

ご 挨拶

熊本大学工学部附属工学研究機器センター
センター長 富村 寿夫

工学部研究機器センター報告第44号をお届けいたします。本報告は、平成23年4月から平成24年3月までの間に、工学研究機器センターの機器もしくは同センター内の機器室を使用したプロジェクトや研究に関して、学内外で発表された論文等の要旨をお知らせするものです。

本年度も数多くの皆様にご利用いただき、総数27件の優れた研究成果が盛り込まれた報告を発行することができました。ここに感謝申し上げます。

今年度も、引き続き本センターの機器充実を図る取り組みを推進し、平成24年3月末までに、電子顕微鏡用デコンタミネーターシステム、平行研磨機、精密天秤、簡易真空加熱チャンバーなどを新規導入するとともに、EPMA用の鉍物系・鉄鋼系標準試料も追加することができました。

皆様におかれましては、今後なお一層、本センターをご利用いただきますよう、どうぞよろしく願い申し上げます。

以上

熊本大学工学部附属工学研究機器センター報告 ー第 44 号ー
研 究 課 題

【工学部 物質生命化学科】

- 44-1 β -アルミナの剥離によるアルミナナノシートの作製
- 44-2 ソフト溶液プロセスを用いた層状チタン酸バリウムの作製
- 44-3 酸化グラフェンの光分解反応
- 44-4 酸化銀ナノシートの作製
- 44-5 表面修飾を用いた発光ナノシートの作製及び特性評価
- 44-6 溶液プロセスによる誘電体酸化物ナノシートの作製
- 44-7 層状水酸化銅の経由した酸化銅ナノシートの作製とその光電気化学的特性
- 44-8 層状セリウム化合物の作製
- 44-9 酸化グラフェンの光還元とその特性解析
- 44-10 溶液法による層状酸化銅の合成
- 44-11 トリチルアルコール誘導体を触媒とする Morita-Baylis-Hillman 反応
- 44-12 N-アリアルイミダゾール-酸複合アシル基転移触媒によるアルコールの速度論的光学分割
- 44-13 双環性ヘテロ環化合物の制御構築に向けた置換基効果を活用する方向選択的分子内タンデムエン-インメタセシス反応の開発
- 44-14 アゾベンゼン連結ビス(トリチルアルコール)の光応答性触媒機能

【工学部 情報電気電子工学科】

- 44-15 空間差分法による可視光を用いたナノパーティクル検出手法の研究
- 44-16 キセノンフラッシュランプを用いた空間中の微小パーティクル検出手法の研究開発
- 44-17 連続視野角計測による単相薄膜上の微小パーティクル検出に関する研究
- 44-18 フラウレンと電子線照射によるグラフェンの形成およびパターニングと評価
- 44-19 Ion Beam Assist 法を用いた a-Si 太陽電池の高効率化に関する研究

【工学部 マテリアル工学科】

- 44-20 炭素・窒素複合拡散によるステンレス鋼の表面硬化

【沿岸域環境科学教育研究センター】

- 44-21 八代海における底質特性とその時系列変化に関する研究
- 44-22 玉名横島海岸保全事業における環境配慮事業の評価と管理手法に関する検討
- 44-23 パルス再生細骨材の覆砂材への適用に関する研究
- 44-24 有明海における人工巣穴を用いた底質改善技術に関する研究
- 44-25 有明海における干潟底生生物の指標化に関する研究

【大学院先導機構】

- 44-26 地磁気逆転期における古地磁気強度・方位の研究

【理学部 理学科】

- 44-27 Y および Pb で置換した Bi-2212 単結晶の化学的・構造的不均一性とトンネル特性

β -アルミナの剥離によるアルミナナノシートの作製

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST 古賀光太郎

// 助教・JST, CREST 谷口貴章

// 講師・JST, CREST 鯉沼陸央

// 教授・JST, CREST 松本泰道

緒言

ナノシートとは、層状化合物を構成する酸化物層 1 枚に相当する分子スケールの厚さの 2 次元単結晶である。現在、酸化チタンナノシートや酸化マンガンナノシートなどの機能性ナノシートが数多く報告されている。これらのナノシートを用いて LBL や LB 法等の低コスト、低環境負荷な溶液プロセスにより機能性薄膜材料を作製することができる。

アルミナ(Al_2O_3)は化学的に安定で、強度や絶縁性も高く、広いバンドギャップ($\sim 8\text{eV}$)を持つことから絶縁体膜として用いられている。アルミナの層状体であるナトリウム- β -アルミナ(SBA)は、絶縁性のスピネルアルミナ層と、その層間にあるナトリウム伝導層から成り、固体電解質として利用されてきた。最近の研究では、優れた誘電率をもつ材料としても注目を集めている。そこで、本研究では、SBA の剥離によるアルミナナノシートの作製、およびその再積層による高誘電性のアルミナナノシート薄膜を作製することを目的とした。

実験操作

水酸化アルミニウムと炭酸ナトリウムを $\text{Na}:\text{Al}=1:7.5$ の元素比で少量のエタノールを加え、1 時間粉碎混合後、24 時間 1400°C で焼成して SBA を合成した。得られた SBA 粉末を希薄な酢酸溶液中で水熱処理することにより、層間のナトリウムイオンをプロトンに交換した。生成したプロトン- β -アルミナをホルムアミド中に分散させ、剥離溶液を得た。特性評価は、XRD、AFM、SEM、TEM、SEM-EDX で行った。

結果と考察

合成した SBA と SBA を様々な濃度の酢酸溶液中で水熱処理したサンプルの XRD パターンより、層間距離が約 1.13nm の β -アルミナが得られていることがわかった。また、酢酸の濃度が高すぎると水酸化物のピークが現れるため、プロトン交換するには酢酸濃度 1M が最適であることが分かった。水熱処理を行う前後での $\text{Al}:\text{Na}$ のモル比を測定した SEM-EDX の結果からも、Na の存在比が $87.83:12.17$ から $96.56:3.44$ へと減少していることを確認した。よって層間の Na が部分的にプロトンに交換されていると判断した。

Fig.1 はプロトン交換後の粉末をホルムアミド中で剥離したサンプルの AFM 像で、厚さ約 1nm 、幅数百 nm のシートが観察できた。このサンプルの TEM の回折の結果を解析すると、今回得られたナノシートの結晶構造は、 β -アルミナ中のアルミナ層であるスピネル構造と一致している。これらのことより、アルミナナノシートの単層剥離に成功したと考えられる。

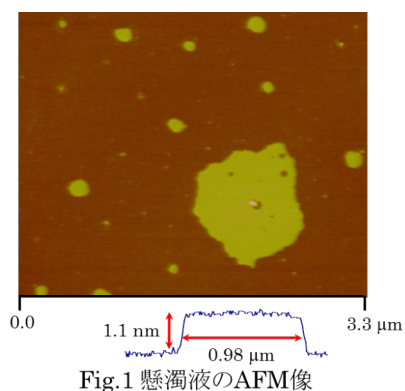


Fig.1 懸濁液のAFM像

ソフト溶液プロセスを用いた層状チタン酸バリウムの作製

大学院自然科学研究科 前期課程	岡澤祐輝
// 助教・JST, CREST	谷口貴章
// 講師・JST, CREST	鯉沼陸央
// 教授・JST, CREST	松本泰道

1. 緒言

単層剥離したナノシートは、厚さが 1nm 以下で横方向のサイズは数百 nm から数十 μm の二次元的なシート構造であり、それ自身が帯電しているため、静電的な相互作用により nm オーダーで構造の再構築が可能である。そこで、本研究ではチタン酸バリウム(BaTiO_3)の強誘電体としての特性に着目し、高性能デバイスへの応用が期待できる材料である層状チタン酸バリウムをソフト溶液プロセスにより作製し、ナノシートとすることを目的とした。

2. 実験操作

常温で超純水に塩化バリウム($\text{BaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)、シュウ酸チタニルアンモニウム($(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を加え、水酸化ナトリウム(NaOH)で pH 調整を行い攪拌して BaTiO_3 を作製した。得られた沈殿を 2000 rpm で遠心分離を行い真空乾燥機で乾燥し得られた粉末をドデカン二酸により層間の SDS の置換を行った。その後、ホルムアミドを用い剥離を行った。これらのサンプルの特性評価は、XRD, ICP, FT-IR, FE-SEM, AFM, XPS を用い行った。

3. 結果と考察

XRD の測定結果を Fig.1 に示す。XRD の測定結果より等間隔に並んだ低角度の回折ピークが見られ、層状構造ができたことがわかった。また、それらの層間距離は約 3.5nm であり、層間に SDS が 2 分子層として存在していることを示している。pH=12 で、作製したサンプルをドデカン二酸で処理し、沈殿として残ったサンプルを界面活性剤であるホルムアミドを用いて剥離を行った結果、Fig.2 に示す厚さ約 1nm 以下のナノシートを得ることができた。この結果は、高い誘電特性を持つチタン酸バリウムのナノシートの作製が可能であることを示している。

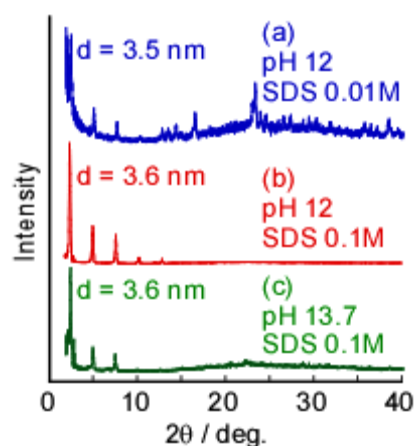


Fig.1 ソフト溶液プロセスで作製した層状 BaTiO_3 のXRDパターン

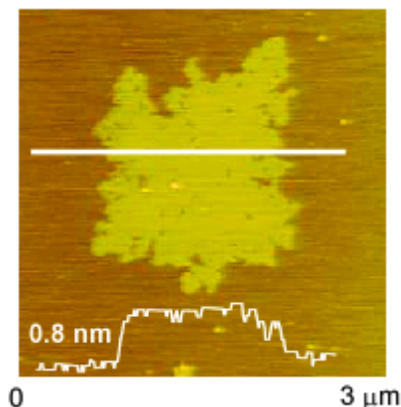


Fig.2 ドデカン二酸置換後、ホルムアミドで剥離した BaTiO_3 のAFM像

酸化グラフェンの光分解反応

大学院自然科学研究科	前期課程・JST, CREST	畠山一翔
〃	前期課程・JST, CREST	渡辺裕祐
〃	前期課程・JST, CREST	立石光
〃	助教・JST, CREST	谷口貴章
〃	講師・JST, CREST	鯉沼陸央
九州大学 大学院工学研究院	准教授	伊田進太郎
大学院自然科学研究科	教授・JST, CREST	松本泰道

緒言

グラフェンの安価で簡便な化学的合成法を確立するために酸化グラファイトの剥離・還元プロセスが盛んに研究されている。過去の研究において、我々は新しい還元法として光還元を報告している。しかし、その詳細な反応メカニズムは明らかではなかった。本研究では水溶液中での光還元に伴い、水素と二酸化炭素が生成することを明らかにした。気体生成量の定量および光照射前後の酸化グラフェンの特性評価により酸化グラフェンの水溶液中での光反応について検討した。

実験操作

Hummers'法により作製した酸化グラファイトを超音波を用いて剥離し、酸化グラフェン水溶液を得た。この溶液にXe ランプ(全光)を照射し生成した水素と二酸化炭素をガスクロマトグラフィーを用いて定量した。

結果と考察

XPS の測定結果から、光照射により O/C の元素比が 0.48 から 0.10 と大幅に還元されていることが確認された。Fig. 1 に光照射時間に対する水素・二酸化炭素の生成量を示す。水素の生成速度は時間とともに徐々に増加しており、一方、二酸化炭素の生成量は飽和傾向にあることがわかった。光還元反応の初期段階(10 時間程度まで)では、酸化グラフェン上の酸素含有基が脱離し二酸化炭素と炭素欠陥が生じる。次に、この欠陥が活性部位として水と反応し、水素を生成したため水素生成速度が増加したと考えられる。以上の結果より、光還元はグラフェンの合成だけではなく、炭素と水から水素を作り出す新しい水素合成法としての可能性もある。

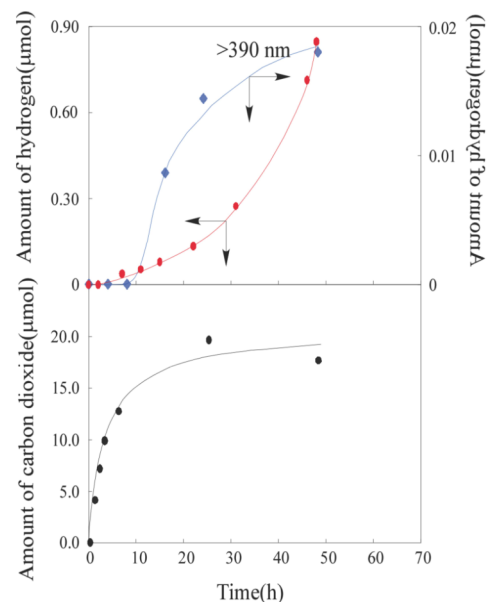


Fig. 1 光照射時間に対する水素と二酸化炭素の発生量

酸化銀ナノシートの作製

大学院自然科学研究科	前期課程	元田龍一
〃	講師	鯉沼陸央
〃	教授	松本泰道

諸言

銀のナノシートは導電性デバイスとしての利用や、局在表面プラズモン共鳴による多色性物質、バイオセンサーなどへの応用が可能である。しかし、現在のところ粒子サイズの小さいナノプレートや厚さが 20~30nm のシートは報告されていても、厚さが原子相レベルでのナノシートは発見されていない。また、厚さがナノレベルである酸化銀ナノシートは作製方法が報告されておらず、磁性などの特殊な特性を示す可能性がある。

本研究では酸化銀ナノシートの還元により 1nm 程度の厚さの銀ナノシートを得ることを最終目標としており、その足がかりになるものとすべく、溶液系で厚さが原子相レベルの酸化銀ナノシートの作製およびその特性評価を行った。

Ag^+ を含む溶液の pH を上げることで水酸化銀(AgOH)が生成するが水酸化銀は非常に不安定であるため、 $2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ の自発的反応が起こる。今回の実験ではこの反応を利用し酸化銀を形成させる。

実験操作

両親媒性物質を加えた硝酸銀溶液に、ヘキサメチレンテトラミン、あるいは水酸化カリウム溶液を加え、溶液の pH を上げ層状酸化銀を作製した。得られた層状酸化銀は有機溶媒を用いて剥離し、XRD、SEM、TEM などを用いて特性評価を行った。

結果、考察

ホルムアミドで剥離させた酸化銀粉末のTEM測定結果を図1に示す。回折格子像より六方晶の Ag_2O の $\langle \bar{1}100 \rangle$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に対応する回折点が明確に得られ、このシートは単結晶で構成されていると分かった。また、シート表面は (0001) 配向を示していたことからc軸配向性を持つことが分かった。以上より溶液中に両親媒性物質を含ませミセルを形成させることで酸化銀の成長方向を制限し、層状酸化銀を得ることができたと言える。今後は得られた層状酸化銀の特性評価や還元による銀ナノシートの作製を行い、光学材料などへの応用可能性の評価を行う

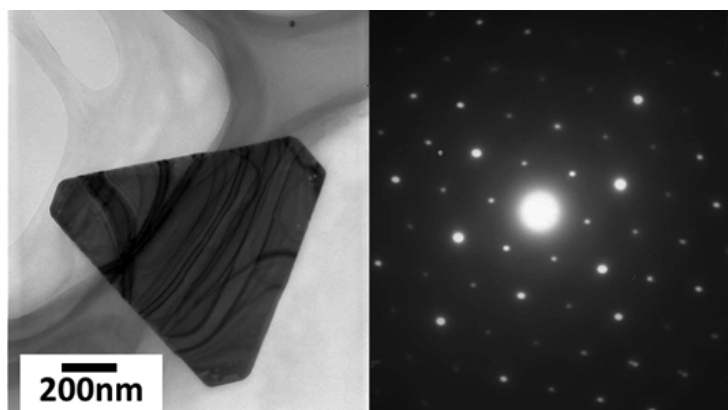


図1、酸化銀ナノシートの TEM 測定像 (左,観測像 右,回折格子像)

表面修飾を用いた発光ナノシートの作製及び特性評価

大学院自然科学研究科	前期課程・JST, CREST	野尻侑希
〃	後期課程・JST, CREST	船津麻美
〃	助教・JST, CREST	谷口貴章
〃	教授・JST, CREST	松本泰道

背景

無機層と層間ゲスト種(イオン、分子)からなる層状構造化合物を用いた新規ナノ材料の開発が盛んに行われている。層状構造から原子スケールの厚みを有した無機層を剥離することにより機能性ナノシートが得られる。我々は、層状ペロブスカイト構造を有する $\text{K}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{RbLa}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7 \cdot \text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ を水溶液中で剥離することにより赤色・緑色・青色発光ナノシートが得られることを見出した。しかし、発光効率が著しく低い。本研究は、得られた発光ナノシートにおいて、Si カップリング剤を用いて表面修飾を行うことで発光特性を向上させることを目的とした。

実験操作

出発物質として $\text{K}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{RbLa}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7 \cdot \text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ を固相法によって合成した。焼成体は 1~3M HCl で処理することにより、層間のアルカリ金属イオン及び酸化ビスマス層をプロトンと交換し、乾燥させることでプロトン体を得た。作製したプロトン体を 0.1M エチルアミン溶液に分散させ、数日間攪拌することによりナノシートコロイド溶液を得た。

得られた発光ナノシート溶液に、Si カップリング剤として N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランを 1mg/1ml の濃度で水に溶かしたものを加えることで表面修飾を行った。ナノシート : Si カップリング剤 = 1 : 1 の割合で混ぜ、その溶液について PL・AFM・XPS・IR・蛍光寿命・量子効率・Z 電位測定を行い、特性解析を行った。

結果と考察

得られた $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ナノシートに表面修飾を行うことで、最大 10 倍発光強度を向上させることに成功した。(Fig.1)また、Z 電位測定においては、Si カップリング剤を入れるとナノシートの表面電位がプラス側にシフトする傾向がみられた。これにより、ナノシート表面に Si カップリング剤が付着しているものと考えられる。 Eu^{3+} , Tb^{3+} 系についても同様の結果が見られた。また、発光強度だけでなく、蛍光寿命及び量子効率においても、表面修飾後は発光特性の向上が見られた。これより、Si カップリング剤を用いてナノシートを表面修飾することで、非輻射遷移が抑制されることで、発光強度の向上が見られたと考えられる。

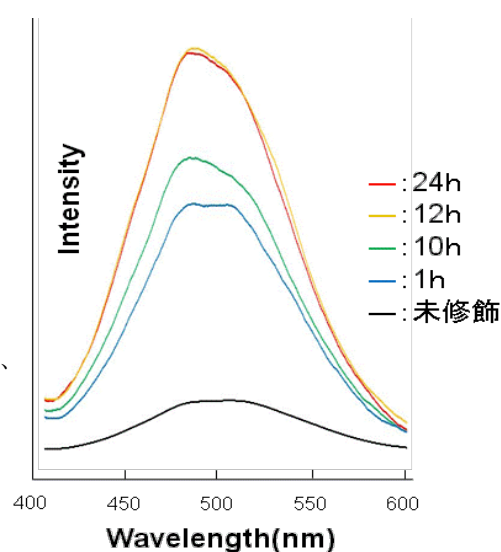


Fig.1 表面修飾を行うことによる
ナノシートの発光強度の増大

溶液プロセスによる誘電体酸化物ナノシートの作製

大学院自然科学研究科 講師 鯉沼陸央

〃 前期課程 岡澤祐輝

〃 教授 松本泰道

1. 目的

ソフト溶液プロセスは、簡便で安価な装置で実施できるだけでなく、一般的な手法（蒸着やスパッタ、MBE）などの方法では、合成できない無機材料を合成できる方法として利用されている。ペロブスカイト構造を有するチタン酸バリウム(BaTiO_3)やチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は強誘電性に基づく大きな誘電率や圧電定数を示すのみでなく、微量のドナー元素の導入によって、半導体的性質も示す。このような性質を利用して、高容量セラミックスコンデンサなどのエレクトロニクス分野で幅広く応用されているが、更なる性能や効率の向上のためには、小型化が重要になってくる。ナノシートは、非常に高い2次元異方性を有するため、誘電体膜を極限まで薄くすることが可能であり、さらにそのナノシート自身が単結晶で存在するため、誘電効率も非常に高いものと期待される。そこで本研究では、高誘電率を有する BaTiO_3 および SrTiO_3 のナノシートを溶液反応によって作製した。

2. 方法

BaTiO_3 および SrTiO_3 ナノシートは、層間にフェニルホスホン酸あるいはドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を有する層状酸化物を作製した後、界面活性剤によって剥離して作製した。フェニルホスホン酸を有する層状酸化物は、チタン酸バリウム粉体にフェニルホスホン酸を加え 150°C で水熱処理を行って作製した。層間にドデシル硫酸ナトリウムを有する層状酸化物は、塩化バリウムとシュウ酸チタニルアンモニウムの混合溶液に SDS を加え、塩基性にした後、室温で攪拌し作製した。一方、作製した層状酸化物およびナノシートは、LCR メータを用いて誘電測定を行った。

3. 結果および検討

図1は、フェニルホスホン酸を用いて作製した層状 BaTiO_3 (Fig.1a) および SrTiO_3 (Fig.1c) の XRD パターンを示している。低角側に等間隔の回折ピークが観察されたことから、この物質は層状構造を有していることが分かった。層状 BaTiO_3 や SrTiO_3 を SDS で処理すると、その層間隔が 1.6 nm から 3.6 nm (BaTiO_3 , Fig.1b) または 3.9 nm (SrTiO_3 , Fig.1d) に増加した。これは層間に SDS 分子がインターカレーションしたことを示唆している。これらの SDS が層間にインターカレーションしたものを超音

波処理したところ、チンダル現象を示すコロイド溶液が生成した。そのコロイド溶液をマイカ上に滴下し、AFM 測定を行ったところ、図2に示すような層の厚さが 2 nm 程度のナノシートを観察することができた。

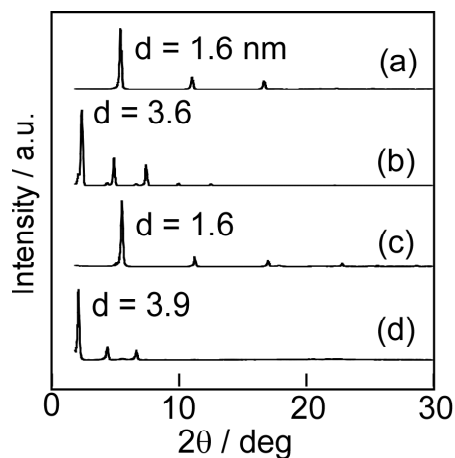


Fig. 1 フェニルホスホン酸で作製した BaTiO_3 と SrTiO_3 の XRD パターン

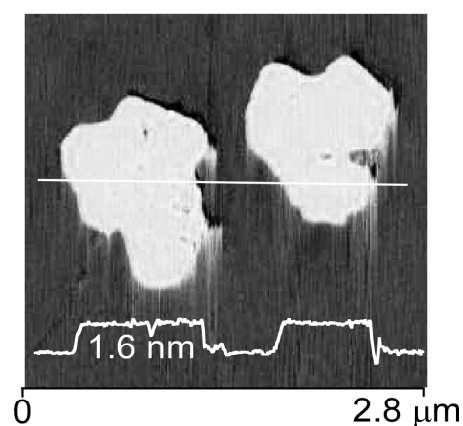


Fig. 2 BaTiO_3 ナノシートの AFM 像

層状水酸化銅の経由した酸化銅ナノシートの作製と その光電気化学的特性

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST 田中陽子

九州大学 大学院工学研究院 准教授 伊田進太郎

大学院自然科学研究科 助教・JST, CREST 谷口貴章

〃 講師・JST, CREST 鯉沼陸央

〃 教授・JST, CREST 松本泰道

1. 目的

水酸化物からなるホスト層とゲスト種（アニオン）が交互に重なった構造をもつ層状水酸化物は、インターカレーション反応によりホスト層1層（ナノシート）へ剥離することが出来る。 CuO は 1.2eV のバンドギャップを持った p 型半導体として知られており、太陽電池や電極センサー、触媒などに利用されている。現在、 TiO_2 をはじめとした n 型酸化物半導体ナノシートについての報告は多いが、p 型酸化物半導体ナノシートは報告が少ない。p 型のナノシートが合成できれば n 型ナノシートとの接合により、薄型可視光応答性の太陽電池、光触媒の開発への応用も期待できる。 CuO は 1.2eV のバンドギャップを持った p 型半導体として知られており、太陽電池や電極センサー、触媒などに利用されている。そこで、本研究では層状水酸化銅を出発物質として酸化銅ナノシートの合成を行い、その特性解析を行った。

2. 方法

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2 mmol)、ドデシル硫酸ナトリウム(5 mmol)、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (12 mmol) を純水に混合し、1 日攪拌を行った。その後、遠心分離を行い、ドデシル硫酸イオンがインターカレートされた層状水酸化銅を得た。この生成物をオレイン酸ナトリウム溶液に入れ、3 日間 30 度の水浴で攪拌し、層間にオレイン酸イオンをインターカレートした。オレイン酸イオンがインターカレートした層状水酸化銅を 1-ブタノール中に加え、80 度で 1 週間攪拌することにより、ホスト層を剥離し CuO ナノシート溶液を得た。評価は、XRD, XAFS, IR, AFM, SEM, KFM, TG-DTA, UV-vis で測定を行った。また、ナノシートを金基板上に滴下し、 400°C の Ar 気中で焼成して電極を作製し、CV と水銀ランプを用いて光電流の測定を行った。

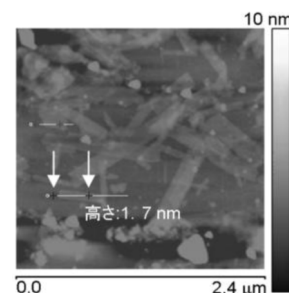


Fig. 1 CuO ナノシートの AFM 像

3. 結果および検討

層状物の XRD パターンでは(00 l)面の回折ピークが観察され、面間隔は 2.7 nm であった。オレイン酸イオンをインターカレートすると、面間隔は広がり 3.7 nm となった。この青白色の Cu 層状物をブタノール中で攪拌することにより、溶液は茶色に変化し、厚さ 1.7 nm 、幅 $0.5\sim 1.0\text{ mm}$ のナノシートへと剥離された。ナノシートの光電流の測定では、 400°C Ar 中でナノシートを焼成すると、全光照射下で 700 mA 、可視光照射下において最大 300 mA の光還元電流が得られた。

390nm 以上の波長依存性に関して、波長 450 nm で最大の電流値を観測し、 800 nm まで光応答性を示した。

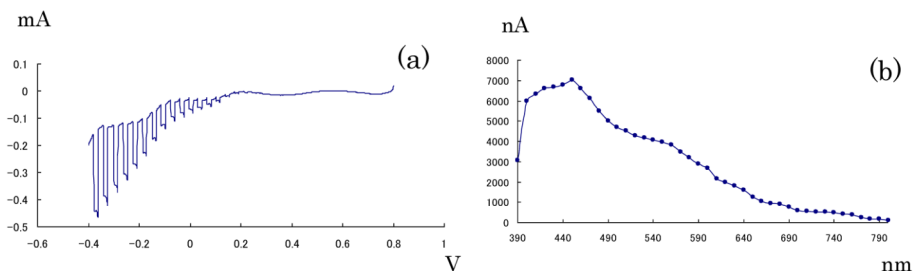


Fig. 2 CuO ナノシート電極焼成後の(a)390nm<可視光下での光電流測定結果、(b)波長依存性の測定結果

層状セリウム化合物の作製

大学院自然科学研究科 前期課程 越川誠

// 助教 谷口貴章

// 前期課程 園田優樹

// // 渡辺裕祐

// 教授 松本泰道

1. 目的

セリア(CeO_2)は、固体酸化燃料電池の電解質、酸素ガスセンサー、自動車触媒、化学的・物理的研磨剤、UV 遮蔽剤など、様々な範囲で使用されている。セリアのナノ結晶では、表面酸素欠陥による触媒活性の向上が報告されており、これまでにナノキューブ、ナノワイヤーなどの様々な形状のセリアナノ構造体の合成が行われてきた。最近、セリアナノシートの合成も報告されているが、ナノ粒子も同時に生成しているため、その収率は低い。従って、材料として応用することもできず、セリアナノシートの物理化学特性も不明である。本発表では、セリアナノシートをホスト層とする新規層状化合物を合成し、その物理化学特性を評価した。

2. 方法

0.1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、0.1M SDS、2M HMT、イオン交換水を混ぜ、90°Cで6h 攪拌した。反応後、遠心分離により沈殿を回収した。沈殿物を水とエタノールで2 回ずつ洗浄し、遠心分離 (3000 rpm, 10 min) により回収し、室温で真空乾燥した。また、比較用のサンプルとして 0.1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と 0.1 M SDS、0.1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と 2 M HMT を上記と同様の条件で作製した。

合成したサンプルは、ホルムアミド溶液中で分散させた。その溶液を遠心分離 (3000 rpm, 10 min) により上澄みを回収した。評価は XRD、PL、TEM、TG、UV-vis 吸収スペクトル、FT-IR、XPS、Raman、AFM でおこなった。

3. 結果および検討

合成したサンプルは、XRD、IR より層間に DS^- が含まれている層状構造であることが分かった。TEM より板状形状を確認することができ、ラマン分光、SAED パターンから蛍石構造を有するホスト層 CeO_{2-x} であることが示された(Fig.1)。XPS から、層状セリアには Ce^{3+} が非常に多く存在しており、バルクのセリアとは異なった物理化学特性を持つことが期待される。UV-vis 吸収スペクトルより、層状化合物とセリアのバルク体を比較すると吸収スペクトルの形状が異なり、ナノシート特有の電子状態を持っていることが示された。また蛍光分光から、セリアのナノ結晶やバルク体では観察されない Ce^{3+} の $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, $^2\text{F}_{7/2}$ 由来の強い近紫外発光が確認された。さらに、AFM で約 1.5nm の一枚のナノシートを観察することができた。以上のように、本研究ではセリアナノシート層状体の高収率合成に成功し、その優れた蛍光特性を明らかにした。

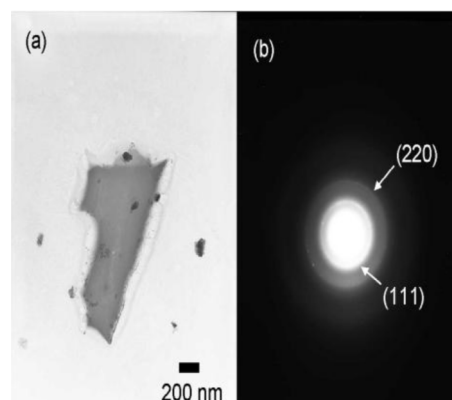


Fig. 1 (a)層状セリウム化合物 TEM 像 (b)SAED パターン

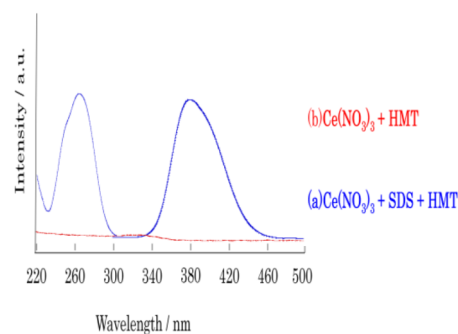


Fig. 2 層状セリウム化合物の励起・蛍光スペクトル

酸化グラフェンの光還元とその特性解析

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST 渡辺裕祐

〃 立石光

〃 畠山一翔

〃 天野聡

〃 助教・JST, CREST 谷口貴章

〃 講師・JST, CREST 鯉沼陸央

九州大学 大学院工学研究院 准教授 伊田進太郎

〃 教授・JST, CREST 松本泰道

1. 目的

グラフェンは、量子ホール効果などの異常な物理特性を持っている。グラフェンの作製にはいくつかの手法が報告されており、その中でも酸化グラファイトを経由した方法は、簡単・安価に大きなサイズのグラフェンを作製出来る可能性がある。酸化グラフェン(GO)の導電性は低く、実際に電気デバイスとして使用するためには導電性を上げるために還元しなければならない。GO の還元方法はヒドラジン処理、加熱処理を利用するものが報告されている。だが、ヒドラジン処理ではN ドープされてしまい、加熱処理では特別な装置が必要である。本研究では、UV 光照射での GO の光還元を検討した。光還元は室温で行うことができ、溶液でも可能である。さらに GO、光還元後の GO(rGO)の特性解析も行った。

2. 方法

NaNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2 を使い、Hummers 法でグラファイト粉末を酸化した。生成物を数回純粋で洗浄、乾燥後、純粋に 1.2 mg/mL の濃度で加え 2 時間超音波を照射した。遠心分離後、上澄み液をナノシート溶液とした。作製した溶液を基板に滴下、乾燥後光還元を行った。光還元時は H_2 、 N_2 通気下で行った。特性解析として AFM、Raman を、還元度合いの評価として XPS を測定した。

基板に TEM グリッド上から光を照射し、FE-SEM でフォトパターニングを観察した。また、光還元前後での縦方向の導電性を C-AFM で、横方向の導電性をくし型電極で測定した。rGO をろ過し、SQUID により磁性の測定も行った。

3. 結果および検討

AFM より光還元後でシート 1 枚厚さが減少していた。これは酸化処理でシート表面にできた酸素官能基(C-O-C、C-OH など)が分解されたためだと考えられる。Raman の結果より、光還元するとわずかだが sp^2 結合性が増加していた。C1s の XPS スペクトルから UV 光照射によって C-O-C、C-OH の酸素官能基が著しく減少することが分かった。これは AFM の結果と一致している。

滴下によって基板の上に析出させた GO 膜をマイクロメートル間隔のグリッドを用いて光還元によるパターニングを行った。露光部では、光還元で導電性が向上したことによって二次電子が強く反射したため FE-SEM でグリッド模様が確認できた。この結果は光還元によりマイクロスケールのパターニングが可能であることを示している。また SQUID の測定より、GO はヒステリシスを示した。

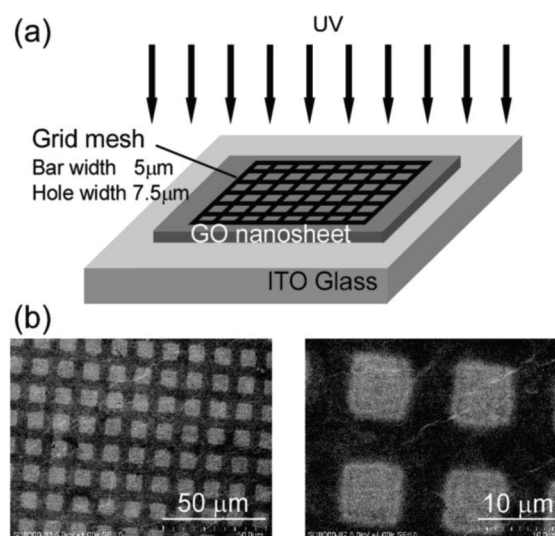


Fig. 1 GO のフォトパターニング (a)フォトパターニングの概略図 (b) H_2 中で 1h 光還元を行った時の FE-SEM 像

溶液法による層状酸化銅の合成

工学部 物質生命化学科 4年 内藤友貴
大学院自然科学研究科 助教・JST, CREST 谷口貴章
〃 教授・JST, CREST 松本泰道

緒言

層状酸化物はその2次元結晶構造から特異な電氣的・磁氣的性質を示す可能性があり、高機能材料として盛んに研究が行われている。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ などの銅酸化物高温超伝導体は、 CuO の2次元平面が超伝導層として働くことで、超伝導の挙動が現われる。このような層状酸化物は固相法による合成が一般的であるが、最近では、溶液プロセスにより有機無機層状ハイブリッドを合成する方法も多く研究されている。本研究では、溶液プロセスを用いて、有機物アニオンを層間に持つ有機無機層状ハイブリッド酸化銅を合成し、その磁氣的性質を評価した。

実験操作

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{M}(\text{NO}_3)(\text{M}=\text{Sr}^{2+}, \text{Li}^{1+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+})$ 、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ヘキサメチレンテトラミン(HMT)、を混ぜ、 80°C の温浴中で24h以上攪拌した。また、SDSの代わりにリン酸モノドデシルナトリウム(DP)を用いた合成も行った。得られた試料を洗浄・乾燥し、目的の層状酸化銅を合成した。評価は、XRD、SEM、SQUIDを用いて行った。

結果と考察

合成したサンプルは、XRD測定より低角側に等間隔のピークが現われていることから層状構造になっていることがわかった。層間にはSDSまたはDPが挿入されていると考えられる。層状酸化銅の層間距離は、層間にSDSが挿入されている場合が3.01nm、層間にDPが挿入されている場合が3.13nmとなった。SQUID測定では、すべてのサンプルで常磁性的挙動を示し、超伝導による完全反磁性的な挙動は見られなかった。

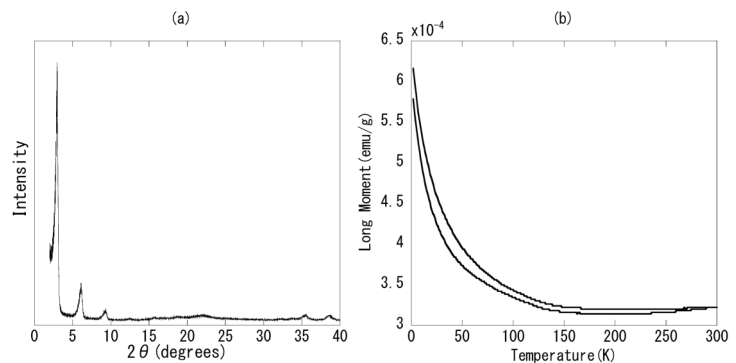


Fig.1 Cu-DS 層状体の(a)XRD、(b)SQUID 測定結果

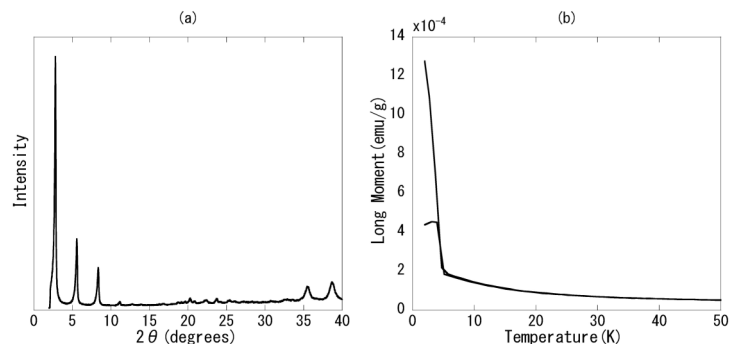


Fig.2 Cu-DP 層状体の(a)XRD、(b)SQUID 測定結果

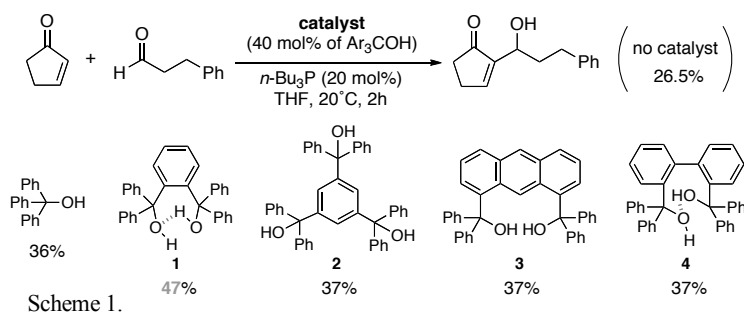
トリチルアルコール誘導体を触媒とする Morita-Baylis-Hillman 反応

大学院先導機構	特任助教	氏名	今堀龍志
大学院自然科学研究科	教授	氏名	栗原清二
物質生命化学科	学部学生	氏名	堂園貴大

【目的】Morita-Baylis-Hillman (MBH) 反応は、 α,β 不飽和カルボニル化合物の α 位に直接炭素ユニットを導入する有用な有機合成反応である。近年、環境調和の観点から非金属性有機分子触媒の開発が広く進められ、MBH 反応を触媒する有機分子触媒が盛んに開発されている。¹⁾ 我々の研究室では、光刺激によって触媒活性を切り替える応答性有機分子触媒の開発研究を行っており、その課程においてトリチルアルコール誘導体の MBH 反応触媒能を見出した。新たな有機分子触媒の開発は MBH 反応の新展開へと繋がる可能性を有する。これまでにトリチルアルコール誘導体による触媒的 MBH 反応は報告されておらず、本研究では、その詳細を明らかにする。

【方法】MBH 反応の高い触媒活性を示したシス型光応答性アゾベンゼン連結ビストリチルアルコールにおける近接した二つトリチルアルコールユニットの配置をもとに、分子内水素結合を形成し得るビストリチルアルコール、あるいは近接したビストリチルアルコールを種々合成し、2-シクロペンテノンに対するトリブチルホスフィンを共触媒とする MBH 反応の、THF 中、20°C、2 時間における触媒活性を評価した (Scheme 1)。また、フェニル基に置換基を導入することで酸性度を調節したトリチルアルコール誘導体の触媒活性についても調査する。

【結果と考察】二つのトリチルアルコールユニット間の水素結合形成が推定されるビストリチルアルコール **1** を 20 mol% 用いることで、MBH 反応は触媒無しの条件から約 20% 加速された。一方、分子内水素結合を形成しないビストリチルアルコール **2**、**3** は追加的な加速効果を示さなかった。以上の結果から、ビストリチルアルコールの



MBH 反応触媒能にはトリチルアルコール間の水素結合形成が必要であると考えられたが、同様な分子内水素結合形成が推定される **4** は加速効果を示さず、ビストリチルアルコール間の水素結合が MBH 反応の触媒能に対する必要十分条件ではないと考えられる。フェニル基に置換基を導入したトリチルアルコール誘導体の触媒活性については、現在、調査を行っている。

Reference: 1) McDougal, N. T.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12094-12095.

(第 28 回日本薬学会九州支部大会、福岡、2011. 12.)

N-アリールイミダゾール-酸複合アシル基転移触媒

によるアルコールの速度論的光学分割

大学院先導機構	特任助教	氏名	今堀龍志
大学院自然科学研究科	後期課程	氏名	清田祐基
東北薬科大学薬学研究科	学部学生	氏名	八巻玲太
東北薬科大学薬学研究科	教授	氏名	高畑廣紀
大学院自然科学研究科	教授	氏名	入江 亮

【緒言】 光学活性な求核触媒によるアシル基転移反応を利用したアルコールの速度論的光学分割は、光学活性アルコールを得る有用な手段の一つである。しかしこれらはアルキル化イミダゾールを基盤骨格にするものがほとんどであり、求核部位の近接部に不斉環境を導入することが困難であるため、複雑なキラル触媒の設計が必要となっている。¹⁾ 一方、触媒活性近接部に有用な軸不斉を導入可能なアリールイミダゾールは、求核活性の低さ故、その開発は行われていない。我々は、酸機能性部位をアリールイミダゾールの近接部に導入することで、アリールイミダゾールの求核触媒活性を補助し、効果的なアシル基転移能を示す協奏触媒を設計した。また、酸機能による反応の遷移状態固定を利用した立体選択性の発現も期待した (Figure 1)。酸機能性部位として、軸不斉ビアリール骨格上の水酸基 (フェノール性水酸基) を選択した。

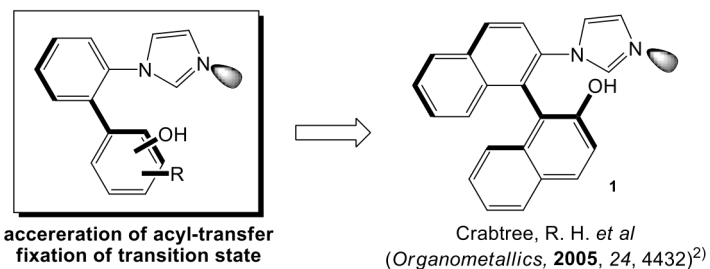


Figure 1. Design of arylimidazole based acyl-transfer catalyst

【結果・考察】 アリールイミダゾール 1 を DL-1-フェニルエタノールに対してアルコールの速度論的光学分割を検討したが、十分なエナンチオ選択性が得られる結果とならなかった。そこで一方の水酸基をアシル基で保護したジオール化合物を反応基質を用いることで、水素結合による遷移状態固定による選択性の向上を期待した。

アリールイミダゾール 1 を触媒とした *trans*-シクロヘキサンジオールの速度論的光学分割を検討した。基質に対し、0.5 等量の酸無水物と DIPEA 存在下、触媒量(5 mol%)のアリールイミダゾールを作用させてアシル化反応を行った。まず、モノアセチル化した基質で反応を試みたところ、反応の終了に時間がかかり、かつ選択性にも改善の余地が見られた。そこでベンゾイル保護した基質を用いて反応させたところ、反応は 24 時間で終了し、モノアセチル化体と比べ高い触媒活性があることが明らかとなった。そこでアシル基について種々検討したところ、2-naphtoyl 基を用いた場合に最も良い結果を与えた。現在、反応条件の最適化と、第二世代触媒の設計と合成を進めている。

References

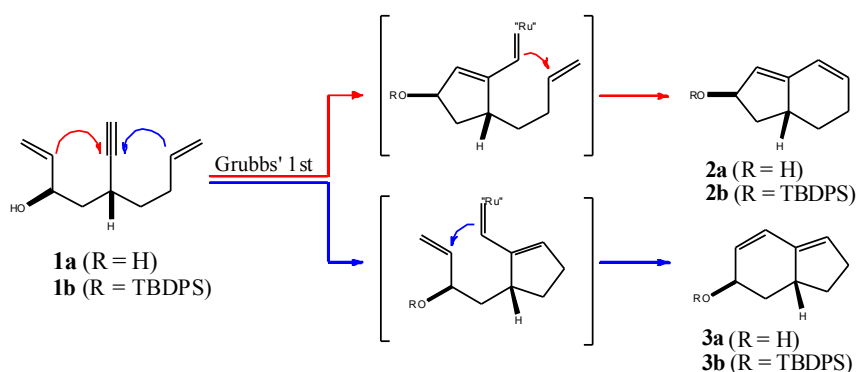
- 1) Ishihara, K.; Kosugi, Y.; Akakura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12212-12213
- 2) Chianese, A. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics*, **2005**, *24*, 4432-4436.
- 3) Birman, V. B.; Li, X. Han, Z. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 37-40

双環性ヘテロ環化合物の制御構築に向けた置換基効果を活用する 方向選択的分子内タンデムエンーインメタセシス反応の開発

大学院先導機構	特任助教	氏名	今堀龍志
大学院自然科学研究科	教授	氏名	栗原清二
〃	後期課程	氏名	宇野 亨
東北薬科大学薬学研究科	教授	氏名	高畑廣紀

【緒言】分子内タンデムエンーインメタセシス反応はジエンイン化合物から双環性化合物を高い原子効率で一挙に構築する有用な有機合成反応である。反応基質であるジエンイン化合物は複数の反応点を有し、複数の経路での反応が進行可能であるため、選択的なタンデムエンーインメタセシス反応を進行させるためには反応部位を区別して反応させる必要がある。二つのオレフィンを如何に識別して反応させるかが反応制御のカギであり、これまでに Grubbs 触媒を用いる反応において、立体障害による識別化、電気的性質による識別化、リレーメタセシスによる識別化、環サイズによる識別化等の手法が開発されている。¹⁾ しかしながら、これらの全てが反応基質依存的な環化形式の制御であり、環化形式に合わせて反応基質骨格の設計合成が必要である。我々は、基質基本骨格の再構築を必要とせず、環化形式を自在に制御可能な分子内タンデムエンーインメタセシス反応の開発を目的とし、研究を行っている。第一世代の Grubbs 触媒を用いるエンーインメタセシス反応において見出した置換基効果²⁾ を活用し、アリル位ヒドロキシ基の無保護・保護により基質オレフィンの反応性を制御することで、分子内タンデムエンーインメタセシス反応の方向性制御を行った。

【結果・考察】一方のオレフィンにアリル位ヒドロキシ基を有するジエンイン化合物 **1a** を合成し、第一世代の Grubbs 触媒を用いてタンデムエンーインメタセシス反応を行った。この基質に対する反応は2つのオレフィンからそれぞれに反応が進行することで、**2a** と **3a** を与える可能性があるがアリル位ヒドロキシ



Scheme 1. Intramolecular tandem enyne metathesis

シ基の加速効果によって期待通りに、アリル位ヒドロキシ基を有するオレフィン側から優先的に進行し、双環性 1,3-ジエン **2a** を主生成体として与えた(**2a:3a**=85:15, 77%)。一方、アリル位ヒドロキシ基を TBDPS 基で保護したジエンイン化合物 **1b** は、置換基を伴わないオレフィン側からタンデムエンーインメタセシス反応が進行し、双環性 1,3-ジエン **3b** のみを与えた(99%)。これらの結果から、アリル位ヒドロキシ基の無保護・保護によって、分子内タンデムエンーインメタセシス反応の方向性を制御可能であることが分かった。

References

- 1) E. C. Hansen, D. Lee *Acc. Chem. Res.*, **39**, 509 (2006) and references therein.
- 2) (a) T. Imahori, H. Ojima, H. Tateyama, Y. Mihara, H. Takahata *Tetrahedron Lett.*, **49**, 265 (2008);
(b) T. Imahori, H. Ojima, Y. Yoshimura, H. Takahata *Chem. Eur.*, **14**, 10762 (2008).

アゾベンゼン連結ビス(トリチルアルコール)の光応答性触媒機能

大学院先導機構	特任助教	氏名	今堀龍志
大学院自然科学研究科	教授	氏名	栗原清二
大学院自然科学研究科	前期課程	氏名	山口 令

【目的】酵素のアロステリック制御に代表される外部刺激による分子レベルでの機能制御は、自然界における重要な制御機構の一つである。近年、高機能性先端素材として刺激に応じて機能を切り替えるスマートマテリアルが注目を集め、刺激応答性の分子を活用した機能性マテリアルの開発が盛んに進められている。一方、刺激によって活性を切り替える刺激応答性触媒は、生合成様のマルチ触媒システムの構築等、より高度な化学変換の実現が期待されているが、その開発は限られている。¹⁾ 我々は、広い適用範囲を有する刺激応答性触媒の開発を目指し、二つ以上の機能が集積し、協同的に機能することで触媒活性を発現する多官能性有機分子触媒に着目した新たな刺激応答性触媒の開発を行った。

【方法】外部刺激によって可逆的な構造変化を誘起する刺激応答性部位を二官能性分子の核に導入し、官能性部位の集積と発散を外部刺激によって操り触媒活性を切り替える刺激応答性協同機能触媒を設計した。外部刺激として光、光応答性部位にアゾベンゼン、官能性部位に酸性官能基であるトリチルアルコールを選択したアゾベンゼン連結ビス(トリチルアルコール) **1a** (Ar = Ph, Figure 1)を合成し、 P^nBu_3 を共触媒とする Morita-Baylis-Hillman 反応における光応答性の協同機能酸触媒機能を評価した。

【結果と考察】2-シクロペンテノンを経験とする 3-フェニルプロパナールとの Morita-Baylis-Hillman 反応 (THF 中、20°C、2時間) において、**1a** は光応答性の触媒活性を示した。二つの水酸基が離れた位置にある停止型の *trans*-**1a** (20 mol%) は、触媒無しの条件 (収率 26.5%)

から十分な反応加速を示さなかった (収率 35%、8.5%加速)。一方、二つの水酸基が近接する活性型の *cis*-**1a** は、大きな加速効果を示した (収率 81%、54.5%加速)。適切な光を照射することで *trans*-**1a** と *cis*-**1a** の可逆的な異性化が可能であり、光応答性の酸触媒機能が実現された。現在、推定した光応答性の協同機能機構の検証を行っている。

Reference

1) Stoll, R. S.; Hecht, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5054-5075.

(第 28 回日本薬学会九州支部大会、福岡、2011. 12.)

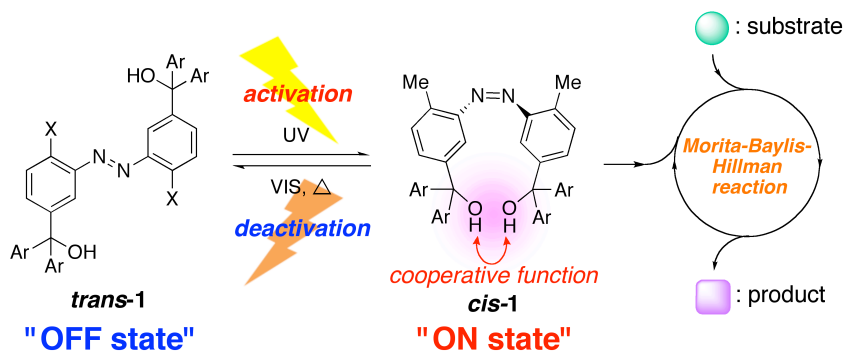


Figure 1. Azobenzene-tethered bis(trityl alcohol) as a Photoresponsive cooperative acid catalyst for Morita-Baylis-Hillman reaction

空間差分法による可視光を用いたナノパーティクル検出手法の研究

Nano particles detection using spatially difference method

熊本大学大学院自然科学研究科¹, 熊本大学工学部² ○伊藤 雄大¹, 有田龍之介², 久保田 弘¹

Kumamoto Univ. Y.Ito R.Arita, H.Kubota

E-mail: yudai@st.cs.kumamoto-u.ac.jp

1. 研究背景と目的

半導体製造プロセスにおいて微小なパーティクルの検出は重要な課題の1つである。半導体配線幅の微細化が進むにつれ、より微小なパーティクルの検出技術が必要となっている。パーティクルの検出には散乱法が広く用いられている。微小粒子からの散乱光強度は粒子径の6乗に比例し、パーティクル粒径が小さくなるにつれ急激に減少する。このためより微小なパーティクルを検出するために散乱光信号を高感度に検出する手法が求められている。

本研究では、半導体製造ラインでのパーティクル検出新手法として、光散乱方式によるナノメートル空間差分法を提案し、極端紫外光を用いずに可視光により波長以下のサイズのパーティクルの検出が行える計測・検査装置開発を目的としている。従来の光散乱法による欠陥検査技術と本研究室で開発した原子レベル駆動超音波モータを用いたナノメートルオーダーの精密位置決め技術とを用いることで、原子オーダーの空間差分を実現し、パーティクル検出感度の向上を試みる。

2. 空間差分計測手法

空間差分法とはナノメートルオーダーの対象物を微小に動かし、動かした前後の画像を差分処理することによってエッジの強調効果とノイズリダクション効果を得るものである。精密駆動ステージ上に置いた基板にレーザーを照射し、通常の光散乱法と同様にパーティクルからの散乱光をエリアイメージセンサによって計測する。その後ステージをナノメートルオーダーで変位させ再度散乱光画像を計測する。得られた2つの散乱光イメージの各画素の輝度値を差分し、差分処理画像を得る。

3. 実験方法

測定資料としてシリコンウェハ上に粒子径100nm, 50nmのPSL粒子を塗布したものをを用いた。波長488nmのArレーザーを試料に照射し、顕微鏡とCCDカメラにより散乱光を測定した。精密ステージによりサンプルをX方向に10nm~1μmの

間隔で移動させ、移動前後の画像を取得し差分処理を行う。

図1に100nm PLS粒子からの散乱光を10nmの差分幅で空間差分したときの画像を、図2に60nmの差分幅で空間差分したときの画像を示す。10nm差分画像は60nm差分画像と比較して波形の左右で正と負に信号が分かれる理想的な微分波形になっていることが確認できる。

講演ではマイクロメートルまで差分幅を変化させて比較を行い、ナノメートルで空間差分を行うことの有効性と最適差分幅を検証し空間差分による感度向上の限界を探る。

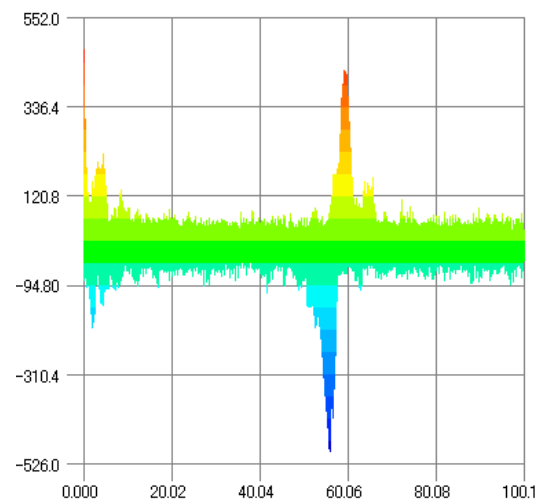


図1. 10nm 差分画像

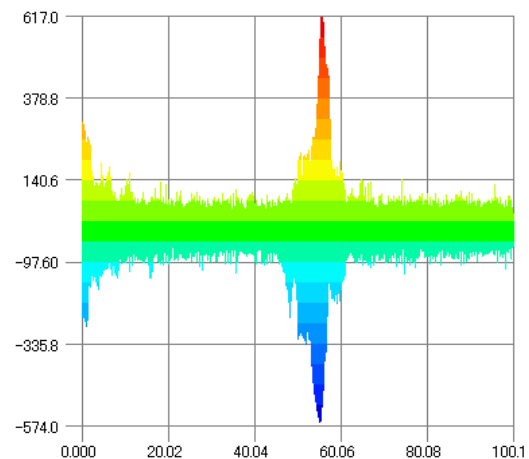


図2. 60nm 差分画像

キセノンフラッシュランプを用いた空間中の微小パーティクル検出手法の研究開発 Study development of particle detection technique in space with a xenon flash lamp

熊大院自¹, 熊大工² 清水 隆広¹, 有田 龍之介², 久保田 弘¹

Graduate School of Science and Technology Kumamoto Univ.¹

Faculty of Technology Kumamoto Univ.²

T.Shimizu¹, R.Arita², H.Kubota¹

E-mail: t_shimizu@st.cs.kumamoto-u.ac.jp

1.研究背景と目的

半導体デバイス製造装置で発塵されたパーティクルは真空ポンプを経由し、排気装置で分解され、有害であるパーティクルは無害なパーティクルにされ、工場外へ排気される。このようにパーティクルは除去され、製造装置内のデバイスへ影響を与えないようにしている。しかし、排気装置の配管がパーティクルで汚染されると排気装置のパフォーマンスが落ちてしまうために半導体デバイス製造装置へ影響が出てしまうことがある。この影響を防ぐため、排気装置は定期的にメンテナンスを行う必要がある。従来排気装置のメンテナンスは装置運用データから欠陥が多くなりだす時期を予測し、その時期に排気装置のメンテナンスを行っていた。しかし、排気装置のメンテナンスを行うために半導体デバイス製造装置を停止させる必要があり、生産ラインを止めなければならず、製品のスループットに大きく影響を与える。そのため量産現場においては、オンラインで排気装置のメンテナンス時期を予測したいという要求が高まってきた。

2.理論

一個の球状粒子を落下させると粒子に上向きの力を及ぼす抵抗力和浮力が作用するため、無限に粒子の速度が速くなることはなく、下向きの重力と釣り合いが取れたときにある一定の速度となる。その速度を終端速度といい、ストークスの式で終端速度 v_t は次式であらわされる。

$$v_t = \frac{(\rho_p - \rho)g}{18\mu} D_p^2$$

粒子の密度を ρ_p 、流体の密度を ρ 、重力を g 、流体の粘度を μ 、粒子直径を D_p とする。

3.実験方法

排気管を想定した六方管から粒子を落下させ、管内で粒子が散乱することができる位置にキセノンフラッシュランプを置き照射する。その照射によって散乱された光をキセノンフラッシュランプと垂直な位置に CCD カメラを置き、管内の散乱光の画像を取得する。CCD カメラの露光時間を任意の時間に設定し、その露光時間中にキセノンフラッシュランプを数回照射させ画像を取得する。その画像から粒子の速度を計算し、ストークスの式から粒子直径を算出する。

4.結果と考察

Fig.1 は横軸に粒子直径、縦軸に終端速度を対数でとり、両対数グラフとなっている。理論値はストークスの式から導き、実測値は実験において計測された値をプロットしたグラフとなっている。本実験では $10 \sim 50 \mu$ 程度の粒子直径の粉を落下させている。Fig.1 から粒子直径が大きくなると終端速度が速くなっていることがわかり、また実測値が理論値に近い勾配でプロットされていることもわかる。

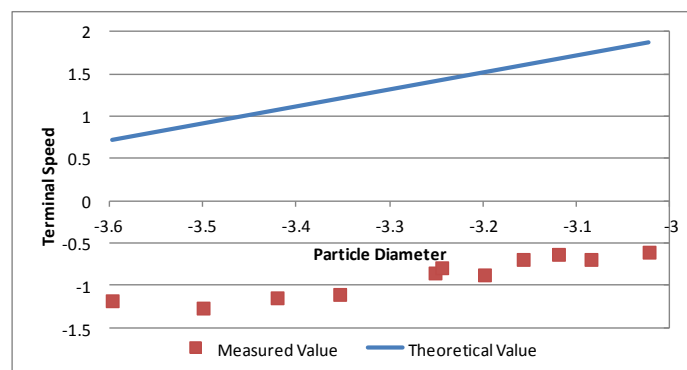


Fig.1 Terminal Speed versus Particle Diameter

連続視野角計測による単相薄膜上の微小パーティクル検出に関する研究 A study about the particle detection on SiO₂ thin film by Glancing method of Multi-angular Images

熊大工¹, 熊大院自², 刀根輝徳¹, 山本将史², 久保田弘²

Faculty of Technology Kumamoto Univ.¹

Graduate School of Science and Technology Kumamoto Univ.²

Mitsunori Tone¹, Masashi Yamamoto², Hiroshi Kubota²

E-mail: c9966@st.cs.kumamoto-u.ac.jp

1. はじめに

半導体デバイスでは, 歩留まりや品質の向上のために薄膜上の清浄度が重要である. 従来の手法による清浄度の観測は狭い範囲をゆっくりとした速度でしか行うことができなかった. しかし, ウェハのサイズはコスト削減のために 300mm から 450mm へと切り替わりつつある. これによって表面全体のパーティクルを管理することがさらに難しくなり, 現場のライン上ではパーティクル検出をインラインで行うことのできる方法が求められている.

本研究では, 従来ウェハ上の薄膜の膜厚計測を目的として研究してきた連続視野角方式を用いて, 薄膜上の微小パーティクル検出を行った結果を示す.

2. 連続視野角方式

薄膜が作成された基板上に一定の角度で光を当て基板を移動させながら測定すると基板からの反射光の位相が変わり, 薄膜からの反射光と互いに強めあったり弱めあったりするために光の当たる角度によって反射光強度が変化する. これを反射角度-反射光強度特性と呼び, この特性は薄膜の膜厚に依存する. Fig.1 に様々な膜厚の薄膜の反射角度-反射光率特性を示す. すなわち, 特性を計測することで膜厚を知ることができるのである.

今回はこの方式を用いて反射角度-反射光強度特性を測定し, この特性の変化から薄膜上に存在する微小なパーティクルの検出を行う. Fig.2 に連続視野角の画像を取得するための概略図を示す.

3. 実験方法

実験に用いる試料として, SiO₂(膜厚 1 μ m)付きの Si ウェハ(4inch)を用いた. Fig.3 に実験方法の模式図を示す. 実験では連続視野角方式を用いるために, 試料を載せたステージの移動と CCD カメラによる反射光の画像取り込みを繰り返し行った. なお, 画像は固定カメラで基板全体の反射光強度を一括して撮影することで取得した.

その後, 取り込んだ画像を解析することで角度-反射光強度特性を求め, パーティクルの存在しない基準データと特性を比較することでパーティクルを検出する.

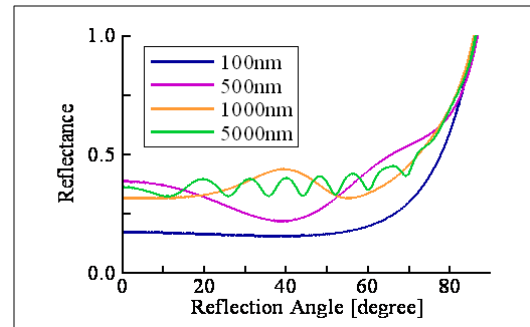


Fig.1 Reflection angle – Reflectance characteristics at each film thickness

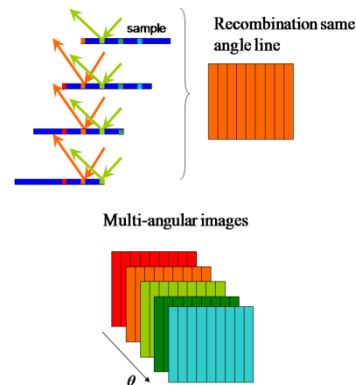


Fig.2 Glancing method of Multi-angular Images

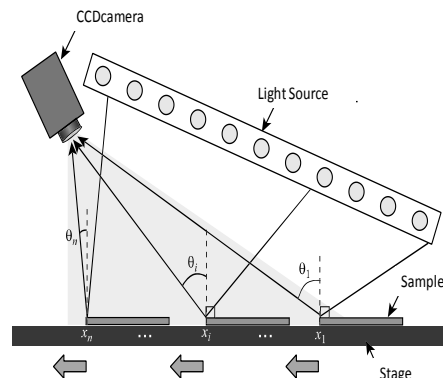


Fig.3 Arrangement plan

フラーレンと電子線照射によるグラフェンの形成およびパターンニングと評価

Formation and evaluation of graphene by the electron irradiation applied to the fullerene

○松尾 経太¹, 松川 誠也², 久保田 弘²

熊本大学¹, 熊本大学院自然科学研究科²

○Seiya Matsukawa¹, Yuki Suzushima², , Hiroshi Kubota¹

Kumamoto University¹, Graduate School of Science and Technology Kumamoto University²,

1. 研究背景

グラフェンは炭素原子の六員環が連なって平面上になった理想的な2次元材料である。SiC、IV-IV化合物半導体は広いバンドギャップを持っているが、SiC基質上でエピタキシャル成長させたグラフェンはバンドギャップを持たないことから電子技術応用において将来性がある。理論的にはシリコン中の電子の約2000倍の移動度を持ち、実験的にも約200倍(200000 cm²/Vs)の移動度を持つことが知られている。そのため、微細化限界に到達しつつあるLSI・C-MOSデバイスにおけるSiの代替材料として注目されている。現在の主な製法として、剥離・スタンプ法、SiC基板を高温処理、溶剤分散グラフェンの基板上塗布法等があるが、LSIプロセスには適応しているとは言い難い。現在、安定した作製・精製法でLSIプロセスへの整合を保つSi基板への直接製膜を可能とし、かつ回路パターンニングに適した製膜法が待ち望まれている。

2. 本実験の目的

グラフェンはパターンニング技術が進展していないこともあり任意の場所に単層または複層グラフェンを配置し難い。そこで、グラフェンの新たな生成方法としてフラーレンの結合を破壊し、アニールによるグラフェンシートを生成することで任意の場所にグラフェンを作製・パターンニングが可能であることを提案し、実験結果を示す。

3. 実験概要

C61 フラーレンを有機溶剤に溶かしスピコートを用いてSiO₂上に塗布する。サンプルをベーク・長時間アニールにより塗布した有機溶剤を取り除く。その後電子線照射により球状結合を破壊する(図1)。次にアニール処理を施し、グラフェンの形成を行う。パラメータを温度としてグラフェンの形成条件を特定する。使用サンプルの概要を図2に示す。さらにラマン分光を用いて電子線照射後サンプルのスペクトル観測・電気特性計測等を行う。

4. 実験結果

例として、200℃アニール温度の場合のランスペクトルを図3に示す。1350cm⁻¹付近においてグラフェンではなくアモルファスカーボンのスペクトルが見られ、アニール温度(図は600℃のサンプル)が不足していることがわかる。ここから温度変化によるスペクトルの推移等を計測し、グラフェン形成に関する考察を行う予定である。

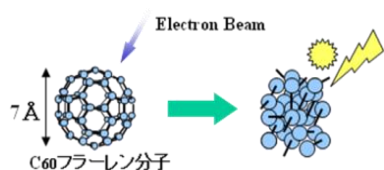


図1: 電子線照射による球状構造の破壊

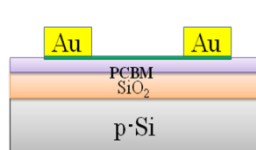


図2: サンプル概要図

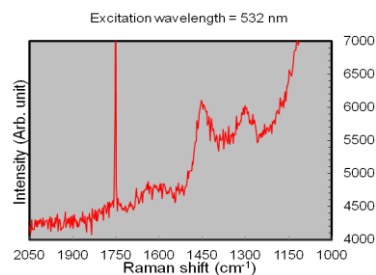


図3: 200℃アニール時のラマンスペクトル

Ion Beam Assist 法を用いた a-Si 太陽電池の高効率化に関する研究

Fabrication of High Efficiency a-Si Solar Cell by “Ion Beam Assist Method”

熊本大学工学部¹, 熊本大学大学院自然科学研究科²

美山和樹¹, ンダギジマナジャスティン², 松川誠也², 久保田弘²

Kumamoto University: K. Miyama¹, J. Ndagijimana², H. Kubota²

E-mail: c9931@st.cs.kumamoto-u.ac.jp

1. はじめに

現代社会において、石油・石炭をはじめとしたエネルギー源の枯渇や、それらの発電方法による環境破壊が問題視されている。その対策として、自然を利用した無限に利用可能なエネルギー源を利用した発電方法が注目されるようになった。太陽電池もその一つである。

太陽電池の素材の一つとして a-Si (アモルファスシリコン) がある。この素材は単結晶・多結晶 Si と比べて安価に利用できる反面、電気エネルギーへの変換効率の低さが問題となっている。

a-Si の変換効率が低い理由としては、ダングリングボンド (未結合手) の存在が局在準位の原因となることが挙げられる。従って、ダングリングボンドを補完して局在準位を減少させることができれば、a-Si 太陽電池の高効率化が実現し、太陽電池生産の低コスト化が期待できると考えられている。

ダングリングボンドを補完する方法として、本研究室で提案している手法が Ion Beam Assist 法 (IBA 法) である。IBA 法とは、成膜中にイオンビームを照射することにより、H⁺を用いてダングリングボンドを補完することのできる薄膜作製の手法である。

2. サンプル作製

今回の実験では、a-Si の成膜にシーケンシャル Ion Beam Assist 法 (S-IBA 法) を用いる。S-IBA 法とは、成膜とイオン照射を交互に繰り返し、成膜を進めていく手法である。S-IBA 法を図示化したものを図 1 に示す。

本実験ではこの手法を用いてサンプルを製作し、実験に用いるものとする。

イオンビームで打ち込むイオンは Ar⁺と H⁺で、打ち込みエネルギーは 600[eV]で行う。このエネルギーでイオンビームを照射する際時、Ar⁺はスパッタリング、H⁺はインプラネーションを行うイオンである。これについては、成膜前にモンテカルロシミュレーション

(乱数を使用したシミュレーション) ソフト「TRIM」を用いて H⁺が到達できる深さについてシミュレーションを行った結果、スパッタリングレートが大幅に違うことより、前述した 600[eV]で Ar⁺がスパッタリング、H⁺がインプラネーションを行うイオンであることが

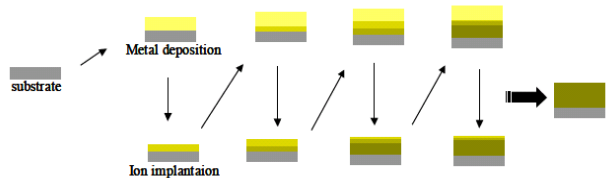


図 1 S-IBA 法の概念図

予め明らかとなっている。また、H⁺が到達できる平均の深さは決まっているため、Ar⁺によって深くエッチングされるほど、深い部分まで H⁺が Si にドーピングされる。これを利用することにより、全ての層のダングリングボンドが補完されているという、理想的な a-Si:H を成膜することが可能となる。

3. 計測

今回の実験では、計測方法として Time-Of-Flight 法を用いる。Time-Of-Flight 法とは、伝導電子が物質中で障害物によりどの程度運動が妨げられているかを計測する方法であり、2 枚の電極の間に試料をはさみ、電極間のホールの飛行時間により試料中のホールの速度を決定し、それを用いてホールの移動度を測定する方法である。

本実験では、ホールの移動度の改善を高効率化実現の指標と設定する。

4. 実験結果

今回の実験においては、S-IBA 法により成膜した a-Si に過剰な水素を増やししながら、アモルファス Si のモビリティの変化を調べた。

炭素・窒素複合拡散によるステンレス鋼の表面硬化

大学院自然科学研究科	前期課程	松田尚久
〃	准教授	森園靖浩
〃	教授	連川貞弘
工学部技術部	技術職員	山室賢輝

【緒言】ステンレス鋼は、その表面に存在する不動態膜が炭素や窒素の侵入を阻害することから、従来のガス浸炭やガス窒化等により表面改質することが難しい。このため、プラズマ浸炭、プラズマ窒化といった方法を適用することが検討されている。一方、我々のグループは、市販のカーボニル鉄粉を利用して容易にステンレス鋼を浸炭できることを見出している。これにより得られるステンレス鋼の表面部分には微細な炭化物が形成され、表面硬さが $H_v=1000$ 程度に達する。この処理法は、専用の設備を必要せず、また一般鋼材・ステンレス鋼を問わず同一の処理工程で対応できるといったメリットをもつ。本研究では、カーボニル鉄粉を含む浸炭用粉末の焼結防止効果を高めるため、アルミナ粉末を添加した結果、ステンレス鋼の耐食性を維持したまま表面を硬化することができたので、その結果を報告する。

【実験方法】試料にはフェライト系ステンレス鋼 SUS430(16.44 mass%Cr, 0.06 mass%C) と オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304(18.22 mass%Cr, 8.27 mass%Ni, 0.05 mass%C)を用いた。なお、SUS430 鋼は直径 5 mm の丸棒を、SUS304 は、外径 10 mm の市販のパイプを使用した。一方、基準となる混合粉末は、カーボニル鉄粉(0.8-0.9 mass%C, 0.7-0.9 mass%N, 0.2-0.4 mass%O)とグラファイトを体積比 7:3 で混ぜて作製した。これにアルミナ粉末を所定量添加した後、SUS304 パイプに SUS430 鋼と一緒に詰めて、粉末がこぼれ出ない程度にパイプ両端を封じた。なお、基準粉末 1 に対してアルミナ粉末を体積比 0~50 まで変化させた。熱処理には横型加熱炉を用い、窒素置換した後、毎分 500 ml の窒素を流しながら 1273 K, 3.6 ks 保持した。保持終了後はパイプごと水中に焼入れた。得られた試料は、光学顕微鏡観察、EPMA, XRD, ビッカース硬度試験(荷重:300 gf), 腐食試験(10% HNO_3 水溶液)に供した。

【結果および考察】Fig.1(a)は基準粉末に対してアルミナ粉末を添加せずに熱処理した場合、Fig.1(b)は基準粉末 1 に対してアルミナ粉末を体積比で 9 添加した場合の SUS430 鋼断面の光学顕微鏡写真である。アルミナ粉末の添加によって、形成される表面層の厚さが低下することがわかる。また、表面硬さも(a)は平均で $H_v \approx 870$ であったが、(b)では $H_v \approx 720$ に低下した。しかしながら、未処理材($H_v=160$)に比べれば十分高い値であった。Fig.1(b)の表面近傍においては、炭素とともに窒素が拡散していることを確認した。Fig.1(a)では主として炭素の拡散とそれに伴う炭化物の生成であったことから、アルミナ粉末の添加により試料が窒素ガスと接触しやすくなったことが考えられる。なお、SUS304 パイプの内側にも SUS430 鋼と同様に表面層が形成されていた。

SUS430 鋼における腐食試験の結果を Fig.2 に示す。Fig.1(b)に示す試料は、未処理材とほぼ同等の耐食性を示す。したがって、カーボニル鉄粉とグラファイトから成る混合粉末にアルミナ粉末を添加することで、ステンレス鋼の表面硬化に加えて、耐食性も維持できる表面処理となることが明らかとなった。

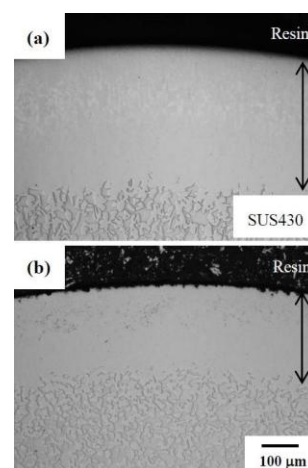


Fig.1 拡散熱処理後の SUS430 鋼断面における光学顕微鏡写真
基準粉末：アルミナ= (a)1:0, (b)1:9

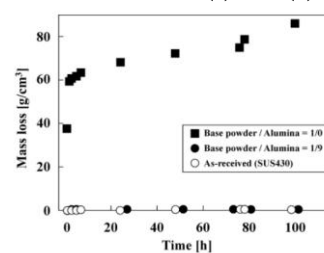


Fig.2 SUS430 鋼における腐食試験結果

八代海における底質特性とその時系列変化に関する研究

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清
大学院先導機構 特任助教 増田龍哉
沿岸域環境科学教育研究センター 特別研究員 御園生敏治
JR 九州 永友文詞
東亜建設工業株式会社 五十嵐学
いであ（株）浦野芳司

研究の目的

八代海は九州西部に位置し、天草灘から北東側に入り込んだ閉鎖性の強い内湾である。大潮時の潮位差は湾奥で約 4m にも達し、北東部では有明海に次ぐ広大な干潟が広がり、特有の生態系が形成されている。近年、この八代海では赤潮の頻発化や長期化、水産資源の減少等の海域環境悪化に伴う問題が顕在化しており、2002 年 11 月には「有明海及び八代海を再生するための特別措置に関する法律」が施行されるなど、早急な海域環境の回復・改善策の実施が社会的に強く求められている。しかしながら、同様の問題を抱える有明海では、これまでに海域環境の回復・改善へ向けた多くの調査・研究等が行われているものの、八代海ではほとんど行われていないのが実状となっている。そこで本研究では、八代海における海域環境変動特性を総合的視点から把握し、その変動要因分析を行うとともに回復・改善策を提言することを最終目的として、八代海における底質特性とその時系列変化を調べた結果を報告する。

研究内容

環境省によって 10 地点において、2003 年 6 月～2009 年 11 月（計 24 回）にかけて底質調査が実施された。調査は年 2～4 回季節毎に行われ、底質は船上から採泥器を用いて表層泥を 3 回採取し、それらを混合し容器に移して分析試料としている。分析項目は泥温、全窒素、全リン、強熱減量、含水率、酸化還元電位、硫化物、COD_{sed}、TOC、クロロフィル-a、フェオフィチン、中央粒径、含泥率（シルト・粘土含有率）である。前述した調査で得られた計 240 サンプルについて相関が高い底質項目は除外し、全窒素、全リン、硫化物、TOC、含泥率を説明変数としてクラスター分析を行うことで底質特性をパターン化し、その時系列変化から調査地点毎の底質環境の変化を考察した。

主要な結論

(1) クラスター分析により底質特性をパターン化した結果、5 つのパターンに分類された。パターン A は泥質に近い砂泥質でやや栄養塩や有機物が堆積した底質特性、パターン B は砂質で栄養塩や有機物の堆積が無く、底質が好氣的な底質特性、パターン C は砂質に近い砂泥質でやや有機物が堆積し、栄養塩が高い傾向にある底質特性、パターン D は泥分、栄養塩、有機物が過剰に堆積し、底質の嫌気化が進行した底質特性、パターン E はパターン D よりもさらに底質の嫌気化が進行した底質特性である。

(2) 湾奥部の Ykm-1 はパターン A であったが、2004 年頃から春季～夏季と秋季の降水量がやや多い際に底質の悪化が見られ始め、2007 年の秋季以降はパターン D で推移し、底質の嫌気化が進行していた。Ykm-2 では調査開始当初からパターン D、E で推移しており、底質の嫌気化が進行していた。この場所は東側に 2 級河川が 4 河川流入しており、流域からの負荷が蓄積されやすいためと考えられる。球磨川河口部付近の Ykm-3 では 2006 年前後パターン A からパターン D に推移し、底質の嫌気化が進行していた。湾中央部の Ykm-4 ではパターン A の時期もみられたが、概ね調査開始当初からパターン D、E で推移し、Ykm-5 では調査開始当初からパターン D で推移しており、底質の嫌気化が進行していた。このように、八代海では湾奥等の河口域前面や水深の深い湾中央部で底質環境の悪化が顕在化していることが明らかとなった。

(3) 八代海における底質特性とその時系列変化を調べた結果、八代海における海域環境変動特性を総合的視点から把握するための基礎的な知見が得られた。今後は、流動特性や水質変動特性、底生生物の分布特性等も踏まえて解析を進める予定である。

(海岸工学論文集 Vol.67 2011.11)

玉名横島海岸保全事業における環境配慮事業の評価と管理手法に関する検討

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清
熊本大学大学院先導機構 特任助教 増田龍哉
前田建設工業株式会社 坂井真幸
沿岸域環境科学教育研究センター 特別研究員 御園生敏治
九州農政局玉名横島海岸保全事業所 原田 稔
九州農政局玉名横島海岸保全事業所 岡本憲明

研究の目的： 平成 11 年の海岸法改正により、これまでの「防護」という目的に加え、自然環境の保護と回復に焦点を当てた「海岸環境の整備と保全」と、海岸を上手に利用してもらうための管理に焦点を当てた「公衆の海岸の適正な利用の確保」が位置づけられ、防護・環境・利用の調和の取れた総合的な海岸管理を目的とした海岸保全事業の実施が求められている。有明海東部に位置する玉名横島海岸においても（図-1）、従来の押さえ盛石に傾斜を付け、突堤を配置することで漂砂が堆積しやすい構造にすることで、生物の生息場を創成する環境配慮型の海岸保全事業が行われている。

しかしながら、当該海岸保全事業のような環境配慮において、成功度合を図るための明確な基準がないため、今後どのような維持管理を行うべきか等の方針が定められないのが実状である。

そこで本研究では、玉名横島海岸保全事業において順応的管理の考え方を基に、HEP（Habitat Evaluation Procedure）による環境配慮の成功度合を評価するための基準の設定と、今後の管理のあり方について検討した結果を報告する。

研究の内容：①玉名横島海岸の概要と環境配慮事業における目標の設定：玉名横島海岸保全事業による保全区域は、横島町大開地先に位置する唐人川樋門より、大豊開、横島干拓の堤防を経て菊池川河口部に位置する玉名市末広開地先の有明樋門に至る 10.1km の堤防である。海岸堤防の背後には干拓によって造成された農地が広がっており、前面には干潟が存在する。防護面では既往の基準に基づき堤防補強等が行われているが、利用・環境面では明確な個別目標が設定されていない。そこで、「玉名横島海岸周辺に生息する干潟の典型種の生息場を創成する。」という目標を設定した。

②HEP による事業効果の把握と評価基準の設定：従来どおりの整備（初期計画）と今回実施した突堤を配置したもの（環境配慮）とで、評価種のハビタットがどう変わるのかを比較評価し、事業により期待される効果を把握するとともに、環境配慮の成功度合を図るための基準の設定を行った。なお、堤防標準断面を設定し、初期計画では砂が堆積せず、環境配慮では徐々に砂が堆積すると仮定した。また、HSI(Habitat Suitability Index)モデルは、白川河口、住吉、水無川河口で得られた調査データから作成し、ヤマトオサガニ、コメツキガニ等の 7 種を評価対象種とした。

主要な結論： HEP により玉名横島海岸周辺の典型的な干潟生物の生息場としての適否から環境配慮の効果が明確になり、成功度合を計る評価基準の設定が可能となった。

順応的管理の考え方を適用し、海岸保全事業における防護・環境・利用に関する個別目標を設定することで、目標に応じた効果的なモニタリング項目の設定や、堤防前面における堆砂の標高や底質性状を評価対象生物のハビタットとして維持するための管理メニューの設定が明確となった。

パルス再生細骨材の覆砂材への適用に関する研究

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清
大学院先導機構 特任助教 増田龍哉
沿岸域環境科学教育研究センター 特別研究員 御園生敏治
下関市役所 樋本麻菜美
社会環境工学科 准教授 重石光弘
バイオエレクトロニクス研究センター 准教授 浪平隆男

(1) **研究の目的：** 近年、有明海や八代海では赤潮の頻発化や大規模化等の海域環境の悪化に伴う諸現象が顕在化し、大きな社会問題となっている。特に、干潟の典型種で有用水産種でもあるアサリは、干潟において濾食による水質浄化機能や潮干狩り対象生物としての親水機能を担っているが、1980 年代後半以降から急激な漁獲量の減少が問題となっており、回復する兆しが見えない。そういった状況の下、水産庁や沿岸各県などによって覆砂等の対策事業が行なわれている。しかし、覆砂には大量の砂が必要となるものの、環境保護の観点から海砂の採取が規制されているため、覆砂材とする天然砂が不足しているのが現状である。一方、高度経済成長期に建設された様々なコンクリート構造物が耐用年数を迎つつあり、家屋の解体、橋梁の架け替えやダム撤去等により多量の廃コンクリートが発生し、廃コンクリートの処理が問題となると予想されている。以上のような 2 つの背景から、廃コンクリートから細骨材を再生し、海域において覆砂等に利用することで、陸域と海域でかかえている問題を解決できるものと考えられる。そこで、本研究では水中パルスパワー放電法により廃コンクリートから再生細骨材を回収し、覆砂材としての適用性を検討するために、アサリを用いたバイオアッセイ試験を行った。

(2) **研究の内容：** ①パルス再生細骨材の回収方法：本研究では材齢が 1 年未満のコンクリート供試体から、水中パルスパワー放電法により粗骨材と細骨材を再生・分離回収した。なお、水中パルスパワー放電法とは従来の機械摩擦による物理的処理とは異なり、大電力をコンクリートに印加して、コンクリート中の気体の絶縁破壊を生じさせることにより骨材の再生処理を行うものである。従来の骨材再生処理と比べ、微粉末発生量を大幅に抑制しつつ、骨材回収率が高いなどの有利な特徴をもつ。②バイオアッセイ試験の概要：生物に対する安全性の確認のために、アサリを用いて生物毒性試験（96 時間：OECD ガイドライン準拠）を実施した。なお、試験条件は、回収したパルス再生細骨材をそのまま用いたもの（CASE1）、攪拌洗浄により微粒分およびセメント硬化体等の軽量分を除いたもの（CASE2）、さらに前者を篩で分級したもの（CASE3～5）、および海砂（CASE6）の計 6 ケースで実施した。また、同条件の細骨材を中性化試験機により温度 32.5℃、湿度 60%、二酸化炭素濃度 10%の雰囲気中に 1 週間暴露させた中性化後試験も行った。

(3) **主要な結論：** ①各試験条件で水温、溶存酸素濃度の違いは見られず、CASE1 の水槽では pH が初期段階から高くその後も上昇し、CASE3 は初期段階では低かったものの徐々に上昇した。CASE1 は未処理のパルス再生骨材にモルタル分、CASE3 では粒子径が 1.2～2.5mm の微細モルタル塊が多く含まれているためと考えられる。このため、アルカリ分の溶出が大きかった CASE1 と CASE3 でアサリの斃死がみられたものと考えられる。②中性化試験機で 1 週間暴露させた試験を行った結果、初期段階での pH は全条件で低く保たれ、pH の上昇はあったもののアサリの斃死数を抑えることができた。また、洗浄したパルス再生細骨材を空気中で 1 ヶ月間暴露して pH の溶出濃度を調べた結果、約 20 日間で pH 上昇が抑制されることも明らかとなっている。以上のように、パルス再生細骨材の覆砂材への適用可能性が示唆された。

有明海における人工巢穴を用いた底質改善技術に関する研究

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清
東亜建設工業株式会社 岩尾大輔
東亜建設工業株式会社 五十嵐学
大学院先導機構 特任助教 増田龍哉
沿岸域環境科学教育研究センター 特別研究員 御園生敏治

研究の目的

筆者らは、有明海の底質環境改善を目的として、水位差や潮流を利用し、堆積物内部へ酸素を豊富に含んだ海水を供給することで底質の改善を図る「人工巢穴」を考案した。2006 年より現地実証試験を行っており、モニタリングを継続しながらその効果と課題を分析し、「人工巢穴」の形状を改良するなどして底質環境改善技術の確立を目指してきた。

本研究では、これまでの現地実証試験結果から人工巢穴による底質及び生物生息環境改善効果について考察を行なった。また、浸透流解析を用いてこれまでに考案した人工巢穴の有する底質改善効果が及ぶ影響範囲の評価を行ない、人工巢穴による底質改善技術の確立を目指した。

研究の内容

①現地実証試験の概要：現地実証試験地は熊本市西部の坪井川河口北側に位置する百貫港付近の干潟域であり、人工巢穴設置地点及びその周辺において底質調査（硫化物、全炭素量等）、底生生物調査、人工巢穴内部及び周辺部の浮泥堆積量調査等を行なっている。また、これまでに試験開始年度が 2006 年、2007 年、2009 年の計 3 期間で数タイプの人工巢穴を考案して試験を行なっている。

②浸透流解析の概要：飽和・不飽和断面 2 次元浸透流解析プログラム「AC-UNSAF2D」を用いて、干潟域における断面 2 次元非定常解析を行なった。今回の解析は、モデル化する人工巢穴の形状、水頭差を得るためのパイプの長さ、人工巢穴の干潟地盤への挿入深さに関してそれぞれ条件を変えた 6 パターンについて行なった。人工巢穴の形状は現地実証試験で実際に設置した人工巢穴のうち、第 2 期の単管ドレーンタイプ及び第 3 期の多孔性タイプの 2 種類の人工巢穴をモデル化した。パイプの長さは 50cm と 100cm の 2 種類とし、単管ドレーンタイプは干潟表層から上端までの長さ、多孔性タイプは多孔質コンクリート上端からのアクリルパイプの長さとした。人工巢穴の干潟への挿入深さは、単管ドレーンタイプが 50cm のみ、多孔性タイプが 32cm と 50cm の 2 種類とした。干潟地盤は泥地盤（現地実証試験地）と砂地盤を設定した。

主要な結論

①2009 年度に設置した改良型人工巢穴設置地点における全炭素の変化をみると、設置初期に減少がみられるが、その後は比較地点より高い値となっている。これまでに行なってきた現地実証試験結果からも、人工巢穴の有する海水供給機能による底質改善効果は長期間持続しなかった。これは、設置間隔、調査方法、浮泥の堆積などが原因として挙げられる。よって、現時点において人工巢穴を用いて長期的な場の改善を期待する場合は、人工巢穴を定期的に交換する等の維持管理をする方法などが考えられる。

②浸透流解析の結果から、現地実証試験での単管ドレーンタイプ及び多孔性タイプは、底質改善効果が及ぶ範囲よりも設置間隔が大きい。このため、人工巢穴近傍では底質改善効果が期待できるものの、設置場所全体で考えた場合、面的な底質改善はできていないと示唆される。今回得られた底質改善効果の及ぶ影響範囲を参考にし、効率的に場の改善ができるような配置や設置間隔を検討していく必要がある。

有明海における干潟底生生物の指標化に関する研究

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清

長崎県庁 松尾幸平

大学院先導機構 特任助教 増田龍哉

沿岸域環境科学教育研究センター 特別研究員 御園生敏治

東亜建設工業株式会社 五十嵐学

沿岸域環境科学教育研究センター 特別研究員 森本剣太郎

研究の目的

有明海は九州西部に位置しており、約 5m にも及ぶ大潮位差の下、我国の干潟総面積の約 40% に及ぶ広大な干潟（約 190km²）が発達した大型閉鎖性内湾である。しかしながら、有明海の沿岸干潟域は江戸時代以前から戦後の食糧難の時代にかけては主に農地を広げるために干拓が行なわれ、高度経済成長期には工場や港湾施設等を造るために埋め立てられてきた。そのため、干潟生物の生息場は失われ、本来生物多様性の高いとされる沿岸干潟域では生物多様性が低くなっている。そこで、有明海の沿岸干潟域に生物多様性の高い場を回復させるために、「なぎさ線の回復」等の海辺の自然再生を目的とした現地実証試験が行われている。しかし、海辺の自然再生を行う場合の包括的目標の設定では、地域の人々の要請に基づく生物種を選定し、地域にふさわしい目標の設定を行うことが重要とされているが、有明海の干潟域では調査データが乏しいため、指標種の選定が困難となっている。また、有明海では底質環境の悪化も問題となっており、その対策工の実施が求められているが、干潟域の底生生物を指標として栄養性（トロフィ性）や汚水性（サブロビ性）等の評価を行えば生物相からその実施場所の選定が可能となる。そこで本研究では、有明海の干潟域における地形、底質、底生生物調査結果から、自然再生で指標となりうるレッドデータブック記載種等の重要種や注目種の生息環境を調べるとともに、栄養性と汚水性を判断するための指標化を試みた。

研究の内容

①現地調査の概要：2005 年から 2007 年までに 28 箇所において、地形、底質、底生調査を実施した。なお、調査は夏季と秋季の大潮から中潮の干潮時に行い、調査地点は調査箇所に測線を設け、岸から沖方向に 100m～1000m の区間で 3～7 地点設定し、計 102 地点で調査を実施した。

②底生生物の生息環境と栄養性・汚水性指標種：定量調査によって確認された底生生物 10 門 15 綱 40 目 86 科 162 種について、生息環境は地盤高と含泥率、栄養性・汚水性の指標となる判断は CODsed、硫化物で行い、動物門別に分類を行った。また、既存資料により生活史と生態的特徴、環境省と有明海各沿岸県における RDB 記載の有無、有明海で特産種及び準特産種とされている種について調べた。

主要な結論

軟体動物腹足綱の生息環境分布は、希少性の高い種は中潮帯から高潮帯に多く分布していることが明らかとなる等、有明海において海辺の自然再生を行う上での貴重な情報が得られた。また、クロヘナタリガイやアズキカワザンショウガイはヨシ原等の植物が生育している場所が生息場となっており、自然再生を行う場合には単純に場の造成だけでなく、塩生植物を植栽する等の「工夫」が必要であることが示唆された。軟体動物二枚貝綱生息地の硫化物は、軟体動物二枚貝綱では海域において汚濁に耐えうる種として位置付けられるシズクガイ等とともに、水産用水基準の 0.2mg/g を超えて生息している種が 10 種確認された。

地磁気逆転期における古地磁気強度・方位の研究

大学院先導機構 望月伸竜

地球の磁場をつくりだしている地球ダイナモの理解を深め、さらに地球深部（例：コア-マントル境界の熱流量）の時代変化や地球表層環境の変遷史を探るためには、過去の地球磁場をベクトルとして精度よく復元する研究が必要である。とくに、ベクトルの大きさ（古地磁気強度）は、磁場エネルギーを反映する物理量でもあるので、ダイナモの本質を把握するには必要不可欠である。そこで、地磁気変動の中でも最も大きな変動量をもつ、地磁気逆転・エクスカージョンに注目して、古地磁気強度変動の復元を進めている。

私を含む日本のグループが開発した新測定法により、火山岩から 10%程度の精度で古地磁気強度を復元することができるようになった（e.g. Mochizuki et al., 2004; Oishi et al., 2005）。この測定法を用いることで、最後の地磁気逆転（78 万年前）を記録するタヒチ島の溶岩連続層から 34 枚の溶岩に対して古地磁気強度測定を行った。その結果、最後の地磁気逆転について、最も詳細な火山岩による古地磁気方位および古地磁気強度の変動を復元できた。そして、古地磁気強度と古地磁気方位に強い相関があることを見だし、逆転開始期のダイナモの特性に関連する可能性を指摘した。この成果は *Journal of Geophysical Research* に掲載された(Mochizuki et al., 2011)。

この論文を読んだ California Polytechnic State University の Kenneth A Hoffman 教授から共同研究の打診があり、最後の地磁気逆転時の古地磁気方位の特性についての研究を行った。地磁気逆転時には、古地磁気強度が数分の一に減少して古地磁気方位が極域から外れるが、それらの古地磁気方位の中に統計的にみて反対向き（アンチポードル）といえるペアがあることを見いだした。さらに、この特徴的な古地磁気方位は、より古い時代の地磁気エクスカージョン時（290 万年前）にも現れて、かつ、過去 4 百年間の平均にほぼ一致するので、過去数百万年にわたって不変といえる。数百万年スケールの物理現象はコアにはないので、この現象の原因はマントル側にあると考えるのが自然である。このことから、マントル最下部の物理条件（例：コア-マントル境界の熱流量の不均質）が地磁気逆転時の古地磁気方位を支配している可能性を指摘した。この成果は *Geophysical Research Letter* に掲載された(Hoffman and Mochizuki, 2012)。

発表論文

Hoffman, K. A., and N. Mochizuki, Evidence of a partitioned dynamo reversal process from paleomagnetic recordings in Tahitian lavas, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L06303, doi:10.1029/2011GL050830, 2012.

Mochizuki, N., H. Oda, O. Ishizuka, T. Yamazaki, and H. Tsunakawa, Paleointensity variation across the Matuyama-Brunhes polarity transition: Observations from lavas at Punaruu Valley, Tahiti, *J. Geophys. Res.*, 116, B06103, doi:10.1029/2010JB008093, 2011.

Y および Pb で置換した Bi-2212 単結晶の 化学的・構造的不均一性とトンネル特性

理学部 理学科	学部学生	古島 葵
大学院自然科学研究科	博士前期課程	村野 大樹, 興梠 優介
〃	博士後期課程	孟 庆涛
〃	教授	市川 聡夫

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 単結晶の元素置換によって引き起こされる超伝導-絶縁体転移 (S-I 転移) について、これまで Ca の一部を Y に置換した場合を調べてきた。本研究では Y 置換に加えて Bi の一部を Pb で置換した Bi-2212 単結晶を作製し、これまでの研究結果と比較することで、S-I 転移のメカニズムについて詳しく調べていくことを目的とした。

試料作製は Bi_2O_3 をフラックスとしたセルフ・フラックス法を用いた。Bi の代わりに置換した Pb の仕込み量は 0 ~ 25 %, Ca に対する Y の仕込み量は 0 ~ 15 % の試料を作製した。作製した試料の評価は、X-ray diffraction (XRD), $R-T$ 測定, Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) による組成分析, トンネルスペクトルの測定により行った。

XRD により試料の c 軸長を算出した結果、Pb 置換の Bi-2212 は仕込み量によって一定値をとらず、結晶相を 2 相以上持つ試料が多数見られた。EPMA により試料の組成分析をした結果、Y, Pb 置換の Bi-2212 は同じ仕込み量で Y のみ置換した Bi-2212 と比べると、Y の置換が阻害される傾向にあった。また、Y 置換の試料と比べ、Y, Pb 置換の試料の方がより不均一になっていた。これは、Y と Pb の置換量に線形の関係がみられたことから、Pb 置換の不均一が Y 置換の不均一を誘導していることが原因と考えられる。Pb 置換の不均一を抑えることが今後の課題である。一方、XRD で単相と思われる試料でも $R-T$ 測定において複数の転移がみられる試料があった。以前 Y のみを置換した試料において数十 nm のサイズの Y 置換の不均一を透過型電子顕微鏡で観測しており、同様なミクロスコピックな不均一が存在していることが考えられる。

これまで Y 置換のみの試料に対してトンネルスペクトルの測定を行ってきた。今回、Y, Pb 置換の試料に対しては超伝導転移を示す試料に対して SiO を絶縁膜としたプラナー型トンネル接合を作製し、トンネルスペクトルの測定を行った。Y 置換の不均一を反映したと思われる大きなゼロバイアス・コンダクタンスピークや大きな超伝導ギャップが観測された。トンネルスペクトルと不均一の間関係を明らかにすることが今後の課題である。

EPMA の測定は工学研究機器センターの島津電子線マイクロアナライザ EPMA-1720 を利用した。