

斜め蒸着による異方性光学膜の作製

株式会社ニデック
岡茂樹, 川合得義, 中西博

ナノネット事業で初めて可能になった成果

京都大学で独自に開発された動的斜め蒸着技術による自己組織的Auナノロッドアレイ(図1)を応用し, 感度, 再現性, チューニング性, 長期安定性が極めて優れたSERS(表面増強ラマン散乱)基板の商品化に成功した(図2)。

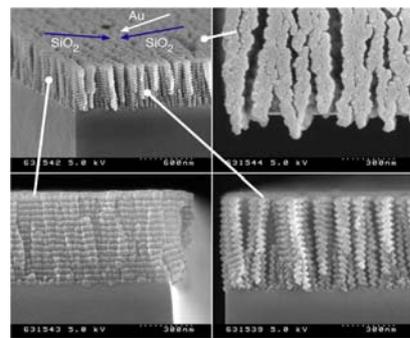


図1: SEM image of SiO₂/Au nanorod arrays.

【研究概要】

京都大学(鈴木基史准教授ら)が開発した動的斜め蒸着技術を利用したSERS基板の商品化を目的として、ナノネット事業を利用した技術移管に着手した。京都大学における装置利用により、量産化のための成膜装置の要求仕様が明らかになり、速やかに量産機を立ち上げることに成功した。さらに、平成22年11月に、SERS測定用 Au ナノロッドアレイ基板“Wavelet”として商品化に成功した。



図2: 商品化したWavelet

微細加工技術を用いた音響センサの開発

大阪大学基礎工学研究科
新宅博文, 川野聡恭

ナノネット事業で初めて可能になった成果

本事業の利用により、我々の開発した薄膜音響センサ(図3)の振動特性が明らかになり、センサの理論的設計法の確立につながった。さらに、本音響センサに基づく新しい人聴覚器創成の可能性を示すことができた。

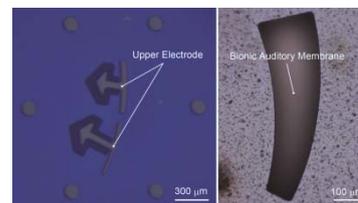


図3: モルモットを用いた動物実験用に開発した音響センサ

【研究概要】

本研究は、圧電材料を用いた超微小音響センサの開発およびそれを用いた完全埋め込み型の人工聴覚器の創成を目的としている。ナノネット事業を利用し、音響センサの振動特性を計測した。得られた知見により、音響センサの数値設計法の構築(成果3)、センサの更なる小型化(成果2)および動物実験に基づく有効性評価(成果1)への足掛かりを得ることができた。なお、本音響センサは専門学会等から高い評価を得ている(成果4~7)。

【特記すべき成果の詳細】

1. Inaoka, Shintaku et al. *Proc Natl Acad Sci USA*, 108(45) (2011)
2. Shintaku et al., *J Biomech Sci Eng*, 5(3) (2010)
3. Shintaku et al., *Sens Act A: Phys*, 158 (2)(2010)
4. 平成23年 大阪大学功績賞
5. 2011年度 日本機械学会若手優秀講演フェロー賞
6. 2009年度 情報・知能・精密機器部門 優秀講演奨励賞(日本機械学会)
7. Best Presentation Awards (2009年度日本機械学会 関西学生会 学生員卒業研究発表会)

800MHzNMRによる気孔密度を制御するペプチドホルモンの構造解析

^a石川県立大学, ^b北陸先端科学技術大学院大学

森正之^a, 竹内誠^b, 大木進野^b

ナノネット事業で初めて可能になった成果

1. 地方の公立単科大学では所有できない高磁場NMRを利用することで、植物の生長をコントロールする農薬の開発に道筋をつけた。
2. 従来は医薬・生体分野で活発に利用されるNMRが、植物ホルモンの研究分野でも大きな貢献ができることを初めて示した事例である。
3. ペプチドホルモンのNMR構造解析の結果に基づいて気孔密度の数を調節する新しい人工ペプチドが創製できたことはその客観的な証拠である。

【研究概要】

植物ホルモンの研究は、遺伝子組み換え植物を作成してその成長過程や表現型を観察する長時間の研究が主流だった。しかし、本支援を利用して開発してきた新しい試料調製方法を使うことで、全く違う研究スタイルを提案した。従来は微量しか存在しないペプチドホルモンを大量調製してNMRによる構造解析を試みた。その結果、分子のレベルで気孔の数を制御するメカニズムの一端が解明できた。

【特記すべき成果の詳細】

気孔の数を増やす働きをするストマジェンのNMR構造解析の結果(図1、2)、その立体構造は、ループとそれを支える土台から成り立っていることが判明した。このデータをもとに、幾つかのループ部分を交換した新しいペプチドホルモンを設計・合成してその生理活性を調べた。実験の結果から、ループ部分が生理活性を担っていることを証明できた。今後は、気孔の数を効果的に調節して植物の生長を人為的にコントロールする物質の開発が可能になる。二酸化炭素の固定化や収穫量の増大など、さまざまな波及効果が期待できる大きな成果である。

本研究の成果はNat. Commun. (2011) 2, 512. に発表された。

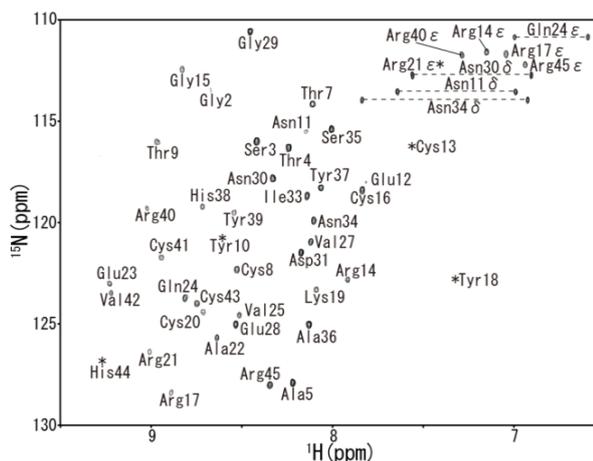


図1：気孔の数を増やす働きをするペプチドホルモン（ストマジェン）の¹H-¹⁵N HSQCスペクトル。

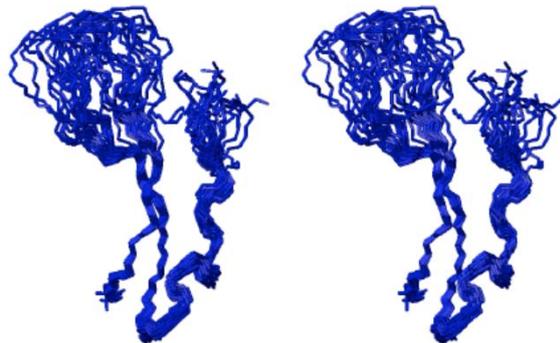


図2：ストマジェンの立体構造のステレオ表示。20個のNMR構造を重ね合わせて表示している。構造に多様性があるループ部分と、安定した構造を有する土台部分から全体の構造が成り立っていることがわかる。

希土類錯体含有発光性ナノハイブリッド薄膜の発光特性の評価

地方独立行政法人大阪市立工業研究所

渡瀬星児, 松川公洋

ナノネット事業で初めて可能になった成果

1. 希土類錯体の特殊性をふまえた先端計測技術を駆使。
2. ナノハイブリッド化の成功により新規発光材料開発を加速。
3. 大阪地域の研究開発拠点機関とのタイアップによる地域貢献の協力推進。

【研究概要】

金属錯体は強いりん光発光を示すことから、有機発光ダイオードの発光層や不可視情報添加技術などへの応用が期待されている。今回、ペンタフルオロフェニル基を有するシルセスキオキサンを用いた分子間四極子相互作用を利用した希土類錯体ナノハイブリッド薄膜の作製とその発光特性について検討。

【特記すべき成果の詳細】

トリフェニルホスフィンオキシサイドの共存下でペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン(FTMS)の加水分解・重縮合反応を行い、これにユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (1)と溶媒を加え、ガラス基板上に製膜し、無色透明なハイブリッド薄膜を得た。ハイブリッド薄膜の発光スペクトルを図1に、また発光データを表1にまとめて示した。いずれの薄膜も614 nm付近に発光極大をもつシャープな発光スペクトルを与えた。高い発光特性と高い透明性を両立させることに成功した。

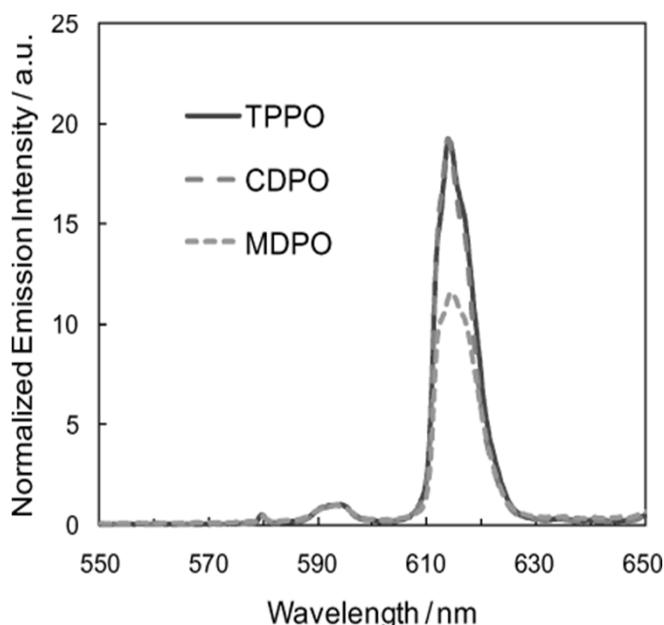


Fig. 1. Solid-state emission spectra of nano-hybrid thin films.

Table 1. Luminescence Data.

Additive	Emission Maxima ¹ (nm)	Branching Ratio ²	Quantum Efficiency ¹	Life Time ¹ (mS)
TPPO	613.8	24.6	0.40	0.89
CDPO	613.8	24.3	0.55	0.94
MDPO	614.4	18.7	0.18	0.84

¹ $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$

² $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$

ナノ空間制御PEM膜による無加湿運転可能な高分子型燃料電池の開発

早稲田大学 理工学術院,
鷺尾方一, 藤田創, 吉川妙子, 白木文也, 土田亮太, 平岩郷志

ナノネット事業で初めて可能になった成果

1. 物質合成／微細加工／観察・評価の3機能の融合連携による智の集約により、新たなコンセプトによる高分子電解質膜を合成し、無加湿運転可能な燃料電池の開発に目処をつけた。
2. 従来は物質媒体中で空間的なイオン交換基の配列は不可能であったが、リソグラフィー時のエネルギー付与モデルと露光技術の応用により3次的にイオン交換基の密度を制御した高分子電解質膜を合成することができた。本燃料電池は無加湿運転可能であり、クリーンエネルギー源として、低炭素社会構築のために革新的貢献ができることを示した事例である。

【研究概要】

プロトン(H⁺)輸送を担う電解質膜(PEM)は燃料電池の中で発電性能を左右する重要な要素である。燃料電池のプロトン輸送はPEM内部の水によって行われ、高出力化の為には高温・高加湿に保持し続ける必要がある。その為の周辺機器が必要不可欠であり、燃料電池全体のコストが上昇する。そこで、本研究では、発電中のPEM内の含水状態の最適化を、リソグラフィー技術を応用し、イオン交換基の配列制御を行った。プロトン輸送方向にイオン交換基の密度分布を変化させたPEMを合成することで、低温・低加湿だけでなく、無加湿でも運転可能な燃料電池の開発を行った。

【特記すべき成果の詳細】

イオン交換基密度の分布は、XPSならびにEDXイメージングにより評価している。3種のPEMの平均含水率はほぼ同程度であるが、プロトン輸送方向にイオン交換基の濃度分布をもつPEM-70kVとPEM-90kVのPEMにおいてDecrease型の方が、低加湿状態(相対湿度16%)でも高い発電性能を示した(図1)。Decrease型の方が高い発電性能を示した原因としては、アノードで生成した反応水がイオン交換基の分布によってカソード側に拡散し、膜中を適度な加湿状態で保持すると共に、効率的にプロトン輸送が行われた結果であると考えられる。その結果、低温・低加湿の条件下でも600mW/cm²という発電性能を示すPEMを合成できた。

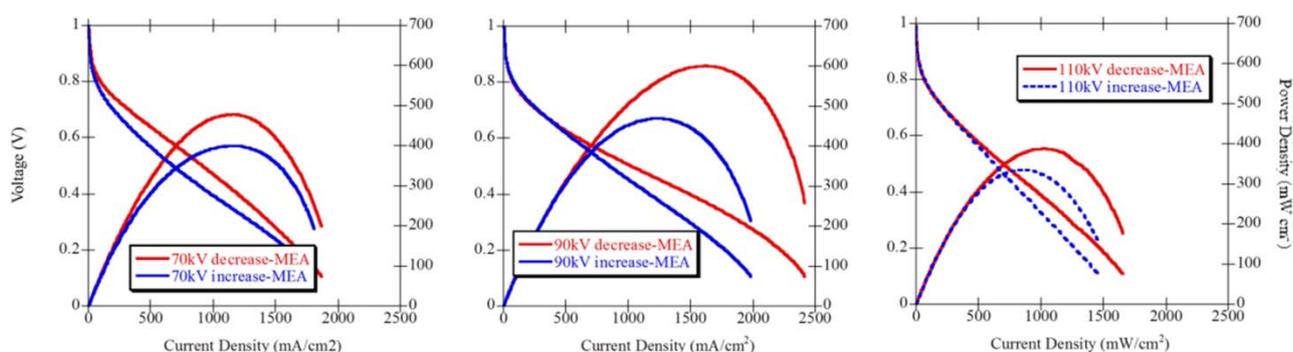


図1 面方向でイオン交換基の密度を空間的に制御して合成した燃料電池膜の電流-電圧・電力応答(60°C、水素RH16%、酸素無加湿運転)。プロトン輸送方向に従ってイオン交換基密度が低下するMEAをDecrease-MEA、その反対をIncrease-MEAと表記。図中央が、カソード-アノード間でのイオン交換基密度の比が3以上で最も大きい。

リチウム電池電極/電解質界面構造変化の直接観察と反応機構解明

^a東京工業大学, ^b(独)日本原子力研究開発機構

菅野了次^a, 平山雅章^a, 田村和久^b

ナノネット事業で初めて可能になった成果

1. 入射角を制御した放射光X線表面回折により、リチウム電池反応場における電極最表面から数10nmにわたる構造変化の直接観測に初めて成功した。
2. 電気化学界面における形成される電気二重層・空間電荷層がリチウム電池特性に影響することを実証し、電池材料開発の新たな方向性を提示した。
3. 負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ では、電気化学界面形成時に表面数10nmに高容量相が生成すること、表面に Li_3PO_4 を積層することで高容量相の安定性が向上することを明らかにした。

【研究概要】

リチウム電池電極材料は数10nmまでナノサイズ化することで、高い充放電容量、出力特性等の向上が観測される。しかし、そのメカニズムは明らかになっていない。本研究では、表面X線回折法で電気化学反応場における電極表面構造変化をその場観察した。電気化学界面形成時に、電極表面数10nmの領域に空間電荷層が形成され、さらに初期充放電反応時に構造が再構成されることを初めて観測した。電気化学界面における組成と結晶構造がナノサイズ電極の容量、安定性を決定づけることを明らかにした。

【特記すべき成果の詳細】

26nm- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極では電気化学界面形成時で表面10nm程度の領域で構造が変化し(図1a→1b)、高容量化に寄与することが分かった。しかし、表面構造は不安定で充放電中に異なる相に転移し(図2a)、充放電容量も低下した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極表面に固体電解質 Li_3PO_4 を積層させた場合も、異なる格子定数を有する表面相が形成され(図1c,d)、高容量を示した。積層電極では表面構造が充放電中に安定であり(図2b)、高い容量を維持した。電池材料設計の指針として、界面構造の制御の重要性を示す重要な成果である。

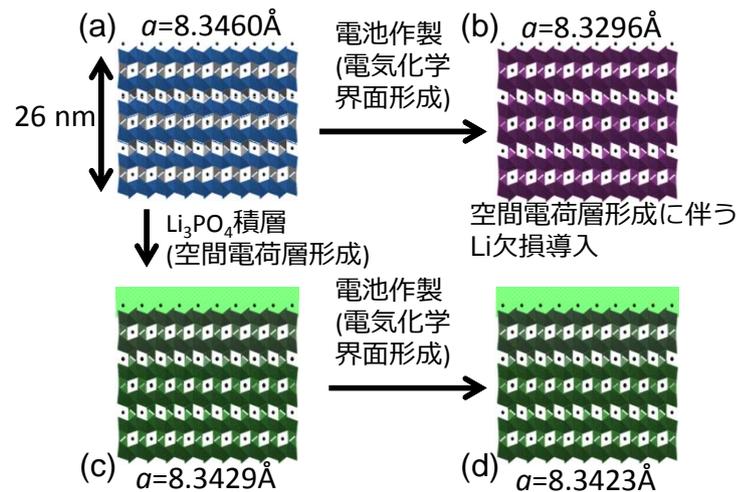


図1：26 nm $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極における表面構造変化。電気化学界面形成に伴い表面数10 nmの領域で格子定数が変化する(空間電荷層形成)。空間電荷層は電極上への異種材料の積層により制御できる。

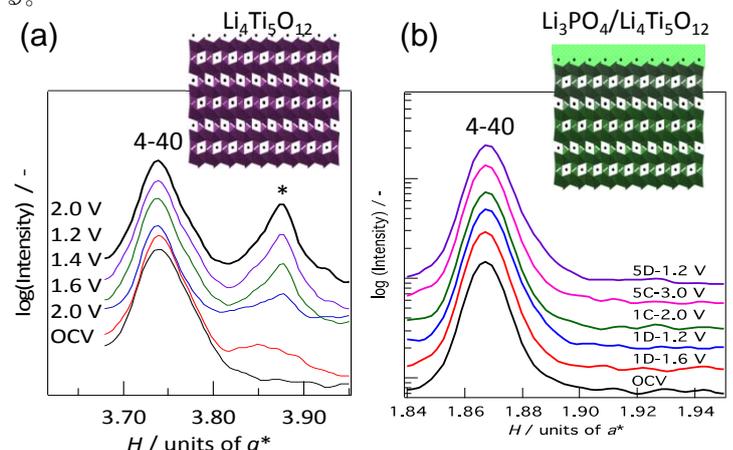


図2：(a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、(b) $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ における充放電中における4-40反射の放射光X線表面回折図形。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ では異なる相(*)への転移が起こるが、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ では起こらない。

次世代ナノスケール半導体用材料物性の点欠陥依存性分析

^a東北大学大学院工学研究科 附属エネルギー安全科学国研究センター,

^b東北大学流体科学研究所, ^c(独)物質・材料研究機構,

三浦英生^a, 鈴木研^a, 生駒亨^b, 寒川誠二^b, 吉川英樹^c, 上田茂典^c, 山下良之^c, 小林啓介^c

ナノネット事業で初めて可能になった成果

1. 大型放射光施設SPring-8の世界最高性能の硬X線光電子分光とスタッフの知識・経験を組み合わせることで、半導体デバイス用絶縁膜の品質低下に関する知見が得られ、点欠陥の制御が半導体デバイス用絶縁膜の高品質化のキーであることを明らかにした。
2. 半導体デバイスの製造で不可欠な電極薄膜の堆積過程においても、この点結果の拡散と化学反応による膜の品質低下が発生する可能性があることを明らかにすることができた。

【研究概要】

半導体デバイス用絶縁膜として期待されている、比誘電率の高い HfO_2 薄膜の品質に及ぼす膜組成(酸素欠損や格子間炭素等の点欠陥)の影響について放射光を応用した硬X線光電子分光分析で実験的に検討した。

【特記すべき成果の詳細】

原子層成膜法で組成を変化させて堆積した酸化ハフニウム(HfO_2)薄膜のバンド構造は、堆積条件に依存して変化する膜内部の組成(酸素欠損濃度、余剰炭素濃度)により1 eVのオーダーで変化することを明らかにできた(図1)。すなわち、点欠陥に起因した膜の組成ゆらぎにより、膜の品質が著しく低下し、電気特性を支配するバンドギャップにも無視できない変化が生じることを実証することができた。

また、電極薄膜形成により、電極界面近傍のハフニウムあるいは酸素の結合エネルギーが低エネルギー側にシフトし結合力の低下(膜質の不安定化)が発生することが分かった(図2)。

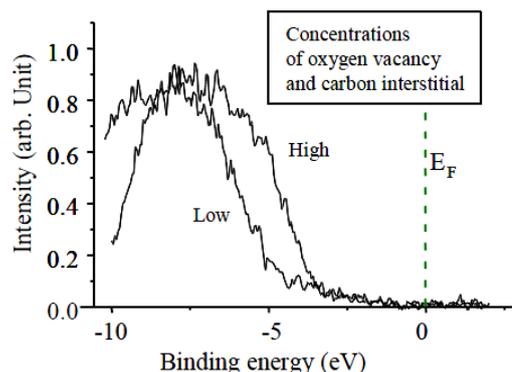


図1 結晶欠陥起因のFermi端近傍バンド構造変化の測定

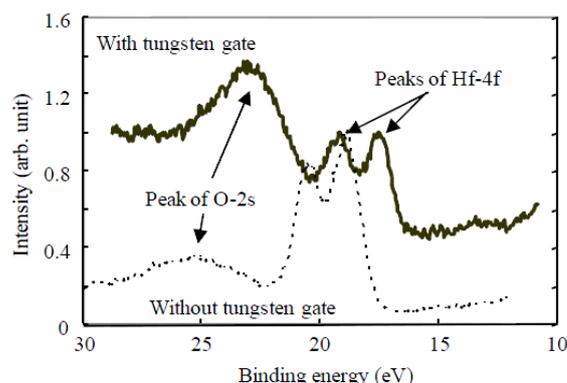


図2 タングステン電極薄膜堆積に伴うHf-4fスペクトル変化の測定

次世代型リチウム二次電池用硫黄系固体電解質材料の評価

^a(独)産業技術総合研究所, ^b(独)物質・立命館大学SRセンター
竹内友成^a, 蔭山博之^a, 妹尾 博^a, 中西康次^b, 太田俊明^b

ナノネット事業で初めて可能になった成果

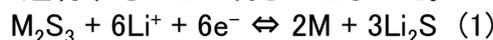
1. 民間企業では自社所有できない、放射光施設を利用することで、二次電池の高性能化に道をつけた。
2. 二次電池開発を行っているグループが、ナノネット事業を通して、放射光施設のスタッフと共同で研究開発することで、放射光軟X線XAFSが、二次電池材料の評価にも革新的な貢献ができることを示した典型的な事例である。
3. 充放電曲線、プローブ深さの異なるXAFS測定の結果から、従来のリチウム電池正極材料より10倍高いエネルギー容量を持つ新しい材料として働くことを確認した。

【研究概要】

モバイル情報電子機器の利便性の更なる向上や、ハイブリッド自動車・電気自動車の航続距離の更なる伸展のためには、現行のリチウムイオン電池を超える高い性能の電池が必要とされる。本研究では、高エネルギー密度が期待される硫黄系正極材料の新しい作製方法を開発し、この材料が充放電機構でどのように劣化するかをS, Pの局所構造をXAFSで調べることで、解明した。

【特記すべき成果の詳細】

通電焼結法をもちいることで伝導率を向上させ、サイクル特性の高い正極材料, M_2S_3 ($M=Ga, Al$)を開発した(図1)。これら充放電およびXAFS測定の結果(図2)より, Al_2S_3 電極および Ga_2S_3 電極いずれも下に示す2段階で充放電反応が進行することが明らかとなった。



これより理論容量としては Al_2S_3 が 1874 mAh g^{-1} , Ga_2S_3 は 1137 mAh g^{-1} と算出でき, いずれも $LiCoO_2$ など既存の電極材料の10倍前後の容量が得られることが分かった。

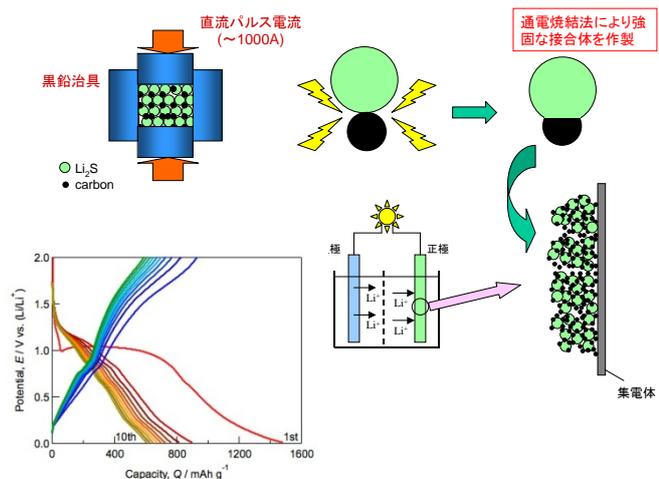


図1：通電焼結法を用いた Li_2S-C 複合体作製の概略と、 Ga_2S_3 正極の充放電曲線

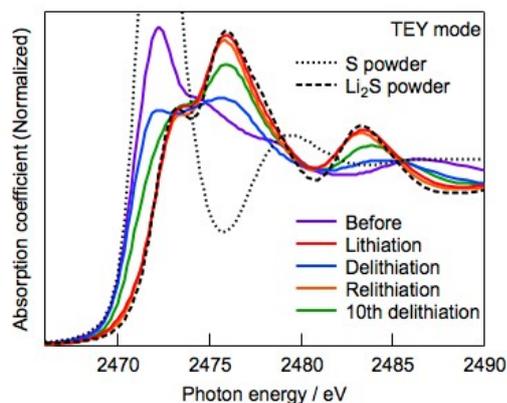


図2 充放電前後の Ga_2S_3 のS K端XANESスペクトル。