

武藏工業大学  
総合研究所 紀要

第1号

平成 17 年 5 月  
武藏工業大学・総合研究所

## 卷頭言

武蔵工業大学・総合研究所は、本学における重要研究拠点として、2004年4月に新しく発足した。

本総合研究所は、主としてプロジェクト研究を強力かつ効率的に推進し、社会のニーズに迅速に対応するために組織されたものである。初年度は、平成16年度に文部科学省から選定された2つのプロジェクト研究機構、すなわち、学術フロンティアである「エネルギー環境科学研究中心」と、ハイテクリサーチセンターの一つである「シリコンナノ科学研究中心」の2部門でスタートしたが、将来的にはさらに新しいプロジェクト研究を実施する部門を増設する予定である。

「エネルギー環境科学研究中心」は、これまで5年間実施してきたハイテクリサーチセンターの実績を踏まえ、さらに研究を強化推進するものである。具体的には、地球環境調和型エネルギーの技術開発、特に地球環境に対する負荷を低減できる燃料電池を主な研究対象とする。本学ではこれまで、小規模発電装置および自動車用電源を開発する目的で行ってきた、小型で低温動作可能な高分子電解質膜に関する世界的な研究実績があり、今後はこれらの技術を一段と高め、実用に供せられる高性能燃料電池の作製を目指している。

「シリコンナノ科学研究中心」は、文部科学省の特別推進研究や特定領域研究で実施してきた、半導体界面の研究および新IV族半導体の研究実績を踏まえ、半導体の基幹材料であるシリコンのナノ科学に関する研究を実施するものである。エレクトロニクスの中核をなす半導体デバイスの加工はすでにナノメーターの領域に入っているが、今後一層の性能向上を実現し、さらに新しい機能を有するデバイスを開発するには、シリコンを中心とする半導体材料およびデバイスのナノ科学の研究開発が必須である。取り上げるテーマは、ナノ領域のシリコン系材料作製と評価、ナノデバイスの開発、デバイス集積回路設計技術の開発など多岐にわたるが、いずれもシリコンナノ科学を基盤にした研究である。

本総合研究所は、産業界との協働を積極的に推進することをモットーとしており、研究成果のいち早い社会還元を目指している。

本書は、この1年間の総合研究所の活動状況をまとめたものであり、研究および教育活動が本格化し、本学における研究拠点として立ち上がってきの軌跡と、主要成果を示すものである。

2005年5月

武蔵工業大学・総合研究所

所長 白木 靖寛

## シリコンナノ科学研究センター

シリコンナノ科学研究センターは、これまで、文部科学省の特別推進研究や特定領域研究で実施してきた、半導体界面の研究および新IV族半導体の研究や、企業との共同研究の実績を踏まえ、半導体の基幹材料であるシリコンのナノ科学に関する研究を実施すべく計画されたものである。エレクトロニクスの中心をなす半導体デバイス、特にシリコン高集積化回路（VLSI）の加工は、すでにナノメーターの領域に入っているが、今後一層の性能向上を実現し、さらに新しい機能を有するデバイスを開発するには、シリコンを中心とする半導体材料およびデバイスのナノ科学の研究開発が必須である。デバイスの最小加工寸法が100nmを下回り、いまや50nm以下のデバイス開発が進められているが、その開発過程は決して平坦ではなく、多くの物理的限界が立ちふさがってきている。これを解決するためには、力ずくの開発ではもはや不十分であり、ナノ科学に立脚した研究開発が鍵となっている。本研究センターは、このシリコンナノ科学に関する実験的理論的研究と教育を行うために整備され、学内はもとより学外にも広く供用される施設である。具体的には、クリーンルームを主体とする約500m<sup>2</sup>の研究室が整備され、電子線描画装置やイオン打込み装置などの加工プロセス装置、分子線エピタキシー装置などの結晶成長装置、高分解X線回折装置や原子間力顕微鏡などの評価装置を備えている。これらの装置の搬入整備は2004年度前期にほぼ終了し、現在本格稼動状態に入っている。

本研究センターでは、本学の教員はもとより、大学院生を主体とする学生が研究に従事している。また学外との共同研究も活発に行っており、山梨大学、慶應義塾大学、東北大學、さらには中国科学院半導体研究所や台湾の国立成功大学などから、研究者や学生を受け入れ、研究交流を積極的に実施している。

主要な研究テーマは以下に示すとおりであるが、いずれもシリコンナノ科学を基盤にした研究である。

- \* シリコン系ナノ構造の作製と物性評価に関する研究
- \* シリコン系ナノデバイスの開発
- \* シリコン系デバイスの低消費電力化の研究
- \* SiGe系デバイスの超高速化と光配線に関する研究
- \* マルチメディア用LSIの設計技術の開発
- \* 信号処理、センサー応用LSIの設計と開発
- \* ナノ・マイクロマシンの開発

2005年5月

シリコンナノ科学研究センター

センター長 白木 靖寛

## 環境エネルギー科学研究センター

許容可能な水準で環境を維持しながら、生活の質の向上と社会の持続的発展を可能とするためには、クリーンなエネルギー源の確保と産業活動或いは日々の生活で生じる環境負荷物質の低減が喫緊の課題である。このような人類共通の克服に長期間を要する困難な課題に対して、研究者の得意分野を生かしながら、連携を強化して強力に推進するために本研究センターは設立された。そこでは、他大学或いは公的研究機関と連携した課題も設定しており、密接な連携を保ちながら研究を進めている。

環境とエネルギーに関わる分野は広範囲にわたるので、重点的に取り組むべき課題を絞り込む必要がある。私達はこれまでに文部科学省のハイテクリサーチセンター、科学研究費或いは新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)等より助成を頂き、燃料電池、中でも直接メタノール形燃料電池の研究と環境負荷物質の低減技術に関して多くの成果を挙げてきた。そこで、これらの成果と蓄積された技術を生かし一層の研究の深化と応用を図るために、小型燃料電池を中心としたクリーンエネルギー技術開発と、光触媒や放電処理を中心とした環境負荷低減技術開発に関する研究に取り組むことにした。

クリーンエネルギー技術開発に関しては、直接メタノール形燃料電池の高性能化に必要な新規電解質膜の開発、電極触媒の特性向上、電池特性の解析さらにはシステムの最適化を重点課題として研究を進めており、独自技術で燃料電池を動作させることを目標として研究を進めている。また、燃料の確保の観点から、水素製造及び利用に関する研究についても取り組んでいる。環境負荷低減技術開発に関しては、光触媒による環境負荷物質の分解除去、ミクロ多孔体による吸着特性の解析及び放電分解法による大気汚染物質の分解等を重点課題として研究を進めている。

本研究センターでは、本学の工学部と環境情報学部の教員及び学生に加えて、東北大学、産業技術総合研究所、東京工業大学、名古屋大学、大阪大学、大分大学等の学外の研究者と共に研究を進めている。

主要な研究テーマを以下に示す。

- \* 新規電解質膜及び電極触媒の作製と評価
- \* 膜・電極及び界面の電気化学的及び物理的な挙動解析
- \* 燃料電池の特性解析及び信頼性・安全性・性能の向上
- \* 環境負荷低減物質の低減に有効な高性能光触媒の開発
- \* 大気汚染物質の放電分解法技術の開発
- \* 炭素系複合材料による環境浄化

2005年5月

環境エネルギー科学研究センター

センター長 永井 正幸

## 総合研究所構成員

所長 白木靖寛 特任教授  
副所長 兼務 渡辺 健 システム情報工学科講師・国際産官学連携室室長

### シリコンナノ科学研究センター

センター長 兼務	白木 靖寛	(半導体工学)
兼務	丸泉 琢也 工学部・教授	(半導体工学)
兼務	田口 亮 工学部・教授	(信号処理)
兼務	秋谷 昌宏 工学部・教授	(集積回路)
兼務	宮内 新 工学部・教授	(集積回路)
兼務	野平 博司 工学部・助教授	(電子物性)
兼務	鳥居 肇 工学部・助教授	(マイクロマシン)
服部 健雄	客員教授 [武藏工大・名誉教授]	(電子物性)
中川 清和	客員教授 [山梨大・教授]	(半導体工学)
吉見 信	客員教授 [ソイテックアジア・インク・チーフサイエンティスト]	(半導体工学)
マクシム ミロノフ	助手	
奥井登志子	研究員	
夏 金松	研究員	
兼務 田口 貞憲	技術員	
大竹 省自	技術員	

### エネルギー環境科学研究センター

センター長 兼務	永井 正幸 工学部・教授	(無機材料化学)
兼務	高木 靖雄 工学部・教授	(エネルギーシステム)
兼務	山根 公高 工学部・助教授	(エネルギーシステム)
兼務	鳥山 保 工学部・教授	(材料分析・計測)
兼務	若林 英彦 工学部・助教授	(材料分析・計測)
兼務	小林 光一 工学部・教授	(有機材料化学)
兼務	高橋 政志 工学部・講師	(有機材料化学)
兼務	鏘木 裕 工学部・教授	(炭素材料科学)
兼務	宗像 文男 工学部・教授	(固体化学)
兼務	江原 由泰 工学部・助教授	(電子化学)
兼務	吉崎 真司 環境情報学部・助教授	(環境緑化工学)
兼務	梅村 和夫 工学部・講師	(生物物理学)
	岡田 達弘 共同研究者 [産業技術総合研究所・主任研究員]	(電気化学)
	河本 邦仁 共同研究者 [名古屋大・教授]	(固体材料学・無機反応化学)
	小栗 慶之 共同研究者 [東工大・助教授]	(イオンビーム応用工学)
	和田 雄二 共同研究者 [大阪大・助教授]	(光化学・ナノ機能材料化学)
	宮下 徳治 共同研究者 [東北大・教授]	(高分子ナノ材料学)
	大谷 朝男 共同研究者 [群馬大・教授]	(材料設計化学)
	豊田 昌宏 共同研究者 [大分大・教授]	(無機材料化学)
事務員	徳植 久子 国際産官学連携室	

## 目 次

1. 平成16年度 活動報告	1
2. 平成16年度 研究概要	
シリコンナノ科学研究センター	3
歪 Si/Ge 系半導体ヘテロ構造に関する研究	白木 靖寛
シミュレーションによる量子・ナノデバイスの研究	丸泉 琢也
高性能画像処理チップの実現を目指して	田口 亮
センサー応用 L S I の設計と開発	秋谷 昌宏
X線光電子分光法による量子・ナノデバイスの研究	野平 博司
ナノ・マイクロマシンの製作	鳥居 肇
Development of new thin and relaxed high Ge content SiGe/Si(001) virtual substrates	マクシム ミロノフ
H16年度成果報告	奥井登志子
Enhancing the Light Emission from siGe Quantum Structures using Photonic Crystals	夏 金松
エネルギー環境科学研究センター	13
シリカナノ粒子分散電解質膜の作製とそれを用いた 燃料電池の特性	永井 正幸
固体高分子形燃料電池の運転に起因する劣化の解明	高木 靖雄
波長分散粒子線誘起X線分析法 (WDX-PIXE) による直接 メタノール型燃料電池中の硫黄の分析	鳥山 保
Langmuir-Blodegett 法による半導体ナノ微粒子層の調製 とその光触媒作用	小林 光一
Poly (p-phenylene-benzo-bis-oxazole) 繊維からの 炭素繊維の黒鉛化、膨張化と二重層容量	鎌木 裕

エネルギー変換材料用セラミックス材料の研究

宗像 文男

環境負荷低減システムの研究

江原 由泰

### 3. 研究論文

シリコンナノ科学研究センター	23
エネルギー環境科学研究センター	51

## 総合研究所 平成16年度活動報告

月	日	活動内容
4	13	第1回所内会議
	24	総合研究所開所式及び竣工式
5	10	第2回所内会議
	10	第1回運営委員会
	14	近隣への説明会・懇親会
6	7	第3回所内会議
	22	学長視察
7	5	既存棟2階教室及び女子トイレ改修工事完了
	22	第15回所内会議
8	9	学内向け総合研究所見学会
9	6	第5回所内会議
10	4	第6回所内会議
	8	第2回総研マスターープラン検討WG
	15	日本学術振興薄膜第131委員会研究会開催
11	8	第7回所内会議
	12	第4回総研マスターープラン検討WG
	18	シリコンナノテクノロジー（応用物理学会）開催
	24	電気電子情報工学科教室会議開催
12	6	第8回所内会議
	25	冬期期間中夜回り警備の導入（～1/7）
1	24	第9回所内会議
	28	学長室会議開催
2	14	第10回所内会議
	14	第2回運営委員会
	16	柏三水会見学
3	7	第11回所内会議
	9	コンファレンスホール（階段教室）音響設備一式設置
	11	学術フロンティア第2回シンポジウム開催

# 平成 16 年度 研究概要

# シリコンナノ科学研究中心

# 歪み Si/Ge 系半導体ヘテロ構造に関する研究

総合研究所シリコンナノ科学研究中心 白木靖寛 澤野憲太郎

## 1. はじめに

微細化により性能向上を図ってきた Si-ULSI は、微細化限界を迎えるにつれて新たな性能向上策が求められている。この中で、キャリア移動度を大幅に向上させることができる歪み Si/Ge 系ヘテロ構造に大きな期待が集まっているが、デバイス応用に向けては、まだ解決すべき課題が多い。その一つに、ヘテロ構造形成に必要となる SiGe 擬似基板があり、膜厚が薄く、ウエハ全面にわたり、高均一かつ低転位なものが求められている。そこで、本研究では、空間分解顕微ラマン分光法を駆使し、擬似基板における結晶歪み場分布を詳細に評価できる手法を開発するとともに、Si 表面へのイオン注入法を巧みに利用した超高品质な SiGe 擬似基板作製手法の開発を目指した。

## 2. 研究成果

まず、擬似基板の高均一・低転位化に向け、従来、一般的に用いられてきた傾斜組成法による SiGe 擬似基板の歪み場分布を今回開発の評価手法により解析、評価した。結晶の歪み量に対応するラマンスペクトルのピーク値をマッピング測定した結果を図 1 に示す。これより、SiGe 層内部の転位が SiGe 層表面付近まで歪み場ゆらぎを及ぼす事で、上部歪み Si 層の歪みゆらぎをもたらす事を初めて示す事が出来た。この不均一により、歪み Si 層が局所的に歪み緩和を起こすとともに、歪みゆらぎ量の増大を引き起こし、デバイス作製の際に非常に大きな問題となる事が顕著に示された。さらに、傾斜組成法における表面ラフネスの発生機構として、この歪み場ゆらぎによる結晶成長メカニズムの大きな変調作用にある点も、はじめて実証する事ができた。

次に、超高品质な擬似基板作成を目指し、イオン注入法を用い作製した薄膜 SiGe 擬似基板の評価を行った。Ar イオン注入により欠陥を導入した Si 基板上に、SiGe 層を成長させることで、従来の傾斜組成法、低温バッファ法などに比べ、極めて薄い膜厚で、歪み緩和を大きく促進させ、高品質化する事に成功した。TEM 解析により（図 2）、イオン注入欠陥が転位源となり、ヘテロ界面付近で転位ループが高密度かつ均一に形成されている事が分かった。さらにその転位は Si 基板界面に閉じ込められ、デバイスを作製する表面付近は無転位である事が確かめられた。さらに、ウエハ面内の均一性に関しては、SiGe 層膜厚が 100 nm であるにも関わらず、膜厚 2 μm の傾斜組成擬似基板よりも均一性が高い事がラマン測定により確認できた。

以上の結果より、イオン注入法による転位制御によって、従来法に比べて、非常に薄く、かつ高品质な SiGe 擬似基板の作製技術開発に成功したと言える。

## 3. 今後の研究計画

今回の研究成果をもとに、転位制御によって歪み場ゆらぎの抑制された高品质 SiGe 擬似基板を用い、歪みチャネルデバイスの開発を推進する。さらに歪み場、転位構造などの結晶構造解析もより詳細に進め、シリコンナノ材料研究も深めてゆく。

## 4. 成果発表

- 1) K. Sawano, et al., Appl. Phys. Lett. 85(2004) pp. 2514-2516.
- 2) K. Sawano, et al., Appl. Surf. Sci. 224(2004) pp. 99-103. など

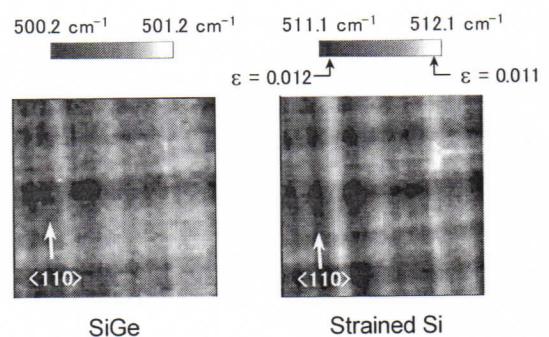


図1 歪Si/緩和SiGe構造ラマンマッピング像



図2 SiGe緩和層のTEM像

## シミュレーションによる量子・ナノデバイスの研究

工学部電気電子情報工学科

量子・ナノデバイス研究室 丸泉琢也

### 1. はじめに

シリコンナノ科学研究センターでは、IV族半導体ヘテロ構造を利用する量子・ナノデバイスの研究開発を進めている。本研究では、材料、プロセス、デバイスの各階層にわたるシミュレーション技術を活用し、量子・ナノデバイスの開発を支援、加速する事を目的とし、平成16年10月より研究を開始した。本報告書では、昨年度進めたシミュレーション環境の整備とこれを用いた研究成果の一部について報告する。

### 2. シミュレーション環境整備

材料、プロセス、デバイスの各階層にわたるプログラム（表1）、並びにPCクラスタ(8-CPU)、SMP-WS(Itanium2 4-CPU/32GB)、OSF1-WS(4-CPU)、HPUX-WS(1CPU/4GB)を総合研究所に整備した。

表1. 導入プログラム一覧および量子・ナノデバイス開発への適用課題

プログラム	分類	量子・ナノデバイス開発への適用課題	備考
deMon	ab initio 量子化学計算	XPS ケミカルシフトの第一原理計算	モントリオール大
Gaussian 03	ab initio 量子化学計算	CVD 成膜反応解析、高誘電率膜の安定性	Gaussian Inc.
TAPP 3.0	ab initio バンド計算	結晶パルク、表面電子状態、STM 像解析	東京大学
MS Modeling	分子、結晶モデリング	半導体結晶表面モデル、ヘテロ界面モデル生成	accelrys®
CLP 7	結晶塑性解析	結晶転位の特性並びに密度の定量解析	北見工大
ENNEX	TCAD ツール	デバイス製造プロセス、MOS デバイス TCAD	SELETE
ANSYS9.0	FEM 統合パッケージ	デバイス構造応力評価、マルチフィジックス	ANSYS Inc.
DAMOCLES	MC デバイス解析	極微細 MOS、ヘテロデバイス伝導解析	IBM(2005/6)

### 3. 研究成果の紹介

次世代ナノスケール MOS デバイスのゲート絶縁膜として、希土類酸化物などの高誘電率膜が産学一体となり精力的に検討されている。本研究では、東京工業大学量子ナノエレクトロニクス研究センター小田研究室で開発中のPr酸化物に関し、Si-2p<sub>3/2</sub>、O-1s XPSケミカルシフト並びに構造安定性について第一原理計算による解析を行い、Si基板界面構造に関し検討を加えた。酸化物構造モデルとしては、シリケート構造、シリサイド構造、欠陥シリケートの三種を用い、軌道エネルギー ( $\epsilon$  /eV) によりケミカルシフトを評価した。Si-2p<sub>3/2</sub>計算結果を表2に示す。O-1s XPSスペクトル傾向と一致する結果には至っていないが、トータルエネルギーの比較から、シリサイド結合は、欠陥シリケート構造に比べ、シリサイド構造は生じない事などが示された。

### 4. 今後の研究計画

平成17年度は、引き続き希土類酸化物などのXPSケミカルシフト計算・構造安定性解析を進めるとともに、転位力学によるSiGe擬似基板での転位進展、ナノスケール MOS の応力・転位分布解析、MC デバイス解析によるヘテロ構造デバイスの伝導特性評価、断面 STM で観察されるI-V特性評価など、シリコンナノ科学研究センターの実験と連携しながら進めて行く。

### 5. 成果発表

- 藤田他、第52回応用物理学関係連合講演会、1p-ZB-6(2005)。

表2 Pr膜構造におけるSi-2p軌道エネルギー

	シリケート	欠陥シリケート	シリサイド
モデル			
$\epsilon$	116.73 eV	116.04 eV	115.74 eV

## 高性能画像処理チップの実現を目指して

工学部電気電子情報工学科 田口 亮

地上波ディジタルTVが実用化段階に入り、そのTV信号に対する処理要求が急激に高まっている。さらに、液晶やプラズマディスプレイ等の大型フラットディスプレイの普及により、大型画面でも鑑賞に堪えるように映像の質改善を行う必要が生じてきている。我が研究室では、これらの要求を満たす映像信号処理アルゴリズムの開発とその早期のチップ化を目指している。

地上波ディジタルTV信号に対して要求される処理を整理してみる。地上波ディジタルTVの映像信号はMPEG標準符号化方式で符号化されている。MPEG符号化は映像信号圧縮を目的とした不可逆符号化であるから、映像信号には符号化による劣化が生じている。映像信号はカラー信号であるが、カラー信号は輝度成分と色差成分に分解して符号化・伝送される。よって、輝度成分と色差成分に対する処理の要求も異なる。輝度成分に対しては、ブロック歪み、モスキート雑音と言った符号化に起因する劣化を低減させる処理が重要である。一方、色差成分に対しては符号化の際に画像サイズを変化させるフォーマット変換による劣化を低減させることが重要である。

大型フラットディスプレイのための映像処理としては、映像を劣化させることなくその画像サイズを拡大させる解像度強調処理、映像の振幅方向に対する情報を増加させるビット長伸張処理、そして、フレームレートを向上させる処理が上げられる。これら処理はすべて、一度、映像信号をデジタル化する際に失った情報を再生（推定）しようとする処理であり、無から有を導く、一見不可能な処理もあるが、それら処理が質向上に不可欠となる。

現在の我が研究室の開発状況について整理を行ってみる。MPEG符号化映像に対する質向上のためのアルゴリズムとしては輝度信号に対してはブロック歪み低減法[1]を、色差信号に対してはフォーマット変換に対する弊害の回避を行う方法[2]の開発を既に終えている。フォーマット変換に対する弊害回避法はFPGA(Xilinx社製 Virtex II)への実装も行っており 202MHzで動作可能となっている[3]。一方、大型ディスプレイにための画質改善法であるが、解像度強調アルゴリズムの開発[4]とFPGAへの実装を終えている。動作周波数は52MHzであり、 $1024 \times 768$ (XGA)サイズのフレームを、秒30フレーム解像度向上させることが可能となっている[5]。その他、フレームレートを向上させる処理アルゴリズムはプロトタイプ[6]が開発済みであり、さらなる向上を目指す。ビット長伸張処理のアルゴリズムは、現在、開発中である。

本年度は、地上波ディジタルTV信号に対する処理アルゴリズムのFPGA実装を終わらせ、さらに、大型ディスプレイのための画像処理アルゴリズムの開発を終え、順次、FPGAへの実装を行う予定である。

### 文献

- [1] 宮田, 田口 : 電子情報通信学会論文誌(A), Vol.J87-A, No.2, pp.265-273, 2004年2月.
- [2] 杉田, 田口 : 電子情報通信学会論文誌(A), Vol.J88-A, No.6, 2005年6月掲載決定
- [3] 山岸, 田口 : 2005年電子情報通信学会総合大会講演論文集,A-20-9, 2005年3月 CD-ROM
- [4] 高橋, 田口 : 電子情報通信学会論文誌(A), Vol.J84-A, No.9, pp.1192-1201, 2001年9月.
- [5] 多田, 田口 : 2005年電子情報通信学会総合大会講演論文集, A-20-10, 2005年3月 CD-ROM
- [6] 藤原, 田口 : 2005年電子情報通信学会総合大会講演論文集, A-4-5, 2005年3月 CD-ROM

# センサー応用 LSI の設計と開発

工学部電子通信工学科

秋谷昌宏

本年度は LSI 設計の前段階として味覚センサーに着目して検討をおこなった。

以下に成果を示す。

## [要旨]

LB 膜を用いた味覚センサにおいて、基本 5 味に対して呈味溶液滴下による膜電位変化と応答時間をパラメータとして実験的検討を行い、新たに Au,Ti,Cr 等の蒸着金属電極材料の違いによる応答特性の改善効果を検討し、最終的に基本 5 味の識別能力向上の可能性について見通しを得た。

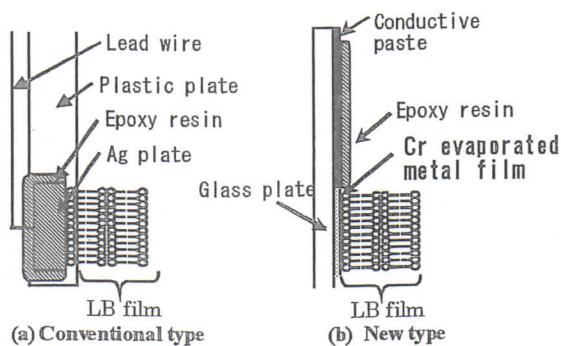


Fig.1 Sensor structure

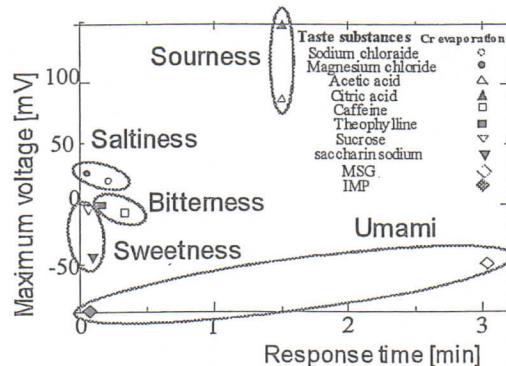


Fig. 2 Discrimination chart

## 文献

- 1) 高藤智史、秋谷昌宏 「LB 膜味覚センサ応答の検出電極金属依存性」  
電気学会論文誌 E Vol. 125E-3, pp.141-145, 2005

# X線光電子分光法による量子・ナノデバイスの研究

工学部電気電子情報工学科

量子・ナノデバイス研究室 野平博司

## 1. はじめに

シリコンナノ科学研究中心では、IV族半導体ヘテロ構造を利用する量子・ナノデバイスの研究開発を進めている。本研究では、量子・ナノデバイスの開発を支援、加速する事を目的としてX線光電子分光測定をはじめとする材料評価技術を活用し、高誘電率膜/Si界面構造の評価、歪みSi/SiGe構造の酸化過程の解明を行っている。本報告書では、昨年度行った歪みSi/SiGe構造の酸化過程についての研究成果の一部を述べる。

## 2. 研究設備

総合研究所には、高誘電率材料の成膜、加工のための平行平板型スパッタリング装置（アネルバ㈱、L-250S-FH（特型）、図1）、エッチング装置（アネルバ㈱、L-201D-SLA（特型）、図2）がある。また、世田谷キャンパス・半導体特別研究棟には、超高分解・高感度X線光電子分光装置ESCA-300、分光エリプソ装置を所有している。

## 3. 研究成果の紹介

$\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 層上に形成した膜厚2.7nmの歪みSi層を酸化して得られるシリコン酸化膜の組成の深さ方向変化を、まず高分解能ラザフォード後方散乱法により決定し、この結果に基づいて、角度分解Ge 3dおよびSi 2p光電子スペクトルについて解析し、次の結果が得られた。  
a) 歪みSi形成時に、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 層の一部が歪みSi中に拡散する。  
b) 歪みSiの酸化後の $\text{SiO}_2/\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 界面は、酸化前に歪みSi層上に形成されていた自然酸化膜とSiとの界面と同程度に急峻である。  
c) 酸化前に歪みSi中に存在していたSiGeの大部分は、酸化時に基板に押し込まれるが、SiGeの一部は、歪みSiがすべて酸化された後も酸化されずに酸化膜中に残る。

## 4. 今後の研究計画

平成17年度は、引き続き希土類酸化物/Siの界面構造、深さ方向組成分布をXPSで評価し熱的に安定な希土類酸化物/Si界面構造を探る。これらの結果と丸泉グループのシミュレーション（ケミカルシフト計算・構造安定性解析など）による研究と連携しながら進めて行くことで、量子・ナノデバイス実現のために不可欠な高品質な高誘電率絶縁膜/Si界面の実現をめざす。

## 5. 成果発表

- 1) T. Hattori, et al., Appl. Surf. Sci. **234** (2004) pp. 197-201.
- 2) H. Nohira, et al., Appl. Surf. Sci. **234** (2004) pp. 493-496.
- 3) H. Nohira, et al., Appl. Surf. Sci. **237** (2004) pp. 134-138.
- 4) M. Shioji, et al., Appl. Phys. Lett. **84** (2004) pp. 3756-3758.
- 5) H. Nohira, et al., Appl. Phys. Lett. **86** (2005) pp. 081911\_1 -081911\_3.  
など

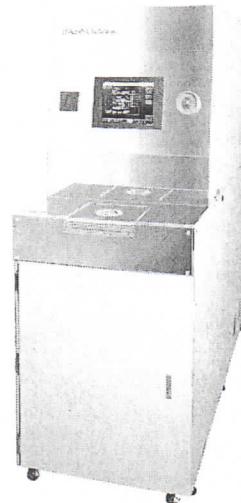
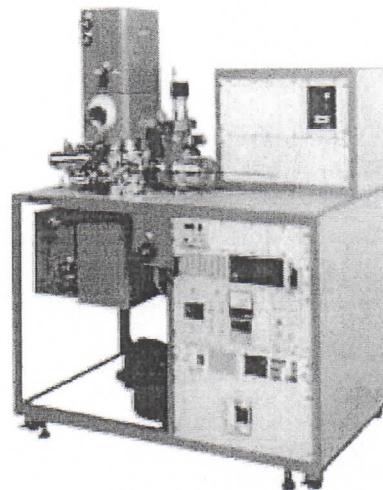


図1 平行平板型スパッタリング装置

図2 エッティング装置

## ナノ・マイクロマシンの製作

鳥居 肇

我々のグループでは、ナノ・マイクロマシンの研究を目的としており、現在は、総合研究所の設備を用いて、特に微細加工(Micro Fabrication)技術の習得と確立を第一目標としている。これまでに得られた成果として、現在実施可能な加工技術は以下の通りである。

### 1) 基本的なパターニング技術

フォトリソグラフィと湿式酸化による  $\text{SiO}_2$  薄膜の生成を組み合わせて、様々な形状のパターニングが可能である。

### 2) ウェットエッチ(等方性、異方性)による切削加工

上述のパターニングと、等方性及び異方性エッチを組み合わせて、立体構造の製作が可能である。コーナー部のアンダーカットを考慮した形状作成等を行っており、図1に示すような、幅  $5\mu\text{m}$ 、厚さ  $800\text{nm}$ 、長さ約  $100\mu\text{m}$  のマイクロブリッジの製作に成功している。

### 3) 基板の直接接合技術

極めて清浄かつ平坦な Si 基板または  $\text{SiO}_2$  薄膜付き Si 基板を直接接合することができる。Chemical Mechanical Polishing(CMP)による表面研磨を施した基板を圧着後、電気炉にて  $1100^\circ\text{C}$  前後の熱処理を行うことにより、非常に強力な接合が得られることを確認している。

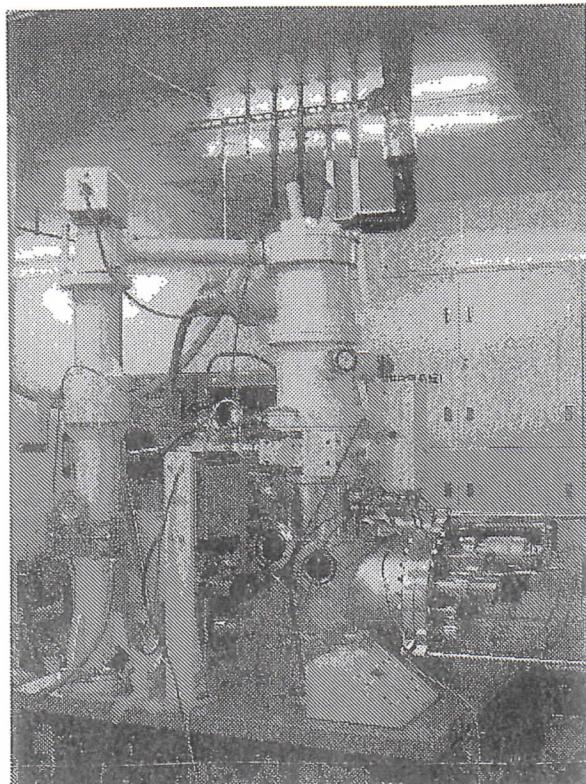
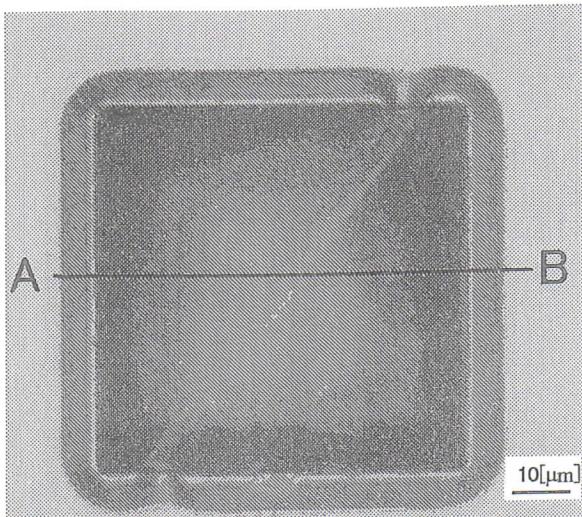
### 4) 真空蒸着による電極の生成

一般的な真空蒸着装置により、Al 電極を作成可能である。

さらに、現在立ち上げが進行中の技術として、図2に示す集束イオンビーム(FIB)装置を用いた、 $50\text{nm}$  オーダーの切削加工とスパッタ堆積が挙げられる。真空系及び周辺部は既に動作可能であり、現在核心部分のイオンビーム光学系の立ち上げ、調整を行っている。これにより、超微細な穴空け・くり抜き加工が可能となる。

今後は、ナノ・マイクロマシンの製作に不可欠なポリシリコン犠牲層の成膜とそのエッチ技術を確立することが当面の目標である。また、ボロンドープ層を作成し、その高い選択比を利用した高アスペクト比エッチとエッチストップの実現も目標としている。

当グループは本来、より大型の電磁アクチュエータの研究グループであり、本来得意とするのは磁性応用である。このため、多く提案されている静電型マイクロマシンのみならず、磁性薄膜の成膜を視野に入れた、超小型磁気マイクロアクチュエータの提案・製作を行っていく予定である。



# Development of new thin and relaxed high Ge content SiGe/Si(001) virtual substrates

Dr M. Myronov

Research Center for Silicon Nano-Science, Advanced Research Laboratories, Musashi Institute of Technology,  
8-15-1 Todoroki, Setagaya-ku, Tokyo 158-0082, Japan

## Introduction

A new type of thin and relaxed high Ge contents SiGe/Si(001) virtual substrate (VS) was proposed and grown by SS-MBE on Si(001) substrate. Such VSs are of great interest for device application and fundamental research. They can be used as a buffer for the growth of high hole mobility Ge quantum well (QW) heterostructures which are applicable to fabrication of high performance SiGe hetero-MOSFETs and MODFETs. Since the new VS is relatively thin, compared to a typically used several  $\mu\text{m}$  thick SiGe/Si VS, its thermal conductivity is less. This will result in better DC performance of SiGe hetero-MOSFET and -MODFET due to minimization the effect of overheating.

## Research results

The development of new thin and relaxed high Ge content SiGe virtual substrates was started in autumn 2004. It includes design of a new SiGe virtual substrates, MBE growth and characterization. In order to determine the Ge composition in SiGe epilayers and state of relaxation, the samples were characterized by high-resolution X-ray diffraction reciprocal space mapping and micro-Raman spectroscopy. Surface morphology of grown samples was characterized by AFM. The total thickness of grown epilayers of  $\text{Si}_{0.34}\text{Ge}_{0.66}$  VS is below 100nm. It can be compared to a typically used 1-8  $\mu\text{m}$  thick  $\text{Si}_{0.34}\text{Ge}_{0.66}/\text{Si}(001)$  VSs grown by various techniques. The first successful results were presented at *Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures ICSI-4* [1].

## Future research plan

Continue the development of new thin and relaxed high Ge content SiGe VS.

## 2004-2005 years activity list

- 1) M. Myronov, N. Usami and Y. Shiraki "New approach for the growth of thin and relaxed  $\text{SiGe}_{0.66}$  virtual substrates" ICSI-4 (Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures) May 23-26, 2005, Awaji Island, Hyogo, Japan, pp. 142-143.
- 2) M. Myronov and Y. Shiraki "Annealing induced holes mobility enhancement in modulation doped SiGe heterostructures grown by SS-MBE" 13<sup>th</sup> Euro-MBE Workshop, March 7-9 2005, Grindelwald, Switzerland, pp. p63-p64.

**[目的]**

SiGe 系微細ヘテロ構造において走査型トンネル顕微鏡によるナノ領域でのポテンシャル分布計測および解析を行う。

**[達成状況]****1. Si pn 接合の STM による評価**

Si(001) *p* 型基板上に作製された *pn* 接合（キャリア密度は、 $p = 10^{17} / \text{cm}^3$ 、 $n = 10^{20} / \text{cm}^3$ ）について、STM 評価を行った。測定直前に HF+HCl 溶液中で表面を水素終端し、超高真空中 STM により評価した。

得られた STM 像を Fig. 1 に示す。STM 像において A のほぼ一様なコントラストで見られる領域が  $n^+$  型領域である。また、帯状の部分 C が *p* 型領域、その両側に見られる黒い部分 B が空乏層領域であると考えられる。特に空乏層領域が黒いコントラストで見られているのは、キャリアが少ない領域であるため探針が試料表面に近づいた結果であると考えられる。また、これらのコントラストは STM 測定時のサンプルバイアス電圧に依存して変化することから、*pn* 接合の電気的性質を示していると言える。

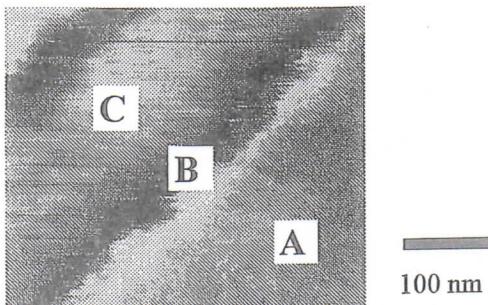


Fig. 1: STM image of Si *pn* junctions.

次に、*pn* 接合の各領域においてトンネル電流－試料バイアス電圧 ( $I_t-V_s$ ) 特性を評価した。Fig. 1 中、□A, B, C で示す領域において測定した  $I_t-V_s$  曲線を Fig. 2 に示す。各領域において得られた局所的な  $I_t-V_s$  曲線は、STM 測定系を MIS 構造 [Metal = tip, Insulator = vacuum gap, Semiconductor = Si] に仮定して考えることができる。A 領域では正・負バイアス電圧において対称的な  $n^+$  型半導体の  $I_t-V_s$  特性が見られている。領域 B においては、負バイアス電圧側でトンネル電流が大きい  $I_t-V_s$  曲線が得られている。これらの領域ではトポグラフ像から探針－試料間距離が小さく、またキャリア密度も小さいために半導体表面のバンドが大きく曲げられている。その結果、キャリアが少ない空乏層であるが比較的大きなトンネル電流が得られている。領域 C では、トンネル電

流が負バイアス電圧側ではほとんど流れず、正バイアス電圧側で急激に増加する *p* 型（キャリア密度  $\sim 10^{17} / \text{cm}^3$ ）の  $I_t-V_s$  曲線が得られた。得られた  $I_t-V_s$  曲線は *pn* 接合近傍において半導体表面近傍における局所的なバンドベンディングを捉えており、*pn* 接合におけるポテンシャル分布を反映していると言える。

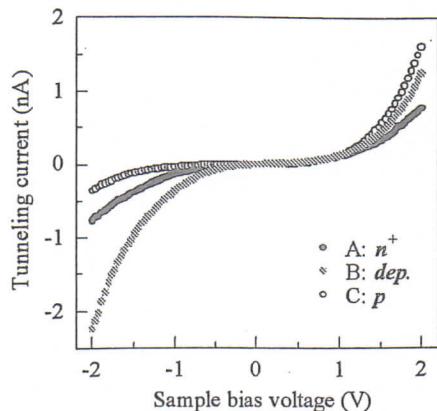


Fig. 2:  $I_t-V_s$  characteristics of the  $n^-$ -type, *p*-type, and depletion regions.

**2. SiGe pn 接合の STM 観察**

$\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  上に作製した *pn* 接合の STM 像を Fig. 3 に示す。STM 像において左上から下端にかけて見られる、幅約 200 nm の帯状領域が *n* 型領域である。また、その両側に見られる黒い部分が空乏層領域であり、ここから右上に向かって *p* 型領域へとコントラストが変化していく様子が見られる。このように、Si *pn* 接合と同様に各領域を STM 像によって視覚化することができた。

しかし、現段階では表面平坦性が悪いため、全体的に凹凸の影響も含まれており、電気的性質の違いを明瞭に捉えることができていない。表面のラフネスは主に SiGe 成膜時のものであると思われる。

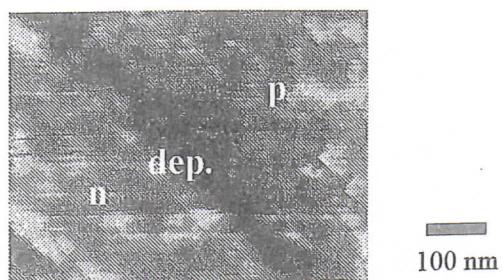


Fig. 3: STM image of SiGe *pn* junctions.

# Enhancing the Light Emission from SiGe Quantum Structures using Photonic Crystals

Advanced Research Laboratories

Jinsong Xia

## 1. Introduction

Quantum structures based on Si/Ge material are attracting more and more attention due to their high potential for making cost-effective devices on Si substrates, which realize Si-based optoelectronics circuits. The low possibility of radiative recombination of Si/Ge is enhanced greatly by the quantum confining effective. And microcavities based on 2-dimentional photonic crystals (PhCs) will be used to get better spectral purity, directionality, and luminescence yield. This report gives a basic guideline for the research work in past half year, results obtained, and plan for the coming year.

## 2. Research Topics

- Grow germanium self-assembled quantum dots and quantum wells on Silicon-on-Insulator (SOI); Optimising the growth conditions to get better photoluminescence properties. Gas-source molecular beam epitaxy (GS-MBE) and solid-source molecular beam epitaxy (SS-MBE) are used to grow the samples.
- Design the optimal photonic crystal microcavity structures based on numerical simulations. Finite-difference-time-domain (FDTD) method and plane-wave-expansion (PLE) are used to get the optical band structures of the PhCs and the resonation modes of the PhC microcavities.
- Fabricating high quality 2-dimensianl photonic crystals. E-beam is used to patter the profile of photonic crystals. SiO<sub>2</sub>, the etching mask is growth by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). Inductively coupled plasma (ICP) dry etching machine is used to etch out the structures.
- Photoluminescence (PL), AFM, X-ray diffraction, SEM, and TEM etc are used to get optical, morphological, and lattice information of the fabricated structures. Analysis is based on these informations.

## 3. Results

- A process procedure was proposed and optimised for 2-dimensional PhCs and microcavities.
- OptiFDTD (OptiWAVE, Inc.) and BandSolve (Rsoft, Inc.) have been installed for numerical simulations of PhCs. Some PhCs and microcavities including H1, H3, and H5 have been designed.
- The PL system was rebuilt. A new control system was set up. We coded new software for the system.
- We grown 8 samples using the GSMBE. 3-stacked self-assembled Ge quantum dos layers were grown on SOI wafer. PL measurement shows that light emission from quantum dots was achieved at 40K. Comparisons with Si wafer, the quality of the quantum dots on SOI wafer is same as on Si wafer.

## 4. Future Research Plan

- More numerical simulations will be done to design various optical microstructures based on PhCs.
- More measurement and analysis will be done.
- Multi-layer of self-assembled Ge quantum dots will be growth on SOI wafer using SS-MBE (VG Semicon V80). Growth condition will be optimised to get high intensity, small self-assembled Ge quantum dots at low temperatures.
- Some more complicated structures will be fabricated. In order to get vertical optical resonation, distributed bragg reflector (DBR) will be grown on grading virtual substrate with Ge QD layer embedded in.
- In further research, in order to get Ge QDs with uniform size and distribution, e-beam lithography will be used to pattern the substrate before growth the quantum dots.

# エネルギー環境科学研究センター

## シリカナノ粒子分散電解質膜の作製とそれを用いた燃料電池の特性

工学部環境エネルギー工学科・総合研究所

永井正幸・千葉陽介

直接メタノール形燃料電池はマイクロ燃料電池として注目を集めているが、その材質には改善すべき点が幾つか残されている。その主要な課題が、耐熱性の向上とメタノール透過性の低減である。そこで、加工性と無機物の耐熱性を併せ持つ有機-無機コンポジットに注目して、耐熱性及びメタノール透過抑制の検討を行った。マトリックスとして GPTS ( $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン [ $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CHOCH}_3$ ]) を採用して、その中に無機質ゾルのシリカゾル表面にプロトン伝導性のスルホン基を修飾しそれをマトリックス中に分散させることで、高プロトン伝導性のコンポジットを作製し、電解質膜の特性向上を図った。

シリカゾルにスルホン基を導入するため、MPTS( $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン)[ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SH}$ ]を用いて、ゾル表面を加水分解・重合反応により修飾させ、その後 MPTS の末端のメルカプト基 (SH) を過酸化水素によりスルホン化した。その後、ゾル・ゲル法により試料を作製した。得られた試料に関しては、分析評価の後に電気伝導度測定、ホットプレスを用いた強度評価、燃料電池評価装置による V-I 特性の測定などを行った。

SEM 観察によると、均一な組織をもつ数百ミクロンの厚みをもつ膜が得られることが分かった。また、液体ラマン分光法によるスルホン化過程の評価により、マトリックス中のメルカプト基は、過酸化水素によりスルホン化されることが確認できた。コンポジットの電気伝導度は、20°Cにおいて  $10^{-2}\text{ S/cm}$  以上であり、60°Cにおいてはそれよりも数倍高い値であった。

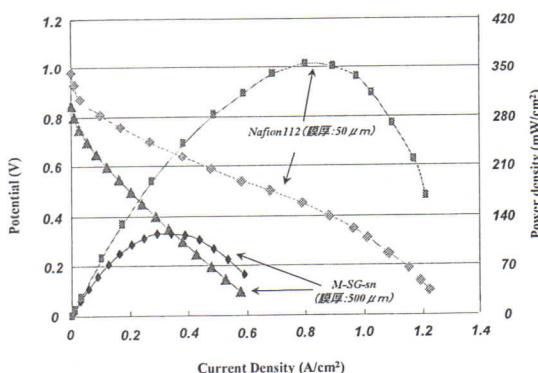


図 1 コンポジット試料の電池特性 (セル温度 40°C)

図 1 より開回路電圧は 0.89V 程度であり、電流密度  $0.33\text{ mA}/\text{cm}^2$  において出力密度約  $0.1\text{ W}/\text{cm}^2$  が得られることが分かる。理論起電力は約 1.2V であることから電位ロスが起こっていることが明らかであるが、膜のピンホールや電極触媒界面の不均一性などがその原因と考えている。今後は、支持材による膜の機械的強度の向上による膜厚の減少、触媒の最適化等により電池特性の向上が期待できると考えている。

### 参考文献)

1. Y-I.Park, M.Nagai, J-D.Kim and K.Kobayashi, "Inorganic proton-conducting gel glass/porous alumina nanocomposite", J. of Power Sources 137, pp.175-182 (2004).

「エネルギー環境科学研究センター」研究報告  
-固体高分子形燃料電池の運転に起因する劣化の解明-

クリーンエネルギー技術開発班  
エネルギー環境科学研究センタークリーンエネルギー技術開発班  
工学部環境エネルギー工学科  
高木 靖雄

## 1. まえがき

現在地球が直面している数多くの課題のうち、地球温暖化、大気環境の汚染化およびエネルギー資源枯渇を同時に軽減する手段として燃料電池を自動車用や家庭用発電およびモバイル機器に大々的に用いる研究開発が世界レベルで進められている。このような燃料電池実用化の課題の一つが耐久性の確保であり、自動車用で5000時間、家庭用定置用で40000時間が目標とされている。現在このような耐久性確保は、主に電解質膜や電極触媒など構成要素材料の改良を中心に進められており、素材としては上記目標を達成するものが見いだされつつある。しかしながら、燃料電池をシステムとして商品化した場合には、素材の耐久性に加えて各種運転条件や放置環境による劣化も加味して上記目標値を達成する必要があるが、これらの開発は端緒についたばかりであり、劣化発生条件の全貌すら明らかになっていない。エネルギー環境科学研究センターでは、このような燃料電池の運転条件と環境条件により生じる劣化の研究を開設当初から始めており、多くの知見を見いだし劣化軽減の対応を含めて公表してきた。

## 2. 燃料電池の運転・放置環境条件により生じる性能劣化の特性と軽減

燃料電池の運転や放置環境の条件により生じる性能の劣化は、次のような条件により生じることが現在明らかになっている。

- (1)セルを高温乾燥環境に放置し、さらにこの条件で起動させた場合。
- (2)凍結と解凍を繰り返す条件で放置した場合。劣化を軽減させるためには、放置中もセル内の水分が不足しないような管理を行う必要があることが明らかになっている。
- (3)凍結と解凍を繰り返しつつ、燃料電池を起動した後停止して放置した場合。この劣化軽減には、電極の面圧が高くならないようなセルの組み立て時の注意が必要であることがわかった。
- (4)凍結したセルをそのまま起動させる場合。
- (5)燃料電池の起動と停止を繰り返す場合。軽減方法は、停止時水素の供給停止以前に空気の供給停止が必要である。
- (6)スタック中のあるセルが、燃料の分配が悪化するような条件で、運転した場合。

上で述べた燃料不足でセルを運転した場合は、30秒から60秒の短い時間で30%以上の性能劣化が生じるなど重大な課題であることが明らかになった。このような運転時の電極電位の特性を図1に示すが、燃料不足になった直後(図中の水素化過剰率 $\lambda_{H2} < 1$ )電極間の電位が逆電位になることと同時にアノード、カソードの電位に振動が生じることが計測されている。このことから、燃料電池の正負電極間で水電解が生じ発生した酸素が残存している水素と燃焼し、電解質膜が高温にさらされ劣化したことが推定される。このような劣化を軽減する手段は現時点では見つかっておらず、電極触媒に用いている炭素の組成や電解質溶液の材質変更などを検討する。

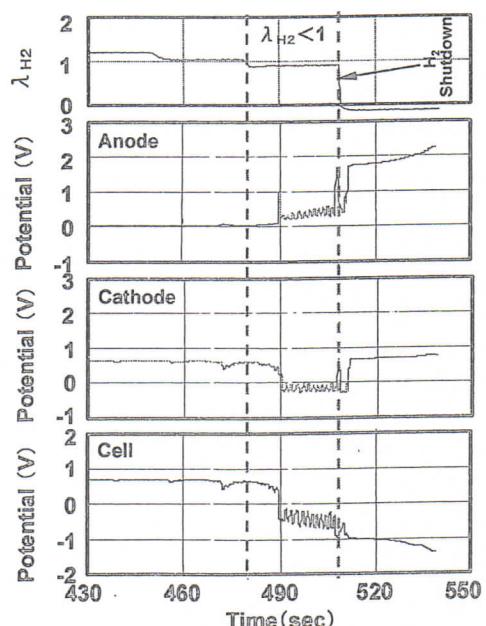


図1 燃料切れ運転時生じる電極間逆電位と電極電位の振動

## 波長分散型粒子線誘起 X 線分析法(WDX-PIXE)による直接メタノール型燃料電池中の硫黄の分析

工学部環境エネルギー工学科・総合研究所 鳥山保・秋田和真・川畠俊明・高木靖雄・小竹智仁;  
東京工業大学・理工学研究科 小栗慶之・川崎克則; 理化学研究所 前田邦子;  
M. I. S. 長谷川賢一

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は環境負荷の少ないエネルギー供給システムとして期待され、その性能向上と長期安定化のための研究が盛んに行われている。中でも直接メタノール型燃料電池 (DMFC) では、アノード触媒として Pt-Ru 微粒子(2~3nm)が、カソード電極触媒として Pt 微粒子(2~3nm)が電極触媒として用いられているが、一酸化炭素 CO や硫黄 S による触媒被毒や燃料不足時での運転による触媒劣化などによる触媒の性能低下が問題になっている。そこで、S 被毒により直接メタノール型燃料電池の性能が劣化した際に、膜電極接合体 (MEA) 中の硫黄がどのような化学状態にあるかを調べる手段として、波長分散型粒子線誘起 X 線分析法 (WDX-PIXE) がどの程度有効であるかを探る実験を行なった。WDX-PIXE 分光は加速された陽子を試料に照射し、試料中の S 原子より発生する特性 X 線を入射角  $\theta$  で結晶格子に入射し、その反射特性からエネルギースペクトルを測定する分光法である。今回は理化学研究所にあるタンデム加速器を設置された WDX-PIXE システム [1] を用いた。

2.0MeV 陽子ビームで生成された試料からの X 線は幅 0.3mm の入射スリットを通り、湾曲 Ge(111)結晶で反射した後、位置敏感型比例計数管 (PSPC) により計測され、割り算回路により位置情報に変換された後、PC に蓄積された。入射スリットから PSPC の窓までの X-ray の通る領域は S の K X-ray の減衰を避けるために空気を He ガスで置換し、PSPC は 1 気圧の Kr+10%CO<sub>2</sub>ガスで動作させ、測定を行なった。図 1 に a)MoS<sub>2</sub> (標準試料), b)Nafion, c)Anode+Nafion 中の S K X-ray について測定されたエネルギースペクトルを示す。MoS<sub>2</sub>, Nafion 及び Anode+Nafion の S の K<sub>α12</sub> X-ray ピークの中心値は 256.0 channel, 258.7 channel, 258.7 channel である。Nafion 及び Anode+Nafion の S の値は MoS<sub>2</sub> の -2 値と異なり、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中の S 同様 +6 値であるためケミカルシフト[2]によりその中心値が約 2.7 channel 分高く観測されている。また、それぞれの半値幅は、8.1 channel, 7.8 channel, 7.6 channel であった。続いて、H<sub>2</sub>S により強制的に S 被毒させ性能劣化した膜電極接合体についての WDX-PIXE を行なった。その結果、劣化アノード電極及び劣化カソード電極からの S の K X-ray の半値幅は、誤差はまだ大きいが 8.2 channel, 8.4 channel と未使用試料に比べて拡がることが分かった。このことから、性能劣化させた S が -1 値か -2 値で Pt と化合物を形成してアノード電極、カソード電極に残っていることが示唆された。

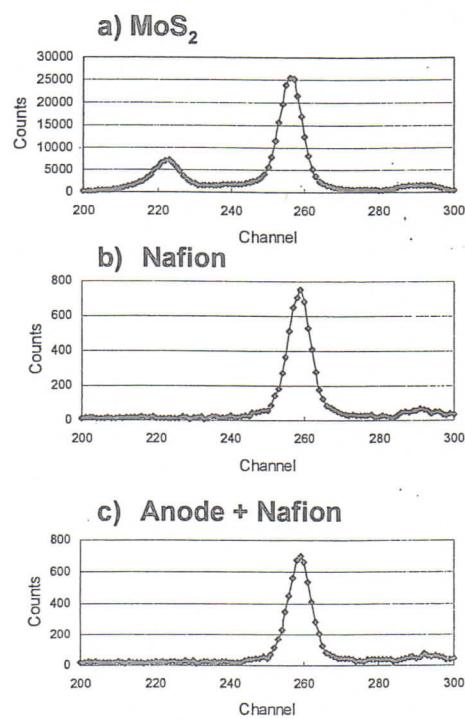


図 1 a)MoS<sub>2</sub>, b)Nafion, c)Anode + Nafion 試料から測定された S K<sub>α12</sub> X-ray スペクトル

[1] 前田邦子, 長谷川賢一, 浜中廣見, 前田勝, X 線分析の進歩, 第34集(2003) pp. 89–113.

[2] V.A. Faessler et al., Naturwissenschaften, 8 (1952) 15.

# Langmuir-Blodgett 法による 半導体ナノ微粒子層の調製とその光触媒作用 (武藏工大工) 小林光一・名取宏崇・高橋政志

- 半導体ナノ微粒子を二次元的に組織化することは、触媒作用や表面改質などの応用面で重要である。我々は、Langmuir-Blodgett (LB)法によって光機能性を持つ CdS や TiO<sub>2</sub> ナノ微粒子を均一に累積するための最適条件を検討してきた。本研究ではこれらの微粒子を用いてヘテロ積層膜を作製し、得られた微粒子層の構造や光触媒作用について評価した。
- TiO<sub>2</sub> および CdS 微粒子の分散液上にオクタデシルアミン(ODA)/ステアリン酸メチル(MeSt)混合単分子膜を展開し、下層液から微粒子を吸着させたのち LB 法で固体基板上に累積を行った。半導体ナノ微粒子膜の構造と光触媒作用は AFM, XPS, UV-vis および FT-IR 分光法によって評価した。

3. ODA 単分子膜と下層液中の微粒子との静電気的な相互作用は、MeSt を ODA に添加することによって調節した。LB 膜の表面を AFM で観察したところ、ODA のモル分率( $X_{\text{ODA}}$ )=0.1 のときに最も均一な微粒子薄膜が得られた。CdS/TiO<sub>2</sub> 混合微粒子膜を作製するため、下層液に様々な組成の CdS/TiO<sub>2</sub> 混合分散液を用いて LB 膜の累積を行い、XPS により膜表面の原子組成を求めた。Ti に対する Cd の原子数比と下層液中の Cd の原子数比とを比較した結果、TiO<sub>2</sub> 単分子膜への粒子の吸着は、TiO<sub>2</sub> よりも粒径が小さい CdS の方が優先していることがわかった。両者の表面電荷がほぼ同じことから、比表面積が大きく影響するものと考えられる。次に、CdS と TiO<sub>2</sub> 微粒子層の交互積層膜の累積を試みた。図 1 に UV-vis スペクトルの結果を示す。CdS 層(1, 3, 5 層目)および TiO<sub>2</sub> 層(2, 4 層目)の吸光度がそれぞれ規則的に増加していることから、CdS と TiO<sub>2</sub> のヘテロな層状構造が作製できたと考えられる。このことは、XPS による表面分析からも確認された。

これらは、 $\text{TiO}_2$ による表面分析から確認された。これらの微粒子薄膜を  $\text{N}_2$  雰囲気下  $500^\circ\text{C}$  で焼成したのち、ステアリン酸 LB 膜を数層累積して可視・紫外光を照射し、ステアリン酸の分解速度から様々なタイプの微粒子薄膜について光触媒活性の評価を行った。図 2 はステアリン酸の  $\text{CH}_3$  非対称伸縮振動の吸光度を紫外外線照射時間に対してプロットした結果である。 $\text{TiO}_2$  微粒子が存在する薄膜の場合、紫外外線照射時間とともにステアリン酸が分解していることが分かる。しかし、助触媒として線の照射時間とともにステアリン酸が分解していることが分かる。しかし、助触媒として  $\text{CdS}$  を用いて  $\text{CdS}$  と  $\text{TiO}_2$  とを交互に積層したヘテロ多層微粒子薄膜の場合、 $\text{CdS}$  微粒子による  $\text{TiO}_2$  微粒子の触媒活性の向上は見られなかったが、 $\text{TiO}_2$  微粒子薄膜層の累積層数を調整することによって光触媒作用をコントロールできることが示唆された。

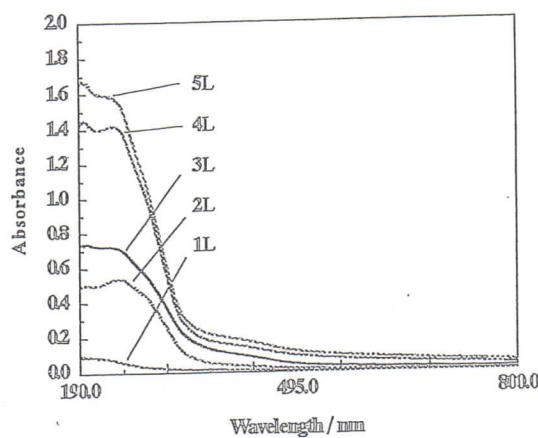


図 1 CdS と TiO<sub>2</sub> のヘテロ微粒子薄膜 ( $X_{\text{ODA}}=0.1$ ) の UV-vis スペクトル

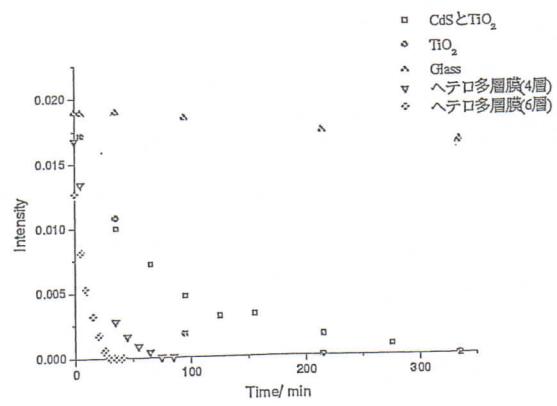


図2 ガラス基板上の微粒子薄膜に累積したステアリン酸のCH<sub>3</sub>の逆対称伸縮振動のIRスペクトル強度と紫外外光照射時間との関係

# Poly (*p*-phenylene-benzo-*bis*-oxazole) 繊維からの炭素繊維の黒鉛化、膨張化と二重層容量

(武藏工大工<sup>A)</sup>、大分大学工<sup>B)</sup>) 鎌木裕<sup>A)</sup>、吉田明<sup>A)</sup>、菱山幸宥<sup>A)</sup>、豊田昌宏<sup>B)</sup>

Endo fiber の名で呼ばれている気相成長炭素繊維(Vapor grown carbon fiber: VGCF)は炭素層面が纖維軸方向に年輪状に配向し、固定床法で調製されたものは径が 10mm 程度であり、流動床法では纖維径のより細い VGCF が調製される<sup>1)</sup>。さらに同様の手法である触媒 CVD によりカーボンナノファイバー やカーボンナノチューブが調製されている。径が  $\mu\text{m}$  程度以上の VGCF は黒鉛化性が非常に良い炭素繊維として知られ、高温処理品の黒鉛化度は市販の PAN 系炭素繊維やメソフェーズ系炭素繊維のそれをはるかにしのいでいる<sup>1)</sup>。一方、種々の芳香族ポリイミドフィルムから黒鉛化度の非常に高いグラファイトフィルムが単純熱処理により調製されるが<sup>2)</sup>、芳香族ポリイミドを 1 軸延伸により調製すると黒鉛化性は悪くなり、黒鉛繊維は得られていない。POD (poly-oxadiazole) フィルムからもグラファイトフィルムは得られるが、やはり黒鉛繊維は得られない<sup>3)</sup>。パラ型アラミド繊維 Kevlar (poly-*p*-phenylene terephthalamide) (DuPont) も検討されたが 2800°C で熱処理しても黒鉛化しない<sup>4)</sup>。本報では、VGCF の黒鉛化性に匹敵する炭素繊維を芳香族系高分子繊維の単純熱処理により調製することを目指し、その黒鉛化過程と得られた黒鉛繊維の応用を検討した。

まずKevlar繊維に近いメタ型アラミド繊維Nomex (poly-*m*-phenylene isophthalamide) (DuPont) を炭素化し、高温処理したが 3100°C においても表面のみ黒鉛化し、内部は乱層構造炭素のままであった。またいくつかのポリイミド繊維も同様であった。そこで、分子構造がより単純で、分子が纖維軸に沿って高度に配向する PBO (poly-*p*-phenylene-benzo-*bis*-oxazole) 繊維 (Fig. 1) に注目した。PBO 繊維 (東洋紡 Zylon-HM、径約 12  $\mu\text{m}$ <sup>5)</sup>) を不活性ガス中において 1200 ~ 3100°C の間の種々の温度で熱処理し、得られた炭素繊維について SEM 観察および X 線回折、磁気抵抗、ラマン分光の各測定を行い、組織と黒鉛化性を検討した。さらに電解液に硝酸を用いた電気化学処理により高温処理 PBO 炭素繊維の層間化合物を作り、これを不活性ガス中で 1000°C まで急熱することにより膨張化黒鉛繊維を調製した。膨張化黒鉛繊維の窒素吸着等温線を測定し、比表面積と細孔径分布を求め、また硫酸電解液を用いて三極式セルによりサイクリックボルタモグラムを測定して電気二重層容量を評価した。

PBO 炭素繊維は 2400°C 以上の熱処理により黒鉛化し、VGCF に準じる黒鉛化性を示した。熱処理繊維は炭素層面が纖維軸に高度に配向し、切欠きのあるラジアル状あるいはヤシの葉状の 2 つの異なる断面組織が観察された (Fig. 2)。膨張化黒鉛繊維 (Fig. 3) の BET 表面積は約 350  $\text{m}^2/\text{g}$  と小さいが、メソ孔～マクロ孔が主で電気二重層容量は約 90 ~ 100  $\text{F/g}$  を示し、表面積当たりの二重層容量は一般的活性炭素繊維の 3 倍大きいことが分かった。

## 文献

- 1) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg, Graphite Fibers and Filaments, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- 2) M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama, A. Oberlin, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 26, p.245-333 (1999).
- 3) M. Shioya, K. Shinotani, A. Takaku, J. Mater. Sci. 34, 6015-6025 (1999).
- 4) I. Tomizuka, Y. Isoda, Y. Amamiya, Tanso, 1981 (No. 106) 93-101.
- 5) Kitagawa T, Murase H, Yabuki K. Morphological study on poly-*p*-phenylenebenzobisoxazole (PBO) fiber. J Polymer Science B (Polymer Physics) 36 p.39 (1998).

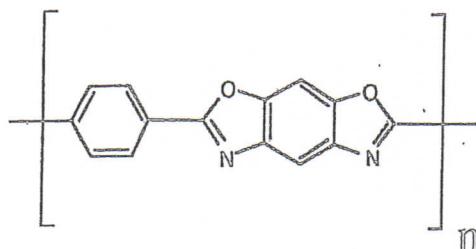


Fig. 1. Molecular structure of PBO.

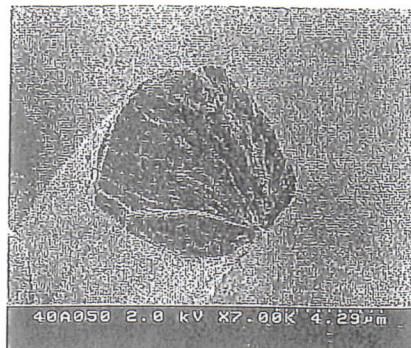


Fig. 2. SEM photograph for cross section of 3100°C-treated PBO fiber.



Fig. 3. SEM photograph for exfoliated graphite fibers prepared from PBO fibers.

## エネルギー変換材料用セラミックス材料の研究

工学部 環境エネルギー工学科

エネルギー変換材料科学研究室

宗像 文男

現在、高効率な駆動源を目指した固体酸化物形燃料電池や、太陽光を有効利用した人工光合成技術、廃熱を有効利用する熱電発電技術などの種々のエネルギー変換技術に関連した新しいエネルギー変換材料の研究を行っている。特に、平成16年度は、高出力な固体酸化物形燃料電池(SOFC)を目指した固体電解質材料の研究とこれにかかる解析技術の開発を進めるとともに、人工光合成用の光触媒新材料の設計合成を行ってきた。

### 1) 固体酸化物形燃料電池(SOFC)用固体電解質材料に関する研究

従来、1000°C以上の高温での定置用発電システムに対応したジルコニア系固体電解質がSOFC固体電解質材料として注目されてきた。しかし、近年、燃料電池は移動体や小型電源への応用が注目されており、SOFCも小型高出力なシステムの構築が検討されている。そこで、より高出力で、より低温度域(500°Cから700°C程度)で発電可能な固体電解質材料の開発が進められている。近年、見出されたLaGaO<sub>3</sub>系固体電解質は従来のジルコニア系固体電解質材料に比べ酸素のイオン伝導率が一桁程度高いことが報告され注目されている。しかし、実用化のためには、特性の長期安定性といった化学的特性とや強度・韌性といった力学的特性を向上する必要がある。

そこで、平成16年度は、LaGaO<sub>3</sub>系固体電解質のイオン伝導度の向上と強度・韌性の向上といった特性の両立を図る材料設計方法について検討を行った。このような特性の両立を図るために、ペロブスカイト構造を持った固体電解質LaGaO<sub>3</sub>系において、Laを一部欠損させたLa欠損型ペロブスカイトLa<sub>1-a</sub>GaO<sub>3</sub>系固体電解質材料の合成と特性評価を行い、以下の結果が得られた。

- a) Laを欠損させることにより、酸素空孔を導入し、酸素のイオン伝導性の向上が図られ、La欠損による原子価制御が有効であることを確認した。
- b) 破壊韌性K<sub>IC</sub>の測定をおこない、La欠損組成の組織が、La欠損させない通常のものよりも韌性値の向上が見られた。

これ以外にも、イオン伝導体の伝導機構の解析手法として交流インピーダンス測定による誘電緩和解析手法の開発を進めている。(添付別刷り論文参照)

### 2) 人工光合成用光触媒半導体に関する研究

現在、光触媒はチタニア(TiO<sub>2</sub>)を中心に、環境浄化触媒として研究開発が進められている。一方、可視光を用いた人工光合成については、現在まだ十分な光触媒特性を示す材料系は見出されていない。しかし、紫外光を用いて高効率に水の光分解触媒作用を示すTa系複合酸化物などが見出されている。

本研究室では、可視光による水の光分解を目指した新物質の設計・探索を進めている。特に、最近研究されつつあるGe系複合化合物について、ペロブスカイト型結晶構造を持つGe系複合酸化物と一部酸素を異種元素で置換した新しい物質の合成を進めている。

# 環境負荷低減システムの研究

武藏工業大学 総合研究所・工学部 電気電子情報工学科 江原由泰

①ディーゼルエンジン排ガス自動車の排ガス規制は今後ますます厳しくなり、特にディーゼル車については、粒子状物質(PM)の排出量を検出限界以下にまで削減し、事実上ゼロにする。そして、窒素酸化物(NOx)の排出量もガソリン車とほぼ同水準にする見通しである。このように環境基準はより厳しい方向になり、環境負荷低減システムに対してはより高度な技術が要求されている。

②地下トンネル21世紀型都市再生を目的として、首都圏の環状線道路が重点プロジェクトとして整備され始めている。特に首都高速道路の中央環状線は、ほぼ全線が地下トンネルである。したがって、トンネル内の換気を行う換気所の設置が計画されている。都市部では特に大気環境に対する配慮が必要であり、NOxとPM除去を対象として、これらの換気所では低濃度脱硝装置と電気集じん装置が設置される計画である。

③たばこ煙平成15年より健康増進法が施行され、受動喫煙を防止する必要がある。現在、喫煙所等に設置されている空気清浄機は、たばこ煙中の粒子状物質の除去については有効であるが、ガス状成分の除去については不十分である。したがって室内環境設備の緊急課題として、たばこ煙成分をすべて処理できる循環型の空気清浄機の機能強化が求められ、より有効なガス状物質を除去できる技術が切望されている。たばこの煙にはニコチンを始め、種々の発がん物質・発がん促進物質であるVOC、一酸化炭素、その他多種類の有害物質が含まれている。

上記の背景に基づき、環境負荷物質の処理に関し、放電プラズマを適用して研究を行っている。放電プラズマによるNOx等の分解法は簡便で、小型化・低コスト化の可能性を有している。特に本研究では放電状態を改善することで、NOx除去効率の向上を目指す各種放電重畳法に着目している。これは放電プラズマ単独ではなく、例えば放電空間に光触媒を設置し、放電光により触媒を光活性させるものである。放電重畳法には、同一放電空間に沿面放電と無声放電を発生させるものや、音波と放電の組み合わせも検討している。

閉鎖的空間のPM除去としては、コロナ放電を用いた電気集じん装置(ESP)が広く用いられており、高い集じん率が得られている。ESPは圧力損失が小さく、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子に対して集じん率が高い利点がある。しかしながら、カーボンのような電気抵抗の低い粒子を捕集する場合、ESPで集じんした粒子を再び気流とともにESPから排出する再飛散現象が問題となる。そこで再飛散のメカニズムを解析すると共に、再飛散の抑制技術の開発を行っている。さらに、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質は、50nm以下のナノ粒子を多く含み人体への影響も大きい。特にこれらナノ粒子の集じんに着目し、集じん部に印加する電圧波形やその周波数、電圧上昇率等を変化させ、ナノ粒子の集じんに最適な電圧波形の検討を行っている。

たばこ煙の除去に関してはVOC分解除去に適する放電プラズマを適用し、バリア放電を発生させるリアクタシステムを構築した。処理ガスであるたばこ煙中のVOCは400~600ppbと非常に低濃度であるため、放電プラズマに加え触媒を作用させる。VOC除去に有効な光触媒としてTiO<sub>2</sub>に着目し、放電空間にTiO<sub>2</sub>を設置し、放電光により光活性させ、低濃度のVOC除去に対し有効に働くことを期待する。この方法ではTiO<sub>2</sub>を放電光により光活性させるため、紫外線ランプを必要としない。