間距離が数ミリ程度しかないために、アプリケーションに制限がある。そこで、リモート式を採用することでこの問題を解決しようと考えた。リモート式はガスの勢いを利用してプラズマをジェット状に噴出して基板付近で原料である炭化水素系ガスと反応させ成膜する方法である。これにより、基板を電極間に設

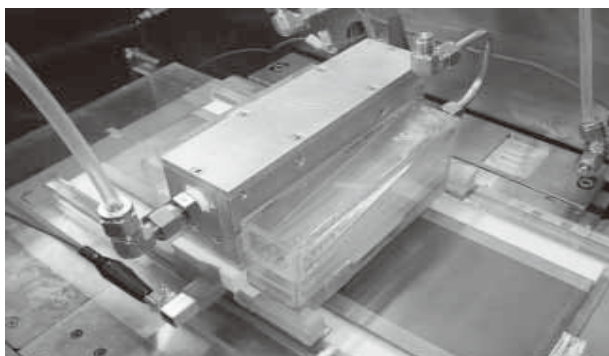


図 10 リモート式大気圧プラズマ装置

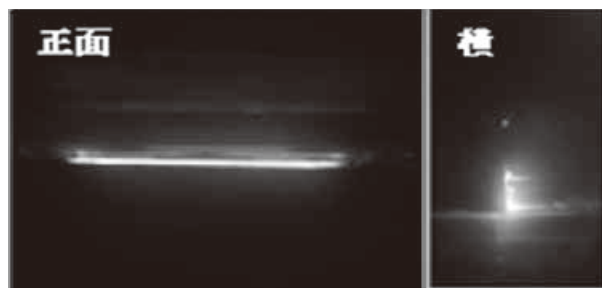


図 11 リモート式装置のプラズマの様子

置する必要がないため基板の形状や厚みが制限されることなく成膜が可能になる。

実際に開発した小型試作装置を図 10 に、プラズマの様子を図 11 に示す。従来のダイレクト式に比べ、放電高さが数 mm から最大 20 mm 程度まで大きくすることができた。このことにより更なる大気圧技術のアプリケーションの幅を持たせることができるようになった。また、今回開発した装置は面でのコーティングが可能であるが、基本原理を応用してペン型等にするにより複雑立体形状基材にも応用が期待できる。

## 4. おわりに

本サブテーマを通して、大気圧下で大面積に DLC を高速合成するための技術を確認することができた。実用化するためには解決しなければならない課題は残っているが、大面積に試作品を合成することのできる装置を開発できたことは大きな成果である。図 2、4 に示した装置は既に神奈川県産業技術センターの公共試作ラボに移設済みであり、現在ラボの立ち上げ準備をしている。今後これらの装置を広く使ってもらうことで大気圧プラズマ技術の実用化を積極的に進めていく予定である。また、小型装置を用いた新規技術開発も同時に進め、大気圧プラズマ技術の可能性を広げていきたい。

# マイクロ波大気圧プラズマ CVD 法による

## 複雑形状基材への高速成膜技術の開発

研究リーダー 鈴木 哲也

児玉 英之、高野 久美子

### 1. はじめに

サブテマ 1 の DBD 法を使った技術は比較的容易に大面積化が可能であるが、電極間のギャップが狭いため、基材形状に制約がある。一方、マイクロ波を用いた場合はある程度の空間で放電が可能であるため大面積は困難であるが、複雑形状に対してつきまわりよくコーティングが可能である。そこで、本サブテマではマイクロ波大気圧プラズマ CVD 法によって DLC を合成する技術開発を行っている。

### 2. 装置制御および改良

#### 2. 1. 放電の安定化

本サブテマで用いるマイクロ波プラズマ CVD 装置は iPlas 社製のチャンバーにオリジナルの基材搬送機構を組み合わせた装置になっている。プラズマは直径約 140 mm 程度の球状になるため、大気圧下での安定・維持は容易ではない。プラズマを維持するための装置制御を確立すること、放電条件によるプラズマの挙動を把握することが重要である。そこで、放電ガス種・流量・マイクロ波出力などのパラメータに応じてチューニング作業を行い、大気圧下であっても安定してプラズマを維持できるようにした。実際に放電している  $N_2$  プラズマの様子を図 1 に示す。

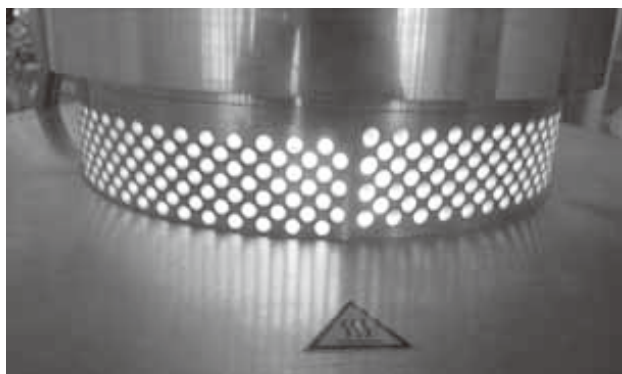


図 1 マイクロ波による  $N_2$  プラズマ

#### 2. 2. ダイレクト方式のための装置改良

マイクロ波装置の最大の魅力はプラズマの体積であり、また大気圧プラズマの魅力は早い堆積速度である。これらの利点を活かしたコーティング方法は図 2 に示すように、やはりダイレクト処理でプラズマ源上部から製品を落下させ、プラズマを通過する間にコーティングすることである。このコーティング方法を検討するためにはプラズマ源上部から基材を投入するための穴が必要であり、またダイレクト処理をする場合はチャンバーの石英管に膜が付着しないような工夫を施さなければいけない。そこで、図 3 に示すような治具の開発を行った。この治具は上部に取り外すことのできる蓋があり、低圧下で放電させるときには真空を維持し、大気圧に到達した時点で製品が投入できるような構造となっている。また、2 種類のガスが導入でき

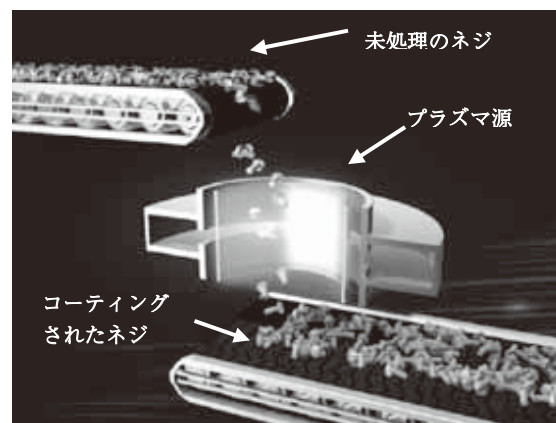


図 2 マイクロ波装置の実用化イメージ

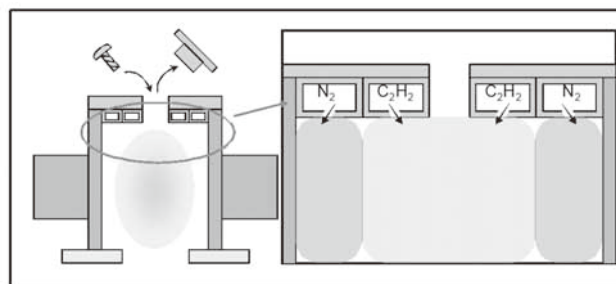
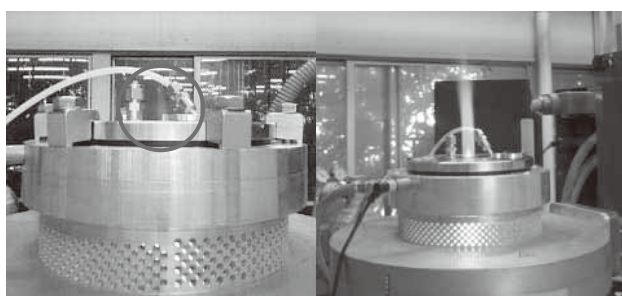


図 3 ダイレクト方式の概略図

るようになっており、外側は不活性なガス ( $N_2$ ) を導入することでチャンバー壁面への膜の付着を抑制し、中央部には原料ガスである  $C_2H_2$  を導入できるようになっている。どちらのガスも旋回流になるように斜めの噴き出し穴となっている。この治具を用いて実際に放電している最中にネジを投入させたところ、プラズマはあまり影響を受けることなく、安定していた。このことから図2に示したようなコーティング方法は十分実現可能であることがわかった。

### 2. 3. リモート方式のための装置改良

落下式処理治具を用いた実験において興味深い結果が得られた。図4 (a) に示すように、ある条件で放電させた場合、投入穴からプラズマが噴き出す現象である。これまで、プラズマ源下部にプラズマノズルを設置して、リモート処理を行うことを検討してきたが、これほどのプラズマが噴き出したことはなかった。このプラズマをうまく利用できないかと考えた。また、本来上に噴き出させるための治具ではなかったため、より適した噴き出し径があるのではないかと考えた。そこで、この噴き出し径を1、2、5 mm に絞れるようにし、噴き出し実験を行った。その結果、1、2 mm では吹き出しが確認できなかった。これは、穴の径が小さすぎてチャンバー内の流れが不安定になったためだと考えられる。また、5 mm 径では吹き出しが確認できたが、はじめの20 mm 径と噴き出した距離は同じであった。そのため、噴き出し径はある程度の範囲では大きく影響を受けないことがわかった。次に、流量による変化を観察したところ、流量が大きくなるに従って噴き出す距離も長くなることがわかった。装置の最大流量である5 l/min では図4 (b) に示すように150 mm 以上プラズマを噴き出させることができた。これは非常に有用なプラズマであると思われる。しかし、プラズマ源上部でのコーティング実験ができるような設備が整っていないため、プラズマ源上部に設置可能なプラズマノズルユニットを開発した。



(a) ノズルなし (b) ノズルあり  
図4 プラズマが上部から噴き出している様子

図5に示すのは装置上部にリモート処理機構を新たに設置した様子である。装置本体とは別に減圧できる構造となっており、放電管部とリモート処理部で差圧を発生させることができる。この圧力差を用いてプラズマをリモート処理部に拡散できるようになっている。実際に放電している様子を観察すると、放電管部とリモート処理部ではプラズマの色が異なり、 $N_2$  プラズマの場合、放電管部はピンク色の放電であるのに対して、リモート処理部では青紫の放電となっていた。これは二つの放電様式が異なり、放電管部では非常に高温で高密度なプラズマになっているのに対して、リモート部では比較的低温のプラズマとなっている。大気圧下で直径140 mm ほどのプラズマを維持するためには非常に高いエネルギーを必要とし、結果的に発生させたプラズマも非常に高温になってしまう。先述のダイレクト方式ではネジ等の金属製品を対象としているため、あまり問題はないが、PET ボトル等のプラスチック製品は耐熱性の観点から放電管部に挿入することはできない。そのため、リモート処理部で低温のプラズマを発生させることができたのは、プラスチック製品等への応用が可能となったことを意味する。このリモート処理機構を用いてマイクロ波プラズマ装置によるDLC合成を試みた。

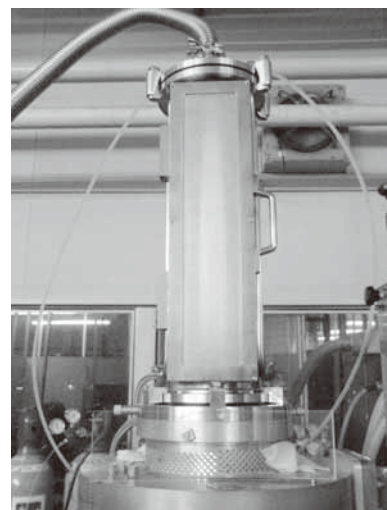


図5 新たに開発したリモート処理

### 3. 実験結果

#### 1) 原料ガス流量変化

原料ガスに用いた  $C_2H_2$  の流量を5、25、50 ml/min と変化させて膜を合成した。このとき、希釈ガスに  $N_2$  を2 l/min、マイクロ波出力を1 kW で統一した。合成した膜の断面SEM写真を図6に示す。 $C_2H_2$  流量が25、50 ml/min のとき、合成された膜は粒子状物質から構成されていたのに対し、 $C_2H_2$  流量5 ml/min のときはSEMでは空隙が観察されない平滑な膜が合成された。また、図7に硬さ測定と表面粗さ測定の結果を示す。原料ガス流量の減少とともに、硬さと表面平滑性が向上した。特に、 $C_2H_2$  流量5 ml/min のとき、硬さ7.8 GPaであり、合成した膜の表面粗さRaが0.4 nmと基板に用いたSi ウェハと同等の平滑

性を有した。

また、元素含有比を測定したところ、炭素を90%程度含む膜であった。

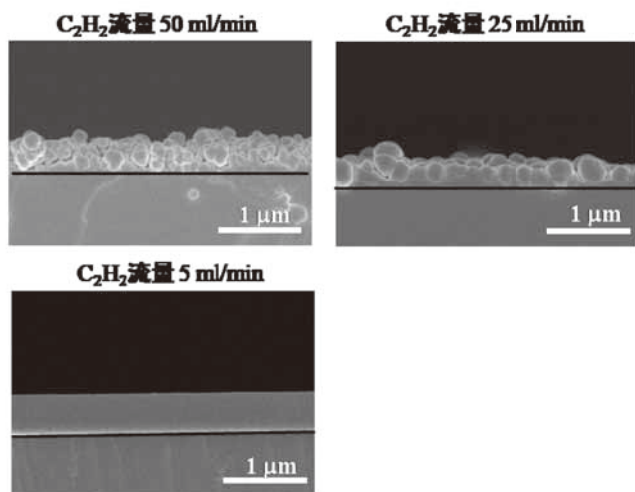


図6 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量を変化させた時の断面SEM像

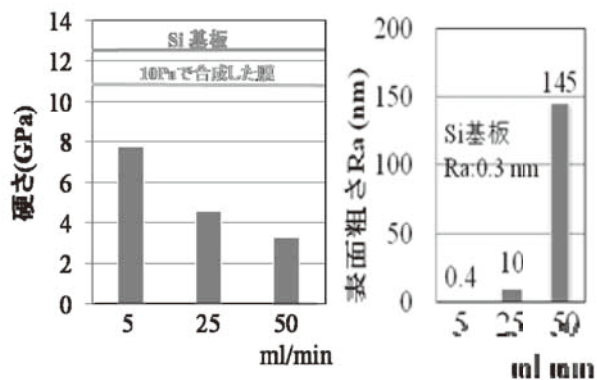


図7 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量を変化させた時の硬度および表面粗さ

## 2) 希釈ガス流量変化

希釈ガスに用いたN<sub>2</sub>流量を1、1.5、2 l/minと変化させて膜を合成した。その際、原料ガス流量は1)より最も平滑な膜が合成できた条件である5 ml/minとし、マイクロ波

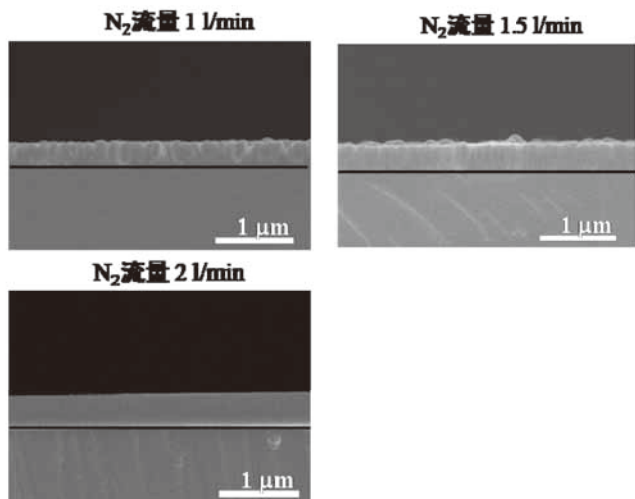


図8 N<sub>2</sub>流量を変化させた時の断面SEM像

出力を1 kWで統一した。合成した膜の断面SEM写真を図8に示す。1)のC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量を変化させたときと比べると違いは顕著でないが、希釈ガスの増加とともに膜を構成する粒子界面が徐々に消失した。図9に硬度測定と表面粗さ測定の結果を示す。希釈ガスの増加とともに硬さと表面平滑性が向上した。また、元素含有比を測定したところ、1)同様、炭素を90%程度含む膜であった。

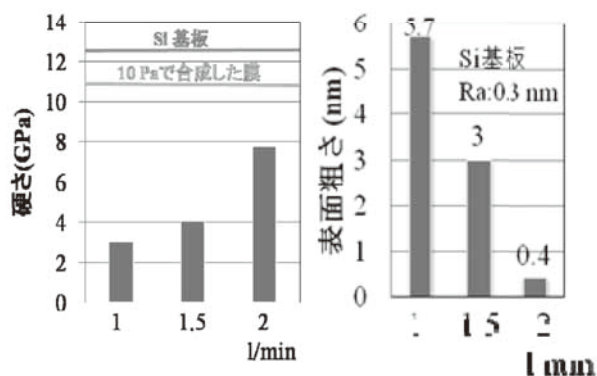


図9 N<sub>2</sub>流量を変化させた時の硬度および表面粗さ

## 3) マイクロ波出力変化

1) 2)より、最も平滑な膜が合成できた条件であるC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量5 ml/min、N<sub>2</sub>流量2 l/minで、マイクロ波出力を3 kWに変化させて膜を合成した。合成した膜の断面SEM写真を図10に示す。マイクロ波出力が3 kWにした場合、膜は粒子で構成された状態であり、SEMからも多数の空隙が観察された。表面粗さを測定したところ、Raが25 nmと表面の凹凸が大きい膜であった。

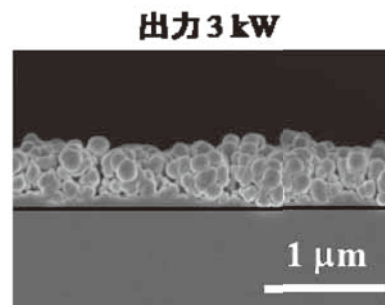


図10 出力を3 kWにした時の断面SEM像

## 4) 希釈ガス種変化

1) 2) 3)より、最も平滑な膜が合成されたC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量5 ml/min、希釈ガス流量2 l/min、マイクロ波出力1 kWの条件で希釈ガスをAr

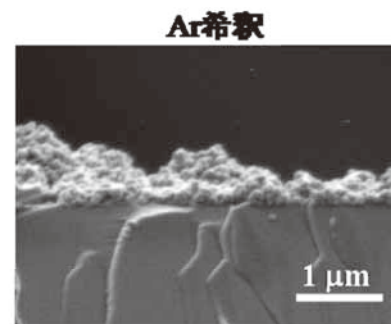


図11 希釈ガスをArにした時の断面SEM像



にし、膜を合成した。合成した膜の断面 SEM 写真を図 1 1 に示す。合成された膜は、粒径が非常に小さい粒子状の物質で構成されており、局所的な粒子の凝集が観察された。この膜の表面粗さを測定したところ、Ra が 780 nm と表面の凹凸が非常に大きかった。

1) 2) 3) 4) から、硬さ 7.8 GPa、Ra が 0.4 nm と、硬さと表面平滑性に優れた膜が合成された〔 $C_2H_2$  流量 5 ml/min、 $N_2$  流量 2 l/min、マイクロ波出力 1 kW〕の条件で PET 基板上に炭素膜を合成し、ガスバリア性を測定した。基板には 50  $\mu$ m 厚の PET 基板を用いた。図 1 2 に膜厚とガスバリア性の関係を示す。膜厚とともにガスバリア性は向上し、膜厚 3  $\mu$ m のとき、未処理の 50  $\mu$ m の厚みである PET と比べ約 2.5 倍のガスバリア性を有した。

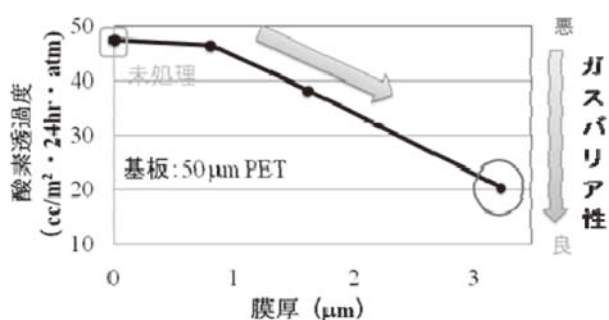
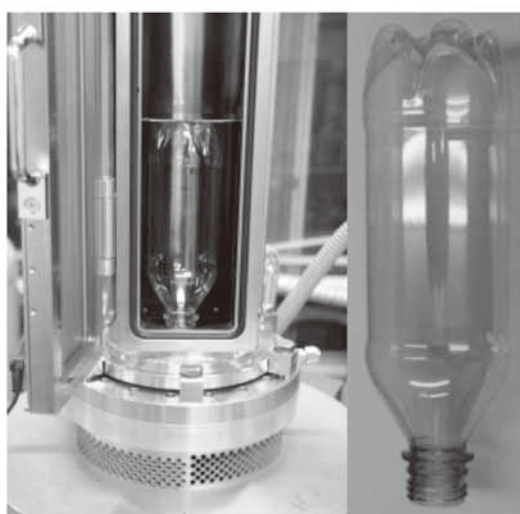


図 1 2 合成した膜の酸素透過率

プラズマの噴出口に 10 mm 径のノズルを設け、硬さと表面平滑性に優れた膜が合成された〔 $C_2H_2$  流量 5 ml/min、 $N_2$  流量 2 l/min、マイクロ波出力 1 kW〕の条件で、PET ボトルへの成膜を試みた。図 1 3 にボトルの設置方法と、成膜された PET ボトルの写真を示す。



a) ボトルの設置方法      b) コーティングしたボトル

図 1 3 PET ボトルへのコーティング

均一とまではいかないが、ボトルの内面に DLC をコーティングすることに成功した。ボトルの設置位置等により熱変形を起こす場合もあるが、プラスチック製品にも十分応用可能な処理がリモート機構によって実現した。また、膜の均一性はガスの流れに大きく影響を受けることがわかり、ノズルからの流れ制御によってボトルの内面や外面等コーティングする領域が変化する。PET ボトルのような複雑形状基材を導入した場合、ガスの流れが非常に複雑になるため、現時点では最適化ができていないが、マイクロ波プラズマ技術の有用性を示すことはできた。

#### 4. おわりに

サブテーマ 2 ではマイクロ波プラズマ CVD 法を用いて、大気圧下で DLC を合成することに取り組んできた。当初は大気圧下でプラズマを維持することはできても、非常に高温であるために膜合成が思うようにはできなかった。しかし、リモート処理機構の導入等により、プラスチック材料にも応用できる程度のプラズマを広い空間で発生させることができるようになり、また合成条件の最適化により均一である程度の硬さを持った DLC が合成できるようになった。この技術に関しては未解決な点も多く、今後も大きな改良を加えていく必要がある。そこで、本プロジェクトではこれまでの成果を踏まえて、新規にマイクロ波大気圧プラズマ CVD 装置を開発している。今後、この装置を用いてワンステップ上の改良を加えながら、高性能で高効率な DLC 合成技術の確立を目指していく。また、開発した装置は将来的には公共試作ラボに移設する予定であり、サブテーマ 1 の装置と同様に試作機として広く利用されることを望んでいる。

# 高耐久性・超低フリクション摺動のための、軽合金等基材等への DLC 成膜技術の開発

加納 眞、熊谷 正夫、堀内 崇弘、吉田 健太郎、本泉 佑、三橋 雅彦、金子 智、加藤 千尋  
(神奈川県産業技術センター)

## 1. はじめに

自動車等の燃費改善に貢献できる材料技術の一つとして、DLC (Diamond-Like Carbon; ダイヤモンド状炭素) の適用が急増し始めている。表 1 には、自動車関連部品への DLC コーティング適用事例を示す。DLC の優れた耐摩耗性、摩擦特性を活かし、部品の高寿命化やコンパクト化、フリクション低減による燃費向上につなげている。既に量産実用化が始まっていることから、DLC コーティングの信頼性向上、低コスト化も同時に進んでいることが分かる。しかし、これらの適用のほとんどが鉄系合金基材上へのコーティングに限られている。

## 2. 本研究テーマの狙い

本テーマの狙いは、DLC をアルミニウム合金、スーパーエンプラ樹脂等の軟質基材にコーティングし、環境にやさしい潤滑剤との組合せで低フリクション化を図ることにより、地球環境改善に貢献して行くことである。

## 3. 実験結果

このテーマは、課題 1:軟質基材への DLC コーティング技術と課題 2:DLC と環境調和型潤滑剤の組合せによる大幅なフリクション低減技術の 2 つからなっている。

### 3. 1. 軟質基材への DLC コーティング技術

課題 1 では、まず相関性の高い DLC 膜の密着・耐摩耗性評価技術の確立が必須となる。今回開発した連続荷重増加摩耗試験法(図 1 左側)を評価に用いて<sup>1)2)</sup>、アルミ合金基板上への DLC コーティングの密着・耐摩耗性を大幅に改善する技術を開発した。A5052 基材研磨面に DLC コーティングしたディスクを回転させ、図左側のようにアルミナポー

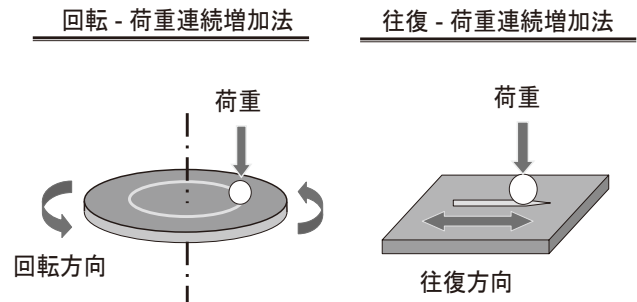
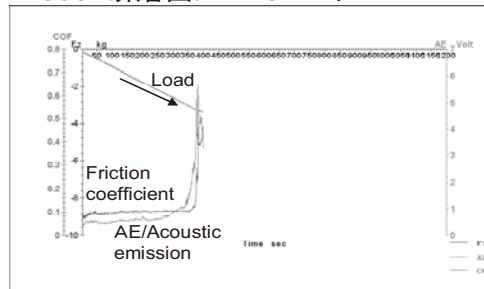


図 1 連続荷重増加摩耗試験法

### A5052研磨面/DLCコート



### W微粒子ピーニング+凸部研磨/DLCコート

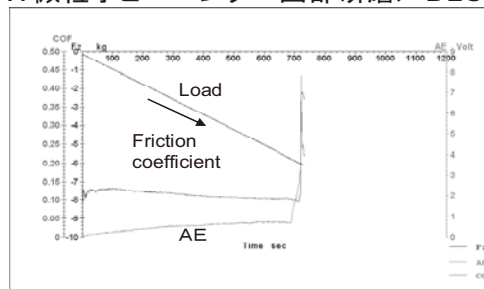


図 2 開発試験法による密着・耐摩耗性評価

表 1 自動車関連の DLC 適用技術事例

適用部品	DLC コーティング		DLC 特性
2輪車エンジン用ピストンリング	CVD	a-C:H	シリンダアルミ材料との高い耐スカuffing摩耗特性
SUV車両用ディファレンシャルギヤ	CVD	a-C:H	高い耐ピッチング摩耗、耐スコアリング摩耗特性
SUV 4WD 車両用トルク制御カップリングクラッチ	CVD	a-C:H-Si	高い摩擦係数、優れた $\mu$ -V特性、耐摩耗性
F1エンジン、駆動系摺動部品	CVD	a-C:H	低フリクション特性と耐摩耗性
ディーゼル燃料ポンプ(プランジヤ、ワッシャ、ブッシュ、ニードル)	CVD	a-C:H	ディーゼル燃料潤滑下での高い耐スカuffing摩耗特性
自動車ガソリンエンジン用バルブリフタ、ピストンリング、ピストンピン	PVD	ta-C	低フリクション特性と耐摩耗性

ルを押し付け、連続的に荷重を上昇させていった。その結果、図 2 上側に示すように、約 40N の荷重がかかった時点で AE(Acoustic Emission)が急増し、その直後に摩擦係数が上昇した。AE は破壊時に発生することから、DLC 膜が破壊、剥離が生じた後、下地のアルミ合金が部分的に露出したためその接触により摩擦係数が急増したものと考えられる。

この DLC 膜の密着・耐摩耗性を向上させるために、アルミ合金基材にカーボンとの親和性が高い金属相の形成と硬さ増加を狙っ

た表面改質処理を施した。具体的には、50 ミクロンアンダーのタングステン微粒子をアルミ合金 A5052 表面に高速投射(WPC)したところ、図 3 に示すように表層にタングステン粒子が微細に分散した約 10 ミクロンの層とその直下に 40 ミクロンの機械的に硬化された層の 2 層からなる硬化層が形成された。この 50 ミクロンの硬化層は、図 4 に示すように A2017 合金においても同様に形成された。しかしながら、微粒子ピーニングしたままの状態 で DLC コーティングした場合には、凹凸が大きいために、鋭利な凸部の DLC 膜が極低荷重で剥離してしまっ た。そこで、微粒子ピーニング処理に続いて、研磨処理により鋭利な凸部に丸みを形成した後に DLC コーティングした結果、図 2 下側に示すように摩擦係数の上昇が約 70N まで増加して おり、密着・耐摩耗性を大幅に改善できることが分 かった<sup>3)4)</sup>。

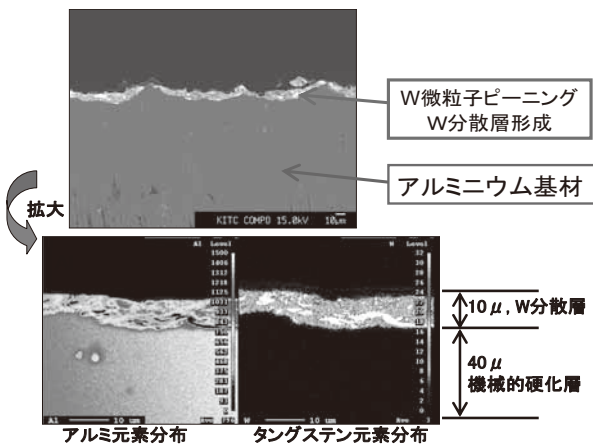


図 3 微粒子ピーニングによる表面改質

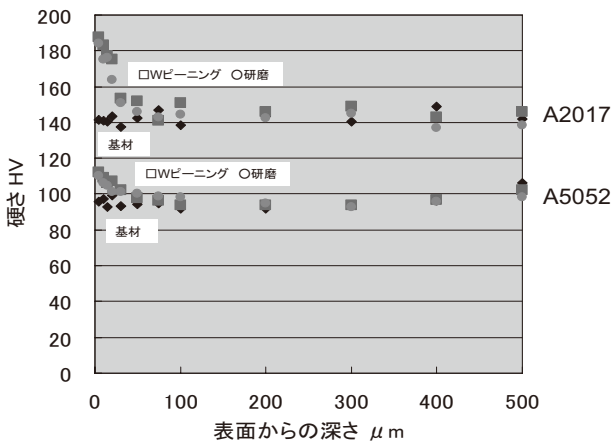


図 4 微粒子ピーニングによる硬さ向上

この表面改質により図 5 に示すように、A2017、A5052 の 2 種類のアルミ合金基材の両者で、40～80%の密着・耐摩耗性の改善が図れた。今後、改質条件の最適化等 の課題はあるものの、アルミ合金への DLC コーティング 技術のブレークスルー技術に成り得ると思われる。本技術

に基づき、特願 2008-025910「DLC 被覆摺動部材及びそ の製造方法」の特許を出願済である。

また、この技術の工業適用に向けた評価試験として、鍛

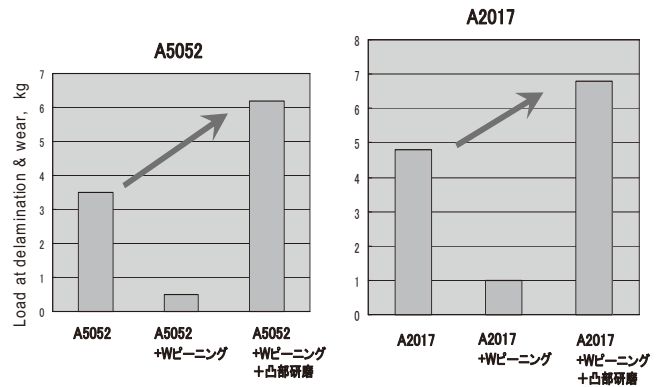


図 5 DLC 膜の密着・耐摩耗性の改善

造アルミニウム合金 A2618 からなるピストン素材に本技 術を適用した

DLC コーティングピストンを試作し (図 6)、铸造アルミ ニウム合金に Ni-P メッキ後 DLC をコーティングしたエン ジンブロックポアと組み合わせて、エンジン性能評価を実 施する計画である。

次に、軟質材料としてポリカーボネート樹脂への DLC コーティング技術概要を報告する。今回、図 7 に示す真空チ ャンバーに新たに取付けたアークプラズマガンを用い、黒鉛を原料とし、樹脂基材温度が 100℃程度以上になら ない条件で DLC を 0.2 ミクロン程度の厚さとなうようにコーティングした。得られたコーティング膜は、膜密度



図 6 DLC コーティングアルミピストン

2.5-2.6、ナノインデント硬さ 11GPa の特性を有していた ことから、明らかに DLC となっていると判断できる<sup>5)</sup>。

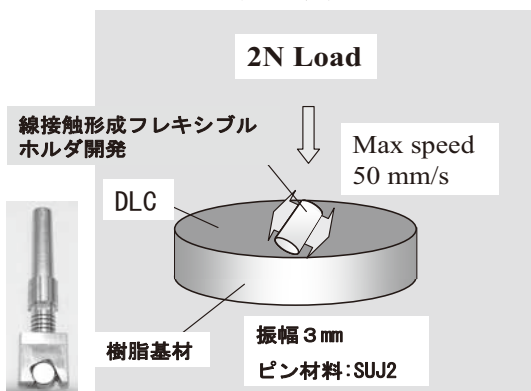
次に樹脂にコーティングした DLC ディスクの摩擦特性 評価を行うために、SUJ2 材からなる平行ピンの側面を図 8 のように押し付けて線接触状態でのすべり試験を行っ た。このとき、通常の治具でピンを固定しただけでは片当 たりを生ずるために、接触線方向にフレキシブルに変形で きる切込みを入れたホルダー(図 8 左側写真)を開発した。

このホルダーに平行ピンを固定させるだけで均一な線接 触状態を形成でき、ボールに比べて低い面圧設定が可能と なり、樹脂のような軟質基材が座屈せず DLC コーティン グの正当なすべり摩擦特性評価ができるようになった。

図8に記載されている条件で、ポリカーボネート樹脂とDLCコーティングしたディスクの摩擦特性を評価した結



図7 DLCコーティング装置



ピンオンディスク往復

図8 ピンオンディスク線接触摩擦試験

果、図9に示すように、DLCコーティングは摩擦係数が0.3と樹脂の半減以下であり、DLC本来の低摩擦特性を発揮できることが分かった。したがって、種々の条件の見直しが必要ではあるものの、今回開発した樹脂材へのコーティング手法を用いたDLC膜の工業適用のポテンシャルは非常に高いものと思われる。

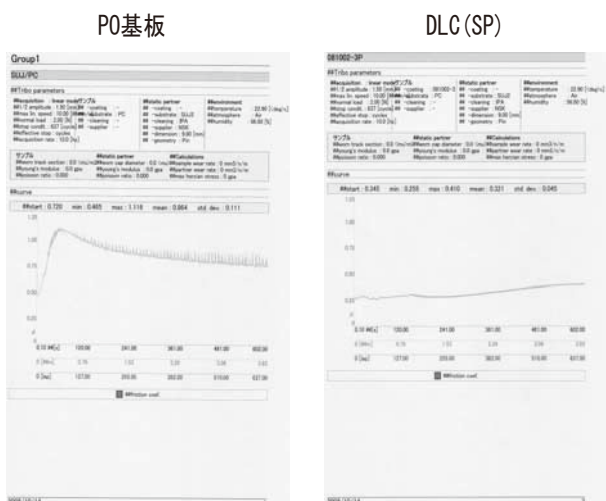


図9 樹脂基材DLCの低摩擦特性

以上に示したとおり、工業的に汎用されている軟質基材

の代表的な材料として、アルミニウム合金A2017、A5052材と樹脂材料ポリカーボネートへのDLCコーティングの密着・耐摩耗性を大幅に改善できる技術をそれぞれ見出した。さらには実部品へ適用し特性評価する段階まで進んでいる。これらの結果は、今回開発された技術が地球環境改善のために摺動部材の低フリクション化と軽量化の要求が厳しい自動車分野をはじめとする種々の分野へ貢献できるものと判断される。

### 3. 2. 環境調和型低フリクション化技術

〔課題2〕では、種々のDLCと環境調和型の潤滑剤との組み合わせによる、大幅なフリクション低減の可能性を追求しているが、ここでは効果が認められたいくつかの実験結果事例を紹介する。

この課題を取り組むにあたって、評価試験法に種々の工夫を行っている。主に用いた摩擦試験機を図10に示す。摩擦特性の面圧依存性を調べるためや実際の摺動部品の接触形態である楕円接触や線接触を再現させる目的で、装置に標準装備されている球試験片用治具に加え、樽型ピン用固定治具と図8で説明した平行ピン用の治具を開発した。また、潤滑については、すべる前に試験片ディスク表面に0.01mlという極微量の評価液体を滴下、塗布することで、実際の摺動部材の境界潤滑条件を再現できることを見出した。この手法により、評価液が微量で済むだけでなく、試験時間の短縮につなげている(図11)。

#### 摩擦試験

試験寸法 ディスク: φ60×10mm以下  
摩擦半径 40mm以下  
荷重 最大30N  
回転速度 0.03~500rpm

試験装置: トライボメーター(スイスCSM社)

当センターで可能な試験形態:

- ボールオンディスク・ピンオンディスク摩擦試験(回転・往復)
- 潤滑剤浸漬・塗布試験(温度~150°C)

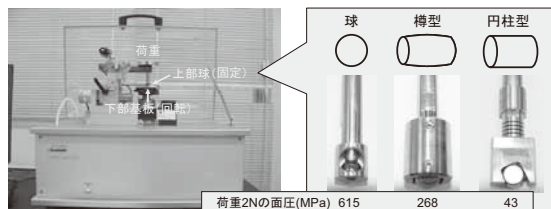


図10 摩擦試験治具の開発

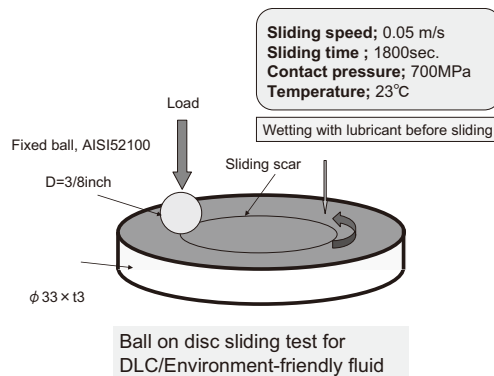


図11 潤滑摩擦試験方法の開発

今回用いた潤滑剤は、従来の機械や加工用潤滑に用いられ

てきた焼きつき防止剤、摩耗防止剤等に含まれる Pb,Cl,P,S といった成分を全く含まず、C,H,O からだけで構成される生分解性が高く人体への有害性が低い環境調和型潤滑剤を選んでいる。表 2 に示す-OH 基、-COOH 基を含む液体を主とした種々の液体潤滑下の摩擦特性を、鋼(SUJ2)ボールと SUJ2 ディスクおよびそれに水素を含有する a-C:H と水素を実質的に含まない ta-C の 2 種類の DLC をコーティングしたディスクについて評価した。その結果、図 1 2 に示すように、鉄(SUJ2)、に比べ、DLC、特に ta-C において大幅な摩擦低減が図れることが見出された<sup>4)</sup>。

表 2 潤滑に用いた液体の仕様

潤滑剤	分子量	分子内 OH 基数	分子内 COOH 基数	粘度(23°C) mPa·s
プロピレングリコール	76	2	0	49
グリセリン	92	3	0	1003
乳酸	90	1	1	57
オリーブオイル	874	0	0	71
ひまし油	925	0	0	817
ポリプロピレングリコール	2000	2	0	470

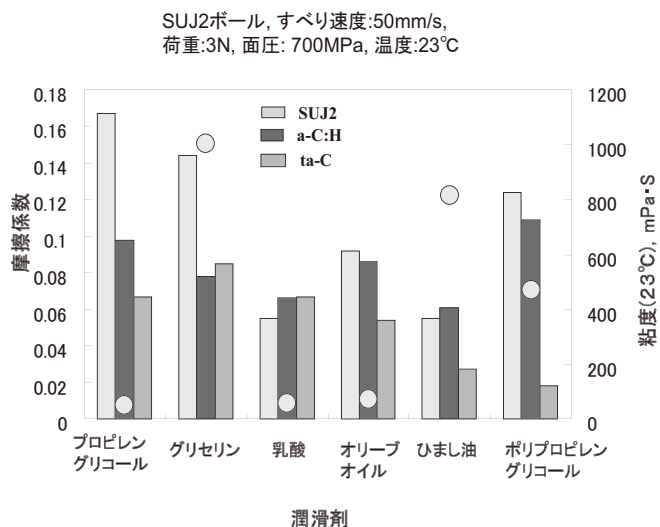


図 1 2 各種液体潤滑下の摩擦特性

さらには、図 1 2 のボールオンディスク摩擦条件では、DLC の摩擦低減効果が認められず、ta-C ディスクに唯一明確な摩耗痕が認められた乳酸潤滑に対して、たる形ピンを用いて面圧を低く抑え(700MPa→360MPa)、ドロップレットの少ないフィルタードアーク法で成膜した ta-C を用いて摩擦試験を行なった結果、図 1 3 に示すように ta-C ディスクでは大幅な摩擦低減が認められた<sup>7)</sup>。-OH 基もしくは -COOH 基といった官能基が ta-C 摺動面に吸着し、非常に薄く低せん断力のトライボフィルムが形成し、そのトライボフィルムの摩耗スピードよりも形成スピードが早いかに維持できるように上手くバランスできれば、境界潤滑条件下

で摩擦係数 0.01 以下の超潤滑を、アルコール等の環境負荷の低い液体を用いて作り出せるものと思われる<sup>8)</sup>。

また、図 12 のオリーブオイルの主成分であるオレイン酸潤滑下での各種 DLC の摩擦特性を図 1 4 に示す。この実験においては、ドロップレットの少ないフィルタードアーク法で成膜した ta-C(F) が超潤滑状態である 0.01 近くの非常に低い摩擦係数を示した。ta-C では、a-C:H に比べて高い摩擦係数を示したが、この要因は不明であり、今後の課題とする。しかしながら、図 12-14 で見出された各種 DLC の環境調和型潤滑下の大幅な摩擦低減現象は、今後の機械摺動部位や加工分野における環境改善技術としての大きなポテンシャルを有しているものと判断できる。尚、

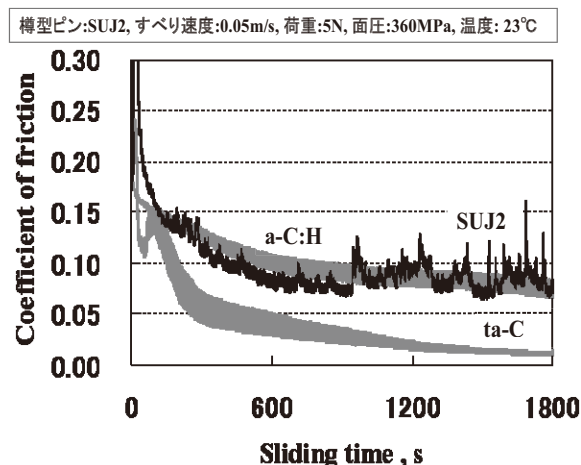


図 1 3 乳酸潤滑下の ta-C 超潤滑現象

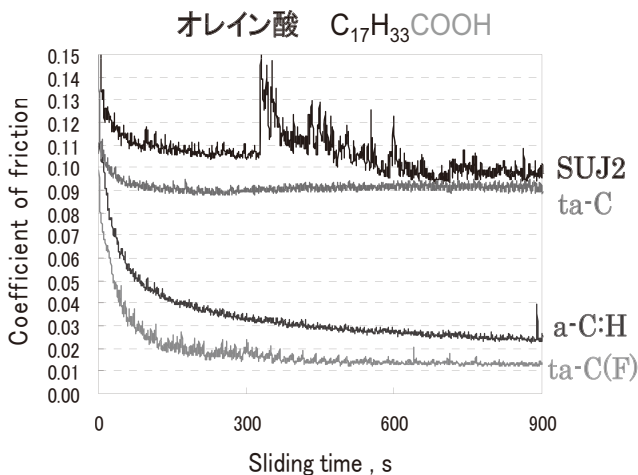


図 1 4 オレイン酸潤滑下の超潤滑現象

この ta-C(F) の超低摩擦特性に関して特許：「低摩擦摺動部材」特願 2007-146541 (特開 2008-297477) を出願済である。

次に、上記のアルコール潤滑下での DLC の低摩擦特性を活かし、アルミニウム合金の切削性改善を狙った研究開発に着手した。ここでは、アルミ切削性評価を想定した摩擦特性評価の予備試験結果を紹介する。アルミニウム合金 (A5052) ディスクと鉄(SUJ2)とそれに ta-C、a-C:H をコーティングしたボールとの組合せで、イソプロピルアルコー

ルのミスト潤滑での摩擦特性評価を行なった。その結果図15に示すように、鉄ではアルコールミスト噴霧後、摩擦は急減するが、エアブローでアルコールを飛ばしたとたんに摩擦係数は大幅に上昇するのに対して、2種類のDLCでは摩擦係数が低いだけでなく、数回のミスト供給後では、エアブローでアルコールを飛ばしても低摩擦が維持されることを見出した<sup>9)</sup>。この結果は、アルミ切削性改善技術につながる可能性を示している。現在、アルミニウム合金AC2Aの切削性改善技術として、DLCコーティングした旋盤チップとアルコール、エステル等の極性を有する添加剤を加えた水溶性潤滑剤との組み合わせで、実際の加工条件での効果確認、単体の摩擦特性評価および摺動表面の摩耗状況解析を駆使して、材料仕様の絞込みに取り組んでいる。

#### 4. おわりに

上記に示した通り、2つの主課題に対して『オリジナル評価法の開発』、『工業上、進歩性の高い研究基礎データの取得』、『実際の工業適用に向けた実用化試験の実施』という成果およびそれらに付随する種々の成果物が得られており、本プロジェクト課題目標を十分達成できたものと判断する。

以上の結果から、アルミニウム合金および樹脂材へのDLCコーティング技術およびアルコール等の環境負荷の低い液体を潤滑剤として用いたDLCの超低フリクション化技術は、工業適用のポテンシャルが非常に高いと思われる。図16に示すように今後、種々の産業分野に向け環境調和型DLCコーティング技術の実用化を早急に目指して行く。

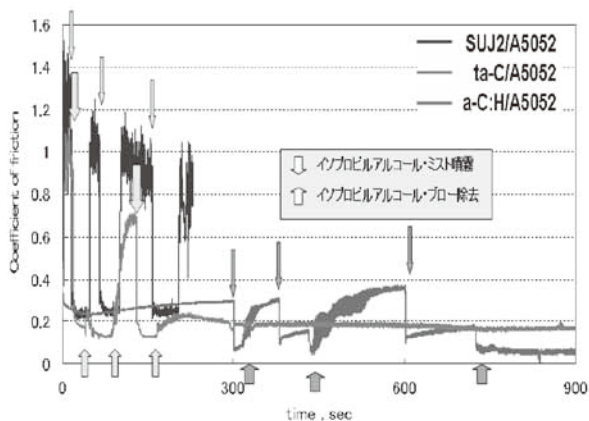


図15 アルミ切削性改善の可能性試験

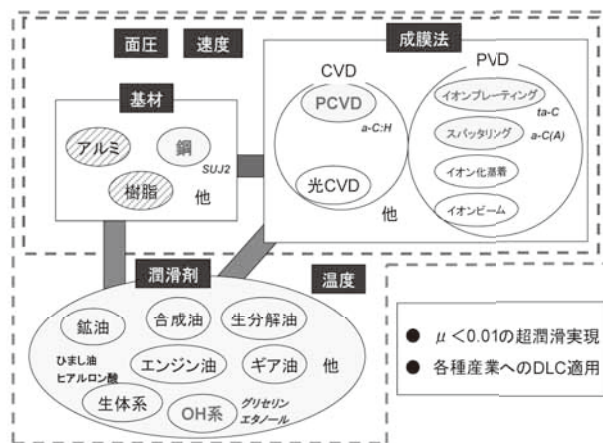


図16 環境調和型DLCコーティング技術

参考文献：

- 1) 堀内崇弘 他, 2007.9 トライボロジー会議佐賀講演予稿集, p421
- 2) T.Horiuchi 他, Plasma Surface Engineering, 2008.9
- 3) 加納眞 他, 平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会資料, p164
- 4) 堀内崇弘 他, 平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会資料, p165
- 5) 三橋雅彦 他, 平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会資料, p167
- 6) 吉田健太郎 他, 2007.9 トライボロジー会議佐賀講演予稿集, p407
- 7) 吉田健太郎 他, 2007.5 トライボロジー会議東京講演予稿集, p179
- 8) K.Yoshida 他, Plasma Surface Engineering, 2008.9
- 9) 吉田健太郎 他, 平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会資料, p166

# 光触媒を前処理に用いた

## 環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発

研究リーダー 豊田 稔

(株式会社関東学院大学表面工学研究所 副所長)

渡辺 充広\*<sup>1</sup>、寺西 晃\*<sup>2</sup>、杉本 将治\*<sup>1</sup>、後藤 正勝\*<sup>2</sup>

(\*1;株式会社関東学院大学表面工学研究所、\*2;関東化成工業株式会社)

### 1. はじめに

従来、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（以下 ABS 樹脂）に代表される樹脂めっきプロセスは、素材とめっき間の密着力を確保するため、前処理として高濃度のクロム酸（6 価クロム）溶液を用いて樹脂表面にマイクロオーダーの凹凸を形成させている。しかし、6 価クロムは生産工程内での使用規制こそ現状では無いが、PRTR 法に該当し、欧州 ELV 指令および REACH 規制などの対象物質であるため、量産に対応した代替技術が望まれている。本研究では、TiO<sub>2</sub> の光触媒効果を利用して樹脂表面の改質・極性基を形成することにより、樹脂上へのめっき密着力を確保させる新規樹脂めっき技術の開発を進めている。この技術の実現により、環境負荷の極めて少ない樹脂めっきが可能になり、その用途も装飾中心の現状から機能性（耐摩耗性、軽量化等）の付与へと拡大し、新たな市場の展開が期待できる。また、検討を進める中で、直接 UV 処理の強い改質効果が見いだされ、光触媒処理では困難であった電子材料を中心とした難めっき材料へのめっき実用化が見えてきている。

これまで使用されてきたクロム酸エッチング処理では、ABS 樹脂表面にマイクロオーダーの凹凸を形成するため、

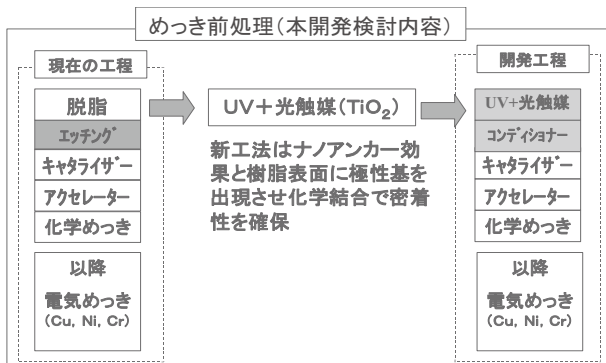


図1 めっき処理工程の概要

6 価クロム（クロム酸）による酸化力を利用して、樹脂成分中のブタジエン（B）成分を優先的に溶解させている。本プロセスにおいては、このエッチング処理工程が TiO<sub>2</sub> と紫外線（UV）を適用した処理（以下、改質処理）に置

き換わる（図1、2）。

従来の処理では、クロム酸の酸化力を利用しているが、本改質処理では、水中の TiO<sub>2</sub> に UV が照射されることで発

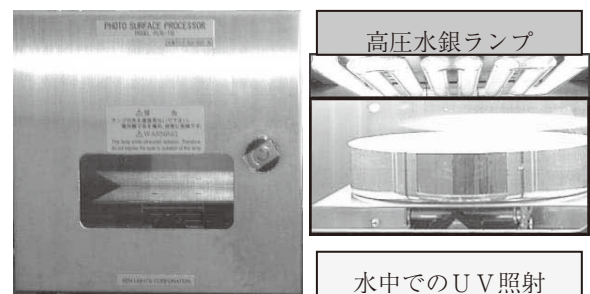


図2 改質処理に用いた UV 装置

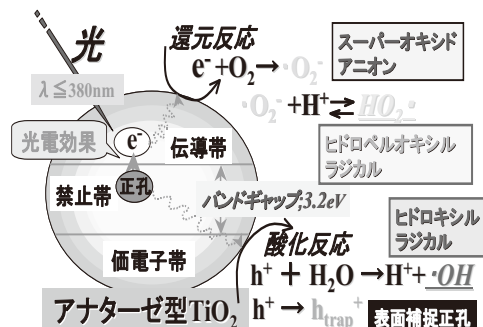


図3 TiO<sub>2</sub> 半導体微粒子の光触媒反応の原理

生する強い酸化力を持ったラジカル種（ヒドロキシルラジカルおよびスーパーオキシドアニオン（図3）および直接 UV 光が樹脂表面を改質させる。

### 2. 研究成果

#### 2. 1. 改質メカニズム<sup>1,2)</sup>

ABS 樹脂における改質処理後の赤外分光分析（FT-IR）を図4に示す。図から、改質処理時間が長くなるとともに -OH および -C=O に起因する吸収が増加していることが分かる。このことから、改質処理によって樹脂表面に極性基である -COOH 基が生成することにより、樹脂表面の濡れ性が向上したと考えられる。

また、改質処理前後の有機溶剤に対する ABS 樹脂の溶解性の変化、および動的粘弾性測定から、樹脂の極表層（数  $\mu\text{m}$ ）が改質処理により架橋していることが示唆された。

これにより、めっきが密着する樹脂部分が強固になり、結果、密着強度が増加したと考えられる。

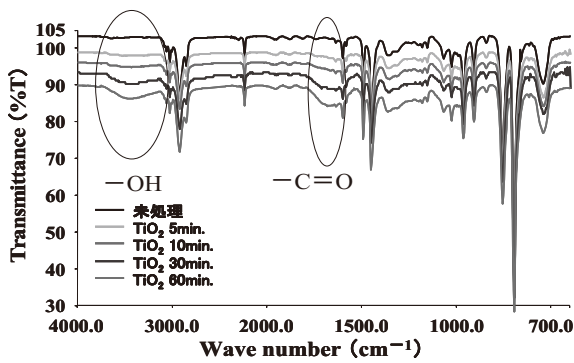


図4 ABS樹脂のIRスペクトル変化

従来のクロム酸エッチング法および光触媒改質処理後の樹脂変化についてTEMによる断面観察を実施した。クロム酸エッチング処理では樹脂表面にブタジエンの選択溶解による数 $\mu\text{m}$ の凹凸が確認できる(図5)。一方、光触媒改質処理において凹凸ほとんど確認できないが、表層から約700nm迄のB成分コントラストが薄くなっていることが分かる(図6)。これは、改質処理によりB構造中の二重結合が減少したことを示唆している。

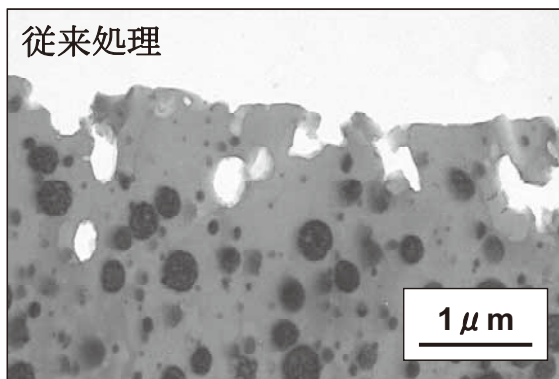


図5 クロム酸エッチング処理後の断面TEM像

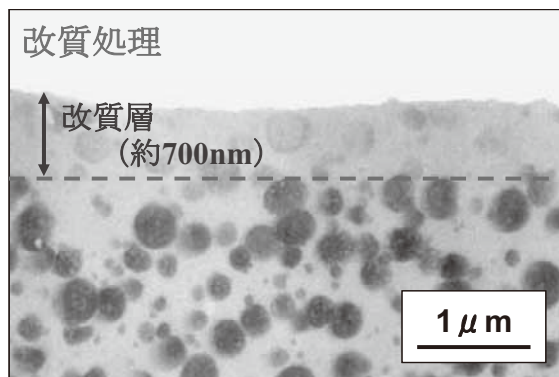


図6 改質処理後の断面TEM像

次に、クロム酸エッチングおよび光触媒改質処理後に無

電解ニッケルおよび電気銅めっきまで行っためっき品の断面TEM観察像をそれぞれ図7および図8に示す。図から、クロム酸エッチング処理では樹脂表の凹凸にめっきが入り込んでいることが確認できる。つまり、めっきの密着はマイクロオーダーの投錨効果(アンカー効果)によるものである。一方、改質処理においては非常に平滑な樹脂面の極表層にめっきが浸透(約25nm程度)しているコンポジット層が確認でき、その僅かな層で従来法と同等の密着力が得られていることになる。これは、従来の密着機構と全く異なり、ナノオーダーのアンカー効果によるものと言える。

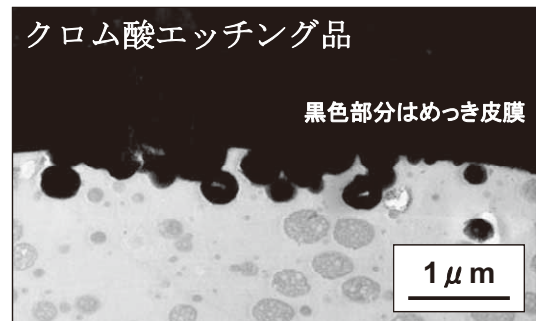


図7 従来処理(めっき後)断面TEM像

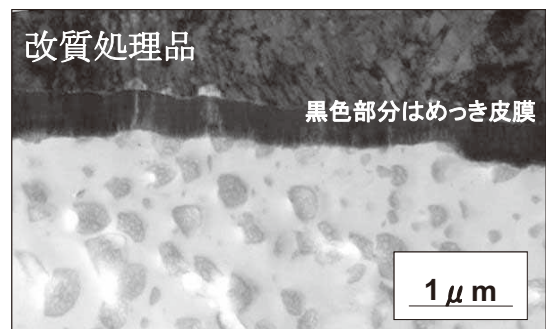


図8 改質処理(めっき後)断面TEM像

## 2. 2. 大気UV処理の検討

検討を進めていく中で、立体形状の製品を想定した場合、水中でのUV+光触媒処理では水による紫外線の減衰により、製品部位により改質効果が異なり、めっき密着強度が極端に変化することが問題となる。これを装置で対応しようとした場合にはUVランプを水中で使用し、且つ製品を回転させる必要があり、量産化という点で非常に困難であることが予想される。

この課題に対して、光触媒を用いず大気中での直接UV処理を検討した(図9)。大気UV処理は、水による減衰がなく直接UVにより樹脂表面が改質可能なため、処理時間の短縮、ABS材料以外の樹脂への適用(特に電子材料用途)も期待できる。この背景はUV装置性能の改良により広い範囲で安定した出力調整が可能になった結果である。



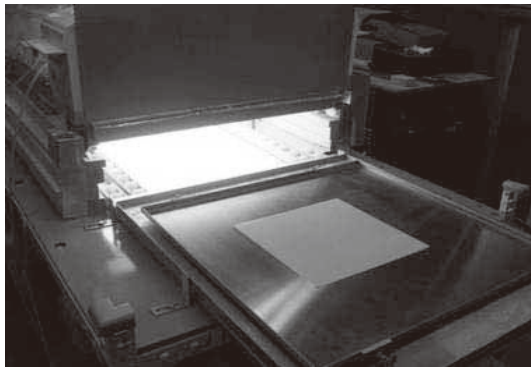


図9 大気 UV 処理装置

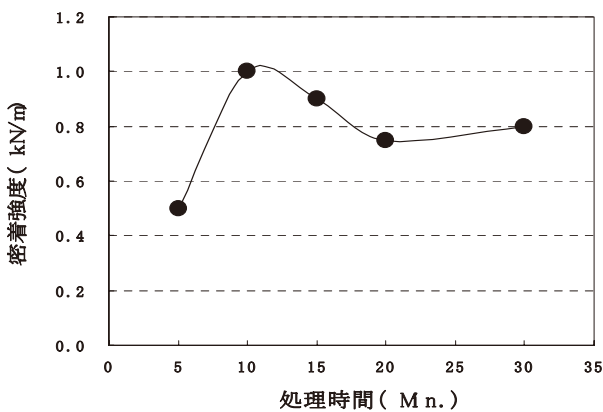


図10 光触媒処理時間と ABS 樹脂の密着強度の関係

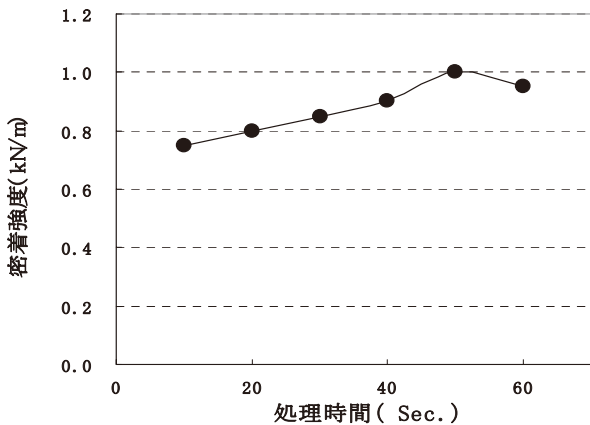


図11 大気 UV 処理時間と ABS 樹脂の密着強度の関係

図10、11に光触媒および大気 UV の処理時間と ABS 樹脂の密着強度の関係を示す。光触媒処理では、密着強度の最大値まで15分かかることに対し(図10)、大気 UV 処理では僅か50秒で最大値となり(図11)、処理時間の大幅な短縮が可能となる。しかし、処理時間短縮と同時に耐熱性の低い ABS 素材では熱変形が発生する問題が見られた。大気 UV 処理では発熱対策が今後の課題である。

大気 UV 処理を用いた ABS 樹脂について、光触媒処理同様にメカニズムを調査するため、赤外分光分析 (FT-IR)、TEM による断面観察を行ったところ、いずれも光触媒処

理と同様の結果が得られた。ことから、光触媒処理と大気 UV 処理のめっき密着メカニズムは同様であると考えられる。

### 3. 製品への適用

#### 3.1. 装飾めっき

図12に光触媒処理にて作成した自動車外装用装飾クロムめっき部品への実施例を示す。無電解めっきの析出性は良好で、以降の電気めっき(銅、ニッケル、クロム)を施したところ、良好な外観であった。しかし、従来のクロム酸エッチング法にて作成した製品と比較した場合、微小突起(ブツ)が若干目立つ結果であった。この微小突起の原

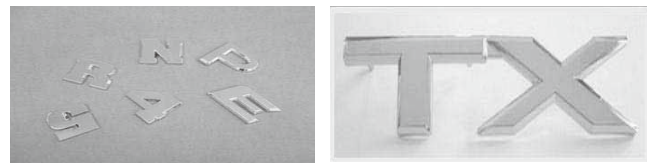


図12 自動車外装用装飾めっき部品

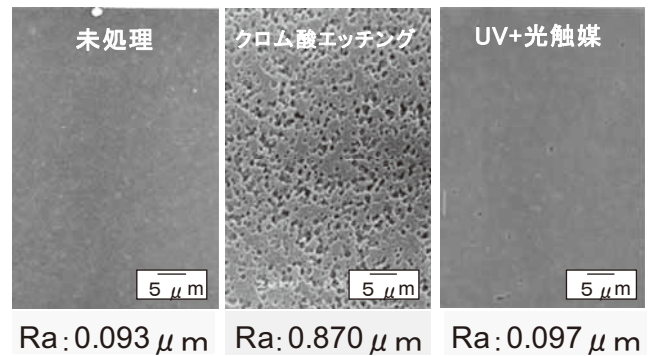


図13 ABS 素材表面の電子顕微鏡写真

因について調査をした結果、成型品表面に起因するものであることが判った。図13にABS樹脂成形品の素材、クロム酸エッチング、および光触媒処理後の表面写真(電子顕微鏡)を示すが、従来法であるクロム酸エッチングではブタジエンゴムの溶出により樹脂表面にマイクロオーダーの凹凸が形成されており成型品表面を均一に粗化した状態になる。しかし、光触媒処理では成型品表面は粗化されることがなくほとんど素材のままの形態であり、その表面を反映しめっきが成膜される。つまり、従来法ではエッチング除去されてしまう樹脂の凹凸や、微小のブツ・ピットが、光触媒法では除去されないままめっきが成膜され、かつ、光沢クロムめっきでより増長されて微小突起が目視で確認されてしまう。本手法では、樹脂成形工程での金型仕上げなどにシビアな管理を必要とすることが判明した。この結果は、大気 UV 法についても同様であった。しかし、昨今の自動車用途での極めて高い外観要求品質での比較であることを付け加える。

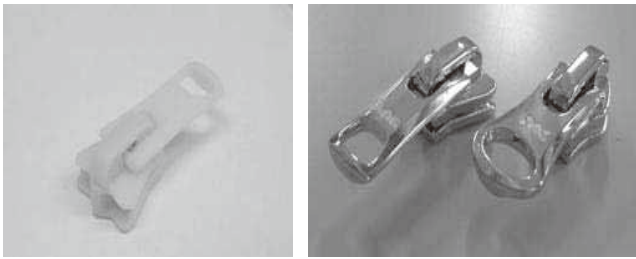


図 14 立体成形品へのめっき

大気 UV 処理では、前述の様に水による減衰が無いため光触媒処理に比較して、立体物への処理が実現しやすいと考えられる。しかし、光の直線性のため、形状により影が出来る部分は改質処理が出来ないという問題があった。この問題に対して、UV 光を全反射させるリフレクターを作成し、その中で大気 UV 処理の検討を行った。検討製品として樹脂ファスナー（ナイロン樹脂）を試みた（図 14）。めっき処理は始めに無電解銅を行い、以降、電気めっきにて銅、ニッケル、クロムの装飾めっきを施した。結果、めっきの未着は無く、外観も良好であった。また、密着性評価としてテープテストおよび熱衝撃試験（-30℃～室温～70℃×4 Cyc.）を行ったが、めっきフクレ等は発生せず良好な結果であった。このような樹脂部品のめっき加工により、装飾性だけでなく、耐摩耗性等の機能性を付加することが出来ると考えられる。

### 3. 2. 選択めっき

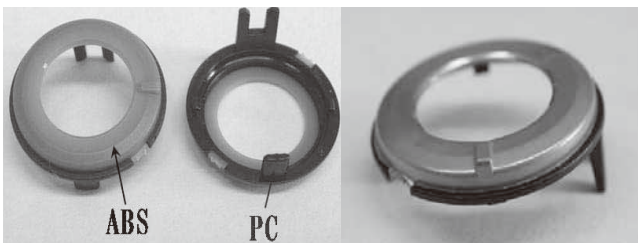


図 15 選択めっき例 1（2色成形品）

携帯電話装飾部品へのめっき例を図 15 に示す。この部品は ABS 樹脂とポリカーボネート（PC）樹脂の 2 色成形となっている。UV 光により ABS 部分のみが改質されてめっきが析出し、UV 光で改質されない PC 部分は濡れ性が発現せずめっきが析出しないことを利用したマスクングを必要としない選択めっき例である。



図 16 選択めっき例 2（部分照射）

次に UV 改質が可能なナイロン樹脂プレートを用い、中央を金属で覆った状態で UV 照射（大気 UV 法）を実施し、

めっき処理を行ったところ、UV 照射部のみへの選択めっきが可能であった（図 16）。この結果から UV 改質可能な素材に対してフォトマスク等で選択的に UV 照射することで選択めっきが可能であることが判った。

### 3. 3. 電子部品材料への適用

光触媒・大気 UV 法では、また、図 13 に示すように樹脂表面を粗すことなくめっきが可能である。一方、近年のプリント配線板を中心とした電子業界では、高速伝送化の弊害となる表皮効果や微細配線形成に対応する低粗度導体形成技術の要求が高まっている。そこで、光触媒の電子部品材料への適用について検討を行った。

電子部品用途に用いられる多くの材料の耐熱温度は ABS 樹脂等に比較して高く、大気 UV 処理の欠点である発熱による素材変形に対応しやすいという利点もある。水中の光触媒処理ではめっき密着に問題があった種々の電子材料に対して高い改質効果の得ることが出来る大気 UV 処理を試みたところ、良好な結果を得ることができた。以下にその例を記す。

#### ・エポキシ樹脂

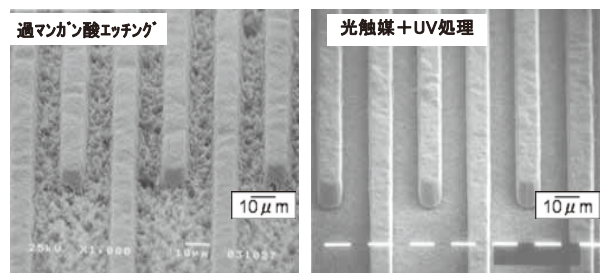


図 17 エポキシ樹脂への銅回路形成（L/S=10μm）

検討基材としてビルドアップ用のエポキシ樹脂層を用いて従来の過マンガン酸エッチング法および水中での光触媒手法を用いて微細配線基板の作成を試みた。シード層として無電解銅めっきを施した後、ドライフィルムにて画像形成し、回路のみ電気銅めっき（パターンめっき）を行い、シード層のエッチング除去（セミアディティブ法）により L/S = 10μm の銅回路を作成した。作成した銅回路の電子顕微鏡写真を図 17 に示す。光触媒法にて作成した回路のエポキシ絶縁層（写真右）は、従来の過マンガン酸エッチング法（写真左）に比較すると極めて平滑であることがわかる。これはシード層のエッチング除去が容易であり、本手法が微細配線化に対して極めて有効な技術であるといえる。

#### ・ポリイミド樹脂

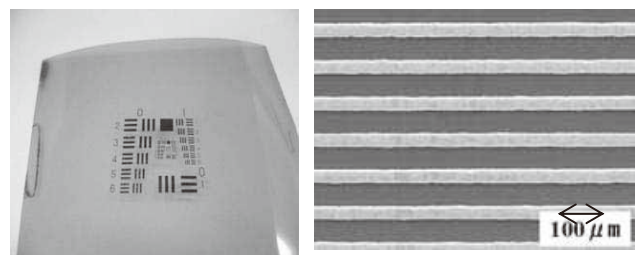


図 18 ポリイミドへの回路形成例

ポリイミド樹脂（以下 PI）は、現在の代表的なフレキシブルプリント基板(FPC)材料として知られ、軽量で高い屈曲性を有する。その導体形成方法として、1) 接着剤を用いた銅箔とのキャスト法、2) ドライブプロセスによる銅薄膜形成、3) アルカリエッチングによる湿式めっきに分類されるが、それぞれ、接着面粗度による導体損失、密着強度、素材性能低下の問題がある。

図 18 に PI への大気 UV 処理を用いた外観写真と L/S=50 $\mu$ m の銅めっき（サブトラクティブ法）の電子顕微鏡写真を示すが、平滑な基材に銅回路が形成されていることがわかる。また、この製品を用いた半田耐熱試験（260 $^{\circ}$ C、290 $^{\circ}$ C）、および 150 $^{\circ}$ C 高温放置試験を行った結果、半田耐熱試験合格、高温放置試験 240 時間後の密着力は 0.4kN/m 以上で良好な結果を得ることが出来た。

・液晶ポリマー（LCP）

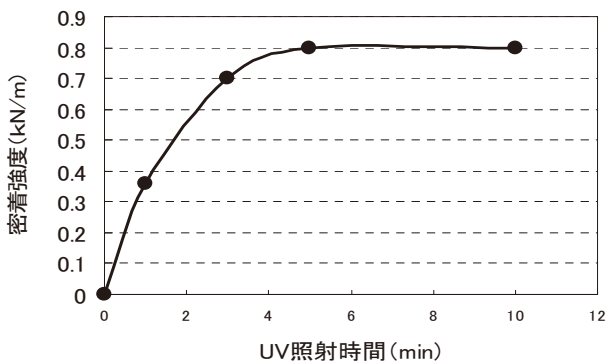


図 19 大気 UV 処理時間と液晶ポリマーの密着強度の関係

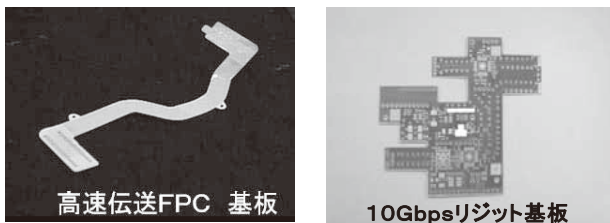


図 20 液晶ポリマーへのめっきパターンと電子顕微鏡写真

液晶ポリマー（以下 LCP）材料は、誘電率、耐熱性および吸湿性に優れポリイミドに変わる FPC 材料として注目されている電子材料である。また、リジット基板としても利用可能である。しかし、LCP に導体層を形成する場合には、密着性や接着面粗度による導体損失、作業環境等の問題がある。そこで、大気 UV 処理を用いて LCP への平滑めっきを試みた<sup>3)</sup>。図 19 に UV 照射時間とめっき密着性の関係を示すが、照射時間 5 分以上で 0.8 kN/m の密着強度を得た。また、作成した試験基板にはんだ耐熱試験（260 $^{\circ}$ C、20 秒）を行ったところ、めっきフクレや剥がれは観察されず良好な結果を得ることが出来た。また、サブトラクティブ法にて 100 $\mu$ m の楕円パターンを作成し絶縁抵抗を測定した結果、印加電圧 100V にて  $2.3 \times 10^{13} \Omega$  と十分な抵抗値を示した。本手法により作成した FPC お

よびリジット基板の試作例を図 20 に示す。

・シクロオレフィンポリマー

現在、通信分野において多くの情報量の送受信をするため、GHz 帯の高周波が利用されている。これに対応するプリント配線板には低誘電率、低誘電損失（低  $\tan \delta$ ）さらに耐熱性、低吸湿性が要求される。このような特性を持つ材料としてポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE）が用いられている。しかし、PTFE へ平滑で密着強度のよい導体層形成は非常に難しい。一方、シクロオレフィンポ

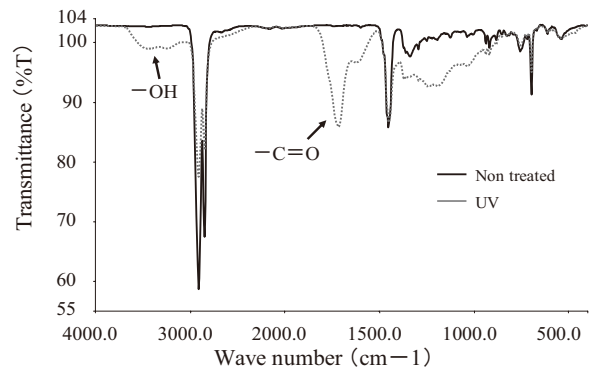


図 21 シクロオレフィンポリマーの UV 処理前後の IR スペクトル

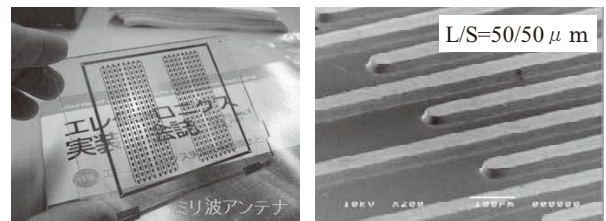


図 22 シクロオレフィンポリマーへの回路形成

リマー（以下 COP）は主鎖に脂肪族環造を有するポリマーであるが、化学的に安定で光学レンズや液晶ディスプレイ用光学フィルム等に現在用いられている。その電気特性は PTFE と同等であることが知られてるが、導体層形成の点では PTFE と同様に難しく、通信分野への利用はされてない。そこで、めっき前処理に大気 UV を用いて、誘電特性に優れる COP への平滑めっきを試みた<sup>4)</sup>。

図 21 に COP の改質処理前後の赤外分光分析（FT-IR）を示す。3,445 $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{-OH}$ 、1,714 $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{-C=O}$  に起因する吸収の増加が確認できた。また、2,900 $\text{cm}^{-1}$  付近にみられる  $\text{-C-H}$  結合に起因する吸収の減少が確認されたことから UV 処理により COP 分子構造中  $\text{-C-H}$  が切断され、新たに  $\text{-COOH}$ 、 $\text{-OH}$  などの極性基が形成されると考えられる。図 22 に大気 UV 処理（照射時間 10 分）により作成した COP への試作例を示す。ミリ波アンテナでは、COP の透明性を損なうことなく銅回路が形成されており、右図の L/S=50 $\mu$ m の回路（サブトラクティブ法）の電子顕微鏡写真から、平滑な COP 表面に回路形成され

ていることがわかる。大気 UV 処理を用いることにより COP へ平滑な回路形成を行うことが可能であり、PTFE の代替材料として通信分野への利用が可能である。また、その透明性から、ディスプレイ等の電磁波シールドへの適用も可能と考えられる。

#### 4 . 試作ラボ構想

試作ラボ構想について、装飾めっき、および電子材料向けの UV 処理～めっきまでの一連の処理が可能なラインの構築を進めている。



図 23 めっき前処理ライン(平成 18 年度)

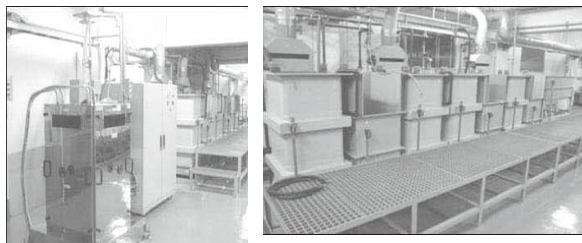


図 24 大型 UV 装置と電気めっきライン  
(平成 19 年度)



図 25 ロール to ロールめっき装置  
(平成 20 年度)

平成 18 年度では、脱脂～化学ニッケルめっきの前処理設備を構築した (図 23)。平成 19 年度は化学ニッケル以降に行う電気めっきライン (銅およびニッケルのストライクめっきと装飾用硫酸銅めっき)、および改質処理装置として、大型の大気 UV 装置の導入を行った (図 24)。この設備は、長さ 800mm 程度までの製品 (自動車のラジエターグリルを想定) の処理を想定している。平成 20 年度で

は、電子部品材料への展開として、500mm 幅フィルムの UV 処理装置およびめっき装置の設備を導入した。

#### 5 . まとめ

従来の樹脂めっき技術であるクロム酸や過マンガン酸等の強力な酸化剤を一切用いない環境配慮型である水中での紫外線と光触媒を用いた樹脂めっき技術を検討した結果、樹脂表面には極性基が発現し極表面の改質層にめっきが浸透することにより樹脂平滑面上へのめっき密着力を得ることが判った。また、UV 装置の最適化により大気中での直接 UV 処理が可能となり、処理時間の短縮、立体部品への適用などの点で量産技術へ近づけることができたと考える。また、水中の光触媒処理では困難であった電子部品材料へのめっきが可能となり、微細配線技術、高周波伝送など市場が求めるニーズへの展開を図ることが出来た。

今後、さらなる新材料への検討、実製品試作・評価を進め、量産・実用化へ向けた検討を進める予定である。

#### 【参考文献】

1. 杉本将治, 田代雄彦, 別所毅, 小岩一郎, 本間英夫, 表面技術, **52**(2), p.162-166 (2006).
2. 杉本将治, 本間英夫, 表面技術, **59**(5), p.294-298(2008).
3. 渡辺充広, 飯森洋介, 松井貴一, 石田卓也, 杉本将治, 本間英夫, エレクトロニクス実装, **11**(2), p.152-156 (2008).
4. 渡辺充広, 松井貴一, 杉本将治, 本間英夫, エレクトロニクス実装, **10**(3), p.229-233 (2007).

# 環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と

## 簡易品質管理法の開発

研究リーダー 川口 明廣

(神奈川県産業技術センター)

西谷 伴子

### 1. はじめに

表面技術を対象にした公共試作開発ラボ機能を構築するため、サブテーマとして「移動現象変数を利用した環境低負荷型前処理技術の開発」「撥水性を利用したノンクロム高耐食性皮膜の開発」「めっき工程における品質管理のための簡易計測器具の開発」課題に取り組んだ。

計画当初、サブテーマの二番目はノンクロム化成皮膜形成を目指し、市販の撥水剤に、ここで開発したインヒビターを添加することで撥水性のある耐食性皮膜開発を予定したが、撥水剤はダイオキシシンと同様の有害性があるため、製造中止され入手できなくなったことから、幅広いインヒビター利用技術に計画を変更した。インヒビターを利用し、液を長寿命化することで液交換の手間が解消され、廃棄物が減ることで環境低負荷効果が期待できる。

従来、表面技術分野は技能検定やコンクールなどを通じ、技術者の勤と経験が尊重されてきた。ところが、近年、ISO9000 シリーズでは品質管理として数量化を取り入れることが望まれている。技術者の勤と経験を簡易計測器により数量化することができれば、経験の少ない技術者にとって勤を掴み経験を蓄積する上でも助けになる。

このことから、めっき前・後処理を中心としたインヒビター利用技術と簡易計測技術を検討することにした。

#### 1. 1. インヒビター利用技術

前・後処理で使われる酸性溶液インヒビターでは、腐食損傷を防ぐために有害な、アミン類、環状化合物、ニトロ化合物、イオウ化合物などが使われている。

食品成分や食品添加物などの中には有害でないアミン類、環状化合物、イオウ化合物もある。そこで、それらを利用してインヒビター機能を検討する。

めっき工場 30 社のアンケート調査によれば、焼入れ材など前処理の酸洗に熟練を要している。また、RoHS 指令以降、亜鉛後処理が三価クロム化成処理に代わっていることで価格が増している。その原因の一つは素材からの鉄が溶解し、液寿命を短くしていることが挙げられる。

そこで、前処理では、無害な薬剤を酸洗浄液に添加した場合、どの程度の腐食抑制効果が得られるのか検討する。後処理では、三価クロム化成処理液の中にインヒビターを加えることで、鉄溶解抑制による長寿命化効果と耐食性効果を検討する。また、インヒビターを利用した精密加工技術の可能性を紹介し、インヒビター溶液使用時のめっき不

良を防ぐため、インヒビター溶液の酸溶液中での拡散現象を調べ、使用時の注意事項を明らかにする。

#### 1. 2. 簡易計測

高濃度のホウ素をドーピングして導電性を付与したダイヤモンド (Boron Doped Diamond : BDD) は水溶液中での酸素発生と水素発生との過電圧が高いことから、広い電位窓を持ち、高い分析精度で検出ができる事が報告されている。

めっき添加剤の中には数 ppm 程度の微量濃度で使われるものもある。そこで、BDD の電気化学電極装置 (図 1) を利用し、めっき添加剤の高感度検出の検討を行った。

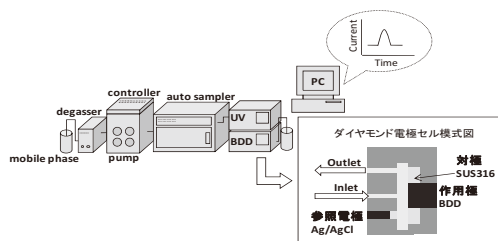


図 1 BDD電気化学フローインジェクション装置

### 2. 実験と結果

#### 2. 1. インヒビター選定

酸にインヒビターを添加すると、図 2 のように、鉄の溶解と共に水素ガス発生が減少する。

黒皮 (ミルスケール) などに代表される酸化膜がある場合、最初はインヒビターの添加量に関係なくほぼ同じ速度で酸化物が溶解するが、その後、インヒビター添加したものは鉄素材溶解量が低減することが確かめられた。

インヒビターの種類 A, B, C と濃度が鉄溶解量に及ぼす影響を知るため回帰分析を行い、要因解析した。10% 塩酸中で 2 時間、鉄を溶解したときの重回帰分析結果によれば、鉄溶解量と A の相関係数 0.81、分散比 F=13、鉄溶解

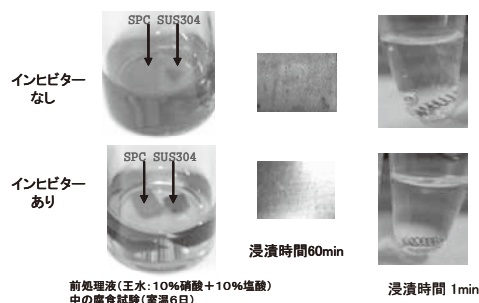


図 2 インヒビターの効果

量と A、B の相関係数 0.92、分散比 F=17、鉄溶解量と A、B、C の相関係数 0.92、分散比 F=10 の中で、鉄溶解量と A、B の分散比 F=17 がもっとも高く、鉄溶解量を低減するには A に B を添加することが望ましいことがわかった。

インヒビター成分として効果があるかどうか判断するには、相関係数だけでなく、分散比を求めるとよい。この手法は複数要因の解析法として応用できる。

## 2. 2. インヒビターの応用

三価クロム化成処理液の長寿命化について、亜鉛めっき工場のパイプ加工工程で繰り返し長期試験を行った。図3に示すように、鉄濃度の増加速度が1/3から1/4低下し、腐食抑制効果が認められた。インヒビターを添加して得られた三価クロム化成処理皮膜は720時間塩水噴霧試験で白色腐食生成物の発生は見られなかった。

一方、インヒビターを添加した溶液で電解することでアノード電流低下が起る。その結果、高電流密度の端部に電流が均一に流れやすくなり、凸部の加工精度が向上できる。図4は電解研磨と電解加工の条件を示したもので、インヒビターにより電解加工時の電流が低下していることがわかる。

## 2. 3. インヒビターと品質管理

ここで用いたインヒビターを含むアルコール水溶液の比重は約0.9、酸洗液の比重は1.1程度である。十分な攪拌が行われない場合、両者の差は均一な混合を妨げる原因の一つとなる。

インヒビター溶液の拡散係数は  $0.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  で、エタノールと水の拡散係数  $1.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  に比べ1/3以下となり、拡散しにくいことがわかった。

酸洗後品物を引き上げる時、上層に浮遊したインヒビターは表面に付着し、不良原因となることがわかった。

その表面は、図5に示す導電率を利用したセンサー<sup>1)</sup>により、汚れが付着していることが確認できる。予め、作業現場でこのセンサーで表面の導電率を測っていれば、めっき不良が予測できる。

## 2. 4. 添加剤の計測

めっき添加剤として利用される、ノニオン系界面活性剤、めっき添加剤として市販されているものを検討した。縦軸にBDD検出強度、横軸にUV検出強度を両対数で比較した結果、ノニオン系界面活性剤の方が光沢剤のBDD検出強度よりも高くなる傾向が見られ、薬剤の性質によって、酸化のされやすさを知る事ができた。

一方、微細加工の一つであるピアフィリング硫酸銅めっき浴には、Polyethylene glycol(PEG)、Bis-(sodium sulfopropyl)-disulfide(SPS)、Janus Green B(JGB)が使われている。

PEGは通常50ppm、SPSとJGBはそれぞれ10ppm程度の濃度で使用される。検出対象濃度としてこの濃度以下を想定し、移動相に1/15Mリン酸緩衝溶液(pH7.0)を使用し、+2.1V(Ag/AgCl)の印加電位において測定を行った。流速

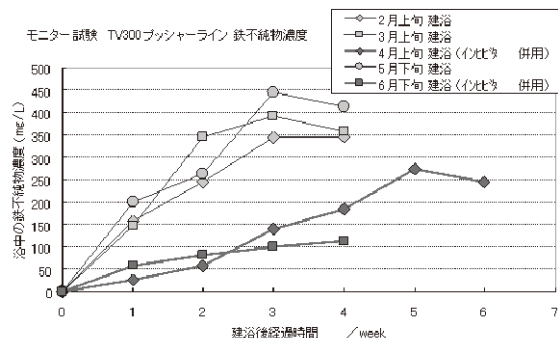


図3 三価クロム化成処理液の長寿命化例

は1.0mL/minとし、試料注入量は50μLとした。その結果、3成分それぞれ適用濃度範囲にて良好な直線関係が確認できた。

## 3. 考察及び今後の展望

インヒビター成分として効果があるかどうかの判別には、相関係数だけでなく、分散比を求めることで、判別しやすくなることが分かったが、この方法は一般的な複数要因の解析法として応用できる。

インヒビターの今後の展望として、三価クロム化成皮膜の耐食性は開発初期に比べて一段と向上しており、新たな処理液についてもインヒビターを検討することで長寿命化効果が期待できる。

一方、インヒビターを利用する際に電解を併用すると平滑な研磨条件を見出すことができ、精密加工分野に用途拡大でき、公共試作ラボで取組む課題の一つとなる。

インヒビターの利用時に限らず、めっき前処理に導電率を利用したセンサーを利用すると、汚れが除去されやすいかどうか確認でき、めっき品の品質管理向上を図ることができる。

簡易計測の今後の展望としては、ダイヤモンド電極を利用して、実際のめっき浴への適用と、各種めっき添加剤の検出について検討を進めることで、めっき現場向けの簡易で安価な高感度センサー開発に役立つと考えられる。

## 【参考文献】

1. 川口, 西谷, 栗原, 特願 2007-040461, 電気特性測定方法および装置

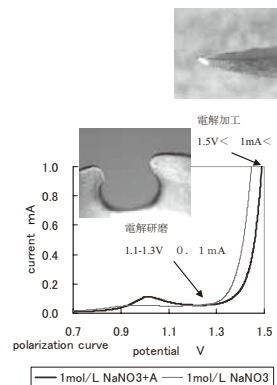


図4 電解研磨、電解加工例



図5 汚れ判別センサー

# めっき工程における品質管理のための簡易計測器具の開発

研究リーダー 川口 明廣

(神奈川県産業技術センター)

西谷 伴子

## 1. はじめに

高濃度のホウ素をドーピングして導電性を付与したダイヤモンド (Boron Doped Diamond: BDD) は水溶液中での酸素発生と水素発生との過電圧が高いことから、広い電位窓を持つ。また、バックグラウンド電流も極めて小さいことから、高感度センサーへの応用が期待されており、従来の炭素電極や白金電極では検出が困難であったものが、BDD を利用することによって高い分析精度で検出ができる事が報告されている<sup>[1]</sup>。BDD の代表的なセンサー応用例として、残留塩素<sup>[2]</sup>、ヒ素<sup>[3]</sup>、亜鉛<sup>[4]</sup>などの高感度検出が挙げられる。これらに代表されるように、主に水質管理面における、有害物センサーとしての産業利用が最も実用化に近く、工業排水分野などでの応用が期待できる。

本テーマでは、BDD の高感度センサーとしての特徴に着目し、めっき浴に用いられる微量添加剤の高感度検出に応用できないか検討した。めっき添加剤には、その浴種によって様々な物質が用いられる。めっき現場においてこれら添加剤の分析は、出来上がった品物の色調を目視で確認し、添加剤の不足量を定性的に判断する事も少なくない。この事は、様々な種類のめっき浴や添加剤が使用されるため、それぞれの条件、薬剤に対して特定の分析手法を取ることができない事と、その作業に手間がかかってしまう事が原因の一つとして挙げられる。しかしこれら添加剤は、品物の光沢や膜厚均一性を制御するために、適正濃度で使用しなければならないため、定量的に現場判断が行えるような手法が求められている。更に、これら添加剤の中には数 ppm 程度の微量濃度で使用されるものもあるため、高感度な分析手法が求められる。そこで、BDD の電気化学電極としての特徴を利用し、めっき添加剤の高感度検出の検討を行った。

## 1. 1. 多種の薬剤への適応

本テーマでは、おおよそ+2.1V (Ag/AgCl) という一定電位において様々な試料の検出を検討している。通常、電気化学的な検出を試みる場合、その物質の持つ酸化電位をサイクリックボルタンメトリー法などで測定し、その電位での検出を行う。BDD の酸素過電圧は+2.0V (Ag/AgCl) 付近であり、使用する BDD の性質によりその数値は多少前後するものの、通常はそれ以上の電位での検出は酸素発生による検出強度の低下が懸念される事などから、報告事例は少ない。一方、酸素過電圧よりも高い電位に酸化電位を持つ物質の分解法として、酸素過電圧よりも高い印加電位で水の電気分解により発生する活性酸素種を利用し、電極が直接酸化するのではなく、その活性酸素種の強い酸化力を利用し、間接的に物質を分解する手法がある。もし高い印加電位で測定を行った時に、酸素発生によるバックグラウンドノイズの影響などを受けずに高い S/N で検出を行う事ができれば、高感度センサーとしての利用に期待が持てる上、幅広い物質への適応が可能となる。めっき添加剤においても多種多様な試薬が使用されるため、本法が利用できれば、検出装置のスペックを簡易なものにできる可能性があり、工業的な検出装置の開発へ期待が持てる。

## 2. 実験と結果

実験は、フローインジェクション法を利用した。装置模式図を図 1 に示す。HPLC の検出器として、BDD が搭載されている電気化学検出器 (有) コメット社製 COMET-5000 又は GLサイエンス株式会社製 ED-703 PLUSE)

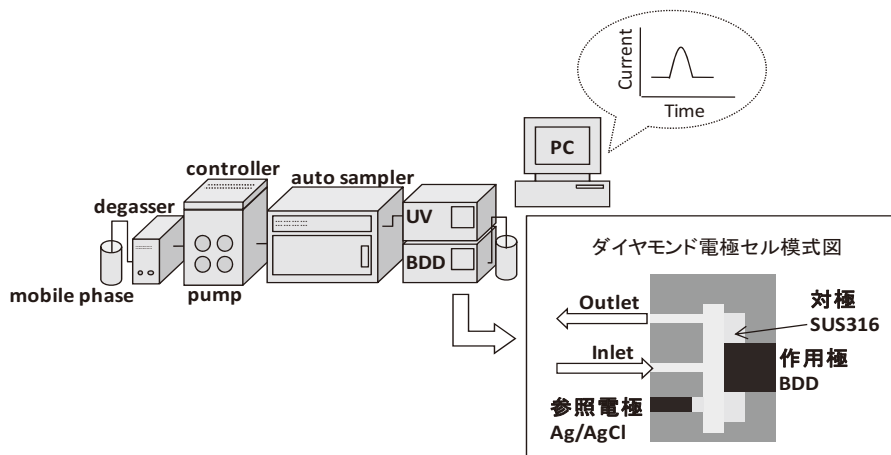


図 1 測定装置模式図

を使用し、測定対象試料の電気化学的検出を試みた。

## 2. 1. グルコースの電気化学的検出

BDD はグルコースに対して不活性な性質を持ち、BDD 表面上で直接酸化させる事ができない。そのため、BDD に銅イオンを注入した金属複合ダイヤモンドを使用し、検出を行う方法がある<sup>[5]</sup>。本法は糖尿病の検査や治療において、グルコースを選択的に検出できるセンサーとして利用に期待が高まっている。一方、グルコースはめっき添加剤としても使用される試薬である。そこで、+2.1V (vs.Ag/AgCl) の印加電位下で活性酸素種を発生させ、それによってグルコースの間接的な酸化が可能か、BDD を検出部に用いて、試料濃度と検出強度との相関を検討した。すると、0~0.3% の濃度範囲にて、良好な直線関係が確認でき、定量的な濃度分析が可能である事がわかった (図 2)。

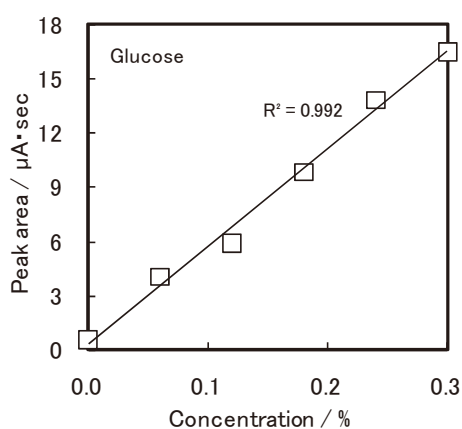


図 2 +2.1V 印加電位下におけるグルコースの検出  
in 100mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

この事より、高い設定電位において、活性酸素種による間接的な酸化を定量的にモニターできる事が確認できた。

## 2. 2. 光沢ニッケルワット浴添加剤

めっき添加剤の代表的なものとして、光沢剤がある。光沢剤の濃度をめっき浴中で常に適正範囲内に収めておかなければ、できあがった品物の光沢不良が発生してしまう。めっき現場における光沢剤の分析は、処理液を直接分析するのではなく、ハルセル試験などによって、仕上がりの品の色調を見て、添加量を決定する手法が主である。処理液中の光沢剤濃度を直接分析する場合には、光沢剤は有機物である事がほとんどなので、溶媒抽出後に比色分析を行うか、液体クロマトグラフィーによる分析がある。また、メーカーから販売されている光沢剤については、各メーカーのノウハウがあるため、正確な濃度分析を行いたい場合には、各メーカーに分析依頼をする事もある。光沢ニッケルめっきにおいては、2 種類の光沢剤が併せて使用される。1 つは一次光沢剤と呼ばれ、サッカリン (またはサッカリンナトリウム) などが 0.1~0.2% の濃度範囲で使用される。一次光沢剤は引っ張り応力を低減する効果を持っている。もう 1 つは、二次光沢剤と呼ばれ、1.4-ブチンジオール (以

下ブチンジオール) などが 0.01~0.02% の濃度範囲で使用される。これは一次光沢剤と併用して使用する事によって、品物に正常な光沢とレベリングを与えるものである。つまり、光沢ニッケルめっきにおいて、両光沢剤が正しい濃度で使用されなければ、正常なめっき処理が行えず、不良発生の原因となってしまう。そこで、BDD をセンサーに用いて、サッカリンナトリウムとブチンジオールの BDD による電気化学的検出を試みた。移動相に 1/15M リン酸緩衝溶液 (pH7.0) を使用し、+2.1V (vs.Ag/AgCl) の印加電位にて測定を行い、流速は 0.8mL/min とし、試料注入量は 50 $\mu\text{L}$  とした。すると、サッカリンナトリウムとブチンジオールの使用濃度範囲と電気化学的検出強度との間に良好な直線関係が確認され ( $R^2 > 0.99$ )、定量的な検出が可能である事が確認できた。

## 2. 3. ピアフィリング硫酸銅めっき浴添加剤<sup>[6]</sup>

近年、硫酸銅めっき技術は、半導体基板などの小型デバイスへの応用が期待されており、多層プリント配線板の製造においても、導体層と絶縁層を交互に積層させ、ピアフィリング (Via-Filling) によって層間接続を行う製造方法が注目を集めている。微細回路形成において、ピアフィリングを行う場合、ピア開口部には金属析出が集中する一方、ピア底部では析出が不十分なため、埋め込み不良が発生する可能性がある。そのため、ピアフィリング法においては、添加剤を用いて銅の析出を制御し、埋め込み不良の発生を防いでいる<sup>[7], [8]</sup>。一般的に使用されている添加剤成分は、Polyethylene glycol (分子量 4000 : PEG4000)、Bis-(sodium sulfopropyl) -disulfide (SPS)、Janus Green B(JGB) の 3 種である。ピアフィリング法にて、微細回路形成を行う場合には、添加剤の濃度管理が必要不可欠となるが、これらの添加剤濃度は 10~50ppm と、非常に低濃度で使用されるため、それらの検出や、定量的な分析が難しいと言われている。最近では、CVS (Cyclic Voltammetric Stripping) を利用した電気化学測定によって、添加剤濃度を分析する手法が利用されているが、3 成分の添加剤を使用する系においては適応が難しい。そこで、BDD を検出センサーに用いて、これら 3 成分の電気化学的検出を試みた。PEG は通常 50ppm、SPS と JGB はそれぞれ 10ppm 程度の濃度で使用される。検出対象濃度としてこの濃度以下を想定し、移動相に 1/15M リン酸緩衝溶液 (pH7.0) を使用し、+2.1V (Ag/AgCl) の印加電位において測定を行った。流速は 1.0mL/min とし、試料注入量は 50 $\mu\text{L}$  とした。その結果、3 成分それぞれ適用濃度範囲にて良好な直線関係が確認できた (図 3)。

尚、これら 3 成分を紫外可視検出器と示差屈折計を検出器として測定した場合、JGB については紫外可視検出器にて、1ppm 程度まではピークが確認できたが、他 2 成分については本測定濃度範囲におけるピーク検出は確認できなかった。更に PEG は紫外吸収を持たない事から、例えば 0.1% (1000ppm) の測定濃度においても、紫外可視検出器でのピーク検出はされなかった。示差屈折計を用いた場合には、3 成分それぞれの検出が可能であったが、やは



りピアフィリング硫酸銅めっき浴添加剤としての適用濃度範囲における検出は確認できなかった。この結果からも BDD の高感度センサーとしての有効性が期待できる。また、これら 3 成分はマルチモードカラムを用いる事によって、それぞれの成分を分離検出できる事が確認できている。今後は、実際のピアフィリング浴からの添加剤分析を検討していく予定である。

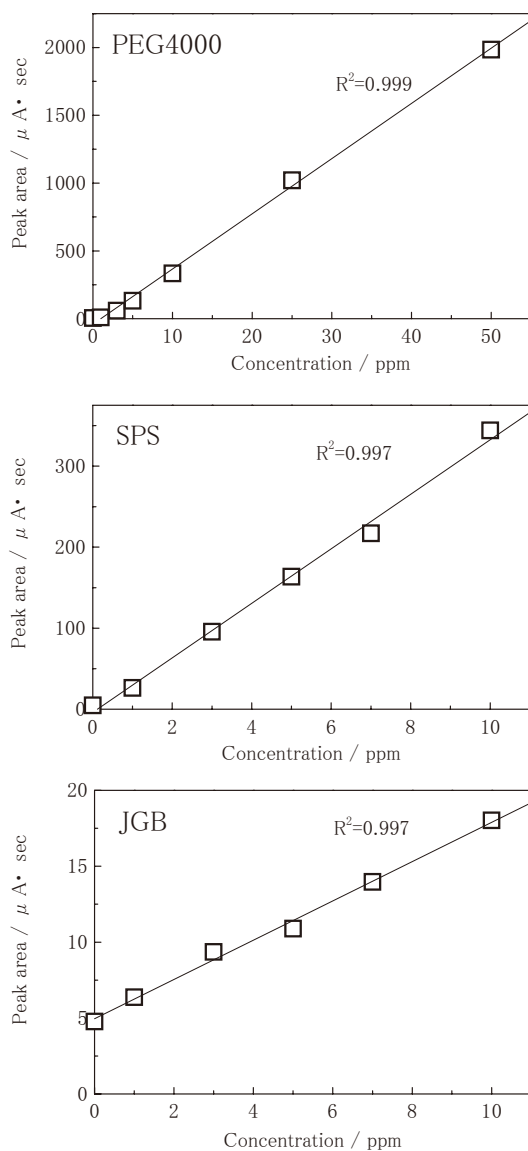


図3 +2.1V 印加電位下における PEG,SPS,JGB の検出 in 1/15M Phosphate buffer (pH7.0).

### 3. 考察及び今後の展望

以上の結果より、一定電位においてめっき薬剤の検出が可能であることが確認できた。検出する薬剤によって、装置の設定を変更する必要がなければ、簡易で高感度な検出センサーの開発へ期待が持てる。一方、+2.1V (Ag/AgCl) という高い印加電位による、ベースラインノイズの増大は避けられない。しかし多数のめっき添加剤を測定対象として考えた場合には、濃度オーダーが ppm レベルの検出が

できれば、測定装置の検出感度としては十分のものとなる。より低濃度領域、例えば ppb レベルの濃度範囲の検出を行う場合には、本測定法は不向きとなるが、測定対象試料の濃度によって、測定法を選定できれば、分析技術における電気化学検出器の有効性が大幅に拡大する。今後の展望としては、実際のめっき浴への適用と、その他めっき添加剤の検出について検討を進めると共に、めっき現場向けの簡易で安価な高感度センサーとしての装置開発を視野に検討を進めていきたい。

#### 【参考文献】

- [1] 栄長泰明, NEW DIAMOND, Vol.24 No.2 (2008) 3.
- [2] M. Murata, Y. Einaga, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 612, 29 (2008).
- [3] T. A. Ivandini, Y. Einaga, et al., *Anal. Chem.*, 78, 6291 (2006).
- [4] 林映里・栄長泰明ら、日本化学会第 87 春季年会講演要旨集(2007).
- [5] T. Watanabe, T. A. Ivandini, Y. Makide, A. Fujishima and Y. Einaga: *Anal. Chem.*, 78 p.7857 (2006)
- [6] 西谷他、導電性ダイヤモンドを利用したピアフィリング硫酸銅めっき添加剤の分析 表面技術協会誌 投稿準備中
- [7] 小山田仁子, 博士学位論文, P22, 2006
- [8] 萩原秀樹, 君塚亮一, 本間英夫, *エレクトロニクス実装学会誌*, 9, No.2, 113, 2006

# 業 績

## 【原著論文】

1. K.Yoshida, T.Horiuchi, M.Kanou, M.Kumagai  
Effect of Organic Acid on Friction and Wear Properties of DLC Coating  
Tribology Online, vol.3, No.3, 200-204 (2008)
2. 加納眞  
アルミニウム合金基材への DLC コーティング膜の密着・耐摩耗性向上技術  
セラミックス, vol.43, No.8 674 (2008)
3. 加納眞  
アルミニウム合金基材への DLC コーティング膜の密着・耐摩耗性向上技術  
工業材料, vol.46, No.9 (2008)

## 【総説】

1. 本間英夫  
密接な産学協働が支え続ける、半世紀に及ぶ表面工学研究  
鍍金の世界, vol.487, No.8, 26-30
2. 本間英夫  
UV (紫外線) 照射を利用したプラスチック材料へのめっき加工技術  
鍍金の世界, vol.494, No.3, 32-37
3. 本間英夫  
プラスチック材料の表面改質を実現する UV (紫外線) 表面処理装置を開発  
鍍金の世界, vol.494, No.3, 38-41

## 【口頭発表】

1. H.Kodama, K.Takano, S.Suzuki, A.Hotta, T.Suzuki  
Synthesis of Amorphous Carbon Film on Polymer Substrates Under Atmospheric Pressure  
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2008, 2008年4月
2. M.Kamiya, H.Tanoue, T.Mashiki, H.Takikawa, Y.Hasegawa, M.Taki, M.Kumagai  
Preparation of Si-Incorporated DLC Thin Film in T-Shape Filtered Arc Deposition System,  
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2008, 2008年5月
3. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫

乳酸 DLC 摩擦摩耗特性に及ぼす影響

トライボロジー会議, 2008年5月, 東京

4. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫、鈴木哲也  
密着・磨耗性評価試験による DLC 膜の損傷評価  
トライボロジー会議, 2008年5月, 東京
5. Makoto Kano  
Applied Technology of DLC Coating  
トライボロジー会議, 2008年5月, 東京
6. 鈴木哲也  
ダイヤモンドライクカーボン (DLC) と自動車産業—  
大気圧プラズマ法によるダイヤモンドライクカーボン薄膜の高速合成及び大面積化—  
日仏自動車環境産業セミナー, 2008年5月
7. H.Kodama, T.Sakata, M.Watanabe, K.Takano, T.Horiuchi, T.Suzuki  
Mechanical properties of amorphous carbon films synthesized under atmospheric pressure  
New Diamond and Nano Carbons 2008, 2008年5月
8. 児玉英之  
大気圧プラズマによる炭素系薄膜の大面積積  
プラズマ材料化学第153委員会第87回研究会, 2008年7月
9. 加納眞  
潤滑下における DLC の低摩擦特性  
表面技術協会 第118回講演大会, 2008年9月
10. 田上英人、神谷雅男、桶真一郎、須田善行、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、熊谷正夫、加納眞、石川剛史  
T字状フィルタードアーク蒸着装置を用いて作製した DLC 膜の TEM 観察  
2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月
11. 神谷雅男、田上英人、桶真一郎、須田善行、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、熊谷正夫、加納眞、石川剛史、安井治之  
T字状フィルタードアーク蒸着装置で作製した DLC 膜の過熱テスト  
2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月

12. H. Kodama, K. Takano, S. Suemitsu, A. Hotta, T. Suzuki  
High speed synthesis of amorphous carbon films on  
polymer substrates  
DIAMOND 2008, 2008年9月
13. K. Yoshida, T. Horiuchi, M. Kano, M. Kumagai  
Effect of the tribochemical reacted film on  
friction and wear properties of DLC coating  
PSE2008, 2008年9月
14. T. Horiuti, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki  
Evaluation of adhesion and wear resistance of DLC  
film coated by various deposition methods  
PSE2008, 2008年9月
15. 加納眞、吉田健太郎、堀内崇弘、熊谷正夫  
DLC とアルミニウムとの摩擦におよぼすアルコール  
潤滑の影響  
トライボロジー会議, 2008年9月, 名古屋
16. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫、三橋雅彦、  
金子智  
軟質基材へのDLC膜密着性向上に関する研究  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年  
10月
17. 加納眞、熊谷正夫、堀内崇弘、吉田健太郎  
DLCコーティング適用技術の進展  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年  
10月
18. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫  
潤滑下DLC膜の摩擦磨耗特性  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年  
10月
19. 児玉英之  
大気圧プラズマ技術を用いた非晶質炭素膜の高速合  
成  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年  
10月
20. 鈴木哲也  
大気圧プラズマCVD法によりDLC膜を被覆した新規機  
能性部品と高速製造技術の開発  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年  
10月
21. 高野久美子、児玉英之、鈴木哲也  
リモート式大気圧プラズマ CVD 法による非晶質炭素  
膜の合成  
第22回ダイヤモンドシンポジウム, 2008年10月
22. 児玉英之、高野久美子、鈴木哲也  
誘電体バリア放電法による非晶質炭素膜の大面积合  
成  
第22回ダイヤモンドシンポジウム, 2008年10月
23. Masao Kamiya, Hideto Tanoue, Shinichiro Oke,  
Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takigawa, Maktoto Taki,  
Yoshi Hasegawa, Masao Kumagai, Makoto Kano, Satoru  
Kaneko, Takahiro Horiuchi, Kentaro Yoshida, Yu  
Motoizumi, Takeshi Ishikawa, Haruyuki Yasui  
Preparation of DLC:Si:H Thin Films by T-shape  
Filtered Arc Deposition  
The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of  
Asia and Australia, 2008年10月
24. Masao Kamiya, Hideto Tanoue, Shinichiro Oke,  
Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takigawa, Maktoto Taki,  
Yoshi Hasegawa, Masao Kumagai, Makoto Kano, Satoru  
Kaneko, Takahiro Horiuchi, Kentaro Yoshida, Yu  
Motoizumi, Takeshi Ishikawa, Haruyuki Yasui  
Argon Plasma beam Converted from Filtered Cathode  
Carbon Arc Plasma and Substrate Etching  
The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of  
Asia and Australia, 2008年10月
25. 児玉英之  
大気圧グローブプラズマ技術を用いたアルミニウム  
材料への機能性薄膜コーティング  
軽金属学会 第115回秋季講演大会, 2008年11月
26. Tatsuyuki Joya, Atsushi Kosuge, Masaharu Sugimoto,  
Mitsuhiro Watanabe, Hideo Honma  
Electroless Copper Plating on Cycloolefin Polymer  
Using UV Irradiation as Pretreatment  
Interfinish 2008, 2008年6月
27. Hideo Honma  
Surface Modification of Insulating Resin by UV  
light for Preparation of Fine Circuit Patterns  
Interfinish 2008, 2008年6月
28. Yousuke Iimori, Kotoku Inoue, Atsushi Kosuge,  
Masaharu Sugimoto, Takuya Ishida, Mitsuhiro  
Watanabe, and Hideo Honma  
Formation of fine circuit patterns on Liquid

29. 豊田稔、渡辺充広、寺西晃、田代雄彦、杉本将治、本間英夫  
自動車部品におけるプラスチックめっき技術と動向  
SURTECH 2008, 2008年9月
30. 本間英夫  
プラスチック上へのめっきの現状と将来  
ナノプレーティング研究会 第27回例会, 2008年9月
31. 杉本将治、本間英夫  
UV照射を用いた樹脂表面改質における密着メカニズム  
ナノプレーティング研究会 第27回例会, 2008年9月
32. 杉本将治、本間英夫  
表面工学研究所の活動状況  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年10月
33. 杉本将治  
UVおよびTiO<sub>2</sub>を用いたABS樹脂の改質効果  
表面処理材の機能特性評価部会 11月例会, 2008年11月
34. 本間英夫  
UV改質処理を用いた樹脂上への選択的析出及び異方性成長  
第23回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2009年3月
35. 石田卓也、飯森陽介、西村宜幸、杉本将治、渡辺充広、本間英夫  
高周波・高速伝送向けシクロオレフィンポリマー材への平滑回路形成  
第23回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2009年3月
36. 西谷伴子、川口明廣、本間英夫  
ボロンドープダイヤモンドを利用しためっき添加剤の分析  
表面技術協会 第118回講演大会, 2008年9月
37. 川口明廣、西谷伴子、神谷信行  
金属表面汚染の電気化学的計測
38. Tomoko Nishitani, Akihiro Kawaguchi, Hideo Honma  
Analysis of Acid Copper Plating Additives for Via Filling Using Boron Doped Diamond  
The Electrochemical Society PRIME 2008 214th Meeting, 2008年10月
39. 川口明廣、西谷伴子  
めっき前・後処理と品質管理の現状と課題  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年10月
40. 加藤裕康、川口明廣、西谷伴子  
不純金属抑制剤「フェロマスク・K」のモニタリングの結果  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年10月
41. 西谷伴子、川口明廣  
めっき添加剤分析におけるボロンドープダイヤモンドの有用性  
平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会, 2008年10月
42. 西谷伴子、川口明廣、本間英夫  
ピアフィリング硫酸銅めっき添加剤の電気化学的分析  
表面技術協会 第119回講演大会, 2009年3月
43. 田巻一彦  
不実施補償について  
第5回知的財産事例研究会, 2008年12月
44. 田巻一彦  
地域コーディネーター活動の経験から思うこと  
都市エリア産学官連携促進事業(ふくい若狭エリア)成果報告会, 2009年3月

## 【特許等】

(1)国内特許出願 3件



# 「次世代パワーエレクトロニクス」

研究期間：平成 20 年 4 月～平成 23 年 3 月



# 「次世代パワーエレクトロニクス」プロジェクト

プロジェクトリーダー 河村篤男

## 【基本構想】

2005年に発効された京都議定書における温室効果ガスの排出量削減の目標達成期間（2008～2012年）がスタートし、日本は対基準年（1990年）比6%の削減の責務を課せられているが、現在の排出量は対基準年比6%増であることを考えると、これはかなり高い目標といえる。また、将来的には究極の目的である「気候系に対して危険な人為的干渉を及ぼさない水準での濃度の安定化」を達成するための更なる厳しい削減目標が設定されることが予想される。

本プロジェクトは、温室効果ガスの削減、特に二酸化炭素の排出量削減を目的に神奈川県が進める政策と一体となって目標を達成するために企画されたものである。県のインフラ整備及び電源開発事業等を技術的側面から支援することを目的に、横浜国立大学、神奈川県産業技術センター並びに関連企業とも協力し、高密度高効率チョップパ回路の性能向上を軸に小型で高効率の電気自動車を提案するとともに、そのために必要となる大電流高密度・高耐熱性パワーデバイス実装技術を開発し、機電一体型超小型実装技術の高度化を目指す。これらは、省エネルギー型の分散電源や家電製品に応用する基盤的技術である。

さらに、本研究で得られた成果を基に更なる研究を展開し、県内中小企業支援のための持続的な体制づくりとして、信頼性評価を軸とした公共試作開発ラボを確立することを目指す。

## 1. 平成20年度の研究目的

### (1)研究テーマ I

プロジェクト1年目となる20年度は、以下の各項目を重点項目として研究を行なった。

#### ①高効率な電気自動車用パワートレインの検討

自動車の環境性能を向上させる手段としては、走行抵抗の低減、回生効率の向上、そしてバッテリーからモータまでの駆動エネルギー効率の向上が挙げられる。本研究では、従来の電気自動車に比べて、エネルギー伝達効率を向上させ、回生エネルギーを有効利用することにより、さらに環境性能に優れた電気自動車の実現の検討を行った。

#### ②昇降圧直列チョップパ方式 SAZZ-1 の開発

昇降圧直列チョップパ方式のEV駆動システムに用いる常用域全域で98[%]以上の高効率運転が可能な30[kW]SAZZ-1チョップパを開発した。常用域全域で高効率化という課題を解決するために、最適周波数を25[kHz]、補助回路に可飽和リアクトルを挿入し、スナバダイオードおよび回生ダイオードすべての補助ダイオードをSiCダイオードとした。挿入した可飽和リアクトルやSiCダイオードの効果で、サージ電圧が抑制され、常用域全域で、ほぼ目標値である効率98[%]を越えるデータが得られた。

#### ③高密度高効率 DC-DC コンバータの設計と実測

SAZZ-1チョップパよりもさらに高密度高効率チョップパを実現するために、SAZZ回路を改良したプロトタイプを設計製作し、効率を実測した結果、エネルギー密度40kw/lで効率99%を超える実測データが得られた。

### (2)研究テーマ II

プロジェクト1年目となる本年度は、以下の項目について実験を行った。

#### ①封止材料用高耐熱樹脂

封止材料用高耐熱性樹脂を開発する。本研究のために平成20年度は、マトリックス用として耐熱温度200℃以上の高耐熱・低熱膨張骨格を有する熱硬化性樹脂を開発する。耐熱性強靱化高分子を分子設計し、マトリックス樹脂中でin situ重合する。樹脂硬化物を作製して原理的な特性確認と改良課題を抽出する。無機フィラーとの組合せにより熱膨張率40ppm/℃以下を確認する。

多環芳香族系エポキシ樹脂を中心に硬化剤との組合せにより、耐熱温度240℃(170℃)、熱膨張率50ppm(70ppm)の高耐熱樹脂を合成した。さらに、300℃の耐熱性が見込めるシアネート樹脂についても1.6倍の強靱化を達成した。多環芳香族系エポキシ樹脂は、低熱膨張率、高熱伝導率のチッ化ホウ素(BN)フィラーを70Vol%充填することにより熱膨張率を10ppmに低減できることが確認された。

#### ②高密度実装評価

環境問題の深刻化に伴って急ピッチに進められているハイブリッド自動車や電気自動車の開発において電気モータの運転効率を向上させるため、小型化と高性能化が求められている。その技術動向のひとつとしてパワーデバイスのSi素子の代わりに耐高温性が優れ、損失の低いSiC素子の開発とその実装技術の確立である。高温環境において使用できる技術の開発によってパワーデバイスの発熱を抑えるための冷却システムの小型化が実現でき、システム全体の効率を図れると期待されている。しかし、従来の



はんだ材料はこのような高温（250℃～300℃）環境では実装材料として使用することができなくなり、超高純度 Al 基板などの実装材料で組み合わせた複合実装構造が検討されているが、その信頼性評価技術の確立は実用的な製品化において不可欠のものだと認識されている。

本プロジェクトの信頼性評価グループでは以下のような研究内容を実施することによって製品化を前提としている次世代パワーデバイスの実用的な信頼性評価技術を確立し、高性能・高信頼性のパワーデバイスの製品開発を支援することを目的とした。

- a. 超高純度 Al の疲労寿命の評価を行った。パワーデバイスの新しい複合実装構造において超高純度 Al 基板をもって実装接合部の熱応力の集中を吸収し、デバイス全体の信頼性を確保している。そのために応力集中の影響を考慮した超高純度 Al 基板の疲労強度の定量評価により、パワーデバイス全体の実装信頼性向上の見通しを得た。
- b. パワーデバイスの製品化のための効率的な信頼性シミュレーション技術を開発する。パワーデバイスの信頼性は、部材の電気特性・熱伝導特性・ひずみ特性などによって支配されるため、このような諸特性を基づいた信頼性を評価できる設計支援技術が重要である。本研究では電気・熱・構造の連成問題を考慮できる信頼性シミュレーションシステムを構築することによって高信頼性のパワーデバイスの開発の見通しを得た。

### ③接合工法及び評価

今年度は3カ年計画の初年度として、a. 接合強度試験環境の構築、b. 接合内部、表面および断面の観察・分析法確立、c. ナノメタル接合技術の課題明確化、d. 熱、応力シミュレーション技術の確立の4項目について取り組み、いずれも所期の成果を上げた。

このなかで、a. 接合強度試験環境構築については、室温から300℃までの接合強度試験環境を構築できた。b. 接合内部、表面および断面の観察・分析法確立については、X線CTスキャン装置の導入および非破壊観察技術、断面形成技術、表面分析技術において本研究に適用できる技術蓄積ができた。c. ナノメタル接合技術の課題明確化については、接合プロセス in-situ 観察装置の立ち上げが終了するとともに金ナノ粒子ペースト、銀ナノ粒子ペーストによる接合実験がスタートし、順調に進捗している。また、d. シミュレーション技術確立についても、熱シミュレーション、応力シミュレーションに適用する技術蓄積を行った。

## 2. 平成20年度の研究成果

### (1) 研究テーマ1

本年度の具体的な研究成果は以下のとおりである。

#### ①高効率駆動回路方式に関する研究

自動車の環境性能を向上させる手段としては、走行抵抗の低減、回生効率の向上、そしてバッテリーからモータまでの駆動回路のエネルギー効率の向上が挙げられる。本研究では、いくつかの電力制御方式を検討し、そのエネルギー

伝達効率の評価をシミュレーションにて行なった。

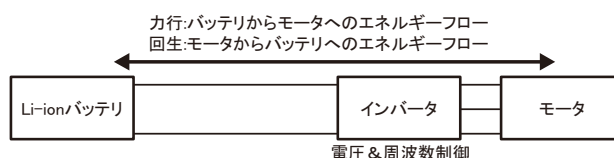


図1. 最もシンプルな駆動回路

図1は、一般的に用いられている電気自動車の走行用。この方式では、バッテリーの直流電圧をインバータにてPWM(パルス幅変調)制御することにより、モータに印加される電圧とその周波数を変化させて駆動制御を行なう。部品数が少ないため、車体重量の軽量化と回路での損失発生個所を最低限に抑えられる最もシンプルな構成である。しかし、PWMによって生じる高調波により、エネルギー伝達効率が悪化してしまう恐れがある。また、バッテリー電圧の低下に伴い、モータに印加される最高電圧も低下してしまうため、自動車の最高速度も低下してしまうなどの問題が懸念される。

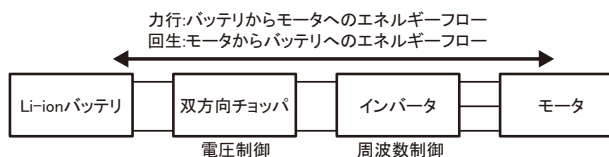


図2. 直列チョップ方式

図2は、我々が現在継続して検討している駆動回路である。この回路の特徴は、バッテリーとインバータの間に双方向チョップパが挿入されている点である。チョップパを用いることでモータのPAM制御が可能となり、主に低速域においてモータやインバータの効率を向上させることができる。

その理由としては、第一にインバータのスイッチングロスの低減が挙げられる。モータ基本波周波数の数十倍以上のスイッチングを行なうPWM制御に対して、PAM制御は基本波と同程度のスイッチング周波数で動作を行なう。

そのため、インバータでのスイッチング損失や、モータでの鉄損を低減できると考えられる。

現在我々は、PAMによる電力制御方式の性能の評価を、シミュレーションソフトを用いて行なっている。現時点では、大まかなモデルは完成しており、モータやインバータの詳細な回路モデルを製作できるように、実験や論理式の導出を進めていく予定である。

#### ②昇降圧直列チョップ方式 SAZZ-1 の開発

図3に示す昇降圧直列チョップ方式のEV駆動システムに用いる常用域全域で98[%]以上の高効率運転が可能な30[kW]SAZZ-1チョップパを開発した。図4に今回試作した高効率SAZZ-1チョップパの回路構成を示す。

常用域全域で高効率化という課題を解決するために、最適周波数を、今回使用するIGBTの能力にあわせ25[kHz]を選択。図4に示すように、補助回路に可飽和リアクトル

SL1, SL2, SL3, SL4 を挿入し、スナバダイオードおよび  
 再生ダイオードすべての補助ダイオードを SiC ダイオード  
 の多重並列化構成とした。図 5 に示すのは、実際に  
 30[kW] 過負荷試験時の動作波形である。挿入した可飽和リ  
 アクトルや SiC ダイオードの効果で、サージ電圧が抑制され、  
 綺麗なソフトスイッチング波形が得られている。常用  
 域全域で、ほぼ目標値である 98[%] 以上の高効率運転が可  
 能である。

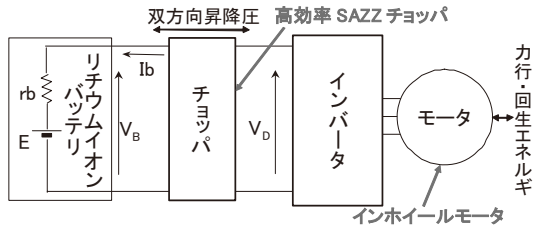


図 3 システム構成 (昇降圧直列チョップパ方式)

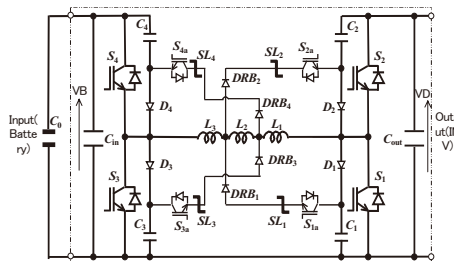


図 4 双方向昇降圧SAZZ-1チョップパ回路構成

表 1. SAZZ-1 チョップパの仕様

項目	定格	電圧変動範囲
入力(バッテリー側)	DC300V	240~320V
出力(INV側)	DC400V	20~420V
定格出力電力	8kW 連続	30kW(20sec)
効率	常用域全域にて、98%以上	

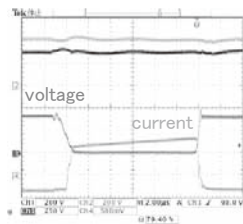


図 5 30[kW] 過負荷試験結果 (順方向昇圧)

### ③高密度高効率 DC-DC コンバータの設計と実測

この研究の目的は、サイズと重さをなるべく小さくしながら、高効率な電気自動車パワートレイン用 DC-DC コンバータを設計することである。提案の設計では、効率をさらに高めた改良型 SAZZ トポロジーを採用した。同時に、高密度化を念頭に置いた空間設計、熱設計、磁気回路設計を行った。これらの視点から、この提案手法では、DC-

DC コンバータの究極の設計を行った。現時点まで、要素部品と全体の構造について検討を行った。現在は、試作したプロトタイプを測定中である。最初の測定から得られた結果は、期待以上のものがある。ある電圧変換比の条件では、効率 99% 以上が幅広い負荷変動範囲で得られた。同時に、電力密度 40kW/l が実現できた。この 2 つのデータは、この分野の文献での限界値 (最高データ) を示している。(抄訳)

### (2) 研究テーマ II

以下が平成 20 年度の具体的な成果の概要である。

#### ①封止材料用高耐熱樹脂

ナフタレン、アントラセンあるいはビフェニル等の多環芳香族骨格を有するエポキシ樹脂を同一平面骨格上に 2 個の活性水素を有する芳香族ジアミン (DDS) で硬化させることにより従来のエポキシ樹脂に比べ、ガラス転移温度 (Tg) で 65℃ 高い 240℃ を達成、熱膨張率を約 30% 低減できた。

a. 上樹脂に、低熱膨張率で高熱伝導性の無機フィラーであるチツ化ホウ素 (BN) を 70vol% 充填することにより、11ppm 以下の熱膨張率を得た。

b. DDS 硬化エポキシ樹脂の強靱化としてベンジルメタクリレート (BzMA) とエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) の in situ 重合法を確立した。1.6 倍の強靱化を確認した。

c. 上記は長期可使用温度 200℃ を目標としているが、100℃ 高い 300℃ を目指す材料としてシアネート系樹脂を検討、ノボラック構造を有するシアネート樹脂の適用により 340℃ を越える Tg を有する硬化物を得た。

#### ②高密度実装評価

電気-熱-構造連成解析を用いて、パワーサイクル下におけるはんだ接合部での疲労寿命を評価する手法を提案した。はんだ接合部におけるき裂進展後の温度履歴から、信頼性の向上につながるシミュレーション評価技術開発の見通しを得た。

#### ③接合工法及び評価

a. 接合強度試験環境構築においては、室温から 300℃ までの範囲においてダイシェア試験、ワイヤプル試験、ボンドプル試験を実施する環境構築ができ、接合実験に活用している。

b. 接合内部、表面および断面の観察・分析法確立については、イオンビームによる断面形成および EPMA による表面分析技術確立を行い、接合プロセス研究に活用している。また BGA (Ball Grid Array) 接合部を観察対象としてマイクロフォーカス X 線テレビ装置および新たに導入した X 線 CT スキャン装置を効果的に使用することにより濡れ不良による未接合、クラック、アライメント不良を含む接合部の状況を非破壊で把握する技術を獲得した。

c. 接合プロセス in-situ 観察装置の立ち上げは計画よりやや遅れたが最適な装置の選定を行うことができ実験に活用している。この装置を用いた銀ナノペーストの

接合実験に際して、一旦固体化した銀ナノペーストが300℃程度の昇温により再び液状化するという現象が起こっており、従来考えられていた性状、接合プロセスとは異なるということが分かるなど、接合プロセス研究においてその威力を発揮しつつある。

金ナノ粒子接合については、ペースト、スラリーの2種類のタイプの材料を用いた接合実験を行った結果、膜厚制御性、平坦度制御性の観点からペーストタイプの材料が比較的良好であることが分かり、接合シェア強度も200℃での測定結果で60MPaを超える値が得られるなど期待できる結果が得られた。

銀ナノペースト接合については、数種類のペーストから絞り込んだ2種類のペーストについて接合実験を行った結果、接合条件を選べばともに300℃の高温下でも十分な接合シェア強度を有し、ターピネオールを溶媒とした銀ナノ粒子Aについては接合時の加圧力を1MPa程度まで低減しても十分な接合強度を有することが分かった。

# Advanced Power Electronics Project (APEP)

## Design of High Efficiency and High Power Density DC-DC Converter

by Ing. M. Pavlovsky PhD.

### 1. Introduction

Many power electronic applications require power converters with high efficiencies and high power densities. The main goal of the APEP is to investigate the feasibility of improving the efficiency of an electric vehicle drive train as a system while the impact on the size and weight of the vehicle should be kept low in the same time. This report concerns the work regarding the design of the DC-DC converter which is placed between the battery and the motor drive as shown in Figure 1.

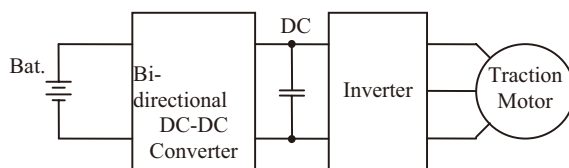


Figure 1. Block diagram of a vehicle drive system

Considerable efforts are being made by the scientific community to reach the efficiency and power density goals and there have been substantial improvements reported in recent years as for example in [1] and [2]. The design presented in [1] reaches power density in excess of 27 kW/l and its efficiency peaks at approximately 98 %. On the other hand, the design presented in [2] reaches efficiencies higher than 99 % but the power density is rather low due to a low operating frequency. The presented results are remarkable; however, reaching ultra high efficiencies, in 99 % region, and very high power densities in the same time presents a major challenge. In APEP, we work on improving the efficiency as well as the power density of the DC-DC converter in the same time. The design is based on an improved SAZZ topology which showed a potential of reaching high efficiencies. In the same time, great care is given to a careful spatial converter design in order to reaching high power densities. This report considers preliminary results of the converter design as well as of the initial experiments. As shown, the presented approach is capable of reaching efficiencies in the 99 % region and in the same time the converter power density is over 40 kW/litre.

### 2. Improved SAZZ Topology

SAZZ (Snubber Assisted Zero Voltage and Zero Current Transition) topology was proposed in [3] in its one directional version with the goal of reducing switching losses in dc chopper circuits and hence allowing for a high frequency operation. The loss reduction is obtained by combining a conventional dc chopper topology with a snubber placed across the main switch and an auxiliary circuit discharging the snubber

prior to the next switching cycle. Details on the Original SAZZ topology can be found in many previous publications for example in [3] and [5].

Bi-directional buck/boost SAZZ topology was proposed in [4] in order to enable the fully bi-directional buck/boost operation with the soft switching properties of the SAZZ topology. It operates on the same operating principles as the basic SAZZ circuit where the mode of operation is preselected by a pair of semiconductor switches.

As shown in published papers, SAZZ topology improved the DC-DC converter performance with respect to the hard switching counterparts. The converter prototypes reached efficiencies of 97 % in 8 kW, 100 kHz uni-directional boost SAZZ converter based on IGBTs [3], 95.4 % in 8 kW, 200 kHz forward boost/reverse buck bi-directional SAZZ converter based on MOSFETs [5] and 96.5 % in 25 kW, 50 kHz fully bi-directional SAZZ converter based on IGBTs [4]. However, the investigation also revealed the main functional limitations of SAZZ topology being the reverse recovery of the rectifying diodes and the output capacitance of the auxiliary switch. For this reason the possibility of further improvements of SAZZ topology were investigated in the course of APEP.

The new improved SAZZ topology was proposed in order to mitigate the above mentioned issues and hence improve the performance and the efficiency further. The improved topology addresses the main issues by following countermeasures:

- Modified snubber configurations – extending soft switching area to wider voltage range
- Saturable inductors in snubber circuit – suppression of MOSFET output capacitance effects
- Synchronous rectification – reduction of reverse recovery and conduction losses in diodes

The circuit diagram of the improved bi-directional buck/boost SAZZ topology is shown in Figure 2.

### 3. Converter Design Concept

Converter designs with ultra high efficiency and power density in the same time require considerable attention to design details in order not to waste a single watt of energy or cm<sup>3</sup> of space. This is due to the fact that such designs approach the boundary of what is possible using the available technology and every wasted watt or cm<sup>3</sup> contribute substantially to the final efficiency and power density figures.

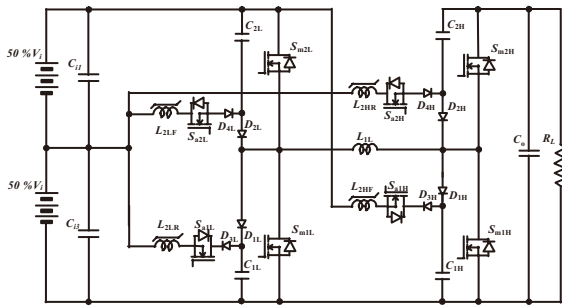


Figure 2: Circuit diagram of improved bi-directional buck/boost topology

The design used in APEP is based on the design concept published in [5] which reached the efficiency of 95.4 % and power density over 25 kW/litre operating at 200 kHz [5]. In order to improve on these results, the presented design concept was critically evaluated and updated with respect to the new design specifications. One of the new design requirements is that the converter must allow full bi-directional buck/boost operation and therefore a bi-directional SAZZ topology as introduced above must be used. In the same time, the new design requires rather wide operating voltage ranges in order to effectively control the power flow at acceleration and deceleration of an electric vehicle where it would be applied. The operating voltage ranges are 300 V – 420 V at the input and 50 V – 420 V at the output. The required power output increases linearly with the output voltage due to a constant torque operation of the traction motors. Another important design aspect is the frequency reduction from 200 kHz to 50 kHz in order to reduce the switching losses. This together with a lower  $R_{DSon}$  of paralleled CoolMOS devices should yield a substantial improvement of the efficiency and hence the efficiency approaching 99 %. In order to compensate for the reduced frequency, the magnetic material of the main inductor core was changed from ferrite to an amorphous metal. The higher saturation flux density allows for higher fluxes in the core and hence the inductor size is not impacted much by the reduced frequency. Other aspects implemented in the design concept are redesign of various converter sub-modules and of the converter layout. The main criterion for these redesigns was a good match between the various component parts and rejection of the air from the converter structure.

A 3D exploded view of the single phase module is shown in Figure 3a. The structural layout takes into account the current flow through the structure in order to simplify the module interconnects. Minimising empty spaces inside of the structure as well as good heat removal from components were other design priorities. The single phase module is mostly symmetrical with respect to input and output. Therefore, two modules can fit together with the inductor of one module filling the gap in the other module. The

complete structure with four modules designed for 60 kW output power has a brick like shape with only power terminals and liquid cooling fittings protruding outside the external contour as shown in Figure 3b. The external dimensions are as small as 175 mm x 105 mm x 80 mm which yields the overall power density higher than 40 kW/litre. Practical realisation of the single module converter prototype is shown in Figure 4. In the shown figure, the main and auxiliary inductors are not included.

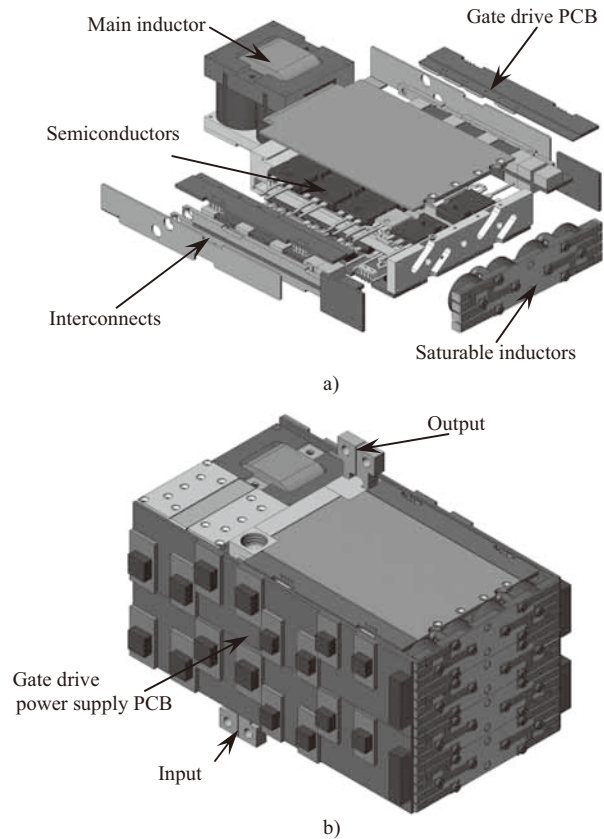


Figure 3: 3D model of converter prototype; a) single phase exploded view, b) complete converter structure

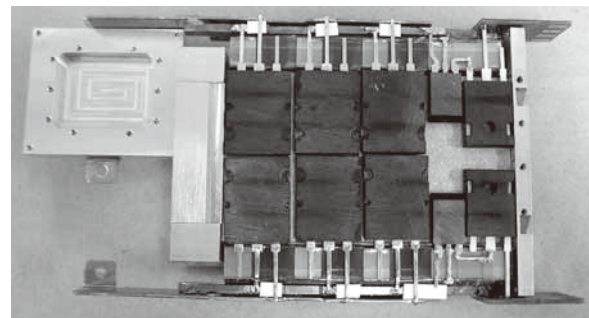


Figure 4: Single module converter prototype

#### 4. Experimental Results

A full set of experimental measurements will be performed on the converter prototype in order to verify its performance. In the moment, we have measured the

efficiency curves of a single converter module operating in forward boost mode which can be seen in Figure 5. The figure depicts efficiency curves for two different step up ratios and cold as well as hot coolant. As can be seen, the measured efficiency is higher than 99 % in a broad load range for the experiment with the cold coolant. The peak efficiency in this case is approximately 99.3 % for 300 V to 350 V conversion ratio and 6 kW output power. In the case of the hot coolant (70 °C as typically encountered in water cooled applications), the efficiency is slightly reduced. For the conversion ratio of 300 V – 420 V, the peak efficiency at 10 kW output power is reduced from 99.2 % to 98.9 %.

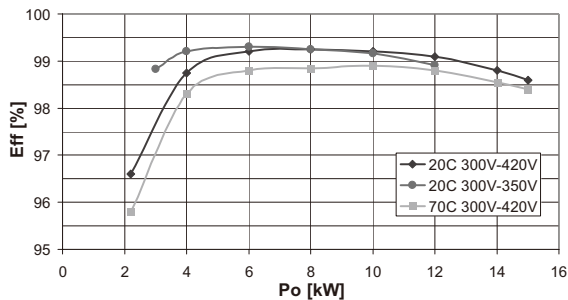


Figure 5. Efficiency measured on single module converter prototype in forward boost mode for two conversion ratios and for cold and hot coolant

## 5. Conclusions

As discussed in this report, the main goal of APEP is to investigate the possibility of designing automotive DC-DC converters with high efficiency and high power density and this was pursued throughout the whole design process presented here. The preliminary results obtained from the converter design as well as the experimental measurements on the converter prototype are very promising. As shown, the efficiency higher than 99 % was measured on the converter prototype. In the same time, the power density exceeds 40 kW/litre. Both presented values are much higher than state of the art values published in the scientific literature. The converter performance will be investigated further through the series of tests.

## 6. References

- [1] S. Waffler, J. W. Kolar, “A novel low-loss modulation strategy for high-power bi-directional buck+boost converters”, *Proceedings of International Conference on Power Electronics*, ICPE 2007, Oct. 2007, pp.: 889-894
- [2] Y. Wensong; L. Jih-Sheng, “Ultra high efficiency bidirectional dc-dc converter with multi-frequency pulse width modulation”, *Proceedings of Applied Power Electronics Conference 2008*, APEC 2008, Feb. 2008, pp.: 1079-1084

- [3] Y. Tsuruta, Y. Ito and A. Kawamura, “A High Frequency, High Efficiency and High Power Chopper SAZZ and the Test Evaluation at 100kHz-8kW”, *Proceedings of Power Electronics Specialists Conference*, PESC'06, Jun 2006
- [4] Y. Tsuruta, Y. Ito, M. Bando and A. Kawamura, “Proposal of Bilateral Buck and Boost Chopper Circuit SAZZ-1 for EV Drive Application and the Test Evaluation at 25kW”, *Proceedings of International Conference on Industrial Technology*, ICIT-2006, pp.1504-1509, Dec. 2006
- [5] M. Pavlovsky, Y. Tsuruta, A. Kawamura, “Pursuing high power-density and high efficiency in DC-DC converters for automotive application”, *Proceedings of Power Electronics Specialists Conference*, PESC 2008, Jun 2008, pp.: 4142 – 4148

# エコ未来型電気自動車用小型軽量高効率 SAZZ チョップパの開発

弦田 幸憲

## 1. はじめに

近年の地球温暖化現象の原因とされる二酸化炭素ガスを排出しない燃料電池車やハイブリッド車等の電気自動車(EV)は、次世代の自動車として期待されている。このEVに搭載する電力変換器の大電力化や高効率化は、今後益々重要となるため、ソフトスイッチングによる低損失化が研究されている。特に、最近、99[%]の超高効率変換器を目標とした研究の論文発表が行なわれている<sup>(1)(2)</sup>。このような背景から、著者らが、提案しているSAZZ(Snubber Assisted Zero Voltage and Zero Current Transition chopper)チョップパ方式を適用した中電力応用の双方向昇降圧チョップパ(SAZZ-1 と呼称)を試作し、良好な結果を得たので、報告する。

## 2. 研究の目的

電費世界一のエコカーの実現に向けて、小型、高効率、高出力の双方向昇降圧形コンバータのための回路方式として提案しているスナバ補助零電圧零電流方式チョップパ SAZZ-1 を試作し、小型電気自動車用として問題なく動作し高い効率が得られることを確認することを目的とする。

## 3. 高効率 SAZZ-1 チョップパの試作および BTB 試験設備の構築

### 3. 1 SAZZ-1 高効率化改良のための基礎実験

SAZZ チョップパはソフトスイッチング方式であるので、もともとスイッチング損失は小さい。しかし、使用する IGBT の特性で、動作周波数に対するスイッチング損失への影響度が変わる。効率が最優先される設計の場合は、動作周波数を再評価し、最適周波数を選択する必要がある。図1にSAZZ チョップパの基本回路を示す。今回、中電力応用のSAZZ-1 の効率を向上させるための基礎実験として、この基本昇圧SAZZを用いて、実験を行なった。表1の回路定数で、25[kHz]の標準動作と100[kHz]の高速動作の2通りを実験した。8[kHz]の定格運転において、デジタルパワーメータ日置3193(精度±0.2[%])を用いて測定した。図2に動作波形、図3に効率実測結果、図4に損失内訳の比較を示す。効率は、約1[%](97.8[%]→98.96[%])向上した。

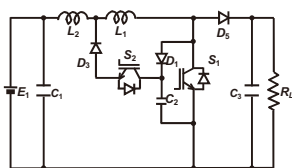


図1 基本昇圧 SAZZ チョップパの回路構成。

表 1. 実験条件と回路定数

Rating	$V_0=400$ [V], $P_{out}=8$ [kW]	
Main, auxiliary switch	50MT060WH, 600 [V], 50 [A]	
Frequency	100 [kHz]	25 [kHz]
Circuit scheme	SAZZ	
Control	pulse width control	
Cooling	air	
Output diode D3	CSD20060, 600 [V], 20 [A]×3	
Circuit parameter		
$L_1$	48 [μH]	200 [μH]
$L_2$	0.6 [μH]	0.6 [μH]
$C_1$	100 [μF]	100 [μF]
$C_2$	0.05 [μF]	0.05 [μF]
$C_3$	200 [μF]	200 [μF]

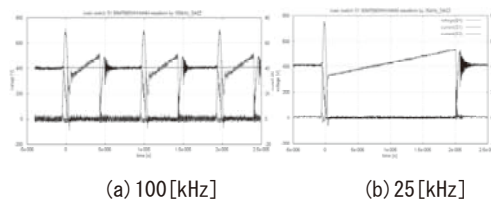


図2 主スイッチ電圧電流波形

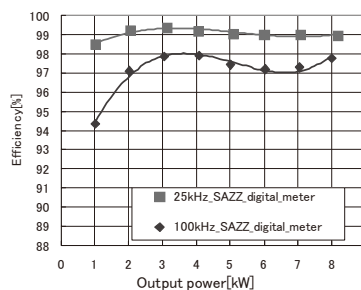


図3 効率測定結果 (100 [kHz] vs. 25 [kHz], 400 [V])

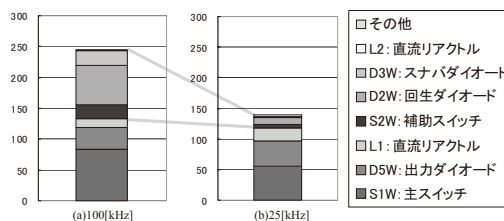


図4. 100 [kHz]と25 [kHz]動作損失内訳の比較。

### 3. 2 SAZZ-1 チョップパの改良試作

図5に示す昇降圧直列チョップパ方式のEV駆動システムは、電力マネジメント方式として、10・15走行モードの電費改善に最も適したシステムである。SAZZ-1は、ソフトスイッチングにより、高効率に双方向に昇降圧動作ができ、図5のシステムに用いることができる。しかし、このシステムに適用するSAZZ-1は、中電力領域の回路設計となるため、蓄積キャリア損失やサージ電圧の増大による損失、大電流による導通損やターンオフ損(IGBTのテイル損)による限界やその他漂遊容量損失が増大してしまい、高効率を得ることは、非常に困難であった。従来の試作器は、50[kHz]、25[kW]の定格で製作し、定格試験を行なって回路トポロジーの検証を完了した<sup>(4)</sup>。しかし、効率は、96[%]~97[%]のレベルに留まる。

今回、常用域全域で、98[%]以上の効率向上を目標に、SAZZ-1の高効率化を図った。図6に今回試作した高効率SAZZ-1チョップパの回路構成を、表2にその仕様を示す。

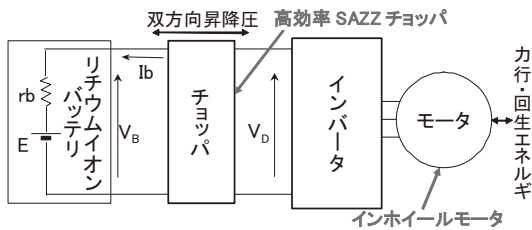


図5 システム構成(昇降圧直列チョップパ方式)

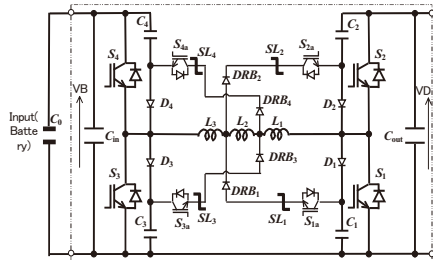


図6 双方向昇降圧SAZZ-1チョップパ回路構成

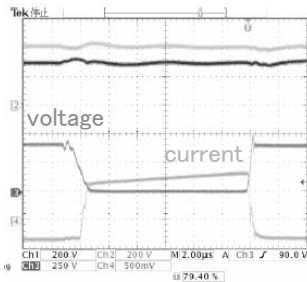


図8 30[kW]過負荷試験結果(順方向昇圧)

常用域全域で高効率化という課題を解決するために、3.1項で述べた昇圧SAZZ基本回路の基礎実験結果より、最適周波数を再評価し、動作周波数は、今回使用するIGBTの能力にあわせた最適周波数として、標準動作周波数の25[kHz]を選択。図6に示すように、補助回路に可飽和リアクトルSL1, SL2, SL3, SL4を挿入し、スナバダイオードD1, D2, D3, D4および再生ダイオードDRB1, DRB2, DRB3, DRB4のすべての補助ダイオードはCREE社製SiCダイオードの多重並列化構成として一新した。

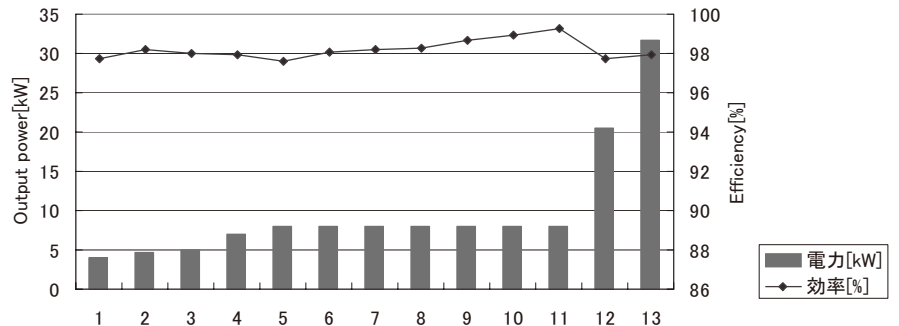
図7に更新した30[kW]SAZZ-1チョップパの外観を示す。図8に示すのは、実際に30[kW]過負荷試験時の動作波形である。挿入した可飽和リアクトルやSiCダイオードの効果で、サージ電圧が抑制され、綺麗なソフトスイッチング波形が得られている。また、図9に入出力条件が変化した時の出力電力に対する効率の変化を示す。常用域全域で、ほぼ目標値である98[%]以上の高効率運転が可能である。

表2. SAZZ-1 チョップパの仕様

項目	定格	電圧変動範囲
入力(バッテリー側)	DC300V	240~320V
出力(INV側)	DC400V	20~420V
定格出力電力	8kW連続	30kW(20sec)
効率	常用域全域にて、98%以上	



図7 30[kW]双方向SAZZ-1チョップパ



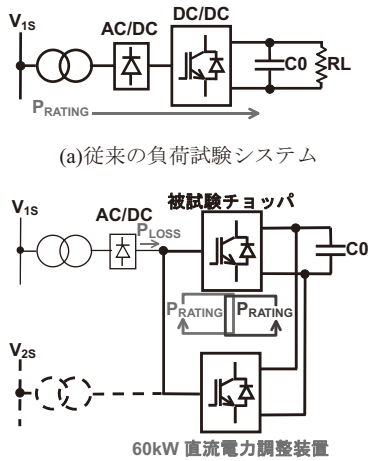
出力電圧[V]	300	286	400	300	160	160	400	300	300	300	160	279	410
入力電圧[V]	400	260	300	400	330	320	300	228	240	330	228	239	291

図9 SAZZ-1 チョップパの実験結果



### 3. 3 60 [kW] 直流電力調整装置

本装置は、被試験コンバータとして、今回試作する双方向昇降圧チョップ SAZZ-1 と繋げて、電力を安定に双方向に変換し、SAZZ1 チョップの双方向昇降圧機能および効率特性を試験するために使用するものである。従来は、図 10(a) に示すように、被試験回路出力に直接、抵抗負荷を接続し、実験を行っていたが、被試験回路の定格が大電力化するとともに、試験設備容量が限界に達するため、被試験回路の電力定格は、試験設備の入力容量以下という制約があった。今回、60 [kW] 直流電力調整装置を製作し、back to back (BTB) システムと呼ぶ系統連系用電力システムに用いられている回生方式を適用した負荷試験システムを構築した。図 10(b) にこの新しい BTB 負荷試験システムを示す。本試験システムとすることにより、①入力電源低減可能、②双方向の電力融通可能 となる。表 3 に、開発した 60 [kW] 直流電力調整装置の仕様を、図 11 に外観を示す。



(b) 今回構築した BTB 負荷試験システム

図 10 SAZZ-1 用 BTB 負荷試験システム

表 3. 直流電力調整装置の仕様

項目	定格	電圧変動範囲
定格入力(電源側)	DC300[V]	120~370[V]
定格出力(負荷側)	DC400[V]	120~420[V]
定格出力電力	60[kW]	
指令	定電力基準と 定電流基準	



図 11 60 [kW] 直流電力調整装置の外観

### 4. 今後の展望

以上、基本昇圧 SAZZ チョップを用いた基礎実験結果より、まず SAZZ-1 チョップ高効率化のために動作周波数を 25[kHz] に選択すれば、99[%] の高効率を得られるということが明らかになった。このことから、昇降圧直列チョップ方式に用いる SAZZ-1 チョップの高効率化を図り、常用域全域で、ほぼ目標値である 98[%] 以上の高効率運転が可能となった。

今後の展望としては、車載用としての実装のための変換器の高密度化や電力潮流制御などについても実験を行い、実用化を目指した研究を行う計画である。

#### 【参考文献】

1. J.Zhang, R.-young Kim and J.-Sheng Lai, "High-Power Density Design of a Soft Switching High-Power Bidirectional DC-DC Converter," in *Proc. of IEEE 37th Annual Power Electronics Specialists Conference (PESC)*, WeA2-1, pp.2119-2125, (2006)
2. W. Yu and J-S Lai, "Ultra High Efficiency Bidirectional DC-DC Converter with Multi-Frequency Pulse Width Modulation," in *Proc. of IEEE The Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, pp.1079-1084, (2008)
3. 弦田・マーチン・河村：「SAZZ チョップ高効率化のための損失評価と低減」, 平成 21 年電気学会全国大会講演論文集[4], 4-033, pp.58-59(2009)
4. Y. Tsuruta, Y. Ito and A. Kawamura : "Snubber-Assisted Zero-Voltage and Zero-Current Transition Bilateral Buck and Boost Chopper for EV Drive Application and Test Evaluation at 25 kW ", *IEEE Trans. on Power Electronics*, Vol.56, NO.1, pp.4-11, Jan. 2009

# 高効率電力制御に向けた電気自動車の駆動方式に関する研究

稲坂 翔

## 1. はじめに

近年、自動車の排出ガスによる地球温暖化や大気汚染、また石油資源の枯渇に対する懸念が大きくなっており、それらへの対策は急務となっている。そのような背景から、ガソリンを消費せず排出ガスを出さない電気自動車の普及が期待されている。

電気自動車の性能を評価する際には、満充電状態からの一充電走行距離と、その際に消費したバッテリーのエネルギー容量[kWh]で除した燃費が普及している。ガソリン自動車には燃費が環境性能の評価指標とされてきたが、電気自動車の場合には正しい評価が出来ない場合がある。そこで、この燃費とは別の概念の新評価基準として電費を提案してきた。本研究では、一充電走行距離、燃費に電費を加えた環境性能において優れた性能を誇る電気自動車の開発を目的として研究を行っている。

自動車の環境性能を向上させる手段としては、走行抵抗の低減、回生効率の向上、そしてバッテリーからモータまでの駆動回路のエネルギー効率の向上が挙げられる。本研究では、いくつかの電力制御方式を検討し、そのエネルギー伝達効率の評価をシミュレーションにて行なった。

### 1.1 駆動回路方式

今回の研究では、電気自動車の走行に必要な駆動回路についていくつかのアイデアを出し、それらを比較して最適な駆動回路を模索した。以下では、それらの駆動回路についての説明を述べる。

#### 1.1.1 最もシンプルな駆動回路

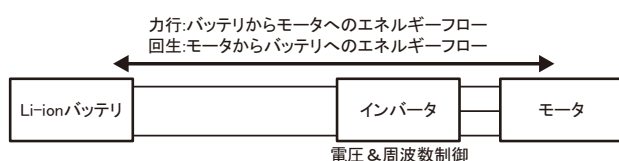


図1. 最もシンプルな駆動回路

図1は、一般的に用いられている電気自動車の走行用駆動回路である。この方式では、バッテリーの直流電圧をインバータにてPWM(パルス幅変調)制御することにより、モータに印加される電圧とその周波数を変化させて駆動制御を行なう。部品数が少ないため、車体重量の軽量化と回路での損失発生箇所を最低限に抑えられる最もシンプルな構成である。しかし、PWMによって生じる高調波により、エネルギー伝達効率が悪化してしまう恐れがある。また、バッテリー電圧の低下に伴い、モータに印加される最高電圧も低下してしまうため、自動車の最高速度も低下し

てしまうなどの問題が懸念される。

#### 1.1.2 EDLCを用いたDCアクティブフィルタ方式

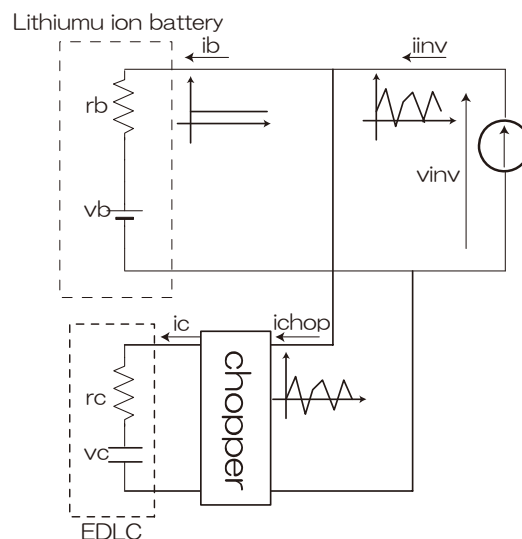


図2. DCアクティブフィルタ回路

図2は、我々が検討したアイデアの一つである、電気二重層キャパシタ(EDLC: Electrical double-layer capacitor)を用いた電力制御方式である。EDLCとは、非常に大容量の静電容量を持つキャパシタであり、UPS等に応用されている。

この方式は、リチウムイオンバッテリーとEDLCとのハイブリッドで電力供給を行なうものである。負荷(インバータ、モータ)からの出入力パワーのうち、バッテリーには一定のパワーを、EDLCにはピーク電力が流れるようにチョップを用いて制御を行なう。大電力パワーを高効率に扱うことのできるEDLCにピーク電力を送ることにより、電源部での損失を低減させることができる。また、副次的なメリットとして、リチウムイオンバッテリーの寿命を向上できる可能性もある。

しかしこの方式は、チョップやEDLCにより車体重量が増加してしまう、チョップ部にて損失が生じるなどの問題がある。また、アクティブフィルタの制御が難しく、実装には多くの課題がある。実装の難易度やシミュレーションで求めたエネルギー伝達効率を検討した結果、この方式では従来の電気自動車よりも優れた環境性能を発揮できないと判断した。

### 1.1.3 直列チョップ方式

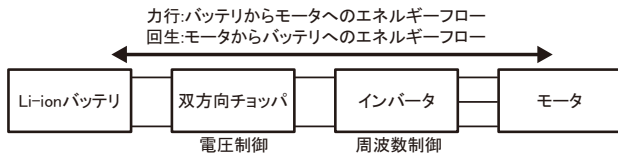


図3. 直列チョップ方式

図3は、我々が現在継続して検討している駆動回路である。この回路の特徴は、バッテリーとインバータの間に双方向チョップが挿入されている点である。チョップを用いることでモータのPAM制御が可能となり、主に低速域においてモータやインバータの効率を向上させることができる。

その理由としては、第一にインバータのスイッチングロスの低減が挙げられる。モータ基本周波数の数十倍以上のスイッチングを行なうPWM制御に対して、PAM制御は基本波と同程度のスイッチング周波数で動作を行なう。スイッチング回数の低減は、そのままスイッチング損失の低減につながるの、従来手法と比べてインバータのスイッチング損失を低減できると考えられる。

そして、モータ鉄損の低減も理由の一つとして挙げられる。モータの鉄損は、次式で表すことができる。

$$p_h = k_h f B_m^{1.6} + k_e \frac{(t f B_m)^2}{\rho} \quad (1)$$

ただし、 $k_h$ ：比例係数、 $f$ ：周波数、 $B_m$ ：最大磁束密度、 $B_e$ ：比例係数、 $t$ ：鉄板の厚さ、 $\rho$ ：磁性体の抵抗率

式(1)より、鉄損は周波数に比例することが分かる。PAMは、PWMに比べて高調波を抑えることができるので、モータの鉄損を低減できると考えられる。

さらに副次的なメリットとしては、バッテリーの電圧を制御できるため、残量の低下や劣化により出力電圧が低下しても、モータの最高速度が下がるのを防ぐことができる。

デメリットとしては、チョップ重量分の損失の増加と、チョップ回路でのエネルギー伝達損失が挙げられるが、PAMによるメリットがこれらのデメリットを上回れば、双方向チョップを用いた方式が環境性能の向上につながると思えることができる。

## 2. シミュレーションによる比較

双方向チョップを用いた電力制御の効果を確かめるため、シミュレーションソフト(Myway 技研、PSIM 8.0)を用いた評価を行なった。その手法としては、10・15モードを走行した場合に消費したエネルギーを、シミュレーションソフトを用いて算出し、燃費、電費、一充電走行距離を求め、PWMを用いない場合と、双方向チョップによるPAM制御を行った場合について比較した。

本論文では、電力制御方式の方針を決めるためのシミュレーションとして位置づけており、シミュレーションパラメータにやや不正確な箇所があるが、今後より正確さを高めていく予定である。

### 2.1 10・15走行モード

図4は、10・15走行モードを表したグラフである。10・15走行モードとは、自動車の環境性能を評価する際に用いられている一般的な走行モードである。

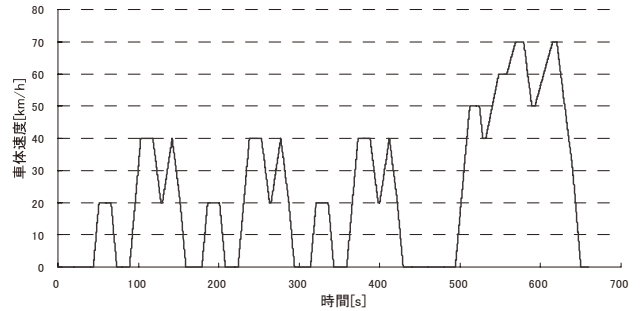


図4. 10・15走行モード

### 2.2 シミュレーション方式

我々が行なったシミュレーションでは、mode:Aからmode:Dまでの4つのモードをシミュレーションして比較を行なった。それぞれのmodeに関する説明は以下のとおりである。

mode:A・・・PWM方式:効率そのまま

この方式では、モータ効率はもとのデータのままシミュレーションを行なった。

mode:B・・・PWM方式:モータ効率変化この方式では、前述の鉄損の増加分を考慮して、低速域では損失が大きくなるように次式のように元のモータ効率を変化させている。

$$\eta'_m = \frac{60}{25+v} \eta_m \quad (2)$$

ただし、効率は40%以下にはならないように制限をかけた。

mode:C・・・PAM方式:効率そのまま

この方式では、チョップ効率はもとのデータのままシミュレーションを行なった。

mode:D・・・PAM方式:チョップ効率変化

この方式では、より実験値に近づけるため、チョップの効率は元のデータから1%低下させている。シミュレーションの結果が実験値より1%程度悪化することが経験的に分かっているためである。

### 2.3 シミュレーションパラメータ

シミュレーションに用いたパラメータを、表1に示す。シミュレーションに用いるチョップやモータの効率は、あ

あらかじめ測定した実験値やシミュレーション値を、シミュレーションモデルに入力してシミュレーションを行なっている。インバータ損失に関しては、スイッチング損失と導通損失の理論式を導き出し、シミュレーションモデルに入力することで算出した。

表 1 シミュレーションパラメータ

		PWM 方式	PAM 方式
車両パラメータ			
車体総重量 [kg]		970	1000
転がり摩擦抵抗係数		0.0074	0.0074
空気抵抗係数		0.28	0.28
前面投影面積 [m <sup>2</sup> ]		1.74	1.74
モータ効率※			
インバータ		実験値	実験値
スイッチング周波数 [Hz]		5	1
オン電圧 [V]		1	1
力率		0.8	0.8
チョップパルス		-	シミュレーション値
バッテリー			
内部抵抗値 [Ω]		0.2	0.2
エネルギー容量 [kWh]		9	9

正弦波電圧を印加した状態での実験値

## 2.4 シミュレーション結果

シミュレーションの結果を以下に示す。

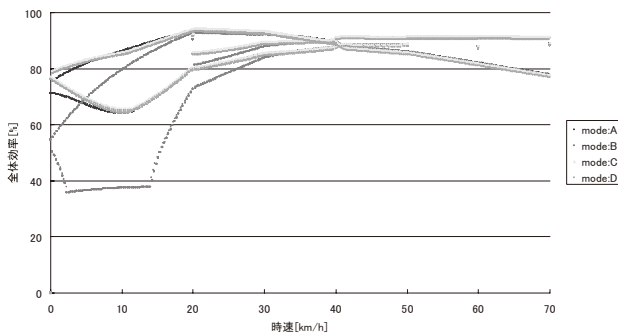


図 5. 速度—全体効率

表 2 10・15 モードを走行した場合の各損失と環境性能のシミュレーション結果

モータ電力量 [MJ]	mode:A	mode:B	mode:C	mode:D
力行	1.040	1.040	1.067	1.067
回生	-0.537	-0.537	-0.555	-0.555
損失 [MJ]				
バッテリー	0.012	0.013	0.013	0.013
チョップパ	-	-	0.011	0.028
インバータ	0.041	0.046	0.022	0.022
モータ	0.177	0.272	0.185	0.185
合計	0.230	0.331	0.230	0.248
バッテリー電力量 [MJ]				
力行	1.209	1.304	1.234	1.246
回生	-0.476	-0.470	-0.492	-0.487
力行-回生	0.733	0.834	0.742	0.759
環境性能				
燃費	20.458	17.984	20.214	19.746
電費	19.845	17.445	20.214	19.746
一充電走行距離	184.126	161.858	181.923	177.715

表 2 を見ると、燃費は A > C > D > B の順で優れていることがわかる。この結果から回路の損失のうち、モータでの損失が環境性能にもっとも大きな影響を及ぼすことがわかる。しかし、本論文で用いたモータ効率の値はやや正確性に欠けるため、今後検討の必要があると考える。また、全体に及ぼす影響はわずかではあるが、PAMによってインバータでの損失をPWMと比較して低減できていることが確認できる。

また図 5 は、バッテリーからモータまでの駆動回路全体の総合効率と速度の関係を表したグラフである。このグラフをみると、特に低速域においてPAMを用いた方式の効率

が高くなっており、その効果を確認することができる。また、表 2 の電費を比較すると C > A > D > B の順で優れていることが分かる。これは、10・15 モードを走行した場合のエネルギー伝達効率に注目して評価をすると、PAM 方式のほうが優れているということを示すものである。

## 3. 考察及び今後の展望

今回我々が行ってきたシミュレーションは、アイデアのたまかな性能評価を目的としたものであるため、市場に荒い部分が散在している。今後は、我々が現在検討中の直列チョップパ方式に関して、実験等により、より詳細な検討ができるように改善していく計画である。

特に、PWMとPAM方式を比べた際に、インバータやモータ部分のエネルギー効率がどの程度改善されていくのかについて、詳細を求めていく計画である。

### 【参考文献】

1. 河村篤男, 弦田幸憲, 稲坂翔, ”電動コネクタピークルの電費の概算の提案と一考察”, 電気学会自動車研究会, 2007, 12 月, 東京, 電気学会研究会資料, VT-07-13, pp. 17-22
2. Y. Tsuruta, Y. Ito, M. Bando, and A. Kawamura ”Proposal of Bilateral Buck and Boost Chopper Circuit SAZZ-1 for EV Drive Application and the Test Evaluation at 25kW”, EVE-22, pp. 848-857, 2006
3. 河村篤男, 弦田幸憲, 稲坂翔, ”10・15 モードでの電費向上のためのパワートレイン設計に関する一考察”, 電気学会自動車研究会, 2008, 12 月, 名古屋, 電気学会研究会資料, VT, pp. 11-16
4. 稲坂翔, 河村篤男, ”直流アクティブフィルタによる自動車駆動系の電氣的損失の低減に関する一考察”, 平成 20 年電気学会産業応用部門大会ヤングエンジニアポスターコンペティション講演論文集, 平成 20 年 8 月 27 日, Y-10, pp. 10
5. Sho Inasaka, Atsuo Kawamura, Yukinori Tsuruta, ”Discussion on High Efficient DC Power Management for Electric Vehicle”, International Technical Meeting on Semiconductor Power Converter, SPC-08-126, pp. 67, 2008

# 次世代パワーデバイス実装用封止材料

高橋 昭雄

## 1. はじめに

超効率都市型コンピューターEVあるいは省エネルギー型分散電源を実現するためにキーとなるパワーデバイス実装技術を開発する。SiCパワーデバイスを見据えた大電流高密度・高耐熱性技術を開発、機電一体型超小型実装の基盤技術を確立する。具体的には、当該接合部としての各種メタルの形成技術の研究および、高温ストレス、大電流密度ストレスにおける機械的特性変化と結晶構造変化の解析など耐久信頼性の研究、さらにはこれらに必要な評価技術の研究を行う。また、接合部信頼性の鍵を握る封止材料として従来のゲル封止にかわる高温作動に耐えるハードタイプの高耐熱樹脂を開発する。

本報告は、素子高温動作化と高密度化に対応した封止材料用高耐熱樹脂の研究のここ1年の進行状況に関する。即ち、20年度の計画である高耐熱・低熱膨張骨格を有するエポキシ樹脂の分子設計及び強靱化構造導入のための材料設計を行う。それをもとに、樹脂硬化物まで作製して原理的な確認と改良課題を抽出する。紙面では省略するが、反応現象型の感光性エンジニアリングプラスチックについても高耐熱骨格導入を試みた。

## 2. 目標

開発すべき実装技術と封止材の具体的な目標を表1示す。本研究の最終目標は次世代('09~'10年)への適用技術であり、封止材としては最高温度250℃、長期使用温度200℃、熱伝導率10W/mK、熱膨張率30ppm以下を掲げている。

1年目である20年度(08年)は、200℃以上の耐熱性を有する低熱膨張率エポキシ樹脂の材料設計と特性確認、さらに、250℃超、300℃の耐熱性を狙える熱硬化性樹脂の基礎的な検討を進めた。

表1 開発技術の目標

	第1世代(現状) '07~'08	第2世代 '08~'09	次世代 '09~'10	未来世代 '10~'15
デバイス形態				?
デバイス	Si	Si	SiC	SiC(GaN)?
パワー密度	5~20W/cm <sup>2</sup>	20~30W/cm <sup>2</sup>	30~80W/cm <sup>2</sup>	100W/cm <sup>2</sup>
使用温度	175℃	200℃	250℃	
封止材	耐熱性 : 150℃ 熱伝導率 : 2.5W/mK 熱膨張率 : 40ppm	耐熱性 : 200℃ 熱伝導率 : 5.0W/mK 熱膨張率 : 40ppm	耐熱性 : 200℃ 熱伝導率 : 10W/mK 熱膨張率 : 30ppm	耐熱性 : 300℃ 熱伝導率 : 15W/mK 熱膨張率 : 15ppm
接合技術		材料:鉛フリーはんだ 方式:熔融 試験,評価環境構築	材料:Au,Ag7/粒子 方式:焼結 評価:非破壊可視化	
信頼性評価	構造:電気・熱練成 はんだ	高温環境:Su-Ag-Cu Pbフリーはんだ,熱・構造 一貫設計手法確立	SiC実装を対象とした 新材料接合技術の 信頼性評価手法確立	品質保証,7日テスト評価 新実装技術確立

## 3. 実験と結果

### 3.1. 高耐熱・低熱膨張骨格を有するエポキシ樹脂

高耐熱・低熱膨張骨格を有するエポキシ樹脂の分子設計

として、多環芳香族骨格を有するエポキシ樹脂を提案、アントラセン、ナフタレン骨格エポキシ樹脂と芳香族ジアミン(DDS)の組合せで熱膨張率を67ppmから50ppmへと低減できることを確認した。

### 3.2. 多環芳香族エポキシ樹脂

ナフタレン、アントラセン骨格エポキシ樹脂と硬化剤の検討により、従来より多用されているフェノール樹脂を硬化剤として用いた場合に比べ芳香族ジアミンDDSを用いた場合に熱膨張率が低減できることが明らかにされた。これはナフタレンやアントラセンのスタッキングを維持したまま硬化するためには、硬化剤の立体構造も大きく寄与するものによる。

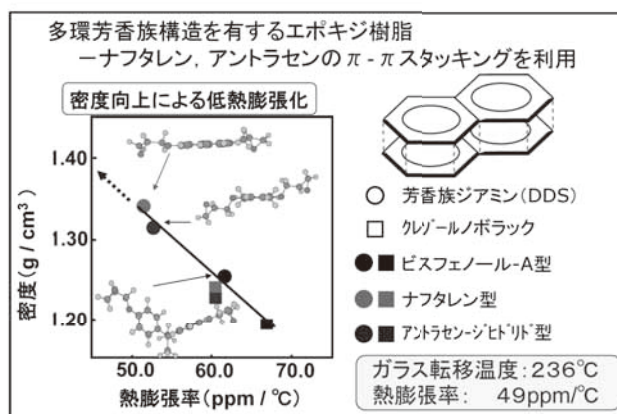


図1 エポキシ樹脂硬化物の密度と熱膨張率

さらに、低熱膨張率、高熱伝導率を付与することを目的に、チタニウムホウ素(BN)フィラーの配合を検討した。DDS硬化ナフタレン骨格エポキシ樹脂にBN70 vol%配合することで、図2に示すように熱膨張率を10ppm/°Cに低減できることがわかった。

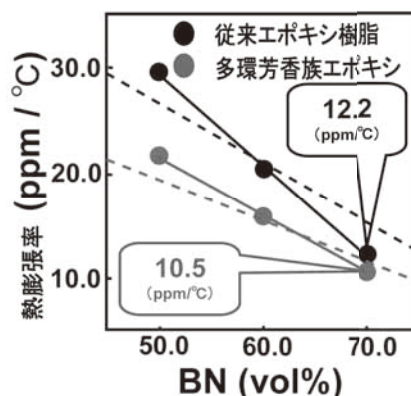


図2 BNフィラーの充填効果

### 3.3. シアネートエステル系樹脂(300℃対応)

シアネートエステル樹脂は加熱により耐熱性の優れた

トリアジン環構造を形成し硬化する (図 3)。そのため、シアネートエステル樹脂の硬化物は 300°C に達する高いガラス転移温度を有し、高耐熱性であり電気的にも優れた性質を示す。従って、パワーデバイスが駆使される次世代カーエレクトロニクス用の半導体実装材料として有望な高分子材料である。しかし、低分子量からの架橋反応を含む機構で硬化するために脆い。これは、熱硬化性樹脂に共通する欠点でもあり、耐衝撃性や耐クラック性が不足している。

当研究室では、以前からこの欠点を改良するため、改質剤として N-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体 (PMS) による靱性の向上を図っている。しかし、PMS による改質では破壊靱性値 (K<sub>IC</sub>) は 160% 向上したが、それに伴い曲げ強度が大きく低下する結果となった。

そこで、本研究では架橋剤としてジビニルベンゼン (DVB) を用いた改質剤ポリマーを *in situ* 法により生成する架橋型 PMSD (図 4) による靱性の向上を試みた。さらに、改質剤のラジカル重合がマトリックス樹脂の硬化挙動に及ぼす影響を調べた。

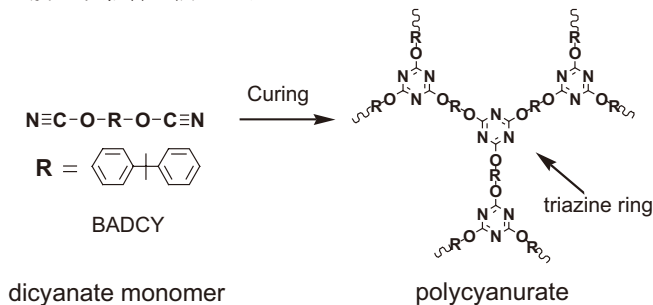


図 3 シアネートエステル樹脂の硬化反応

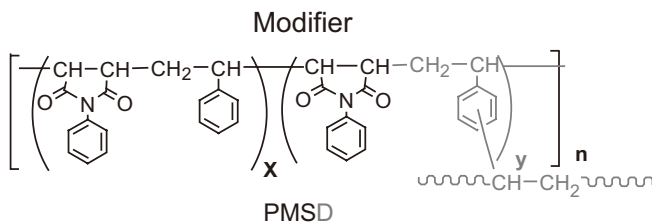


図 4 改質剤 PMSD の化学構造

今回の *in situ* 法による架橋型 PMSD 改質では、機械的強度を損なうことなく破壊靱性値を 46% 向上させることができた。硬化挙動に関しては先に改質モノマーの重合反応が進行し、その後樹脂マトリックスの硬化反応が進行する。さらに、改質剤の重合とマトリックス樹脂の硬化反応

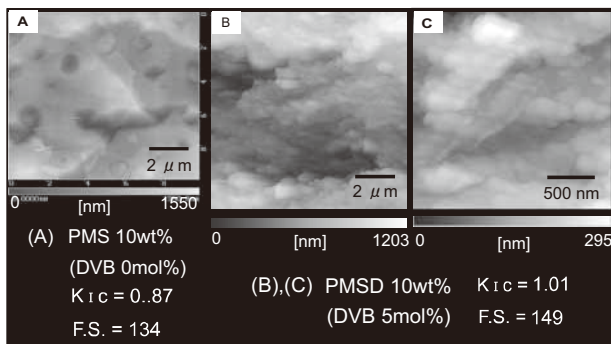


図 5 樹脂破断面の AFM 観察写真

が、互いに阻害することなしに進む。そして、図 5 にその AFM 写真で示すように、破断面の観察から改質剤がナノレベルで分散されていることも確認された。

以上のことから、改質剤がナノレベルで分散されたことで曲げ強度の低下なしに強靱化が達成できたと考えられる。

#### 4. 考察及び今後の展望

20 年度 (08 年) は、200°C 以上の耐熱性を有する低熱膨張率エポキシ樹脂の材料設計と特性を確認した。その結果、ナフタレンやアントラセンのような多環芳香族骨格を有するエポキシ樹脂と芳香族アミンの組合せで目的の特性を有する樹脂硬化物を得ることができた。さらに、低熱膨張化と高熱伝導率を付与する無機フィラとしてチッ化ホウ素 (BN) の有効性を確認した。今回、BN は低熱膨張化への効果が確認されただけでなく、引き続き熱伝導率への影響も調べる予定である。21 年度については、封止材料としての成形性と一般特性を両立するための研究を進める。

さらに、300°C の耐熱性を狙える熱硬化性樹脂の基礎的な検討として、シアネートエステル樹脂をベースに強靱化を進めた。マレイミド、スチレン、ジビニルベンゼンの共重合体を *in situ* で形成する方法の適用によりマトリックス樹脂の耐熱性を損なわずに強靱化することができた。今後は、シアネートエステル系マトリックス樹脂の更なる高耐熱化を目指して分子骨格の検討を進める。

#### 【参考文献】

1. 大西裕一, 大山俊幸, 高橋昭雄, 第 23 回エレクトロニクス実装学会講演大会論文集, 11B-02, 25 (2009-3).
2. 北村あい, 大山俊幸, 高橋昭雄, 第 58 回ネットワークポリマー講演大会, 165 (2008-10).
3. 三角潤, 大山俊幸, 高橋昭雄, 高分子論文集, 562-572, 65[9] (2008)
4. 大山俊幸, 高橋昭雄, *In situ* 重合改質剤を利用した熱硬化性樹脂の強靱化, ネットワークポリマー, 175-186, 29[3] (2008).
5. X.Cheng, A.Takahashi, T.Oyama, Polycondensation, 138, 2008, (2008-9).

# 高密度実装評価技術

于 強

## 1. はじめに

環境問題の深刻化に伴って急ピッチに進化するハイブリッド自動車や電気自動車の開発で電気モータの運転効率を向上させるため、小型化と高性能化が求められている。その技術動向のひとつは、パワーデバイスのSi素子の代わりに耐高温性が優れ、損失の低いSiC素子の開発とその実装技術である。このような技術と開発は、高温環境においてパワーデバイスの発熱を抑えるための冷却システムの小型化が実現でき、システム全体の効率を図れると期待される。しかし、従来のはんだはこのような高温(250℃～300℃)環境では実装するための材料として使用できない。超高純度Al基板などの実装材料で組み合わせた複合実装構造を検討するが、信頼性などに問題があり、製品の实用化には至っていない。

本プロジェクトの信頼性評価グループでは以下のような研究内容を実施する。製品化を前提とする次世代パワーデバイスの実用的な信頼性評価技術より、高性能・高信頼性のパワーデバイスの製品開発を支援する。プロジェクト平成20年度は、(1)純高純度Alの疲労寿命評価、(2)パワーデバイス信頼性シミュレーション技術開発を重点項目として研究開発を進めた。

- ・超高純度Alの疲労寿命を評価した。パワーデバイスの新しい複合実装構造で超高純度Al基板を有する実装接合部の熱応力の集中を吸収し、デバイス全体の信頼性を確保する。そのため応力集中の影響を考慮した超高純度Al基板の疲労強度の定量評価より、パワーデバイス全体の実装信頼性を向上する。

- ・パワーデバイスの製品化のための高信頼性シミュレーション技術を開発する。パワーデバイスの信頼性は、部材の電気特性・熱伝導特性・ひずみ特性で支配されるため、このような諸特性を基づいた信頼性を評価できる設計支援技術が重要である。本研究では電気・熱・構造の連成問題を考慮する信頼性シミュレーションシステムを構築し、それを用い、高信頼性のパワーデバイスを開発する。

以下、上記の研究成果について述べる。

## 2. 超高純度Alの疲労寿命の評価

近年、電気自動車(EV)やハイブリッド自動車(HEV)の開発が盛んであり、これらに用いるインバーターなどの電力変換装置には、従来以上に、小型・軽量化が要求される。これらの要求に対し、Siと比べ損失が小さく、Siの限界

温度を超える高温動作が可能であるSiCが、次世代パワー素子として注目される。高温での実装技術が確立できれば、冷却システムの簡素化による装置の小型化や低コスト化が可能である。ところで、一般に電力用半導体チップの実装に用いられる「はんだ」接合層は、電気伝導・熱伝導の機能に加え、チップと基板間の線膨張係数差から生じる変位を、はんだ自身が変形し、その変形を吸収する応力緩和の機能も併せ持つ。従来のはんだ実装構造では温度サイクルに対する接合部の信頼性を確保した。ところが、SiCは、はんだの融点以上の高温で動作可能なチップの実装に使用できない。また、高融点のはんだ等の様々な研究が行われているが、これらは一般に延性に乏しい材料が多く、従来以上に、厳しい温度サイクルに対して、十分な信頼性を構築できない。

そこで我々は応力緩和の機能を接合層ではなく、接合される基板配線側に担わせる新しいコンセプトを提案する。具体的には、基板材料として一般に用いる銅より低応力で変形する高純度アルミニウム(以下、純Al)を基板配線に用いる。接合層には応力緩和の機能はないが、高耐熱で高強度な接合材料を用い、チップ実装部に生じる線膨張係数差による変位を純Alの変形で吸収する。図1に示すように応力を緩和すると共に、温度サイクルに対する接合部の信頼性を確保する構造を提案した。

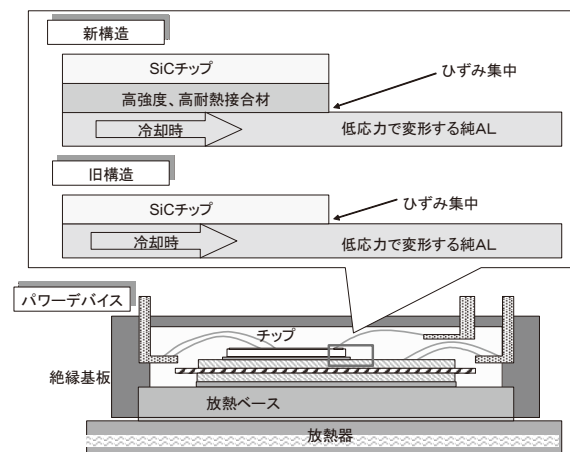
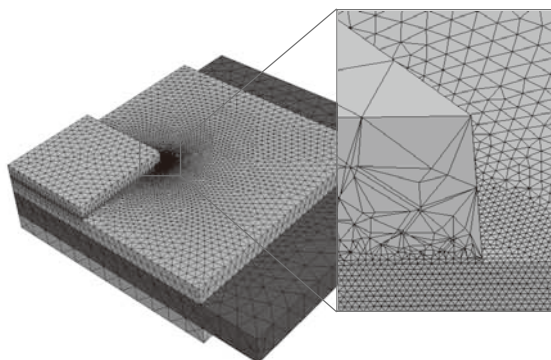


図1 高耐熱実装構造

本研究では、基板配線として用いる純Alによる応力緩和と信頼性確保に向けた可能性を検討した。まずは、理想的な高強度で高耐熱な界面接合ができた場合を想定し、純AlによるSiチップに対する応力緩和の可能性を検討するため、温度依存性を含めた純Alの材料特性を取得した。

図2に示す接合部の寿命を予測するため、接合部に局所的に生じるひずみ集中の影響を考慮した純Alの機械的疲労試験を実施し、その疲労強度のデータを取得した。このデータを基に各種実装構造における、-50℃～300℃での温度サイクルに対応した有限要素解析を行った。

図2 有限要素モデル



純Alの疲労特性より接合部の非線形ひずみ振幅を解析し、Manson-Coffin則から疲労寿命を計算した。線膨張係数差の小さいセラミック絶縁基板を用いた構造であれば、-50℃から300℃のような厳しい温度幅であっても純Alの十分な接合寿命を確保できる見通しを得た。

### 3. パワーデバイス信頼性シミュレーション技術開発

自動車業界において、環境対策に対する高い社会的要求から電気自動車(EV)やハイブリッド自動車(HEV)の開発に注目が集まっている。それに伴い、インバータなどの電力変換装置として、EV、HEVに用いるパワーモジュールには小型軽量化・高信頼性、さらには高機能高性能化への要求が増大している。小型化に伴い、大電流密度・大容量化で、ジュール熱は増大する。このジュール熱より、はんだ接合部で熱疲労が発生し、パワーモジュールの信頼性へ影響を与える。この熱疲労は電気的特性の変化を引き起こす原因にもなる。現在、このような電気的負荷による熱疲労を評価する試験として、一般にパワーサイクル試験が行われている。このパワーサイクル試験に対して、有限要素法(Finite Element Method)解析を用いて電気的、熱的、機械的な特性を相互に考慮し、はんだ接合部の劣化を伴う定量的な評価手法は確立されていない。

本研究ではパワーサイクルによるはんだ接合部の熱疲労をFEM解析より定量的に評価する手法を提案した。パワーサイクル試験による信頼性評価手法として、電気-熱-構造連成解析およびき裂進展解析によりパワーサイクル下における熱疲労寿命を検討した。実際の設計への応用に向けて、図3に示すようにパワーモジュールの設計因子を変更させた場合の破壊メカニズムや放熱性など差異について検討した。パワーモジュールの接合部における信頼性を設

計初期の段階から明らかにした。

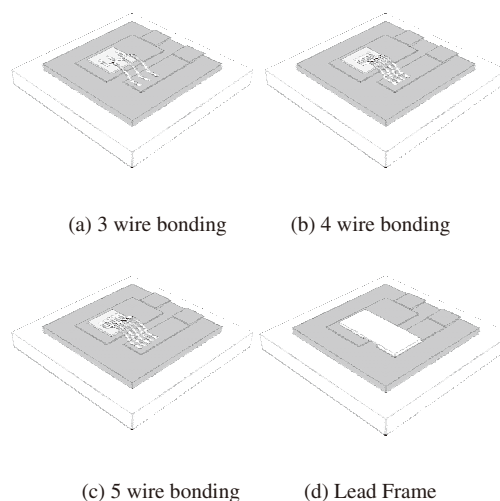


図3 パワーデバイス解析モデル

### 4. 今後の展望

リフローのプロセスでは、250℃前後まで温度が上昇するため、線膨張係数や樹脂材料の硬化収縮に起因するパッケージの反りより、はんだ内に初期残留応力が発生する。従来の解析では、このリフローのプロセスがはんだの疲労寿命に与える影響を検証した事例は少ない。

リフローのプロセスを考慮したはんだ接合部の疲労寿命を算出し、従来の評価手法と比較することでその有効性を検証していく計画である。

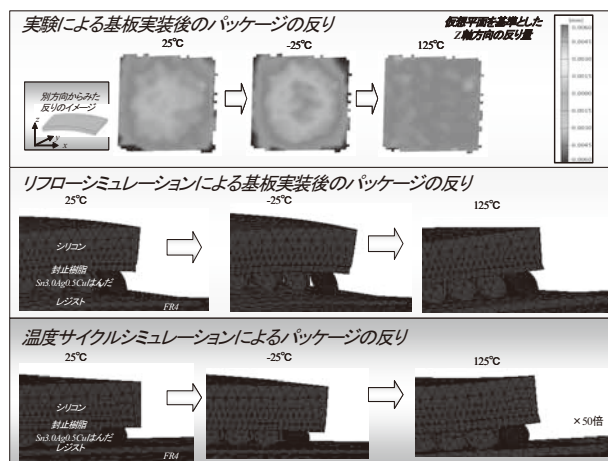


図4 リフローにより反りの解析

#### 【参考文献】

- 山際正憲, 篠原正典, 于強, 藤田雅人, 村上善則, 高純度アルミニウムを用いた耐熱接合構造の熱疲労特性に関する研究, *Proceedings of 14th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics*, 2008.
- 酒井秀久, 于強, 白鳥正樹, 金子正秀, 福田孝, 茂木正徳, BGA パッケージのプロセスシミュレーション, *日本機械学会第13回計算力学講演会*, pp. 669-670, 2000.



# パワーデバイス疲労寿命評価方法の検討

篠原 主勲

## 1. はじめに

地球温暖化を防止するための対策として、大気中に排出されるCO<sub>2</sub>などの温室効果ガスの排出量を削減していくことが重要課題である。温室効果ガスの主要因は、世界中を走行している自動車の排気ガスである。内燃機関から排出されたCO<sub>2</sub>などの排気ガスを抑制するための新技術が求められている。そのため、自動車メーカー各社は、ハイブリット電気自動車、さらに内燃機関を必要としない電気自動車の開発を進めている。このような自動車は小型のパワーデバイスを要求する。パワーデバイスの小型化は、電流が高密度な状態となり、そのことでパワーデバイス内部に高温状態を作り出すため、熱疲労劣化が発生しやすい。そのため、従来以上に、製品の寿命を、高精度に推定し、高い信頼性を保持する必要がある。

本研究の目的は、パワーデバイスの疲労寿命を高精度に予測するため、電気-熱-応力マルチフィジックス解析技術による疲労寿命評価システムを確立していくことである。本論文では、パワーデバイスの疲労寿命に与える影響を定量的に評価するため、Coffin-Manson 則と累積損傷則に基づく評価方法を提案する。この方法より、パワーデバイスの信頼性に影響を与えるはんだ内のき裂の長さから、疲労寿命を算出することで、パワーデバイス疲労寿命を定性的に評価できることを示す。

## 2. パワーデバイスの構造と問題点

図1にパワーデバイスの構造を示す。

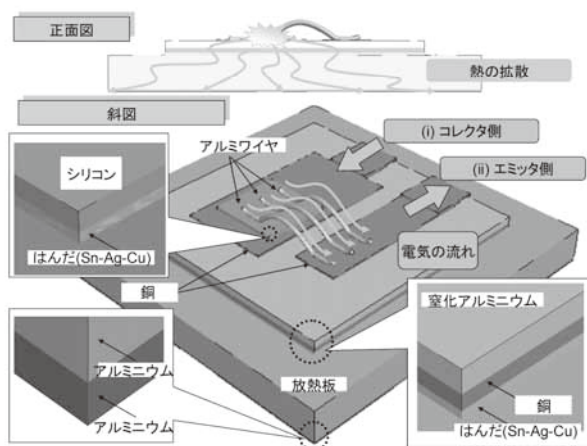


図.1 パワーデバイスの構造

パワーデバイスの構造は、アルミワイヤ、銅板、窒化アルミ、シリコン、アルミニウム（放熱板）からなる。シリコンを、銅板にはんだ接合する。はんだは、すず、銀、銅

の合金である。銅板を窒化アルミに接合する。窒化アルミを、銅板を介して、アルミニウム（放熱板）に取り付ける。パワーデバイスの疲労寿命に影響を与える構造物の内部伸縮が原因で発生する内部応力を緩和する構造が要求される。線膨張係数の差から発生する部材間接合部の内部応力を、構造物の内部で吸収し、熱による部材の膨張を防ぐため、シリコンで発生する熱が放熱しやすい構造が求められる。シリコン周辺部の熱が放熱板に拡散するように、銅板から放熱板までの積層構造を構成する基盤などの接触面積を、シリコンよりも大きくする。パワーサイクル試験に基づく実験より、シリコン下のはんだ層にき裂が発生することがわかっている。

## 3. 疲労寿命評価

### 3.1 Coffin-Manson's Law

本研究では次式に示す Coffin-Manson 則を適用する。

$$N \text{ はサイクル疲労寿命、} \Delta \varepsilon \text{ はひずみ範囲を示す。} C \text{ は比} \\ \Delta \varepsilon \cdot N^\alpha = C \quad (1)$$

例定数、 $\alpha$  は疲労係数と呼ばれる。本研究では  $\alpha=1.24$ 、 $C=52.5$  とした。すなわち次式となる。

$$N = 1000 \left( \frac{\Delta \varepsilon}{0.01} \right)^{-1.24} \quad (2)$$

を与えると考え、次式を用いた。

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta \varepsilon_p + \Delta \varepsilon_c}{2} \quad (3)$$

$\Delta \varepsilon_p$  は塑性ひずみ範囲、 $\Delta \varepsilon_c$  はクリープひずみ範囲を示す。

### 3.2 累積損傷則

実際の環境では繰返し負荷が作用し、電圧、温度、ひずみの振幅やそれらの持続時間などが複雑に変化することが多い。このような場合に、材料の損傷を定量的に評価する方法として、累積損傷則が用いられる。この累積損傷則とは、異なる負荷条件で生じる損傷が独立で、単純な累積で損傷の評価が可能という仮定である。疲労損傷の場合、1回の塑性ひずみ振幅負荷で生じる損傷比率を  $1/n$  と仮定すると、式(1)から次式が導かれる。

$$\frac{1}{N} = \left( \frac{\Delta \varepsilon}{C} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4)$$

この負荷が  $n$  回作用した場合の累積損傷値  $D$  は次式で仮定する。

$$D = \frac{n}{N} \quad (5)$$

複数の負荷が作用した場合の全体の累積損傷は次式である。

$$D = \sum_i D_i = \sum_i \left( \frac{n_i}{N_i} \right) \quad (6)$$

この関係はマイナー則とも呼ばれる。ここで、図3に示すように  $i$  は、き裂の進展のフェーズを示す。フェーズとは、時間幅を任意の時間で区切ったときの番号を示す。 $i$  が増加するにつれて、き裂が進展していく。累積した損傷が1に達した時点で破壊に至ることを仮定したのが累積損傷則である。この累積損傷則は、初期き裂の発生寿命予測には、有効である。 $i=1$  では、まだ損傷を受けていないため、疲労寿命は  $N_i=N$  (式(1) Coffin-Manson 則) とする。 $i=2$  以降は、 $i=1$  のときに損傷を受けた状態で、 $i=2$  時に損傷を受けていると考え、次式を仮定する。

$$N_i = N(1-D) \quad (7)$$

$1-D$  は、損傷を受けていない割合を示す。 $N$  は式(2)の Coffin-Manson 則による値で、損傷がない場合 ( $D=0$ ) の値である。

#### 4. パワーデバイス疲労寿命解析アルゴリズム

図2に本手法のアルゴリズムを示す。

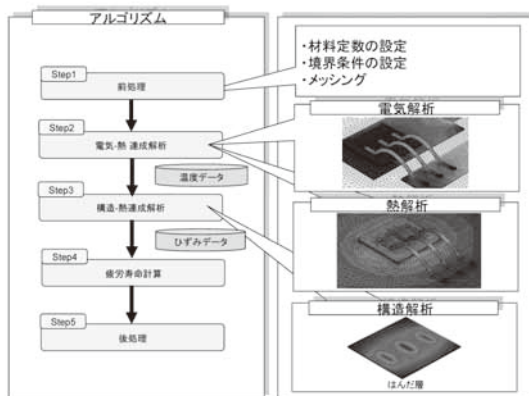


図2 アルゴリズム

全体のアルゴリズムはステップ5からなる。ステップ1では、解析モデルの境界条件、物性値を設定する。ステップ2では、電気/熱連成解析を実施する。このとき、各時間、各節点での温度のデータを作成する。ステップ3では、塑性ひずみ、クリープひずみを解析するため、熱/構造の連成解析を実施する。このとき、ステップ2で求めた温度分布のデータをステップ3の処理に受け渡す。ステップ4では、Coffin-Manson 則より、ひずみのデータから、パワーデバイスの疲労寿命のサイクル数を計算する。ステップ5では、解析データを可視化する。

#### 5. 解析結果

シリコン下のはんだの厚さが、それぞれ、 $12.5\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$  である3つの解析モデルを作成した。解析モデルの解像度は、節点数約4万、要素数約10万である。電気解析において、エミッター側の電流を  $10(A)$  とし、コレクタ側の電圧を  $0(V)$  とした。熱解析において、室温を想定しているため、底面を  $25^\circ\text{C}$  とした。

図3に、はんだ厚さが  $12.5\mu\text{m}$  時のき裂の進展の様子を示す。白い領域が、き裂である。き裂はアルミワイヤとはんだ接合部において発生する。その接合部を中心にき裂が進展する。接合部は3箇所あるが、両端の接合部2箇所と比較して、はんだ中央部のき裂の長さが大きい。

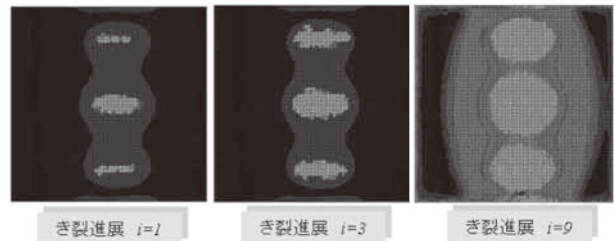


図4に横軸をサイクル数、縦軸がき裂の長さとしたときのグラフを示す。き裂長さ  $100\mu\text{m}$  以下においては、板厚が薄いほど、き裂の進展が進みやすいことがわかる。

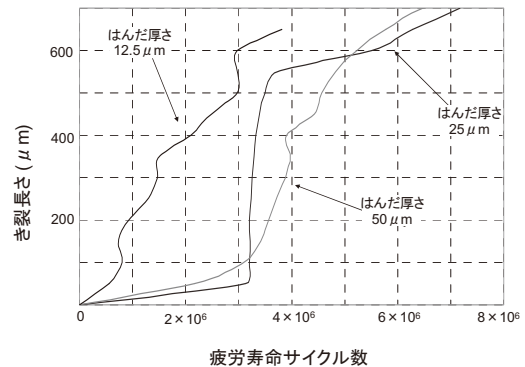


図4 き裂と疲労寿命サイクル数

#### 6. おわりに

パワーデバイスの疲労寿命に与える影響を定量的に評価するため、Coffin-Manson 則と累積損傷則に基づく手法を提案した。この手法より、パワーデバイスの信頼性に影響を与えるはんだの厚さをパラメータとし、き裂の長さから、疲労寿命、サイクル数を導いた。はんだが厚いほど、疲労寿命が増すことがわかった。

##### 【参考文献】

1. 篠原主勲, 于強, 安澤貴志, 石井秀明, パワーデバイス疲労寿命評価, 第23回エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, pp.177-178, (2009).
2. Kazunori Shinohara, Qiang Yu, Takashi Anzawa, Hideaki Ishii, High-Accuracy Fatigue Evaluation of Power Devices by Multi-Coupled Analysis, Proceedings of IPACK2009 89043(2009).

# パワーデバイス実装用高耐熱接合技術

篠原 俊朗

## 1. はじめに

地球温暖化の影響はすでに世界各地で観測されており、その原因物質である CO<sub>2</sub> 等の削減に向けた取組が喫緊の課題となる中で、燃料のほぼ 100%を石油に依存し国内の CO<sub>2</sub>排出量の約2割を占める自動車についてはCO<sub>2</sub>排出量の低減など優れた環境性能への転換が求められている。その有力手段として電気自動車が大きく注目されており今後市場の急拡大が見込まれている。電気自動車が普及するためには車両の小型化と運転効率の向上が重要であり特にパワーモジュールの耐熱性向上は車両の小型化への効果が大きい。そこで、本研究においては高耐熱 SiC パワーモジュール実現のため高耐熱接合技術に取り組んでいる。

### 1.1 高耐熱接合材料

今回我々は 300℃ 以上の高耐熱化を見込める接合技術として金属ナノペーストを接合用途に用いることを検討した。金や銀などの金属を直径数ナノ～数百ナノメートルサイズまで微小化するとその表面活性度が増大しその金属本来の融点を大幅に下回る温度で融着する。この性質を利用すると、図 1 に示すように 100℃～300℃の低温融着で接合を形成し、かつ接合後は 1000℃程度の融点をもつ接合を形成できるため、接合強度や接合の耐久信頼性を確保することにより高耐熱接合を実現できる可能性がある。本研究においては高耐熱化と高接合強度、また低抵抗特性を期待できる材料として金ナノペーストおよび銀ナノペーストに着目して実験を行った。

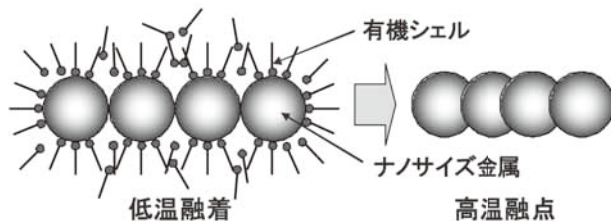


図 1. 金属ナノペーストの接合模式図

#### 1.1.1 金ナノペースト

金ナノペーストを用いた接合技術としては、微小サイズバンプ接合の報告例がある<sup>(1)(3)</sup>が、パワーデバイス実装で必要となる比較的大面積での接合報告例はない。上記報告によると金ナノペーストを 230℃で焼成した膜は多数の空孔を持つスポンジ状の構造となっており金そのもののヤング率の低さと相まって機械的疲労に強いことが期待される。そこで金

ナノペーストのパワーデバイス実装応用を目指して、大面積接合技術の検討と接合特性の初期評価を行った。

#### 1.1.2 銀ナノペースト

一方、銀ナノペーストは鉛フリーのダイボンディング用途を目指した研究が行われており、高耐熱性への期待も持たれている<sup>(4)</sup>。そこで高温下での高信頼化をめざして、特に接合強度の高温特性を中心に評価した。

## 1.2 評価方法

### 1.2.1 塗布膜評価方法

塗布膜の膜厚は、非接触厚さ測定器（ユニオン光学製 THS-10）により、表面粗さは超深度形状測定顕微鏡（キーエンス製 VK-8500）を用いて評価した。

### 1.2.2 接合方法

金属ナノペーストを用いた接合には温度と圧力が必要なため、ここではフリップチップボンダ（ハイソル製 Model-6000）を使用し、最高温度 300℃、最大加圧力 100N で接合形成した。

### 1.2.3 接合評価方法

接合の評価方法として、接合部の断面観察、接合シエア強度およびその温度依存性、接合破断面の観察を中心に行った。断面作製はアルゴンイオンビームを用いたクロスセクションポリリッシャ（日本電子製 SM-09010）による加工を行い、断面の観察はフィールドエミッションタイプ走査型電子顕微鏡（FEI 社製 FE-SEM：XL-30Sirion）および電子線マイクロアナライザー（日本電子製 EPMA：JXA-8500F）を用いて行った。シエア強度測定はヒートステージ付きのボンドテスター（Dage 社製 Series4000）を用いて室温から 300℃までの温度範囲で行った。

## 2. 実験と結果

### 2.1 金ナノペーストによる接合実験

接合実験には田中貴金属工業(株)で調製した金含有率 80vol%のペーストおよび 99.9wt%のスラリーを用いた。Au 及び Ti（バッファ層）が成膜された 3 インチΦのシリコン基板上にスクリーン印刷技術によりペーストまたはスラリーを塗布し、200℃にて仮乾燥を行った。仮乾燥後の膜厚と表面粗さを評価した。金ナノ粒子を用いた接合は、加圧力、接合時間をパラメータとして 230℃にて行った。接合に際し

て、図2に示すように金ナノ粒子を塗布した基板と金薄膜が形成されたシリコン基板を接合する工法（シングル）と金ナノ粒子を塗布した基板同士を接合する工法（ダブル）を検討した。この時、チップ側面積は1mm角とした。

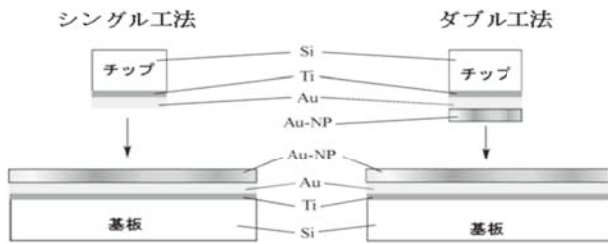


図2. 評価に用いた試料の作製工法 (NP: ナノペースト)

## 2.2 金ナノペースト接合の評価結果

スラリーおよびペーストを用いて接合を形成し膜厚評価、接合強度評価、断面の分析等を行った。図3に超深度形状測定顕微鏡によるスラリーおよびペースト塗布後の表面観察結果を示す。これらの図からわかるようにスラリーではペーストに対して表面ラフネスが大きく、スラリー5.7 $\mu\text{m}$ に対してペースト0.6 $\mu\text{m}$ であった。以下、ペーストでの接合実験の結果を示す。

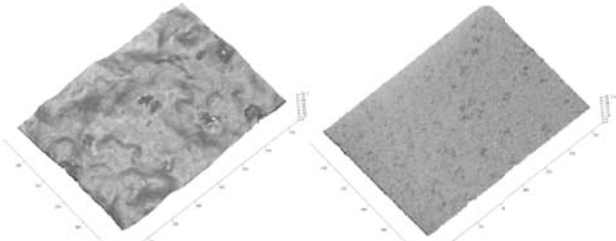


図3. スラリー (左) およびペースト (右) 表面の観察結果

図4にペースト1回塗り（膜厚約5 $\mu\text{m}$ ）でのシア強度結果を示す。全体的にシングル工法に比べてダブル工法におけるシア強度が大きく、室温で測定したシア強度に比べて200 $^{\circ}\text{C}$ で測定したシア強度の方が大きかった。

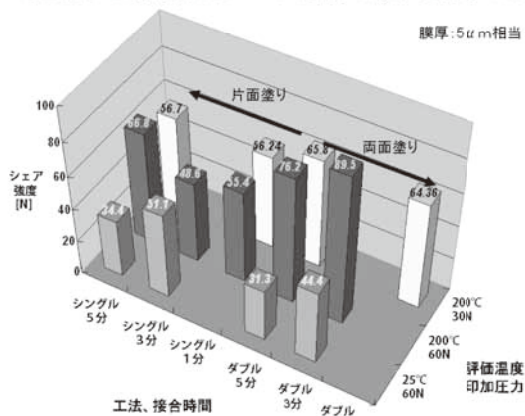


図4. 金ナノペースト接合のシア強度試験結果

ダブル工法でのシア強度がシングル工法よりも大きくなるのは、金ナノ粒子間での接合がナノ粒子-薄膜間の接合よりも進捗しやすいと考えられる。また、接合時間をパラ

メータとして見た時にシア強度の変化が顕著に見られないため接合時間は1分で十分だといえる。接合時の印加圧力を60N/mm<sup>2</sup>から半分の30N/mm<sup>2</sup>に低下させてもシア強度の顕著な低下が見られないことから接合時の印加圧力は30N/mm<sup>2</sup>で十分といえる。しかしながら印加圧力を10N/mm<sup>2</sup>まで低下させると接合層間に大きなギャップを生じ、接合面積の低下を引き起こすことによりシア強度が極端に低下したことから印加圧力は30N/mm<sup>2</sup>が下限値と考えられる。

図5にシングル工法における印加圧力60N/mm<sup>2</sup>、接合温度230 $^{\circ}\text{C}$ 、接合時間10分における試料の断面SEM像を示す。ナノ粒子接合層に空隙が見られる。本研究では、ナノ粒子層に存在する空隙が環境負荷において発生する歪を和らげる可能性に期待している。そのため、この空隙が本当に存在するかを確認するため元素分析を行ったところ、図7に示すとおり、大きな空隙と思われる部分には何も存在していないことが明らかとなった。カーボンが全体的に多く存在するのは、本実験で用いた金ナノ粒子ペーストには有機樹脂が含まれており、230 $^{\circ}\text{C}$ における熱処理でも蒸発せずに留まるためだと考えられる。

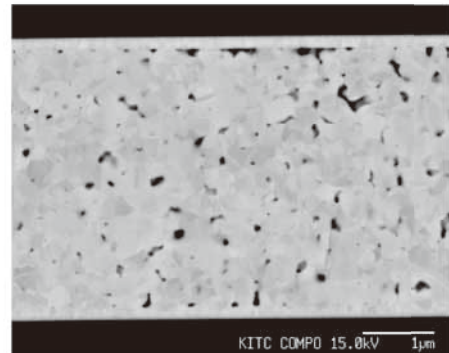


図5. シングル工法における金ナノ接合の断面SEM写真

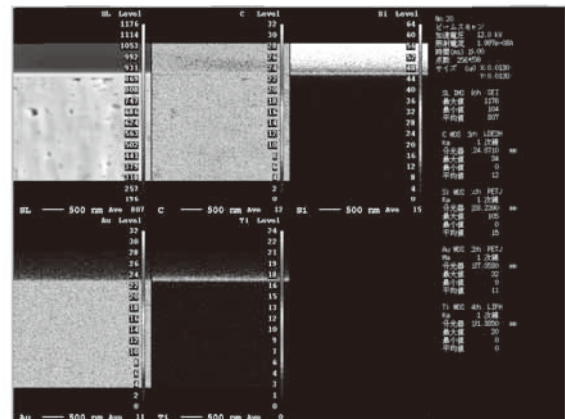


図6. 図5の表面を元素分析した結果

以上、金ナノ粒子を用いた接合技術について検討した結果、ペースト塗布法により膜厚、平坦性を制御可能であり、ナノ粒子層を基板およびチップの両面に形成した方が良好な接合強度を得られ、また高温で大きなシア強度が得られることがわかった。

## 2.3 銀ナノペーストによる接合実験

接合実験にはDOWAエレクトロニクス(株)で調製した

ターピネオールを溶媒とする銀含有量 78.3wt%、粘度 167Pa・s のペーストを用いた。Ni 膜および Ag 膜が順次めっき形成された AL 貼り ALN 基板に銀ナノペーストをメタルマスクにより印刷し、印刷後直ちに Ti/Ni/Ag 積層膜を形成した 2mm 角のシリコンチップをフリップチップボンダにマウントして 0.2MPa の加圧力により片当たりを補正した。その後、大気中、60℃ に設定したオープンで 60min 保持しペーストの乾燥を行った。接合はフリップチップボンダを用いて 0, 1, 5MPa の加圧力、大気中で 300℃ で行った。最初に 60℃ に保持されたヒートステージ上にチップがマウントされた基板を置き、60℃ に保持したツールで上から加圧し、設定された加圧力に荷重が到達してから 1℃/sec で昇温を開始した。加熱はステージとツール両側から行い、300℃ で 2min 保持後ただちに加圧を中止し、基板をステージから取り出して自然冷却させた。

加圧力 5MPa で形成した接合の室温、250℃、300℃におけるシア強度評価結果をワイブルプロットにて図7に示す。試験温度の上昇に従って破壊強度が低下するがばらつきは小さくなるのがわかった。

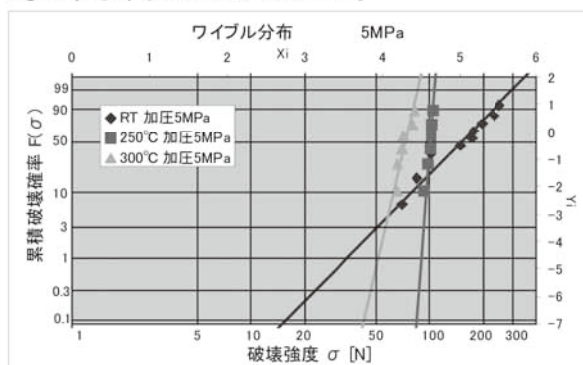


図7. 銀ナノペースト接合のシア強度試験結果

図8に室温および300℃で試験した試料の破断面を示す。図8左図における黒灰色部分が接合箇所と考えられ、室温においては接合材と基板との界面で破壊が生じているのに対して、図8右図からわかるように300℃では接合材内部で破壊が起こっている。さらに接合材内部のひび割れも観察される。これは高温により基板側のアルミが軟化したことによる塑性変形が進んだことにより引き起こされたものと考えられ、高温下での接合強度の低下の一要因と推定している。

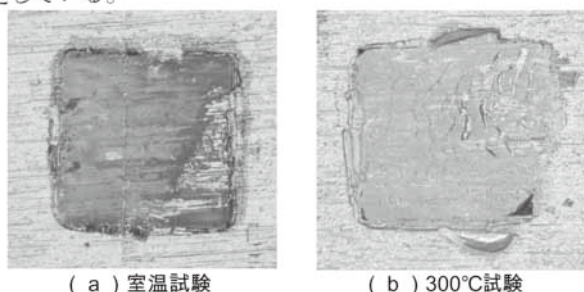


図8. 室温試験および300℃試験での破断面観察結果

図9に加圧力 1MPa および 5MPa で作製した接合断面の

炭素量を EPMA 分析した結果を示す。1MPa の試料に比較して 5MPa の試料では炭素量が大幅に減少している。これは銀ナノ粒子の焼結時に発生する反応有機生成物が加圧力によって外部に排出されたためと考えられる。

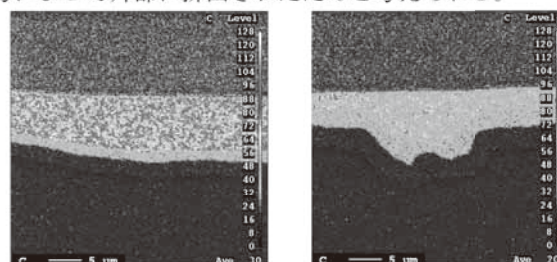


図9. 接合断面の炭素量分析結果

以上、銀ナノ粒子ペーストを用いたシリコンチップと実装基板の接合において以下の知見が得られた。

- ① 本銀ナノペーストは接合温度 300℃、加圧力 5MPa の接合条件で十分な接合強度が得られた。
- ② この接合は 250℃、300℃ の高温下でも十分な破壊強度が得られた。高温では接合基板のアルミ基材から破壊が始まっていると考えられる。

### 3. 考察及び今後の展望

以上、金ナノ粒子ペーストおよび銀ナノ粒子ペーストをパワーデバイス実装材料として用いるための検討を行った。その結果、200℃～300℃程度の比較的低温で接合形成できるにも関わらず 200℃ 以上でも十分なシア強度を有する接合を実現できることがわかった。

今後は、パワーデバイス実装実現のための更なる接合大面積化を実現するとともに、高温保持試験、温度サイクル試験等を行うことにより接合部の信頼性評価を行っていく計画である。

#### 【参考文献】

1. 澁谷 忠弘、他：「サブミクロン金粒子低温焼結マイクロ接合構造の機械的疲労信頼性評価」、エレクトロニクス実装学会誌、Vol.9, No.6(20060901) pp. 465-471.
2. 于 強、他：「サブミクロン金粒子低温焼結体の引張特性評価におけるモデル化の検討(S21-4 微細構造体の設計と解析,S21 ナノ・マイクロ構造体の強度物性と信頼性)」、日本機械学会年次大会講演論文集、Vol.2006, No.1(20060915) pp. 911-912.
3. 小柏 俊典、他：「サブミクロン Au 粒子焼結体を用いた低温接合技術」、エレクトロニクス実装学会誌、Vol.10, No.7(20071101) pp. 560-566.
4. 山口拓人、井出英一、廣瀬明夫、小林紘二郎、村上善則、山際正憲、「銀ナノ粒子を用いた実装プロセスの開発」第15回マイクロエレクトロニクスシンポジウム(MES2005)論文集、pp.237-240

# 業 績

## 【原著論文】

1.A. Kawamura, M. Pavlovsky and Y. Tsuruta  
State-of-the-Art High Power Density and High Efficiency  
DC-DC Chopper Circuits for HEV and FCEV Applications  
Przeegląd Electrotechniczny, ISSN 0033-2097, R-84  
NR9/2008, pp.1-13, 2008 年  
(same as EPE-PEMC plenary speech, Poland, pp.7-20, 2008)

2.Y.Tsuruta, Y. Ito and A. Kawamura  
Snubber-Assisted Zero-Voltage and Zero-Current Transition  
Bilateral Buck and Boost Chopper for EV Drive Application  
and Test Evaluation at 25kW  
IEEE Trans. on Power Electronics,  
Vol.56, No.1, pp.4-11, 2009 年

3.弦田幸憲、M.Pavlovsky、河村篤男  
SAZZ チョップ高効率化のための損失評価と低減  
平成 21 年電気学会全国大会講演論文集【4】、4-033  
pp.58-59、2009 年

4.三角潤、大山俊幸、高橋昭雄  
In situ 法を利用したスチレン-N-フェニルマレイミド交  
互共重合体とポリエチレンオキシドからなるグラフト  
コポリマーによるエポキシ樹脂の強靱化  
高分子論文集,562-572, 65[9]、2008 年

5.大山俊幸、高橋昭雄  
In situ 重合改質剤を利用した熱硬化性樹脂の強靱化  
ネットワークポリマー,175-186,29[3]、2008 年

6.篠原俊朗  
次世代パワーエレクトロニクス用実装技術の研究－電  
気自動車等の電動部品の小型・軽量化をめざして  
神奈川県産業技術センターニュース  
2008 年 11 月号掲載

7.伊藤健  
BGA 接合部の X 線による品質確認  
産業技術センター研究報告、平成 20 年度掲載

8.山際正憲  
高耐熱パワー半導体モジュールの実装技術における熱  
疲労信頼性評価に関する研究  
予備審査報告書, 2009 年 3 月

## 【総説】

1.高橋昭雄  
低炭素イノベーション  
日本経済新聞、2008 年 10 月

## 【口頭発表】

1.稲坂翔、河村篤男  
直流アクティブフィルタによる自動車駆動系の電気  
的損失の低減に関する一考察  
平成 20 年電気学会産業応用部門大会, 2009 年 8 月  
高知

2.河村篤男、弦田幸憲、稲坂翔  
EV/HEV での電費の概念  
平成 20 年電気学会産業応用部門大会, 2009 年 8 月  
高知

3.S.Inasaka, A. Kawamura and Y. Tsuruta,  
Discussion on High Efficient DC Power Management for  
Electric Vehicle  
International Technical Meeting on Semiconductor Power  
Converter, SPC-08-126, pp.67, 2008 年 9 月 韓国

4.A. Kawamura, Y.Tsuruta and M. Pavlovsky  
State-of-the-Art High Power Density and High Efficiency  
DC-DC Chopper Circuits for HEV and FCEV  
Applications,13th International Power Electronics and  
Motion Control Conference (EPE-PEMC2008),  
2008 年 9 月 ポーランド

5.Y.Tsuruta and A. Kawamura  
Back to Back System for the Development and Testing of  
High Power DC-DC Converter  
Conference IEEE Industrial Electronics and Control  
(IECON), 2008 年 11 月 アメリカ

6.弦田幸憲、M.Pavlovsky、河村篤男  
SAZZ チョップ高効率化のための損失評価と低減  
平成 21 年電気学会全国大会, 2009 年 3 月 北海道

7.X.Cheng,A.Takahashi,T.Oyama,  
Development and Improvement of  
Chemically Amplified Reacting Development Patterning,  
Polycondensation, 138, 2008, 2008 年 9 月

8.津田祥平、大山俊幸、高橋昭雄  
リグノフェノール硬化エポキシ樹脂に関する研究,  
第 7 回高分子討論会  
57<sup>th</sup> SPSJ Symposium on Macromolecules, Polymer  
Preprints,Japan,57[6]、2008 年 9 月

9.大西裕一、大山俊幸、高橋昭雄  
多環芳香族骨格によるエポキシ樹脂の低熱膨張率化,

第7回高分子討論会(2008-9).

57<sup>th</sup> SPSJ Symposium on Macromolecules, Polymer Preprints, Japan, 57[6], 2008年9月

10. 篠崎裕樹、大山俊幸、高橋昭雄

エポキシ樹脂の強靱化における *in situ* 生成ビニルポリマー改質剤の利用, 第7回高分子討論会(2008-9).

57<sup>th</sup> SPSJ Symposium on Macromolecules, Polymer Preprints, Japan, 57[6], 2008年9月

11. 北村あい、大山俊幸、高橋昭雄

*in situ* 重合架橋型 N-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体によるシアナート樹脂の強靱化

第58回ネットワークポリマー講演大会, 165

2008年10月

12. 篠原俊朗

高耐熱接合技術の開発と実装技術支援

平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会

2008年10月

13. 伊東秀高

BGA 接合部の X 線による品質確認

平成20年度神奈川県ものづくり技術交流会

非破壊検査フォーラム

2008年10月

14. 篠原主勲、于強、安澤貴志、石井秀明

パワーデバイス疲労寿命評価

第23回エレクトロニクス実装学会講演大会

2009年3月

15. 大西裕一、大山俊幸、高橋昭雄

多環芳香族系エポキシ樹脂の高温力学物性

第23回エレクトロニクス実装学会講演大会論文集

11B-02, 25, 2009年3月

#### 【その他】

第19回マイクロマシン/MEMS展 (パネル展示)

東京ビックサイト

2008年7月30日～8月1日

#### 【特許】

(1)国内特許出願 1件

# 「食の安全・安心」

研究期間：平成 20 年 4 月～平成 23 年 3 月





# 食の安全・安心プロジェクト

プロジェクトリーダー 阿部 啓子

## 【基本構想】

本プロジェクトは、食品成分の機能性と安全性をニュートリゲノミクスにより網羅的に評価することを目的としている。具体的には、私たちの健康の維持に寄与する栄養素の安全性を摂取量との関連から、また、本年、食品廃棄物であるものから新技術法により生み出された新食品素材の機能性、神奈川県産食品の機能性・安全性、発がんプロモーションを抑制する食品成分のスクリーニングなどのテーマを対象とした評価を行う。さらに、最近増加する食物アレルギーの解明・予防に向けた研究も行う。

食品は多様な成分から構成される複合系であり、発現する機能も決して単純ではない。にもかかわらず、従来、食品機能の解析は、研究者ごとに特定の生理生化学的パラメーターの解析のみに局限することが多く、食品のトータル機能を包括的に解析する研究は皆無に近かった。しかも最近、機能性に加えて安全性をも評価対象とすることの必要性が国際的に強調されるに及び、食品の価値をいっそう多角的に捉えることが必須となり、これを実施し得る新しい方法論の導入が望まれていた。

近年、ゲノム情報を利用して食品の“プラス効果”と“マイナス効果”を、DNAマイクロアレイというチップを用い、遺伝子レベルで予知する新科学が誕生した。“ニュートリゲノミクス”と呼ばれるこの科学は、複雑多岐な混合系である食品が生体に与えるトータルな作用を網羅的に事前評価する上に、きわめて有効な方法論である。

本プロジェクトを通して、「食の安全・安心」の科学的エビデンスを解明することにより、評価システムを構築する神奈川県の産学公が一体となり、神奈川県民の食生活に寄与すると共に、地域産業の活性化に貢献する。

## 1. 平成 20 年度の研究目的

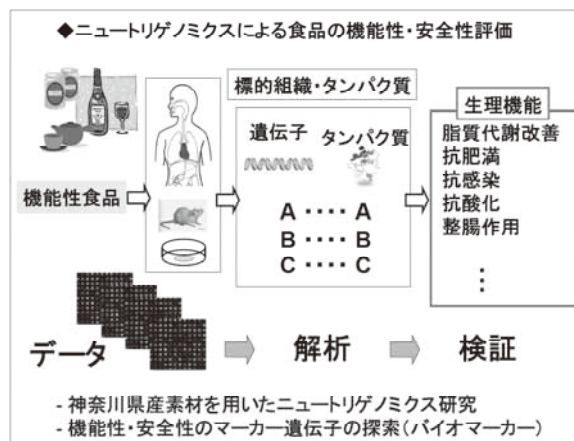
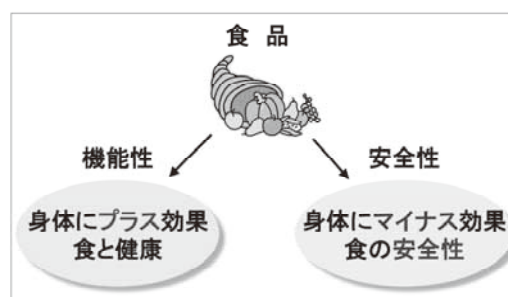
本プロジェクトは、食品素材の機能性ならびに安全性の科学的エビデンスをニュートリゲノミクスにより提示することを目的に行った。平成 20 年 6 月には、Affymetrix 社製 DNA マイクロアレイ装置ならびにアジレント製マイクロチップ型電気泳動装置が設置され、実際に稼働し始めた。県衛生研、産技センターの 2 公設試はニュートリゲノミクス実験を実施した。

機能性評価研究：

- ① 桑葉の脂質代謝改善効果（衛生研）
- ② 亜臨界処理オカラの機能性（産技セ・衛生研）

安全性評価研究：

- ① 鉄欠乏の生理作用（KAST）
- ② 発がんプロモーションのメカニズム解析（衛生研）



食物アレルギーの解明・予防：

- ① 植物アレルゲン制御技術
- ② 各種農産物のアレルゲンスクリーニング
- ③ 高度アレルゲン検査システムの構築
- ④ アレルゲン検出法の基礎的検討
- ⑤ 農水産物の低アレルゲン化

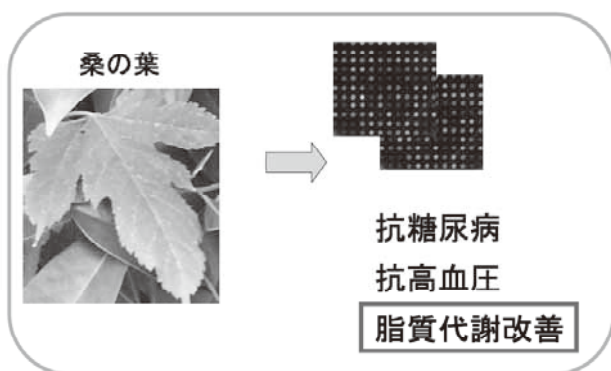
## 2. 平成 20 年度の研究成果

### 食の機能性・安全性の評価

#### (1) 機能性評価研究：

##### ① 桑葉の脂質代謝改善効果（衛生研）

高脂肪食給餌ラットに桑葉乾燥粉末を強制経口投与し、体重測定および血液生化学検査（TG、TC、HDLc、GLU）を行った。試験期間終了後には肝臓を摘出して病理学的検査およびトランスクリプトーム解析を行った。

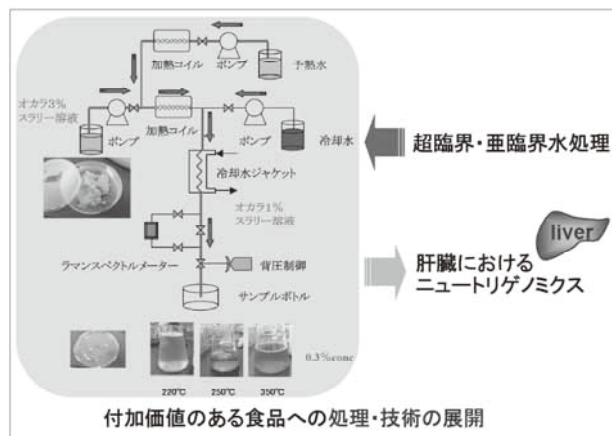


高脂肪食群は通常食群に比べて体重増加がみられたが、桑葉投与群と非投与群の間では差は認められなかった。また、血中 TC、HDLc および GLU は全群間で有意差はみられなかった。一方、高脂肪食摂餌に伴う TG の上昇は桑葉摂取によって有意に抑制されることが明らかとなった。肝臓の組織学的観察の結果、高脂肪食群では脂肪沈着が認められたが、進行の程度は個体差が大きく桑葉投与群と非投与群の間で差はみられなかった。肝臓におけるトランスクリプトーム解析を行ったところ、発現量に有意差のある遺伝子はほとんど認められなかった。但し、遺伝子変動の上位 500 程度までにランキングされる遺伝子について機能アノテーション解析を行うと、脂肪酸酸化、グリセロ脂質の分解、コレステロール合成および抗酸化等に関与する遺伝子の発現量は上昇している傾向が、糖質代謝、アミノ酸代謝および脂肪酸合成等に関与する遺伝子の発現量は減少している傾向にあることが分かった。

##### ② 亜臨界処理オカラの機能性（産技セ・衛生研）

産業技術センターより供給を受けたオカラ亜臨界処理液の機能性について、動物実験による機能性のスクリーニングを行った。高脂肪食給餌ラットに対して水道水またはオカラ亜臨界処理液を自由摂水させ、体重、血中トリグリセリド (TG)、血中総コレステロール (TC)、血中 HDL コレステロール (HDLc) および血糖値 (GLU) を測定

した。オカラ亜臨界処理液投与は体重、TC、HDLc および GLU に影響を与えなかったが、TG 上昇の一時的な抑制がみられた。しかし、試験の長期化によって群間における有意差は認められなくなった。そこで、再度高脂肪食給餌ラットに対するオカラ亜臨界処理液の投与実験を行い、投与群および対照群間で TG 濃度に有意差が確認された時点で肝臓からの RNA サンプルングを行った。

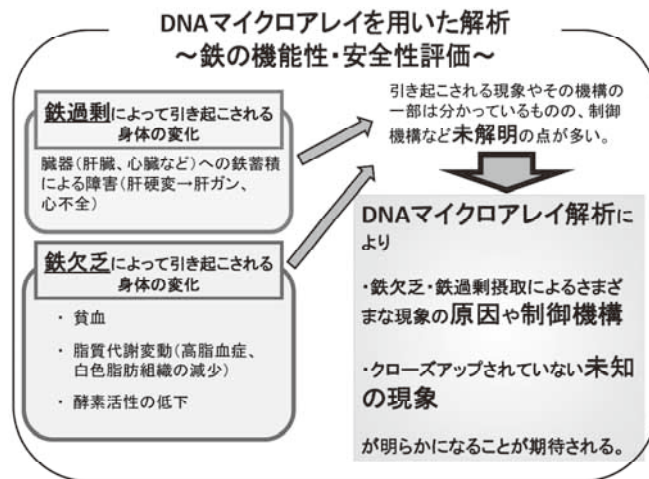


#### (2) 安全性評価研究：

##### ① 鉄欠乏の生理作用（KAST）

栄養素、食品成分の摂取が生体に及ぼす影響について、基礎データの蓄積を目的とし、研究を実施した。

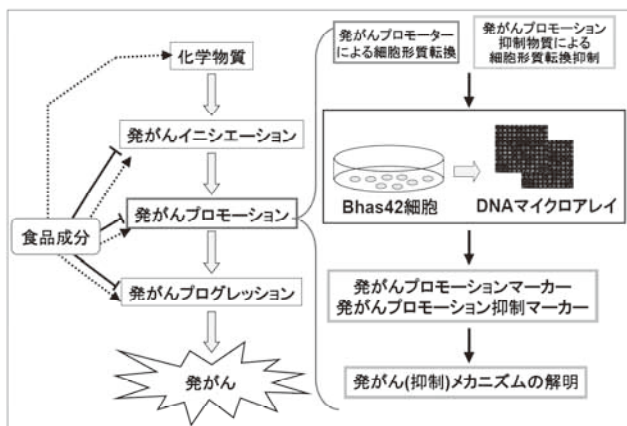
必須栄養素のうちマイクロ栄養素のひとつである鉄に着目し、鉄欠乏、鉄過剰が引き起こす生体の変化について、その分子メカニズムの解明を目的とした実験を実施した。まず「貧血」という明確な指標をもつ「鉄欠乏」について、ラットを用いた動物実験を行い、鉄の貯蔵臓器であり、様々な代謝の中心臓器である肝臓を対象としたトランスクリプトーム解析を実施した。その結果、鉄の欠乏は肝臓の脂質代謝や糖代謝に影響を引き起こす他、アミノ酸代謝やアポトーシス系にも生理的影響を及ぼすことが明らかになった。



## ②発がんプロモーションのメカニズム解析（衛生研）

化学物質による多段階発がんの機構において、発がんプロモーションは、腫瘍形成を回避するための重要な過程である。大森らは非変異がん原性物質ならびに発がんプロモーター検出のための細胞形質転換試験法である Bhas42 細胞形質転換試験法を開発した。Bhas42 細胞形質転換試験法は、多くの非変異がん原性物質ならびに発がんプロモーターを高感度に検出することが可能である。

これまで食品添加物として国内外で使用されている物質をはじめ種々の化学物質について Bhas42 細胞形質転換試験を行っており、発がんプロモーションステージにおいて細胞形質転換活性を示す物質が明らかになっている。



本研究は Bhas42 細胞での形質転換メカニズムを明らかにすることを目的として、遺伝子発現の網羅的解析手法であるゲノミクスを用いることにより、Bhas42 細胞における形質転換因子の探索を行っている。本研究により、Bhas42 細胞形質転換試験法の有用性を裏付けるとともに、細胞形質転換メカニズムの解明につながる因子の特定をめざす。また、細胞形質転換抑制に関連する因子の探索についても検討を行う。現在までに発がん物質による Bhas4 細胞形質転換と遺伝子変動の関連性が観察された。

## 食物アレルギーの解明・予防

本プロジェクトでは、テーマ2として、食物アレルギーの解明・予防について取り上げ、食品の生産から流通までを通して一貫したアレルゲン制御技術の開発を目標に研究を実施している。平成20年度は、アレルゲン制御技術の開発、高度アレルゲン検査システム、農水産物の低アレルゲン化をサブテーマとして、各研究機関と連携した開発を実施した。植物のアレルゲン制御技術開発としては、抗菌性タンパク質遺伝子の制御機構を利用したモニタリング系の作成を行い、アレルゲンとなる抗菌性タンパク質の発現に影響を与える複数の化合物を検出した。また、キウイフルーツの主要アレルゲンであるアクチニジンの構造解析を開始している。高度アレルゲン検査システムならびに医療機関における検査の実施、キウイや小麦のアレルゲン認識部位についても解析などを行っている。農水産物の

低アレルゲン化については、臨床試験を前提とし、アレルゲン含有量の少ない品種や、アレルゲン除去をおこなった食品の摂取によるアレルギー治療も視野においた検討を実施した。

## 3. 平成20年度の研究成果のまとめ

本プロジェクトは、食品素材の機能性ならびに安全性の科学的エビデンスをニュートリゲノミクスにより解析することを目的とする。平成20年度は、Affymetrix社製DNAマイクロアレイ装置ならびにアジレント製マイクロチップ型電気泳動装置が設置され、実際に研究を開始した。本プロジェクトグループである衛生研など公設試の研究員は機器の講習後、個別研究を実施した。

機能性評価研究としては、(1)「桑葉の脂質代謝改善効果」(衛生研)、(2)「亜臨界処理オカラの機能性」(産技センター/衛生研)を実施している。動物実験のデザインを決定し、予備実験(生化学データ取得からターゲット組織の機能性を探る)を行い、その後本実験(マイクロアレイ解析)を行った。

安全性評価研究は「鉄欠乏食を摂取したラットの肝臓の遺伝子発現変動の解析」について実施した。ミネラルは身体にとって重要な微量栄養素である。すなわち、ミネラルの1つである鉄の量的欠乏が身体にとってどのような生理機能を示すかをニュートリゲノミクス解析から評価し、論文・学会発表を行った。また、「発がんプロモーションのメカニズム解析」(大森研究員：県衛生研)については実験条件の検討を行い、再現性のある結果を得た。

農水産物のアレルギーに関連する解析として、アレルゲンマーカー遺伝子の取得、キウイフルーツの主要アレルゲンの解明、高感度アレルゲン検査システムの開発などの研究を行った。

## 4. 世界の動向

ヒト・ゲノム計画の完了に呼応して2002年、ヨーロッパ連合(EU)は“ニュートリゲノミクス”を立ち上げ、その拠点をオランダのワーゲニンゲン大学に置いて活動を開始した。一方、アメリカ合衆国(USA)は2005年、“ニュートリショナル・ゲノミクス”の名の同様の体制を築き、その拠点をカリフォルニア大学デービス校に於いて活動を開始した。

2008年にスイスのNestléで開催された国際栄養学シンポジウムには上記のそれぞれの代表者、ワーゲニンゲン大学Ommen教授とカリフォルニア大学デービス校German教授も出席しており、日本代表として出席した阿部も加わり鼎談を行いニュートリゲノミクス研究のEU・USA・Japanの3極構造の設置構想が現実味を帯びるに至ってきた。3極の特徴を見ると、EUは機能性食品バイオマーカーの開発に、USAはニュートラスーティカル(アメリカ的な機能性食品)の消費者教育の基盤として、そして日本はシステム生物学といった基礎科学の発展と食品の品質設計への応用のツールとしてニュートリゲノミクスを活用している傾向が伺える。

本プロジェクトは、神奈川県がニュートリゲノミクスを食品の安全摂取基準の予測に活用する組織的研究に初めて着手するものであり、研究開発に取り組むとともに研究成果を試験検査業務などに活用できる県公設試（衛生研究所、産業技術センター）が、「食の安全・安心に関する公的な評価機能」を目指す取り組みである。

# 高トリグリセリド血症ラット肝臓における 遺伝子発現に及ぼす桑葉摂取の影響

小林 征洋・小島 尚（神奈川県衛生研究所）

## 1. はじめに

桑はクワ科の植物で、根皮は桑白皮と呼ばれ生薬として利用されている。一方、葉や実はそれぞれ桑葉および桑椹と呼ばれ、健康増進を目的とした健康茶としての利用がみられる。

近年の研究から桑の血糖値降下作用、血圧降下作用、抗酸化作用、血中脂質降下作用などが科学的に確認されている。桑に含まれている 1-デオキシノジリマイシンは、腸管における糖質吸収を阻害することで血糖値降下作用を示す[1]。一方、桑が含有するγ-アミノ酪酸は血圧降下作用に関与している[2]。桑葉に多く含まれるケルセチンやケンフェロールなどのフラボノイド類には抗酸化作用が認められ[3]、LDL の酸化を防ぐことで粥状動脈硬化巣の形成を抑制する[4]。桑には血中コレステロール低下作用も認められており、食物繊維のほかにフラボノイド類も関与している[5]。

最近、桑が高トリグリセリド血症に対しても改善効果を示すことが報告された[4]。しかし、その作用機序については解明されていない。そこで本研究では高トリグリセリド血症を呈する病態ラットに桑葉を投与して効果を調べるとともに、肝臓におけるトランスクリプトーム解析によりその作用機序を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験動物

Wistar/ST 雄ラット（日本 SLC、5 週齢）を購入し、2 週間普通食による予備飼育の後に実験に用いた。動物は普通食を給餌した 1 群、高脂肪食（粗脂肪分 14%）のみを給餌した 1 群および高脂肪食の給餌とともに桑葉乾燥粉末の投与を行った 3 群の計 5 群（n=6）に分けた。桑葉投与群には 0.5%カルボキシメチルセルロースに懸濁した桑葉乾燥粉末を 250、500 または 1000 mg/kg 体重/日となるように強制経口投与した。なお、対照群（普通食群および高脂肪食のみの群）には 0.5%カルボキシメチルセルロースのみを強制経口投与した。試料の強制経口投与は週に 6 回として一晩絶食後に行い、試験期間の 6 週間に亘って行っ

た。試験期間中は 2 週間毎に体重測定および血液生化学検査を行った。試験期間終了後に、ネンブター麻酔下で瀉血屠殺後、肝臓を摘出して重量を測定し、脂質の定量およびトランスクリプトーム解析に用いた。

### 2.2 体重、肝重量および血液・肝臓成分に及ぼす桑葉の影響

体重、肝重量、血中総コレステロール値、血糖値および肝臓中トリグリセリド含量は全群間で有意差はみられなかった（図示せず）。一方、普通食群と比較して高脂肪食群では血中トリグリセリド値の上昇が認められたが、桑葉を 500 mg/kg 体重/日で投与した群では上昇が有意に抑制されていた。また、他の桑葉投与群でも血中トリグリセリド値上昇の抑制傾向が認められた（図 1）。

### 2.3 肝臓の遺伝子発現に及ぼす桑葉の影響

高脂肪食のみの摂取群と比較して桑葉投与群（500 mg/kg 体重/日）で血中トリグリセリドの上昇が有意に抑制されたことから、これら 2 群の肝臓におけるトランスクリプトーム解析を行った。DNA マイクロアレイには GeneChip Rat 230 2.0 Array (Affymetrix) を使用した。データは MAS5 で正規化後、WAD [6] による 2 群間比較を行った。

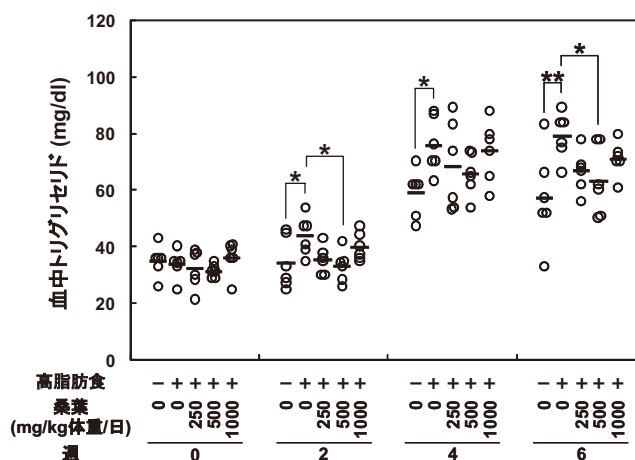


図1. 高脂肪食給餌ラットの血中トリグリセリドに及ぼす桑葉の効果  
— 平均値, \* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$

桑葉投与群において遺伝子発現量が増加または減少した遺伝子のそれぞれ上位 200 種類について Gene Ontology の Biological Process に基づくアノテーション解析を Cytoscape [7] および BiNGO [8] を用いて行った (表 1 および 2)。また、これらの遺伝子に対するパスウェイ解析を KEGG Database に基づいて DAVID [9] を用いて行った。

アノテーション解析の結果、桑葉摂取は脂質代謝関連遺伝子の発現量増加および減少の両方に影響を及ぼしていることが判明した。脂肪酸代謝についてみると、脂肪酸  $\beta$  酸化に関する遺伝子群の発現量の増加が認められた。脂肪酸酸化関連遺伝子のパスウェイ解析の結果を図 2 に示す。桑葉投与によって発現量が上昇した遺伝子と低下した遺伝子の両方が認められるが、脂肪酸  $\beta$  酸化の律速酵素の遺伝子発現量は上昇していた。すなわち、アシル CoA へのカルニチン付加によりカルニチンエステルを合成する反応を触媒する Cpt1a、さらにアシル CoA の酸化によりトランス-2-エノイル CoA を生成する反応を触媒する Acox1、Acox2、Acad1、Acadm および Hadhb の各遺伝子の発現量が増加していた (図 2 左)。このことから、ミトコンドリアおよびペルオキシソームにおける脂肪酸の  $\beta$  酸化が亢進しているものと考えられた。

Acox1、Acox2、Acad1、Acadm、Hadhb は cis-5-エノイル CoA からトランス-2-cis-5-エノイル CoA への酸化も触媒する (図 2 右下)。これに加え、異性化酵素である Dci 遺伝子の発現量の増加も認められることから (図 2 右下)、不飽和脂肪酸の  $\beta$  酸化も促進されているものと考えられた。また、分岐脂肪酸の  $\alpha$  酸化に関する Phyh、Cyp2c7、Cyp2d2 および Cyp2e1 や、中鎖・長鎖脂肪酸の  $\omega$  酸化に関する Cyp4a2 および Cyp4a3 の発現量も上昇していた (図 2 右上)。そのため、分岐脂肪酸の  $\alpha$  酸化を経た  $\beta$  酸化や、中鎖・長鎖脂肪酸の  $\omega$  酸化を経た  $\omega$  位からの  $\beta$  酸化も促進されているものと予想される。このほか、リポタンパク質リパーゼの阻害作用を持つ Angptl3 や、欠損によって血中トリグリセリド値の低下を示す Scd1 の遺伝子の発現量が減少しており、これらも高トリグリセリド血症の進行抑制に寄与しているものと考えられる。

DAVID によるパスウェイ解析からは発現上昇した 200 遺伝子のうち 15 遺伝子 (Hmgcs2、Apoa1、Apoa2、Cyp4a2、Cyp4a3、Cyp8b1、Fabp1、Alc27a、Acs11、Scp2、Cpt1a、Acad1、Acadm、Acox1、Acox2) が転写因子であるペルオキシソーム増殖因子活性化受容体  $\alpha$  (PPAR $\alpha$ ) によって正の発現制御を受ける遺伝子であることが分かった。

このほか、アノテーション解析の結果からは金属、ホルモン、酸化ストレス、薬物などに対する

表 1. 桑葉投与によって発現量が上昇した上位 200 遺伝子が関与する主な生物学的過程

Category	FDR-corrected p-value
biological process	
metabolic process	
oxidation reduction	9.52E-19
lipid metabolic process	8.31E-10
fatty acid metabolic process	2.90E-06
fatty acid beta-oxidation	5.65E-05
steroid metabolic process	7.09E-06
glutathione metabolic process	3.52E-04
translational elongation	9.29E-06
response to stimulus	
response to metal ion	6.93E-08
response to hormone stimulus	1.68E-06
response to steroid hormone stimulus	4.14E-07
response to glucocorticoid stimulus	1.49E-04
response to oxidative stress	4.43E-04
blood coagulation	3.91E-07
response to nutrient levels	2.38E-07
response to drug	7.54E-06
response to organic substance	3.71E-05
inflammatory response	1.04E-08
complement activation, classical pathway	6.05E-05
biological regulation	
negative regulation of blood coagulation	2.26E-04
cholesterol homeostasis	3.52E-04
cellular iron ion homeostasis	5.77E-04
localization	
cholesterol transport	1.65E-05
phospholipid efflux	6.86E-05

表 2. 桑葉投与によって発現量が低下した上位 200 遺伝子が関与する主な生物学的過程

Category	FDR-corrected p-value
biological process	
metabolic process	
oxidation reduction	4.10E-22
lipid metabolic process	1.12E-10
fatty acid metabolic process	2.80E-05
steroid metabolic process	1.49E-08
cholesterol metabolic process	4.35E-04
bile acid metabolic process	8.07E-05
vitamin metabolic process	8.24E-08
fat-soluble vitamin metabolic process	9.93E-04
water-soluble vitamin metabolic process	2.70E-04
aromatic compound metabolic process	3.77E-04
oxaloacetate metabolic process	5.90E-04
translation elongation	1.41E-06
cofactor metabolic process	1.11E-05

反応の促進、血液凝固抑制系の亢進、コレステロールなどの脂質輸送系や免疫系の活性化などが認められた (表 1)。一方、ビタミン代謝、芳香族化合物代謝、オキサロ酢酸代謝およびコファクター代謝などは抑制傾向にあった (表 2)。

### 3. 考察及び今後の展望

今回の研究により桑葉に高脂肪食摂取に伴う血中トリグリセリド値上昇に対して抑制効果があることが確認できた。さらに、トランスクリプトーム解析により、この効果における作用機序が主に脂肪酸  $\beta$  酸化の亢進によることが判明した。

ケルセチンをはじめとするフラボノイド類には PPAR と呼ばれる核内転写因子に対する活性化能があることが示唆されている [10]。特に PPAR

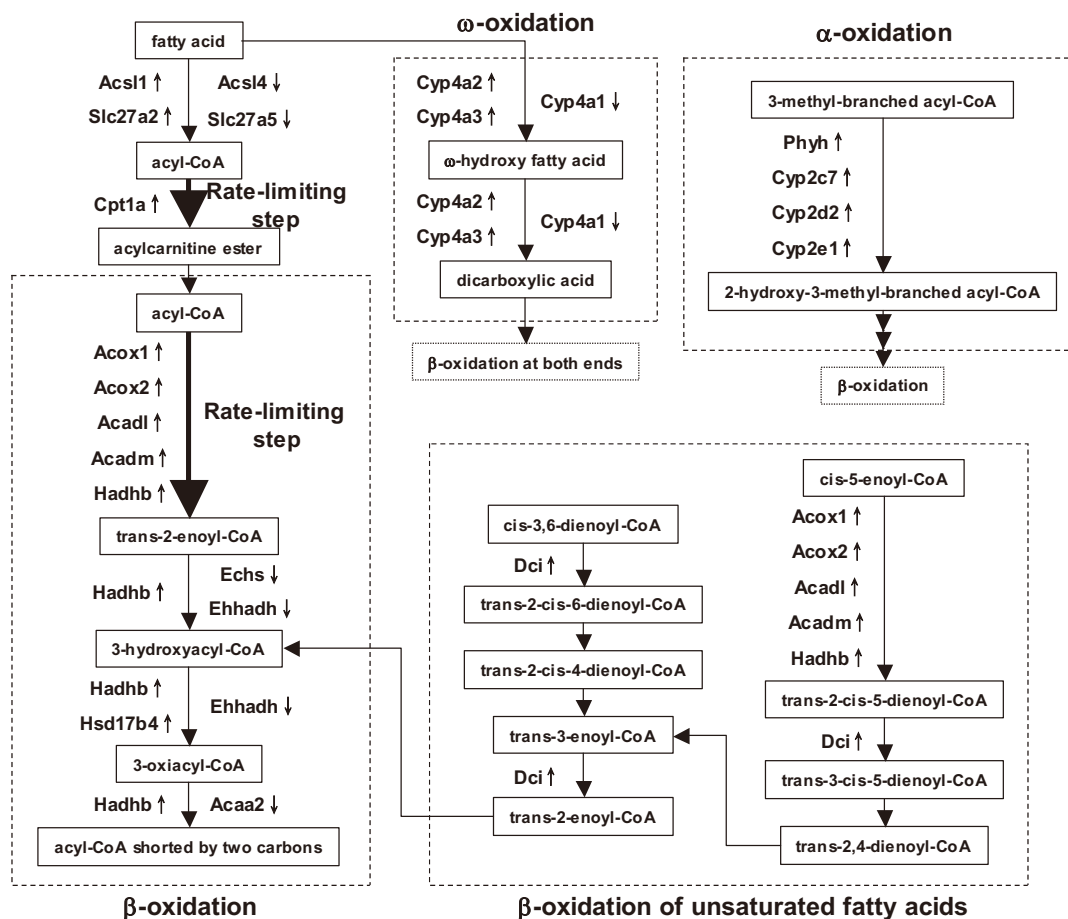


図 2. 脂肪酸酸化過程において発現量変化がみられた遺伝子  
 ↑ 発現量が増加した遺伝子 ↓ 発現量が減少した遺伝子

$\alpha$  や PPAR  $\delta$  などのサブタイプは主にトリグリセリド代謝やコレステロール代謝などに関与する遺伝子の発現を正に制御しており、飢餓や長期運動時において脂質異化によるエネルギー確保を行う働きを担っていると考えられている [11, 12]。そのため、高脂血症状態において PPAR が活性化されると脂質の異化が促進されて血中脂質が低下する。桑はケルセチンやケンフェロールなどのフラボノイドを豊富に含んでおり [3]、トランスクリプトーム解析からは PPAR  $\alpha$  シグナリングによると予想される脂質代謝関連遺伝子の変動がみうけられた。これらのことから、桑の血中トリグリセリド低下作用は桑葉フラボノイドの PPAR  $\alpha$  活性化によるものと推察された。

今後は桑葉フラボノイド投与による効果を確認するとともに、トランスクリプトーム解析を行ってフラボノイドによる作用機序を明らかにする必要がある。

#### 【参考文献】

1. C. Miyahara, et al., *J Nutr Sci Vitaminol*, 50, 161-4 (2004).
2. 佐藤修二ら, 機能的食品に関する共同研究事

業報告, 1, 45-50 (1992).

3. K. Doi, et al., *Biol Pharm Bull*, 23, 1066-71 (2000).
4. B. Enkhmaa, et al., *J Nutr*, 135, 729-34 (2005).
5. 土井佳代ら, *日本栄養・食糧学会誌*, 52, 85-90 (1999).
6. K. Kadota, et al., *Algorithms Mol Biol*, 3 (2008).
7. P. Shannon, et al., *Genome Res*, 13, 2498-504 (2003).
8. S. Maere, et al., *Bioinformatics*, 15, 3448-9 (2005).
9. W. Huang da, et al., *Nat Protoc*, 4, 44-57 (2009).
10. Y.C. Liang, et al., *FEBS Lett*, 96, 12-8 (2001).
11. S.S. Lee, et al., *J Lipid Res*, 45, 2025-37 (2004).
12. S. Takahashi, et al., *Pharmacol Res*, 53, 501-7 (2006).



# 食品素材のモデル動物を用いた

## ニュートリゲノミクスによる有効性および安全性評価

大澤 利幸、廣井 哲也、廣川 隆彦、荒木 真由美  
/神奈川県産業技術センター

### 1. はじめに

オカラは大豆から豆腐を製造する際に副生し、その産出量は全国で年間約 74 万トン（湿重量）<sup>1-5)</sup>にも及ぶと推定される。その一部は食用に供されるが、多くは産業廃棄物として捨てられている。未利用資源の有効活用の観点から、オカラの高機能化が求められている。オカラを高機能化したものは、食品素材として活用が期待できる。

最近、高脂血症、高血圧、糖尿病、肥満などの生活習慣病の合併症、いわゆるメタボリックシンドロームが問題となっている。病態が慢性化すると活性酸素が増大し、活性酸素は直接<sup>6)</sup>或いは低比重リポ蛋白(LDL)の酸化<sup>7)</sup>を介して動脈硬化を発症させると考えられている。通常、体内ではスーパーオキシド・ディスムターゼ(SOD)などの抗酸化酵素やビタミンは、活性酸素を分解して無害化したり、脂質の過酸化を防ぐなどの働きをして健康を維持している。しかし喫煙<sup>8)</sup>などによって酸化ストレスが増大したり、加齢によって抗酸化能が低下すると、生活習慣病が悪化するといわれている。

抗酸化物質を食品の形で取り入れることは、生体内の抗酸化力を高める上で極めて重要だと考えられている。

当センターではバイオ資源から有用物質を分離・産生するバイオセパレーション技術を重点課題と位置づけ、その中で反応性に優れる亜臨界水処理によりオカラの液化に成功し<sup>11)</sup>、さらに、オカラ亜臨界水処理液が、in vitroで抗酸化性を有することを確認した<sup>12)</sup>。

ここで、亜臨界水について説明するために水の状態図を示す(図1)。

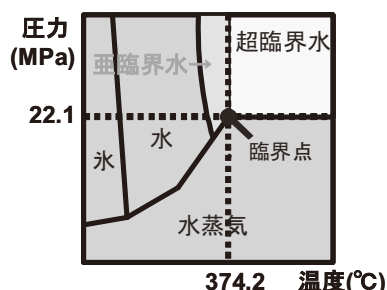


図1 水の状態図

374.2°C・22.1 MPa以上の高温・高圧の水を超臨界水と呼ぶ。亜臨界水は、超臨界に達しない程度の高圧の水

で、超臨界水より分解速度は緩やかだが分解力は強く、バイオ資源からのペプチドや多糖などの分解生成物の回収に適している。

例えば、亜臨界水によるオカラタンパク質の分解は、抗酸化性ペプチドを産生すると考えられる。

本研究は、オカラ亜臨界水処理液の機能性及びその作用機構の解明を目的とし、高脂肪食給餌ラットへの投与実験により、生体における機能性を評価したものである。

### 2. 実験と結果

#### 2. 1. 亜臨界水によるオカラの液化

##### 2. 1. 1. 脱脂オカラの調製

試料に用いた乾燥オカラ粉末は大山豆腐(株)より入手した。

オカラに残存する脂質は、亜臨界水分解の段階で遊離し、生成物を可溶分と不溶分に分離する際の妨げとなるので、まず、超臨界流体反応装置((株)AKICO)により、オカラを超臨界二酸化炭素で脱脂処理した。

脱脂前後におけるオカラの成分組成を図2に示す。脱脂オカラは、脂質が4%、タンパク質が約31%、炭水化物が約58%を占めている。

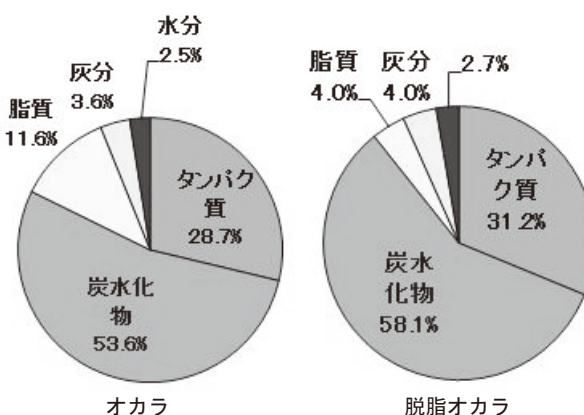


図2 オカラと脱脂オカラの成分組成

##### 2. 1. 2. 脱脂オカラの亜臨界水処理

連続式超臨界水反応装置(日本分光(株))の構成を、図3に示す。亜臨界水処理には、脱脂オカラを純水で3%(w/v)に調製したスラリーを用いた。予熱水と脱脂オ

カスラリーを同量送液することで、反応部内のスラリー濃度は約 1.5%(w/v)となる。反応条件は、温度 320℃・圧力 25MPa・時間約 13 秒で行った。

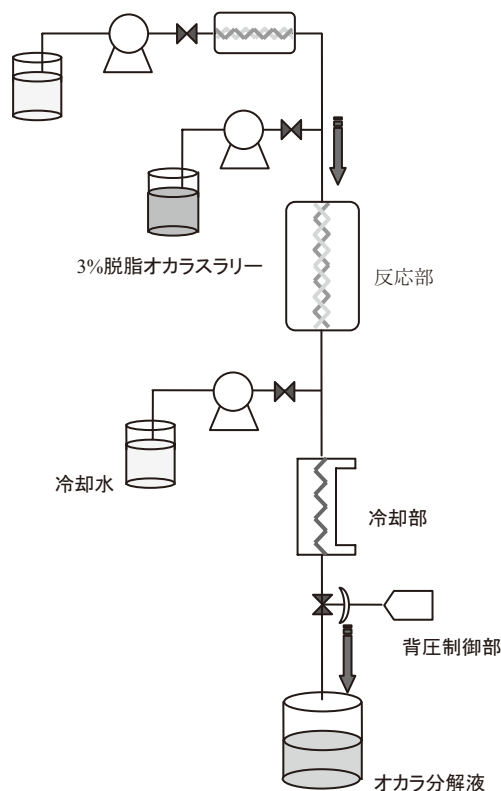


図3 連続式超臨界水反応装置の構成図

得られた亜臨界水処理物を遠心分離し、上清と沈殿物とに分けた。上清を 0.2 μm フィルターでろ過したものをオカラ亜臨界水処理液とし、これを以降の実験に使用した。

オカラの投入重量に対する上清及び沈殿物の絶対乾燥重量から、処理後の可溶分率 (%) 及び不溶分率 (%) を求めた。可溶分率と不溶分率を 100 から減じた値をロス分率 (%) として算出し、ガス化或いは低沸点の物質に変換されたものとして扱った (全て w/w%)。生成物のうち可溶分率約 50%、不溶分率約 10%、ロス分率約 40%であった。

## 2. 2. オカラ亜臨界水処理液の in vitro における生理活性の評価

オカラ亜臨界水処理液について in vitro における SOD 様抗酸化性の評価を行った。

### 2. 2. 1. 試料調製

予め超臨界二酸化炭素による脱脂処理を行った後、320℃・25MPa・14.4 秒の条件で亜臨界水処理を行いオカラを液状化し、その遠心上清をオカラ亜臨界水処理液とした。固形分濃度は 0.4%、SOD 活性 (IC<sub>50</sub>) は 0.07 mg/mL であった。

### 2. 2. 2. オカラ亜臨界水処理液の SOD 活性測定

SOD Assay Kit-WST (同仁化学研究所 (株)) と 96well マイクロプレートを用い、450nm における吸光度をマイクロプロ

レートリーダー (バイオラッド (株)) で測定した。反応阻害率が 50% となる試料濃度 (IC<sub>50</sub>) を求めることにより、試料の SOD 様抗酸化性 (SOD 活性) を評価した。IC<sub>50</sub> の値が低いほど、抗酸化性が高い。

### 2. 2. 3. SOD 活性測定結果

オカラ亜臨界水処理液の SOD 活性 (IC<sub>50</sub>) は 0.07 mg/mL と、高い抗酸化性を示した。

## 2. 3. オカラ亜臨界水処理液の in vivo における機能性の評価

生活習慣病への効果をみるために、オカラ亜臨界水処理液を高脂肪食給餌ラットに投与し、血漿の生化学検査を行った。血中脂質のうち中性脂肪を測定した。

### 2. 3. 1. 試料調製

2. 2. 1. の項で調製した試料を用いた。

### 2. 3. 2. オカラ亜臨界水処理液の動物投与実験

5 週齢の雄性 Fisher F344/N ラット (日本エスエルシー (株)) を用いた。飼料は高脂肪食 (Quick Fat; 粗脂肪分 14%、脂肪カロリー比 32%; 日本クレア (株)) を与え、2 週間の予備飼育の後、2 群 (n = 6) に分けた。コントロール群には水道水を、オカラ亜臨界水処理液投与群には、オカラ亜臨界水処理液を自由摂取させ、8 週間飼育した。

全期間のケージごと (2-3 個体/1 ケージ) の水或いはオカラ亜臨界水処理液の摂水量を測定した (図 4)。2 週に 1 回体重測定と採血を行い、富士ドライケム 7000i (富士フィルム (株)) を用いて生化学検査を行った。富士ドライケムスライド TG-PⅢを用いて血漿中のトリグリセライド (TG) 濃度を測定した (図 5, 6)。

### 2. 3. 3. 動物投与実験結果

コントロール群とオカラ亜臨界水処理液投与群の間で、体重、摂水量について差は無かった。血中 TG については、実験開始 2 週間後に有意差が見られた。コントロール群で TG が大きく上昇したのに対し、オカラ亜臨界水処理液投与群では上昇の度合いが小さく抑えられた。4 週間後、オカラ亜臨界水処理液投与群はほぼ横ばいだったが、コントロール群で大きく低下し、有意差は無かった。6 週以降は両群とも変動の幅が小さくなり、有意差は無かった。

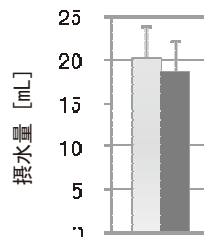


図4 亜臨界水処理液投与の摂水量に及ぼす影響

各群の全期間についての平均値±標準誤差

□: コントロール群

■: オカラ亜臨界水処理液投与群

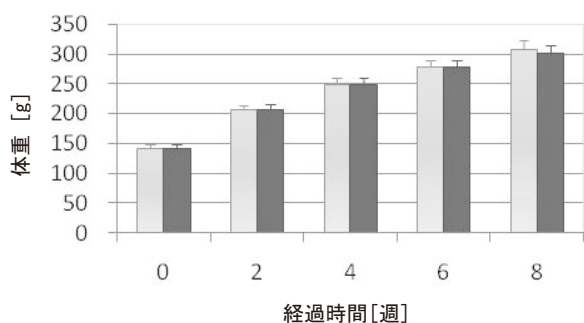


図5 亜臨界水処理液投与の体重に及ぼす影響

各群の平均値±標準誤差  
 □: コントロール群  
 ■: オカラ亜臨界水処理液投与群

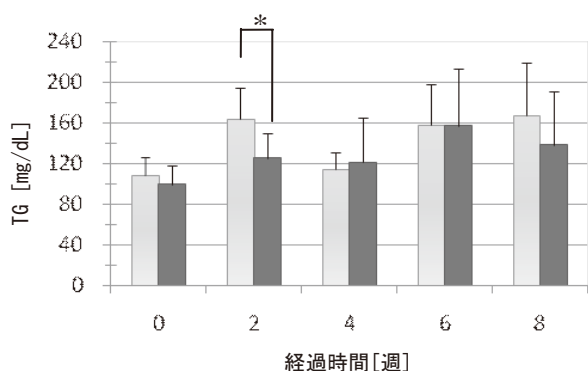


図6 亜臨界水処理液投与のラット血中TG濃度に及ぼす影響

各群の平均値±標準誤差  
 □: コントロール群  
 ■: オカラ亜臨界水処理液投与群  
 \*:  $p < 0.05$  オカラ亜臨界水処理液投与群 vs. コントロール群

### 3. 考察及び今後の展望

亜臨界水処理によって、不溶性繊維を含むオカラの可溶化に成功した。可溶化率は約50%であった。

オカラ亜臨界水処理液が、*in vitro* で高いSOD様抗酸化性を有することを確認した。

オカラ亜臨界水処理液は水と変わりなくラットに摂水されたことから、食品素材としての利用が期待できる。

高脂肪食摂取に伴うラットの血中TG上昇に対して、一時的な抑制効果があることが確認された。

投与実験の期間全体の動きを見ると、コントロール群に比べオカラ亜臨界水処理液投与群では変動が小さかった。コントロール群ではTGが大きく上昇したのでホメオスタシスが働き、4週間後のTG低下となった現れたのではないかと推測される。

オカラ亜臨界水処理液の摂取によって血中TGの急激な上昇を抑え、それにより生活習慣病の一つである高中性脂肪血症の進行を遅らせることができる可能性がある。

血中TGの上昇抑制が抗酸化性による効果なのかどうかは、更に血中の過酸化脂質濃度やLDLの変性を調べることで明らかになるとと思われる。

生化学的検査とは別に、組織における遺伝子発現を見ることによって、どのようなメカニズムで今回の結果になったのか推定することができ、予想していなかったメカニズムを見出す可能性もある。

今後、オカラ亜臨界水処理液摂取ラットの肝臓における遺伝子発現を、DNAマイクロアレイ法によるトランスクリプトーム解析により明らかにしていく。

### 【参考文献】

- 「有機廃棄物資源化大事典」, 有機質資源化推進会議編, 農山漁村文化協会, 189-348 (1997)
- 「昭和62年度未利用資源飼料化特別推進事業報告書」, 中央畜産会, 11-13 (1988);
- 渡辺篤二, 農林水産研究ジャーナル, **17** (8), 6 (1994);
- 「廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック」, 建設産業調査会, 317-877 (1993);
- 羽賀清典, 肥料, **80**, 42 (1998)
- Harrison D.G. et al., “Cellular and molecular mechanisms of endothelial cell dysfunction”, *J. Clin. Invest.*, **100**, 2153-2157 (1997)
- M.E. Haberland et al., “Malondialdehyde-altered protein occurs in atheroma of Watanabe heritable hyperlipidemic rabbits”, *Science*, **241**, 215-218 (1988)
- Y. Yamaguchi et al., “Oxidants in cigarette smoke extract modify low-density lipoprotein in the plasma and facilitate atherogenesis in the aorta of Watanabe heritable hyperlipidemic rabbits.”, *Atherosclerosis*, **156**, 109-117 (2001)
- Chen HM, et al. “Structural analysis of antioxidative peptides from soybean  $\beta$ -conglycinin”, *J. Agric. Chem.*, **43**, 574-578 (1995)
- 「五訂増補 日本食品標準成分表」, 文部科学省科学技術学術審議会資源調査分科会 (2008)
- 廣川 隆彦「亜臨界水を用いたオカラの分解」(口頭)、化学工学会第72年会 (2007)
- 廣川 隆彦「亜臨界水処理で産生するオカラ分解物の機能性」(口頭)、日本食品科学工学会第54回大会 (2007)

# 鉄欠乏食がラット肝臓遺伝子発現プロファイルに及ぼす

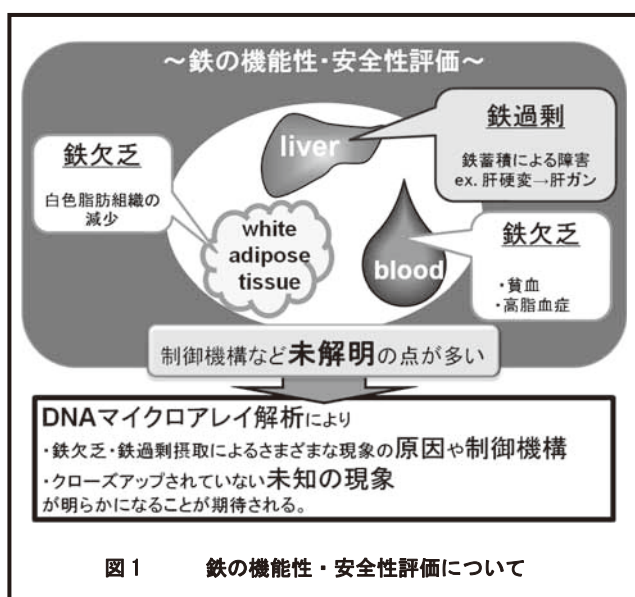
## 影響の解析 — 食の安全性検証の一環として

亀井飛鳥

### 1. はじめに

鉄はマイクロ栄養素の一つであり、酸素の運搬担体として、また様々な酵素の補欠分子として、生体機能を正常に保つために必須のミネラルである。鉄は摂取量の低下などによって欠乏した状態が続くと、やがて貧血に至る。一方で過剰に蓄積すると貯蔵臓器に酸化ダメージを与えることが知られている。すなわち、鉄が欠乏状態、過剰状態のいずれの場合にも、身体はダメージを受ける。

鉄の摂取量が低下することで起こる鉄欠乏や、鉄の過剰摂取が身体に及ぼす影響についての研究は、これまでに多く実施されている。しかし、様々な代謝系や細胞機能への影響を網羅的に解析した報告はほとんどない。つまり、鉄欠乏や鉄過剰状態において、これまで着目されていない代謝系や細胞機能においても変化が起こっている可能性がある。鉄の摂取量が低下すること、また摂取量が過剰になることの安全性を評価するためには、この未解明の代謝系や細胞機能の変化も含めた総合的な解析が必須であると考えられる。そこで我々はまず、鉄欠乏状態での生体内変化を総合的に評価することにした(図1)。総合評価の手法として、DNAマイクロアレイを用いた網羅的なトランスクリプトーム解析を採用した。



### 1. 1 鉄欠乏の生理作用

摂取量の低下や臓器からの出血などにより鉄が欠乏す

ると、まず、肝臓などの臓器に貯蔵されている鉄が優先的に利用され、減少する。鉄欠乏状態が続くと、貯蔵鉄の減少に引き続いてヘモグロビン産生が低下し、貧血に至る。鉄欠乏性貧血時には、血清や肝臓の脂質プロファイルに変動があることが報告されており(1)、鉄欠乏により、高脂血症を発症する可能性を示唆する結果や、血清中の中性脂肪、リン脂質、LDL+VLDL コレステロール量、肝臓で総脂質、中性脂肪、リン脂質量が増加すると言われている。しかしこれらの変化は、飼育条件によって異なる結果となっており、その機構について十分な情報が得られているとは言い難い。また、鉄欠乏により、ミネラルバランスが変動し(2)、これによって脂質過酸化が亢進し、ダメージを与えることが示されている(2, 3)。このように、鉄欠乏時には、鉄貯蔵の中心臓器である肝臓において、様々な代謝変動が起こり得る。

### 1. 2 DNA マイクロアレイを用いたトランスクリプトーム解析

生体内での変化を多角的に解析する手法として、網羅性の高いDNAマイクロアレイを用いたトランスクリプトーム解析がある。これは、細胞内で発現する数万種の転写産物(mRNA)量を網羅的に解析する手法である。鉄欠乏時の生体内の変化のトランスクリプトーム解析として、鉄の吸収活性の高い十二指腸や空腸をターゲットとした報告はあるが(4, 5)、肝臓に関する報告はない。肝臓は様々な代謝の中心臓器である。また、鉄は代謝に関わる一部の酵素の活性に関与している。すなわち、鉄の変動は、肝臓を中心にして生体の代謝に大きな影響を及ぼすと考えられる。前述(1. 1)のように、鉄欠乏時には肝臓を中心とした脂質代謝関連の変動が報告されているが、その他の代謝とあわせて総合的に解析することで、鉄欠乏が身体に及ぼす影響への理解が深まると考えられる。

### 1. 3 鉄欠乏が肝臓の遺伝子発現に及ぼす影響のトランスクリプトーム解析

我々は、鉄欠乏時の肝臓の遺伝子発現プロファイルを解析するために、網羅性の高いDNAマイクロアレイを用いた実験を行った。その結果、コレステロール代謝、脂肪酸代謝、糖代謝といった既知の現象を説明する遺伝子発現変動のみならず、アミノ酸代謝、アポトーシス関連因子といった新たな代謝系の変動や細胞機能の変化を見出した。

## 2. 実験と結果

鉄欠乏の影響の解析を行うにあたり、動物による鉄欠乏食摂取実験を実施した。続いて、動物実験にて採取した肝臓を用いて DNA マイクロアレイ実験を実施した。

### 2. 1 動物実験

実験は以下の通りに実施した。3 週齢の雄性 SD ラットを約 1 週間の予備飼育の後、2 群に分け、それぞれ異なる食餌（実験食と総称）を摂取させた。成長期のげっ歯類用の標準調製飼料である AIN93G 食および AIN93G から鉄（クエン酸鉄）のみを除去した鉄欠乏食である。AIN93G 食を与える群を通常食群（n=6）、鉄欠乏食を与える群を鉄欠乏食群（n=7）とした。なお、鉄欠乏食群は通常食群に比べて摂食量が低下することから、摂取カロリーや他の栄養素の摂取量の違いによる影響を除くために、通常食群は鉄欠乏食群の前日平均摂食量を摂取させた。飼育環境は 8 時～20 時を明期とする 12 時間明暗サイクルとし、気温は  $24 \pm 1^\circ \text{C}$ 、湿度は  $40 \pm 5\%$ にて制御した。実験食摂取開始後 13 日目より 9 時～17 時の 8 時間制限給餌を開始し、17 日目に 1.5 時間の摂食後、麻酔下にて解剖を行い、頸動脈より採血後、肝臓を摘出した。血液からは血清のみを採取した。また、肝臓より TRIzol Reagent (Invitrogen 社) の定法に従って total RNA を抽出した。肝臓は、鉄の最大貯蔵臓器であるが、同時に様々な代謝の中心臓器である。

飼育期間中、2 群間で体重差は認められなかった。また、鉄欠乏の指標として、血中のヘモグロビン量の測定を実施した（図 2）。以上は全て、東京大学（共同研究）にて実施した。

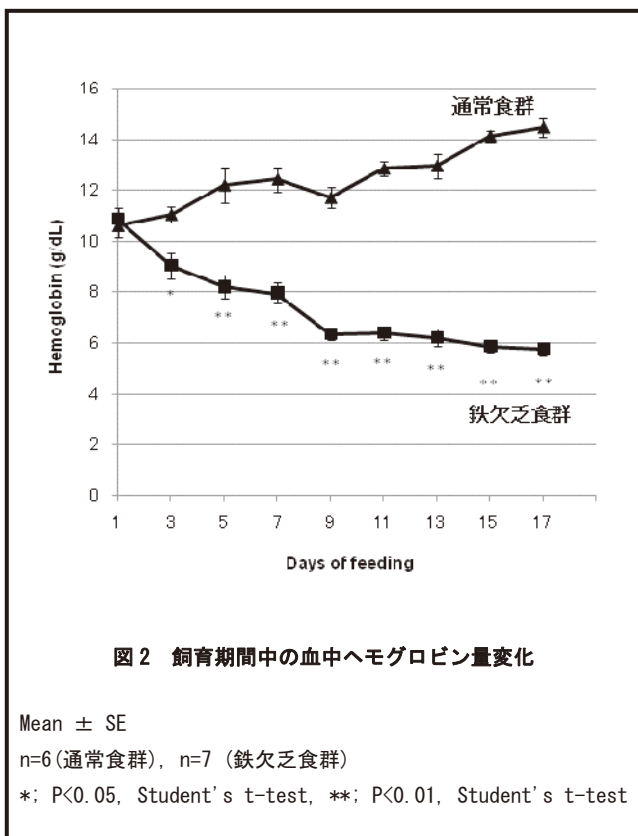


図 2 飼育期間中の血中ヘモグロビン量変化

### 2. 2 DNA マイクロアレイ実験

DNA マイクロアレイは Affymetrix 社の Rat Genome 230 2.0 Array を用いた。Rat Genome 230 2.0 Array には約 30,000 の転写産物情報が搭載されている。肝臓より抽出した total RNA は、Affymetrix 社の定法に従って DNA マイクロアレイ用に調製し、データを取得した。なお、DNA マイクロアレイ実験は各群 n=4 にて実施した。

### 2. 3 データ解析

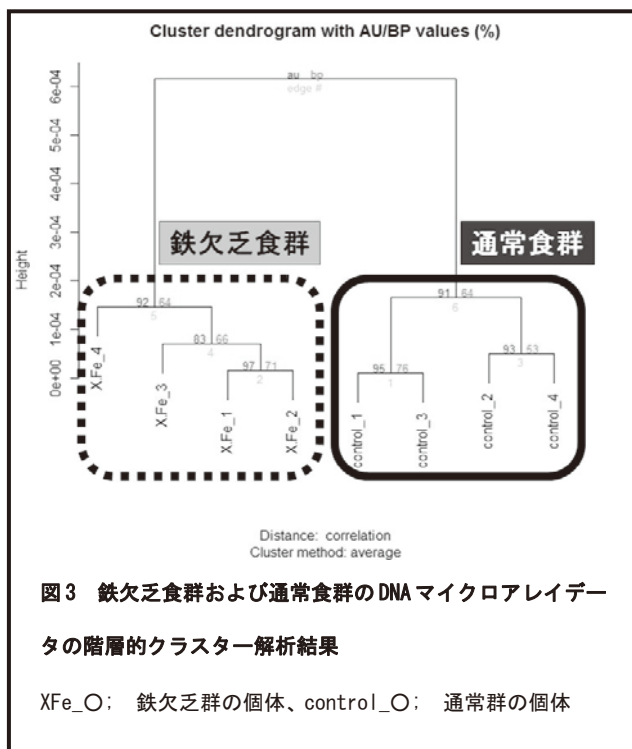
得られたデータ（CEL データ）に対し、採用する正規化（summarization, normalization）手法の検討を行った。この点が本プロジェクトの特徴の一つである。通常、Affymetrix 社の DNA マイクロアレイを使用する際、装置付属の PC に搭載されているソフトウェアには GCOS（GeneChip® Operating Software）あるいは AGCC（Affymetrix® GeneChip® Command Console® Software）があるが、GCOS では Micro Array Suite (MAS5)、AGCC では Robust Multiarray Average (RMA)、Probe Logarithmic Intensity Error (PLIER)、MAS5 が正規化アルゴリズムとして採用されている。実験者は、これらの中から自分の実験に最適な正規化アルゴリズムを選択する。現在、バイオインフォマティクスの発展に伴い、Affymetrix 社の DNA マイクロアレイに適用される正規化アルゴリズムに関してはいくつも報告されている。本プロジェクトでは上記アルゴリズムのほかにもいくつかのアルゴリズムによる正規化を「R」（<http://www.r-project.org/>）という統計環境下にて実行し、比較検討を行っている。

本研究では、Distribution Free Weighted method (DFW) にて正規化を行ったデータを解析に採用した。正規化データの全体像を把握するため、階層的クラスター解析を実施した。その結果、2 群間で大きく 2 つの異なるクラスターを形成することが明らかになった（図 3）。これはすなわち、2 群間の肝臓における遺伝子発現パターンが大きく異なることを示す結果である。

続いて、2 群間で発現変動の度合いが高い遺伝子を抽出する目的で、2 群間比較解析を実施した。今回は Weighted Average Difference (WAD) 法という統計手法を選択した。WAD にて比較解析を行い、通常食群に対して鉄欠乏食群で発現が増加していた 600、減少していた 500 の合計 1100 の転写産物を抽出した。転写産物は各々タンパク質をコードしており、タンパク質にはそれぞれ機能がある（未解明のものも含む）。例えば、代謝に関わる酵素もタンパク質から成り立っているし、皮膚に多く存在するコラーゲンもタンパク質そのものである。今回、変動の度合いが高い転写産物（上記の増加した 600 と減少した 500）中にどのような機能を持つものが濃縮されているかを明らかにするため、オンラインツール DAVID Bioinformatics Resources (<http://david.abcc.ncifcrf.gov/>) による解析を行った。本研究では、Functional Annotation Tool を用いた Gene Ontology という概念に基づく解析を実施した。Gene Ontology は、遺伝子の機能情報を、生物種を超えて統一して記述するための語彙を管理するものであり、

Biological Process (生物学的プロセス)、Cellular Component (細胞の構成要素)、Molecular Function (分子機能)の3つのカテゴリーからなる。今回、Gene OntologyにおけるBiological Processに基づく解析を実施し、コレステロール代謝、脂肪酸代謝、急性免疫応答、アポトーシス、アミノ酸代謝、糖代謝などに関わる因子の濃縮度が高いことが明らかになった。

さらに詳細な解析を実施した内容については、現在、論文を投稿中である。



### 3. 考察及び今後の展望

以上、本研究により、鉄欠乏状態の肝臓において、脂質代謝、糖代謝に関わる因子の遺伝子発現が変動していることが確認された。これらの代謝は、これまでに代謝産物量あるいは酵素活性や酵素の遺伝子発現が変動することがそれぞれ報告されていたが、今回の遺伝子発現解析によって同時に遺伝子の発現変動が引き起こされていることが明らかになった。また同時に、これまでに報告のない、ア

ミノ酸代謝やアポトーシスに関わる因子の変動も見出した。この結果は、鉄が生体内の代謝に対して多岐にわたり、直接的あるいは間接的に影響を及ぼしていることを示すものである。

今回、鉄欠乏という状況下で様々な代謝に関わる因子の遺伝子発現変動を見出し、新たな知見を得ることができた。また発現変動を見出した遺伝子がコードする酵素が関与する代謝系について、血中や肝臓中、糞中に含まれる代謝産物の量を測定し、変動していることも確認した(論文に記載)。本研究は、DNAマイクロアレイによるトランスクリプトーム解析によって、未知の事象を見出すことが可能であることを示す好例であると確信している。

本研究は、身体に必須の栄養素である鉄について、摂取量の安全性を解明することを目的として実施した。現段階で欠乏という局面での解析結果を得ているが、鉄過剰という局面からも、鉄の摂取量の安全性評価を行うことは必須であると考えている。鉄は小腸における吸収の制御によって体内への過剰蓄積が起こりにくいことが報告されており、これまでの鉄過剰に焦点を当てた研究は、C型肝炎などの病態における肝臓への鉄過剰蓄積に関するものが主である。現在、サプリメント剤などの普及により、容易に鉄の補給が可能となっていることを考慮すると、食事からの鉄過剰摂取が身体に及ぼす影響について、検証しておくことは必須であると考えている。そこで、平成21年度には、鉄過剰という条件についても動物を用いた摂取実験を行い、DNAマイクロアレイによるトランスクリプトーム解析を実施する。平成20年度の食餌性鉄欠乏鉄の影響の解析の結果に加え、鉄の過剰摂取の影響を解析することで、「鉄の摂取量と安全性」への理解が深まることが期待できる。これにより、日常の食事やサプリメント剤による、鉄の摂取量のコントロールの重要性を提示することができると考えている。

#### 【参考文献】

1. Sherman A. R. et al. J Nutr. 108(1):152-62 **1978**
2. Uehara M. et al. J Nutr Biochem. 8(7):385-391 **1997**
3. Knutson M. D. et al. J Nutr. 130(3):621-628 **2000**
4. Collins J. F. Biol Res. 39(1):25-37 **2006**
5. Collins J. F. et al. Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol. 288(5):G964 **2005**

# ゲノミクス手法を用いた細胞形質転換因子

## および抑制因子の探索

神奈川県衛生研究所 大森清美

### 1. はじめに

化学物質の発がん性を予測するための試験法として、Ames 試験などの遺伝毒性試験（変異原試験）が経済協力開発機構（Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD）や日米 EU 医薬品規制調和国際会議（International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, ICH）などの多くのテストガイドラインに採用されている。しかし、これらの遺伝毒性試験では検出できない発がん物質が少なからず存在することが問題となっており、そのような非変異がん原性物質の多くは、発がんプロモーターであることも予測されている。化学物質による多段階発がんの機構において、発がんプロモーションは、腫瘍形成を回避するための重要な過程である。しかしながら、発がんプロモーターを検出するための高感度かつ汎用性の高い試験法が存在しなかったことから、これまで発がんプロモーション活性の評価はほとんど行われてこなかった。そこで、大森らは神奈川県政策部総合政策課の重点基礎研究において、非変異がん原性物質ならびに発がんプロモーター検出のための細胞形質転換試験法である Bhas42 細胞形質転換試験法を開発した（図 1）<sup>1)</sup>。Bhas42 細胞形質転換試験法は、多くの非変異がん原性物質ならびに発がんプロモーターを高感度に検出することが可能であり<sup>1-2)</sup>、試験結果の室間再現性も良好であることから<sup>3)</sup>、公的な試験法ガイドラインとして認定されることが期待されている。

この Bhas42 細胞形質転換試験法を用いて、既知発がん物質および既知発がんプロモーターの細胞形質転換活性を検討し、動物実験等での発がん性もしくは発がんプロモーション活性と Bhas42 での細胞形質転換活性との相関性が高いことが確認されている<sup>1)</sup>。さらに、食品添加物として国内外で使用されている物質をはじめ種々の化学物質について Bhas42 細胞形質転換試験を行っており、発がんプロモーションステージにおいて細胞形質転換活性を示す物質が明らかになっている<sup>4)</sup>。しかしながら、細胞形質転換のメカニズムに関する研究データは稀少であり、Bhas42 細胞での形質転換フォーカスの形成に関わる因子は不明のままにある。

そこで、Bhas42 細胞での形質転換メカニズムを明らかにすることを目的として、神奈川県政策部総合政策課の産学公地域総合研究において、「食品の安全性評価に用いる細胞形質転換試験法のメカニズムに関する研究」を実施している。その一部について、「食の安全・安心プロジェクト」に共同研究として参画し、遺伝子発現の網羅的解析手法であるゲノミクスを用いることにより、Bhas42 細胞における形質転換因子の探索を行っている。本研究により、Bhas42 細胞形質転換試験法の有用性を裏付けるとともに、細胞形質転換メカニズムの解明につながる因子の特定をめざす。また、細胞形質転換抑制に関連する因子の探索についても検討を行う。

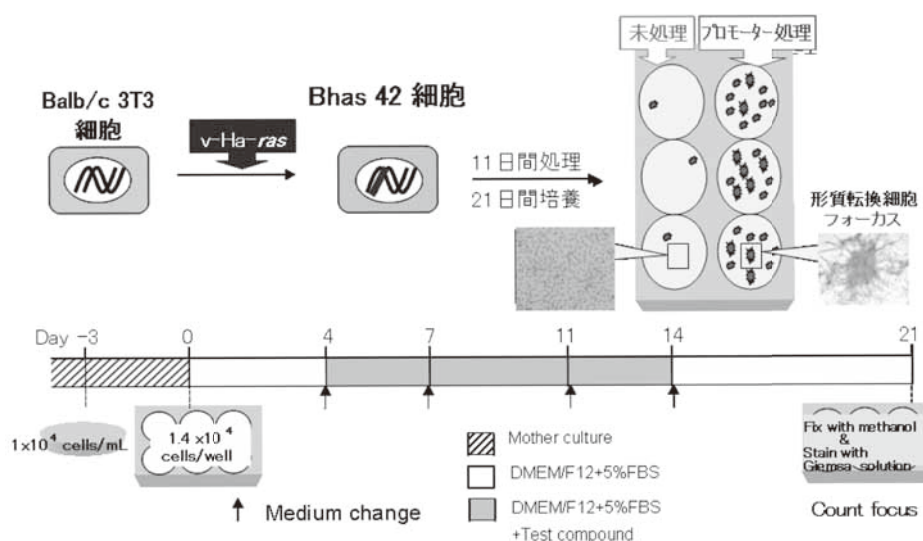


図1 Bhas42 細胞形質転換試験

## 2. 実験と結果

### 2. 1 Bhas42 細胞形質転換試験

#### 2. 1. 1 細胞播種、固定および染色

DF5F 培地を用いて、Bhas42 細胞の  $7 \times 10^3$  cells/mL 胞浮遊液を調製し、1 ウェルあたり 2 mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。細胞播種 4 日、7 日、10 日後に被験化学物質を添加した DF5F と培地交換し (1 濃度群あたり 6 ウェル)、14 日後に被験化学物質を添加していない DF5F 培地と交換した。播種 21 日後にメタノールで固定し、5% ギムザ染色液で染色を行った。なお、溶媒対照群は 0.1% ジメチルスルフォキシド (DMSO)、陽性対照群は典型的な発がんプロモーターの一つである 12-O-tetradecanoyl phorbol-13-acetate (TPA) 20 ng/mL で処理を行った。

#### 2. 1. 2 形質転換フォーカスのカウントおよび有意差検定

ギムザ染色により濃い紫色に染まった細胞集団について、実体顕微鏡を用いて細胞を観察し、(a) 細胞は紡錘形をなして周囲の細胞とは異なる細胞形態を示す (spindle-shaped)、(b) ランダムな配列で互いに交差している (criss-cross)、(c) 積み重なりあって細胞が増殖している (piling-up)、(d) 細胞質が塩基性 (濃い紫色) に強く染まっている (basophilic)、(e) フォーカス部位の細胞数が 50 個以上である、これらの特徴を有するものを形質転換フォーカスとしてカウントした。

#### 2. 1. 3 Bhas42 細胞形質転換試験結果

被験化学物質として、国内で使用が不許可であるが欧米等では使用が許可されている酸化防止剤の TBHQ (tert-butyl hydroquinone) について、Bhas42 細胞形質転換試験を行った結果を図 2 に示した。TBHQ では 2  $\mu$ g/mL で 1 ウェルあたり 20 個の形質転換フォーカスが認められ、溶媒対照群に対して有意かつ 5 倍以上のフォーカス数の増大を示した。そして、4  $\mu$ g/mL では 1 ウェルあたり 57 個の形質転換フォーカスが検出された。そのときの溶媒対照群および陽性対照群の形質転換フォーカス数は、4 個および 23 個であった。

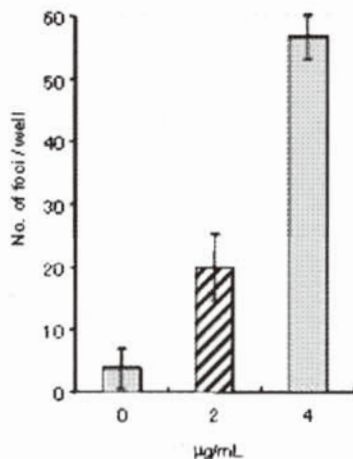


図2 TBHQ による形質転換フォーカス形成

## 2. 2 DNA マイクロアレイによる遺伝子発現解析

### 2. 2. 1 RNA 試料の抽出精製

DNA マイクロアレイにより遺伝子発現の解析を行う場合には、被験化学物質処理による明らかな反応が認められた濃度のうち、できる限り低濃度で処理を行うことが望ましい。そこで、TBHQ については、2  $\mu$ g/mL で被験化学物質処理を行うこととした。Bhas42 細胞形質転換試験と同様に、細胞播種 4 日後に 2  $\mu$ g/mL で TBHQ を添加した DF5F と培地交換し (1 濃度群あたり 6 ウェル)、24 時間、48 時間および 72 時間後に、1 プレートずつ RNA 抽出用の細胞溶解液を調製した。すなわち、細胞を観察した後、1 ウェルあたり 2 mL の PBS(-) 緩衝液で 3 回洗浄し、ISOGEN ((株)日本ジーン) に細胞を溶解した。各 1 プレート (6 ウェル) 分の細胞溶解液を 1 本のチューブにまとめて 1 抽出 (n=1) とした。QIAGEN 社のプロトコルに従い細胞溶解液をクロロホルムで分配し、RNA をイソプロパノールで沈殿後、75% エタノールで洗浄し RNA を抽出した。さらに RNeasy® Mini ((株)キアゲン) を用いて、キアゲン社のプロトコルに従いトータル RNA に精製した。得られたトータル RNA 試料について、RNA 濃度および Agilent 2100 バイオアナライザによりクオリティー評価を行った。

### 2. 2. 2 マイクロアレイ分析用 RNA 試料の調製およびハイブリダイゼーション

精製後のトータル RNA について、3' IVT Express Kit (アフィメトリクス(株)) を用いて、cDNA に逆転写後、ラベル化 aRNA を調製し、精製した後、フラグメンテーションを行った。GeneChip Hybridization, Wash, and stain Kit (アフィメトリクス(株)) の試薬と混合し、Mouse Genome 430 2.0 アレイ (アフィメトリクス(株)) に注入後、45°C で 16 時間、ハイブリダイゼーションを行った。

### 2. 2. 3 マイクロアレイ分析およびマイクロアレイデータの解析

ハイブリダイゼーションの終了後、アレイの中の溶液を除去し、同キットを用いて GeneTitan (アフィメトリクス(株)) で洗浄および染色後、マイクロアレイ分析を行った。

マイクロアレイ分析によって得られたデータは、DFW、MAS5、RMA および qFARMS の解析システムを用いてクラスタ解析を行った。

### 2. 2. 4 細胞観察結果およびマイクロアレイデータの解析結果

DMSO 0.1% (溶媒対照) および TBHQ 2  $\mu$ g/mL でそれぞれ処理を開始した後、24 時間、48 時間および 72 時間後に細胞を観察した。その結果、24 時間後および 48 時間後の TBHQ 処理群は DMSO 処理群と比べて、細胞の形態変化が顕著であったが、72 時間後には TBHQ 処理群における細胞の形態変化が僅かに緩和されていた (図 3-1~6)。そこで、TBHQ 処理時間を決定するために、24 時間および 48 時間処理後の細胞溶解液 (各 n=3) について RNA の



抽出および精製を行い（表1）、各1抽出分のRNA試料についてラベル化およびフラグメンテーション以降の操作を行い、マイクロアレイ分析およびクラスター解析を行った。その結果、4種のクラスター解析のいずれを用いても、TBHQ24時間処理の試料については、DMSO処理試料との間に発現遺伝子の差が認められた。しかし、48時間処理試料については、MAS5で解析した場合にDMSO処理試料との間に発現遺伝子の差が認められなかったため、TBHQ処理によるマイクロアレイ用RNA試料は、24時間処理試料を用いることとした。

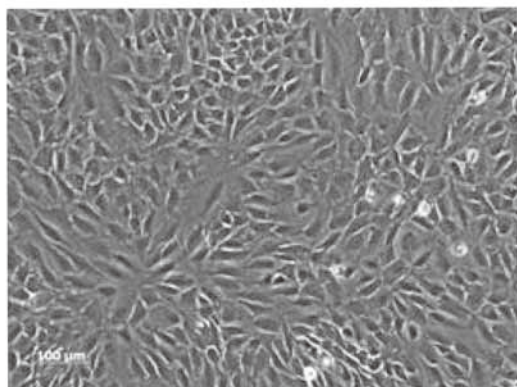


図3-1 DMSO処理24時間後のBhas42細胞

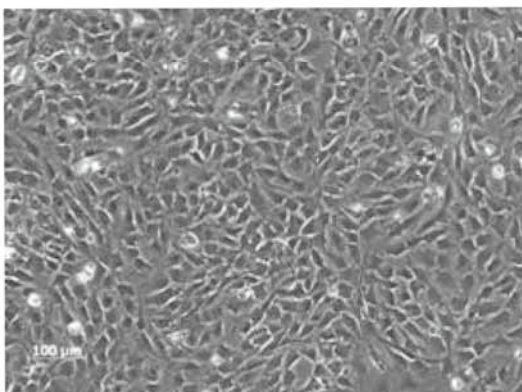


図3-2 DMSO処理48時間後のBhas42細胞

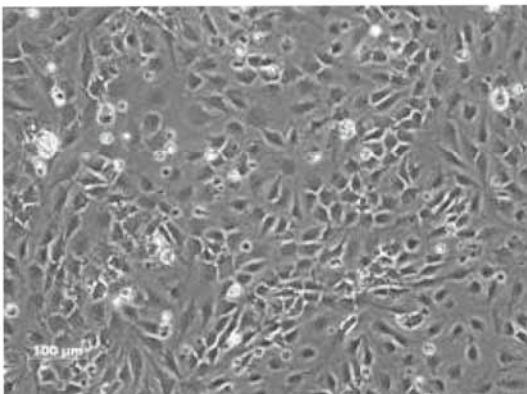


図3-3 DMSO処理72時間後のBhas42細胞

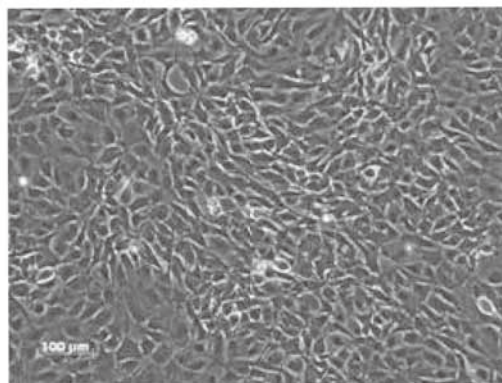


図3-4 TBHQ処理24時間後のBhas42細胞

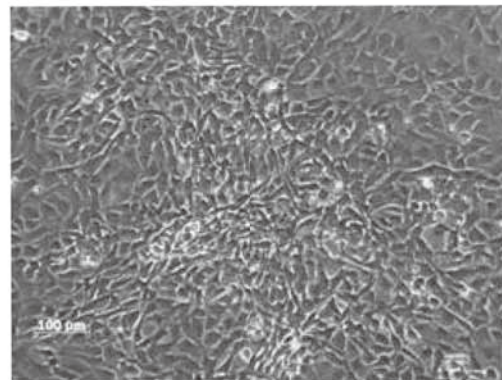


図3-5 TBHQ処理48時間後のBhas42細胞

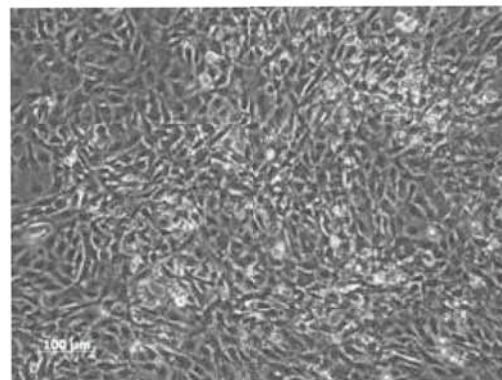


図3-6 TBHQ処理72時間後のBhas42細胞

表1 Total RNA 回収率およびクオリティー(RIN)

		RNeasy回収率(%)	RIN
DMSO	24h-1	69.1	9.6
	24h-2	60.0	9.5
	24h-3	87.3	9.7 *
	48h-1	83.4	9.5 *
	48h-2	84.5	8.9
	48h-3	77.5	9.4
TBHQ	24h-1	80.3	9.8
	24h-2	97.4	9.8
	24h-3	89.0	9.9 *
	48h-1	86.3	9.7 *
	48h-2	75.2	9.5
	48h-3	99.0	9.5

\* マイクロアレイ実施試料

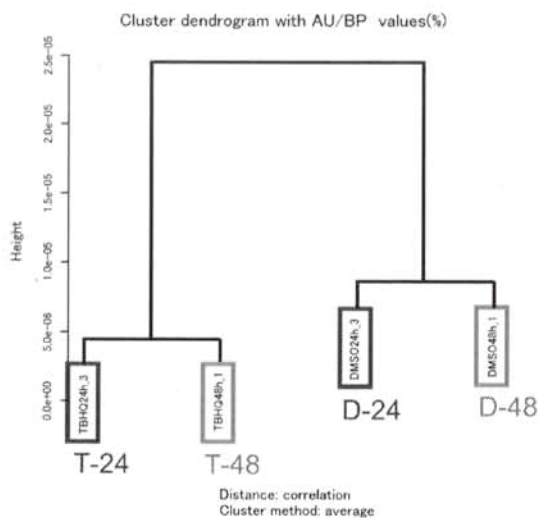


図4-1 DFWによるクラスター解析結果

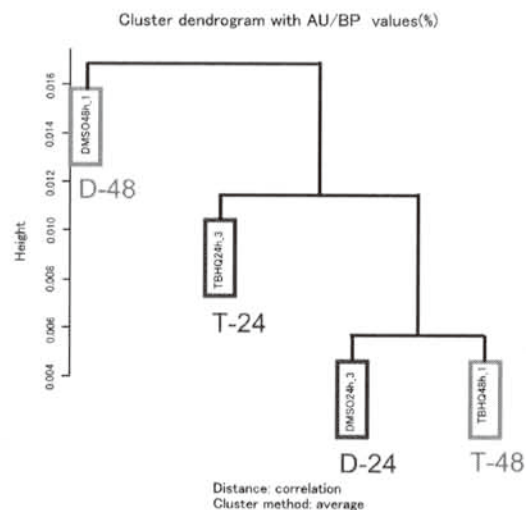


図4-4 qFARMSによるクラスター解析結果

D-24: DMSO 処理 24 時間後

T-24: TBHQ 処理 24 時間後

D-48: DMSO 処理 48 時間後

T-48: TBHQ 処理 48 時間後

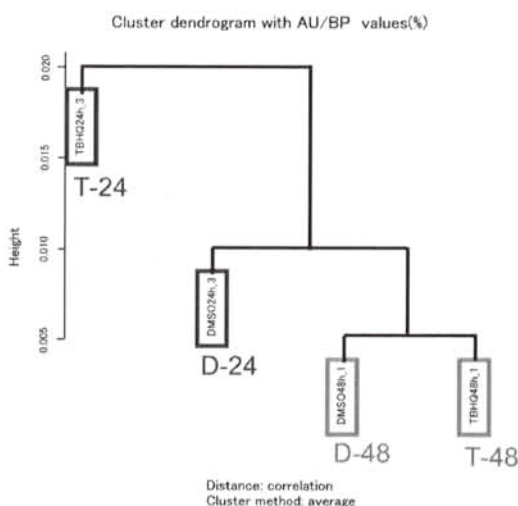


図4-2 MAS5によるクラスター解析結果

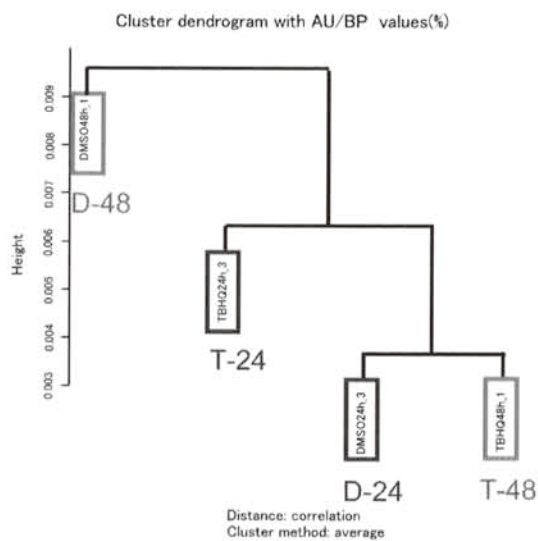


図4-3 RMAによるクラスター解析結果

### 3. まとめ及び今後の展望

以上、国内で使用が不許可であるが欧米等では使用が許可されている酸化防止剤の TBHQ について、Bhas42 細胞での形質転換フォーカスが増加を始める 2 μg/mL を処理濃度とし、DMSO 0.1% (溶媒対照) と並行して Bhas42 細胞への処理を行った。処理後、24 時間、48 時間および 72 時間後の細胞を観察した結果、TBHQ 処理の細胞は、DMSO 処理細胞に比べて著しい形態変化が、24 時間および 48 時間処理後に認められたことから、それらから RNA 試料を調製し、マイクロアレイを実施した。その結果、TBHQ 処理による遺伝子発現を検討するための RNA 試料として、24 時間処理の試料が 48 時間処理よりも適していることが示唆された。

今後、TBHQ に関する繰り返し実験 (細胞播種から完全繰り返し実験) を行い、2 抽出分の RNA 試料についてマイクロアレイ分析を行い、今回の検討で得られた結果とあわせて解析を行う。それによって、TBHQ 処理により高い再現性で発現する遺伝子を明らかにすることが可能であると考えられる。また、その他の既知発がんプロモーターおよび発がん物質等についても、TBHQ と同様な検討を行い、細胞形質転換物質による Bhas42 細胞における RNA 発現のデータベースの構築とともに、細胞形質転換因子の特定を目指す。

本研究は、神奈川県政策部総合政策課における地域科学技術振興事業、産学公地域総合研究費により実施している。

#### 【参考文献】

1. K. Ohmori, K. Sasaki, S. Asada, N. Tanaka, M. Umeda, *Mutation. Research*, 557, 191-202 (2004)
2. Environment directorate, Organization for Economic Co-operation and Development. *OECD Environmental*

*health and safety publications series on testing and assessment*, No.31, August 18, (2007).

3. K. Ohmori,, M. Umeda,, N. Tanaka,, H. Takagi, I. Yoshimura, K. Sasaki, S. Asada, A. Sakai, M. Asakura, H. Baba, Y. Fushiwaki, S. Hamada, N. Kitou, T. Nakamura, Y. Nakamura, H. Oishi, S. Sasaki, S. Shimada, T. Tsuchiya, Y. Uno, M. Washizuka, S. Yajima,, Y. Yamamoto, E. Yamamura, T. Yatsushiro, *Alternatives to Laboratory Animals*, 33, 619-639 (2005)
4. K. Ohmori, Y. Kawamura, *Food Additives and Contaminants*, 26(4), 568-373 (2009)

# アレルギーを指標とした新たな評価系の構築と

## 「安全・安心」な農水産物生産システムの創生

板垣 康治

### 1. はじめに

食物アレルギーは、通常食べている食品によって起き、必ずしも遺伝的な背景ばかりではなく、食習慣、食履歴等によってだれにでも起きる可能性があることから今後、特に注意を要する疾病と言える。本プロジェクトでは、このような背景を踏まえ、食品の生産から消費までを通して一貫したアレルギー制御技術の開発を目標とする。得られた成果は、農水産業の振興、化学・食品工業における商品開発、知財取得、さらに医療分野における検査技術の向上、積極的治療などへ応用することにより食物アレルギーの予防、治療へ大きく貢献することが期待できる。

#### 1. 1 研究戦略

本研究テーマは、3つのカテゴリー、5つのサブテーマから構成されており、それぞれのサブテーマの研究リーダーは食物アレルギーとは異なる分野を専門とする。しかしながら専門とする分野においてはわが国を代表する研究者である。したがって、異分野の研究者がアレルギーをキーワードとして研究チームを組織することにより、これまでにない、ユニークで斬新な研究成果が創出されることが期待される。また、個々のサブテーマは独立しており、それぞれ、外部資金の獲得を狙うことができ、最終的には非常に大きなプロジェクトに発展し、その結果として、広範囲にわたる成果が期待できる。

カテゴリー	サブテーマ
生産 保存	1. 植物アレルギー制御技術の開発
	2. アレルギー低減化を目指した栽培の開発
検査 解析	3. 高度アレルギー検査システムの構築
	4. プロテーム技術を利用したアレルギー解析システムの開発
予防・治療	5. 農水産物の低アレルギー化と積極的治療への応用

1) 植物アレルギー制御技術の開発 (研究責任者：平塚和之；横浜国立大)  
・農産物の生産、貯蔵、流通過程におけるアレルギーの蓄積を抑制する技術を開発する。

・アレルギーとなるタンパク質の発現を特異的に制御する方法の確立を目指す。

・アレルギータンパク質の発現を制御する物質を探索する。

2) アレルギー低減化を目指した栽培方法の開発 (研究責任者：井上弘明、立石 亮；日本大)

・野菜、果物の品種間におけるアレルギー量の検証

・アレルギーを制御することを目的とした栽培法について、遺伝子、タンパク質レベルで検討

・神奈川県の特産物 (落花生、キウイフルーツ、かんきつ類、トマトなど) において、アレルギー性を指標とした新たな付加価値を賦与した品種改良を目指すことにより、差別化を図る。

3) 高度アレルギー検査システムの構築 (研究責任者：板垣康治；KAST)

・検査会社で解析できない食物アレルギーの解析

・アレルギー解析情報の治療・予防への活用

・地域におけるアレルギー検査システムのモデル構築

4) プロテーム技術を利用したアレルギー解析システムの開発 (研究責任者：平野 久；横浜市立大)

・アレルギーの確定、及びアレルギーエピトープの同定をプロテオーム技術により高精度に行う方法を確立する。

・確立した方法によって、アレルギーエピトープを同定し、エピトープマップを作成し、アレルギー治療への応用を図る。

5) 農水産物の低アレルギー化と積極的治療への利用

・低アレルギー化水産食品の開発とアレルギー治療への活用

・低アレルギー性農産物のアレルギー治療、及び予防への利用

#### 1. 2 研究計画

各サブテーマについて、1年次は基盤技術の確立、2年次は確立した技術によるデータ集積、3年次は2年次の結果に基づいて、それぞれ最終的な目標の達成を目指す。

1年次：

・遺伝子発現抑制をモニタリングできる新規システム構築  
・各種農産物のアレルギースクリーニング

・小麦、キウイ、トマトなどについてアレルゲンを選定、エピトープ解析、アイソフォームのアレルゲン性解析の基礎的な検討

- ・特殊な症例におけるアレルゲン検出法の基礎的検討
- ・農水産物の低アレルゲン化技術の確立

2年次:

- ・アレルゲン遺伝子の発現抑制を指標とした化合物ライブラリースクリーニング系の開発と評価
- ・品種別アレルゲン性の検証
- ・栽培条件(加塩、ヒートショック、灌水制御など、ストレスを与える栽培法との比較)がアレルゲンの消長に及ぼす影響
- ・アレルゲンエピトープの同定、アイソフォームのアレルゲン性の検討

- ・アレルゲン検出法の選定、患者血清によるデータの集積
- ・低アレルゲン化サンプルのヒトでの臨床試験の実施

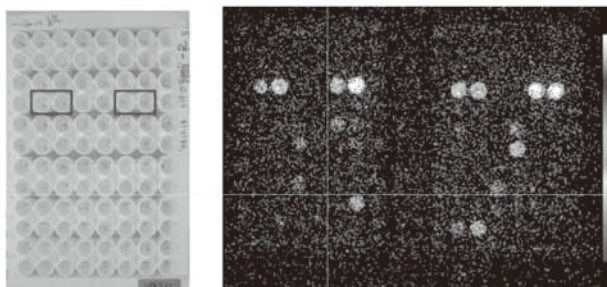
3年次:

- ・化合物ライブラリースクリーニング、アレルゲン生成抑制に活性を示す化合物の探索、有望な化合物等が見いだされた場合はそれらの特徴付けを実施
- ・アレルゲン発現制御システムのフィールドでの検証
- ・アレルギー検査システムモデルの提案
- ・調製した低アレルゲン化食品の医療食としての製品化

## 2. 結果と考察

### 2.1 植物アレルゲン制御技術の開発

植物は病原感染等に対抗する手段として、防御応答遺伝子である抗菌性タンパク質を発現するが、それらの多くはアレルゲンとして作用することが知られている。そこで本研究では、アレルゲン蓄積のモニタリング系として、防御応答遺伝子発現の非破壊的検出方法の開発を行っている。今年度は脱リン酸化酵素をコードするVSP1遺伝子ならびにPDF1.1遺伝子という抗菌性タンパク質遺伝子の制御機構を利用したモニタリング系を作成し、それらが特徴ある挙動を示すことを明らかにした。また、これまでに確立したモニタリングシステムを用いたハイスループットスクリーニング系を改良し、化合物ライブラリーから防御応答遺伝子発現に影響を与える化合物候補を複数検出することに成功した。



化合物ライブラリーのスクリーニング

### 2.2 アレルゲン低減化を目指した栽培方法の開発

各種果樹類およびそれらの品種間差異についてのアレ

ルゲンの評価については、随時実行中である。栽培条件や品種間におけるアレルゲンの動態についてはトマトを用い、現在、旧来並びに現在の品種について、種・育苗を実施している。トマト種子は現在そのほとんどがF1ハイブリッドである。F1ハイブリッドとしては、麗容、桃太郎はるか、サンロード、旧固定種としては世界一、新愛知、ポンテローザ、また、赤色系のイタリアン品種としてRoma、Sanzana、また、研究用として用いられている品種であるAilsa CraigとMicro-Tomを今年度入手し、播種した。これらの品種は育種過程において食味の向上のみならず、耐病性の付与がなされている。耐病性にかかわる因子(PRTanパク質)の中にはアレルゲン性との関連が指摘されているものがあることから、次年度これらの品種間におけるアレルゲン性の比較を行ったうえで、栽培条件についての検討を行う。

アレルゲン性タンパク質の発現機構について、キウイフルーツの主要アレルゲンであるアクチニジンに着目し、mRNAおよびgenomic DNAの構造解析を開始している。これは、2年目からの実施予定であったが、国外の研究状況を鑑みて前倒しで実施している。現在、材料としての問題から核酸抽出の条件検討を行っている。

### 2.3 高度アレルゲン検査システムの構築

医療機関(横浜市立大学、神奈川県立こども医療センター等)と共同で、より精度の高いアレルゲン検査システムの構築をめざした検討を実施中である。また、検査会社などで解析できない特殊なアレルゲンについて、医療機関とともに解析を実施している。平成20年度は、キュウリ、クルミ、チーズなどのアレルゲン解析を実施した。

### 2.4 プロテオーム技術を利用したアレルゲン解析システムの開発

患者のIgE抗体のアレルゲンタンパク質認識部位(エピトープ)、アイソフォーム、遺伝子レベルでの変異に基づくアレルゲン性の差異などを解析することにより、より安全な次世代アレルギー治療に活用することを目的とした検討を行っている。対象として、キウイフルーツ、小麦とし、順次解析を進めている。

### 2.5 農水産物の低アレルゲン化と積極的治療への利用

農水産物のアレルゲン性について検証し、アレルゲン性の低い品種を選定する、あるいは農水産物の低アレルゲン化法について検討し、免疫療法に活用することを目標とする。

今年度は、キウイフルーツの品種別アレルゲン性の比較、魚肉の低アレルゲン化について、臨床試験を前提とした検討を実施した。すなわち、キウイフルーツについては、品種別に主要なアレルゲンであるアクチニジン含有量の比較を行い、結果を医療機関にフィードバックした。その結果、実際にアクチニジン含有量の低い品種について、キウイアレルギー患者であっても摂取できる可能性を見出し

た。さらに、アクチニジン含有量の低いキウイフルーツであっても摂取できなかった患者に関しては、詳細なアレルギー解析を行っている。また、魚肉の低アレルギー化に関しては、魚類の主要なアレルギーであるパルブアルブミン（PA）を指標として、PAの物理的な除去、および食品製造用酵素剤を用いた分解法について、それぞれ、㈱鈴廣蒲鉾本店、仙味エキス㈱と共同研究を進めている。

No.	酵素名・販売企業名	種類・起源	用途
1	プロテアーゼA「アマノ」G 天野エンザイム(株)	中性プロテアーゼ Aspergillus oryzae	蛋白分解
2	プロテアーゼN「アマノ」G 天野エンザイム(株)	中性プロテアーゼ Bacillus subtilis	蛋白分解
3	オリエンターゼONS エイチビィアイ(株)	中性プロテアーゼ Aspergillus oryzae	蛋白の加工(ペプチド・調味料の製造、味噌・醤油の製造、製菓への利用)
4	ハバインW-40 天野エンザイム(株)	中性プロテアーゼ ハバイヤラテックス	蛋白分解
5	プロメラインF 天野エンザイム(株)	中性プロテアーゼ Ananas comosus M	蛋白分解
6	アルカラゼ ノボザイムズジャパン(株)	アルカリ性プロテアーゼ Bacillus licheniformis	乳製品・皮革・蛋白の加工・繊維・洗剤
7	フレーバーザイム ノボザイムズジャパン(株)	(分類不明) Aspergillus oryzae	蛋白加工
8	デナブシン2P ナガセケムテックス(株)	酸性プロテアーゼ Aspergillus niger	蛋白分解

魚肉分解に使用した食品製造用酵素

### 3. 考察及び今後の展望

初年度は各サブテーマについて、当初目標を概ね達成することができた。

今後は初年度における各サブテーマの成果を踏まえ、研究計画に基づいて研究を遂行する。また、各サブテーマ間における調和を図るとともに、研究テーマI（食品の機能性食品評価とニュートリゲノミクス）との連携についても模索する。また、走鳥類であるエミューの卵、および肉、エゾシカ肉のアレルギー性に関する研究を東京農業大学とともに、あらたな枠組みの中で研究を展開する予定となっている。

## 業績

### (テーマ1)

#### 【原著論文】

1. Fukasawa, T., Murashima, K., Nemoto, T., Matsumoto, I., Koga, J., Kubota, H., and Kanegae, M. Identification of marker genes for lipid-lowering effect of a short-chain fructooligosaccharide by DNA microarray analysis. *J. Dietary Supplements*. in press.
2. Nakamura, A., Fujiwara, S., Matsumoto, I., and Abe, K. Stress repression in restrained rats by (R)-(-)-linalool inhalation and gene expression profiling of their whole blood cells. *J. Agric. Food Chem.* in press.
3. Motoyama, K., Nakai, Y., Miyashita, T., Fukui, Y., Morita, M., Sanmiya, K., Sakakibara, H., Matsumoto, I., Abe, K., Yakabe, T., Yajima, N., and Shimoi, K. Isolation stress for 30 days alters hepatic gene expression profiles, especially with reference to lipid metabolism in mice. *Physiol. Genomics* 37, 79-87 (2009).
4. Narita, Y., Ohta, S., Suzuki, K., Nemoto, T., Abe, K., and Mishima, S. Effects of long-term administration of royal jelly on the pituitary weight and gene expression in middle-aged female rats. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 73, 431-433 (2009).
5. Yamashita, H., Nakagawa, K., Hosoi, Y., Kurokawa, A., Fukuda, Y., Matsumoto, I., Misaka, T., and Abe, K. Umami taste dysfunction in patients receiving radiotherapy for head and neck cancer. *Oral Oncol.* 45, 19-23 (2009).
6. Okubo, S., Asakura, T., Okubo, K., Misaka, T., Akita, T., and Abe, K. Neoculin, a taste-modifying sweet protein, accumulates in ripening fruits of cultivated *Curculigo latifolia*. *J. Plant Physiol.* 165, 1964-1969 (2008).
7. Okada, S., Misaka, T., Tanaka, Y., Matsumoto, I., Ishibashi, K., Sasaki, S., Abe, K., Aquaporin-11 knockout mice and polycystic kidney disease animals share a common mechanism of cyst formation. *FASEB J.* 22, 3672-3684 (2008).
8. Abe, K. Studies on taste: molecular biology and food science. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 72, 1647-1656 (2008).
9. Narukawa, M., Kitagawa-Iseki, K., Oike, H., Abe, K., Mori, T., and Hayashi, Y. Characterization of umami receptor and coupling G protein in mouse taste cells. *Neuroreport* 19, 1169-1173 (2008).
10. Ito, K., Sugawara, T., Shiroishi, M., Tokuda, N., Kurokawa, A., Misaka, T., Makyio, H., Yurugi-Kobayashi, T., Shimamura, T., Nomura, N., Murata, T., Abe, K., Iwata, S., Kobayashi, T. Advanced method for high-throughput expression of mutated eukaryotic membrane proteins in *Saccharomyces cerevisiae*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 371, 841-845 (2008).
11. Ohmoto, M., Matsumoto, I., Yasuoka, A., Yoshihara, Y., and Abe, K. Genetic tracing of the gustatory and trigeminal neural pathways originating from T1R3-expressing taste receptor cells and solitary chemoreceptor cells. *Mol. Cell. Neurosci.* 38, 505-517 (2008).
12. Shimizu-Ibuka, A., Nakai, Y., Nakamori, K., Morita, Y., Nakajima, K., Kadota, K., Watanabe, H., Okubo, S., Terada, T., Asakura, T., Misaka, T., and Abe, K. Biochemical and Genomic Analysis of Neoculin Compared to Monocot Mannose-Binding Lectins. *J. Agric. Food Chem.* 56, 5338-5344 (2008).
13. Nishinoaki, M., Asakura, T., Watanabe, T., Kunizaki, E., Matsumoto, M., Eto, W., Tamura, T., Minami, M., Obata, A., Abe, K., and Funaki, J. Applying an *Aspergillus saitoi* protease preparation to soybean curd for modification of its functional and rheological properties. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 72, 587-590 (2008).
14. Koyama, S., Hata, S., Witt, C., Ono, Y., Lerche, S., Ojima, K., Chiba, T., Doi, N., Kitamura, F., Tanaka, K., Abe, K., Witt, S., Rybin, V., Gasch, A., Franz, T., Labeit, S., and Sorimachi, H. Muscle RING-Finger Protein MuRF1 as a Connector of Muscle Energy Metabolism and Protein Synthesis. *J. Mol. Biol.* 376, 1224-1236 (2008).
15. Nakai, Y., Hashida, H., Kadota, K., Minami, M., Shimizu, K., Matsumoto, I., Kato, H., and Abe, K. Up-regulation of Genes Related to the Ubiquitin-Proteasome System in the Brown Adipose Tissue of 24-h-fasted Rats. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 72, 139-148 (2008).

#### 【総説】

1. Arai, s., Yasuoka, A. and Abe, K.  
「Functional food science and food for specified health use policy in Japan: state of the art」  
*Curr. Opin. Lipidol.* 19, 69-73 (2008)

#### 【口頭発表】

1. 阿部啓子  
「機能性食品とニュートリゲノミクス」第8回酵素応用シンポジウム 2008年6月 名古屋
2. 阿部啓子  
「食と健康の新しい科学を探る」健康ながの21 2008年9月 長野
3. 阿部啓子

「食品研究とニュートリゲノミクス」神奈川バイオ人材養成事業 未来を拓くバイオ・医療産業の徹底研究 第2回バイオ技術と食品 2008年9月 神奈川

4. Keiko Abe

「Functional food science and genomics- Looking back and ahead -」 5<sup>th</sup> Nestlé International Nutrition Symposium 2008.10 Switzerland

5. 阿部啓子

「食効を立証するニュートリゲノミクス(栄養ゲノム科学)」第17回伝承医薬食素材研究会セミナー 2008年10月 東京

6. 阿部啓子

「ニュートリゲノミクスと機能性食品科学」ちばバイオ交流フォーラム2008年11月 千葉

7. 阿部啓子

「(1)食品のおいしさ感覚-その最新科学をさぐる(2)機能性食品の新しい評価法-ニュートリゲノミクス」ヒューマン・サスティナビリティ・プロジェクトセミナー2008年12月 東京

8. 阿部啓子

「ニュートリゲノミクス研究の展開」KAST 代謝生化学講義 2009年3月

## (テーマ2)

### 【口頭発表】

1. 伊藤直香、犬尾千聡、高増哲也、栗原和幸、板垣康治 「鶏卵に対する急速特異的経口耐性誘導療法の成功例」第20回日本アレルギー学会春季臨床大会、2008年6月 東京

2. 伊藤直香、犬尾千聡、高増哲也、栗原和幸、板垣康治 「鶏卵に対する急速特異的経口耐性誘導療法」第61回臨床アレルギー研究会、2008年7月 東京

3. T.Nanri, S.Sugiyama, H.Hirano, Y.Kosuge, Y.Itagaki, 「Epitope analysis of kiwi fruits allergen actinidin」 17th Meeting of Methods in Protein Structure Analysis、2008.8 Sapporo Japan

4. 深井むつみ、中塚理子、倉田香織、杉山久仁子、小島 尚、板垣康治「マダラの調理前処理によるアレルギーの低減化」 日本調理科学会平成20年度大会 2008年8月 名古屋

5. 深井むつみ、倉田香織、杉山久仁子、板垣康治「水産発酵食品のアレルギーの低減化第」 55回日本栄養改善学会学術総会、2008年9月 鎌倉

6. 南里智洋、杉山さとみ、平野 久、小菅友里、小島 尚、犬尾千聡、高増哲也、栗原和幸、板垣康治「キウイアレルギーの解析と医療への展開」 日本社会薬学会第27年会 2008年9月 東京

7. 倉田香織、深井むつみ、土橋 朗、小島 尚、板垣康治 「アレルギー性を指標とした食情報のデータベース化と食教育への活用」 第18回日本医療薬学会年会 2008年9月 札幌

8. 深井むつみ、倉田香織、杉山久仁子、小島 尚、板垣康治 「高温加圧調理における魚類アレルギーの低減に関わる因子の検討」 第29回日本熱物性シンポジウム、2008年10月 東京

9. M.Fukai, K.Sugiyama, M.Ito, K.Kurata, A.Dobashi, C.Inuo, K.Kurihara, Y.Itagaki, 「Japanese traditional fermented sea food - as a low allergic food」 5th World fisheries Congress, 2008.10 Yokohama Japan

10. K.Kurata, A.Dobashi, K.Kurihara, Y.Itagaki, 「Characterization of parvalbumin in 128 species of fishes using Monoclonal Anti parvalbumin IgG and allergenic patient serum」 5th World fisheries Congress, 2008.10 Yokohama Japan

11. 猪又 直子、高野 藍子、池澤 善郎、板垣康治「韓国伝統美容キュウリパックによる接触蕁麻疹の1例」第38回日本皮膚アレルギー・接触皮膚炎学会総会学術大会 2008年11月 大阪

12. 綾部 原子、猪又 直子、前田 修子、桐野 実緒、竹川 恵、池澤 善郎、板垣康治「クルミによるアナフィラキシーショックの1例」 第38回日本皮膚アレルギー・接触皮膚炎学会総会学術大会 2008年11月 大阪

13. 泉 佳菜子、相原 道子、繁平 有希、山根 裕美子、桐野 実緒、池澤 善郎、板垣康治 「チーズによるアナフィラキシーの1例」 第38回日本皮膚アレルギー・接触皮膚炎学会総会学術大会平成20年11月 大阪

14. 高増哲也、宮川政昭、伊藤直香、犬尾千聡、栗原和幸、板垣康治「グリーンとゴールドを区別して評価したキウイフルーツアレルギーの例」 第58回日本アレルギー学会秋季学術大会、2008年11月 東京

15. 深井むつみ、倉田香織、犬尾千聡、高増哲也、栗原和幸、板垣康治「8種の卵白における抗原交差性に関する検討」 第58回日本アレルギー学会秋季学術大会、2008年11月 東京

16. 倉田香織、土橋 朗、深井むつみ、小島 尚、板垣康治「魚肉中の部位によるパルブアルブミン含有量」 第58回日本アレルギー学会秋季学術大会、2008年11月 東京

17. 南里智洋、倉田香織、高増哲也、栗原和幸、板垣康治「キウイアレルギー患者5例のアレルギー解析」 第58回日本アレルギー学会秋季学術大会、2008年11月 東京

18. 伊藤直香、犬尾千聡、高増哲也、栗原和幸、板垣康治「鶏卵に対する急速特異的経口耐性誘導療法のその後～維持は可能か?～」第45回日本小児アレルギー学会、2008年12月 横浜

### 【招待講演】

1. 板垣康治「食物アレルギーの解析と治療・予防への



- アプローチ」 第61回臨床アレルギー研究会、2008年7月 東京
2. 板垣康治「食の安全性と食品の選択」 平成20年度産業・情報技術指導者養成研修【家庭I-1】、2008年8月 横浜
  3. 板垣康治「食物アレルギーと食育」 食指導関係職員研修会（横須賀市教育委員会主催）、2008年8月
  4. 板垣康治 「食物アレルギーを予防するために」相模原市立総合学習センター事業、2008年10月 相模原
  5. 板垣康治 「食物アレルゲンの解析と低アレルゲン化への展開」第59回日本電気泳動学会総会シンポジウム 相模原
  6. 板垣康治 「食物アレルギーと食育」 座間市教育研究会給食部研究会、2008年11月 座間
  7. 板垣康治 「神奈川県における食物アレルギーの実態について」 給食施設種別講習会（学校・児童福祉施設、神奈川県厚木保健福祉事務所主催）、2008年12月 厚木
  8. 板垣康治 「加工過程における低減化」 平成21年度日本水産学会春季大会シンポジウム、2009年3月 東京

(テーマ1.2)

**【記者発表】**

1. 平成20年3月 KAST記者発表“新規プロジェクトスタート”
2. 平成20年9月 株式会社ケイエスピー KSPニュース取材

**【特許】**

- (1)国内特許出願 0件
- (2)国外特許出願 0件

---

## 平成 20 年 度 研 究 概 要

平成21年 7 月15日発行

発 行 財団法人神奈川科学技術アカデミー  
川崎市高津区坂戸 3 - 2 - 1 / 〒213-0012  
TEL (044) 819 - 2034

印 刷 株式会社ポートサイド印刷  
TEL (045) 776 - 2671

---

● 無断転載・複製を禁じます。