

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-156041  
(P2016-156041A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 28/00 (2006.01)	C 2 2 C 28/00	B 4 G 0 7 2
H 0 1 L 21/203 (2006.01)	H 0 1 L 21/203	S 5 F 1 0 3
C 0 1 B 33/02 (2006.01)	C 0 1 B 33/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2015-33515 (P2015-33515)  
(22) 出願日 平成27年2月24日 (2015.2.24)

(出願人による申告) 平成23年度、独立行政法人科学技術振興機構 先端的低炭素化技術開発 太陽電池および太陽エネルギー利用システム I V族元素による環境調和型シリコン系クラスレート太陽電池の開発 産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 304019399  
国立大学法人岐阜大学  
岐阜県岐阜市柳戸1番1

(74) 代理人 110000659  
特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所

(72) 発明者 大橋 史隆  
岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

(72) 発明者 野々村 修一  
岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

(72) 発明者 久米 徹二  
岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

最終頁に続く

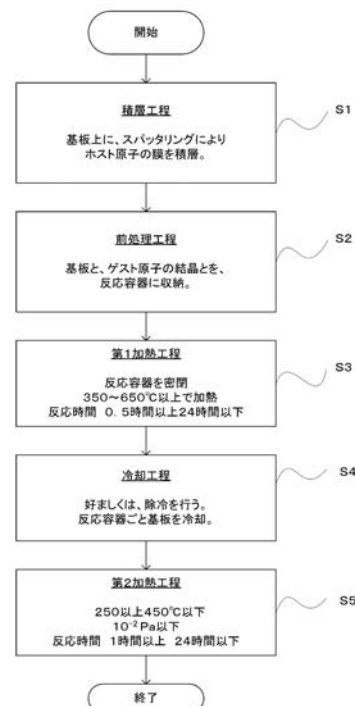
(54) 【発明の名称】 I V族クラスレートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】膜状のクラスレートを製造する新規な方法を提供する。

【解決手段】本発明のクラスレートの製造方法は、基板上に、ホスト原子となるIV族元素を積層する積層工程と、IV族元素が積層された基板とゲスト原子の結晶とを間隔をおいて反応容器内に収容する前処理工程と、反応容器を、不活性ガスの雰囲気下で350以上650以下の温度により、0.5時間以上24時間以下の加熱時間で加熱する第一加熱工程と、ゲスト原子と基板とが収容されている反応容器を冷却する冷却工程と、基板を、 $10^{-2}$  Pa以下の陰圧下で250以上450以下の温度により1時間以上24時間以下の加熱時間で加熱する第二加熱工程と、を備えていることを特徴とする。基板上にホスト原子を積層する工程は、好ましくはスパッタ法によって行われる。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

クラスレートの製造方法であって、  
基板上に、ホスト原子となるIV族元素を積層する積層工程と、  
IV族元素の積層を有する前記基板とゲスト原子の結晶とを間隔をおいて反応容器内に収容する前処理工程と、  
当該反応容器を、不活性ガスの雰囲気下で350 以上650 以下の温度により、0.5時間以上24時間以下の加熱時間で加熱する第一加熱工程と、  
ゲスト原子と前記基板とが収容されている反応容器を冷却する冷却工程と、  
前記基板を、 $10^{-2}$  Pa以下の陰圧下で250 以上450 以下の温度により1時間以上24時間以下の加熱時間で加熱する第二加熱工程と、  
を備えていることを特徴とするクラスレートの製造方法。

10

**【請求項 2】**

前記積層工程が、スパッタ法によって基板上にホスト原子となるIV族元素を積層することを特徴とする請求項1記載のクラスレートの製造方法。

**【請求項 3】**

ホスト原子がゲルマニウムであり、且つゲスト原子がナトリウムであることを特徴とする請求項1または2に記載のクラスレートの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

20

**【0001】**

本発明は、ゲルマニウム、シリコン等のIV族元素をホスト原子としたIV族クラスレートを効率よく製造する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

クラスレート（包摂化合物）は、ホスト原子によって形成される三次元的な籠状の構造の中にゲスト原子が内包されている化合物であり、従来の結晶構造物とは異なる特性を備えている。クラスレートは、その三次元的な構造の違いによって、I型（構造1、Type Iとも言う）からVIII型（構造8、Type VIIIとも言う）に分類される。

**【0003】**

30

例えば、ホスト原子がシリコンであるシリコンクラスレートが、ナトリウムをゲスト原子として内包している場合、ナトリウムを多く含有するシリコンクラスレートは金属的性質を持つが、ナトリウムの含有量を低減したシリコンクラスレートは、半導体としてのバンドギャップ特性を明確に示すことが知られている。ナトリウムを内包するシリコンクラスレートを製造した場合には、主にI型とII型（構造2、Type IIとも言う）の混合物からなるクラスレートが生成される。I型のシリコンクラスレートは、十二面体構造であるシリコン<sub>20</sub>と、十四面体構造であるシリコン<sub>24</sub>とで構成される立方晶構造を有している。II型のシリコンクラスレートは、十二面体構造であるシリコン<sub>20</sub>と、十六面体構造であるシリコン<sub>28</sub>とで構成される立方晶構造を有している。I型のシリコンクラスレートは、ナトリウム原子を一旦内包すると、その後の工程でナトリウム原子がほとんど除去されないという特性がある。これに対してII型のシリコンクラスレートは、加熱処理等を行うことによって、ナトリウムを除去して含有量を低減できることが知られている。そこで、半導体としての利便性を高めるために、II型のシリコンクラスレートを、膜状に高効率で製造する技術が求められている。

40

**【0004】**

また、ホスト原子がゲルマニウムで構成されているクラスレートは、ガリウムヒ素に近い特性を示すことから、太陽電池用の光吸収材料への応用が期待されている。その他にも、II型のIV族系クラスレートの中には、直接遷移型半導体として機能し、合金化により赤外から可視光領域において光の吸収特性を変化させることが可能なクラスレートが存在する。したがって、膜状のIV族クラスレートを効率よく製造することのできる、汎用性の高

50

い技術が求められている。

【0005】

発明者はこれまで、膜状のシリコンクラスレートを製造する新規な方法を特許文献1に開示している。また、シリコンとゲルマニウムとを宿主原子とするII型クラスレートを製造する新規な方法を特許文献2に開示している。さらに、ゲルマニウムクラスレートを製造する新規な方法を特許文献3に開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第5626896号公報

【特許文献2】特許第5641481号公報

【特許文献3】特開第2014-43599号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記特許および特許出願に開示された技術によって、膜状のシリコンクラスレートおよびゲルマニウムクラスレートを製造することが可能となった。しかしながら、これら従来の膜状のクラスレートの製造方法は、宿主原子の高純度な結晶からなる基板の表面にゲスト原子を供給して加熱することでクラスレートを製造する方法である。このため、膜状のクラスレートが基板と一体化している状態で各種のデバイスに用いようとした場合、基板の特性によって制約を受ける虞があった。

【0008】

本発明はこのような従来のクラスレートの製造方法の問題点に鑑みてなされたものであって、宿主原子とは異なる材料の基板上に均質な膜状のクラスレートを製造できる新規な製造方法を提供することを、解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、クラスレートの製造方法に関する。本発明のクラスレートの製造方法は、基板上に、宿主原子となるIV族元素を膜状に積層する積層工程と、IV族元素の積層を有する前記基板とゲスト原子の結晶とを間隔を置いて反応容器内に収容する前処理工程と、反応容器を不活性ガスの雰囲気下で350以上650以下の温度により0.5時間以上24時間以下の加熱時間で加熱する第一加熱工程と、ゲスト原子と基板とが収容されている反応容器を冷却する冷却工程と、基板を $10^{-2}$  Pa以下の陰圧下で250以上450以下の温度により1時間以上24時間以下の加熱時間で加熱する第二加熱工程と、を備えていることを特徴とする。

【0010】

本発明のクラスレートの製造方法の積層工程は、スパッタ法によって基板上に宿主原子となるIV族元素を積層することが好ましい。

【0011】

さらに本発明のクラスレートの製造方法は、宿主原子をゲルマニウムとし、且つゲスト原子をナトリウムとして、ゲルマニウムクラスレートを製造することが好ましい。ゲルマニウムは、IV族元素の中では比較的低温の熱処理によりクラスレートを製造することが可能であり、容易に膜状のクラスレートを得ることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明のクラスレートの製造方法は、基板上に宿主原子となるIV族元素を膜状に積層し、ゲスト原子と共に加熱することで、膜状のクラスレートを製造することが可能となる。基板を形成している物質と宿主原子とが基本的に同一であった従来の製造方法と比較すると、任意の基板の上に膜状のクラスレートを製造することが可能となるため、クラスレートの用途を広げることができる。そして、多様なデバイス構造を作製することが可能

10

20

30

40

50

になる。また、製造したクラスレートの物性評価方法の選択肢が広がり、精密な電子物性評価が可能になる。

【0013】

本発明のクラスレートの製造方法は、ホスト原子とは異なる物質で形成した基板を使用することができるため、高価なホスト原子を用いたクラスレートを、従来よりも安価に製造することができる。また、積層する物質の組成比の制御が容易になるため、合金によるクラスレートの製造またはドーピングが従来よりも容易になる。

【0014】

一方で、本発明のクラスレートの製造方法は、基板とホスト原子との特定の組み合わせを選択することによって、基板の影響を受けたエピタキシャル成長を行って、これまでにないクラスレートを製造することが可能となる。

10

【0015】

さらに本発明のクラスレートの製造方法は、ホスト原子をゲルマニウムとすることで、好適なゲルマニウムクラスレートを製造することができる。ゲルマニウムは高価である一方、IV族元素の中では比較的低温で熱処理を行うことが可能であり、本発明によって従来よりも容易且つ安価に膜状のクラスレートを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明のクラスレートの好適な製造方法を示すフローチャートである。

【図2】図2は、実施例1の冷却工程終了後のゲルマニウム膜のX線回折パターンを示す図である。

20

【図3】図3は、実施例1の冷却工程終了後のゲルマニウム膜の図面代用写真である。

【図4】図4は、実施例1で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを示す図である。

【図5】図5は、実施例1で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートの図面代用写真である。

【図6】図6は、実施例2で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを示す図である。

【図7】図7は、実施例2の冷却工程終了後のゲルマニウム膜の図面代用写真である。

【図8】図8は、実施例2で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートの図面代用写真である。

30

【図9】図9は、実施例3の積層工程でサファイア基板の表面に堆積したゲルマニウム膜の図面代用写真である。

【図10】図10は、実施例3で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを示す図である。

【図11】図11は、実施例3で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートの断面の電子顕微鏡による図面代用写真である。

【図12】図12は、比較例で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを示す図である。

【図13】図13は、比較例で製造した膜状のゲルマニウムクラスレートの図面代用写真である。

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を、ホスト原子にゲルマニウムを用い、ゲスト原子としてナトリウムを用いて、膜状のゲルマニウムクラスレートを製造する製造方法として具体化した実施形態について、図面を参照しつつ説明する。図1は、膜状のシリコンクラスレートを製造する好適な製造方法を示すフローチャートである。図1に示すように、本実施形態の好適なクラスレートの製造方法は、積層工程と、前処理工程と、第一加熱工程と、冷却工程と、第二加熱工程とを備えている。

【0018】

50

図1のステップ1(S1)に示す積層工程では、好ましくはスパッタ法によって、基板上にホスト原子であるゲルマニウムを薄膜状に積層する。好適なスパッタリングの条件は、投入電力が200W、アルゴン流量が50sccm、圧力が1.0Paである。また、成膜時間は、必要な膜厚に応じて、15分以上60分以下に設定する。

【0019】

基板上にゲルマニウムを積層する方法として、スパッタ法の他に、化学蒸着法(CVD)または蒸着法を適用することが可能である。

【0020】

ゲルマニウムを積層する基板の種類は、第一加熱工程と第二加熱工程での変質が少なく、且つゲスト原子であるナトリウムとの反応性が低い基板であることが条件となる。また、エピタキシャル成長させる場合には、製造されるIV族クラスレートと基板の界面において、それぞれの原子間隔および配列が近いことが好ましい。ゲルマニウムを積層するための好適な基板の例としては、シリコン基板、サファイア基板、または無水合成石英基板を含む種々のガラス基板が挙げられる。

10

【0021】

図1のステップステップ2(S2)に示す前処理工程では、ゲルマニウムを積層した基板とナトリウムの結晶とを、間隔をおいて反応容器内に配置する。基板とナトリウムの結晶との好適な間隔は、5mm以上15mm以下である。ゲルマニウム基板は、水平に配置することが好ましい。

【0022】

図1のステップ3(S3)に示す第一加熱工程では、反応容器に収容されたシリコン基板2とナトリウム入り容器3とを、350以上650以下の温度で0.5時間以上2.4時間以下の間加熱する。本実施形態の第一加熱工程によって、基板上的ゲルマニウムの表面にナトリウムの蒸気が供給される。350未満の加熱ではその後の工程を行ってもゲルマニウムクラスレートが生成されないことが確認されており、第一加熱工程では、350以上の温度による処理を行うことが必要である。

20

【0023】

図1のステップ4(S4)に示す冷却工程では、好ましくは徐冷が行われる。徐冷を行う場合、基板を収容した状態で、反応容器全体を5/h以上20/h以下の速度で冷却するか、または自然降温することが好ましい。この冷却工程は、第一加熱工程で蒸気となったナトリウムが、結露して基板状のゲルマニウムと反応すると推定される工程である。

30

【0024】

図1のステップ5(S5)に示す第二加熱工程では、ここまでの工程でゲルマニウムクラスレートの前駆体が形成されている基板を、 $10^{-2}$ Pa以下の陰圧下で250以上450以下の温度に加熱する。加熱時間は1時間以上2.4時間以内に設定される。第二加熱工程の間に、基板上的ゲルマニウムクラスレートの前駆体が、ナトリウムを内包するゲルマニウムクラスレートに変化する。

【0025】

本実施形態のゲルマニウムクラスレートの製造方法では、基板の表面に、スパッタ法によってゲルマニウムの薄膜を積層し、この薄膜をナトリウムと高温で反応させることによって、ゲルマニウムクラスレートを製造する。この製造方法により、種々の基板の上に薄膜状のゲルマニウムクラスレートを製造することができるので、従来にないデバイスへの適用が可能となる。

40

【0026】

以下に、本実施形態をより具体化し、種々の基板上にゲルマニウムクラスレートを形成した実施例1から3と、従来の製造方法によってゲルマニウム基板上にゲルマニウムクラスレートを製造した比較例とを示す。

【実施例】

【0027】

50

(実施例 1)

本実施例では、(111)面が表面に現れているシリコン基板を用いて、ゲルマニウムクラスレートを製造した。最初に、ステップ1(S1)で、スパッタ法によってゲルマニウム膜を成膜した。本実施例のスパッタリングの条件は、投入電力が200W、アルゴン流量が50sccm、圧力が1.0Pa、成膜時間が30分である。X線回折によって、これらの基板上的ゲルマニウム膜がアモルファス構造を有していることが確認された。

【0028】

ステップ2(S2)の前処理工程では、スパッタ法によってゲルマニウム膜が形成された基板を金属ナトリウム片と共に反応容器に収容した。次に、ステップ3(S3)の第一加熱工程では、アルゴン雰囲気下で、圧力 $10^5$ Pa、処理温度400、処理時間3時間の加熱処理を行った。反応容器内では、基板上的ゲルマニウム膜とナトリウムの蒸気とが反応した。さらに、ステップ4(S4)の冷却工程で、反応容器を自然降温で冷却した。冷却工程が完了した時点での、シリコン基板上に形成されているゲルマニウム膜のX線回折パターンを図2に示す。このとき、ゲルマニウム膜はナトリウムと反応してゲルマニウムクラスレートの前駆体となっている。図3に、X線回折による解析を行ったシリコン基板上のゲルマニウムクラスレートの前駆体の光学写真を示す。

10

【0029】

ステップ5(S5)の第二加熱工程として、ゲルマニウムクラスレートの前駆体が形成されている基板を、圧力 $10^{-2}$ Pa、温度300の条件で12時間加熱した。その後、自然降温で冷却した。冷却後の、シリコン基板上に形成されているゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを図4に示す。この解析結果から、形成されたゲルマニウムクラスレート膜はII型であり、(111)配向および(022)配向を有していることが確認された。図5に、製造されたシリコン基板上的ゲルマニウムクラスレートの光学写真を示す。図5に示すとおり、膜状のゲルマニウムクラスレートが製造された。

20

【0030】

本実施例の製造方法によって、ゲルマニウムクラスレートをシリコン基板の上に製造することが可能となった。シリコン基板は、従来ゲルマニウムクラスレートを製造するために用いられてきたゲルマニウム基板よりも安価であり、本実施例の製造方法によって、従来よりも安価にゲルマニウムクラスレートを製造することが可能となった。また、(111)配向および(022)配向は、(111)面が表面に現れているシリコン基板を用いたクラスレートの製造方法によって得られる特有の構造であり、基板の影響を受けてエピタキシャル成長したゲルマニウムクラスレートを製造することができた。

30

【0031】

(実施例 2)

本実施例では、ガラス基板を用いて、ゲルマニウムクラスレートを製造した。使用した基板は、Corning Incorporated製のEAGLE XG(登録商標)ガラス基板と、無水合成石英基板(以下、単に石英基板とも言う)である。

【0032】

ステップ1(S1)で、スパッタ法によってゲルマニウム膜を成膜した。スパッタリングの条件は、投入電力が200W、アルゴン流量が50sccm、圧力が1.0Paである。本実施例では、成膜時間を15分から60分まで変化させて、積層されるゲルマニウム膜の膜厚を変化させて、製造されるゲルマニウムクラスレートの特性を検証した。実施例1と同様に、X線回折によって、基板の上にアモルファス構造のゲルマニウム膜が形成されていることが確認された。

40

【0033】

本実施例では、ステップ2(S2)の前処理工程からステップ5(S5)の第二加熱工程までは、実施例1と同一の条件で、加熱と冷却を行った。図6に、石英基板上に形成されているゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを示す。この解析結果から、形成されたゲルマニウムクラスレート膜はII型であることが確認された。また、Raman分光法によっても、同様に、II型のゲルマニウムクラスレートに対応するピークが検出され

50

て、ゲルマニウムクラスレートが基板上に形成されたことが検証された。図7に、冷却工程終了後の、ゲルマニウムクラスレートの前駆体が形成されている石英基板の光学写真を示す。図8に、X線回折に用いた、石英基板上のゲルマニウムクラスレートの光学写真を示す。図8に示すとおり、膜状のゲルマニウムクラスレートが製造された。同様に、EAGLE XG（登録商標）ガラス基板でも膜状のゲルマニウムクラスレートを製造することができた。

#### 【0034】

本実施例では、ステップ1の積層工程でスパッタリングを行う時間を15分から60分まで変えることで、積層するゲルマニウム膜の厚さを変化させた。そして、ゲルマニウム膜の厚さに対応して第一加熱工程の加熱時間を変化させて、ゲルマニウムクラスレートの収率を向上させる試みを行った。しかしながら、石英基板はナトリウムとの反応性があり、第一加熱工程で24時間以上の長時間の加熱処理を行うと、ゲルマニウム膜と基板との界面の変色が始まる。このため、ガラス基板を用いた場合の、第一加熱工程の好ましい処理時間は24時間以内であることが明らかとなった。

10

#### 【0035】

本実施例のクラスレートの製造方法では、ガラス基板を用いたことで透明な基板上にゲルマニウムクラスレートを製造することを可能とした。透明な基板上のクラスレートは、太陽電池などの光学デバイスへの広い用途を有する。

#### 【0036】

##### （実施例3）

本実施例では、サファイア基板を用いて、ゲルマニウムクラスレートを製造した。ステップ1からステップ5までの製造方法と製造条件は、実施例1と同一であり、重複説明を割愛する。

20

図9に、ステップ2の積層工程でサファイア基板の表面に堆積させたゲルマニウムが膜となっている状態を撮影した光学写真を示す。図10に、サファイア基板上に形成されているゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを示す。この解析結果から、形成されたゲルマニウムクラスレート膜はII型であることが確認された。また、Raman分光法によっても、同様に、II型のゲルマニウムクラスレートに対応するピークが検出されて、ゲルマニウムクラスレートが基板上に形成されたことが検証された。図11に、製造されたサファイア基板上のゲルマニウムクラスレートの断面電子顕微鏡写真を示す。図11に示すとおり、膜状のゲルマニウムクラスレートが製造された。

30

#### 【0037】

本実施例で用いたサファイア基板はナトリウムとの反応性がガラス基板よりも弱く、第一加熱工程で24時間加熱処理を行った場合であっても、ゲルマニウム膜と基板との界面の変色は認められなかった。サファイア基板を用いることで、より多様な膜厚を有するゲルマニウムクラスレートの製造が可能となる。

#### 【0038】

##### （比較例）

比較例として、ゲルマニウム基板とナトリウムとを原料とし、発明者が特許文献3に開示した従来技術を適用して製造したゲルマニウムクラスレートの特性を示す。この比較例では、ゲルマニウム基板とナトリウムの結晶とを間隔をおいて反応容器内に配置し、第一加熱工程ではアルゴン雰囲気下の圧力 $10^5$  Pa、温度400で3時間加熱し、自然降温した。さらに第二加熱工程では、前駆体が形成されているゲルマニウム基板を、 $10^2$  Pa以下、温度300で12時間加熱し、自然冷却してゲルマニウムクラスレートを製造している。

40

#### 【0039】

図12の下段に、比較例の第一加熱工程終了時の、ゲルマニウム基板上に形成されたゲルマニウムとナトリウムとからなる前駆体のX線回折パターンを示す。図12の上段に、比較例で第二加熱工程の終了時の、ゲルマニウム基板上に形成されたゲルマニウムクラスレートのX線回折パターンを示す。この解析結果から、前駆体はナトリウムゲルマナイド

50

が(101)および(200)配向しており、形成されたゲルマニウムクラスレート膜は(111)配向していることが確認された。図13に、ゲルマニウム基板上的ゲルマニウムクラスレートの光学写真を示す。この比較例のゲルマニウムクラスレートと、実施例1から実施例3のゲルマニウムクラスレートとの間に外観上の大きな差異はなく、いずれも均一な膜状のクラスレートが形成されている。

【0040】

比較例のゲルマニウムクラスレート膜は(111)配向しているのに対して、実施例1のシリコン基板上に製造したゲルマニウムクラスレートは、図4に示したとおり(111)配向と(022)配向とを有している。本発明のクラスレートの製造方法が、ホスト原子を堆積する基板の構造に対応して、多様なクラスレートを製造可能であることが、この比較例と実施例1との対比からも明らかである。

10

【0041】

以上、実施例において本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。例えば、実施例では、第二加熱工程の温度を300としたときについて詳細な説明を行ったが、一旦前駆体が形成されているゲルマニウムとナトリウムの化合物は、250以上450以下の温度で加熱処理を行うことでクラスレートの製造を行うことができる。また実施例ではゲルマニウムとナトリウムを用いてクラスレートを製造したが、他のIV族元素をホスト原子としても、本実施例の方法によってクラスレートの製造が可能である。

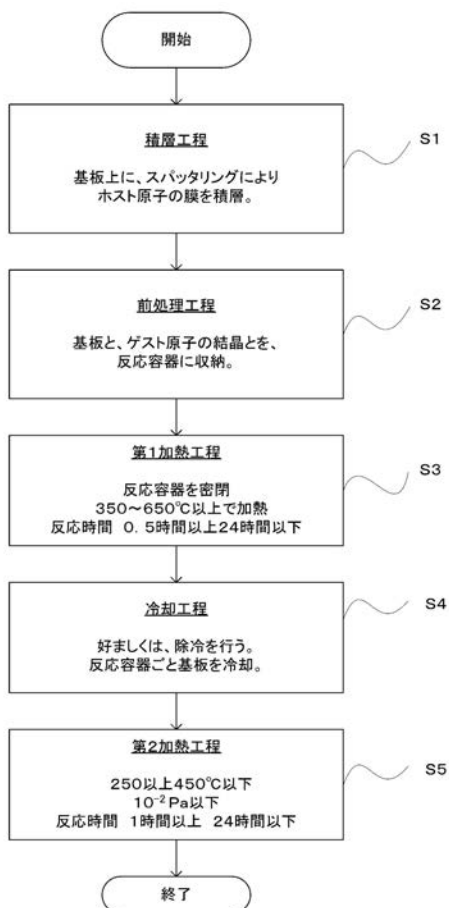
20

【産業上の利用可能性】

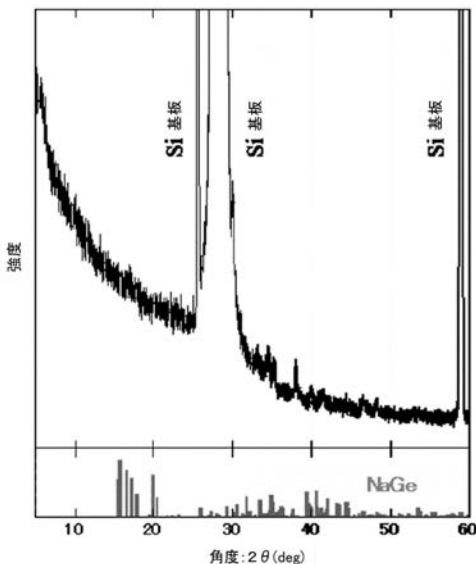
【0042】

本発明のクラスレートの製造方法は、好適な膜状のゲルマニウムクラスレートおよび他のIV族元素をホスト原子とするクラスレートを製造することができる。その結果得られたクラスレートは、太陽電池、熱電素子、超伝導材料として利用可能である。

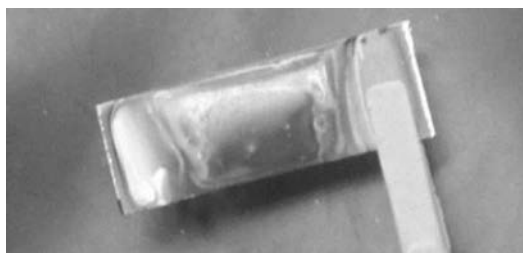
【図1】



【図2】

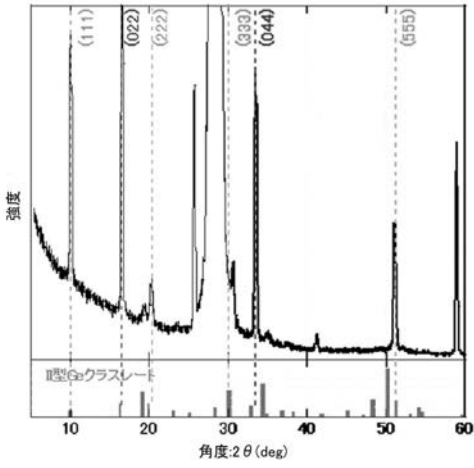


【図3】

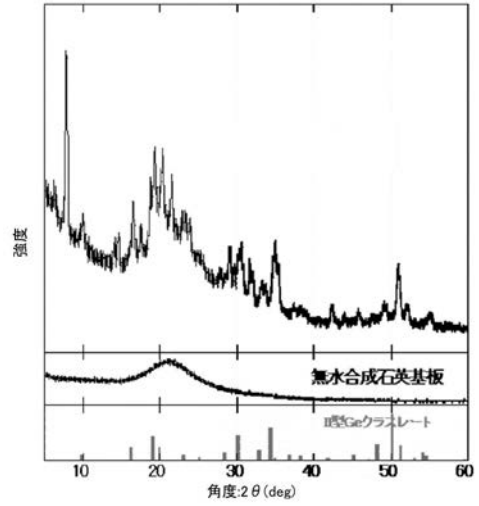




【 図 4 】



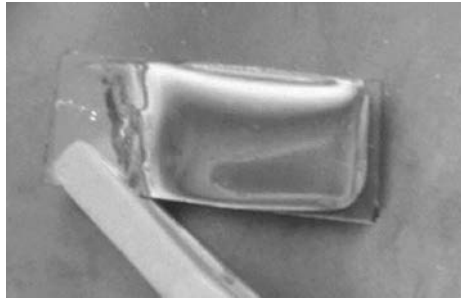
【 図 6 】



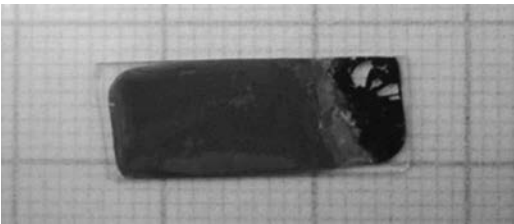
【 図 5 】



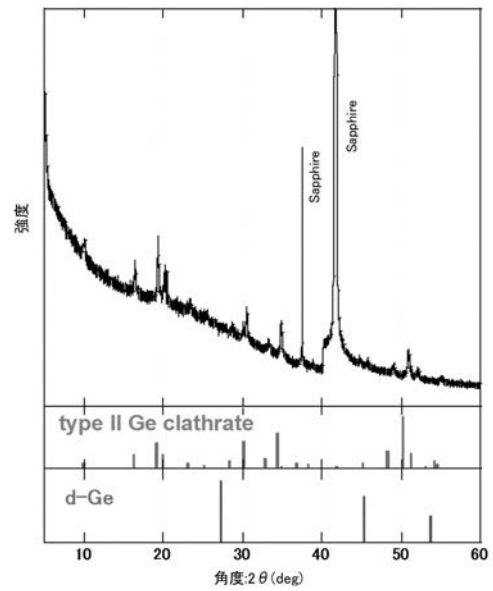
【 図 7 】



【 図 8 】



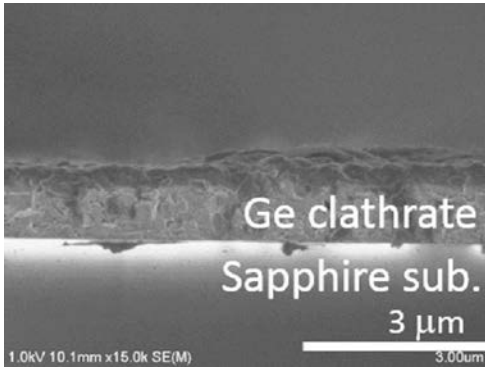
【 図 10 】



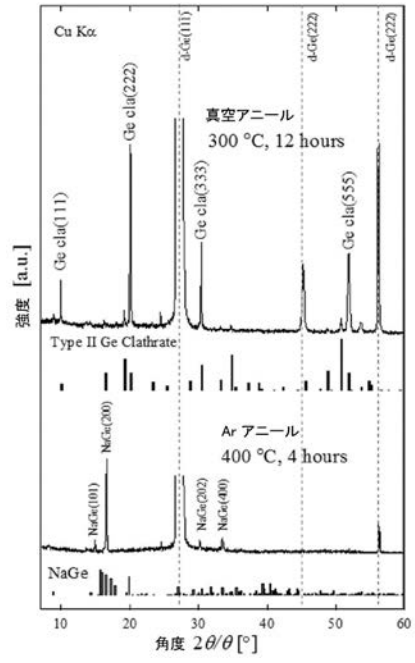
【 図 9 】



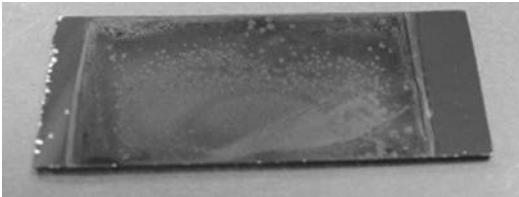
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 伴 隆幸

岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

Fターム(参考) 4G072 AA01 AA02 BB09 BB20 GG03 JJ08 MM36 NN11 UU02 UU30  
5F103 AA08 DD30 GG03 HH03 HH04 LL04 PP03