

### 高機能ナノマテリアルの開発

KATAYAMA, Hirotake / 丸山, 有成 / 守吉, 佑介 / 中村, 暢男 / 浜中, 廣見 / 西海, 英雄 / 片山, 寛武 / 緒方, 啓典 / 西村, 允 / 高山, 新司 / MARUYAMA, Yusei / MORIYOSHI, Yusuke / NAKAMURA, Nobuo / HAMANAKA, Hiromi / NISHIUMI, Hideo / OGATA, Hironori / NISHIMURA, Makoto / TAKAYAMA, Shinji

(出版者 / Publisher)

法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター年報

(巻 / Volume)

2003

(開始ページ / Start Page)

23

(終了ページ / End Page)

35

(発行年 / Year)

2004-12-24

## 研究成果報告概要

### 高機能ナノマテリアルの開発

本研究の目的は、ナノメートルサイズのさまざまな新規ナノマテリアルあるいはナノ構造体を創製し、その特異な構造・物性に基づく新高機能の発現を達成することで、9名のメンバーの個々の研究を総合的に進展させることによって目的の達成を図っている。2003年度は初年度として、まず建物の完成と主要な共通の備品機器（電磁物性評価システム、光熱物性評価システム、合成・構造評価システム等）の導入を行い研究態勢を整えた。

最初に「プロジェクトメンバー」とそれぞれの当面の「研究テーマ」を示す。

- 丸山 有成（物質化学科）「炭素系新ナノ物質、有機伝導体素子」
- 守吉 佑介（物質化学科）「ダイヤモンドの液相焼結、BN ナノチューブ」
- 中村 暢男（物質化学科）「ナノサイズ制御による有機強磁性体構築」
- 浜中 廣見（物質化学科）「PIXE 法による雲母中の Al ナノ構造の解析」
- 西海 英雄（物質化学科）「ナノ構造光触媒の開発」
- 片山 寛武（物質化学科）「ナノ物質の分離・分析技術の開発」
- 緒方 啓典（物質化学科）「フラーレン・ナノチューブ新複合材料の開発」
- 西村 允（機械工学科）「MoS<sub>2</sub>/ナノ炭素固体潤滑薄膜の開発」
- 高山 新司（システム制御工学科）「液晶ディスプレイ用薄膜半導体材料の開発」

### 主な研究成果の概要

（丸山グループ）代表的なナノマテリアルであるフラーレン、ナノチューブおよび DNA に注目して、その複合体の合成、あるいはそれらの構造・物性のトンネル顕微鏡などによる評価研究を行った。1. Ce と C<sub>60</sub> の錯体を合成し、その超伝導性、強磁性の発現を、磁性および伝導性の測定から明らかにした。2. Gd を内包した C<sub>82</sub> を内包した単層ナノチューブを STM/STS 法により調べ、Gd および C<sub>82</sub> とナノチューブとの特異な相互作用を明らかにした。3. 二重らせん DNA がカーボンナノチューブに内包された複合体の創製を目指した研究を開始した。トンネル顕微鏡および透過型電子顕微鏡による観察の結果からその合成の可能性が示された。

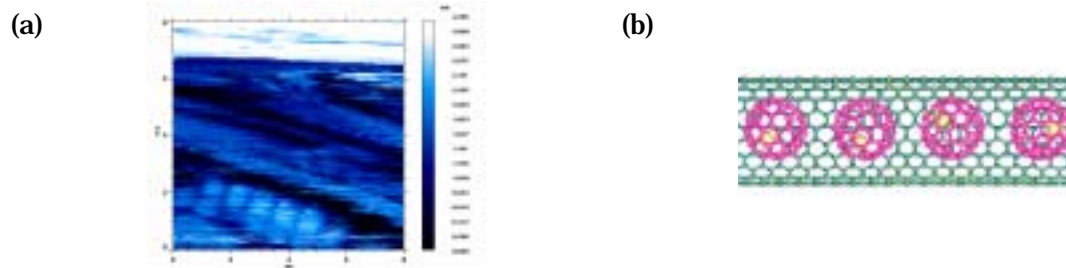


図 1  
Gd@C<sub>82</sub> を内包した単層カーボンナノチューブの STM 画像(a) とそのイメージ図(b)

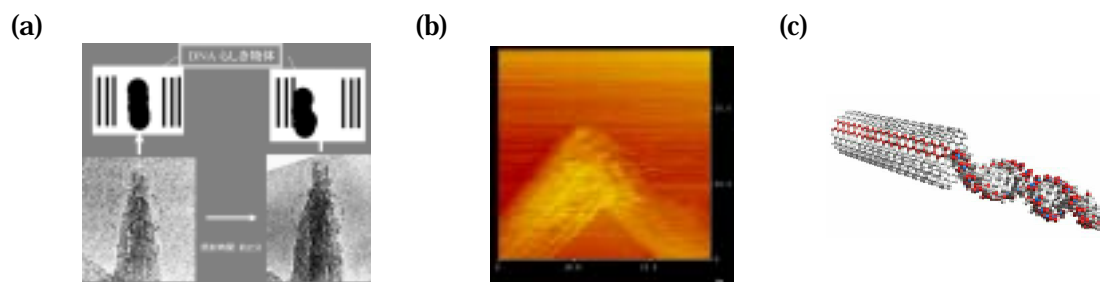


図 2

(a): DNA を内包した(?)カーボンナノチューブ先端の透過型電子顕微鏡写真。 (b):カーボンナノチューブ先端部の STM 画像。(c):STM 画像のイメージ図

(守吉グループ) ナノメートルスケールで物性を制御することを目指して、対象物質として高機能ダイヤモンド焼結体を取り上げて、ダイヤモンドにさまざまな金属を添加することによって、優れた機械的性質や特異な物性を引き出すことを試みた。ダイヤモンド-チタン・スズ・銅系の液相焼結を還元雰囲気中 760 から 920 の温度範囲で、5-30 分、液相焼結した。焼結体の粒界構造を中心に透過電子顕微鏡と分析電子顕微鏡で調べた(下図)。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) チタンはダイヤモンドの金属の濡れ性に重要な役割を果たし、ダイヤモンドを濡らす。
- 2) 銅とスズは融剤として働く。
- 3) チタンとダイヤモンドは焼結過程で反応し、炭化チタンをダイヤモンド粒子の表面に生成する。
- 4) 炭化チタンはダイヤモンドとエピタキシャルな関係を保持しながら生成する。
- 5) 炭化チタンとダイヤモンドは炭化チタンのチタンがダイヤモンドと結合する。

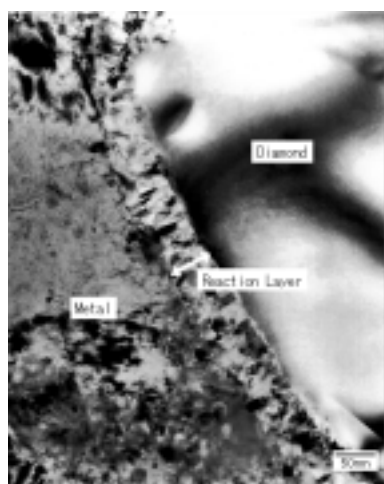


図 1

金属-ダイヤモンド界面の透過型電子顕微鏡写真  
液相焼結を行うことによって、比較的低温において、ダイヤモンドと金属界面に新たな相 (Reaction layer) が生じる事が確認された。

(中村グループ) 有機強磁性体の開発研究の一環として、トリフェニレン分子系列に注目し、まずトリフェニレン骨格合成ルートとしてパラジウム触媒を用いた新しい簡略化した反応ルートを開発し、いくつかのトリフェニレン分子を合成した。

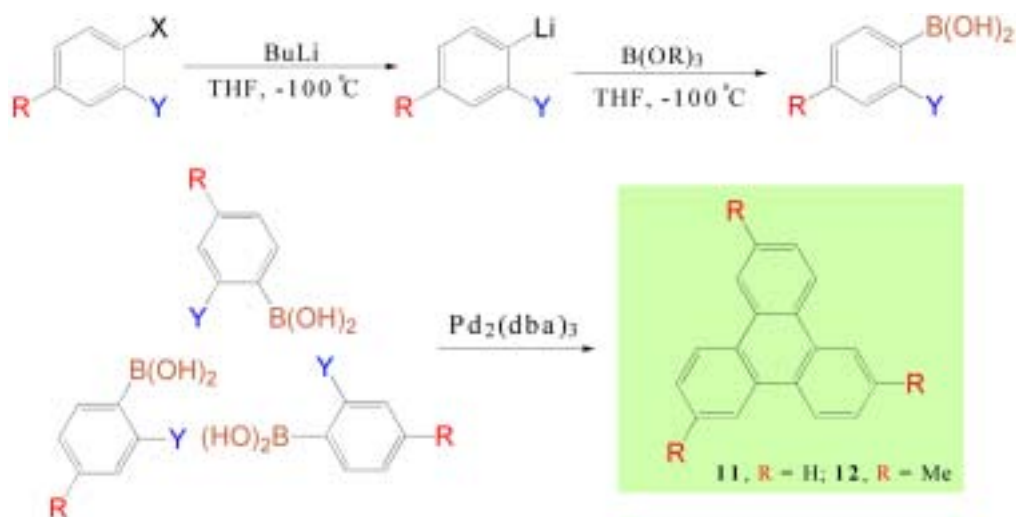


図 1  
パラジウム触媒を用いたトリフェニレン骨格の合成スキーム

(浜中グループ) イオンビーム源を用いた高感度 PIXE 法を開発し、ナノ構造微小試料中の元素の特性 X 線のケミカルシフトを検出することによって、その元素の微小環境構造の解析を行った。具体例として、金属アルミニウム、アルミナ、および雲母類中の各 Al の配位数の変化と対応させて解析した。

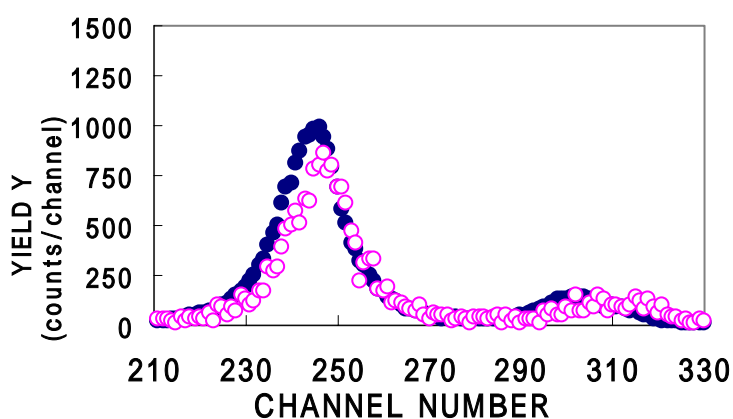


図 1  
雲母中アルミニウムの PIXE イメージ  
本研究で作製された PIXE 装置を用いることで、微小ピークシフト (中抜き) の検出に成功した。

(西海グループ) ナノ構造体を活用して環境問題の一つを解決することを目指して、有機溶剤の光分解触媒としてのフラーレンの有用性について検討した。本実験によると、フラーレン(C60, C70)存在下では、フェノールが可視光によって分解されることが明らかとなった(下図)。これは、可視光によってフラーレンのスピント重項状態が効率よく生成され、それが三重項酸素と反応して一重項酸素を発生し、それがフェノールを分解すると考えられることがわかった。

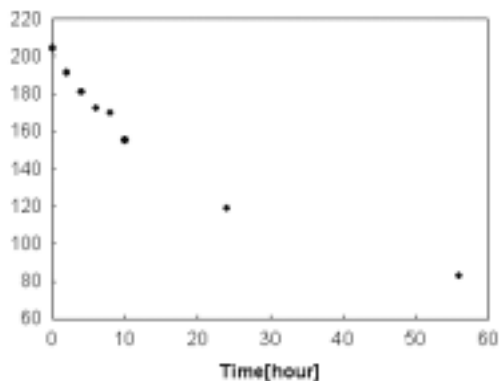


図 1  
反応槽中のフェノール溶液濃度の時間変化

(緒方グループ) 新規ナノマテリアルの創製とその局所構造を NMR 法などを用いて解明することを目指している。特に、複合物質として、C60, C70, 有機分子などを内包した単層カーボンナノチューブを作製し、それらの電子構造を調べた。固体 NMR 信号より、チューブに内包された C60 は結晶中とは異なる状態にあることが見出された(下図)。フラーレンの新しい構造体であるナノウィスカーを作製しその構造・物性の解明を行った。さらに、MoS2 ナノチューブの作製も試みた。(図 2)

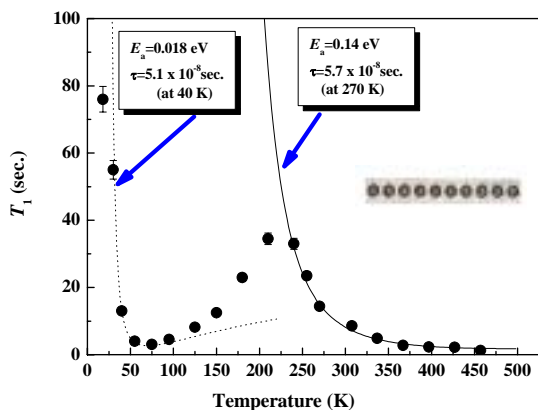


図 1 C60@単層カーボンナノチューブの  $T_1$  緩和時間の温度依存性。270 K 付近に  $T_1$  の発散がみられ、これより相転移が示唆される。

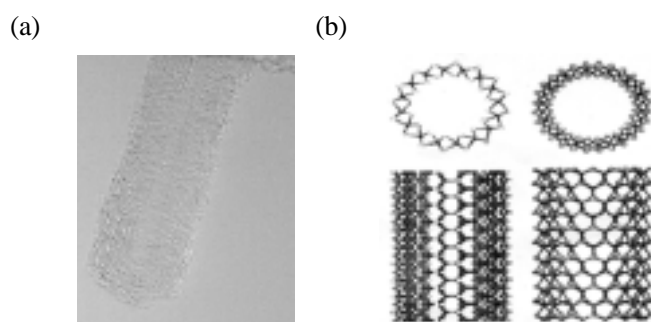


図 2 MoS2 ナノチューブの透過型顕微鏡写真(a) およびイメージ図(b)

(西村グループ) 極限環境下で高トライボロジー特性をもつ物質をナノマテリアルから創造することを目指している。宇宙空間でも使用される固体潤滑剤  $\text{MoS}_2$  は、湿度雰囲気中では摩擦の上昇があり、新たな潤滑剤が求められている。そこで本研究では、湿度雰囲気中に強く構造的な特性から潤滑剤として注目されている微小カーボン(ナノカーボン、カーボンナノチューブ)を、複合スパッタリング法で  $\text{MoS}_2$  に添加した複合膜を作製したところ、耐久性の大幅な向上が得られることが明らかとなった。

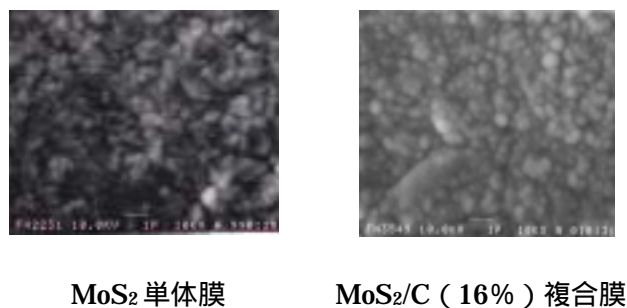


図1 被膜表面のSEM写真(×10,000倍)

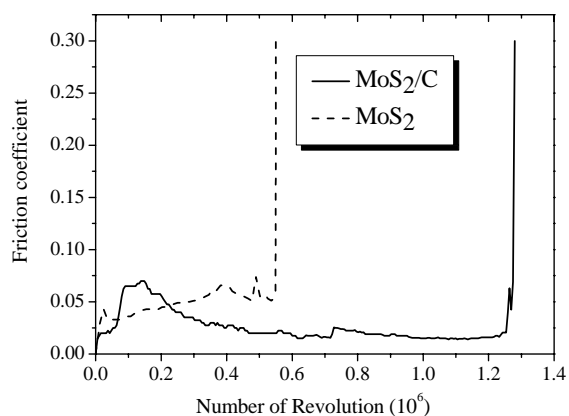


図2  $\text{MoS}_2$  単体膜および  $\text{MoS}_2/\text{C}$  の摩擦係数の推移

(高山グループ) ナノテクノロジーの応用に向けて、液晶ディスプレイ用薄膜半導体材料の開発を目指している。低抵抗・低内部応力導電膜の開発として、酸素中で熱処理することによって低抵抗・低内部ITO膜をつくることに成功した(下図)。また、低抵抗・高熱安定性電極配線膜の開発に向けて、膜断面での内部応力分布およびその温度変化を初めて測定することが出来た。

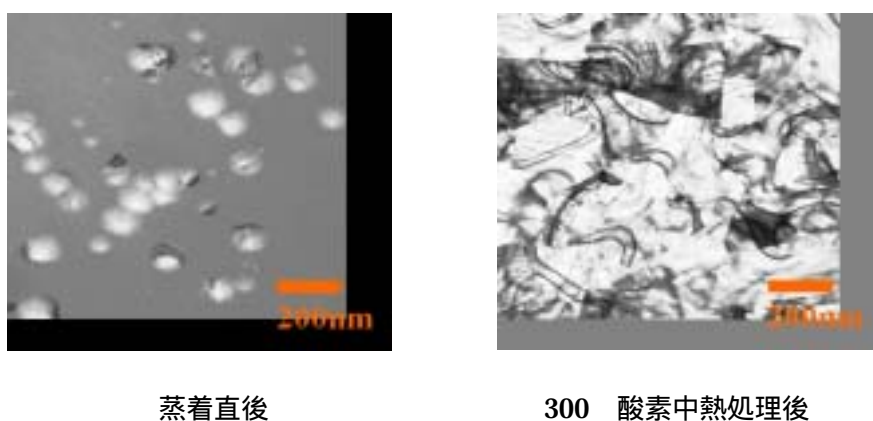


図1 透過型電子顕微鏡による熱処理後ITO膜の組織観察

2003年度業績リスト（高機能ナノマテリアルの開発）

片山 寛武

口頭発表

- 1) 片山寛武, “現地巡回型廃液精製システムと, これを実施するエコ精留車の提案,” 化学工学会第68年会講演要旨集, G316 (2003年3月)
- 2) 片山寛武, 織田元則, 高野聡, “金網充填物 Dixon ring の充填形態による精留性能の違い,” 分離技術会年会2003, 技術・研究発表講演要旨集, PS1-20 (pp. 39-40) (2003年6月)
- 3) 片山寛武, 末中宏治, “充填層内が金網仕切板で二つに区分された充填塔の分離性能,” 化学工学会第36回秋季大会講演要旨集, V2P02 (2003年9月)

西海 英雄

論文

- 1) H.Nishiumi, R.Kato, **Effect of NaCl Precipitation on Vapour-Liquid Dechlorination on CHClF<sub>2</sub>**, *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 78, 298-302 (2003).

A dechlorination process for chlorinated compounds such as the chlorinated fluorocarbons (CFCs) is proposed. In this process, CFCs are dissolved in alcohols and irradiation with UV promotes their decomposition at room temperature and atmospheric pressure. Remarkably, irradiation is unnecessary to decompose chlorodifluoromethane, CHClF<sub>2</sub> (HCFC22 or R22), which gives NaCl and 1,1-difluorodimethyl ether CH<sub>3</sub>OCHF<sub>2</sub> as products. In this work, experiments were carried out on the vapour-liquid reaction to produce the fluoroether CH<sub>3</sub>OCHF<sub>2</sub> from HCFC22. The reaction was found to have no side reactions. The initial decomposition rate obtained from experimental results indicated that the reaction rate was proportional to the concentration of both NaOH and dissolved HCFC22. However, as the reaction proceeded, the reaction rate decreased more than expected from the initial reaction rate. Assuming that the produced NaCl precipitation created poor mixing of the methanol solutions, the volumetric coefficient  $K_La$  was measured and a model developed based on mass transfer reactions. Calculated results showed that the model qualitatively agreed with the reaction rate data.

- 2) R.Kato, H.Nishiumi, **Stationary State Model in Reforming HCFC 22 (CHClF<sub>2</sub>) to Difluoromethyl Ether (CH<sub>3</sub>OCHF<sub>2</sub>)**, *Can.J.Chem.Eng.*, 81, 543-548 (2003)

国際会議

- 1) R.Kato, H.Nishiumi, **Measurement of Critical Properties and VLE for the Systems of HFC 32-HFC 125-HFC 134a and Prediction of Their Critical Loci**, 3rd Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'03), Sendai, Japan, May 27-31 (2003)
- 2) R.Kato, H.Nishiumi, **Stationary State Model in Reforming HCFC 22 (CHClF<sub>2</sub>) to Difluoromethyl Ether (CH<sub>3</sub>OCHF<sub>2</sub>)**, 6th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GL6), Vancouver, Canada, August 17-20 (2003)

## 著書

1) 化学工学会, 化学工学物性定数, Vol. 25, 化学工業社(2003)[共著]

## 口頭発表

1) 加藤 亮, 西海英雄, “HCFC 22の気液分解反応における定常状態モデル”, 分離技術会  
年会, 東京(2003.6月)

2) 西海英雄, “CFC 12の光逐次反応によるフロロエーテルの合成プロセスのモデル化”, 化  
学工学会第36回秋季大会, U2A06, 仙台(2003年9月)

## 守吉 佑介

### 論文

1) 守吉佑介, セラミックスの焼結メカニズム, エレクトロニクス実装学会誌, 6, 266 -  
273(2003).

2) H.Tanka, T.Osawa, Y.Moriyoshi, M.Kurihara, S.Maruyama, T.Ishigaki, and H.Kanada,  
**Improvement of Electrochemical Properties of MCMB Powders through Reactive ICP  
Modification, Thin Solid Films, 435, 205 - 210 (2003).**

Mesocarbon microbeads (MCMB) powders were treated in Ar-H<sub>2</sub>, Ar-N<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, and Ar-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> RF inductively coupled plasmas (ICP). Plasma treatment modified the surface morphology, structure, and chemical composition of the powders. The surface of the Ar-N<sub>2</sub> plasma-treated particles was covered with a fine condensate, while the surface of Ar-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> plasma-treated particles became rough and had no condensate. The discharge capacity and first charge/discharge efficiency of the plasma-treated MCMB powders was higher than those of the original one. Plasma modification of MCMB gave rise to an improvement of the electrochemical properties making it suitable for use as the anode of a lithium-ion rechargeable battery.

3) Y.Sakka, T.S.Suzuki, T.Matsumoto, K.Morita, B.N. Kim, K.Hiraga, and Y.Moriyoshi,  
**Low-Temperature and High-Strain Rate Superplastic Zirconia, Adv. Eng. Mater., 5 [3], 1  
30 - 133 (2003).**

4) 小野寺剛, 池上隆康, 矢島洋行, 川村正行, 酒井将章, 守吉佑介, イットリアの緻密かに  
及ぼす前駆体合成時における硫酸イオン添加の影響, 日本セラミックス協会学術論文誌, 11  
1, 664 - 668(2003).

5) 守吉佑介, 焼結と成形, **Ceramics Education Programs for Engineers, 37 - 48 (20  
03).**

6) Yujiro Watanabe, Hirohisa Yamada, Junichi Minato, Masami Sekita, Junzo Tanaka, Yu  
Komatsu, Geoffrey W.Stevens and Yusuke Moriyoshi <CODE NUM=00D2>**Ammonium Ion  
Exchange Behaviors on Natural Clinoptilolites<CODE NUM=00D3>, Separation Science  
and Technology, 38, 1519 - 1532 (2003).**

7) Tadashi Hashimoto, Yujiro Watanabe, Yusuke Moriyoshi, Hirohisa Yamada, Junichi  
Minato, Masami Sekita, Junzo Tanaka, and Yu Komatsu, **Modification of Natural  
Mordenite by Alkali Hydrothermal Treatment, J. Ion Exchange, 14, 125 - 128 (2  
003).**

8) A. Obata, S. Nakamura, Y. Moriyoshi, and K. Yamashita, **Electrical Polarization of**



Bioactive Glasses and their in vitro Assessment of Apatite Deposition, J. Biomed. Mater. Res., 67A, 413 - 420 (2003).

口頭発表

1) Y. Moriyoshi, T. Ibe, H. Kuwano, H. Kamiyam, and S. Komatsu, Preparation of BN nanoballoons by a dc arc plasma, 4th Symposium of Inorganic Materials, March. 12, Souel (2003).

2) S. Komatsu, H. Kuwano, Y. Moriyoshi, and K. Okada, Fine Structures of Reactive Plasma Packets Observed with Multi-Langmuir Probes, The 10th Inter. Symp. on Advanced Materials, 79 - 80, March, 11 (2003), Tsukuba.

3) S. Komatsu, K. Kurashima, H. Kuwano, Y. Moriyoshi, and K. Okada, Vapor Growth Mechanism of BN Nonequilibrium Phases in Plasma-packets Assisted Pulsed Laser Deposition, The 10th Inter. Symp. on Advanced Materials, p. 77 - 78, March, 11 (2003), Tsukuba.

4) S. Komatsu, H. Kanda, K. Kurashima, H. Kuwano, Y. Moriyoshi, and K. Okada, Highly-crystalline sp<sup>3</sup>-bonded 5H-BN prepared by plasma-packets assisted pulsed-laser deposition, The 10th Inter. Symp. on Advanced Materials, p. 17 - 18, March, 11 (2003), Tsukuba.

5) H. Monma, Y. Moriyoshi, K. Miyamoto, S. Takahashi and T. Okura, Characterization of Stalactite hanging down Old Concrete Bridge, MRS Tokyo (2003).

6) Y. Watanabe, H. Yamada, J. Tanaka, Y. Komatsu, and Y. Moriyoshi, Environmental Purification Materials: Removal of Phosphate and Ammonium Ion in Water System, MRS Tokyo (2003).

7) T. Kamiyama, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ishigaki, and T. Watanabe, Characterization of BN Nanotubes Prepared by a dc Arc Plasma, MRS Tokyo (2003).

8) Yujiro Watanabe<sup>1</sup>, Yusuke Moriyoshi<sup>1</sup>, Tadashi Hashimoto<sup>1</sup>, Takeshi Kasama<sup>2</sup>, Yasushi Suetsugu<sup>3</sup>, Toshiyuki Ikoma<sup>3</sup>, Hirohisa Yamada<sup>3</sup>, Junzo Tanaka<sup>3</sup> (1 Hosei Univ., 2 Munster Univ., 3 NIMS), Characterization of type-A zeolites with hydroxyapatite surface layer prepared by hydrothermal treatment, 第20回日韓学術講演会, 10月鳥取 (2003).

9) 小松正二郎, 奥戸昭雄, 風見大介, 守吉佑介, 岡田勝行, ナノ結晶性 sp<sup>3</sup>結合性 5H-BN 薄膜の電子的特性と自己組織化表面構造の影響, 応物, 東京 (2003).

10) 小松正二郎, 奥戸昭雄, 風見大介, 守吉佑介, 岡田勝行, プラズマ支援レーザー蒸着法における sp<sup>3</sup>結合性 BN の形成機構, 応物, 東京 (2003).

11) 渡辺雄二郎, 福土圭介, 笠間丈史, 湊淳一, 山田裕久, 田中順三, 守吉佑介, 合成ペーサイトのリン吸着に及ぼす表面サイト構造の影響, 粘土学会, 9月広島 (2003)

12) Y. Moriyoshi, T. Tannno, T. Onodear, T. Ishigaki, S. Komatsu, and T. Ikegami, Liquid Phase Sintering of Diamond, Inter. Conf. Electrical Ceramics, Aug. MIT. (2003).

13) 守吉佑介, セラミックスの焼結, セラミックス大学講座(日本セラミックス協会), 6月,

東京 ( 2003 )

14) 渡辺雄二郎, 生駒俊之, 末次寧, 田中順三, 守吉佑介, パルス通電加圧焼結法による水酸アパタイト透明配向焼結体の作製, バイオマテリアル学会, 12月大阪, (2003).

15) H. Tanaka, T. Osawa, Y. Moriyoshi, M. Kurihara, S. Maruyama, and T. Ishigaki, **Relationship between Plasma Surface Modification and Anode Performance of Graphite Powder for Lithium-ion Rechargeable Battery**, Pac. Rim. 5, 10月, 名古屋 (2003).

16) Yujiro Watanabe, Junichi Minato, Hirohisa Yamada, Junzo Tanaka, Yu Komatsu, and Yusuke Moriyoshi, **Environmental Purification Materials: Removal of Ammonium and Phosphate Ion in Water System**, MRS-J, 10月, 横浜 (2003).

17) Yusuke Moriyoshi, Hideki Tanaka, Tadashi Ikemoto, Takamasa Ishigaki, and Takayasu Ikegami, **The TEM observation of AG refractory**, UNITCE 2003, Oct. Osaka (2003).

18) T. Notoya, T. Watanabe, H. Kuwano, H. Tanaka, and Y. Moriyoshi, **Condensation Process of Carbon and Metal Vapor of Nanotube Synthesis by Plasma Evaporation Method**, **Nanoscience and Nanotechnology on Quantum Particles**, Dec. Tokyo (2003).

中村 暢男

口頭発表

1) 河合克仁, 渡邊弥一, 中村暢男, 今井宏之, 秋田素子, 井上克也, “ピリミジルアントラセンを配位子とする有機金属錯体の合成とその磁気特性”, 第33回構造有機化学討論会 2P084 (2003年10月, 富山).

2) 小林健佑, 中村暢男, 秋田素子, 今井宏之, 井上克也, “9-アントリルニトロニルニトキシドとその遷移金属錯体の合成と磁気特性”, 第33回構造有機化学討論会 2P085 (2003年10月, 富山).

丸山 有成

論文

1) Y. Maruyama, S. Motohashi, N. Sakai, M. Tanaka, H. Ogata and Y. Kubozono, “**Competition of superconductivity and ferromagnetism in CexC60 compounds**”, **Synthetic Metals**, Vol. 135 - 136, pp. 737 - 738 (2003).

2) K. Kimura, N. Ikeda, Y. Maruyama, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Bandow and S. Iijima, “**Evidence for substantial interaction between Gd ion and SWNT in (Gd@C82)n@SWNT peapods revealed by STM studies**”, **Chem. Phys. Lett.** Vol. 379, pp. 340 - 344 (2003).

A metallofullerene, Gd@C<sub>82</sub>, encapsulated in the inside space of single walled carbon nanotube (SWNT) has been identified as an STM image of a carbon cage and a Gd atom by a measurement of the tunnel currents onto the SWNT surface. This fact indicates that there is a substantial local interaction between the wall of SWNT and the Gd ions close to the wall. The origin of this interaction is not yet clear, but its existence has also been supported by the results of axially- and peripherally-resolved STS measurements around the Gd ion sites in the peapod.

#### 口頭発表

- 1) 木村耕太, 池田直隆, 丸山有成, 坂東俊治, 飯島澄男, “ STM study of Gd@C<sub>82</sub> peapods bundles”, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 41 (P) (2003年1月, 岡崎).
- 2) 鈴木伸弘, 大塔一平, 丸山有成, 鈴木敏泰, 鈴木研二, “ Synthesis of C<sub>60</sub>BF<sub>4</sub> compound from solution state and its properties”, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 91 (P) (2003年1月, 岡崎).
- 3) Y. Maruyama, K. Ikeda, K. Suzuki, T. Yoshikawa, T. Kato and M. Iijima, “ STM/STS studies of SWNTs in bundles, C<sub>60</sub> thin films and DNA molecules”, Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Tradeshow, Vol. 3, pp. 152 - 153 (Feb. 23 - 27, 2003, San Francisco, CA, U.S.A. )
- 4) 飯島 恵, 加藤知章, 中西 進, 渡邊久子, 丸山有成, “ DNA交互コポリマーの塩基配列と電子状態密度スペクトルとの相関: STM/STSによる解析”, 第25回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 1P-56 (2003年7月, 淡路).
- 5) 丸山有成, 小峯 功, 小嶋 健, 長谷川 諭, “ 有機結晶 (TCNQ)・薄膜 (quaterylene) の電界効果導電性”, 第25回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2-15 (2003年7月, 淡路).
- 6) 木村耕太, 池田直隆, 坂東俊治, 飯島澄男, 岡崎俊也, 篠原久典, “ (Gd@C<sub>82</sub>)<sub>n</sub>@SWNT (peapods) における内包物とチューブとの相互作用: STM/STSによる解析”, 第25回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2P-95 (2003年7月, 淡路).

#### 浜中 廣見

##### 論文

- 1) 長谷川賢一, 前田邦子, 浜中廣見 “ 高速結晶分光 PIXE に用いる積層検出器システム”: 位置敏感式結晶分光器を用いた PIXE 分光: 計測自動制御学会論文集, Vol. 39, No. 1, pp. 11 - 17 (2003).

We have constructed a wavelength-dispersive PIXE system for direct chemical state analysis in air of atmospheric pressure. The spectrometer of the system consists of an analyzing crystal and a position-sensitive proportional counter (PSPC). The first version of the spectrometer is a combination of a flat crystal and a single PSPC. As the next step we have developed a multistacked PSPC assembly with a large sensitive area. We also have adapted a combination of a single PSPC and a curved crystal in v. Hamos geometry. The detection efficiency of the system has been improved by a factor of 5~10 compared to the first version. The system is most appropriate for K X-rays of third period elements. As for the main components, it is possible to distinguish chemical species within a few seconds by measuring K spectra, and within a few minutes when measuring K spectra. One mg and 10 mm<sup>2</sup> of sample is enough for measurements. We have started the chemical speciation of environmental samples using this system.

##### 解説

- 1) 前田邦子, 長谷川賢一, 浜中廣見, 前田 勝 “ 大気中での化学状態分析への応用 ” X線分

析の進歩第34集, pp. 89 - 113 (2003).

#### 口頭発表

- 1) 浜中廣見, 前田邦子, 長谷川賢一 “ 結晶分光 PIXE 法によるマイカ中のアルミニウムの状態分析 ” 第20回 PIXE シンポジウム 高知大学, 2003年9月
- 2) 前田邦子, 長谷川賢一, 前田 勝, 浜中廣見 “ 位置敏感式結晶分光 PIXE システムの機能拡張 ” 第20回 PIXE シンポジウム 高知大学, 2003年9月
- 3) 浜中廣見, 前田邦子, 長谷川賢一 “ 結晶分光 PIXE 法の測定精度向上の試み ” 第22回法政大学イオンビーム工学研究所シンポジウム 法政大学, 2003年12月  
433 (2003)

#### 緒方 啓典

##### 著書

- 1) 緒方啓典 “ カーボンナノチューブによる水素吸蔵, 貯蔵技術と燃料電池への応用 ” カーボンナノチューブの合成・評価, 実用化とナノ分散・配合制御 技術情報技術協会, 東京 (2003).

##### 口頭発表

- 1) 緒方啓典, 向谷地雅人, 伊藤康司, 齋藤弥八, “ アルカリ金属をドーピングしたフ分子内包単層カーボンナノチューブの NMR(II) ”, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 (2003年1月)
- 2) 伊藤康司, 木下純一, 伊藤篤, 緒方啓典, 齋藤弥八, “ 直径の異なる単層カーボンナノチューブのガス吸着特性 ”, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 (2003年1月)
- 3) 磯野直也, 山本和寛, 清野真友美, 緒方啓典, “ アルカリ - フレロイド化合物の合成と物性 ”, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 (2003年1月)
- 4) 山本和寛, 磯野直也, 緒方啓典, “ フラーレン誘導体の電荷移動錯体の合成と物性 ”, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 (2003年1月)
- 5) H. Ogata, M. Mukaiyachi, K. Ito, Y.Saito, “ NMR study of electronic states at low temperature in K-doped C<sub>60</sub>@SWNTs ”, APS March Meeting, Austin, TX, USA (2003年3月)
- 6) 緒方啓典, 向谷地雅人, 伊藤康司, 齋藤弥八, “ 分子内包単層カーボンナノチューブの NMR ( ) ”, 日本物理学会第58回年次大会, 仙台 (2003年3月)
- 7) 緒方啓典, 山本和寛, 磯野直也, 土田諭, “ フレロイド化合物の構造と磁氣的性質 ”, 第25回フラーレン・ナノチューブ記念シンポジウム, 淡路島 (2003年7月)
- 8) 緒方啓典, 向谷地雅人, 木野仁志, 齋藤弥八, “ 単層カーボンナノチューブの磁性分子吸着特性 ”, 日本物理学会2003年秋季大会, 岡山 (2003年9月)
- 9) 磯野直也, 山本和寛, 土田諭, 緒方啓典, “ 新規フレロイド化合物の構造と磁氣的性質 ”, 日本物理学会2003年秋季大会, 岡山 (2003年9月)
- 10) 緒方啓典, 向谷地雅人, 木野仁志, 齋藤弥八, “ 単層カーボンナノチューブに吸着した NO 分子の磁氣的性質 ”, 第26回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 (2004年1月)

- 1 1) 向谷地雅人, 木野仁志, 緒方啓典, 齋藤弥八, “ 単層カーボンナノチューブに吸着した酸素分子の磁氣的性質 ”, 第 2 6 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 ( 2 0 0 4 年 1 月 )
- 1 2) 土田諭, 磯野直也, 山本和寛, 緒方啓典, “ ハロゲンをドーブしたフレロイド固体の構造と物性 ”, 第 2 6 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 ( 2 0 0 4 年 1 月 )
- 1 3) 山本和寛, 磯野直也, 土田諭, 緒方啓典, “ 新規フレロイド化合物の構造と磁氣的性質( 2 ) ”, 第 2 6 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎 ( 2 0 0 4 年 1 月 )

西村 允

口頭発表

- 1) 吉瀬博之, 中里安孝, 西村允, “ 固体潤滑転がり軸受モニタリングの試み ”, 新世紀のメンテナンス技術シンポジウム , 講演予稿集, p. 3 1 ~ 4 0 ( 2 0 0 3 年 3 月 )
- 2) 西村 允, “ 光支援潤滑の研究 ” 宇宙環境利用に関する公募地上研究平成 1 4 年度終了テーマ研究成果報告書, pp. 1 9 8 - 1 9 9 , 日本宇宙フォーラム ( 2 0 0 3 年 8 月 )

高山 新司

論文

- 1) Shinji Takayama, Toshihumi Sugawara, Akira Tanaka, and Tokuji Himuro, “Indium tin films with low resistivity and low internal stress”, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 2 1, No. 4, pp. 1 3 5 1 - 1 3 5 4 ( 2 0 0 3 )
- 2) 日室徳二, 高山新司, “ 高配向 Cu 膜の熱安定性と内部応力, ” 日本金属学会誌, Vol. 6 7, No. 7, pp. 3 4 2 - 3 4 7 ( 2 0 0 3 )
- 3) 日室徳二, 中嶋 靖, 及川 誠, 高山新司, “ Cu 膜の断面方向における内部応力分布と熱安定性, ” LSI 配線における原子輸送・応力問題, 第 9 回研究会予稿集, 京都, pp. 3 4 - 3 6 ( 2 0 0 3 年 7 月 1 7 - 1 8 日 )

口頭発表

- 1) 草部隆也, 及川 誠, 高山新司, “ Cu 膜の結晶配向及び内部応力に及ぼす下地 TaN 膜の結晶性の影響, ” 2 0 0 3 年度日本金属学会, 春季( 第 1 3 2 回 ) 大会, Paper No. 1 6 6 ( March 2 0 0 3 )
- 2) 及川 誠, 中嶋 靖, 日室徳治, 高山新司, “ 高配向及び無配向 Cu 膜の内部応力分布に及ぼす熱処理効果, ” 2 0 0 3 年度日本金属学会, 春季 ( 第 1 3 2 回 ) 大会, Paper No. 1 6 8 ( March 2 0 0 3 )
- 3) 高山新司, 菅原利文, 小林輝雄, 増井 新, 工藤利雄, “ ITO 膜の特性に及ぼすガス雰囲気中熱処理効果, ” 2 0 0 3 年度春季, 第 5 0 回応用物理学会, Paper No. 2 7 p - S - 7 ( March 2 0 0 3 )
- 4) 高山新司, 日室徳二, 及川 誠, 中嶋 靖, “ 高配向及び無配向 Cu 膜の熱処理による内部応力分布の変化, ” 2 0 0 3 年度春季, 第 5 0 回応用物理学会, Paper No. 2 8 p - ZG - 2 ( March 2 0 0 3 )
- 5) 高山新司, 小林輝雄, 菅原利文, “ ITO 透明導電膜の特性に及ぼす基板温度の影響, ” 2 0

03年度日本金属学会，秋季（第133回）大会，Paper No. 840（Oct., 2003）

6) Shinji Takayama, Tokuji Himuro, "Thermal Stability and Internal Stress for Strongly Oriented (111) Cu Films", 2003 MRS Fall Meeting, Symposium U: Thin Films-Stresses and Mechanical Properties X, Boston (Dec. 1 - 5, 2003)

Internal stresses and thermal stability of strongly (111) oriented Cu thin films, which are one of promising interconnect materials in advanced ULSI devices, have been studied comparing with those of non-oriented Cu films. Their internal stresses parallel to a film surface were measured by a conventional X-ray diffraction technique (d-spacing vs.  $\sin^2$  method), while the strain distribution with depth by a grazing incident X-ray scattering (GIXS) methods. Large stress relaxation in strongly (111) oriented Cu films takes place at 200 °C without showing any significant grain growth and formation of chemical defects like hillocks. The residual internal stresses of highly oriented (111) Cu films increase almost linearly throughout the thickness up to the substrates. The feature of stress distribution in film depth does not change on annealing. The changes of the residual stresses at each depth are nearly the same as stresses parallel to film surface measured.