

カーボンマイクロコイル (CMC) とその応用

元島 栖二

Key words: carbon microcoils, carbon nanocoils, helical structure, chemical vapor deposition, electromagnetic absorption

岐阜大学 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

E-mail:motojima@apchem.gifu-u.ac.jp

Seiji MOTOJIMA, Gifu University, (1-1 Yanagido, Gifu 501-1193)

カーボンマイクロコイル(CMC)は、コイル径がミクロンオーダーの3D-ヘリカル/らせん構造という特異的構造を持っている。CMCは主としてアセチレンの触媒活性化熱分解法により得られる一種の気相成長カーボンファイバー (VGCF) であるが、その成長機構、微細構造、特性、応用はVGCFやナノチューブなどとは非常に異なる。コイル形態を持つカーボンファイバー(VGCF)の気相成長は、1953年に初めてNature報告されたが、1990年著者らにより世界で始めてCMCを再現性良く合成する技術が開発されて以来、新規工業材料として非常に注目され、実用化も始まっている。本講では、CMCの合成法、モルフォロジー、成長機構、特性及び応用の現状を紹介する。

1. はじめに

ナノテクノロジーを支えるナノ材料の中で、フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノホーンなどの新炭素系材料が非常に注目され、多くの研究者により精力的な研究が行われている。著者らは、1989年に世界ではじめてマイクロコイル状窒化ケイ素ファイバー (Si_3N_4 コイル)¹⁾を、また1990年にはカーボンマイクロコイル(CMC)²⁾を再現性良く気相合成することに成功した。 Si_3N_4 コイルやCMCは、コイル径が μm オーダーの3D-ヘリカル/らせん構造という特異的な構造を持ち、種々の電磁波や波動との高度の相互作用が可能であるので、マイクロ波領域の電磁波吸収材、触覚センサー、マイクロアンテナ、生物活性化剤など、幅広い応用が期待されている。

カーボンマイクロコイル (CMC)は、触媒活性化化学気相析出 (CVD) 法より合成される一種の気相成長炭素繊維(VGCF)であるが、その合成法・成長メカニズム・形態・応用は、VGCFとは著しく異なる。さらに、最近、ナノテクノロジーのキーマテリアルとして注目されているナノチューブとも非常に異なる。基本的に、VGCFやナノチューブは結晶質で直線状であるのに対し、CMCは非晶質でヘリカル/らせん状である点で大きく異なる。

本稿では、 μm から nm オーダーのコイル径を持つカーボンマイクロコイル (CMC) の合成法、モルフォロジー、微細構造、成長メカニズム、特性及び応用の現状を紹介する。なお、詳細は最近のレビュー³⁻⁵⁾ および特集「ヘリカル/らせん構造物質・材料とその応用」⁶⁾を参照されたい。

2. カーボンマイクロコイルの合成法・モルフォロジー・成長機構・微細構造・物性

(a) 合成法：

カーボンコイルは、微量のイオウ不純物を含むアセチレンを、金属触媒存在下、700-800°Cで熱分解することにより合成できる。炭素原としては、成長温度領域で熱分解が可能なアセチレンがもっぱら用いられる。触媒としては、Ni, Fe-Ni-Co, Pt/Pd等、多くの金属、金属炭化物、金属酸化物、金属硫化物等が利用できるが、実用上は、Ni金属粉末が最も有用である。高温反応では、通常加熱に電気ヒーターを用いるが、この場合反応場に強力な変動電磁場が発生している、さらに、コイルは電磁波を効率よく吸収するので、この外部電磁場はコイル成長に大きな影響を及ぼす。すなわち、反応場に、変動電磁場、静磁場、バイアス電場、プラズマ場、あるいは超音波等のエネルギー場を照射すると、コイル収量やコイル形態が変化する。このような協奏増幅反応場では、アセチレンが効率よく分解され、コイル成長に重要な働きをする CH_3^+ イオンの生成量が増加し、さらに触媒粒子も活性化されるためコイル収量が増加する。コイル径が数百 nm 以下のカーボ

ナノコイルは、Ni, Pd/Pt, Cu/Ze などの超微粉末や薄膜、あるいはアルミナ、モレキュラーシーブなどのセラミックス微粉末に担持・分散させた触媒を用いることにより得ることが出来る。

(b) モルフォロジー：

カーボンコイルは、触媒を塗布したグラファイト基板上に、原料ガス導入方向に向かってほぼ垂直に成長する。一般に、1個の触媒粒から2本のカーボンファイバーが成長し、これが互いに同じ方向に巻き合いながら二重コイル形態を作って成長する。コイル先端には、必ず用いた触媒粒子が観察され、これが成長点となり1秒間に約1回転し、コイル形状を作りながら、まるで植物のように成長する。図1に代表的なコイルの拡大写真を示す。コイルは、2本のカーボンファイバーが非常に規則的に一定のコイル径とコイルピッチで巻いており、DNAと同様な二重らせん構造をしている。コイル径は一般に1-10 μm 、コイルを形成しているカーボンファイバー径は0.1-1 μm 、コイル長さは0.1-10 mmの範囲である。また、1本のコイル中では、ファイバー径、コイル径、コイルピッチ、及び巻き方向はほぼ一定である。コイルの大きさやモルフォロジーは、反応条件、触媒の種類、外部エネルギー場の照射などにより非常に影響を受ける。例えば、変動電磁場や強磁場照射下では、コイルを形成しているカーボンファイバーの断面が扁平な「扁平コイル」が得られるのに対し、ガスヒーターによる無電磁場下ではファイバー断面が円形の「円形コイル」が得られる。

カーボンコイルには、コイルを形成しているカーボンファイバーの本数により、多重コイル、二重コイル及び一重コイルがあるが、ほとんどのコイルは二重コイルである。触媒の種類および基材上への触媒の担持方法を選択することにより、コイル形態を制御できる。たとえば、ステンレス微粉末を触媒に用いると二重コイルのみが得られるが、ステンレス板(棒)を基材の機械的に擦るつけた触媒を用いると一重コイルのみが多量に得られる。

最大のコイル収量が得られる最適合成条件下では、図1のように非常に規則的に巻き、コイルギャップがほとんどゼロの真っ直ぐな長いコイルが得られる。しかし、合成条件が最適条件からずれると、コイル収量が減少すると共に、コイル形態、コイル径、コイルピッチは不規則になる。コイル形態が不規則になるほど、コイル径およびコイルピッチは大きくなる。コイルは典型的なキラル体で、右手巻きと左手巻きがあるが、その比率は、ほぼ1:1である。合成条件を制御することにより、ファイバー径が小さく、かつコイル径が大きな(30-50 μm)コイルを合成することも可能である。コイル径がこれ以上大きくなるとコイル形態を保持できない。また、コイル径が大きくなると基板に垂直に成長できず、横向きに成長する傾向がある。

円形コイルでファイバー径が小さいコイル、あるいはコイル径が大きなコイルは、非常に弾力性に富んでおり、元のコイル長さの5-15倍伸ばすことができ、またもとの長さに収縮できる。すなわち完全弾性的特性がある。コイルを基板表面に平行にブランケット状に切り出したバルクコイルを約3倍伸ばした状態を図2に、またその拡大写真を図3に示す。伸ばした方向にコイルが平行に配向している。1 mg以下の荷重でも伸び始め、また荷重と伸びの間にはほぼ直線関係が認められる。一方、扁平コイルでは、伸ばすとひずみが大きくなるため、破断までのコイルの伸び率は約1.5倍程度である。

コイル径が数百 nm 以下のナノコイルは、一般にファイバーが捻れた形のツイスト状シングルコイルとして成長する⁷⁾。また、マイクロコイルでは、コイル中心部に空洞(中空状、スプリング状)があるが、ナノコイルの場合コイル中心部には空洞が無い。

(c) 成長メカニズム：

コイルの先端には触媒粒があり、これが成長点となって1秒間に約1回転しながらコイル形態を形成して成長する。この触媒粒から一般に2本のファイバーが左右に成長し、これらが互いに巻きつきながら成長して二重コイルを形成する。コイル成長メカニズムとして、多くの提案がなされているが、図4に示したような触媒活性の異方性に基づくメカニズムが最も有力である。触媒粒子から左右に成長した2本のファイバーの内の1本は、触媒の3つの結晶面(A-C)から析出した炭素粒から構成されている。結晶面はそれぞれ原子配列が異なり、従って炭素析出に対する触媒活性も異なる。例えば、触媒活性が、結晶面(A)の方が(C)より大きい場合、(A)面の方が(C)より沢山の炭素を析出するので、成長するファイバーは手前左手方向にカールする。(A)と(C)の触媒活性の差(異方性)がコイル径を、またBとDの差がコイルピッチを決定する。

コイルの先端には触媒粒があり、これがコイルの成長点となっている。触媒粒の中心部分は金属炭化物単結晶(例えば、Ni触媒を用いた場合には、Ni₃C)であり、その周囲に数十 nm の擬似液相層(或いは液晶

層) が存在している。表面の擬似液相の成分は、用いた触媒成分の他、C, O, 及びSを含んでいる。これらの相のコイル成長温度での磁気的特性は明らかではないが、常磁性或いは反磁性のいずれかであると考えられる。いずれの場合でも、変動電磁場や強磁場下では、これらの影響を受け、コイルの形は扁平となり、したがって扁平な触媒から成長したカーボンファイバーも扁平になるものと考えられる⁸⁾。

(d) セラミックスコイルの合成：

CMC は、金属蒸気中で高温気相拡散処理 (メタライジング) すると、コイル形態を完全に保持したまま金属炭化物コイル (TiC, ZrC など) に変化する。非常に規則的に巻き、コイルギャップのない中空状のカーボンコイルを原料にすると、中空状の金属炭化物マイクロチューブが得られる。炭化物マイクロコイル/チューブを合成する際、反応雰囲気中に窒素を導入すると窒化物マイクロコイルチューブ (TiN, ZrN など) が容易に得られる。又金属アルコキシドの気相分解法或いはゾルゲル法により金属酸化物コイル・チューブ (TiO₂, SiO₂ など) が得られる。CMC 表面に金属炭化物や窒化物層をコーティングすることにより、コイルの導電性が著しく向上する。

(e) 微細構造・物性：

as-grown の CMC は、XRD 及びラマンスペクトルからはほとんど非晶質である。図 5 に as-grown CMC の TEM 像を示す。グラファイト層の短距離秩序は認められるが、その積層数はせいぜい 10 層で Lc は約 5nm であり、3 次元的に完全にランダムな方向に向いており、ほぼ非晶質であると考えられる。しかし、高温 (特に 2500°C 以上) で熱処理すると、次第にグラファイト構造が発達してヘリングボーン (魚の骨状) 構造を示す⁹⁾。グラファイト面は、触媒結晶粒の結晶面に並行に発達しており、触媒結晶面から析出した非晶質炭素粒子に何らかのメモリー効果があるようである。CMC のコイル形態は、熱処理・グラファイト化してもほとんど変化しないが、多少もろくなる傾向がある。即ち、CMC は熱処理により、非結晶質から結晶質まで任意の微細構造を持つコイルが得られるのが大きな特徴である。As-grown CMC は、炭素の外、約 1wt% の水素、微量のイオウを含んでいる。As-grown CMC の密度は、合成条件により 1.72-1.84 g/cm³ まで変化する。反応時に電磁場、強磁場、バイアス電場、超音波場などの外部エネルギーを照射すると、密度は 1.85-2.0 g/cm³ まで増加する。比表面積は 100-140 m²/g のかなり高い値を示すが、外部エネルギー場の照射の有無にはあまり関係が無い。CMC は非常に弾力性に富んでおり、形状及びコイル径を制御することにより 10-15 倍伸縮することが可能である。図 3 のような、コイル径が大きく、ファイバー径が小さいコイルほど良く伸縮する。

CMC のバルク (粉末) 電気抵抗値は、バルク密度 (かさ密度) の増加と共に増加し、10-0.1 Ω cm である。また、1 本のコイルでは 0.01-0.001 Ω cm であり、40-80V で 0.4-0.5mA 程度電流を流すことが出来るが、それ以上では発熱して断線する。コイルの電気抵抗は温度が増加すると単調に低下する半導体的性質を示す。例えば、長さ 2.0mm のコイルは、100K で 13.3 kΩ, 270K では 11.6kΩ, 400K では 11,2kΩ であり、弱い温度依存性を示すことがわかる。熱活性型のホッピング電導などに基づく電気伝導度の温度依存性を図 6 に示す。lnT^{1/2} と T^{-1/4} のプロットに最も良く合い、3次元のバリアブルレンジホッピングであると示唆された¹⁰⁾。また、200-300K における電気伝導度の温度依存性から、活性化エネルギーは約 4meV であり、ホッピング移動に基づくものと思われる¹⁰⁾。熱処理・グラファイト化すると次第にその性質は失われ、一方、高温で熱処理すると、次第にグラファイト化されてヘリングボーン構造をとるようになり、電気伝導度の温度依存性は小さくなる。特に 3000°C で熱処理すると、0-350°C の範囲では、一定の電気抵抗値を示す¹¹⁾。

As-grown および熱処理した CMC の、室温下、強磁場 (最大 12T) 中での磁気抵抗変化を図 7 に示す¹¹⁾。コイル軸は磁束方向に並行または垂直にセットして測定した。コイルには 1 μA の DC 電流を流し。As-grown CMC では、ほとんど磁気抵抗変化を示さないが、1500-2000°C で熱処理したコイルは負の抵抗変化 (すなわち抵抗値の減少) を示し、逆に 2500°C 以上では大きな正の抵抗変化を示す。特に 3000°C 以上で、コイル軸を磁束方向に平行にセットした場合には、12T で 40% の著しい磁気抵抗変化を示す。

CMC はらせん構造をしているので、ファラデイの電磁誘導の法則に従い効率良く電磁波を吸収し、誘導起電力、したがって誘導電流が発生する。例えば、図 8 は、表 1 に示した 3 種類の CMC 単コイルを交番磁場 (磁束密度 : 3.8G) 中にさらした時の誘導起電力を示す¹²⁾。周波数が高くなるほど、又コイルが長いほど、高い誘導起電力の発生が認められた。また、磁束密度が 634G では、20 Hz でも約 70μV の起電力が観察された。

この誘導起電力によりコイル端には微弱な磁場が発生すると考えられる。山本らは、電子線ホログラフィーを用いてこの磁場の可視化に成功した¹³⁾。FIBを用いて単コイル(コイル径:4.4 μm 、ピッチ:2.1 μm)の両端に電極を付け、これに3-13mAの電流を流しながら走査イオン顕微鏡像を観察した。これをホログラフィーで計測した電子波の位相像と共に図9に示す。両者は非常に良く一致している。

(3) 特性と応用：

種々のコイル長さ CMC を種々の割合(添加量)でポリウレタン、ポリメチルメタクリレート(PMMA)およびシリコーン樹脂中に分散・複合化させて得られた、ビーズ(直径:0.2-1mm)及び発泡板(厚さ:13-26mm)の2種類のサンプルについて、10-110 GHz 帯域での電磁波吸収率を自由空間法で測定した¹⁴⁻¹⁶⁾。図10にCMC/PMMA ビーズのWバンド(75-110GHz)領域における電磁波吸収特性を示す。CMCを1-2wt%添加したサンプルでは、実用的目標値である-20dB(吸収率99%)以上の値が、特定周波数領域で達成できることがわかる。図11にCMC/PMMA 発泡体の電磁波吸収特性を示す。単層サンプル(厚さ:26mm)ではあまり電磁波を吸収しないが、二層サンプル(13mm+13mm)、特に300-300 μm (1%)/150-300 μm (1%)のサンプルでは、50-110GHzの幅広い周波数領域にわたって-20dB以上の極めて優れた吸収特性を示すことがわかる。CMCはらせん構造をしているので、ファラデーの電磁誘導の法則に従い効率良く電磁波を吸収し、誘導起電力、したがって誘導電流が発生し、最終的に電磁波エネルギーを熱エネルギーに変える。たとえば、CMCを電子レンジ(2.45GHz)の中に入れて、電磁波を吸収して短時間で赤熱・酸化・燃焼・消失する。シリコーンオイル中に1wt%添加したサンプルの温度上昇率は、CMCの場合、水、炭素粉末、炭素繊維などの場合より3-5倍高く、15秒加熱では120-150 $^{\circ}\text{C}$ に達し、エネルギー変換効率も60-70%に達する。

自然界には微弱な交番電磁波が飛び交っており、CMCはこれらを吸収して、微弱な誘導電流を発生し、これに伴い微弱な静磁場を発生していると考えられる。この微弱静磁場は、生体細胞の増殖・代謝活性化作用などをもたらすことが期待できる。例えば、繊維芽細胞にCMCを加えて培養すると、繊維芽細胞におけるタイプIコラーゲン mRNAの発現量は約10%増加する¹⁷⁾。又、表皮細胞(マウスケラチノサイト由来Pam212細胞)にCMCを加えて培養すると細胞数が60%増加し、表皮の新陳代謝が活性化される(図12)。これらの活性化効果を利用して、CMCの実用化第1号として、CMCを添加した化粧品の実用化されている¹⁷⁾。

CMCを弾力性樹脂中に添加・複合化させた素子(以下、CMCセンサー素子と略す)は、種々の刺激を高感度で識別・検出できる優れた触覚センサーがあることが見出された⁶⁾。CMCはすでに述べたように、微小の応力により伸縮し、その際電気抵抗(R)が変化する(図13)。又CMCはC(キャパシタンス)及びL(インダクタンス)成分も持っているため、伸縮に伴いこれらの成分も変化するものと考えられる。したがって、このCMCを誘電体である樹脂中に添加・複合化させ、これに外部応力を加えると、CMCのLCR成分と樹脂のC成分とが複合的に共振してLCR共振回路(図14)を形成すると考えられる。図15にCMCを弾力性シリコーン樹脂中に5wt%添加した素子に、約10gfの荷重を印加した際のL、CおよびRの変化を示す。いずれの成分も応力の印加により変化している。図16はCMCを3wt%添加したシリコーン樹脂を約10gfで押した際のR及びLC成分の出力変化を示す。応力を加えると瞬間に出力信号があらわれ、その出力波形は応力の種類により変化する。すなわちCMC触覚センサーは、高感度で外部刺激の種類を識別・検出することができる。このCMC触覚センサーは、平成16-20年度の文部科学省、知的クラスター「ロボティック先端医療構想」(5年間、総額25億円)の中で取り上げられ、実用化を目指すことになっている。

図17にCMCの電子線エミッター特性を示す¹⁸⁾。電極間の間隔が130 μm では、150Vの非常に低い電圧で電子線の放出が始まり、300Vでは1 μA の電流発生が観察される。これはナノチューブ製エミッターに匹敵し、寿命も非常に長いので、エミッターとしての応用が期待できる。

As-grown CMCは、液体窒素温度で、比表面積が2000 m^2/g の活性炭やナノチューブの4-5倍水素を吸蔵し、また、構造制御したCMCでは、室温、高圧では約2wt%の水素を吸蔵する¹⁹⁻²⁰⁾。CMCは非晶質から結晶質まで任意の構造が制御できるので、水素吸蔵材としての応用が期待できる。

CMCは、その他、高度指向性を持つ高感度微小アンテナ、キャパシタ用電極材、遠隔加熱材、弾力性樹脂用強化材、再生医療、DDS(薬物送達システム)、など、非常に幅広い応用が期待されている。

4) まとめ

カーボンマイクロコイル(CMC)は、コイル径がミクロン～ナノオーダーで、森羅万象の基本構造とも言える3D-ヘリカル/らせん構造をしており、さらに非結晶～結晶質の微細構造を持ち、セラミックマイクロコイル/マイクロチューブへの変性など、既存材料には得られないような多くの特長を有しているため、新規高度機能性材料として、電磁波吸収材(特に GHz 領域)、触覚センサー、生物活性化触媒、エミッター、キャパシターなど幅広い応用が期待できる。

文献

- 1) S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori, K. Goto, Appl. Phys. Lett. 54, 1001(1989); Nature 339, 179(1989).
- 2) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H. Iwanaga, Appl. Phys. Lett. 56, 321(1990).
- 3) 元島栖二、未来材料 2001/9, 1.
- 4) S. Motojima, Y. Hishikawa, H. Iwanaga, Recent Develop. Mater. Sci. 3, 633(2002).
- 5) S. Motojima, X. Chen, Encyclopedia for Nanosci. & Nanotech. 6, 775(2004).
- 6) 特集「ナノヘリカル・らせん構造物質・材料」、マテリアル インテグレーション、17(7), (2004)
- 7) C. Kuzuya, W. In-Hwang, S. Hirako, Y. Hishikawa, S. Motojima, Chem. Vap. Deposition, 8, 57(2002).
- 8) X. Chen, S. Yang, S. Motojima, Mater. Lett. 57, 48(2002).
- 9) X. Chen, W. In-Hwang, S. Shimada, M. Fujii, H. Iwanaga, S. Motojima, J. Mater. Res. 15, 808(2000).
- 10) 金藤敬一、鶴田 信、元島栖二、電学論 A 118(12), 1425(1998).
- 11) M. Fujii, M. Matsui, S. Motojima, Y. Hishikawa, Thin Solid Films 409, 78(2002).
- 12) Y. Kato, N. Adati, T. Okuyama, T. Yoshida, S. Motojima, T. Tsuda, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 5035(2003).
- 13) K. Yamamoto, M. Kusunoki, T. Hirayama, (unpublished data)
- 14) 元島栖二、次世代電磁波吸収体の技術と応用展開(シーエムシー出版、2003), p.166
- 15) S. Motojima, S. Hoshiya, Y. Hishikawa, Carbon 41, 2653(2003).
- 16) S. Motojima, Y. Noda, S. Hoshiya, Y. Hishikawa, J. Appl. Phys. 94, 2325(2003).
- 17) 小川雅久、Fragrance J. 2004-1, 58.
- 18) L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang, Y. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 235(2001).
- 19) Y. Furuya, T. Hashishin, H. Iwanaga, S. Motojima, Y. Hishikawa, Carbon 42, 331(2004).
- 20) 古谷吉男、元島栖二、ケミカルエンジニアリング、48, 945(2003).

図表の脚注

- 図 1 代表的なカーボンマイクロコイル (CMC) の破断面
図 2 規則性 CMC の側面
図 3 大きなコイル径を持つ不規則性 CMC (超弾力性 CMC)
図 4 CMC のコイル形成メカニズム
A-D は結晶面を示す。
図 5 As-grown CMC の TEM 像
図 6 CMC の電動度の温度依存性、3次元バリエーションレンジホッピングモデルのプロット¹⁰⁾
図 7 CMC の磁気抵抗比の磁場強度依存性
測定温度: 300K, parallel: コイル軸と磁力線とが平行、transverse: コイル軸と磁力線とが垂直。
表 1 誘導起電力測定に用いた CMC の物性値

- 図 8 単コイルの誘導起電力の周波数依存性
図 9 (a) 単コイルの SEM 像、(b) 走査イオン顕微鏡像及びホログラフィーで計測した電子波の位相像
図 10 CMC/PMMA ビーズの電磁波吸収特性
CMC 添加量 (wt%) : (a) 0%, (b) 1% (c) 2%, (d) 3%。
図 11 CMC/PMMA 発泡体の電磁波吸収特性
(----) 300-500 μm (1%)、(- - - -) 300-500 μm (1%) / 300-500 μm (1%), (————) 300-500 μm (1%) / 150-300 μm (1%)
図 12 CMC のケラチノサイト増殖促進効果¹⁷⁾

図 13 (a) CMC の伸びと荷重、(b) CMC の伸びと電気抵抗との関係

図 14 CMC/樹脂複合体の LCR 複合共振回路

図 15 CMC/シリコン樹脂複合体に荷重を印加した際の LCR パラメーター変化

On : 荷重を印加、荷重 : 約 10gf

図 16 CMC センサー素子の R 及び L+C 変化

図 17 CMC の電子線エミッター特性¹⁸⁾

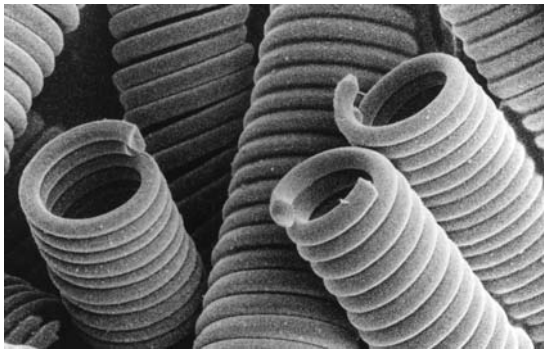


图 1

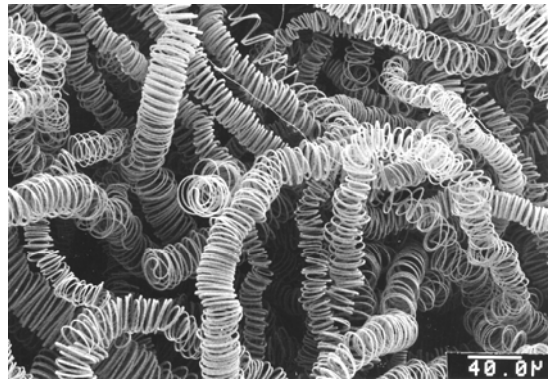


图 3

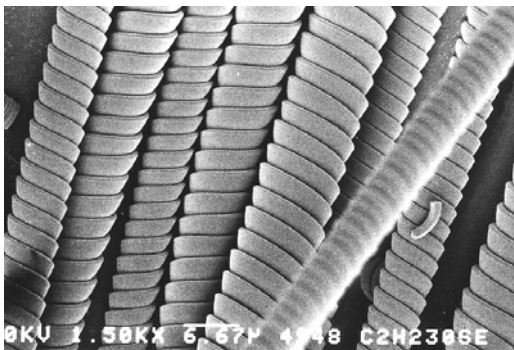


图 2

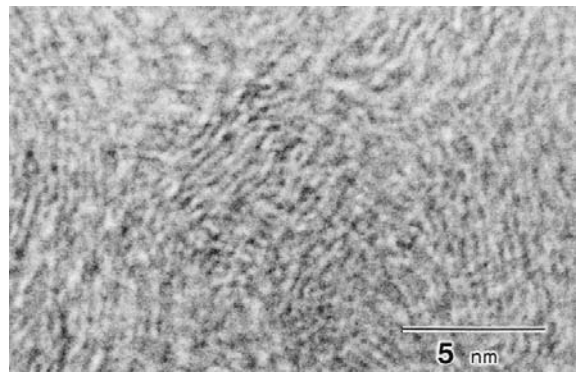


图 5

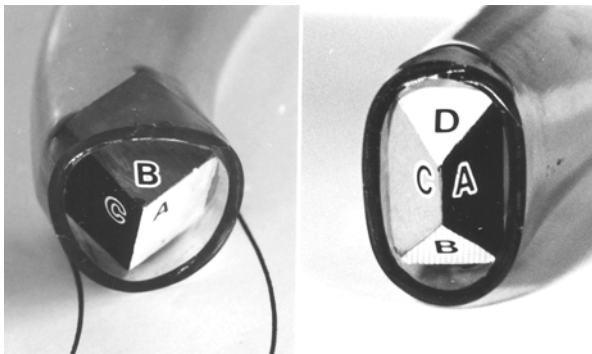


图 4

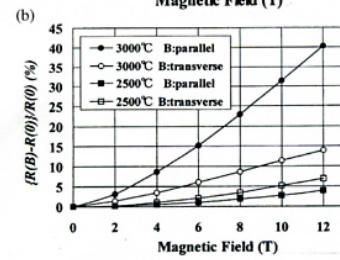
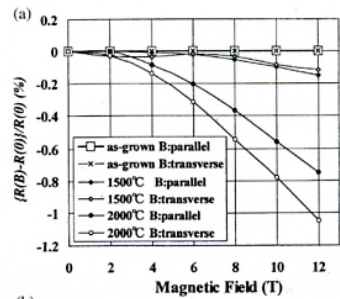


图 7

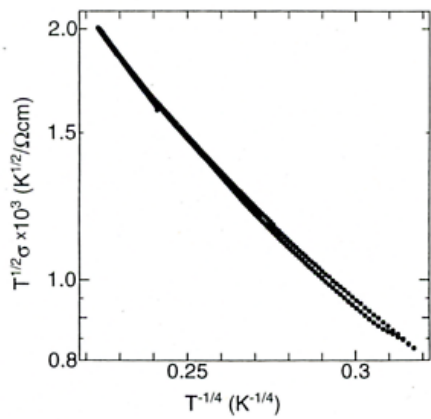


图 6

表 1

Sensor No.	Electric resistance (kΩ)	Length (μm)	No. of Turns	Diameter (μm)	Resistivity (10 ⁻⁶ kΩ·m)
A	273	568	132	4	6.04
B	353	1114	202	5	6.22
C	1090	2300	534	4	5.96

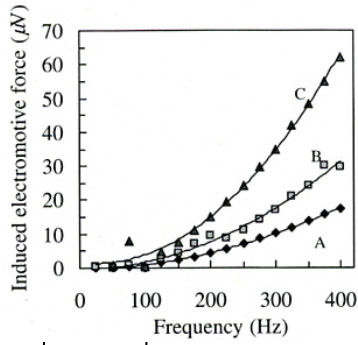


図 8

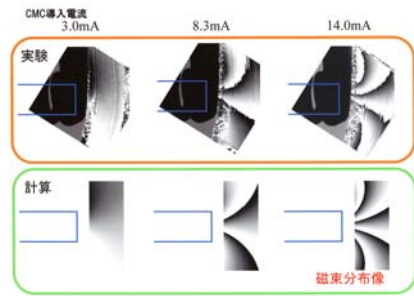
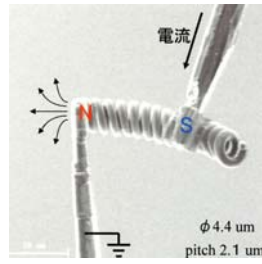


図 9

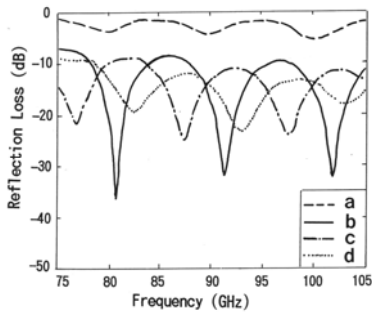


図 10

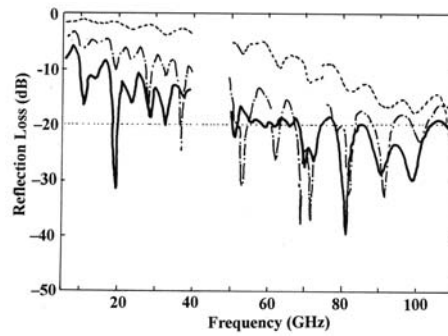


図 11

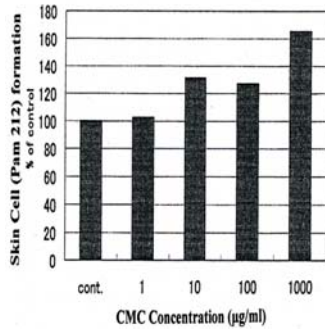


図 12

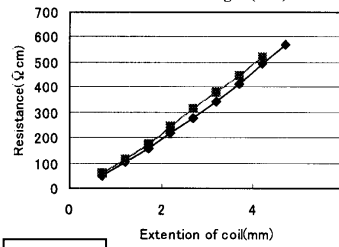
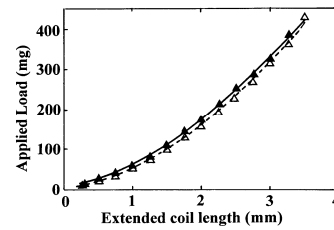


図 13

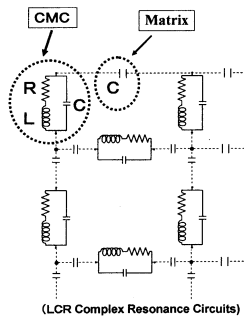


図 14

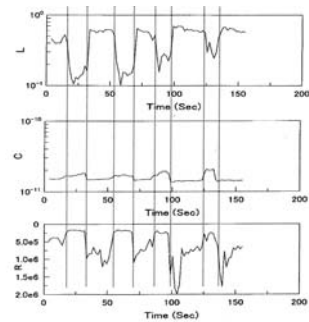


図 15

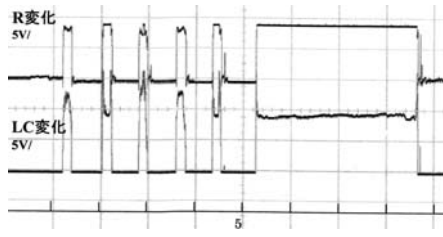


图 16

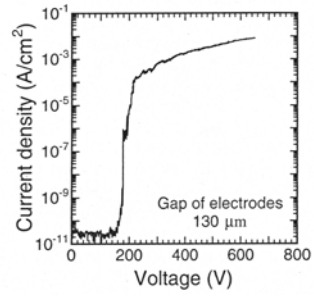


图 17

