

アトミックデザイン
研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies

アニュアルレポート
Vol.1
[平成 25(2013)年度]



大阪大学 大学院工学研究科
Graduate School of Engineering Osaka University



目次

巻頭言 「造化の妙を知る」	2
平成 25 年度 組織	3
平成 25 年度 研究成果	4
量子設計研究部門	
量子表面構造設計分野	5
量子機能材料設計分野	24
機能デバイス設計分野	28
表面反応制御設計研究部門	
表面反応設計分野	34
プラズマ物性設計分野	38
プラズマ応用設計分野	43
環境反応設計分野	48
材料・構造・機能設計研究部門	
コンポジット材料設計分野	54
機能分子材料設計分野	58
分子集積設計分野	62
センター技術室活動報告	66
センター関連研究集会・刊行物等	68
研究業績一覧	69
受賞一覧	119
職員名簿	120



「造化の妙を知る」

アトミックデザイン研究センター長
渋谷陽二（機械工学専攻）

昨年度に改組され、新たに当センターが活動を開始しました。センターの名称が示すように、これからのものづくりには原子・分子のオーダーから考えていくことが必要となり、このことが社会生活により大きな付加価値をもたらす製品の開発につながります。研究という手段を通じて、その道筋を明らかにすることが新たな学術を展開させることにもつながります。このアニュアルレポートの初刊は、その出発点になります。

当センターの前身にあたる原子分子イオン制御理工学センターの初代センター長（故）後藤誠一先生が、当時センターから発行されていました研究成果報告書の第1巻（平成15(2003)年度）の巻頭言に、大変興味深い文章を残されています。個人・組織としては哲学が必要であること、二元論的思考ではなく多様性社会を容認するための多元論を持ち、「一点の素心（菜根譚前集十五項：“友に交わるにはすべからく三分の狭氣を帯ぶべし。人となるには一点の素心を存するを要す”）」を行動規範にする。これらの中で、「ものづくり」、「科学」、「表現」の相互関係を捉えることの重要性を説かれています。原子や分子は、我々の目では直視できません。それゆえに、無限に近い多自由度の組み合わせにより目に見える“原子・分子からのものづくり”をしようとするならば、拠り所にする規範が不可欠になります。これが、「一点の素心」に通じるものと強く感じます。自然に起こり得る事象を素直に直視することにより、ものづくりの本質に通じる路を見極め、その結果“天地の自由自在なものづくり（造化）の真理や仕組み、そして美しさ（妙）”を知ることができます。その探究に用いる方法論は最先端の実験や、時空間を自由に操れる計算機シミュレーションであったりするかもしれませんが、現代の我々が持つ道具を磨きつつ、その「造化の妙を知る」ことが肝要と思います。すなわち、後藤先生の菜根譚前集十五項を受けて、我々のセンターがこれから向かう方向性として菜根譚後集六十項をここに記したいと思います。

れんろうこうしょう どんと けんこん し ちくじゆふ そ
簾櫳高敞にして、青山緑水の雲煙を吞吐するを看ては、乾坤の自在なるを識り、竹樹扶疎
にゅうえんめいきゆう じじょ ぶつが ふた
にして、乳燕鳴鳩の時序を送迎するに任せては、物我の両つながら忘るるを知る。

（菜根譚後集六十項：「造化の妙を知る」、洪自誠著、中村璋八・石川力山全訳注、講談社学術文庫）

平成26年5月末日



アトミックデザイン研究センター

センター長 渋谷陽二教授

センター運営委員会

渋谷 陽二 教授	荒木 秀樹 教授	浜口 智志 教授	栗津 邦男 教授
尾崎 雅則 教授	神戸 宣明 教授	芝原 正彦 教授	中谷 亮一 教授
林 高史 教授	山中 伸介 教授	平田 好則 教授	



量子設計研究部門

量子表面構造設計分野

笠井 秀明 教授(兼任)	芝原 正彦 教授(兼任)	平原 佳織 准教授
Wilson Agerico Tan Diño 准教授(兼任)	松中 大介 助教(兼任)	

量子機能材料設計分野

荒木 秀樹 教授	水野 正隆 准教授
----------	-----------

機能デバイス設計分野

尾崎 雅則 教授(兼任)	今出 完 助教
--------------	---------



表面反応制御設計研究部門

表面反応設計分野

浜口 智志 教授	吉村 智 准教授
----------	----------

プラズマ物性設計分野

杉本 敏司 准教授	伊藤 剛仁 准教授
-----------	-----------

プラズマ応用設計分野

渋谷 陽二 教授(兼任) (センター長併任)	北野 勝久 准教授
---------------------------	-----------

環境反応設計分野

山中 伸介 教授(兼任)	栗津 邦男 教授(兼任)
--------------	--------------



材料・構造・機能設計研究部門

コンポジット材料設計分野

中谷 亮一 教授(兼任)	井藤 幹夫 准教授
--------------	-----------

機能分子材料設計分野

神戸 宣明 教授(兼任)

分子集積設計分野

林 高史 教授(兼任)	鳶巣 守 准教授
-------------	----------



平成 25 年度(2013 年度)

アトミックデザイン研究センター研究成果一覧

Surface as a Foundation to Realizing Designer Materials

笠井秀明, Wilson Agerico Diño

1. Introduction

We entered the 21st Century witnessing several remarkable developments in Science and Technology. Novel materials and devices that were once considered science fiction materials are now, one after the other, becoming a reality. On the other hand, as is always the case, progress comes at a price. In the process of the continuing progress in Science and Technology, we encounter new problems and phenomena where conventional techniques and routines no longer apply. In particular is the astonishing development seen in nanometer scale technology, a domain we now call as Nanotechnology. To meet the ever-increasing demand for better large-scale integration, basic components of devices are getting smaller, with the size ranging from the nanometer-scale to atomic-scale level. With this, one can easily realize that Quantum Effects are becoming more important. (We are currently in the stage of discovering the significance of Quantum Effects in the field of Nanotechnology.) However, it is not an exaggeration if we say that, with further development, there will come a time when the basic material entity now used to build a device would be developed to function as a device itself. Given these circumstances, there will be high demands and necessities in developing novel theoretical routines and techniques that could quickly and efficiently find novel materials for synthesis that would suit our objectives. These necessary theoretical routines and techniques should incorporate quantum mechanics per se and should not be dependent on experimental results and/or empirical parameters. Ab-Initio/First Principles Calculations satisfy all these requirements.

With recent developments in computational techniques, coupled with the rapid progress in terms of efficiency and computational capability of present computers, ab-initio/first principles-based COMPUTATIONAL MATERIALS DESIGN (CMD[®]) [1] is now a reality. Its impact/influence on industrial R&D is becoming very significant and will increase in succeeding years. It is worth mentioning that there are already several precedents of patents granted for application based purely on the

application of CMD[®] techniques [1,3,15] and more are expected to follow.

2. Computational Materials Design (CMD[®])

The key concept behind Computational Materials Design (CMD[®]) is Quantum Mechanical Analysis. Quantum mechanical analysis entails treating the interaction of the many electron system, and using these interactions to determine the different properties of the material, as well as predict changes upon interaction with other materials, without the use of empirical data (i.e., data derived from experimental results). This concept has already been employed in our group's early studies on molecule-metal surface interaction. In early studies involving H adsorption on metal surfaces, using a simple model Hamiltonian [4], essential parameters like nearest neighbor transfer matrix element t and Coulomb interaction energy U in the substrate, as well as the transfer matrix element V between the adatom and the surface were investigated. Considering these parameters, it was determined that the interaction between the adatom and the metal surface is of local character, such that the effects would be prominent on small surface clusters. Furthermore, the parameter $U/|t|$ was found to give us a measure of the strength of H atom binding with the metal surface and, with that, the predictive power to determine what kind of surface material will provide stronger H-metal surface binding. Thus, one could distinguish a transition-metal-like surface from a simple-metal-like surface. This method of materials design was extended to early studies on dissociative chemisorption of H₂ on metal surface [5] wherein, using Hubbard's second approximation, it was determined that the value of the critical parameter V_C , to determine H₂ dissociation, is dependent on the previously known parameter $U/|t|$. Thus, this computational method was shown to be a powerful technique for materials design and applications/studies were extended to quantum dynamical calculations of larger molecules, such as NO scattering on a metal surface such as Ag (111) [6]. Different parameters were investigated to determine the effect on the final rotational state distribution

of NO scattered from Ag (111) surfaces and the theoretical results could still be improved by varying further the parameters of the model. From this investigation, results show the importance of having the correct value of the well depth to fit the rotational state of NO to a rigid rotor scattered by a rigid flat surface and the weak linear dependence of the rotational state maxima on the incident energy normal to the surface. Further improvements to the theoretical description were suggested, e.g., by considering surface corrugation. Eventually, with these benchmark systems, progress in materials design enabled surface science-based reaction design, e.g., as applied to studies on ortho-para hydrogen conversion, with the purpose of increasing conversion yield via molecular orientation [7].

Understanding the properties of materials with different intended purpose could pave the way for materials engineering through simulations done even before going through expensive experimental trials. A very important computational technique governed by this is First Principles Calculations or Ab Initio Calculations, where Density Functional Theory (DFT) has proven to be one of its most powerful and useful tool [8]. Recent developments in computational techniques, coupled with the rapid progress in computer efficiency, make ab-initio/first principles-based CMD[®] a relevant field in the world of surface science and condensed matter physics [9]. Its application has been used in a wide variety of simulation codes that could very well provide results comparable with that obtained from experiments. This leads to the development of novel materials in the field of nanotechnology, where advances in material science provide improvement in areas such as solar cells, nanofibers, sensors and ultra light materials. Some recent applications of CMD[®] on fuel cell technology are on studies related to finding potential alternatives to the very expensive platinum, commonly used as a catalyst at the electrodes of the fuel cell [10,11]. The CMD[®] process that is originally developed by our group is shown in Fig. 1. Basic understanding of a physical system is obtained by theoretical means, e.g. quantum dynamical calculations and/or first principles calculations. Equipped with these understanding, parameters that are relevant to the proposed purpose can be altered so as to obtain a new and functionalized material. Materials testing could then be done by experimentalist to verify the physical feasibility of the proposed new material. The results obtained from these steps will then be used to further improve the initially

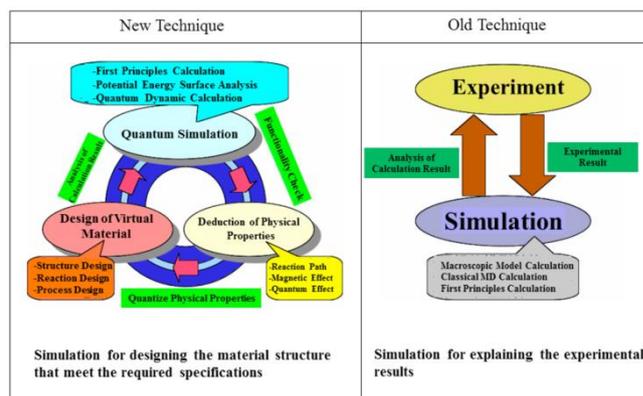


FIG. 1: Process of designing material structures employing Computational Material Design (CMD[®]) techniques. CMD[®] is described in comparison with the previous method of explaining experimental results.

proposed material and/or device another material derived from the basic understanding obtained from materials design. In this cyclic process, good collaboration with experimental investigators is imperative provide efficient results.

3. Naniwa Series

Modern computational techniques at the quantum level entail appropriate codes that could very well handle/represent the system. Naniwa-series is a computational code for performing first principles quantum dynamics calculations. As the description implies, it is a quantum mechanical version of classical molecular dynamics (MD) calculations. A classical description of the system involved in, e.g., surface reactions (dissociative scattering, molecular scattering, dissociative adsorption, associative desorption, etc.), can be used, when quantum effects, such as tunneling, diffractions and electronic excitations, play no essential role in the dynamics. In addition to this, the kinetic energy of, e.g., the impinging particle must be large enough, to ensure that the de Broglie wavelength is much smaller than the lattice constant of the solid (typically of the order of a few Ångström), to be able to neglect interference phenomena. For hydrogen, with a translational energy of say 20 meV, the de Broglie wavelength is a few Ångström. This dictates that we treat hydrogen as a quantum particle. For all the relevant surface reactions, there is a strong interaction between the impinging particle and the surface. This compounds the situation because interactions imply coupling between the internal degrees-of-freedom (e.g., vibration, rotation and translation) of the particles immediately involved in the

reaction. The vibrational motion requires a quantum description, esp., when the respective quanta are large. Thus, the coupling between the internal degrees-of-freedom also requires a quantum mechanical description. As one would expect, this computation code could also handle such problems as quantum transport and quantum scattering in general. For the first principles quantum dynamics calculation done by Naniwa-series can be broken down into two main stages, viz.,

1. A DFT based determination of the effective potential energy (hyper-) surface (PES) governing the reaction [8].
2. Solution of the corresponding multi-dimensional Schrödinger equation for the reaction described by the above-determined PES, based on coupled-channel method and the concept of local reflection matrix [14].

For a more detailed discussions on the basics and application of Naniwa-series, we introduce in the next session 3-1.

3. Case Studies

3-1 Fundamental Research of Molecular-Surface Reaction [1,13,15]

Diatomic molecules generally have a preferential orientation of molecular axis for adsorption on metal surfaces. Molecules such as CO and NO are bound molecularly at several metal surfaces with the molecular axis oriented perpendicularly to the surfaces. The orientation for CO and NO is such that the C or N is the binding atom [16,17]. These are typical examples of the molecular adsorption system.

On the other hand, hydrogen molecules and many other molecules, adsorb dissociatively on noble or transition metal surfaces. In this case, the orientation of the molecular axis parallel to the surface is considered to be more preferential for dissociative adsorption than the orientation perpendicular to the surface [16,18-20]. Molecules generally suffer from a confining potential depending on the orientation of molecular axis near surfaces. Then, it can be considered that the initial rotational energy of the molecules may prevent the molecules from sticking onto the surfaces, because the initial rotational energy may prevent the molecular axis from being arranged in the preferential orientation for adsorption. In other words, the initial rotational energy may produce an effective barrier for adsorption.

As for the desorption process from the surfaces, assuming the detailed balance relation between the adsorption and desorption processes, that the desorption probability D_l of molecules finally in the l -th internal state is proportional to S_l , S_l denotes the sticking probability of the molecules initially in the l -th internal state, i.e., $D_l \propto S_l \exp(-E_l/k_B T_s)$. E_l denotes the energy relevant to the l -th internal state and T_s the surface temperature [21,22]. If we consider the rotational state as the internal state, then, the rotational excitation probability of desorbing molecules becomes smaller than that expected from the Boltzmann distribution at T_s , because S_l is generally considered to be a decreasing function of E_l . Thus, one can expect that rotational cooling is a general phenomenon in desorption for both molecular and dissociative adsorption systems.

The rotational cooling phenomenon in the desorption process of the molecular adsorption system has been observed experimentally [23-25] and explained theoretically [21,26]. Rotational cooling has been observed in the associative desorption process of dissociative adsorption systems [27-29].

As for the vibrational excitation of thermally desorbing molecules, vibrational cooling has been observed in the desorption of NO from Pt(111) [30]. That is, the vibrational excitation probability of desorbing NO is smaller than that expected from the Boltzmann distribution at T_s . The experimental results have been well reproduced by calculations based on the kinetic theory of gas molecule-surface scattering [22,31]. On the other hand, vibrational heating has been observed in the associative desorption process of hydrogen from Cu and Pd surfaces [27-29]. This means that the vibrational excitation probability of associatively desorbing hydrogen is larger than that expected from the Boltzmann distribution at T_s . Vibrational heating in the associative desorption process has been reproduced by calculations based on the concept of a reaction path, where the rotational degree of freedom has been neglected for simplicity [12,32]. Here, the vibrational excitation of hydrogen molecules interacting with metal surfaces is determined within a simple model in which the rotational degree-of-freedom is taken into account, together with the vibrational one [13].

The Hamiltonian used to describe the dynamics of a hydrogen molecule interacting with a metal surface is given as an extension of the model Hamiltonian [12].

$$H = H_0 + H_1 \quad (1)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2I(s)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r, \theta, \phi, s) \quad (2)$$

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{r_0(s)}{r-r_0(s)} \right]^2 \frac{\partial^2}{\partial s^2} \quad (3)$$

r denotes the vibrational coordinate. s denotes the reaction path coordinate. θ denotes the angle of molecular axis with respect to the surface normal, and ϕ the azimuthal. Far from the surface, r represents the distance between the two nucleus of the molecule and s the distance of the molecular center-of-mass from the surface. At distances near the surface, r represents the distance of the center-of-mass of the two nuclei from the surface and s the distance between the two nuclei of dissociatively adsorbed atoms. μ and $I(s)$ are the reduced mass and the moment of inertia of the molecule, respectively. The last term on the right-hand side of the equation (2) represents the potential energy surface relevant to the present system. $\kappa(s)[r_0(s)]^{-1}$ is the curvature of the reaction path. The s dependence of $\kappa(s)$ is assumed to be given by [31]

$$\kappa(s) = \frac{1}{r_0(s)} = \frac{1}{r_0 \cosh^2[\lambda(s-s_0)]} \quad (4)$$

The s dependence of $I(s)$ is tentatively assumed to be given by

$$I(s) = I(+\infty) \frac{2}{1 + \tanh[\lambda(s-s_1)]} \quad (5)$$

If we assume the surface to be flat, for simplicity, the potential becomes independent of the azimuthal angle ϕ . The potential then take the form

$$V(r, \theta, \phi, s) \cong V_0(r) + V_1(\theta, s) \quad (6)$$

The first term represents the potential for the vibrational motion (Morse potential relevant to the intramolecular potential for the molecule in the gas phase) [12]. The second term is a diagonal potential with respect to the vibrational motion (in principle including the zero point vibrational motion), of which the maximum value corresponds to the activation barrier for the reaction (the associative desorption and the dissociative adsorption in the present case).

$V_1(\theta, s)$ is given by

$$V_1(\theta, s) \cong \tilde{V}_1(s) + \beta \tilde{W}_1(s) P_2(\cos \theta) \quad (7)$$

where $P_2 = (3x^2 - 1)/2$.

$$\tilde{V}_1(s) = E_\alpha \cosh^{-2} \lambda s \quad (8)$$

and

$$\tilde{W}_1(s) = \frac{E_c(1 - \tanh \lambda s)}{2} + \tilde{V}_1(s). \quad (9)$$

The θ dependence of $V_1(\theta, s)$ is chosen such that, near the

TABLE 1: Used parameters in the present calculation. From [13]

E_α (eV)	λ (Å)	s_0 (Å)	r_0 (Å)	β	E_e (eV)	s_1 (Å)
0.67	4.5	0.35	0.4	0.2	0.1	-0.7

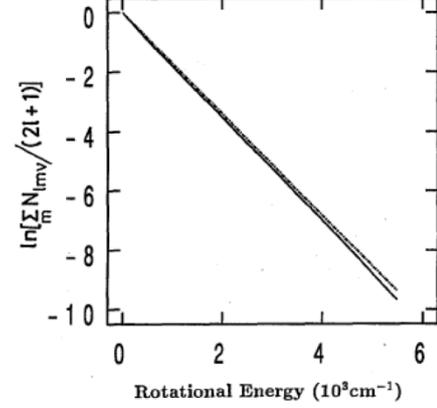


FIG. 2: The rotational state distribution of associatively desorbing hydrogen in Boltzmann plot, $\ln[\sum_{m=-l}^l N_{l,m,v} / (2l+1)] + \text{const.}$ vs rotational energy. Solid line is for the molecule finally in the first-excited vibrational state at $T_s=850$ K. The dash-dotted line corresponds to the case if the rotational state distribution is the same as the Boltzmann distribution at T_s . From [13].

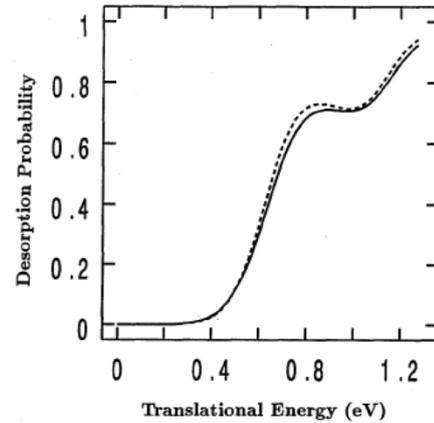


FIG. 3: The desorption probability $\sum_{l',m',v'} |D_{l,m,v,l',m',v'}(E)|^2$ of the molecule finally in $(l, m, v) = (5, 0, 0)$ state (solid line) and in $(5, 5, 0)$ state (dashed line) as a function of the translational energy. From [13].

surface the orientation of molecular axis parallel to the surface becomes preferential over the orientation of molecular axis perpendicular to the surface. Parameters used in the following calculations, relevant to H_2 -Cu system, are summarized in TABLE 1 [12,31]. Because of the small mass

ratio $M(I_2)/M(\text{Cu})$, one can neglect the energy transfer to the surface phonon system from the molecule, as a first approximation [33].

In FIG. 2, we show, the rotational state distribution of associatively desorbing hydrogen molecules which are finally in the first-excited vibrational state, for the surface temperature $T_s = 850\text{K}$. Here, the desorption probability of the molecules, which are finally in (l, m) rotational and ν -th vibrational states, from the surface at T_s is given in terms of $D_{l,m,\nu,l',m',\nu'}$ as follows:

$$N_{l,m,\nu} =$$

$$\int_0^{+\infty} \sum_{l',m',\nu'} |D_{l,m,\nu,l',m',\nu'}(E)|^2 \exp(-E/k_B T_s) dE / (k_B T_s) \quad (10)$$

As one can see in the figure, the rotational excitation probability is smaller than that expected from the Boltzmann distribution at T_s . That is, rotational cooling occurs in the associative desorption process. In accord with the experimental observation [27], the rotational state distribution exhibits practically the same pattern for the molecules in the ground and first-excited vibrational states. Rotational cooling can be seen as well for desorbing molecules in the ground vibrational state.

In FIG. 3, we show the desorption probability of the molecules which are finally in the rotational state of the same quantum number of total angular momentum with different magnetic quantum numbers. As follows from the figure, the desorption probability is larger in general for the molecules in the rotational states with a larger absolute value of magnetic quantum number m . This means that the rotational motion of desorbing molecules is of helicopter type rather than of cartwheel type [34]. On the basis of the detailed balance relation mentioned in the introduction, it is anticipated that, if the rotational energy is the same, the sticking probability is larger for the molecules with helicopter type motion. It is interesting to check this experimentally.

The vibrational excitation probability takes the value of 3.4% at $T_s = 850\text{K}$ for the set of parameters used here. Within the given experimental error bars, this value agrees with the experimental one [27] and is almost two orders of magnitude larger than that ($\sim 0.05\%$) expected from the Boltzmann distribution at T_s . The vibrational heating in desorption is reproduced by the present calculations on the basis of the model in which the rotational as well as the vibrational degrees of freedom are taken into account.

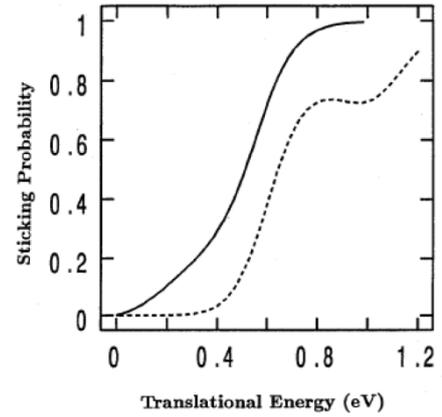


FIG. 4: Sticking probability as a function of translational energy for the molecule initially in $(l, m, \nu)=(0,0,0)$ state (dashed line) and in $(0,0,1)$ state (solid line). From [13].

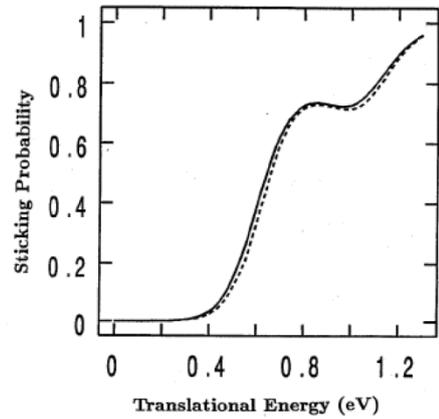


FIG. 5: Sticking probability as a function of translational energy for the molecule initially in $(l, m, \nu)=(0,0,0)$ state (dashed line) and in $(5,0,0)$ state (solid line). From [13].

In FIG. 4, we show the sticking probability as a function of translational energy for the molecules initially in the ground and first-excited vibrational states. In accord with the experimental observations [17,18], vibrationally assisted sticking occurs, i.e., the sticking probability of particles initially in the first-excited vibrational state is considerably enhanced as compared to those in the ground state [12,32].

In FIG. 5, we show the sticking probability as a function of translational energy for the molecules initially in different rotational states. That is, the initial rotational energy prevents the molecules from sticking onto the surfaces. This phenomenon may be called *rotationally hindered sticking*, the occurrence of which has been concluded in the molecular adsorption system as well [21,26].

3-2 Case Studies of CMD^R

We have investigated some applications of CMD^R, e.g., enhancing oxygen reduction reaction on spin-polarized metal surface for fuel cell applications [37-41] and surface spintronics device [42,43]. We have also carried out fundamental research, e.g., real space image of the Kondo effect and influence of the RKKY interaction [44-53]. This fundamental research on magnetism control is useful for designing novel surface spintronics application. We introduce some topics of CMD^R, e.g., the application research of catalyst for exhaust gas purification and memory devices and the fundamental research of magnetic anisotropy of magnetic multilayer [54].

3-2-1 Precious Metal Free Catalyst for Exhaust Gas Purification [55,56]

Reduction of NO_x is a major research topic at present [57-69]. NO_x, which is a by-product of fossil fuel combustion, basically forms nitric acid in air, which is the main reason for acid rain and smog. This alarming issue needs to be addressed by both the automobile industry and the scientific community.

The NO_x reduction process on precious metal, e.g., Pd, Pt and Rh, surfaces has been already investigated [57-62]. Nevertheless, the employment of these metals as catalysts is hindered by their high cost. Therefore, we would like to find more inexpensive materials with comparable catalytic performance to those of the precious metals towards NO_x reduction.

We previously investigated the dissociation of NO on Cu(111) and Cu₂O(111) surfaces [70]. On Cu(111), NO dissociation is accompanied by a high activation barrier and desorption is more likely to happen. On Cu₂O(111), we found that the reaction path for NO dissociation is an exothermic process and does not require extra energy for the dissociation (with reference to the energetics of isolated NO and a Cu₂O(111) surface). The reaction path of NO on Cu₂O(111) is comparable to that observed for the case of the NO-Rh system [68].

Here, we compare the geometric and electronic structures of Cu(111) and Cu₂O(111) systems using DFT [56]. Understanding of this will be beneficial for the realization of a cheap catalyst for NO_x reduction.

FIG. 6 shows the optimized structures of the Cu(111), O-terminated Cu₂O(111) and Cu-terminated Cu₂O(111) surfaces. From the figure, the Cu(111) surface maintains its closed-pack arrangement and no significant relaxation

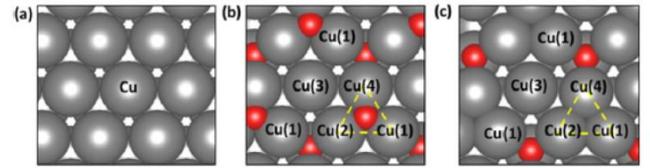


FIG. 6: The optimized structures of (a) Cu(111), (b) O-terminated Cu₂O(111) and (c) Cu-terminated Cu₂O(111) surfaces. The gray and red spheres represent Cu and O atoms, respectively. The notation used for the surface Cu atoms of the Cu₂O(111) surfaces corresponds to the arrangement of the atoms in the unit cell. The triangular dashed lines represent the three-fold sites for the Cu₂O(111) surfaces. From [56].

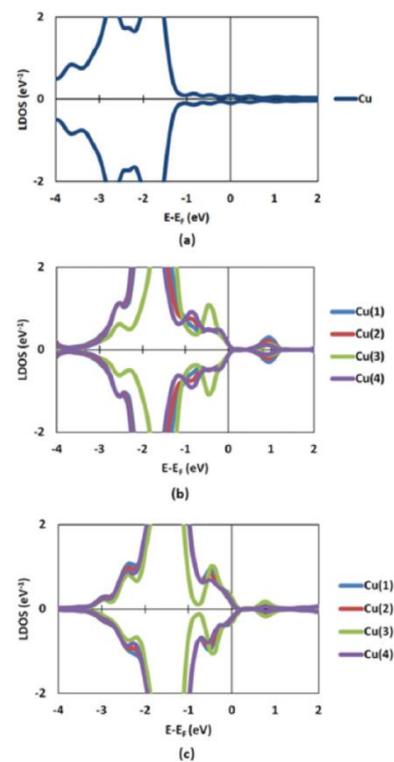


FIG. 7: LDOS of the *d*-orbital of surface Cu atoms for (a) Cu(111), (b) O-terminated Cu₂O(111) and (c) Cu-terminated Cu₂O(111) surfaces. The legends in each figure correspond to the surface atoms as defined in FIG. 6. The positive and negative values of the vertical axis correspond to spin-up and spin-down electrons, respectively. From [56].

occurred on the plane parallel to the surface (FIG. 6(a)). However, it is observed that the relaxation of the surface atoms of the Cu₂O surface is very evident as the Cu atoms tend to position themselves with reference to the O atom. In particular, a well-defined three-fold site is observed with reference to the O atom on the surface for the case of

O-terminated Cu_2O (FIG. 6(b)). The same phenomenon happened for the case of a Cu-terminated surface, but in this case a three-fold site is perceived due to the presence of O on the subsurface (FIG. 6(c)). The three-fold sites are marked by dashed lines in FIG. 6. This resembles the rounded pyramidal shape of the Cu atoms observed experimentally using scanning tunneling microscope (STM) by Önsten *et al.*, [71].

Next, we investigated the local density of states (LDOS) of the d -orbital of the surface Cu atoms, shown in FIG. 7. The DOS of Cu in the Cu(111) reflects the filled d -orbital of the atom. For the case of a Cu_2O surface, the surface Cu atoms of the Cu-terminated and O-terminated surfaces exhibit almost the same DOS profile. The states are shifted towards the Fermi level, E_F , which is a consequence of the interaction of the Cu atoms with the O atom. For the case of an O-terminated system, the shifted peaks appear at around -1.0 eV with reference to the E_F , whereas, the shifted peak for the case of the Cu-terminated surface appears at about -0.5 eV. We conclude that the difference in the shifting is due to the different environment that the surface Cu atoms experience on both surfaces. It can be noted that an O atom is present on the surface and on the subsurface for the case of O-terminated Cu_2O , while only O atoms appear on the subsurface for the case of Cu-terminated Cu_2O . Furthermore, the occurrence of a peak in the region of unoccupied states is an indication of charge transfer from the Cu atoms to the O atoms.

As we observed that the DOS of the d -orbital of the surface Cu atoms in the Cu_2O surfaces is shifted towards E_F , we constructed the charge density distribution of the surfaces in the region along E_F (between -0.5 eV and E_F) as shown in FIG. 8 with an isosurface value of $0.02 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Two-dimensional (2D) views of the charge distribution that slices the surface plane are also illustrated. In Cu(111), in the vicinity of E_F , the charge distribution is localized to its respective atoms as there are a small number of states in the region. The distribution for the case of an O-terminated Cu_2O (111) surface is also somehow localized to the respective atoms, as shown in FIG. 8(b), although the distribution extends further into the space as seen by the presence of states along that region. However, for the Cu-terminated Cu_2O surface, the charge distribution extends along the area of the three-fold site, which is a consequence of the appearance of a peak at about -0.5 eV as identified from the LDOS. From this, it can be assumed that the three-

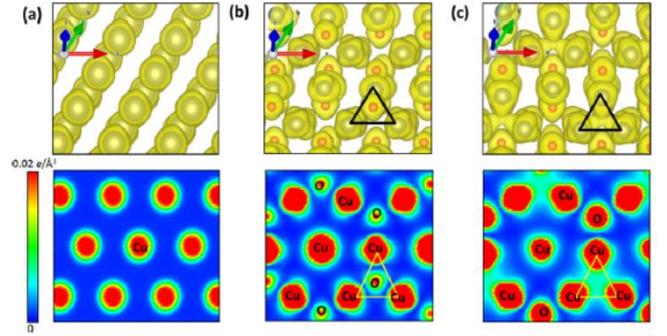


FIG. 8: Partial charge density distribution and its corresponding 2D view that slices the surface plane of (a) Cu(111), (b) O-terminated Cu_2O (111) and (c) Cu-terminated Cu_2O (111) surfaces evaluated at an energy range between the Fermi energy and at a value of -0.5 eV, with an isosurface value of $0.002 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. The directions of the lattice vectors are shown and the three-fold sites are represented by the triangles which are also identified in FIG. 6. The gray and red spheres represent Cu and O atoms, respectively. The configurations of the atoms in the 2D view are the same as the geometric structures shown in FIG. 6. From [56].

TABLE 2: Bond length of the adsorbed NO molecule on the surfaces and the corresponding adsorption energies (E_{ads}). From [56].

Surface	Bond length(\AA)	E_{ads} (eV)
Cu(111)	1.22	0.92
O _{terminated} - Cu_2O (111)	1.19	0.98
Cu _{terminated} - Cu_2O (111)	1.28	1.56

fold site is an active site of the surface in such a way that charges are present in the site that can participate in the bonding process. As mentioned earlier, [71] predicted that unsaturated Cu ions exist on the Cu_2O (111) surface. They stated that such an interpretation is reasonable as the broken bonds could leave additional charges on the Cu ions resulting in the bright regions. Their result is in agreement with the charge distribution we obtained for the case of Cu-terminated Cu_2O (111) as these bright regions correspond to the charge distribution in the area of the three-fold site (FIG. 8(c)) which is the active site for NO adsorption in our work.

We stated in our previous work [70] that the dissociation of NO on the surface is dictated by the weakening of the NO bond when it is adsorbed on the surface. In relation to our work, we claim that the capability of the surface Cu atoms

to hybridize with the NO molecule greatly affects the possibility of dissociation. The adsorption energy, E_{ads} , of NO and its bond length as it is adsorbed on the surface are presented in TABLE 2. For all cases, NO is molecularly adsorbed on the three-fold site. Although states are also present in the region along the E_F for the case of an O-terminated surface (FIG. 7(b)), these states are already interacting with the O atoms on the surface and subsurface. Thus, it can be claimed that this scenario limits the surface Cu atoms to actively hybridize with the approaching NO molecule, unlike for the case of a Cu-terminated surface.

A high activation barrier on Cu(111) is found due to the inability of Cu atoms, having a filled d -orbital, to interact with NO. For the case of an O-terminated Cu_2O surface, NO adsorption is possible but dissociated N and O atoms are found to be unstable due to passivation of the active sites (three-fold sites) by the O atoms on the surface; thus a very large activation energy is expected. For the Cu-terminated Cu_2O system, since states are present around the region of the E_F , Cu atoms can participate in the charge donation process that weakens the NO bond. By this phenomenon and with the presence of available hollow sites, O can be easily detached from the NO molecule and become stable on the Cu-terminated Cu_2O surface as isolated N and O atoms.

Although the calculations performed in this study are for the ground state, the results obtained are in good agreement with our initial experimental findings. Here, we note a 98.3% NO_x conversion on Cu_2O under a reducing atmosphere, whereas only 5.7-23.6% is attainable for other oxide surfaces. Our analyses support the high reactivity of Cu_2O surfaces towards NO_x reduction. The performance of Cu_2O is comparable to Rh, since both of these materials were previously shown to have similar characteristic reaction paths for NO dissociation wherein both are exothermic.

3-2-2 A Step Closer Towards Commercialization of Next-Generation Memory Devices [72,73]

Flash memories are presently widely used as nonvolatile memories for secondary storage, or long-term persistent storage. However, in order to improve the performance, e.g., speed and/or number of rewritings, research on next generation nonvolatile memory devices is becoming increasingly vigorous. In particular, studies on resistance random access memories (RRAMs) [74-80] have become intensive because of their superior properties for achieving

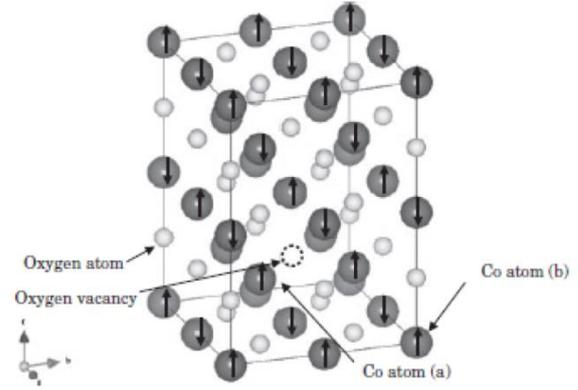


FIG. 9: Bulk model of CoO. The light gray circles, white circles and dot circle represent Co atoms, oxygen atoms and an oxygen vacancy, respectively. The arrowheads represent the majority and minority spins of Co atoms. From [73].

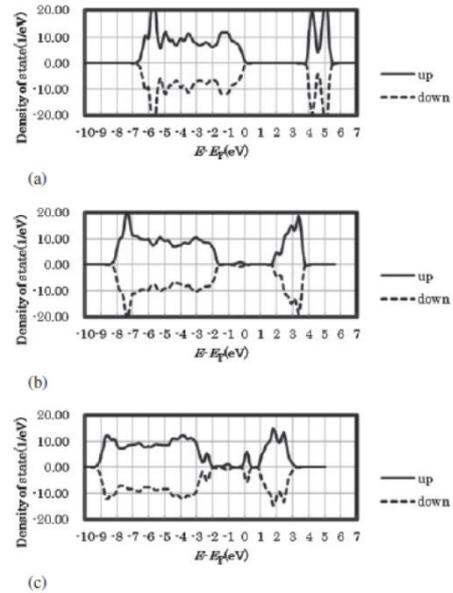


FIG. 10: Total DOS of bulk CoO (a) without oxygen vacancies, (b) with oxygen vacancies, and (c) with oxygen vacancies and charge carrier trapping. From [73].

lower power consumption, larger-scale integration and higher speed. RRAM is designed to change the resistance of transition metal oxides (TMOs) via the application of a sufficiently high voltage [81]. However, the switching mechanism is not completely clarified. Therefore, it is necessary to elucidate the factors related to the changing resistance of the RRAM.

Some studies related to RRAM suggest that the creation of oxygen vacancies and charge carrier trapping might be responsible for the switching mechanism [82-85] and report

that the behavior of RRAM materials near the anode plays an important role in the switching mechanism [86]. Meanwhile, our coworkers have investigated the oxidative reaction in the vicinity of the anode through experimental and theoretical approaches [87]. We have investigated the electronic states of TMO-anode interfaces both in the electrode layers and TMO layers [88,89]. However, the effects of roughness (e.g., oxygen vacancies) and charge carrier trapping have not been clarified yet. Here, by performing first-principles calculations based on the DFT, we analyze the properties of the TMO layers with oxygen vacancies and the effect of charge carrier trapping in the vicinity of the oxygen vacancies on the electronic properties [73]. In addition, we discuss the suitability of electrode materials by comparing the results for Ta, W and Pt.

First, we consider the properties of bulk CoO without oxygen vacancies. Bulk CoO is known to have antiferromagnetic properties. We use the supercell represented in FIG. 9 with the lattice constant of 4.26 Å [90]. The resulting DOS is shown in FIG. 10(a).

Second, we consider the properties of bulk CoO with oxygen vacancies. We analyze the structure by removing one oxygen atom, which corresponds to defect concentrations of 6.25% , from a supercell, as indicated in FIG. 9. The most stable structure is obtained by the relaxation of all atoms. We find that the formation energy of an oxygen vacancy requires 4.894 eV by comparing the stabilities of bulk CoO without and with oxygen vacancies. The DOS of bulk CoO with oxygen vacancies is shown in FIG. 10(b).

Finally, we perform a calculation for bulk CoO with oxygen vacancies by adding an extra electron per supercell as a reference for charge carrier trapping. The DOS for the charged case is shown in FIG. 10(c).

The DOS of bulk CoO without oxygen vacancies, as shown in FIG. 10 (a), exhibits a large bandgap around E_F , which indicates that bulk CoO is an insulator. The DOS of bulk CoO with oxygen vacancies in FIG. 10(b) shows a shift in the energy level and a small structure around E_F .

Moreover, the DOS of bulk CoO with oxygen vacancies and charge carrier trapping in FIG. 10(c) manifests a certain structure around E_F . The results of these calculations indicate a change in the property of the bulk CoO from insulating to metallic through oxygen vacancies and charge carrier trapping. Moreover, we analyze the DOS of the Co atom near the oxygen vacancy [Co atom (a) in FIG. 9] and

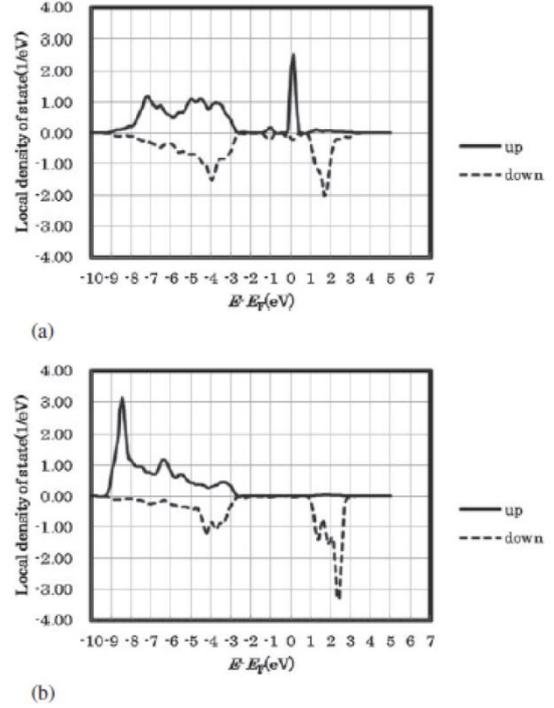


FIG. 11: LDOS on Co atoms (a) near and (b) far from oxygen vacancies. From [73].

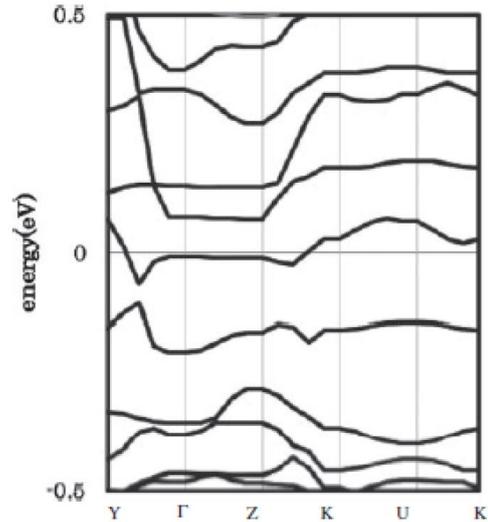


FIG. 12: Band structure of bulk CoO with oxygen vacancies and charge carrier trapping. From [73].

the Co atom far from the oxygen vacancy [Co atom (b) in FIG. 9] in order to analyze the electron state distribution that represents the metallic property. The results show that Co atom (a) has electron states around E_F [FIG. 11(a)] whereas Co atom (b) does not [FIG. 11(b)]. This indicates that Co atoms near the oxygen vacancies become metallic.

We also analyze the band structure of bulk CoO with

oxygen vacancies and charge carrier trapping (FIG. 12). By this analysis, we also confirm the electrical conductivity of bulk CoO with oxygen vacancies and charge carrier trapping [93].

Additionally, we perform calculations for a slab model consisting of 4 CoO layers in contact with an electrode layer in order to consider the effect of oxygen vacancies and charge carrier trapping at the interface between the CoO layer and the electrode layer. We analyze Ta, W and Pt electrodes on CoO(001). The slab model for the Ta electrode is shown in FIG. 13. We have confirmed that Ta and W stably adsorb on the top sites on the oxygen atoms and Pt at the hollow sites. The DOS of different CoO layers for Ta, W and Pt electrodes are shown in FIG.14, 15 and 16, respectively. From FIG. 14 and 15, we find that the first layer of CoO is metallic and the lower layers of CoO are insulating. From FIG. 16, we find that the first and second layers of CoO are metallic and the lower layers of CoO are insulating.

We also consider the properties of the CoO slab with an oxygen vacancy, which corresponds to defect concentrations of 6.25% , per supercell at the first or second layer of CoO in order to analyze the effects of oxygen vacancies at the interface between the CoO layer and the electrode layer. We analyze the charged state of each model with oxygen vacancies at the first layer of CoO by increasing the number of valence electrons. The results show that all layers that are initially insulating remain insulating. The comparison of the DOS for the second layer of CoO in contact with the Ta electrode is shown in FIG. 17. The results show that oxygen vacancies near the electrode layer have no effect on changing the insulating properties of CoO layers to metallic. Moreover, we analyze the charged state of each model with oxygen vacancies at the second layer of CoO by increasing the number of valence electrons. The results show that the second layer that is initially insulating changes to metallic. The comparison of the DOS for the second layer of CoO is shown in FIG. 18. The results show that oxygen vacancies apart from the electrode layer have an effect on changing the insulating properties of CoO layers to metallic.

On the basis of the above results, we can explain the switching mechanism of RRAM by assuming that oxygen vacancies connect the conduction path to the electrode through the migration of oxygen vacancies from the interface to lower layers of CoO. In the case of the high-resistance state depicted in FIG. 19(a), an oxygen atom

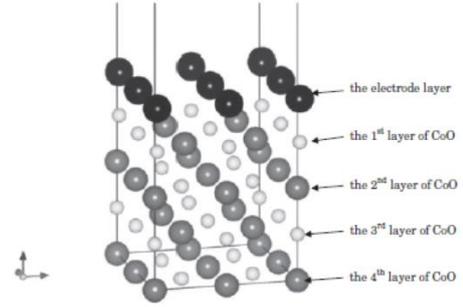


FIG. 13: Slab model of CoO layers in contact with an electrode layer depicted in the same manner as FIG. [75]. The black circles represent atoms of the electrode. From [73].

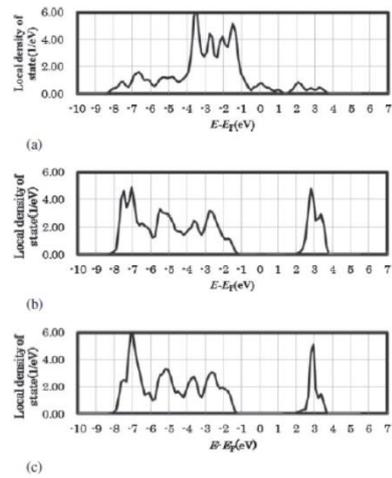


FIG. 14: LDOS at each CoO layer in the case of the Ta electrode: (a) first, (b) second, and (c) third CoO layers. From [73]

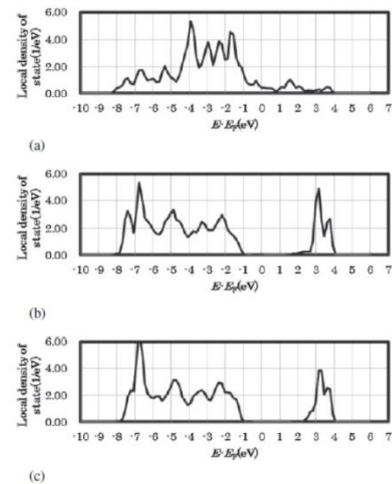


FIG. 15: LDOS at each CoO layer in the case of W electrode: (a) first, (b) second, and (c) third CoO layers. From [73].

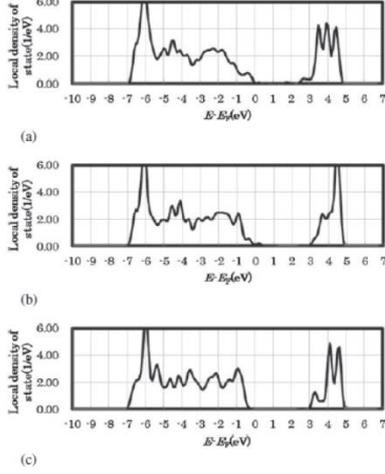


FIG. 16: LDOS at each CoO layer in the case of Pt electrode: (a) first, (b) second, and (c) third CoO layers. From [73].

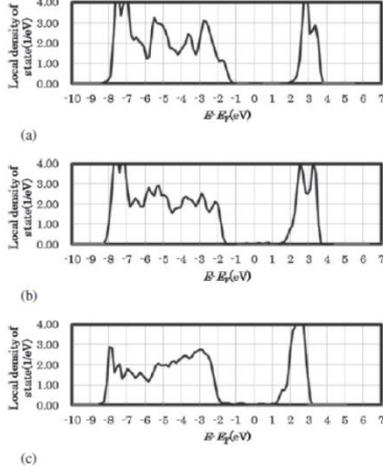


FIG. 17: LDOS at the second layer of CoO in the case of the Ta electrode: (a) without oxygen vacancies, (b) with oxygen vacancies, and (c) with oxygen vacancies and charge carrier trapping. From [73].

interrupts the conduction path between interface and lower layers. The application of voltage induces the migration of the oxygen atoms in CoO toward the interface. Then, in the case of the low-resistance state depicted in FIG. 19(b), the oxygen vacancies connect the conduction paths between the anode and the cathode and hence the RRAM device becomes conductive.

Moreover, we evaluate the properties of the CoO slab in contact with Ta, W and Pt electrodes in order to investigate the effects of oxygen vacancies at the interface between the CoO layer and the electrode layer. The formation energies of oxygen vacancies for different kinds of electrodes are

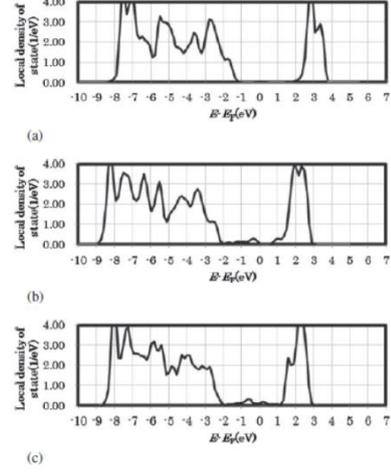


FIG. 18: LDOS at the second layer of CoO in the case of the Ta electrode: (a) without oxygen vacancies, (b) with oxygen vacancies, and (c) with oxygen vacancies and charge carrier trapping. From [73].

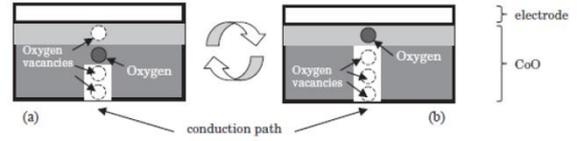


FIG. 19: Enlargement of the interface between TMO and electrode: (a) high- and (b) low-resistance states of RRAM. The dark gray circles represent oxygen atoms. The center white part represents the conduction path. The light gray part represents the CoO layer that is initially metallic. From [73].

TABLE 3: Formation energies of oxygen vacancies at the first and second layers of CoO for each electrons (unit: eV). From [73].

Electrode	First layer	Second layer
Ta	4.860	5.280
W	3.208	3.672
Pt	1.114	4.074

shown in TABLE 3. The results show that oxygen vacancies are formed favorably at the first layer of CoO in every model. By comparing the results for the slab models without oxygen vacancies, we find that there are more metallic layers below the interface in the case of the Pt electrode than in the cases of Ta and W electrodes. On the basis of the obtained results, we identify the best electrode material from among the three by comparison of the controllability of resistance. In the case of the Pt electrode, the required formation energy of oxygen vacancies is low (1.114 eV) in

the first layer of CoO and high (4.074 eV) in the second layer. Since both the first and the second layer are originally metallic without oxygen vacancies, the application of high voltage will be required to induce a resistance change via the formation of oxygen vacancies in the deep layers. Therefore, Pt will not be a desirable electrode material for RRAM devices. In the case of the Ta electrode, the second layer of CoO is originally insulating and the difference in the formation energy of oxygen vacancies between the first and the second layer of CoO is small; however, the absolute values of the energies are high (4.860 eV for the first layer). Therefore, the application of high voltage will again be required to change the resistance.

In the case of the W electrode, the second layer of CoO is originally insulating and the absolute values for the formation energy of oxygen vacancies in both of the first and the second layer of CoO are small (3.208 eV for the first layer). Since the required voltage to change the resistance will be low, the W electrode is a desirable electrode material compared with Ta and Pt.

3-2-3 Electronic and Magnetic Properties of Co/Ni Multi-Layers [94]

Current-induced magnetic domain wall motion in ferromagnetic nanowires has been intensively investigated, not only because of their potential for magnetic random access memory device applications [95-99], but also the interesting electronic properties [100-102] of the ferromagnetic atoms. Recently, interesting experimental results of Co/Ni ultra-thin multi-layers on W(110) were reported [103,104]. In this system, first, two Ni monolayers (Ni 2ML) are deposited on W(110). Real-time spin-polarized low electron microscope (SPLEEM) image shows that no particular easy magnetization preference of the surface ferromagnetic atoms for Ni 1ML and 2ML on W(110). Upon depositing Co 1ML on this system (Co1ML/Ni 2ML), the SPLEEM image shows that the axis of easy magnetization of the surface ferromagnetic atoms becomes in-plane.

Here, we focus on the following system, Ni 1ML, Ni 2ML and Co 1ML/Ni 2ML on W(110) [94]. First, we analyze why the axis of easy magnetization of the surface ferromagnetic atoms does not exist in Ni 1ML on W(110). Second, we analyze the origin of magnetic anisotropy in Co 1ML/Ni 2ML on W(110).

In TABLE 4, we show the most stable adsorption structure for Ni 1ML, Ni 2ML and Co 1ML/Ni 2ML on

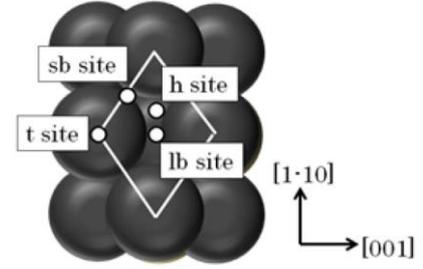


FIG. 20: W(110) surface from [110] direction. Black balls denote W atoms. White lines indicate the unit cell used in the calculation. h, sb, lb and t denote hollow site, short bridge site, long bridge site and top site, respectively. From [94].

TABLE 4: The most stable adsorption site and interlayer distance between surface atomic layer and substrate in Ni 1ML, Ni 2ML and Co 1ML/Ni 2ML on W(110). From [94].

on W(110)	site	interlayer distance [\AA]
Ni 1ML	Ib	1.8
Ni 2ML	Ib	1.7
Co 1ML/Ni 2ML	Ib	1.6

TABLE 5: The magnetic moment of each atoms in Ni 1ML, Ni 2ML and Co 1ML/Ni 2ML on W(110). Ni(1) and Ni(2) denote Ni in the first nearest layer and second nearest layer from W(110) substrate. From [94].

on W(110)	atom	magnetic moment [μB]
Ni 1ML	W	0.0
	Ni	0.0
Ni 2ML	W	0.0
	Ni(1)	0.0
	Ni(2)	0.0
Co 1ML/Ni 2ML	W	0.0
	Ni(1)	0.1
	Ni(2)	0.6
	Co	2.0

W(110). In TABLE 5, we also show the magnetic moment of each atoms for Ni 1ML, Ni 2ML and Co 1ML/Ni 2ML on W(110). This Table shows that the Ni atoms in Ni 1ML and 2ML lose magnetic moment. These results agree with the experimental observations that the axis of easy magnetization of the surface ferromagnetic atoms does not exist for Ni 1ML and 2ML on W(110). In FIG. 21, we show the LDOS of Ni atom in Ni(111) surface (FIG. 21(a)) and Ni 1ML on W(110) (FIG. 21(b)). In the interface between Ni

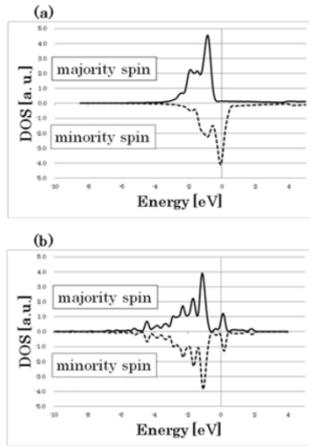


FIG. 21: The LDOS of Ni atom in Ni(111) surface (a) and Ni 1ML on W(110) (b). The origin of energy is Fermi energy. From [94].

1ML and W(110) substrate, 0.4 electrons transfer from a W atom to a Ni atom. This result shows that the unoccupied minority spin states in FIG. 21(a) are occupied by electrons from W atom and the LDOS change to FIG. 21(b). Therefore, Ni 1ML on W(110) lose magnetic moment.

For a Co 1ML/Ni 2ML on W(110), we obtain that the $MAE = E[1\bar{1}0] - E[110] = -22$ meV. $E[111]$ denotes the energy, when all spin in the system are fixed to the [111] direction and so on. This result shows that the axis of easy magnetization axis is the in-plane direction in Co 1ML/Ni 2ML on W(110). This result agrees with the experimental observation.

The origin of magnetic anisotropy is usually ascribed to spin-orbital interaction and dipole-dipole interaction. Using the magnetic moment which is calculated using first principles calculation, we found that the dipole-dipole interaction is less than 10 μ eV. This value is much smaller than the MAE from first principles calculation. Therefore, we concluded that spin-orbital interaction is dominant over dipole-dipole interaction.

Acknowledgments

This work is supported in part by: MEXT Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas Program (2203-22104008), Scientific Research programs (A) (24246013) and Grants for Excellent Graduate Schools (130820-140331) "Atomically Controlled Fabrication Technology"; JST ALCA Program "Development of Novel Metal-Air Secondary Battery Based on Fast Oxide Ion Conductor Nano Thickness Film" and Strategic

Japan-Croatia Research Cooperative Program on Materials Sciences Program "Theoretical Modeling and Simulations of the Structural, Electronic and Dynamical Properties of Surfaces and Nanostructures in Materials Science Research."; Osaka University Joining and Welding Research Institute Cooperative Research Program. Some of the numerical calculations presented here done using the computer facilities at the following institutes: CMC (Osaka University), ISSP, KEK, NIFS and YITP.

References

- [1] H. Kasai, H. Akai and H. Yoshida (eds.), *Keisanki Materials Design Nyumon* (Osaka University Press, Osaka, 2005) [in Japanese].
- [2] H. Kasai and M. Tsuda, *Computational Materials Design Case Study 1: Intelligent/Directed Materials Design for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Hydrogen Storage Applications* (Osaka University Press, Osaka, 2008) [in Japanese].
- [3] <http://phoenix.mp.es.osaka-u.ac.jp/CMD/>.
- [4] H. Kasai and A. Okiji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1981) 2363.
- [5] A. Okiji, H. Kasai and A. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982) 3291.
- [6] H. Kasai, W. Brenig and H. Müller, *Z. Phys. B* **60** (1985) 489.
- [7] H. Kasai, W. A. Diño and R. Muhida, *Prog. Surf. Sci.* **72** (2003) 53.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- [9] Kasai Laboratory, Computational Materials Design Workshop, viewed 23 August 2010, http://www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/CMD/CMD15/index_en.html
- [10] H. K. Dipojono, A. G. Saputro, R. Belkada, H. Nakanishi, H. Kasai, M. David and E.S. Dy, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 094710.
- [11] A. A. B. Padama, M. C. S. Escañó, M. Y. David, H. Kasai and H. Kawai, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **8** (2010) 325.
- [12] W. Brenig and H. Kasai, *Surf. Sci.* **213** (1989) 170.
- [13] H. Kasai and A. Okiji, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **106** (1991) 341.
- [14] W. Brenig, T. Brunner, A. Gross and R. Russ, *Z. Phys.* **B93** (1993) 91.
- [15] H. Kasai and M. Tsuda, *Computational Materials Design Case Study 1: Intelligent/Directed Materials Design for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Hydrogen Storage Applications* (Osaka University Press, Osaka, 2008) [in Japanese].
- [16] For review, see for instance G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces* (Cornell University Press, Ithaca and

- London, 1981).
- [17] H. Ohtani, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, in *The Structure of Surfaces II, Springer Series in Surface Science II*, ed. J. F. van der Veen and M. A. Van Hove (Springer, New York, 1987).
- [18] P. K. Johansson, *Surf. Sci.* **104** (1981) 510.
- [19] J. Harris and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1583.
- [20] J. Harris, S. Holloway, T. Rahman and K. Yang, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 4427.
- [21] W. Brenig, H. Kasai and H. Müller, *Surf. Sci.* **161** (1985) 608.
- [22] H. Kasai, S. Enomoto and A. Okiji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 2508.
- [23] J. Segner, H. Robota, W. Vielhaber, G. Ertl, F. Frenkel, J. Hager, W. Kriegir and H. Walther, *Surf. Sci.* **131** (1983) 273.
- [24] D. A. Mantell, R. R. Cavanagh and D. S. King, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 5131.
- [25] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich and M. M. T. Loy, *Surf. Sci.* **230** (1990) L173.
- [26] C. W. Muhlhausen, L. R. Williams and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 2594.
- [27] G. D. Kubiak, G. O. Sitz and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 2538.
- [28] H. Zacharias and R. David, *Chem. Phys. Lett.* **115** (1985) 205.
- [29] H. Zacharias, *Appl. Phys.* **A47** (1988) 37.
- [30] M. Asscher, W. L. Guthrie, T. H. Lin and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 76; *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 6992.
- [31] H. Kasai, A. Okiji and W. Brenig, *J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 153.
- [32] W. Brenig, S. Küchenhoff and H. Kasai, *Appl. Phys.* **A51** (1990) 115.
- [33] W. Brenig, *Z. Phys.* **B36** (1979) 81.
- [34] K. Yang and T. S. Rahman, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6834.
- [35] B. E. Hayden and C. L. A. Lamont, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1823.
- [36] G. Anger, A. Winkler and K. D. Rendulic, *Surf. Sci.* **220** (1989) 1.
- [37] M. C. S. Escaño, T. Q. Nguyen, H. Kasai, *Chem. Phys. Lett.* **555** (2013) 125.
- [38] M. C. S. Escaño, E. Gyenge, H. Nakanishi, H. Kasai, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** (2011) 2944.
- [39] M. C. S. Escaño, T. Q. Nguyen, H. Nakanishi, H. Kasai, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 49221.
- [40] M. C. S. Escaño, H. Nakanishi, H. Kasai, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 14302.
- [41] M. C. S. Escaño, T. Q. Nguyen, H. Nakanishi, H. Kasai, *Surf. Sci.* **602** (2008) 3415.
- [42] H. Kasai, H. Nakanishi and T. Kishi, U.S. Patent 7432573 B2 (2008).
- [43] <http://www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/web/NDR/>.
- [44] N. T. M. Hoa, W. A. Diño, H. Kasai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 023706.
- [45] N. T. M. Hoa, W. A. Diño, H. Kasai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 113706.
- [46] N. T. M. Hoa, E. Minamitani, W. A. Diño, B.T. Cong, H. Kasai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 074702.
- [47] E. Minamitani, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 153203.
- [48] E. Minamitani, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai, *Surf. Sci.* **604** (2010) 2139.
- [49] E. Minamitani, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 084705.
- [50] E. Minamitani, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai, *Solid State Commun.* **149** (2009) 1241.
- [51] W. A. Diño, H. Kasai, E. T. Rodolfo, M. Nishi, *Thin Solid Films* **509** (2006) 168.
- [52] H. Kasai, W. A. Diño, A. Okiji, *Surf. Sci. Rep.* **43** (2001) 1.
- [53] T. Kawasaki, H. Kasai, W. A. Diño, A. Okiji, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6970.
- [54] For further reference, cf., e.g., <http://www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/web/publications.html>.
- [55] Based on a news excerpt from *Nihon Keizai Shimbun* (8 Feb. 2012).
- [56] H. Kishi, A. A. B. Padama, R. L. Arevalo, J. L. V. Moreno, H. Kasai, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka and Y. Nishihata, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 262001.
- [57] J. Nováková, *Appl. Catal. B* **30** (2001) 445.
- [58] R. Burch and A. Ramli, *Appl. Catal. B* **15** (1998) 49.
- [59] H. Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell and M. Skoglundh, *J. Catal.* **244** (2006) 169.
- [60] T. Jirsak, J. Dvorak and J. A. Rodriguez, *Surf. Sci.* **436** (1999) L683.
- [61] B. Hammer, *J. Catal.* **199** (2001) 171.
- [62] D. Loffreda, D. Simon and P. Sautet, *J. Catal.* **213** (2003) 211.
- [63] F. Oemry, M. C. Escaño, H. Kishi, S. Kunikata, H. Nakanishi, H. Kasai, H. Maekawa, K. Osumi and Y. Tashiro, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** (2011) 2844.
- [64] T. Q. Nguyen, S. M. Aspera, H. Nakanishi and H. Kasai, *Comput. Mater. Sci.* **47** (2009) 111.
- [65] T. Q. Nguyen, M. C. Escaño and H. Kasai, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 10017.
- [66] W. A. Brown and D. A. King, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000)

- 2578.
- [67] F. Garin, Appl. Catal. A **222** (2001) 183.
- [68] S. Gonzalez, C. Sousa and F. Illas, J. Catal. **239** (2006) 431.
- [69] M. Yen and J. Ho, Chem. Phys. **373** (2010) 300.
- [70] A. A. B. Padama, H. Kishi, R. L. Arevalo, J. L. V. Moreno, H. Kasai, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka and Y. Nishihata, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012)
- [71] A. Önsten A, M. Göthelid and U. O. Karlsson, Surf. Sci. **603** (2009) 257.
- [72] Based on a news excerpt from Yomiuri Shimbun (10 Oct. 2011).
- [73] H. Kishi, A. A. A. Sarhan, M. Sakaue, S. M. Aspera, M. Y. David, H. Nakanishi, H. Kasai, Y. Tamai, S. Ohnishi and N. Awaya, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 071101.
- [74] J. W. Park, J. W. Park, D. Y. Young and J. K. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A **23** (2005) 1309.
- [75] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, S. K. Choi, D. S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. S. Byun, I. R. Hwang, S. H. Kim and B. H. Park, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 093509.
- [76] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi and B. H. Park, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 5655.
- [77] A. Beck, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel and D. Widmer, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 139.
- [78] S. Q. Liu, N. J. Wu and A. Ignatiev, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2749.
- [79] R. Waser and M. Aono, Nat. Mater. **6** (2007) 833.
- [80] A. Sawa, Mater. Today **11** [6] (2008) 28.
- [81] K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama and H. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L991.
- [82] M. Houssa, M. Tuominen, M. Naili, V. Afanas'ev, A. Stesmans, S. Haukka and M. M. Heyns, J. Appl. Phys. **87** (2000) 8615.
- [83] M. J. Rozenberg, I. H. Inoue and M. J. Sánchez, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 178302.
- [84] Y. C. Yang, F. Pan, F. Zeng and M. Liu, J. Appl. Phys. **106** (2009) 123705.
- [85] J. Ozeki, H. Itoh and J. Inoue, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) e644.
- [86] N. Sasaki, K. Kita, A. Toriumi and K. Kyuno, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 060202.
- [87] Y. Tamai, H. Shima, H. Muramatsu, H. Akinaga, Y. Hosoi, S. Ohnishi and N. Awaya, *Ext. Abstr. Int. Conf. Solid State Devices and Materials* (2008).
- [88] H. Kishi, T. Kishi, W. A. Diño, E. Minamitani, H. Akinaga, H. Nakanishi and H. Kasai, J. Comput. Theor. Nanosci. **5** (2008) 1976.
- [89] M. David, R. Muhida, T. Roman, H. Nakanishi, W. Diño, H. Kasai, F. Takano, H. Shima and H. Akinaga, Vacuum **83** (2008) 599. D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46** (1992) 6671.
- [90] W. L. Roth, Phys. Rev. **110** (1958) 1333.
- [91] T. Minato, Y. Saino, Y. Kim, H. S. Kato, K. Aika, M. Kawai, J. Zhao, H. Petek, T. Huang, W. He, B. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, J. Yang and J. G. Hou, J. Chem. Phys. **130** (2009) 124502.
- [92] V. I. Anisimov, M. A. Korotin and E. Z. Kurmaev, J. Phys.: Condens. Matter **2** (1990) 3973.
- [93] H. Kasai, T. Kakuda and A. Okiji, Surf. Sci. **363** (1996) 428.
- [94] K. Kojima, W. A. Diño, M. Suzuki, T. Yasue, K. Kudo, N. Akutsu, E. Bauer, T. Koshikawa and H. Kasai, J. Vac. Soc. Jpn. **56** (2013) 139 [in Japanese].
- [95] H. Numata, T. Suzuki, N. Ohshima, S. Fukami, K. Nagahara, N. Ishiwata and N. Kasai: *Tech. Dig. VLSI Symp.*, Kyoto, 2007 (IEEE, Tokyo, 2007) 232.
- [96] H. Numata, T. Suzuki, N. Ohshima, S. Fukami, K. Nagahara, N. Ishiwata and N. Kasai: *Tech. Dig. VLSI Symp.*, Kyoto, 2007 (IEEE, Tokyo, 2007) 232.
- [97] S. Fukami, T. Suzuki, N. Ohshima, K. Nagahara and N. Ishiwata: J. Appl. Phys. **103** (2008) 07E718.
- [98] T. Koyama, G. Yamada, H. Tanigawa, S. Kasai, N. Ohshima, S. Fukami, N. Ishiwata, Y. Nakatani and T. Ono, Appl. Phys. Express **1** (2008) 101303.
- [99] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly and F. J. A. den Broeder, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 682.
- [100] H. Nakanishi, A. Okiji and H. Kasai: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L447.
- [101] A. Okiji and H. Nakanishi: Mater. Sci. and Eng. B, **31** (1995) 163.
- [102] F. E. Gabaly, S. Gallego, C. Muñoz, L. Szunyogh, P. Weinberger, C. Klein, A. K. Schmid, K. F. McCarty and J. de la Figuera: Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 147202.
- [103] M. Suzuki, K. Kudo, K. Kojima, T. Yasue, N. Akutsu, W. A. Diño, H. Kasai, E. Bauer and T. Koshikawa, J. Phys.: Condens. Matter **25** (2013) 406001.
- [104] K. Kudo, M. Suzuki, K. Kojima, T. Yasue, N. Akutsu, W. A. Diño, H. Kasai, E. Bauer and T. Koshikawa, J. Phys.: Condens. Matter **25** (2013) 395005.

カーボンナノチューブの機械科学

平原佳織

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)が構造由来の独特な優れた性質を有することは、20 年来の基礎研究よりよく知られている。特性を活かした高機能部材やデバイスなどの開発も多岐にわたり行われているが、実用化を目指せる応用展開には、特性を良く理解した上で、個々のナノチューブを“きちんと扱う”ための要素技術やそれを支える学術基盤の確立が必須である。本研究室では、機械工学の視点から、CNT 一本レベルの加工に関する基礎科学や機械特性を活かした応用、およびナノチューブ凝集体の形状特性をそのまま活かせる機能材料開発に関する研究を進めてきた。本稿では 2013 年度に実施した研究内容について、いくつか紹介する。

2. 架橋した CNT の変形機構における張力の影響

一本の CNT を電極間に架橋して通電加熱すると、CNT 中央部が高温になり、炭素原子間の結合の切断や再結合などが生じるに伴って欠陥が移動したり炭素原子が昇華する。このとき CNT 中央部が局所的に細くなったり切断されるという、直径を減じる方向の変形が多く報告されている⁽¹⁻⁴⁾。これに対して、本研究では CNT がチューブ軸方向に沿って収縮していく変形モードが存在することを明らかにした⁽⁵⁾。透過電子顕微鏡(TEM)内でナノマニピュレータを用いたその場観察により、このような軸方向収縮変形は、CNT 両端が比較的柔軟に移動できるような固定法で電極に架橋されたとき、すなわち移動支持的な固定によって導電性が確保されているときに選択的に生じることが示された。通電加熱によって CNT 中央部で局所的に炭素原子が昇華する際、炭素原子数減少に伴って CNT を構成するグラフェン面内に引張応力が生じると考えると、今回の観察結果は、軸

方向の応力が緩和できるかどうかによって異なる変形モードが選択されることを示唆するものである。そこで、カンチレバー探針と電極の間に架橋した CNT の軸方向収縮変形過程を観察しながら同時にカンチレバーのたわみを記録することによって、変形中に CNT に負荷される力を計測した(図 1)⁽⁶⁾。その結果、通電加熱による軸方向収縮が生じる引張応力の閾値の存在が実証され、引張応力が 1.9 N/m^2 以下のときに軸方向収縮し、それを越えると切断されることを明らかにした。

3. CNT 表面における濡れの観察

一般に平坦な固体表面の濡れは固液界面における分子間力のバランスで決まるが、ナノメートルオーダーの微小な表面形状によりしばしば変調が生じることがよく知られている。そういう意味では、CNT のようなナノ物質 1 個の表面がどのような濡れ挙動を示すのかは興味深い問題である。本研究では、蒸気圧がほぼゼロで真空下で比較的安定に観察が可能なイオン液体に対し、電子顕微鏡内でマニピュレータを用いて CNT 1 本の先端を接触させた瞬間の濡れを、その場観察により評価した。TEM 観察結果から、CNT 先端が液面に接触した瞬間、メニスカスが形成されると同時に CNT 全体にも約 3nm の薄膜が形成されることが分かった⁽⁷⁾。また、メニスカス部では接触角が 0° と計測され、autophobic な濡れを示した。使用したイオン液体はマクロ領域では黒鉛表面において接触角 25° を示すが、今回得られた結果がそのようなマクロレベルの液滴における三相界面においてもナノレベルまで拡大すれば観察できるのか、もしくは CNT 表面独特の濡れ現象を捉えているのかは今後明らかにしていく必要がある。さらに、Wilhelmy 法に基づいて CNT がイオン液体に接触した瞬間に引き込まれる力を、カンチレバー探針のたわみを利用して計測した(図 2)⁽⁶⁾。その結果、直径 5~15 nm の CNT においては液膜厚さだけ直径の値を補正すると、マクロ領域で確立されている接触角、円柱直径、表面張力および引き込まれる力との関係を表す Wilhelmy の式によく一致した。この結果は、あたかも液膜が固体円柱の一部のように振る舞っていることを示唆しており、CNT 上に形成された液膜中のイオン液体分子が CNT 上で強く拘束されている可能性が示された。

2.3. のいずれも、電子顕微鏡内で CNT のようなナノ物質 1 個を自在に操作しながらその場観察・解析する環境が整備されることではじめて得られる成果といえる。

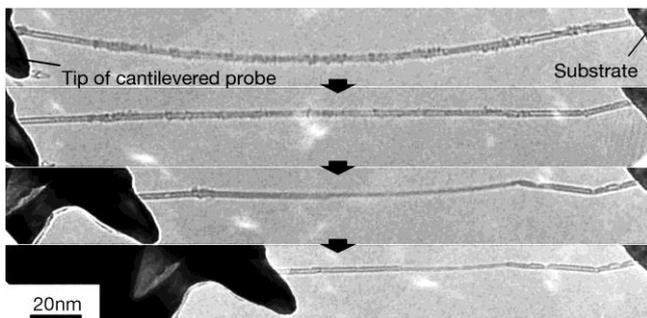


図 1. 架橋 CNT の通電加熱による収縮変形。この CNT は切断されることなく約 100nm 収縮し、それに伴い図左側のカンチレバー探針先端が引っ張られていることが分かる。

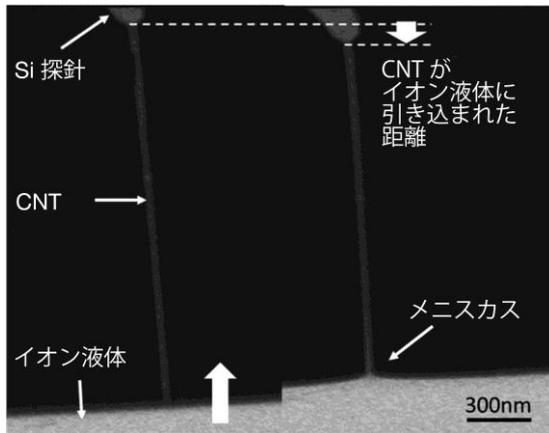


図2. CNT先端がイオン液体に接触した瞬間のSEM像。

4. バイメタル型アクチュエータ小型化限界への挑戦

ナノチューブの半面に金属薄膜を形成することにより、片持ちばり型バイメタル構造が作製できる。この構造を生かしたナノアクチュエータの創成を目指し、これまでに、窒化ホウ素ナノチューブと Pt からなる系について、室温~100 °Cの温度領域での可逆的な変形動作が実証されている⁽⁸⁾。H25年度は直径1~3nmのCNTを用いてさらなる極小化を試みた結果、単一CNT上ではPt薄膜形成が困難であったが、直径約9nmのバンドルには比較的連続したPt層が形成できた。これが構造上の極小限界といえるが、このときのPt層は粒径1~3nmの多結晶膜なため、わずかに100°Cの温度上昇により塑性的な収縮変形を生じた。総じて、本研究で作製した系では、直径約20nmのナノチューブ上に粒径5nm以上の比較的安定なPt層を形成したバイメタル型構造がアクチュエータとして機能する極小限界であることが示された。さらに、アクチュエータ性能向上のための構造制御も試みた。動作領域拡大にはナノチューブの有する高い剛性を制御するためのイオン研磨加工の有用性が示されており、本年度は研磨によるCNTの構造変化と剛性の相関を詳細に調べた。剛性は、TEM内で個々のCNTに高周波電場を印加して共振を観測することにより評価した。その結果、1kV・3分間の研磨処理により、CNTの外層が数層剥離する場合と、一方向から研磨される場合が確認され、前者は剛性がほぼ変化しないのに対し、後者は約一桁低減した。研磨による剛性変化は、外形変化だけでなくイオン照射損傷による局所的なアモルファス化にも起因することが示唆され、高精度な剛性制御のためのCNT1本レベルの加工に関する指針を得た。

5. ナノバブル発生源としてのCNT応用

マイクロバブル・ナノバブルといった微小気泡の発生方法は、気液二相流体を粉砕するトップダウン式の大量合成方法のほかに、電気化学的なボトムアップ式手法がある。本研究室では、ナノメートルオーダーの直径を有するCNTを1本レベルで炭素電極に活用した電気分解を基本原理とする微小気泡発生源を提案し、微小気泡を

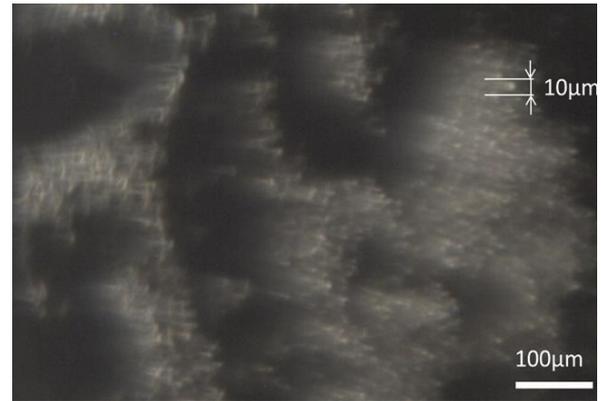


図3. 直径10µmの気泡が発生した垂直配向CNT表面。

直径制御しながら選択的箇所に生成・捕捉する手法の確立に取り組んでいる。実現すれば、微小気泡1個レベルの基礎物性計測や、個々の気泡を自在に操作することによる新たな応用展開が期待できる。H25年度は、化学気相成長法により導電性Si基板上に垂直配向させたCNTを用いた水の電気分解によってCNT先端部に微小気泡を発生させ、微小気泡発生条件について検討した⁽⁹⁾。導線を接続後、CNT成長部以外の基板を絶縁コートし、これを陰極として5%水酸化ナトリウム水溶液中で電気分解を行った。陽極には白金線を用いた。印加電圧を増加させていくと、17~20Vで電流量が急に増大し、同時に気泡発生が確認できた。また、印加電圧約17Vで静置するとCNT電極表面に直径約1µmの気泡が確認され、しだいに気泡数が増加する様子が光学顕微鏡により観察された。時間に対して線形的に気泡体積が増大して観察可能な大きさになると考えると、反応時間を短くすることによって、さらに小さい、かつ直径が制御された気泡が得られるはずである。一方、今回の実験に用いたCNT試料では、10µm程度の気泡を安定して保持できることが確認された(図3)。この結果から、垂直配向CNT電極の、CNT先端部の凝集状態の制御によって保持できる気泡の最大径も制御できる可能性が示された。

6. 文献

- (1) H. Maruyama, et al., Appl. Phys. Ex. **3**, (2010) 025101.
- (2) K. Hirahara et al., Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 051905.
- (3) 西山裕, 平原佳織, 中山喜萬, 日本顕微鏡学会第69回学術講演会発表要旨集(DVD), (2013).
- (4) 西山裕, 平原佳織, 中山喜萬, 第5回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集 (2013) pp. 137-138.
- (5) K. Imadate, K. Hirahara, Abstract of 15th International Conference on the Science and Application of Nanotubes 2014 (NT14), (2014).
- (6) 元井啓順, 平原佳織, 中山喜萬, 日本顕微鏡学会第69回学術講演会発表要旨集(DVD), (2013).
- (7) 西村大志, 平原佳織, 第5回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集 (2013) pp. 41-42.

計算科学的手法による高性能マグネシウム合金の研究

松中大介

1. はじめに

マグネシウムは実用金属材料の中で最も軽く、高比強度と高比剛性を持っており、自動車や航空機などの輸送機器に適用することによる省エネルギー化が期待されている。しかし、室温での延性や靱性などが低いことが広い実用化に向けた課題となっている。これまで、結晶粒径、集合組織、合金成分などを制御することによる材料開発が精力的に行われてきた。近年、Mg-Y 合金において著しい延性の向上が報告され、注目を集めている。

本研究では、第一原理計算や分子動力学 (MD) 法を用いて、マグネシウム合金の変形や破壊のメカニズムを電子・原子レベルから解明し、力学特性における添加元素の効果を明らかにする。そして、Y のようなレアメタルに対する代替元素の探索や、さらに高性能なマグネシウム合金の設計を目指す。

2. Mg における基本的なすべり変形と双晶変形の原子論的解析 [1]

基本変形機構であるすべり変形と双晶変形に対してせん断変形の MD シミュレーションを行い、臨界せん断応力とその変形のメカニズムを調べる。解析対象とする基本変形として、(0001)[12̄10] 底面すべり、(101̄0)[12̄10] 柱面すべり、(101̄1)[112̄3] 1 次錐面すべり、(112̄2)[112̄3] 2 次錐面すべり、(101̄1)[101̄2] 双晶、(101̄2)[101̄1] 双晶を考える。解析モデルの x 軸, y 軸, z 軸をすべり方向、すべり面に垂直な方向、それらに垂直な右手系における方向とする。用いた解析モデルのサイズは各軸方向に 50~60nm であり、原子数は約 8000 個である。x 軸および z 軸の方向に対して自由境界条件とし、y 軸方向についてはモデルの上下端部の原子層をセルに対して固定して、ひずみ速度 1.0×10^8 [1/s] でモデル全体にせん断ひずみを与えた。

Mg 原子間の経験的原子間ポテンシャルとして Zhou らによる GEAM ポテンシャルと Sun らによる EAM ポテンシャルをそれぞれ適用した。この二つのポテンシャルは格子定数や弾性定数に対して同様であるが、積層欠陥エネルギーや表面エネルギーなど欠陥に対する評価が異なる。例えば、 I_2 タイプの底面の積層欠陥エネルギーは、EAM では 44 mJ/m^2 、GEAM では 4 mJ/m^2

である。これら積層欠陥エネルギーの大きく異なる 2 種類の原子間ポテンシャルを用いた MD 解析を行うことによって、基本変形に対する欠陥エネルギーの影響を調べる。

底面すべりは実験による臨界分解せん断応力 (CRSS) が最も低く、マグネシウムの主なすべり系である。我々の MD シミュレーションにおいて底面すべりが駆動する臨界せん断応力 (CSS) は最も低い。1 次錐面すべりや 2 次錐面すべりに対するせん断変形 MD シミュレーションにおいても、まず底面転位の発生が見られた。(101̄2) 双晶に対するせん断変形 MD では (図 1)、底面転位に続いて 1 次錐面すべりの転位が発生し、それらが交差した不規則な領域から双晶形成が起こっている。一方、(101̄1) 圧縮変形双晶に関しては (図 2)、c 軸圧縮に対するシュミット因子が最大となる (101̄2) の $b_4^{(101̄1)}$ 方向ではなく、約 66 度回転した方向において CSS が最も低いことがわかった。この方向は、2 層分のステップを持つ双晶転位のバーガースベクトル $b_2^{(101̄1)}$ の方向とほぼ一致している。また、双晶形成後に (101̄2) 双晶は楕円状のまま生長していくのに対し、(101̄1) 双晶は速やかにコヒーレントな双晶境界面を作ることがわかった。これは、実験において観察される (101̄2) 双晶および (101̄1) 双晶の形態とよく一致している。

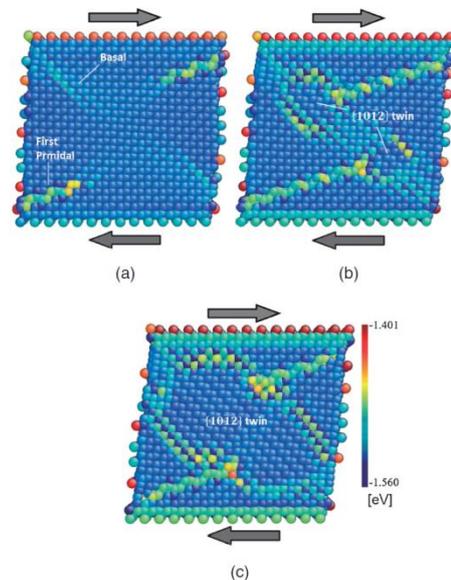


FIG. 1 Inhomogeneous nucleation and growth of the (101̄2) twins on the shear deformation (101̄2)[101̄1].

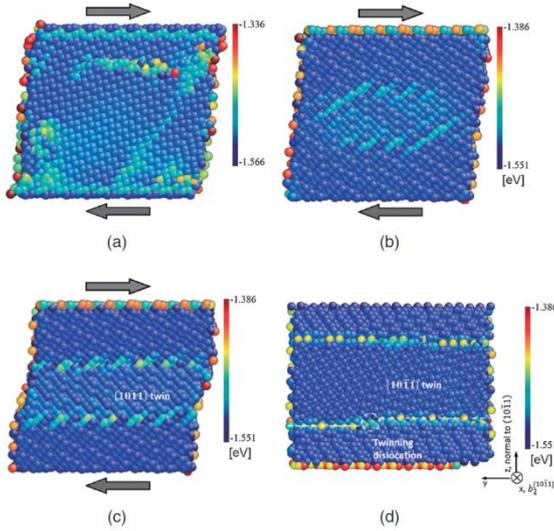


FIG. 2 Simple shear deformation with respect to the $(10\bar{1}1)$ plane, (a) in the $[10\bar{1}2]$ shear direction, and (b)-(d) in the $b_2^{(10\bar{1}1)}$ shear direction.

3. き裂進展 MD シミュレーション

MD シミュレーションを用いて、マグネシウム単結晶における各すべり面におけるき裂の伝ばを原子スケールから解析する。き裂を含む円盤状の原子モデルを作成し、外周の原子を固定し、き裂先端の方向には周期境界条件を与えた。き裂長さは 6nm とし、円盤モデルの直径は 22nm、厚さは 2nm とした。本研究では、き裂面とき裂先端を $(0001)[10\bar{1}0]$ 、 $(10\bar{1}0)[0001]$ 、 $(10\bar{1}1)[10\bar{1}2]$ 、 $(10\bar{1}2)[10\bar{1}\bar{1}]$ とするき裂モデルを考え、それぞれに対してモード I の異方性線形弾性解に対応する変位を各原子に与え、その後 300ps の緩和を行った。応力拡大係数 K_I は $0.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ とした。

また、表 1 に表面エネルギーと Griffith の式から評価した臨界応力拡大係数 K_c を示す。EAM ポテンシャルの場合、底面と一次錐面の表面エネルギーが低いために K_c は小さい。一方 GEAM ポテンシャルの場合、底面の表面エネルギーが他の面に比べてそれほど低くないため、 K_c は比較的大きい。

図 3 および図 4 にそれぞれのき裂モデルの結果を示す。EAM ポテンシャルを用いた場合、Griffith の式から評価した K_c が低い底面と一次錐面でへき開し、脆性的な破壊が生じている。一方、GEAM を用いたシミュレーションでは、き裂先端から底面転位が射出され、先端の形状が鈍化する延性的な破壊が見られた。 $(0001)[10\bar{1}0]$ の場合、き裂面と底面が平行であり、き裂先端で $(10\bar{1}2)$ 双晶が発生し、その後底面転位を射出して鈍化しながらき裂が進展していた。 $(10\bar{1}2)[10\bar{1}\bar{1}]$ において鈍化したき裂が進展できなくなり底面のへき開面が生じたが、EAM のときに見られたように、

Table 1. Surface energy and critical stress intensity factor by the Griffith's formula by EAM and GEAM potentials.

		(0001)	$(10\bar{1}0)$	$(10\bar{1}1)$	$(10\bar{1}2)$
γ [J/m^2]	EAM	0.167	0.230	0.165	0.274
	GEAM	0.308	0.322	0.260	0.309
K_c [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	EAM	0.148	0.164	0.139	0.181
	GEAM	0.192	0.160	0.138	0.155

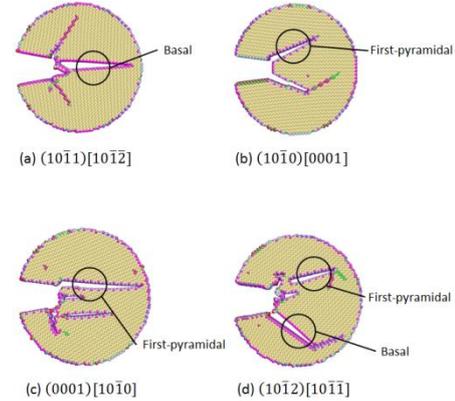


FIG. 3 MD simulations of crack propagation on various planes using EAM potential. Atoms are colored by the coordination number.

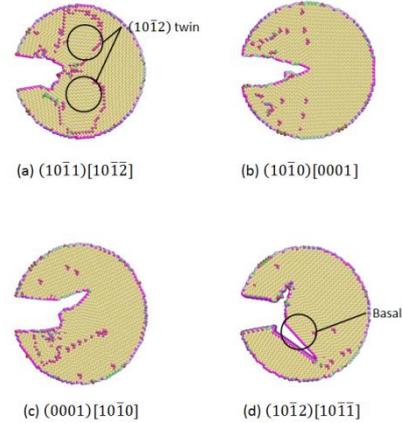


FIG. 4 MD simulations of crack propagation on various planes using EAM potential. Atoms are colored by the coordination number.

を加えた直後にへき開破壊は起きなかった。また、GEAM を用いた場合でも Griffith の式から評価した 1 次錐面の K_c が小さいが、 $(10\bar{1}1)[10\bar{1}2]$ のき裂進展シミュレーションでへき開破壊が生じなかったのは GEAM による底面の積層欠陥エネルギーが低いためだと考えられる。

参考文献

[1] D. Matsunaka, Y. Ohnishi, Y. Shibutani, Mater. Trans. **54**, 2093 (2013).

TiC における炭素空孔の安定性と水素トラップ能の理論計算

荒木秀樹、水野正隆

1. はじめに

チタン炭化物 TiC は高融点・高硬度を有していることから切削工具などに用いられている。また、TiC は鉄鋼材料中で結晶粒内に微細に析出することから、遅れ破壊の原因とされている水素のトラップサイトとしての利用が検討されている。

TiC は岩塩型構造を有する侵入型化合物である。すなわち、Ti 原子が FCC 格子を形成し、全ての 8 面体位置を炭素原子が占有している構造である。したがって、化学量論組成の TiC には水素がトラップされるような侵入位置は存在しないと考えられるが、一方で TiC では図 1 の平衡状態図から分かるとおり炭素原子が化学量論組成にはならず、TiC_{0.97} 程度までしか入らない、すなわち炭素空孔が不可避免的に存在していることが知られている。TiC は優れた物理的特性を有しており、結晶構造も比較的単純であることから古くから理論計算による化学結合状態の解析が行われており、炭素空孔が安定に存在する理由についても検討されている。しかし、1988 年の Zhukov らによる報告では、炭素空孔形成に伴う Ti-C 結合の損失を炭素空孔周辺の Ti-Ti 結合では補うことはできないと結論しており、高温で合成時に導入された空孔が低温で残っているのではないかと述べている⁽¹⁾。一方、2001 年の Hugosson らは構造緩和を考慮した計算を行い、構造緩和による安定化が炭素空孔の安定性に寄与していると報告している⁽²⁾。ただし、計算に用いられたスーパーセルのサイズが 32 原

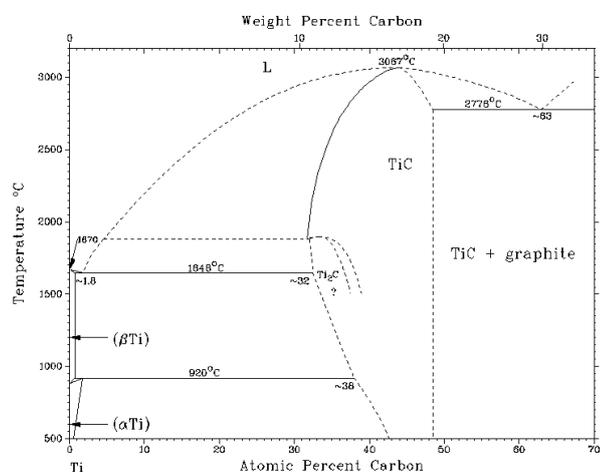


図 1 TiC の平衡状態図

子と小さく、理論計算モデルの炭素空孔濃度が実際の炭素空孔の濃度よりもかなり高いため、定性的な議論にとどまっており、化学量論組成付近で実際に炭素空孔が安定に存在するかどうかについては明らかにされていない。

本研究では実際の炭素空孔濃度に近い領域の第一原理計算を行い、TiC 中の炭素空孔の安定化メカニズムの解明および水素のトラップ能を調べた結果について報告する。

2. 計算方法

第一原理計算には平面波擬ポテンシャル基底を用いたプログラムである VASP コード^(3,4)を利用し、交換相関ポテンシャルには Generalized Gradient Approximation (GGA)^(5,6)を用いた。各原子のポテンシャルには全電子計算の手法である Bloch の PAW 法⁽⁷⁾を用いた。

TiC の結晶構造は岩塩型構造で $a = 4.329 \text{ \AA}$ である。まず、TiC の単位格子について平面波のカットオフ・エネルギー 350 eV、k 点のメッシュ $12 \times 12 \times 12$ でセルの形状を含む構造最適化計算を行った。その結果、最適化を行った格子定数は $a = 4.320 \text{ \AA}$ となり実験値をよく再現することを確認した。

次に炭素空孔の安定性の組成依存性を評価するため、異なるサイズのスーパーセルを用いて炭素空孔を導入した計算を行い、生成エネルギーを求めた。基本ベクトル (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.5) を持つ Primitive Cell を拡張した $2 \times 2 \times 2$ (16 sites), $3 \times 3 \times 3$ (54 sites), $4 \times 4 \times 4$ (128 sites) の 3 種類のスーパーセルに炭素空孔を 1 つ導入したモデルについて計算を行った。それぞれのスーパーセルにおける炭素濃度は 46.667 at% (Ti₈C₇), 49.057 at% (Ti₂₇C₂₆), 49.219 at% (Ti₆₄C₆₃) である。構造最適化は原子位置およびセルのサイズについて行い、比較のため構造緩和を行わない場合についても計算を行った。生成エネルギーは金属 Ti およびグラファイトを標準状態に用いて次式により計算した。

$$E_{\text{TiC}}^F = \frac{E_{\text{TiC}}(\text{Ti}_m\text{C}_n) - E_{\text{Ti}}(\text{Ti}_m) - E_{\text{Graphite}}(\text{C}_n)}{m + n} \quad (1)$$

炭素空孔による水素のトラップ能を評価するため、炭素空孔と水素原子の結合エネルギーを水素分子を基

準にして計算した。また、鉄中でのトラップ能を評価するため BCC-Fe の 4 面体位置の水素のエネルギーを基準にして炭素空孔と水素原子の結合エネルギーを計算した。鉄鋼材料中の TiC に水素がトラップされた場合の水素放出の活性化エネルギーについて Wei らのモデルでは TiC 中の炭素空孔での水素のエネルギーと TiC 中の 4 面体位置での水素のエネルギーの差で表されるとしている⁽⁸⁾。このモデルに従って水素放出の活性化エネルギーを計算し、報告している実験値との比較を行った。

また、TiC の化学結合状態を調べるため DV-X α 分子軌道計算により Ti₆₂C₆₃ クラスターモデルを用いて TiC 完全結晶の計算を行い、共有結合性の目安となる有効共有結合電荷、およびイオン結合性の目安となる有効電荷により結合状態の解析を行った。

3. 計算結果および考察

3.1 TiC の化学結合状態

図 2 に TiC 完全結晶の状態密度図および Ti-C 結合と Ti-Ti 結合についての有効共有結合電荷のエネルギー分布図を示す。TiC では Ti の 3d, 4s, 4p 軌道と炭素の 2s, 2p 軌道間の強い相互作用により大きな結合軌道成分が生じている。また、フェルミ準位付近の状態密度が小さくなっており、結合軌道成分が完全に占有されて、伝導体に広がっている反結合軌道成分は完全に非占有となっている。また、TiC における Ti-Ti 間の原子間距離は 3.061 Å であり HCP-Ti の 2.918 Å と同じ程度であるが TiC 中の Ti-Ti 結合の結合軌道成分は非常に小さく化学結合への寄与は小さい。

このような化学結合状態は非常に安定な状態であり、TiC 完全結晶の化学結合状態から炭素空孔が安定に存在する理由を説明することはできない。一方、炭素空孔の導入により空孔周辺の Ti-Ti 結合が強くなり炭素空

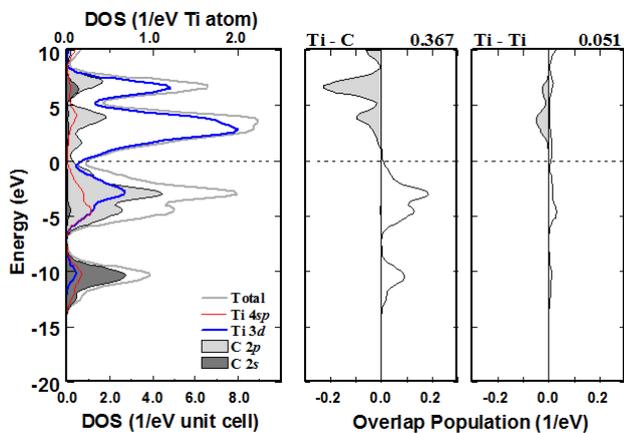


図 2 TiC の状態密度図と有効共有結合電荷のエネルギー分布図

孔の導入により失われた Ti-C 結合の損失を補うのではないかという考え方も提案されたことがあるが、Zhukov らはこの考え方を否定している。実際に、炭素空孔を導入して計算を行い、有効共有結合電荷の変化を調べてみると Ti-Ti 結合の有効共有結合電荷は 0.05 から 0.11 に増加するものの、Ti-C 結合と比較すると 1/3 程度の値であり Ti-C 結合の損失を Ti-Ti 結合の増加だけで説明することはできない。

イオン結合性の目安となる有効電荷については、チタンと炭素はそれぞれ 0.62 と -0.62 であり、チタンから炭素へ電荷移動が生じている。したがって、Ti-C 結合には共有結合だけではなく、イオン結合の成分も含まれている。

3.2 生成エネルギーの組成依存性

図 3 に TiC の生成エネルギーの炭素濃度依存性を示す。構造緩和を行わない場合は 50 at% C の化学量論組成で最も生成エネルギーが低く炭素濃度の低下、すなわち炭素空孔濃度の増加と共に生成エネルギーは単調に増加する。このような化学量論組成からのずれに伴う生成エネルギーの増加は一般的にみられる現象である。しかし、炭素空孔導入に伴う構造緩和を考慮した場合、49 at% C から 50 at% C の間で生成エネルギーが大きく低下し、化学量論組成よりも生成エネルギーが低い領域が現れる。一般的には、欠陥濃度の増加と共に構造緩和によるエネルギーの利得も増加するため、生成エネルギーが単調に増加する傾向は構造緩和を考慮した場合も変わらない。また、図 2 に示した化学結合状態から分かるように、化学量論組成においてフェルミ準位付近の状態密度が小さくなっており、結合軌道成分が全て占有された状態になっているため、化学量論組成が最も安定な結合状態であることを示唆している。今回得られたような化学量論組成付近での構造緩

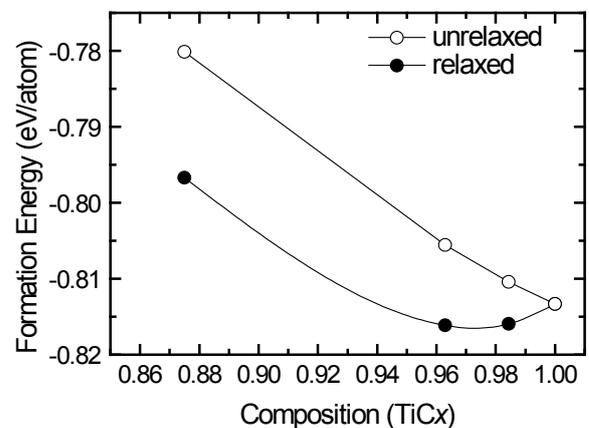


図 3 TiC の生成エネルギーの炭素濃度依存性

和による大きな生成エネルギーの低下が起こる原因として、炭素空孔導入に伴う化学結合状態の変化や構造緩和が長距離に及んでいることが考えられる。金属中の単空孔の場合は、空孔導入に伴う化学結合状態の変化や構造緩和は空孔の近接原子で見られるものの第二近接以降は顕著な変化は現れない。しかし、空孔導入に伴う化学結合状態の変化や構造緩和が長距離に及ぶ場合は、欠陥濃度の増加に伴う欠陥同士の相互作用が低濃度から起こるため、化学量論組成付近で構造緩和に伴う大きなエネルギーの低下が起こり、欠陥濃度が増加すると構造緩和によるエネルギーの低下が抑制される可能性がある。

3.3 炭素空孔周辺の構造緩和

図4に今回計算した中で最も炭素空孔濃度が低い49.219 at% C ($\text{Ti}_{64}\text{C}_{63}$)における構造緩和後の(001)面の結晶構造を示す。第一近接のTi原子が0.097 Å (結合距離の4.48%)外側に緩和しており、その結果、炭素空孔の[100]方向にあるTi-Cの結合距離が2.173 Åから2.059 Åへと5.23%短くなっている。金属の場合、空孔周辺では第一近接の原子が1~3%程度内側に向かって緩和する。TiCが侵入型化合物であることを考えると、空孔形成ともうな構造緩和は金属と同様に空孔周辺の原子が内側に緩和することが予想されるが、今回の結果は反対の傾向を示している。金属酸化物などのイオン結合性の結晶の場合、空孔周辺では同種原子のクーロン反発により第一近接原子は外側に緩和する傾向を示す。有効電荷の解析結果からTiCでもチタンから炭素へ電荷移動が生じており、Ti-C結合にはイオン結合の成分も含まれていると考えられるが、クーロン反発が構造緩和の支配的要因になる場合は、クーロ

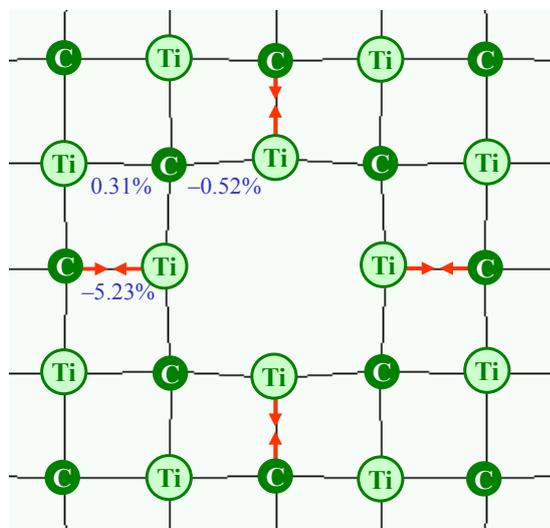


図4 炭素空孔周辺の構造緩和

ン反発に伴うエネルギーの上昇が現れるはずであり、今回のように構造緩和による顕著なエネルギーの低下がみられる場合には、クーロン反発が構造緩和の支配的要因になっているとは考えられない。

3.4 炭素空孔周辺の電子密度の変化

炭素空孔の導入に伴う化学結合状態の変化を調べるため炭素空孔を導入し構造緩和を行っていない場合の電子密度から完全結晶の電子密度を引いた差電子密度を調べた。その結果を図5に示す。一般に空孔の導入により結合が切れた電子が近接原子に再配分されるため近接原子間の電子密度が増加する傾向がある。TiCの炭素空孔の場合も、一般的な傾向と同様に近接のチタン原子間の電子密度の増加がみられるが、炭素空孔の[100]方向にあるTi-C結合間でも顕著な電子密度の増加がみられる。このように空孔の近接原子より離れた領域で大きな電子密度の変化が起こるのは、TiCが共有結合性だけではなくイオン結合性も有していることに起因していると考えられる。すなわち、TiC中でチタンから炭素への電荷移動によりマイナスに帯電している炭素が抜けることにより、炭素空孔周辺は相対的にプラスに帯電することになる。この炭素空孔周辺のプラスの帯電を遮蔽するために、空孔周辺の外側にあるTi-C間の電子密度が増加すると考えられる。また、このTi-C間の電子密度の増加によりTi-C間の結合距離が短くなり図4に示したTi原子の外側への構造緩和を引き起こしていると考えられる。このような共有結合性とイオン結合性を併せ持つことにより起こる欠陥導入による大きな構造緩和とエネルギーの低下はCoTiのCo不正位置原子でも見ることができる⁽⁹⁾。

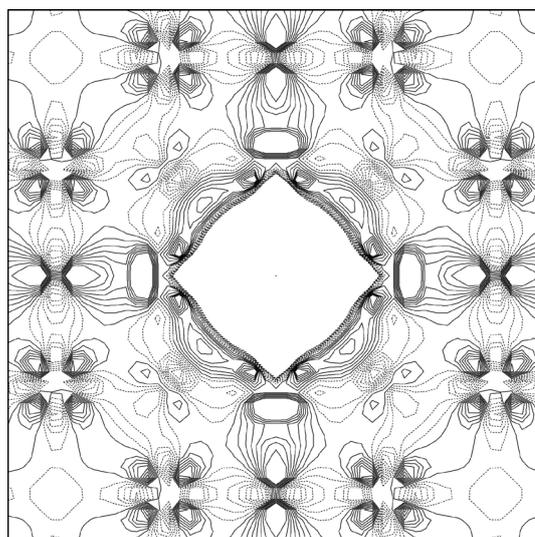


図5 炭素空孔周辺の差電子密度図

3.5 炭素空孔の水素トラップ能

水素分子を基準にして TiC 中の炭素空孔と水素原子の結合エネルギーを計算すると -0.85 eV となった(ここでは結合力を有する場合を負の値にとっている)。また、鉄中での 4 面体位置に対する結合エネルギー 0.11 eV を基準にとると、鉄中での水素と TiC 中の炭素空孔の結合エネルギーは -0.96 eV となり、非常に強いトラップサイトとして働くことが分かる。

また、TiC における水素放出の活性化エネルギーを水素が炭素空孔にトラップされた状態と隣接する 4 面体位置に存在する場合のエネルギー差から計算すると 1.01 eV となった。これは実験で報告されている水素放出の活性化エネルギー $0.70 \sim 1.42 \text{ eV}$ ⁽⁸⁾ と一致する値である。

4. まとめ

第一原理計算により TiC 中の炭素空孔の安定性および炭素空孔の水素トラップ能を評価した。TiC 完全結晶の化学結合状態はフェルミ準位付近の状態密度が小さく、結合軌道が完全に占有された状態であるため、炭素空孔が安定に存在する理由は説明できないが、炭素空孔を導入した計算を行うと、構造緩和により化学論組成付近で大きく生成エネルギーが低下し、49 から 50 at%C に化学量論組成より生成エネルギーが低くなる領域が現れる。これは TiC の化学結合状態が共有結合性だけでなくイオン結合性もあわせ持っていることに起因している。また、TiC 中の炭素空孔は鉄中の水素原子に対して -0.96 eV の結合エネルギーを有しており、非常に強いトラップサイトとして働くと考えられる。

参考文献

- (1) V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, O. Jepsen, N. E. Christensen and O. K. Andersen, *J. Phys. Chem. Solid* 49 (1988) 841.
- (2) H. W. Hugosson, P. Korzhavyi, U. Jansson, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165116.
- (3) G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- (4) G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- (5) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- (6) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- (7) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- (8) F.G. Wei and K. Tsuzaki, *Metall. Trans. A* 37 (2006) 331.
- (9) M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 144103.

液晶性の可能性の探求と高性能・高機能デバイスの開発

尾崎雅則

我々のグループでは、液晶の優れたポテンシャルを最大限に引き出し、これまでにない機能応用の可能性を探索している。具体的には、(1) 液晶の自己組織性を生かした高移動度の有機半導体の開発とそれを用いた塗布型有機薄膜太陽電池の開発、(2) 高次秩序相を有するコレステリックブルー相液晶を利用した電気光学効果の基礎解明と機能応用、(3) 液晶性を有する光重合性化合物をモノマーとして用いた高分子/液晶ナノコンポジットとその高速光デバイス応用に関する研究等を重点的に推進している。以下では、(1) の有機半導体と太陽電池応用について述べる。

1. はじめに

液晶は、テレビやモニターなどのディスプレイの代名詞となっているが、元々は、液体とか固体とかと同様に物質の状態を示す言葉である。すなわち、結晶のような分子配列秩序とともに液体のような流動性を備えている状態を指す言葉であり、前者の性質から大きな異方性や高い外場応答性が発現し、しかも後者の性質から大面積で一様な配向を簡便で容易なプロセスで実現できる特徴がある。それらを最大限に活用したものが今日の大型液晶テレビである。しかしながら、この液晶の魅力的な性質は、決してテレビなどへの応用に限られるものではなく、また、光学材料・デバイスへの応用にとどまることなく、まだまだ尽きない可能性を持っている。我々は、液晶の電子デバイス応用に関する研究を行っており、以下では太陽電池への応用について述べる。

2. 液晶性有機半導体と塗布型太陽電池応用

ドナー-アクセプター型の有機薄膜太陽電池は、大面積、軽量、フレキシブルの次世代太陽電池として注目されている。これまで、ドナー分子を中心に様々な材料が探索され、また、変換効率向上に重要なバルクヘテロ構造の形成に関する技術が大きく進歩し、光吸収波長においては 80%以上の外部量子効率が達成されている。しかしながら、変換効率において、Si 太陽電池などに比べてまだまだ劣っており、さらなる効率改善において革新的な技術の導入が不可欠である。そこで我々は、高いキャリア移動度を示す液晶有機半導体を開発し、それを用いた有機薄膜太陽電池の開発を行っている。

我々は、長年、高度な自己組織性を示す高次液晶材料の研究と、 π 共役系高分子とフラレン誘導体をベースにした有機太陽電池の研究を行ってきた。特に、 π 共役系高分子、いわゆる導電性

高分子と C_{60} との複合により、光誘起高速電荷移動が起こることを世界で初めて発見し、現在の高分子系有機薄膜太陽電池の研究の発端を作った。

しかし、高分子材料が抱える純度の問題などを考えた場合、低分子材料での塗布プロセスの検討が必要である。なかでも、これまで低分子系の有機薄膜太陽電池として広く研究されてきたフタロシアニン系の材料は、電子感光体や顔料に既に応用されているように、耐光性が高く堅牢な分子であり、太陽電池に適していると言える。このような背景のもと、溶媒に可溶で塗布成膜可能な低分子有機半導体材料の開発が近年進められている。

有機半導体材料の場合、分子間の電荷移動を促進するために分子間相互作用を強くするように分子設計される。しかしながら、このような場合、分子が強く凝集するため溶媒に不溶となる。そこで、電気伝導のための強い分子間相互作用と溶媒可溶性のための弱い相互作用とをいかに両立するかがポイントとなる。分子間相互作用の制御により発現する液晶性を活用することにより、溶解性と電子伝導性の両立が可能となる。液晶性の有機半導体は、これまで多く研究されてきたが、ここでは、フタロシアニン骨格を有する高移動度ディスコティック液晶を用いたバルクヘテロ型薄膜太陽電池を紹介する。用いるディスコティック液晶 $C6PcH_2$ の分子構造を図 1 に示す。1,4,8,11,15,18,22,25 位にアルキル鎖を導入した non-peripheral 置換のフタロシアニンであり、側鎖の立体障害によって分子スタックが阻害され disordered hexagonal columnar (Col_{hd}) 相をとる。この化合物は、disordered columnar 相となるにもかかわらず、 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度が報告されている。特にヘキシル基を有するものは、カラムナー相において電子移動度およびホール移動度がそれぞれ $0.33\text{cm}^2/\text{Vs}$ および $0.21\text{cm}^2/\text{Vs}$ と両極性の高い移動度が確認され、

固体相でもカラムナー構造が保持され、ホール移動度は最大 $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子移動度も最大で $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する。ちなみに、中心金属として Ni を含む C6PcNi では、同じく結晶相（室温）で $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度を示し、熱安定性を高めた C6PcCu では、結晶相で $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 近い電子移動度が観測されている。

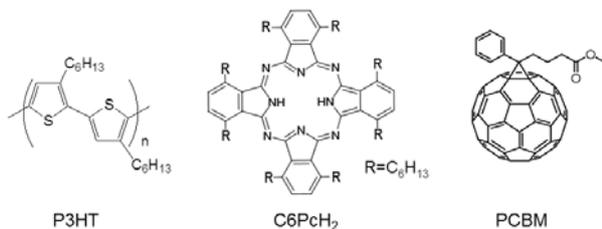


図1. 我々が開発している液晶性フタロシアニン(中央)の分子構造。左は典型的な高分子有機半導体の P3HT、右は太陽電池のアクセプターとして広く用いられている PCBM。

この液晶性フタロシアニンは、有機溶媒に可溶で塗布製膜可能であるため、PCBM との混合溶液のスピコートによりバルクヘテロ型の太陽電池が作製できる。図2は、ITO 基板上に MoO_3 バッファー層を、さらに対向電極である Al との界面に LiF 層を挿入したバルクヘテロ型素子 (Al/LiF/C6PcH₂:PCBM/MoO₃/ITO) の擬似太陽光照射下における電流密度-電圧特性である。短絡電流密度 $J_{sc} = 9.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧 $V_{oc} = 0.78 \text{ V}$ 、フィルファクター $FF = 0.58$ 、 $PCE = 4.2\%$ の比較的良好な太陽電池特性が得られ、バルクヘテロ構造が形成されているものと考えられる。ここで、バルクヘテロ構造薄膜においても C6PcH₂ のカラム構造に由来する X 線回折ピークが観測され、フタロシアニンの液晶構造秩序性が太陽電池特性に重要な役割を果たしているものと考えられる。さらに、側鎖アルキル基の長さの異なる同族体の中では、ヘキシル基で特に高い変換効率が観測されており、結晶状態においても分子秩序構造が維持されることが重要であると思われる。

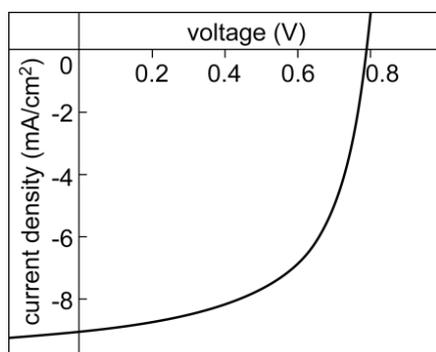


図2. Al/LiF/C6PcH₂:PCBM/MoO₃/ITO 太陽薄膜電池の電流電圧特性。

3. 混合アクセプタ材料による波長拡大

フタロシアニンの Q バンドと B バンド間の吸収窓を補うために、500nm 付近に吸収を持つ π 共役系高分子との混合系をアクティブ層として用いた。例として、P3HT : C6PcH₂ : PCBM の三種混合系の例を示す (図3)。500nm 付近では P3HT の吸収に対応した EQE が観測され、加えて 700nm 付近にはフタロシアニンの Q バンドに対応する EQE が得られており、その結果、変換効率が 70% 増大した。このことは、何れかの材料で吸収された光子からもキャリアが生成され、さらにそれらが活性媒質内のネットワークを伝播して外部に取り出せていることを示している。これまで、高分子系バルクヘテロ構造内に増感色素を混合する試みはあったが、いずれも吸収は存在するにもかかわらず明瞭な EQE は観測されていない。X 線構造解析の結果、効率の得られる混合比率の活性層において P3HT と C6PcH₂ の両者の構造が観測され、液晶性フタロシアニンの自己組織的カラム構造が保たれた結果と考えられる。

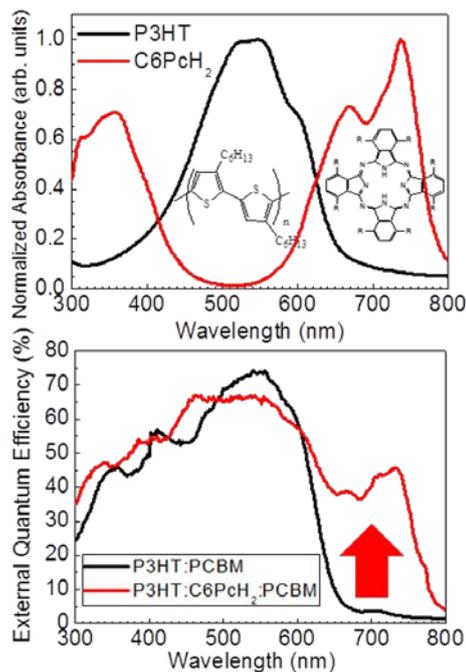


図3. C6PcH₂、P3HT、PCBM 混合活性層による波長範囲拡大

4. まとめ

ここでは、太陽電池への応用を例にとって液晶のポテンシャルを紹介した。液晶テレビが成功したのは、分子の配列による高機能と流動性と自己組織化による大面積可の両立にある。低コスト化が不可欠な太陽電池開発にこの性質が生かせるものと確信している。

本研究は、JST-ALCA、科研費等により支援を受けている。ここに感謝の意を表す。

Na フラックス法による GaN ウェハ作製技術とその実用化戦略

今出 完

1996年に東北大学の山根らによって報告された Na フラックス法は、温度 700~900°C、窒素 30~40 気圧の条件で Ga/Na 溶液中に窒素を溶解させ、過飽和状態にすることで GaN 結晶を晶出させる方法である。大阪大学では、本方法を用いて高品質・大口径バルク GaN 結晶の育成を実現するために、板状種結晶、及び微小種結晶を用いて、育成技術の研究開発が進めている。これまでに、HVPE 法等で作製した板状種結晶上にはサイズ 2~4 インチ、転位密度 $10^{4\sim5}/\text{cm}^2$ の GaN 結晶が得られている。

微小種結晶上においては、ピラミッド形状ではあるが、サイズは直径 2cm 以上、高さ 10mm 以上、転位密度ゼロの結晶が得られている。最近、微小種結晶から成長した複数の GaN 結晶を合体させることで高品質化と大型結晶化の両方を実現できる新規技術開発を進めており、2 インチ強の低反り GaN 結晶が育成されている。現在、その GaN 結晶は、HVPE 法等の気相成長法、及び Na フラックス法やアモノサーマル法等の液相成長法における種結晶として有望ではないかと考え、その検討を行っている。

1. はじめに

赤崎、天野らが開発した低温バッファ層効果⁽¹⁾および p 型電気伝導 GaN 結晶⁽²⁾によって初めて青色 LED が実現した GaN 系半導体であるが、電子物性も優れていることからパワーデバイス用材料としても期待されている。GaN 系光電子デバイスの高性能化には、GaN 基板ウェハの実用化が重要となる。基板ウェハとして重要な要件は、歪等が少なく高品質であること、大口径であること、低コストであること等が挙げられる。基板ウェハ用 GaN 結晶育成法としては、現在、気相成長法である HVPE 法⁽³⁻⁵⁾が実用化されている。一方、液相からの GaN 結晶育成方法としては、現在、1 万気圧の高圧下で窒素を Ga 融液に溶解させ、GaN 結晶を析出させる高温高圧法⁽⁶⁻⁸⁾、アンモニア超臨界溶液を溶媒に用いた育成法であるアモノサーマル法⁽⁹⁻¹¹⁾、そして Na/Ga 混合溶液を溶媒に用いる Na フラックス法⁽¹²⁻³⁰⁾が主に研究されている。本稿では、筆者らが研究開発してきた Na フラックス法における GaN 結晶育成技術の現状について紹介する。

2. Na フラックス法による GaN 結晶育成技術

GaN は常圧では分解性の材料のため、Si のようにメルト融液から直接育成することは出来ない。GaN 結晶の融液育成には 6 万圧力、2200°C といった高温高圧条件が必要になる。最もシンプルな GaN の液相成長としては、1 万気圧、1500°C 程度の高温高圧で窒素を Ga 融液に溶解させ、

GaN を析出させる高温高圧法が研究されてきた⁽⁶⁻⁸⁾。しかしこの方法では、転位密度が $10^2/\text{cm}^2$ 以下の高品質 GaN 結晶は育成できるものの、装置の制約から大型化や量産化が非常に困難であった。そのような状況にいて、東北大学の山根は、Ga 融液に Na を溶解させると、数十気圧程度の窒素ガス圧と 750°C 程度の温度で高品質 GaN 結晶が生成されることを見出した⁽¹²⁾。本方法は現在、Na フラックス法と呼ばれている。

この Na フラックス法では、比較的低温の Ga-Na 溶液に、Na 作用で窒素を溶かし込むことで GaN の過飽和が生じ、GaN 結晶が析出・成長する。ここで、Ga に Na を混合させた場合に窒素溶解度が大幅に増加する理由について述べる。図 1 に温度 800 °C、圧力 3 MPa における第一原理計算及び実験により得られた窒素溶解度の Ga-Na 比依存性及び元素の結合状態の模式図を示す。高 Ga 組成の条件では、Ga-Ga 結合が強く、Ga が窒素とあまり相互作用しないため、窒素が安定化せず溶解度が低いままであると考えられる。一方、Na 融液では Na が窒素と結合しないため窒素溶解度が低い。しかし、Ga と Na が適度に混合すると、孤立した Ga が生じ、その孤立して不安定となった Ga が窒素と相互作用するようになり、窒素溶解度が増加すると考えられる。このように、分子を形成しやすい Ga 原子を孤立させるという Na の効果により窒素溶解度が増加する。また、図 1 より Ga 比が 20~30 mol% のときに窒素溶解度が最も増加することが分かる。

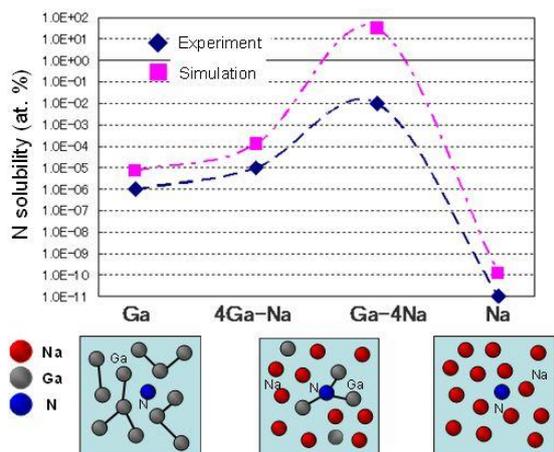


図1. 第一原理計算及び実験により得られた窒素溶解度のGa-Na比依存性、及び元素の結合状態の模式図

このように、Naフラックス法ではGaとNaの混合溶液に窒素が低圧で溶解するため簡便な方法であるとともに、得られたGaN結晶の品質は高いという特徴を持つ。一方で、自然核発生により多数の微結晶が析出してしまい、大型結晶化や高速成長は困難という問題があった。このような状況において筆者らは、溶液への炭素添加が自然核発生の抑制に⁽²³⁾、育成中の溶液攪拌^(20,26,28-29)が高速・高品質化にそれぞれ効果的であることを見出した。そして、気相成長法で育成されたGaN薄膜基板や自然核発生で得られたGaN結晶を種結晶として、液相エピタキシャル成長させることで大型結晶の育成が可能になることを示してきた⁽¹⁴⁾。特に、Naフラックス法で成長したGaN結晶では、気相法で作製したGaN平板種結晶よりも転位密度が自発的に数桁減少する機構が存在することが見出されるなど⁽¹⁸⁾、Naフラックス法は、他の手法よりも高品質結晶育成に有利な特徴を有することも明らかとなっていた。

現在、Naフラックス法によるバルクGaN結晶育成においては、次の2通りのアプローチにより研究開発が進められている。1つは板状種結晶を用いた方法であり、もう1つは微小種結晶を用いた方法である。前者は、大口径化に、後者は高品質化に有利である。ここでは、これらの方法により育成されたGaN結晶の現状について述べる。

3. 板状種結晶上のGaN結晶育成技術

溶液攪拌機構付き結晶育成装置により、HVPE法で作製したc面板状種結晶上に2~3インチサイズの均一なGaN結晶(図2)が育成できている(最近では4インチGaN結晶の育成にも成功している)^(26, 28-29)。炭素添加による核発生制御技術などの組合せにより、厚さ2~3ミリ程度の

バルク状GaN結晶の育成が30 μm/h程度の成長速度で再現性良く実現できている。

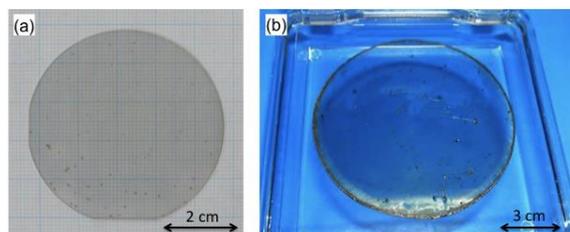


図2. 揺動機構付きGaN育成装置によりHVPE-GaN基板上に育成された(a)2インチGaN結晶、及び(b)4インチGaN結晶

また、転位密度に関しても、転位密度が $10^6/\text{cm}^2$ 以上のc面板状種結晶を用いて溶液攪拌しながら厚膜結晶を育成することで、転位密度が $10^3/\text{cm}^2$ から $10^5/\text{cm}^2$ 程度のGaN結晶が育成されている^(26, 28-29)。

Naフラックス法で育成したGaN結晶の伝導性制御に関するデータを表1に、不純物評価に関するデータを表2に示す。

表1. Naフラックス法で育成したGaN結晶の電気特性

	キャリア濃度 (cm^{-3})	抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
ノドープ	$\sim 4 \times 10^{16}$	~ 0.2	930
Geドープ	$\sim 6 \times 10^{17}$	$\sim 10^{-2}$	430
	$\sim 3 \times 10^{18}$	$\sim 10^{-3}$	250
Znドープ	$\sim 10^{19}$ (Zn濃度)	$\sim 10^6$	—

表1から分かるように、as-grown結晶でも抵抗率が $0.2\Omega\text{cm}$ 程度と比較的低抵抗を示す。溶液にGeを添加することにより、さらなる低抵抗化が可能となり、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 程度のドーピングで比抵抗が $10^{-3}\Omega\text{cm}$ まで低減されることが分かってきた。一方、高抵抗化に関してはZnドープにより $10^6\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗化が観測されている。

4. 微小種結晶上のGaN結晶育成技術

次に、微小種結晶からのGaN結晶育成について述べる。一般的に、Si結晶や酸化物結晶育成の事例から分かるように、小さな種結晶から育成することは、転位の低減などの高品質化に有利となる。図3は微小種結晶から育成した口径2cm以上で高さ1.2cm程度のバルク状GaN結晶である。図3の結晶を切断・研磨して転位密度を評価したところ、転位は観測されなかったことから、微小種結晶を用いると極めて高品質GaN結晶が育成できることが示された⁽³¹⁾。

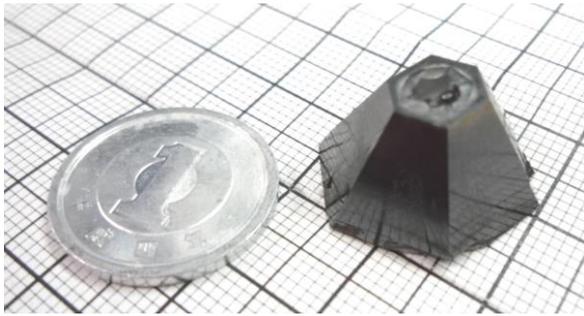


図3. Na フラックス法より微小種結晶上に育成した大型バルク状 GaN 結晶。



図5. 複数の GaN 結晶を合体させて育成した 2 インチ GaN 結晶

一方、パワーデバイス用基板ウエハとしては 6 インチ以上の大口径化が要望されているため、現在、短時間に大口径化を実現できる新規技術の開発を行った。具体的には、図 4 に示すように、Na フラックス法の特徴である横方向成長が速く、転位が減少する機構を活かすことで、複数の結晶を合体させることが出来れば、比較的容易に 8 インチ以上の大口径化が実現するのではないかと考えて研究を開始した。まずは 2 点の種結晶から成長させたところ、成長初期においては、合体界面では不整合が見られたものの、成長後期においては合体界面において転位の発生は認められなかった⁽³²⁾。現在では、図 5 に示すように 2 インチの GaN 結晶育成が可能となった⁽³³⁾。この技術の特徴として、低反りの GaN 結晶が得られることが挙げられ、最大 100m 程度の曲率半径の 2 インチ GaN 結晶が得られている。これは GaN 結晶育成において最も問題となっていた種結晶を実現できることを意味している。

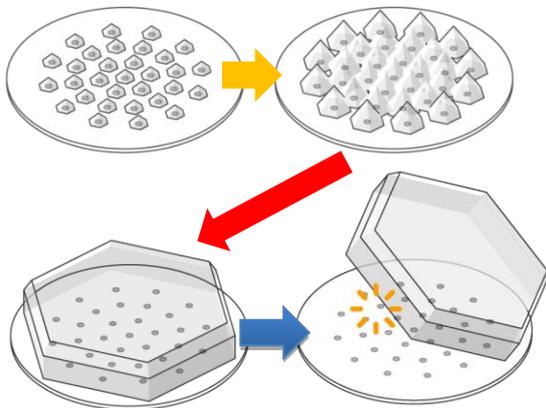


図4. 複数の GaN 結晶が横方向成長により合体し、大型結晶となっていく模式図

5. まとめと今後の実用化戦略

筆者らが研究開発してきた Na フラックス法によるバルク GaN 結晶育成技術について現状を述べた。GaN 基板としては、Na フラックス法で育成した GaN 結晶は優れた結晶品質を有することが示された。また、最近開発された複数の種結晶から成長させた GaN 結晶を合体させる方法により、低反り高品質化と大口径化の両方が実現可能な見通しが得られている。今後、このような低反り大口径 GaN 結晶は種結晶として有用と考えられることから、HVPE 法等の気相法や Na フラックス法、アモノサーマル法等の液相成長法によりバルク結晶育成を検討し、低コスト GaN ウエハ量産化プロセスの最適解を見出すことが重要と考えている。

本研究は、NEDO、JST、科研費、企業との共同研究等により支援を受けている。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- (1) H.Amano, N.Sawaki, I.Akasaki, Y.Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 353.
- (2) H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu, I.Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L2112.
- (3) A. Usui, T. Ichihashi, K. Kobayashi, H. Sunakawa, Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, Phys. Stat. Sol. A 194 (2002) 572.
- (4) K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, S. Nagao, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3011.
- (5) T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, T. Mishima, Phys. Stat. Solidi C 8 (2011) 2110.

- (6) S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, 166 (1996) 583.
- (7) S. Porowski and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, 178 (1997) 174.
- (8) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, 66 (1984) 1.
- (9) A. Yoshikawa, E. Ohshima, T. Fukuda, H. Tsuji, K. Oshima, *J. Cryst. Growth*, 260 (2004) 67.
- (10) T. Hashimoto, F. Wu, J.S. Speck, S. Nakamura, *Nat. Mater.* 6 (2007) 568.
- (11) R. Dwillinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Zajac, M. Rudzinski, R. Kudrawiec, W. Strupinski, J. Misiewicz, *Phys. Stat. Solidi A* 208 (2011) 1489.
- (12) H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi and F. J.DiSalvo: *Chem.Mater.* 9 (1997) 413.
- (13) T. Iwahashi, F. Kawamura, M. Morishita, Y. Kai, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* 253 (2003) 1.
- (14) F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L4.
- (15) F. Kawamura, T. Iwahashi, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L729.
- (16) F. Kawamura, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L879.
- (17) M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 91.
- (18) F. Kawamura, H. Umeda, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, H. Okado, K. Arakawa, H. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 2528.
- (19) F. Kawamura, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Mat. Sci., Mat. in Electronics* 16 (2005) 29.
- (20) R. Gejo, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 7689.
- (21) M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 34.
- (22) D. Kashiwagi, R. Gejo, Y. Kangawa, L. Liu, F. Kawamura, Y. Mori, T. Sasaki, K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 1790.
- (23) F. Kawamura, M. Morishita, M. Tampo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3946.
- (24) F. Kawamura, M. Tampo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3019.
- (25) F. Kawamura, M. Morishita, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 4647.
- (26) Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, Y. Yoshimura, T. Sasaki, *Phys. Stat. Solidi A* 207 (2010) 1269.
- (27) M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, Y. Mori, *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 075501.
- (28) Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, Y. Yoshimura, T. Sasaki, *Phys. Stat. Solidi C* 8 (2011) 1445.
- (29) Y. Mori, M. Imade, K. Murakami, H. Takazawa, H. Imabayashi, Y. Todoroki, K. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, 350 (2012) 72.
- (30) Y. Konishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, Y. Mori, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 025503.
- (31) M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *Cryst. Growth Design* 12 (2012) 3799
- (32) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 095501
- (33) M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express*, 7 (2014) 035503

プラズマおよびプラズマ表面相互作用解析

浜口 智志、吉村 智、唐橋 一浩

幾世 和将、伊藤 智子、磯部 倫郎

1. はじめに

イオン、電子および中性粒子の混合気体であるプラズマは、それらのもつ高い運動エネルギーや、高い化学反応性のために、様々な産業分野で幅広く活用されている。本研究室では、このようなプラズマの挙動を基礎から解明するために、理論・シミュレーションおよび実験解析を連携させ、幅広いプラズマ科学の研究を行っている。以下に、本年度の研究活動概要を述べる。

2. プラズマ表面相互作用の分子動力学シミュレーション解析

2-1. 半導体エッチングプロセス

シリコン窒化膜は、半導体デバイスにおいて様々な用途で使われている。一般に、シリコン窒化膜は、シリコン酸化膜に比べて、膜が緻密で、 H_2O や Na^+ が拡散しにくく、また、高い引張り応力をもつ。こうした性質から、シリコン窒化膜は、シリコンの選択酸化 (LOCOS) プロセスのマスク材として、また、キャパシタの絶縁膜、層間絶縁膜、ゲートのサイドウォールのような保護膜、ひずみシリコンの FET チャネルを形成するためにキャップ層材料、エッチングや CMP (化学機械研磨) プロセスのエンドポイント検出膜 (ストップ膜) 等として用いられている。

これらのシリコン窒化膜のエッチングプロセスには、ハイドロフロロカーボン (HFC) 気体から生成したプラズマが広く用いられている。本研究は、窒化膜エッチングの表面反応過程を分子動力学 (MD) シミュレーションによって解析し、シリコン窒化膜エッチングプロセスにおける水素の役割を解明することを目的とした。本研究で用いたシミュレーションには、Si, N, O, C, H, F からなる系の共有結合とファンデルワールス力の原子間相互作用の古典的モデルを採用したコードを用いた。シミュレーションでは、 Si_3N_4 (以下では、SiN と略記) の基板の数値モデルを作成し、入射イオン種として、 CH_2F^+ 等のイオン種を一定の入射エネルギーでモデル基板に照射した際のスパッタリング・イールドや表面組成を計測した。

これまでの研究の問題点は、MDシミュレーションによって、SiN のスパッタリングイールドを定量的に決定することができないことにあった。その原因とし

て、エッチングプロセスにおける SiN 上のポリマー膜形成過程の再現が、MD シミュレーションでは難しいことにある。

本年度の研究では、炭素間結合ポテンシャルに対して、フッ素 (F) 原子が結合する際の電気陰性度の効果を取り入れることにより、より厳密なポテンシャル関数を導入した [1]。表 1 に炭素(CC)間および炭素フッ素 (CF) の結合の強さを、第一原理シミュレーションで得たデータを示している。これからわかるように、電気陰性度の高い F 原子が C 原子に結合することにより、その C 原子の他の C 原子と結合軌道の電子が F 側に偏ることによって、対応する CC 結合が弱まること、および、生成された CF 結合が強まるのがわかる。この結合ポテンシャルモデルを導入して、フロロカーボン (FC)イオン、HFC イオンによる SiN のエッチングシミュレーションを行うことにより、より実験値に近いエッチングイールドを得た。同シミュレーションコードを用いて、SiN 基板に、500eV の CF_2^+ イオンを照射量約 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ だけ照射する数値実験を行い、その結果得られた表面近傍の各原子の数密度の深さ方向分布を図 1 に示す。このシミュレーションの結果では、表面に形成される CF ポリマー層の体積において、F と C の原子数がほぼ 1:1 となっており、X 線光電子分光 (XPS) で観測される表面堆積膜中の FC 比とほぼ同様な値が得られた。

Bond types	Bond energy (eV)	
	without electronegativity effect of F	with electronegativity effect of F
C=C	8.56 (C_2H_2)	4.82 (C_2F_2)
C=C	6.34(C_2H_4)	3.10 (C_2F_4)
C-C	4.00(C_2H_6)	3.84 (C_2F_6)
C-F	4.82 (CF of CF_4)	5.35 (CF of C_2F_4)

表 1: CC および CF 結合の電気陰性度の効果 (第一原理シミュレーション結果)。

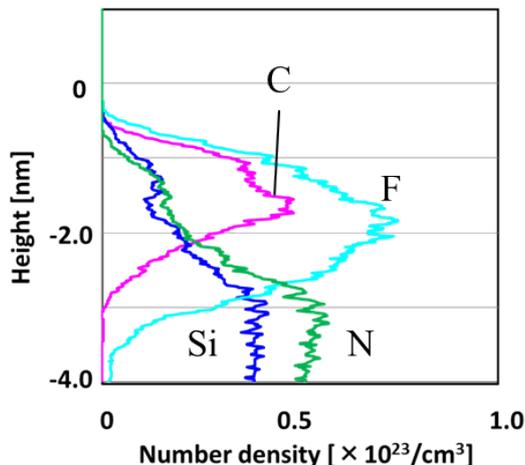


図 1: SiN 基板に、500eV の CF_2^+ イオンを照射量約 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 照射する MD シミュレーションから得られた SiN 基板表面近傍の原子数の深さ方向分布。

2-2. クラスターストリーミングプロセス

当研究室では、クラスター（イオン）ビームを用いた磁性体材料のエッチングプロセスの開発も行っている。Ni 等の磁性体材料は、大気圧下では、一酸化炭素 CO と反応して、テトラカルボニルニッケル分子 $Ni(CO)_4$ が生成され、Ni の脱離が起こることが知られている。低圧下で、同様な反応をおこし、かつ、ある程度の非等方的エッチング反応を誘起することを目的に、各 CO 分子は、きわめて微小な運動エネルギーをもち、かつ、CO 分子が高密度で Ni 表面に接する可能性のある低エネルギー CO クラスターストリーミングの Ni 表面への照射の影響を解析する必要がある。この効果を理論的に予測するために、本年度は、Ni-C-O の三原子系の原子間相互作用関数を開発した。現在、このポテンシャル関数を用いて、低エネルギーの CO クラスターストリーミングと Ni 表面の相互作用を解析する準備を進めている。

図 2 に、予備的なシミュレーションとして行った、テトラカルボニルニッケル分子 $Ni(CO)_4$ が、運動エネルギー 25eV で Ni 表面に入射した MD シミュレーション結果を示す。

3. プラズマ表面相互作用の実験解析

3-1. イオンビームエッチング解析

サブ 10nm 世代のプロセス開発において、既存の Si 系材料および新材料を対象に、低ダメージ・高精度の高選択性プラズマエッチング技術を確認することは極めて重要である。このためには、イオン衝撃を必要最低限に抑え、ラジカル反応を最大限に活用した新しいプラズマプロセス技術を確認し、高選択性および低ダメージを実現することにより、高精度の加工技術を実現することが要求される。そこで、本研究は、エッチ

ングプロセスにおけるプラズマ表面相互作用の化学反応の素過程を個別に説明するため、マルチビーム装置（図 3）を用いて、スパッタリングイールドの評価および、ビーム照射後の表面解析を行った [2]。

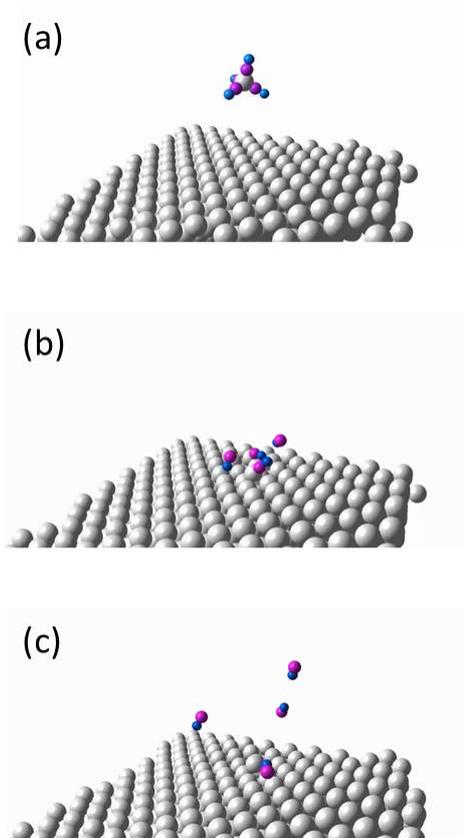


図 2: テトラカルボニルニッケル分子 $Ni(CO)_4$ が、運動エネルギー 25eV で Ni 表面に入射した MD シミュレーション結果。

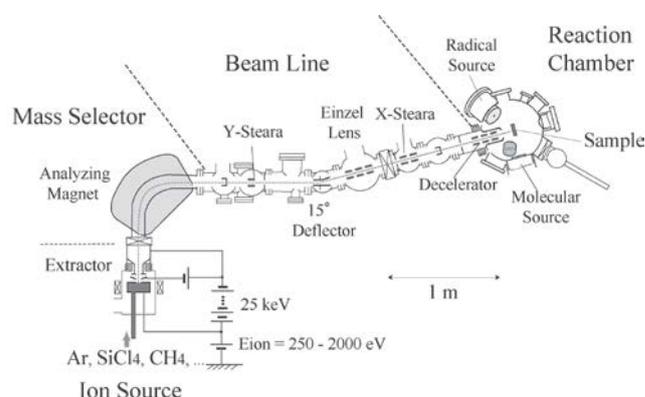


図 3: 本研究で用いられたマルチビーム装置の鳥瞰図。

本研究では、特に、ハロゲン系プラズマを用いた Si

のゲートエッチングプロセスにおける Si の再堆積に関与するビーム表面相互作用、および、磁気抵抗メモリ (MRAM) 等に用いられる磁性体や金属に対する反応性高選択性エッチングプロセスに関与する各種難エッチング材料のスパッタ過程の解明を目的として、研究を行った。

3-2. MRAM 微細加工を目指した磁性材料エッチング

磁気トンネル接合 (MTJ) セルを構成する磁性体薄膜の微細加工技術として非ハロゲン系ガスであるメタノール等を用いたコロージョンのないエッチングプロセスの開発が進められている。しかしながら、磁性体膜表面に形成される酸化層は、磁気特性を劣化させる要因となっている。本研究では、希ガス、メタノール、アンモニア等を含むプラズマに含まれる反応性イオン (Ar^+ , CO^+ , N^+ 等) の磁性体薄膜 (Ni, Co 等) およびマスク材料 (Ta , TaO_x) に対するエッチング特性を評価し、その反応性を明らかにした。

例えば、 NH_3/CO 等の反応性プラズマを用いた磁性体エッチングプロセスにおいて、 Ta はマスク材料として広く使用されているが、マスクの「肩落ち」など、形状の劣化が課題となっている。昨年までの研究で、プラズマに含まれる N^+ , CO^+ イオンによって Ta 表面が酸化および窒化し、かつ、酸化層および窒化層の厚さは入射イオンの角度に強く依存していることを明らかにした。本年度の研究では、 Ta の酸化膜・窒化膜に対して Ar^+ , CO^+ および N^+ イオンによるエッチング特性を評価した。図 4 に、 Ar^+ イオンによる Ta , TaO_x , TaN_x のエッチングイールドを示す。(TaO_x を Ta_2O_5 , TaN_x を TaN として換算) Ta に比べ TaO_x , TaN_x いずれも低いイールドを示している。この結果は、 Ta 表面に形成されている窒化膜や酸化膜が物理的スパッタリングを阻害する要因であることが示された。

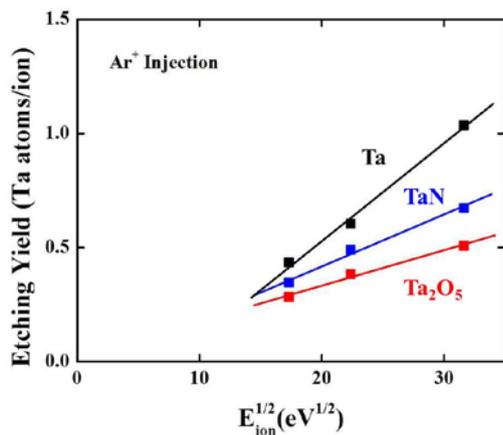


図 4: Ta およびその窒化・酸化膜の Ar^+ イオンビームに対するスパッタリング・イールドの入射エネルギー依存性。

3-3. 透明電極材料エッチング反応

ITO (Indium tin oxide) や ZnO 等の導電性材料は透明電極として広く用いられており、今後さらなる用途の拡大に伴い、従来にない微細加工技術が求められている。現在、透明電極材料のエッチングプロセスには、 CH_4 プラズマが用いられているが、更に高精度の加工を実現するためには、プラズマ中に含まれる化学種のエッチング反応における役割を明らかにする必要がある。本研究では、ITO および ZnO 薄膜に対して、 CH_4 プラズマに含まれる CH_x^+ イオンのエッチング特性を評価した。具体的には、質量分離イオンビーム装置を用いて、 Ar^+ , CH^+ および CH_3^+ イオンビームをの ITO と ZnO の基板を照射し、そのイールドを計測するとともに、イオン照射後の表面の化学状態を、XPS を用いて評価した。図 5 に、 Ar^+ および CH_3^+ イオンによる ITO, ZnO のスパッタリング・イールドを示す。ITO の場合では、イオンエネルギーが 500eV 以上の場合、 CH_3^+ イオンによるイールドは Ar^+ と同じ値を示すが、 300eV 以下の場合、 Ar^+ に比べ低く、エッチング反応が抑制されている。一方、 ZnO のエッチングでは、 Ar^+ に比べて CH_3^+ イオンによるイールドが高い。これらの結果は、 CH_3^+ イオンに含まれる水素が、ITO, Zn エッチング反応において異なる影響を与えていることを示唆する。

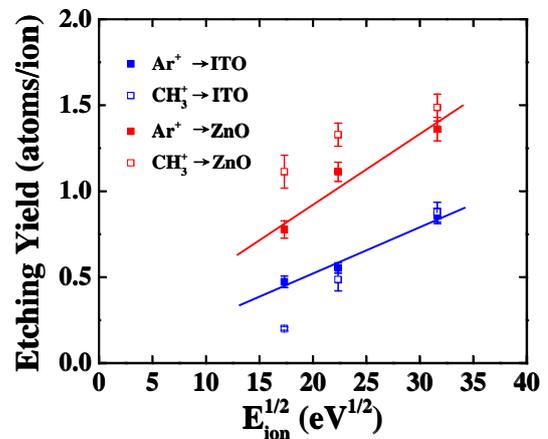


図 5: CH_x^+ イオンによる ITO および ZnO エッチングイールド

4. 大気圧プラズマに接する気液界面と液中ラジカル生成

低温非平衡大気圧プラズマへの接触によって引き起こされる水中での化学反応は、大気圧プラズマ由来の ROS や RNS が持つ生物学的効果を解明する上で非常に重要である。本研究では、気相中の放電が生成する電子、イオン、および各種活性種が、純水に溶け込む過程と、純水中における化学反応を数値的に解析することにより、プラズマと接する純水中で生成される電子・イオン・各種活性種の密度の時間変化を求めた。

本年度は、昨年までに行ったグローバルモデル（ゼロ次元）シミュレーションを拡張し、1次元反応輸送シミュレーションコードを開発した [3]。また、グローバルモデルによるフェントン反応解析も併せて行い、水溶液中の鉄イオン成分によるOHラジカル形成の可能性について調べた。

また、シミュレーションのインプットパラメータとなる大気中生成イオン種の同定を行うため、ヘリウムジェットプラズマの質量分析を行った [4]。

5. イオンビーム技術による固体触媒開発

単体のインジウムまたはケイ素化合物には触媒活性がなくても、両者の相互作用によって活性が発現する可能性があることが知られている。本研究では、イオンビーム技術を用いてこのような触媒の合成に取り組んでいる。作製した試料の触媒特性の分析については、阪大工応用化学科（馬場&安田研究室）と共同研究を行っている。酸化ケイ素基板へインジウムを注入することによりインジウムとケイ素の相互作用を誘起することを試みたところ、ある特定の注入エネルギーの場合に触媒活性の発現を観測した。H25年度には、触媒効果の基板温度への依存性を調べた。触媒効果が発現するのは常温の酸化ケイ素基板にインジウムを注入した場合のみであり、200~800℃の酸化ケイ素基板にインジウムの注入を試みた場合には、試料表面でインジウム層とケイ素層が分離する、または試料からインジウムが蒸発する、などの理由によりインジウムとケイ素の相互作用が不十分になり、触媒効果が現れないことがわかった[5]。また、ガリウムとケイ素化合物の相互作用に基づく触媒の開発にも取り組んだ[6]。

6. 水素プラズマ曝露によるPMMA樹脂のエッチング耐性の改善

半導体デバイスの微細化が進展するとともに、エッチングプロセスでフォトリソマスクに起こる変形が問題になってきている。近年、水素プラズマに直接曝露することによってレジストの硬化処理を行い、エッチング耐性を改善する試みが注目されている。しかしながら、実際に試料のエッチングレートの値を測定して、膜質硬化やエッチング耐性の変化を定量的に評価する研究はまだ行われていない。本研究では、水素プラズマ曝露前後でのアルゴンイオンビームまたは紫外線照射に対する試料のエッチングレートの変化を測定した。また、水素プラズマ曝露による試料表面改質の分析を行った。レジストの材料モデルとして、エッチングレートなどの性質が既に知られているポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) を試料として用いた。その結果、水素プラズマ曝露によってPMMA中の酸素が選択的に除去され、試料がアモルファスカarbonに改質されていること、改質層の膜厚は約40nmに及ぶこ

と、イオンビームや紫外光に対するエッチングレートの値が約半分に低下していることがわかった[7,8]。

謝辞

本研究の遂行において、木内正人特任教授(産業技術総合研究所(AIST)主任研究員)、寒川誠二特任教授(東北大学教授)、S. Benkadda 客員教授(エクス=マルセイユ大学(仏)教授)、関係する学生諸君から大きな貢献を頂いた。また、本研究は、科学研究費補助金のほか、Semiconductor Research Corporation (SRC)、キャノン(株)、ソニー(株)、東京エレクトロン(株)、(株)半導体理工学研究センター(STARC)、(株)日立製作所、富士通研究所(株)、(株)サムスン日本研究所等の助成を受けて行われた。また各種の共同研究において多大なご貢献を頂いた吉川秀樹教授(大阪大学医学系研究科)、名井陽准教授(大阪大学病院)、馬場章夫教授(大阪大学理事・副学長)、安田誠准教授(大阪大学工学研究科)、西原祥子教授(創価大学)、杉本敏司准教授(大阪大学工学研究科)、松尾二郎准教授(京都大学工学研究科)、木下啓蔵教授(東北大学)および、それぞれの研究チームメンバーの方々に、心より謝意を表す。

文献

- [1] K. Miyake, T. Ito, M. Isobe, K. Karahashi, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 03DD02 (2014).
- [2] K. Karahashi and S. Hamaguchi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** (2014) 224008(15pp).
- [3] K. Ikuse, T. Kanazawa, and S. Hamaguchi, in *Book of Abstracts of 8th International Conference on Reactive Plasmas/31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31:February 4-7, 2014, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan)*, 4P-PM-S09-P26.
- [4] T. Ito, K. Sekimoto, and S. Hamaguchi, in *Book of Abstracts of 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31:February 4-7, 2014, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan)*, 6P-PM-S09-P19 (p.603).
- [5] S. Yoshimura, K. Ikuse, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, and S. Hamaguchi, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **315** (2013) 222.
- [6] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, and S. Hamaguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **12** (2014) 197-202.
- [7] 吉村智, 幾世和将, 杉本敏司, 村井健介, 木内正人, 浜口智志, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **56** (2013) 129.
- [8] S. Yoshimura, K. Ikuse, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, and S. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013) 090201.

プラズマプロセスとポリマー材料の高機能化

杉本敏司 Faiz Azli Bin Azlan

1. はじめに

ポリマー(高分子)材料,あるいは合成樹脂やプラスチックと呼ばれる材料は,多種・多様であり,私たちの身近にも多く使用されている. さて,これらのポリマー材料と放電(プラズマ)との関わりは,意外と古い. 特に,コロナ放電などの空気中で生じる放電現象は,材料表面の親水性を高めるので,ポリマーに印刷する工程に欠かせない重要な前処理法となってきた. ただし,これ以外の実用的な利用はあまり例が無い. たとえば,有機原料ガスを励起して気相(プラズマ)重合させ基板へ膜付けできれば様々な応用へと発展するはずであるが,ポリマーの耐熱性の低さや重合反応の制御の難しさにより実用化しなかったものと思われる.

しかし最近,耐熱性も含めて様々な改良がなされ,ポリマー材料は他の有機材料とともに,マイクロデバイスなどの形成材料として注目されてきている. 今後は,プラズマ処理を新たな分子レベルでの加工技術として再認識し研究開発を進めていく必要があると考えている. 本報告では,独自の方法で発生させるインバータープラズマ¹⁾の応用研究として行ったポリメチルメタクリル酸(PMMA)塗布材,ポリスチレン板,およびシリコンポリマー板の表面処理について述べる.

2. PMMA 塗布材のプラズマ処理および親水性の測定

PMMA 材料は透明度や耐候性が高く,機械加工性も良い. また,適当な溶媒に溶かし,回転式コーターで厚さが均一な膜状に形成することも可能である. これまでに水素プラズマを照射することにより,表面の硬度を高める処理が可能であることを実験的に確かめている²⁾.

そこで本研究では,PMMA 塗布試料の水素プラズマ照射処理による表面プロセスをより詳しく調べるために,表面特性の一つである親水性についてその経時変化を調べた. 親水性は,水の接触角により評価した. この接触角測定は簡便であり,試料表面の親水基あるいは疎水基の存在が定性的に推定できるとともに,表面改質の効果を知るためのある程度の定量性も持つ.

測定は,プラズマ照射後,約1日後,8日後,15日後,39日後に,各試料に精製水を約0.5 μ リットル滴下し,それらの水滴の接触角を測定した(図1). その結

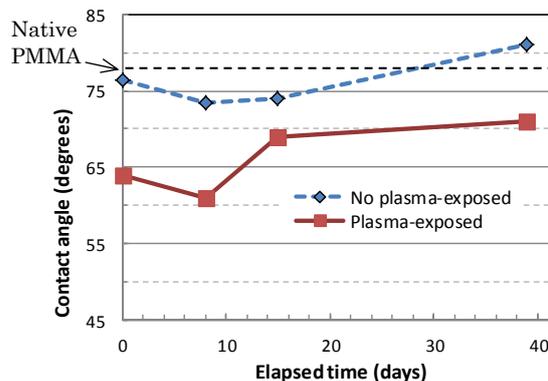


図1 PMMA 塗布サンプルの水素プラズマ処理後に測定した接触角(水)の時間推移

果,水素プラズマ処理による接触角減少が生じ,その効果が徐々に戻りながらも一定期間持続することが分かった. XPS 測定からは,表面が還元されていることが分かっている²⁾. 表面を酸化させる酸素ガスプラズマ処理³⁾と比較すると,現時点で親水化の効果は小さいが,今後は,水素プラズマプロセスのメカニズムを解明するとともに,表面硬化以外の応用の可能性を探っていききたい.

3. ポリスチレン(PS) 板材料の親水化

PS 材料は食品の包装に良く用いられるが,これは安価であることに加えて食品衛生的に,すなわち化学的に十分に安定なためである. 反面,親水化処理しにくく,処理できても,その効果は徐々に退行する. ここでは,2.で述べた水素プラズマ処理を行い処理効果の持続を狙う実験を行うとともに,厚さが0.5mmの板材に適応する処理法を開発したので報告する.

まず,プラズマ処理は低圧力での水素プラズマ処理とした. その条件にて厚手の板材の表面に均一なプラズマを生成するために,プラズマが集中して発生しやすい電極の露出を無くした試料ホルダー兼電極を試作した. プラズマ照射サイズは ϕ 25mmとした. 図2に試料ホルダーの外観およびプラズマ処理時に撮影した写真を示す.

プラズマ照射後,PS 板試料を分割し,各々を異なる

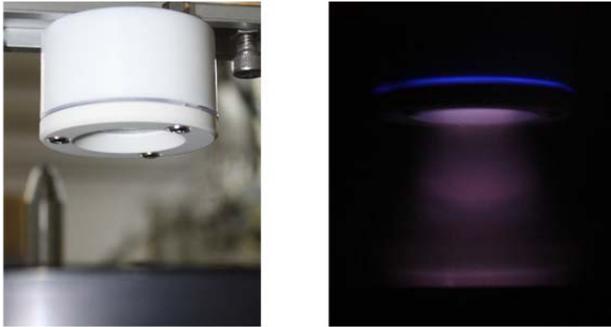


図2 左： 試料ホルダー(兼放電用電極) 下向きの開口の奥にPS板がセットされる。
右： プラズマ照射時. 水素プラズマ特有の薄ピンク色の発光が観察される。

表1 照射後の保存状態による水素プラズマ処理効果の比較 (水の接触角[°])

経過日数 (days)	25°C デシケーター	45°C 恒温器	25°C 水中
(処理前)	(87)	(87)	(87)
1	68.0	←	←
20	71.8	79.3	
28	71.4		55.8

保存状態, すなわち室温保存, 高温保存, 水中保存し, 水の接触角を測定して比較した(表1).

表1に示す結果から, 室温条件では処理直後の68度から28日後も71度であり, 親水性の退行はかなり抑えられることを確認した. また, 水中に保存した場合はほとんど退行しないことを確認した.

4. プラズマ処理による親水化効果の退行の抑制

シリコンポリマー(SP)材料はゴム状で耐熱性が高く各種のパッキンとして良く使われるが, 人体に有害な成分を含まないので, 医療用のチューブなどに不可欠な材料である. しかし, 撥水性が非常に高い材料でもあり, 接着などの加工が困難で, その際にプラズマ処理が効果的であるが, その効果が数時間しか持続しない問題があった.

本研究では, シリコンポリマーフィルム材料の表面の性質を明らかにし, プラズマ処理効果の持続(親水性退行の抑制)を目的として, 酸素プラズマ照射によるSP板の表面改質実験を行った⁴⁻⁵⁾. 実験において, プラズマ照射は, 本研究室に設置されているインバータープラズマ表面処理装置で行い, 表面の状態は, 水の接触角 θ を測定して評価した

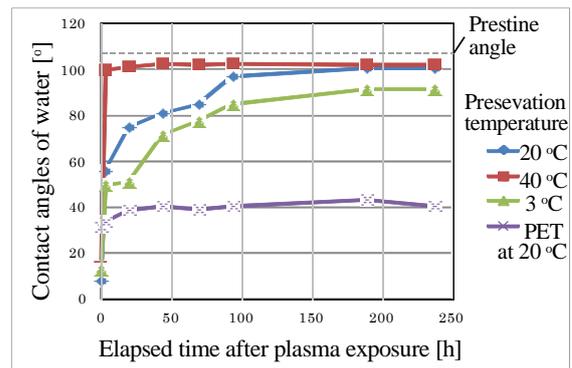


図3 SP板試料の接触角の測定結果. 酸素プラズマ処理後の保存状態による違いを示している. 比較のためにポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに関する測定結果も示した.

その結果, まず, プラズマ照射直後に $\theta = 10^\circ$ 前後になったことから, 良好な親水性が得られることが確認できた. 次に, 時間経過とともに親水性が退行すること, そして, 試料板の保存温度により親水性退行の時間が異なることを確かめた. その経過のグラフを図3に示す. ここで, 疎水性に戻る早さは次の順番になった: HT(40°C), RT(約20°C), LT(約3°C). つまり, LT条件で保存すると疎水性に戻る時間が長く, 試料板の親水性の退行を抑制できた.

低温での保存(LT条件)が, 親水性の持続に効果的であるのは, 極性基(-COOH, および-OH)の反転の進行, あるいは表面汚染等による極性基が消失する速さを遅くする事ができたためと考えられる. また, 前処理としての加熱エージング加工が効果を持つことも確かめていて, 最適な各処理条件を求めることが今後の課題である.

謝辞: 各研究は, 住友金属テクノロジー(株), 本センター浜口研究室, (独)産総研との共同研究の成果を含む.

5. 文献

- 1) S. Sugimoto *et al.*, Proc. ICPP96-2 (1996) 1826, S. Takechi *et al.*, Surf. Coat. Technol. **136**(2001)69 など.
- 2) N. Murakami, K. Tanaka, S. Sugimoto, M. Kiuchi, S. Goto, Surf. Coat. Technol. **136** (2001). 265.
- 3) S. Yoshimura, K. Ikuse, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, and S. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, (2013) 090201.
- 4) Faiz Azli Bin Azlan, Satoshi Sugimoto, Abstracts of IS-NPCS, (Feb. 26-28, 2014, Osaka University), P10.
- 5) Faiz Azli Bin Azlan 卒業論文(大阪大学 2014.2).

マイクロプラズマを用いた新規プラズマ応用展開

伊藤剛仁 近藤崇博 小泉仁人 鷹尾治樹 後藤拓

1. はじめに

本グループでは、マイクロプラズマを用いた新規プラズマプロセスの開発および新規エネルギー応用を目指した研究を進めている。以下、本年度の取り組みの中から、マイクロプラズマを用いたエネルギー応用に関する研究、プラズマ-液相相互作用における各種因子理解のための界面水分子構造の電界依存性に関する研究、高圧力流体雰囲気におけるプラズマプロセスに関する研究について報告する。

2. 光子援用熱電子発電素子の高効率化

光と熱エネルギーにより半導体電極(陰極)から放出される光子援用熱電子を陽極で捕集し、外部回路に組み込むことで発電する、Photon-Enhanced Thermionic Emission、通称 PETE 発電と呼ばれる熱電子発電の手法が 2010 年に報告された[Schwede et. al., *Nature Materials* (2010)]。陽極での熱を再利用することによりエネルギー変換効率は 50%を超える可能性が示唆されている。

例えば電極間距離 100 μm を持つ PETE 発電素子実現のためには、放出電子の効率的な陽極への輸送をもたらすための空間電荷緩和が必須である。我々のグループでは、空間電荷緩和手法として、光励起を用いた効率的な Cs プラズマ生成 (Resonance-enhanced-PETE, or R-PETE) を提案し、研究を進めてきた [T. Ito et al., *Appl. Phys. Lett.* (2012)]。R-PETE 発電素子は高い変換効率のみならず、可動部を持たず長寿命であると予想され、幅広い応用が期待される新しい発電素子と位置づけられる。

本年度には、R-PETE に対する Particle-in-cell-Monte Carlo collision (PIC-MCC)計算を行い、空間電荷緩和におけるエネルギー利得向上のための研究に取り組んだ。

主な成果として、電極間隙全体において Cs を励起する手法 (Case A) においては、出力電力は増加するものの、励起 Cs から電子への過剰なエネルギー譲渡をもたらし、エネルギー利得の点から判断すると、陰極に接触する Cs のみを選択的に励起する手法 (Case B) の方が優位であることを明らかとした(Fig.1)。この違いは、選択的な励起においても、最も強く負の空間電荷が形成される陰極近傍での選択的な空間電荷緩和が実現できることによるものである。

現在、粒子計算のさらなる高度化に加え、光励起の PETE 素子表面での各種反応機構を理解するための実験に取り組んでいる。

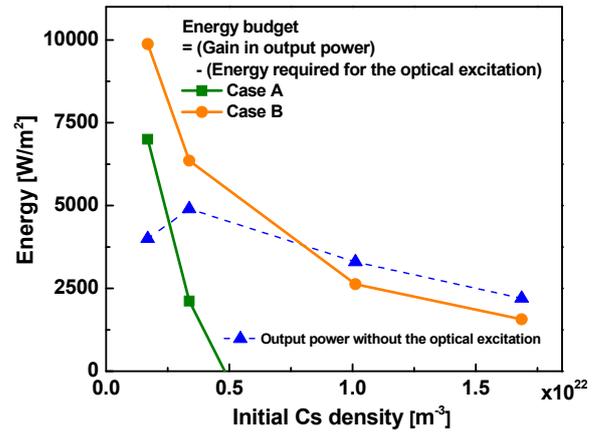


図 1 : PIC-MCC 計算による PETE 出力 (▲) および R-PETE によるエネルギー利得 (■Case A、●Case B) の Cs 密度依存性。Case A: 全体励起、励起割合 0.3。Case B: 選択励起、接触電離確率 5.1×10^{-4} 。エミッター: 温度 673 K、見かけ上の仕事関数 0.97 eV、コレクター: 温度 573 K、仕事関数 0.9 eV、出力電圧 1 V(電極間電圧 0V)、電極間隔 100 μm。

3. 界面水分子構造の電界依存性

表界面付近に存在する水分子の構造は物理的、化学的、生物学的なプロセスにおいて重要な役割を果たす。ここで水分子構造は水分子同士の水素結合ネットワークや水分子の配向を指す。固液あるいは気液などの界面は一般に電位差が生じており、これにより界面付近の水分子は配向構造を有する。この配向構造は、例えば固液界面では、固体の表面電荷による電場に強く依存し、また、その表面電荷は水溶液の pH に大きく依存する。本研究では水溶液の pH 等の特性は変化させず、直接的に外部より電場を界面へ印加することにより与えられる界面付近の水分子構造への影響を調査することを目的とし、界面構造のみに活性な分光的手法の一つである和周波発生(Sum frequency generation: SFG)分光により、その影響を調査した。

SFG 分光には可視レーザー(波長:532 nm)と波長可変赤外レーザー(波長:2600~3500 nm)を用いた。また、固体として CaF₂ プリズムを用いて CaF₂/水界面について調査を行った。上記の二種類のレーザーを CaF₂/水界面に同時に集光すると、それらの和周波の光(SFG 光)が界

面付近に形成されている配向構造を有する分子群から発生する。また、赤外レーザーと計測分子の振動数とが共鳴するときに SFG 光は増強される。外部電場は、水溶液中にグラウンド電極を配置し、プリズムの上部に配置した電極に電圧 V_{ex} を印加することにより、 CaF_2 /水界面の垂直方向に印加した。また、水溶液の pH は 3.8 とし、実験中一定に保った。

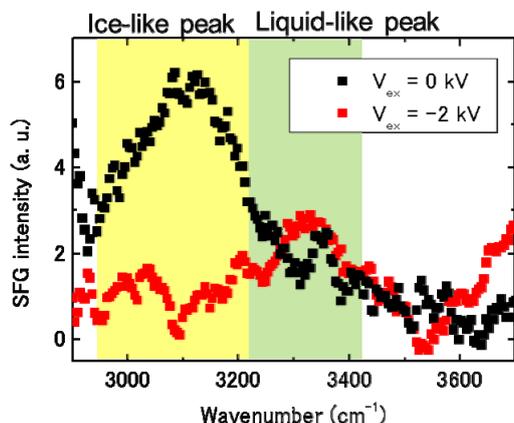


図 2 : SFG スペクトルの外部電場依存性。[Appl. Phys. Lett. より]

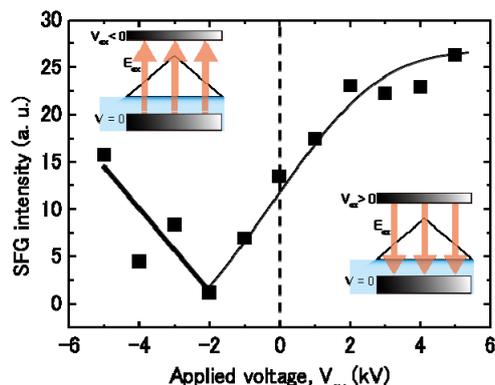


図 3 : 赤外レーザー周波数 3100 cm^{-1} における SFG 強度の外部電場依存性。[Appl. Phys. Lett. より]

図 2 中の $V_{ex}=0 \text{ kV}$ (外部電場なし) のプロットでは 3100 cm^{-1} , 3350 cm^{-1} 付近にピークが見られる。これらはそれぞれ ice-like peak (四面体配位構造) と liquid-like peak (ゆがんだ四面体配位構造) などと呼ばれる。低 pH (例えば 3.8) では CaF_2 表面は正に帯電しており、これによる表面近傍の電場により上記構造を有する水分子の配向が生じる。一方、外部電場を印加した時 3100 cm^{-1} ピークに大きな変化が見られ、 $V_{ex}=-2 \text{ kV}$ を印加した時、このピークはほとんど見られなくなった。図 3 に 3100 cm^{-1} における SFG 強度の外部電場依存性を示す。負の印加電圧、即ち CaF_2 表面電荷による電場と逆方向の外部電場を印加すると、 -2 kV を印加した時に最小値をとるような傾向が得られた。これは水分子の配向が -2 kV

を境にして反転したことによるものと考えられる。また、 -2 kV を印加した時、SFG シグナルが観測されないことから、水分子の配向はランダムになっており、このときの外部電場強度は CaF_2 表面電荷による電場を相殺したと考えられるが、ゼータ電位から求めた CaF_2 表面における電場強度に比べ外部電場強度は 3 ケタ程度小さいと見積もられた。これは、ice-like 構造を有する水分子群は界面よりもやや深いところに存在することを示すと同時に、比較的弱い電場でその配向に影響を与えることができることを示唆する結果である。

4. 高圧力流体雰囲気におけるレーザー誘起プラズマナノ材料物質合成

レーザーアブレーションで生成するレーザー誘起プラズマは、高密度、時間・空間的に高非平衡、対象原料に制約が少ないといった特徴を持つ。超臨界流体をも含む高圧力流体は物性値が気体から液体まで連続的に変化可能、高密度・低粘性といった優れた輸送特性、臨界点付近での動的微細構造 (クラスタリング) といった特性を持つ。高圧力流体中レーザーアブレーションはレーザー誘起プラズマと高圧力流体との融合が図れる特徴豊かな高非平衡反応空間であり、新規ナノ構造物質の創生や、新規合成プロセス開発が期待されている。本研究では新規ナノ構造物質の創生を目指し、圧力制御によって超臨界流体の物性値を大きく変化可能であるという点に着目し、雰囲気圧力が生成粒子にもたらす効果を明らかにすることを目的とした。雰囲気条件としては比較的容易に超臨界状態とすることが可能なため産業応用が進められている二酸化炭素 (臨界点 31.0°C , 7.38 MPa) を使い、酸化物のガスセンサーや Li イオン電池への応用が期待される Sn 系ナノ粒子の作製を行った。

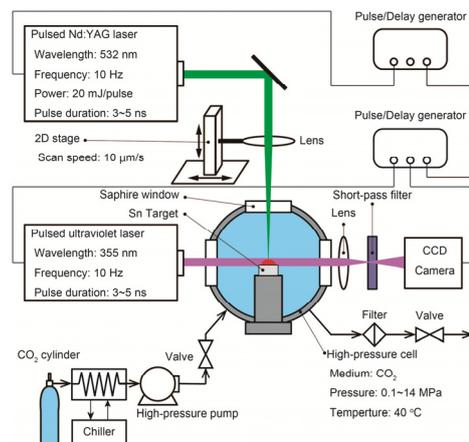


図 4 : 実験装置概略図。[J. Appl. Phys. より]

実験方法の概略図を図 4 に示す。Sn ターゲットを内部に設置した高圧力セルを CO_2 で加圧し、Q-Switched Nd:YAG レーザーを照射してレーザーアブレーション

を行った。雰囲気温度は臨界温度以上である 40°C で一定として、圧力を 0.1 MPa から 15 MPa まで変化させることで気相から超臨界相まで変化させて実験を行った。実験前後のターゲット重量を比較してターゲット減少速度を計測し、生成粒子は X 線回折装置及び透過型電子顕微鏡を用いて解析した。また、反応場の観察を行うため、ターゲット近傍をシャドウグラフ法によって観察した。

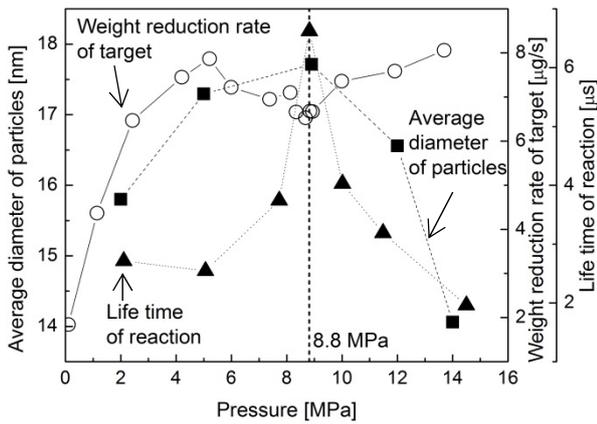


図 5 : ターゲット減少速度 (○)・生成粒子の平均粒径 (■)・気泡状空間継続時間 (▲) の圧力依存性。[J. Appl. Phys. より]

生成粒子は正方晶の Sn であり、結晶構造に雰囲気圧力による変化は見られなかった。図 5 に示すよう、ターゲット減少速度 (○)、生成粒子の平均粒径 (■)、及び気泡状空間の継続時間 (▲) は圧力に依存し、その変化はクラスタリングが最も強く現れる雰囲気圧力 (8.8 MPa) にて極値を取ることが明らかとなった。8.8 MPa において粒子の成長空間である気泡状空間の継続時間が最大となり、粒子成長が促されたため粒径の増加が見られ、また、同空間での滞在時間が伸びたことによりターゲットへの再付着が顕著になったためターゲット減少量が低下したと考えられる。

以上のように、高圧力流体中レーザーアブレーションにおいて雰囲気圧力を変化させることにより生成粒子の性質を制御可能であることが示された。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金：若手 (A)、基盤 (C)、Stanford 大学 TomKat プログラム、熱・電気エネルギー技術財団、大阪ガス株式会社等の助成のもと行われました。ご助言をいただいております岡田成文名誉教授、共同研究に携わっていただいた Mark A. Cappelli 教授 (Stanford 大学)、Sergei A. Kulinich 准教授 (東海大学)、清水禎樹博士 (産総研)、小林和伸様 (大阪ガス) を始め、多くの方々のご支援に感謝致します。

大気圧低温プラズマの新しい応用 ～分析装置から医療～

北野勝久

1. 大気圧プラズマの新しい応用

大気圧低温プラズマは、真空排気装置が必要でないという装置上のメリットもあり、近年、幅広い分野での活用が進められている。特に、大気圧の様な高圧力下では粒子間の衝突が激しく平均自由行程が非常に小さいために、運動エネルギーが化学結合エネルギーよりも低くなり、低圧のプラズマでは行えない緻密なプロセスが可能となってきた。このような特徴を活かして、バイオマテリアルや人体といったソフトマテリアルへのプロセスへの新しい研究展開が可能となってきた。

このような学際領域的な研究を進めるには、先方のラボへプラズマ源を提供する事が必要となってくる。これまでに LF (Low Frequency) プラズマジェットと呼ばれる大気圧低温プラズマの新しい生成方法を開発しており [1, 2]、図 1 に示す様に指で触れることも可能である。数千円程度からプラズマ装置を製作できるため、このような共同研究を数多く進めることが容易となり、10 研究室以上に技術提供を行って研究を進めている。

大気圧プラズマからは様々な形でエネルギーを取り出すことが可能であり、真空紫外光、イオン、ラジカル、中性活性種、自由電子など様々な反応を誘起可能であり、共同研究先のニーズに対して最適化したプラズマ源を提供するのが、プラズマ研究者側には求められている。そのためには、単にプラズマパラメーターをサーベイするのではなく、まず作用機序を明らかにすることが重要であり、さらにそのような研究者を必要に応じて集め、学外に大きな研究グループを構築して研究を進めている。



図 1 LF (Low Frequency) プラズマジェット

2. ガスクロマトグラフ用プラズマフォトリクス検出器の製品化

ガスクロマトグラフ用の汎用検出器として新しくプラズマを用いた検出器の開発を行い、(株) 島津製作所より世界同時販売を 2013 年 2 月より開始した (図 2)。下記の文章は島津製作所のプレスリリース (<http://www.shimadzu.co.jp/news/press/n00kbc000000nxb.htm>) を元に一部改変したものである。

ガスクロマトグラフは、石油化学、ファインケミカル、環境、医薬品、食品、電子/半導体、香料などあらゆる分野での研究開発や品質管理目的に使用されている。近年では、ファインケミカル製品における原料中の数 ppm レベルの不純物分析や半導体製造用ガスの純度分析など、付加価値の高い製品開発や品質維持管理のために、高感度、微量分析への要求は日々高まっている。

従来のガスクロマトグラフの汎用検出器としては、熱伝導度検出器 (TCD) と水素炎イオン化検出器 (FID) があります。TCD はキャリアガス以外のあらゆる無機および有機化合物を検出できるものの感度が不十分、FID は ppm レベルの微量成分を検出できるものの有機化合物 (ホルムアルデヒド、ギ酸を除く) しか検出できな



図 2 プラズマフォトリクス検出器を搭載したガスクロマトグラフシステム Tracera.

いという問題点があり、検出する目的成分に合わせて様々な検出器を組み合わせるなど、複雑な構成を持ったシステムによる分析が必要だった。

こうした課題を背景に、(株)島津製作所と長年を掛けてプラズマ検出技術の基礎検討を行い、感度安定性や検出濃度範囲向上のための改良を重ねることによって、有機化合物、無機化合物のいずれも高感度に検出し、かつ耐久性にも優れたバリア放電イオン化検出器 (BID) の新型検出器の開発に成功した。新製品『Tracera』は、高性能キャピラリガスクロマトグラフ GC-2010 Plus に、従来の検出器にはない特長を持ったこの新型検出器を搭載した画期的な新システムである (<http://www.an.shimadzu.co.jp/gc/tracera/>)。本システムにより、高感度、微量分析における分析効率の向上と、装置・分析コストの軽減が期待される。

【本システムの主な特長】

1. 高感度；TCD の 100 倍以上、FID の 2 倍以上の高感度を実現

『Tracera』が搭載する新型バリア放電イオン化検出器 (BID) は、ヘリウムプラズマを発生させ、その非常に高いプラズマの光エネルギーにより試料成分をイオン化し、高感度に検出することができる。従来の汎用検出器 TCD の 100 倍以上、FID の 2 倍以上という高感度を実現し、0.1ppm レベルのあらゆる微量成分を検出することが可能である。

2. ユニバーサル検出器；有機化合物も無機化合物も感度差少なく検出可能

新型 BID のヘリウムプラズマは非常に高いエネルギーを持っているため、BID のプラズマガスである He および、He よりイオン化エネルギーの高い Ne 以外のすべての有機化合物、無機化合物を感度差少なく検出できる。FID では感度が低下するアルデヒド・アルコール・ハロゲン類でも分析感度の向上が図れます。人工光合成の反応過程によって生成されるギ酸などの有機物と水素の分析や、リチウムイオン二次電池内部に発生する無機ガスと低濃度の炭化水素の分析など、従来は複数の検出器や装置を搭載した複雑なシステムを要した分析を『Tracera』1 台で行うことができる。

3. 長期安定性；電極を守るプラズマ生成技術を採用
新型 BID は、石英管内でプラズマを発生させており、プラズマ生成のための放電電極とプラズマが接触していない。そのため、検出器の電極の劣化が起らず、長期的に安定した分析が可能となった。

検出原理としては、ヘリウムの大気圧プラズマから

放出される高エネルギーの光子による光イオン化現象を利用している。大気圧 He プラズマからの発光は 13.5~17.7eV (60~100nm) の Hopfield emission に集まっているが、Ne 以外のガスのイオン化ポテンシャル (IP: Ionization Potential) よりも高い光子エネルギーを持つために、ガス種を問わずイオン化することが可能である。

第 1 弾の製品化は成功したため、現在、さらなる性能向上を目指して共同研究を継続している。本研究は北野と (株)島津製作所の基盤技術研究所との産学連携による共同研究からスタートして一定程度の性能を達成出来た時点で、営業部による市場調査、知財部による知的財産の調査等を行い、事業部による製品開発ならびその評価を行うことで製品化へ至った。このような過程を一通り経験できたことから、大学で研究をしてるだけでは得られない知見が得られ、勉強になる事も多く、今後、他の技術を実用化する上で非常に役立つものだと考える。

3. プラズマ処理水の冷凍保存技術を用いた先進的プラズマ消毒法

大気圧プラズマを人体組織へ照射して医療行為を行うプラズマ医療 (Plasma Medicine) と呼ばれる研究分野は世界的に高い注目を集めており、止血、創傷治療、消毒、癒着防止、脱色、がん治療、細胞増殖などの研究が進められている。我々はその中でもプラズマにより生成した化学活性種により、人体に付着した有害な微生物を不活化 (殺菌) するプラズマ消毒技術を中心に研究を進めている。低温大気圧プラズマを創傷部に照射することで治療効果が得られるが、そのプラズマ効果の主要な一部が、創傷部に付着した細菌の殺菌 (すなわち消毒) であることが知られている。しかしながら、古くから研究が行われているにもかかわらず、殺菌の物理化学的なメカニズムはほとんど解明されておらず、プラズマによって生成された過酸化水素、オゾン、次亜塩素酸による殺菌であるケースが散見される。治療効果等の研究でも同じ様な研究が多く、従来技術と同等、もしくはそれ以下であるにもかかわらず「プラズマ」と冠しているケースが多い。最新の研究成果をもとに、プラズマ消毒の物理的・生物的機構を明らかにし、新しく開発した技術等に関して報告する。

創傷などが一般に「ぬれ環境」にあるため、人体の直接消毒には、液中に存在する細菌の殺菌が必要であるが、そのような環境下ではプラズマと細菌が直接接触しないために、実用的な殺菌力を得るのは困難である。しかしながら、我々は酸性条件下において、中性

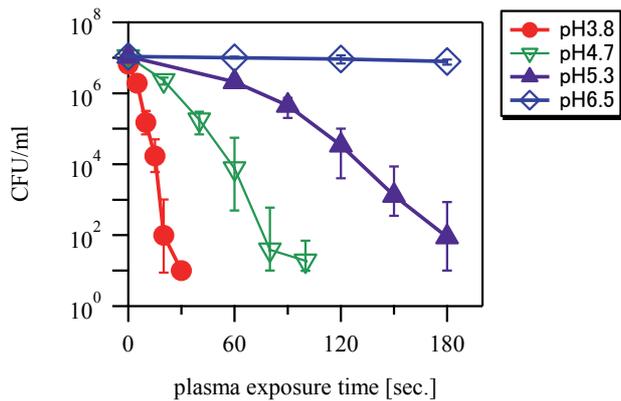


図3 液体の大腸菌 (*E. coli*) に対するプラズマ殺菌のpH依存性 (低pH法)

条件に比べてD値(菌数を1/10にするのに必要な時間)が1/100倍程度と劇的に高まることを利用した「低pH法」を開発した(図3)[3,4]。人体は中性のバッファー能を持つ体液で満たされているために、この低pH法を用いなければ十分な殺菌力を持つプラズマ消毒の実用化が困難であることは自明である。消毒の対象となるのは人体の表層に存在している菌であるため、酸性液を塗布した後に図2に示す様な大気圧低温プラズマ[1]を照射することで、必要部位の消毒が可能となると考えている。現在、歯科や外科への臨床応用に向けた研究を進めている[5]。

これまでに *in vitro* 実験を中心に気中・液中活性種診断や分子生物学的な手法などを用いて、低pH法による液中殺菌の基本的な機構を解析したところ、プラズマ照射により液中に生成される活性酸素の1つであるスーパーオキシドアニオンラジカル ($O_2^- \cdot$) が、殺菌に主要な役割を果たすことを明らかになった[6]。低pH

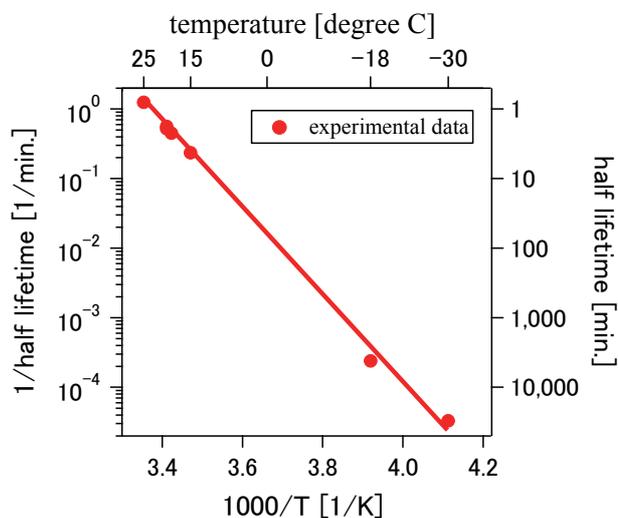


図4 プラズマ処理水による殺菌力の半減時間の温度依存 (アレニウスプロット)

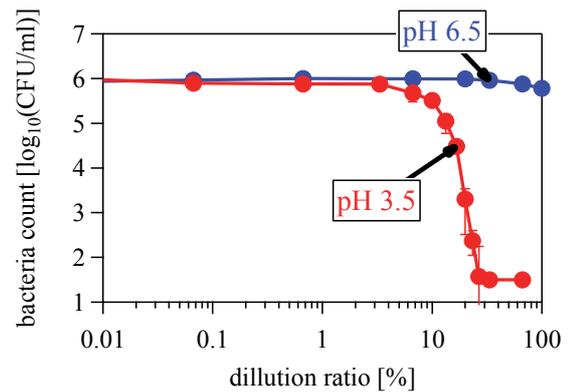


図5 希釈したプラズマ処理水による殺菌実験 (*B. subtilis*)

条件下では、酸解離平衡 ($pK_a = 4.8$) により、 $O_2^- \cdot$ が電氣的に中性化なヒドロペルオキシラジカル ($HO_2 \cdot$) へ変化して、細胞内への浸透性が増すが[6]、細胞内における不活化の機序としては、DNAダメージではなく、タンパク質の酸化・変性が原因であると考えられる[7]。

この低pH法はプラズマと液体が直接接触させた場合のみならず、例えば放電ガスのアフターグローを4m程度のチューブで延長した間接的なラジカルジェットの場合でも有効であることが分かった。さらに研究を進めるなか、プラズマを直接照射した水であるプラズマ処理水を用いた間接的なプラズマ殺菌も可能であることがわかった。

純水へプラズマを照射することで作製したプラズマ処理水を、照射後一定時間をおいてから菌液と混ぜることで殺菌持続性を評価した。プラズマ処理水の殺菌力は時間とともに指数関数的に減少するが、殺菌力の保持時間は室温では数分程度と非常に短く、オゾンや過酸化水素といった化学種が殺菌因子ではない。半減時間を処理水の温度の関数としたアレニウスプロットを図4に示すが、低温であるほど長時間保存できることがわかり、その活性化エネルギーは 110 kJ/mol 程度であった。また、電子スピン共鳴装置でスピントラップ法により測定した溶液中の $O_2^- \cdot$ の時間減衰を評価したところ、殺菌実験で得られた活性化エネルギーと同等であることが判明した。この結果からも、 $O_2^- \cdot$ が低pH法で重要な役割を果たしていることがわかるが、一般に知られている $O_2^- \cdot$ の半減時間よりはるかに長いから、なんらかの前駆体が生成されていると推察している。

このプラズマ処理水の殺菌力の絶対値を評価するために、希釈した処理水で *B. subtilis* の芽胞懸濁液に対する殺菌実験を行ったところ、図5に示す様に、低pH条件下で高い殺菌力が得られた。このデータから、原液(100%)は芽胞菌の菌数を 10^{-22} にする従来に無い

画期的な殺菌力を有しており、滅菌レベルであることがわかる。ちなみに大腸菌だと菌数を 10^{-3000} にすることが可能である。

この実験結果を実用的な面から考えると、プラズマ処理水の殺菌力は、室温では分オーダーの半減時間であり使用する前に失活してしまうが、冷蔵・冷凍することにより数時間～数ヶ月オーダーで保存が可能である。つまり、事前に生成し冷凍保存したプラズマ処理水を解凍して患部に塗布することにより消毒を行うという全く新しいコンセプトが成立することを意味する。一方で、プラズマ処理水が体温程度まで温度上昇すると、速やかに殺菌力が失われるため、人体に対する為害性が極めて少ない殺菌法であると考えられる。

プラズマ処理水の殺菌力は pH が低い場合にのみに得られるため、本質的に低 pH 法と同じ物理化学機構であると考えられる。消毒に好適な半減時間をもつプラズマ処理水による殺菌は安全な消毒方法として将来が期待でき、現在、より詳細な作用機序を明らかにしつつ [7, 8]、歯科や外科への応用を目指して、動物実験による *in vivo* での殺菌力の評価を進めている。

4. プラズマ消毒の歯科応用

プラズマ消毒の歯科応用の研究を鶴見大学歯学部と進めている。歯科医療において、感染性微生物のコントロールはきわめて重要であるが、現在の感染根管治療では、強力な消毒薬を用いるにもかかわらず、システムティックレビューでは治療後 20～30%程度が再発するとされている。また、強力な消毒薬による事故例や残留毒性による有害事象例も報告されている。したがって現在の問題点を克服できる新たな殺菌方法が必要と考えられる。そこで、我々はプラズマ殺菌が感染歯質に応用することが有効であるか検討を始めている。一般にプラズマ殺菌では、細菌に直接照射されない液中殺菌の実現は困難なため生体組織に対するの適応が

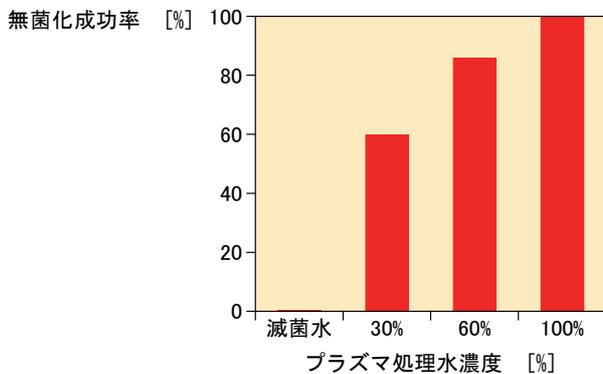


図6 ヒト抜去歯の感染根管モデルにおけるプラズマ処理水による殺菌効果の評価

難しいが、大気圧低温プラズマを低 pH 環境で用いた場合 (低 pH 法) [3]は *in vitro* で有効性を検証している [5]。今回、プラズマを感染根管の殺菌による無菌化に応用できるかを検討することを目的とした。

感染歯質モデルでの殺菌効果を検証した。歯の主要無機成分であるハイドロキシアパタイトペレットおよびヒト臼歯象牙質スライスに、難治性感染根管から分離される口腔内細菌 (*Enterococcus faecalis*) を 10^6 – 10^7 CFU/ 10μ l 接種して感染歯質のモデルを構築し、殺菌実験を行った。クエン酸緩衝液 (pH3.5, 4.5) 500μ l に入れ、5分間プラズマ照射後、緩衝液を取り除き、評価は細菌の呼吸活性を検出する Redox indicator の蛍光度で行った。その結果、どちらのモデルでも 99–99.9%の殺菌力であった。

感染根管モデルでのプラズマ照射およびプラズマ処理水による殺菌効果を行った。ヒト前歯の抜去歯から歯髄を除去した根管腔に、*E. faecalis* を 10^4 – 10^5 CFU/ 10μ l 接種して一晚培養し感染モデルを作成した。クエン酸緩衝液 (pH3.5) を注入後にプラズマ照射し、滅菌ペーパーポイントを根管内に挿入・浸漬したものを液体培地にて培養したが、満足な殺菌効果が得られなかった。そこで、あらかじめ水にプラズマを照射し、十分な活性種を含有させたプラズマ処理水 (PTW) を生成したものを、クエン酸緩衝液で pH3.5 に調整し、根管に挿入 30 秒後に抜取り、液体培地で培養試験した。プラズマ処理水は希釈して実験に使用し、60%希釈では 30 秒での無菌化成功率は 85.7%、原液では 100%であった (図6)。

低 pH 条件下プラズマ照射およびプラズマ処理水殺菌は感染歯質および感染根管モデルで十分な殺菌効果が得られ、歯科臨床における新たな殺菌方法としてプラズマの性質に期待できると考えられる。プラズマ処理水は高い殺菌力を持ちつつも体温環境下では速やかに失活するという特徴を有しており、今後、実験動物を用いて *in vivo* での殺菌力ならび安全性の検証を進める予定である。

5. 近赤外蛍光バイオイメージング用ナノ粒子表面への大気圧プラズマによる高分子層形成

希土類含有酸化イットリウム (Y_2O_3) ナノ粒子は近赤外 (NIR) 光を励起光として NIR 発光を示し、生体深部での観察が可能な近赤外蛍光バイオイメージング (NIR-FBI) の蛍光体としての応用が期待されている [9]。しかし Y_2O_3 粒子は酸性水溶液中で溶解するため表面修飾による耐酸性の付与が不可欠である。現状ではウェットプロセスによる表面修飾が行われているが、水や

二酸化炭素との反応により蛍光を阻害する不純物層が表面に形成され発光強度が低下する可能性が指摘されており[10]、ドライプロセスによる表面修飾法の開拓が望まれている。本研究ではプラズマ化学蒸着法により粒子表面に表面修飾を行うことを目的として、粒径が 80 nm 程度の Y_2O_3 粒子を気流により浮遊させながら大気圧プラズマ処理を施す装置を作製し、プラズマによる表面処理後の粒子の評価を行った。

大気圧プラズマの生成には、有機薄膜を形成するために CH_4 を He で希釈したガスを用い、パルス高電圧電源により片側誘電体バリア放電を気密容器内に生じさせた。この容器に粒子を封入し、装置全体に振動装置により上下の高速振動を与えながら気流により粒子を浮遊させつつ、容器内にプラズマを生成した。

プラズマ処理時間を変化させて作製した Y_2O_3 粒子の耐酸性試験結果を Fig. 1 に示す。酸性水溶液中で Y_2O_3 粒子が溶解すると pH が增大するため、pH 変化により耐酸性を評価した。未処理の粒子 (0 min) は粒子投入直後に pH が增大したが、プラズマ処理した粒子 (4 min、12 min、18 min) は pH の増大が抑えられ、処理時間が長いほど耐酸性が向上していた。FT-IR により粒子表面の有機薄膜の結合状態を評価したところ、高分子特有の炭化水素の結合が確認できた。熱重量分析より有機物量を評価したところ、処理時間に比例して増加することがわかった。したがって、プラズマ処理により粒子表面に形成した高分子層により粒子の溶解が抑制され、処理時間を長くすることで高分子層の形成量が増大したと考えられる。以上より粒子浮遊機構を備えた大気圧プラズマ装置を新たに開発することで、 CH_4 ガスをプラズマ重合させて粒子表面に高分子層を形成し、ドライプロセスにより Y_2O_3 粒子の化学安定性を向上することに成功した。

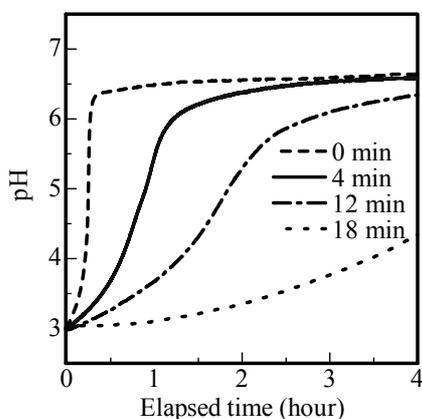


図7 プラズマ処理した Y_2O_3 粒子の耐酸性の評価

6. 文献

- [1] 北野勝久ら、応用物理学会誌、77(4)、pp383、(2008).
- [2] 日本国特許第 4677530 号. 米国特許 US8232729.
- [3] S. Ikawa et al., Plasma Processes and Polymers, 7, 33 (2010).
- [4] 日本国特許第 4408957 号.
- [5] H. Yamazaki, T. Ohshima, et al., Dental Material Journal, 30, 384 (2011).
- [6] E. Takai et al., Journal of Physics D: Applied Physics, 46, 295402, (2013).
- [7] E. Takai et al., Plasma Processes and Polymers 9, 77-82 (2012).
- [8] E. Takai et al., Appl. Phys. Lett. 104, 023701 (2014).
- [9] K. Soga, J. Pharm. Soc. Jpn., 133, 359 (2013).
- [10] A. Hattori et al., PT-BMES2012 (Hsinchu, Taiwan, Sept., (2012).

トリウム酸化物燃料の物性研究

山中伸介

1. はじめに

現行の軽水炉燃料にはウラン酸化物 (UO_2) が用いられており、天然ウラン中におよそ 0.7% 含まれる ^{235}U が 3~5% 程度に濃縮され、その核分裂反応が主に利用されている。一方、その他の主な同位体である ^{238}U も燃焼が進むにつれて中性子を吸収し、 ^{239}Pu となって核分裂反応を起こす。燃料が発電所から取り出されるころには、この ^{239}Pu による発熱が数割を占めている。このときの ^{238}U と同様に、トリウム (^{232}Th) もまた炉内で ^{233}U へ核変換することで核燃料となりうる。ここでトリウムは少なく見積もってもウランの 3 倍以上の埋蔵量があり、またトリウム酸化物 (ThO_2) の融点は UO_2 よりおよそ 500 度高く安全裕度が高いほか、使用後の放射性毒性の減少も速い。資源としては偏在もしておらず、むしろレアアースの放射性副産物として産出され、その有効利用が望まれている。

このトリウムを燃料とする検討は以前からなされていたが、現行の U-Pu 酸化物燃料の技術が確立されたため、インドを除いてその検討は予備的なものに留まっていた。しかし世界的には原子力発電が増加傾向にあるなか、ウランの枯渇が懸念されるようになり、現行軽水炉への ThO_2 ベース燃料の使用が再度検討されつつある⁽¹⁾。一方で ThO_2 燃料の物性研究はそれほど多くはなされていない。特に、燃焼によって燃料内に生成する核分裂生成物 (FP) が燃料物性にどのように影響するかを評価した例は少ない。そこで、本研究では模擬 FP 元素を添加した ThO_2 試料を作製し、その物性データを取得することを目的とした。

2. 実験方法

炉内で生成される FP 元素種・量は燃焼計算によって求めることができる。炉の種類にも依存するが、 ^{233}U では Ce, Nd などの希土類元素のほか、Y, Zr, Mo などが多く生成することが知られている。この燃焼計算に基づき、収率が多くまた ThO_2 に固溶する FP 元素として Y, La, Ce, Nd, Gd, U に着目し、これらを添加した試料を作製した。なお Ce, U 以外の 3 価の元素を加えた際は、電荷補償のため酸素欠陥が導入される。試料は各酸化物粉末をボールミルで混合後、Ar 気流中で加熱することで固溶させ、得られた粉末を放電プラズマ焼

結 (SPS) 法で焼結することで作製した。得られた試料について XRD、EDS 分析による同定の後、比熱容量、弾性定数、熱伝導率など燃料物性を測定した。

3. 実験結果

3-1 SPS 法による高密度化と密度依存性評価

ThO_2 燃料の物性研究が少ない理由のひとつとして、その難焼結性がある。一般に焼結温度は 1800 度以上であり、粉末も溶液法など特別な合成あるいは前処理を行う必要があるとされてきた。図 1 に SPS 法で作製したペレットの相対密度と焼結温度の関係を示す。粉末の前処理はせず、いずれも保持時間は 10 分とした。

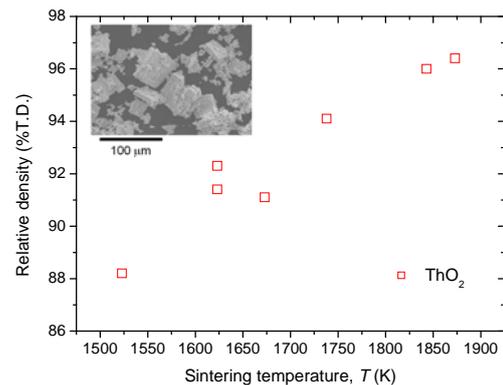


図 1 SPS 法による ThO_2 焼結体の相対密度-焼結温度関係

比較的低温での焼結にも関わらず、相対密度 96% の高密度試料が得られた。またごく短時間の焼結のため粒径が維持され、物性への気孔の影響を評価しやすい。図 2 に異なる気孔率をもつ ThO_2 の熱伝導率の温度依存性を示す。

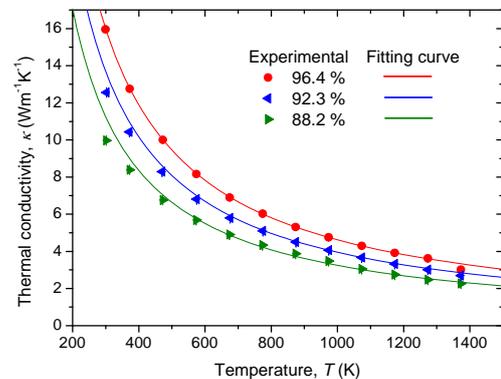


図 2 異なる気孔率をもつ ThO_2 の熱伝導率

作製した試料から、熱伝導率 κ の気孔率 P および温度 T に対するフィッティング式として

$$\kappa = 6282.4T^{-1.0031} \cdot (1 - 3.8881 \cdot P^{1.0007})$$

を得た。図中のシンボルは実験値、曲線はフィッティングの結果を示しており、気孔率と温度依存性ともうまくフィッティングできているといえる。

3-2 熱伝導率への固溶元素の影響評価

核燃料の熱伝導率は炉内での燃焼によって初期は減少していく。これは照射欠陥、希ガスFP等による気孔の生成など様々な要因があるが、最も影響するものはFP元素の固溶である。6種類の模擬FP元素を固溶させた ThO_2 の熱伝導率を図3に示す⁽²⁾。

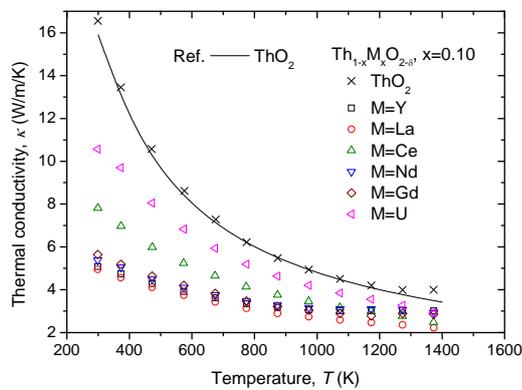


図3 FP元素固溶 ThO_2 の熱伝導率

いずれも固溶によって熱伝導率は減少しており、Ce, Uに比べて3価の元素固溶の影響が大きくなっている。これは同時に形成された酸素欠陥が強くフォノンを散乱させたためと思われる。この影響を定量化するため、Klemens-Callawayの関係式⁽³⁾を用いた。これは緩和時間近似に基づくもので、本研究では点欠陥散乱による緩和時間を次式で定義した。

$$A = \frac{\delta^3}{4\pi v^3} \sum_i x_i (1 - x_i) \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2 \right] + y(1 - y)\Delta O$$

第一項は元素置換における原子の質量差、第二項はイオン半径差によるものであり⁽⁴⁾、第三項として別途酸素欠陥の項を追加している。フォノン-フォノン散乱の緩和時間は純 ThO_2 の熱伝導率や音速データから求めることができるため、 ε 、 ΔO の未定パラメータを決定することにより、熱伝導率を定量的に求めることができる。実験値より、ここでは $\varepsilon=18.3$ 、 $\Delta O=1.49$ とした。

表1に室温におけるそれぞれの散乱項の影響ならびに熱伝導率の推定値と実験値を示す。3価のFP元素を添加した系では、散乱のおよそ半分以上が酸素欠陥によって起こっていることがわかる。また、推定された熱伝導率は実験値とよく一致している。

表1 フォノン散乱の割合と推定熱伝導率

sample	Mass	Ionic radii	Oxygen defect	κ_{est} $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	κ_{exp} $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
ThO_2	-	-	-	-	17.8
$\text{Th}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	51%	2%	48%	5.1	5
$\text{Th}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	23%	26%	51%	5.8	5.7
$\text{Th}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_2$	61%	39%	-	9.2	7.8
$\text{Th}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	26%	10%	65%	5.2	5.5
$\text{Th}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	23%	0%	77%	6.7	6.1
$\text{Th}_{0.90}\text{U}_{0.10}\text{O}_2$	2%	98%	-	12.8	13.3

A値からの熱伝導率の推定は添加した6種類の元素に限られるものではなく、任意の質量・イオン半径をもつFP元素に適用できる。したがって本研究で得られたパラメータから、任意のFP元素と酸素欠陥を含む ThO_2 の熱伝導率を推定することができる。燃焼計算によるFP生成量評価と組み合わせることで、 ThO_2 燃料マトリクスの熱伝導率変化の評価に有用と考えられる。

4. 終わりに

UO_2 の代替燃料として再評価されつつある ThO_2 について、その熱伝導率への密度ならびにFP元素・酸素欠陥の影響を評価した。難焼結性の ThO_2 の高密度化にSPS法が有効であることがわかり、また熱伝導率の温度・気孔率依存性を定量化した。FP元素および酸素欠陥の影響も緩和時間近似による評価から定量化し、以上から任意の温度、気孔率、FP元素・酸素欠陥を含む ThO_2 の熱伝導率を推定するパラメータを決定することができた。

5. 今後の課題

- (1) 熱伝導率以外の燃料物性への影響の定量化。
- (2) 水蒸気・溶融部材等との反応性評価試験等を通じた ThO_2 燃料の安全性評価。

6. 文献

- (1) IAEA TECDOC 1319 (2002), 1349 (2003), 1450 (2005).
- (2) H. Muta, T. Kawano, M. Uno, Y. Ohishi, K. Kurosaki, S. Yamanaka, J. Nucl. Mater., 434 (2013) 124-128.
- (3) J. Callaway, H. C. Baeyer, Phys. Rev., 120 (1960) 1149-1154.
- (4) B. Abeles, Phys. Rev., 131 (1963) 1906-1911.

波長 5.85 μm のナノ秒パルスレーザーを用いた う蝕象牙質の選択的切削に関する研究

栗津邦男, 北哲也, 石井克典

1. はじめに

現在, 日本では Er:YAG レーザーが硬組織切削用の医療機器として承認されている. Er:YAG レーザーは水との反応が非常に大きい波長 2.94 μm のパルスレーザーであり, 注水を伴うレーザー照射による水の微小爆発が切削機構と理解されている. 一方で, 注水量によって切削能が大きく異なるためう蝕(虫歯)切削の制御が困難であるとの報告があり, 誤って健全歯質を切削する恐れがある⁽¹⁾. さらに, Er:YAG レーザーによるう蝕切削後, 充填されるコンポジットレジンの接着強度が低下するといった報告もされている⁽²⁾. レーザーを用いた低侵襲かつ快適なう蝕治療の実現のためにも, 新たな仕様のレーザー装置の開発が必要である.

歯象牙質の中赤外域における主な吸収は波長 3 μm 帯, 6 μm 帯, 9-10 μm 帯に存在する. 波長 3 μm 帯は OH 伸縮振動に, 波長 9-10 μm 帯は PO 伸縮振動に由来する吸収である. 波長 6 μm 帯はアミド結合の振動モードに由来する吸収で, 波長 6.0 μm 付近の吸収帯は CO 伸縮振動に由来するアミド I, 波長 6.4 μm 付近の吸収帯は NH 変角および CN 伸縮振動に由来しアミド II と呼ばれている. これらの波長帯のレーザーでは効率の良い切削が期待できる.

しかしながら, 波長 3 μm 帯は, 前述の Er:YAG レーザーでの報告があるとおおり, 水に対する吸収が非常に大きいため歯質の含水量や注水量によって切削能が大きく異なってくるため制御が難しい. また, 波長 9-10 μm 帯のレーザーとして炭酸ガスレーザーが挙げられるが, 健全象牙質の組成の約 70%を占める無機質(ハイドロキシアパタイト)による吸収が存在するため, 健全象牙質に対する侵襲が非常に大きい. 一方, 波長 6 μm 帯は象牙質の組成の約 20%を占める有機質と相互作用を起こす. 更には, う蝕では無機質の溶出に伴い有機質の割合が大きくなることから, 波長 6 μm 帯はう蝕の選択的な切削が期待できる.

我々の研究グループでは, 非線形光学技術の一種である差周波発生(Difference-Frequency Generation: DFG)を利用した中赤外波長可変ナノ秒パルスレーザー(以下, DFG レーザー)を用いて, 波長 6 μm 帯におい

てう蝕象牙質の選択的な切削の条件について検討してきた⁽³⁾. ウシ歯象牙質を試料として用いた実験の結果, 象牙質の吸収ピーク波長 6.00 μm より短波長側の 5.80-5.85 μm 付近が選択的なう蝕切削に適しているという結果が得られた⁽⁴⁾. しかしながら, ヒト歯象牙質う蝕部を試料として用いた実験の結果, 同じ照射条件を用いてもう蝕によって切削効率が異なる様子が観測された⁽⁵⁾. Ca 含有量の小さいう蝕ほど切削効率が大きかったことから, 無機質の溶出程度による硬さの違いが原因と推測された. そこで本研究では, う蝕の硬さと切削特性の関係性を評価し, 波長 5.85 μm のナノ秒パルスレーザーによる選択的なう蝕切削のメカニズム解明に関して検討を行った.

2. 実験方法

2-1 試料

咬合面に対して平行に切り出したヒト歯う蝕部を室温で乾燥させたものを用いた. う蝕は進行度によって硬さや無機質含有量が異なっており, 褐色であっても取り除かないう蝕が存在する. そこで, 歯科医経験 7 年以上の 2 名の歯科医によるヒト歯う蝕部の診断を, 臨床のう蝕診断において主流である視診・触診にて事前に行い, 「除去する」「除去しない」「どちらともいえない」の 3 種類に分類した. 視診は試料の着色具合を目視にて, 触診は象牙質の硬さをスプーンエキスカベーターにて確認した. 「除去する」「除去しない」「どちらとも言えない」の分類は, 歯科医が臨床現場でう蝕を診断する際の判断基準に従い, 区分が困難な部位および 2 名の診断が相反した部位は「どちらとも言えない」に分類した.

2-2 レーザー光源

DFG 方式の中赤外波長可変ナノ秒パルスレーザー(川崎重工業株式会社と理化学研究所の共同開発)を使用した. 非線形光学結晶 AgGaS₂(銀硫化ガリウム)に対して, Q スイッチ Nd:YAG レーザー(波長 1064 nm)(TEMPEST 10, New Wave Research, Sunnyvale, USA)と Q スイッチ Nd:YAG レーザー(TEMPEST 300, New Wave Research, Sunnyvale, USA)により励起され発振され

るCr:forsteriteレーザー（波長1150–1350 nm）を照射し、DFGにより中赤外光を得た。Cr:forsteriteレーザーの波長は分光プリズムに入射する際のリアミラーを自動調整することで特定の単一波長のみを取り出すことができる。本研究では、Cr:forsteriteレーザーの波長を1300.5 nmおよび1293.4 nmに調整し、差周波として波長5.85 μmおよび6.00 μmを得た。パルス幅は5 ns、パルス繰り返し周波数は10 Hzであった。

2-3 照射方法及び条件

焦点距離100 mmの放物面鏡を用いてレーザーをステージ上に集光し照射実験を行った。ナイフエッジ法で定義したビーム直径は約100–150 μmであった。照射時間の制御は電磁シャッター（F77-4、駿河精機、静岡）を用いて行った。波長5.85 μmおよび6.00 μm、平均パワー密度30 W/cm²、照射時間2 sの照射条件で、波長5.85 μmにおいては7本の抜去歯に対して40か所、波長6.00 μmにおいては4本の抜去歯に対して26か所、非注水下で定点照射を行った。

2-4 評価方法

切削深さの測定には共焦点レーザー顕微鏡（OLS3000、OLYMPUS、東京）を用いた。硬さはダイナミック超微小硬度計（DUH-211、SHIMADZU、京都）を用いてレーザー照射後の照射痕近傍の換算ビッカース硬さを算出した。切削深さとビッカース硬さを測定した後、走査型電子顕微鏡（JCM-5700、JEOL、東京）を用いてレーザー照射痕の形態観察を行った。なお、試料の前処理としてイオンスパッター（E-1010、HITACHI、東京）を用いて試料表面に約10 nmの金コーティングを施した。

3. 実験結果

図1に波長5.85 μmおよび6.00 μm、平均パワー密度30 W/cm²、照射時間2 sで定点照射した際の健全象牙質（「除去しない」に分類された領域）およびう蝕象牙質（「除去する」に分類された領域）の照射痕の電子顕微鏡画像を示す。波長5.85 μmにおいて、健全象牙質は試料表面が少々切削されたのみで顕著な痕は観察されないのに対し、う蝕象牙質では大きな切削が生じており、う蝕象牙質に対する選択性が観察された。一方、波長6.00 μmにおいては、健全およびう蝕象牙質のどちらにおいても大きな切削痕が観察され、う蝕象牙質に対する選択性は観察されなかった。レーザー照射に伴うクラックは、どちらの象牙質においても観察されなかった。

図2に波長5.85 μmおよび6.00 μm、平均パワー密度30 W/cm²、照射時間2 sの照射条件で照射した際の切削深さとビッカース硬さの関係を示す。波長5.85 μmに

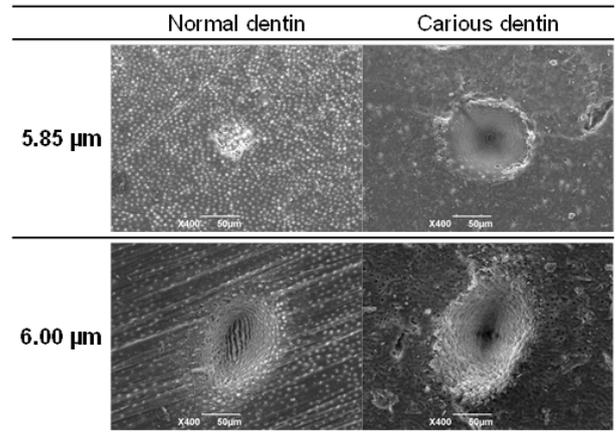


図1 波長5.85 μmおよび6.00 μmにおける健全およびう蝕象牙質照射痕の電子顕微鏡画像。

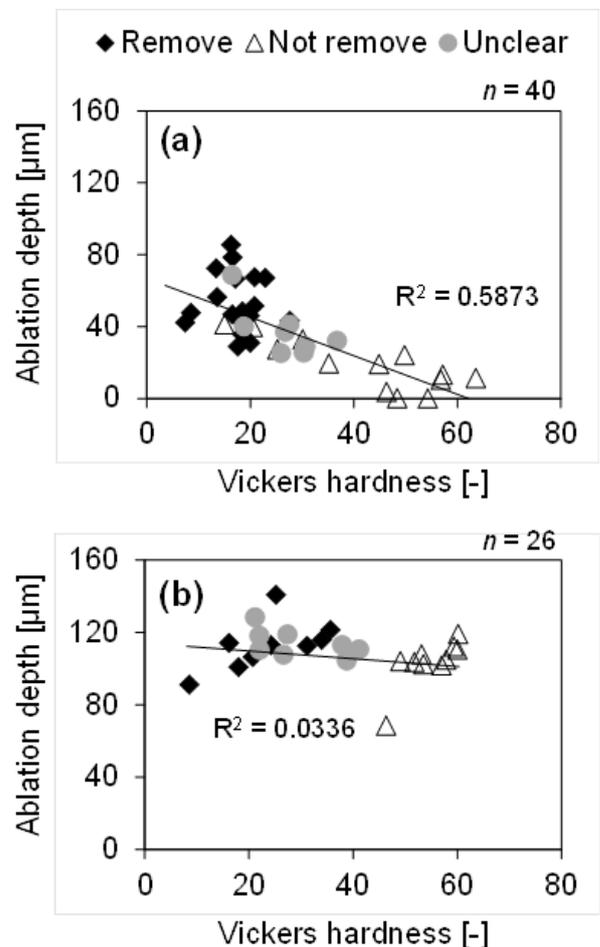


図2 切削深さとビッカース硬さの関係（◆：除去する，△除去しない，●：どちらともいえない）。（a）波長5.85 μm、平均パワー密度30 W/cm²、照射時間2 s。（b）波長6.00 μm、平均パワー密度30 W/cm²、照射時間2 s。

においては、ビッカース硬さが増加するにつれて切削深さが低下する傾向が観測され、線形近似における R^2 値は 0.5873 で緩やかな線形関係を示し、象牙質の切削特性が硬さに依存していることが観測された。一方、波長 6.00 μm において、切削深さは象牙質の硬さに依らず約 100-120 μm で一定の値を示し、 R^2 値 0.0336 と相関関係は観測されなかった。また、両波長の切削特性の評価を行ったヒトう蝕歯の試料群において、ビッカース硬さが約 30-40 で「除去する」と「除去しない」の領域が区分される傾向が観測された。

4. 考察

一般的にう蝕が進行するにつれて無機質の溶出である脱灰が生じ、有機質の割合が大きくなる。無機質と有機質の成分割合はう蝕の進行とともに連続的に変化し、硬さもそれに伴って変化すると考えられる。その結果、う蝕象牙質の「除去する」「除去しない」の領域がビッカース硬さ約 30-40 で区別されるということが示された。これは、本研究の歯科医師によるう蝕診断ではビッカース硬さ約 30-40 が基準になっているということを示唆しており、ビッカース硬さをう蝕を切削する際の指標として用いることが可能であることを示している。実際に、清水らはう蝕象牙質を切削したのちの残存象牙質のヌープ硬度が約 20 であったことから、除去すべきう蝕象牙質の基準値としてヌープ硬度 20 を提案している⁽⁶⁾。その他にも、Pugach や Almahdy, Banerjee らはう蝕の進行と硬さの関係に関する報告を行っており、う蝕の判断における硬さの有効性を示している⁽⁷⁾。しかし、ミニマルインターベンション (Minimal Intervention; MI) に基づいたう蝕治療では、感染歯質の選択的な除去が求められるが、硬さを指標として感染歯質を判断することは現状では困難とされている。本研究では、う蝕の大きな特徴の一つである硬さに基づいて選択的なう蝕切削が可能であることが示されたが、感染歯質と非感染歯質に基づいたう蝕切削の観点に関しては更なる検討が必要である。

波長 5.85 μm を用いた際、ビッカース硬さの増加に伴って切削深さは減少したが、波長 6.00 μm ではビッカース硬さに依存せず一定の切削が観察された。レーザー照射による生体相互作用は大きく“熱的作用”と“機械的作用”に分類される。DFG レーザーはパルス幅が 5 ns で、う蝕象牙質の熱緩和時間よりも十分に短いことから、組織に対する熱的影響を抑えながら機械的作用によって組織を切削することが可能である。この機械的切削は、光が吸収された組織から発生する応力が、組織の機械的強度を上回った場合に生じる。

組織が硬い、つまりビッカース硬さが大きいほど組織の機械的強度も高くなることが推測される。一方、応力は一般的に単位体積当たりの吸収エネルギー量が大きいほど大きくなる。レーザーの照射エネルギーを一定にした場合、単位体積当たりの吸収エネルギー量は組織の吸収係数に依存しており、吸収係数が大きいほどエネルギーは組織表面で吸収されるため、単位体積当たりの吸収エネルギー量は大きくなる。今回用いた 2 波長を比較すると、波長 6.00 μm は有機質の吸収極大であり吸収係数は波長 5.85 μm よりも大きいため、照射によって発生する応力も波長 5.85 μm に比べて大きくなっていることが推測される。そのため、波長 6.00 μm においてはビッカース硬さが最も大きい場合（機械的強度が最も高い場合）においてもその応力が機械的強度を上回るため、顕著な切削が生じた一方で、波長 5.85 μm においては発生する応力が 6.00 μm に比べて小さいため、ビッカース硬さの大きい領域では応力が機械的強度を下回るため切削が生じないが、ビッカース硬さの小さい領域ではそれを上回るため切削が生じたと考えられる。

低侵襲なう蝕治療において、う蝕切削後に充填されるコンポジットレジン接着強度も重要な点であり、今後評価を行う必要がある。さらに、切削効率の向上も課題の一つであるが、これはパルス繰り返し周波数の増加が有効であると考えられる。他にもレーザーの小型化、導光路および先端チップの開発など克服すべき課題がいくつかあり、今後臨床応用可能なデバイスの開発が求められる。

5. まとめ

本研究では、有機質の吸収極大である波長 6 μm 近傍の波長 5.85 μm ナノ秒パルスレーザーを用いて、切削深さとビッカース硬さの関係性を評価し、う蝕象牙質の選択的切削におけるメカニズムを検討した。波長 5.85 μm 、平均パワー密度 30 W/cm^2 において、ビッカース硬さの増加に伴う切削深さの低下とう蝕象牙質の選択的な切削が観察された。臨床に向けて、切削効率の向上やレーザーの小型化などが課題として挙げられる。

6. 謝辞

本研究は、科学研究費補助金 基盤研究 (A) (24241029) および科学研究費補助金 若手研究 (B) (25870414) の助成を受け行われた。共同研究者の大坂歯科大学歯科保存学講座 吉川一志准教授、保尾謙三助教、山本一世教授に御礼申し上げる。

7. 文献

- (1) P. Celiberti, P. Francescut and A. Lussi, *Caries Res.*, 40 (2006) 117-123.
- (2) D.T. Chimello-Sousa, A.E. de Souza, M.A. Chinelatti, et al., *J. Dent.*, 34 (2006) 245-251.
- (3) 佐伯将之, 石井克典, 吉川一志, 他, *日本レーザー歯学会誌*, 22 (2011) 16-20.
- (4) T. Kita, K. Ishii, K. Yoshikawa, et al., *Lasers Med. Sci.*, DOI 10.1007/s10103-013-1517-9 (e-pub ahead of print).
- (5) T. Kita, K. Ishii, K. Yoshikawa, et al., *Proc. SPIE*, 8566 (2013) 85660B.
- (6) 清水明彦, 鳥井康弘, *日本歯科保存学会誌*, 28 (1985) 690-694.
- (7) M.K. Pugach, J. Strother, C.L. Darling, et al., *J. Dent. Res.*, 88 (2009) 71-76.

磁性論理演算素子の研究

中谷亮一、野村 光

1. はじめに

磁気を利用した機能デバイスは、高度情報産業から生活に密着した民生用機器まで、幅広い分野でなくてはならない存在となっている。近年、磁気を担う電子スピンと電子の電荷の相互作用を利用するスピンエレクトロニクス分野が飛躍的に進歩している。本研究等は、この分野の新規研究対象として、磁性論理演算素子⁽¹⁻²⁾の研究を進めている。

我々は、これまでに、マイクロ・マグネティクス・シミュレーションにより演算素子の構造の設計を行った。さらに、演算素子を作製し、磁気力顕微鏡の磁性プローブを利用することにより、プログラマブル NAND/NOR ゲートとしての動作検証を行った⁽³⁾。さらに、演算が連鎖的に進行する構造として、二次元的に周期配置可能な磁性論理演算素子の提案ならびに実証を行った。そこで、本年度は、情報を一歩通行で伝えることのできるシフトレジスタについて検討を行った。

2. 情報の一方向伝播を行うシフトレジスタ

実際の磁性論理演算素子では、複数の演算素子を接続し、情報を送る機構が必要になる。また、情報の伝播は一方向に行われる必要がある。このような効果を発現するシフトレジスタを設計し、マイクロ・マグネティクス・シミュレーションにより、動作の可能性について検討を行った。

図 1 に作製したシフトレジスタの SEM 写真を示す。シフトレジスタを構成するドットの厚さは 20 nm であり、材料は Ni-20at%Fe 合金である。図に示すように、それぞれの磁性ドットは楕円形に近い形状をしており、その長軸の長さは約 100 nm である。

このシフトレジスタを模式化して、マイクロ・マグネティクス・シミュレーションを行った。その結果、図 2 (a) に示すような外部磁界方向に交互に磁界を印加すると、図の右向きに情報が伝播することがわかった。これに対し、図 2 (b) に示すような外部磁界方向に交互に磁界を印加すると、図の左向きに情報が伝播することがわかった。

図 2 (a) の場合の右向きに情報が伝播する理由は以下のように考えられる。

シフトレジスタを構成するドットとしてデータドッ

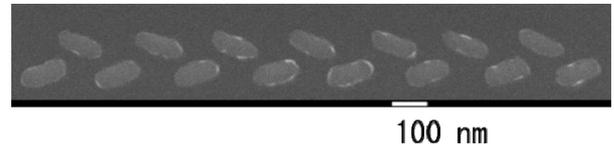
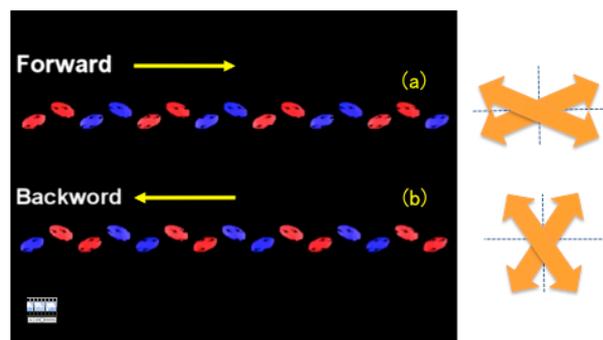


図 1 シフトレジスタの SEM 写真。



シミュレーションの結果 外部磁界印加方向
図 2 外部磁界の方向と情報の進行向き。

ト D_n (図 3(a)) とバッファドット B_n (図 3(b)) を定義する⁽⁴⁾。これらドットの磁化容易軸は互いに 45 度の角度を成している。このため、空間的に一樣な外部磁場に対して、異なる挙動を示す。バイナリ状態の定義には、磁化の x 軸成分の極性を用いる。磁性ドットの磁化が $M_x < 0$ と $M_x > 0$ の場合、それぞれ、バイナリ状態の "0" と "1" を表すとす。

選択的な演算実行のための演算用外部磁場印加方向について考察する。図 3(c) に、マイクロマグネティクスシミュレーションにより計算した、それぞれの磁性ドットにおける反転磁場強度の印加方向依存性を示す。図 3(c) より、演算用外部磁場を x 軸から 22.5 度の角度で印加した場合、 D_n が優先的に磁化反転することが分かる。一方で、演算用外部磁場を x 軸から -22.5 度の角度で印加した場合、 B_n が優先的に反転することが分かる。この様に、データドットとバッファドットを用いた場合、外部磁場の印加方向により、選択的に演算を実行できる。以降のシミュレーションでは、 D_n 、 B_n において演算を行う際、演算用外部磁場をそれぞれ、 x 軸から -22.5 度の方向と x 軸から 22.5 度の方向に印加する。

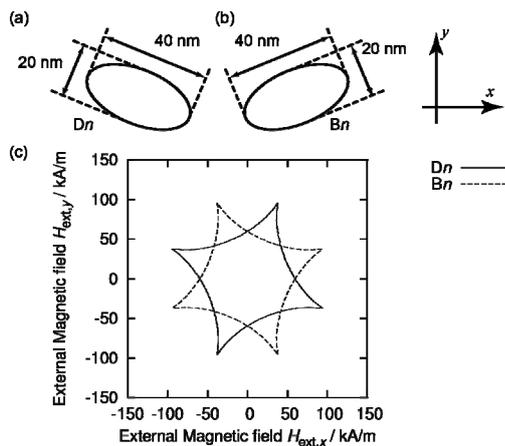


図3 (a)データドット D_n と (b)バッファドット B_n の模式図ならびに、(c) マイクロマグネティクスシミュレーションにより計算した、それぞれの磁性ドットを磁化反転させるのに必要な外部磁場強度。

実際に演算を行うには、隣接する磁性ドットの磁化状態に合わせて、演算対象の磁性ドットの磁化を反転しなければならない。磁性ドットが隣接する場合、演算対象の磁性ドットには隣接する磁性ドットからの漏洩磁場と、演算用外部磁場の和が印加される。この合成磁場強度が、演算対象である磁性ドットの反転磁場強度を超えた際、演算が実行される。そのため演算用外部磁場の振幅は、演算対象の磁性ドットの反転磁場強度をわずかに下回る程度に設定すればよい。図3(c)より、外部磁場の印加方向を x 軸から -22.5 度もしくは 22.5 度に設定した際、 D_n と B_n 反転磁場強度はいずれも約 67 kA/m であった。そこで以降のシミュレーションでは、演算用外部磁場の振幅を 63 kA/m とした。

図4に、配置の異なる2種類のシフトレジスタを示す。それぞれ、上述の原理で動作する。図4(a)は磁性ドット同士が強磁性的に結合したシフトレジスタ (FC-MQCA-SR: Ferromagnetic coupled MQCA shift register)、図4(b)は磁性ドット同士が反強磁性的に結合したシフトレジスタ (AFC-MQCA-SR: Anti-ferromagnetic coupled MQCA shift register) である。

これらの素子は、データドット D_n 、バッファドット B_n ならびに、データドットと同一の長軸半径を持ち、アスペクト比を 2.5 とした固定用ドット F からなる。固定ドットは、演算用外部磁場では反転しない。このため、ビットシフトした際、下位ビットを固定ビットに設定された値で埋めることが可能となる。データドットならびにバッファドットを用いることで、素子は全体として非対称な形状を取っている。この非対称な

素子形状により情報の伝送方向を規定することが可能となる。

図4(c)に演算用外部磁場の印加方向を示している。ここでは、演算用外部磁場として振幅 63 kA/m の三角波を用いた。初めに x 軸から -22.5 度の方向に外部磁場を印加する。これにより、 D_n から B_n へと情報が転送される。演算用外部磁場の x 軸成分が正の場合 (Stage 0-1)、 B_n の値が "1" となる演算が実行される。演算用外部磁場の x 軸成分が負の場合 (Stage 1-2)、 B_n の値が "0" となる演算が実行される。次に、 x 軸から 22.5 度の方向に外部磁場を印加する。この時、 D_n において演算が実行され、 B_n の場合と同様に、演算用外部磁場の x 軸成分の符号により、 D_n が "1" (Stage 2-3) および "0" (Stage 3-4) となる演算される。この手順を繰り返すことで、ビットシフトを繰り返すことができる。

3. まとめ

本研究で、高級回路作製に適したシフトレジスタを設計し、その動作原理を検証した。その結果、情報を一方向に伝えるシフトレジスタを作製することが可能であるという結果が得られた。本素子と、前年度までに検討した磁性論理演算素子を組み合わせることにより、磁性素子のみで高級演算のできることを、ほぼ明らかにし、将来のデバイス開発の方向性を明らかにした。

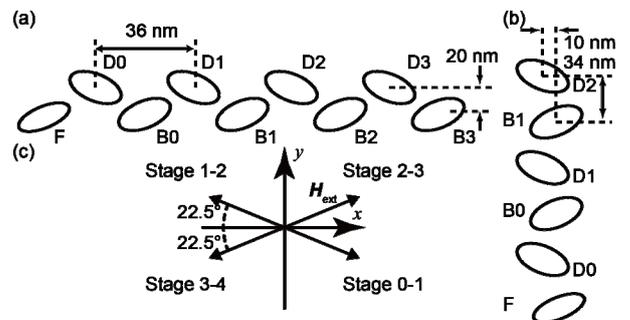


図4 (a)強磁性的ならびに、(b)反強磁性的に結合した磁性漁師セルラ・オートマトンによるシフトレジスタの概要図。(c)データをシフトさせる際に必要な外部磁場の印加方向。

文献

- (1) S. A. Haque, M. Yamamoto, R. Nakatani and Y. Endo, J. Magn. & Magn. Mater., 282 (2004) 380-384.
- (2) R. Nakatani, H. Nomura and Y. Endo, Journal of Physics: Conference Series, 165 (2009) 012030.
- (3) H. Nomura and R. Nakatani, Applied Physics Express, 4, (2011) 013004.
- (4) 野村 光、森田陽大、中谷亮一、電子情報通信学会技術研究報告、113 巻、No. 407 (2013) 35-40.

Sm₂Fe₁₇N₃系複合磁石粉末の低温緻密化焼結

井藤幹夫

1. はじめに

現在高性能磁石として広く用いられている NdFeB 系磁石を代替可能な磁石材料の候補として、Sm₂Fe₁₇N₃が期待されている。その磁気特性は NdFeB 系に匹敵するほか、キュリー温度が Nd₂Fe₁₄B よりも高いため高温用途において有利である。しかし Sm₂Fe₁₇N₃相は 600°C以上で分解するという問題があり、焼結磁石にするのがきわめて難しい。したがって Sm₂Fe₁₇N₃を NdFeB 系磁石の代替材料として実用化するためには、磁気特性の向上のみならず緻密な焼結磁石として合成するプロセス開発が必要不可欠である。本研究では Sm₂Fe₁₇N₃磁石の焼結性の向上を目指し、低融点金属との複合化を試みた。また、硬磁性 MnBi 相との複合化による緻密化挙動への影響を調査するとともに、その磁気特性を評価した。MnBi は希土類フリーで高い結晶磁気異方性を持つ強磁性材料である⁽¹⁾が、MnBi は Mn の拡散が遅いこと、また 355°Cにおいて相変態してしまうことから単相を得ることが非常に難しい材料である。本研究ではメカニカルミリング法と熱処理を組み合わせる方法によって合成した MnBi 相を Sm₂Fe₁₇N₃粉末と混合して複合磁石粉末とし、磁気特性および焼結挙動に及ぼす MnBi 相複合化効果について調査した。焼結プロセスについてはパルス通電焼結法を用いた。焼結時のダイには一般的に用いられる導電性の黒鉛ダイだけではなく、絶縁性の石英ダイを用いた直接通電焼結⁽²⁾を行うことにより、その有効性についても検討した。

2. 試料合成方法および評価法

低融点金属との複合化には、Sm₂Fe₁₇N₃粉末（住友金属鉱山（株）製）に Sn, Zn および Bi 粉末を 10vol.% 添加・混合した粉末を使用した。この混合粉末を通常黒鉛ダイを用いて SPS により 100°C/min で 500°Cまで昇温、その緻密化挙動を無添加の場合と比較した。MnBi との複合化では、まず Mn 粉末と Bi 粉末を、遊星型ボールミルを用いた Ar 雰囲気でのメカニカルミリングによって混合し、その粉末を Ar ガス雰囲気中で 250°C~400°C, 6h または 12h 熱処理を行い、MnBi 相を作製した。得られた MnBi 粉末は磁気特性を向上させるために、ヘキサソールと表面活性剤を用いたミリングを 300rpm で 12h 行い微細化した。この粉末と Sm₂Fe₁₇N₃粉末を重量比 3:7 および 5:5 の割合でヘキサソールと表面活性剤を用いたミリングによって混合し複合磁石粉末とした。複合磁石粉末の焼結は SPS を用いて 300°C, 従来の黒鉛製のダイによる焼結または絶縁性の石英製ダ

イを用いた直接通電焼結を行い、その焼結挙動を比較した。これらの粉末および焼結体について XRD 測定と磁気特性の測定を行った。

3. 実験結果および考察

Sm₂Fe₁₇N₃粉末に Sn, Zn および Bi 粉末を 10vol.% 添加し、300°Cおよび 500°Cで焼結を行った。Sn および Zn を添加した場合には、焼結温度の上昇に伴い、Sm₂Fe₁₇N₃相との反応により生じたと思われる第2相の生成が X 線回折結果より確認され、500°C焼結後では、Sn, Zn のピークは著しく減少していた。一方、Bi 添加試料では図 1 に示すように、500°Cでの焼結においても焼結体は Sm₂Fe₁₇N₃+Bi の 2 相状態を保持しており、その他の反応相などは観察されないことが分かった。図 2 には各複合試料の焼結時の緻密化曲線を示す。いずれの複合試料も、Sm₂Fe₁₇N₃単相試料に対し収縮量が増加し、緻密化促進効果が確認された。中でも Bi 複合試料において、反応相生成がみられた Sn や Zn に比較してもより緻密化が進行し、500°C保持中にもさらに大きく緻密化が進行していくことが分かった。図 3 には、温度を横軸として 180°C~350°C部分を拡大した、各試料の緻密化曲線を示す。無添加試料および Zn 添加試料では、温度上昇に伴いほぼ一定の速度で緻密化が進行するのに対して、Sn および Bi 添加試料では、図中矢印で示した付近の温度から緻密化速度が増加していることが分かる。これら各試料の緻密化速度が変化する

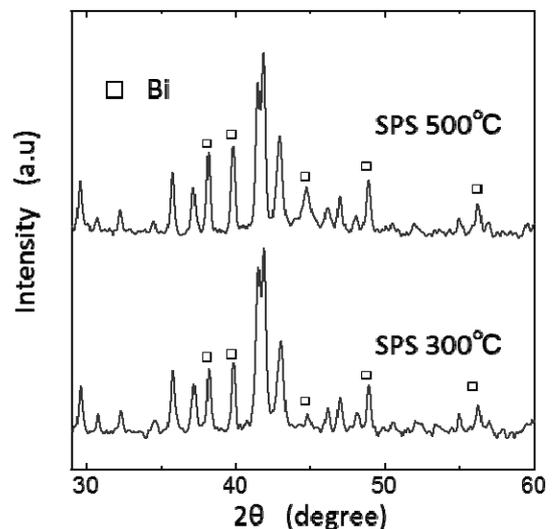


図1 SPS 焼結した Sm₂Fe₁₇N₃ + 10vol.%Bi 焼結体の XRD パターン。

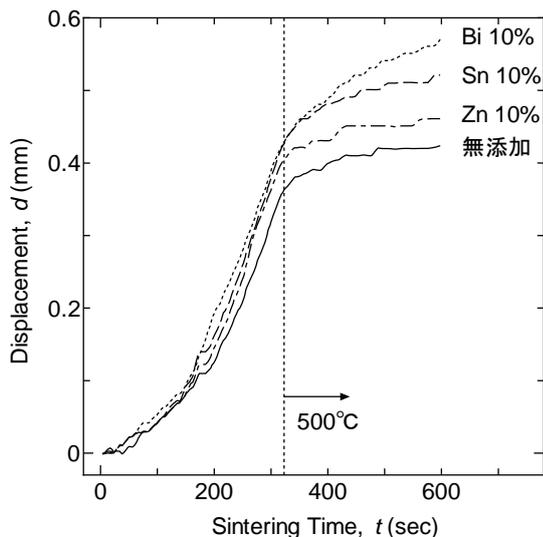


図2 各種低融点金属を 10vol.%添加した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の焼結挙動.

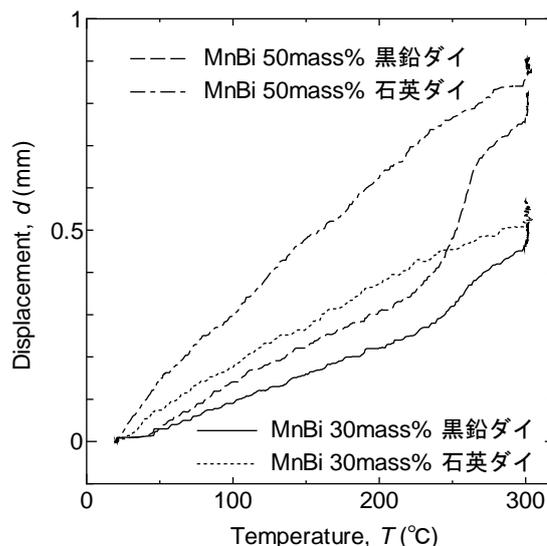


図4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3+\text{MnBi}$ 複合粉末のSPS 焼結挙動.

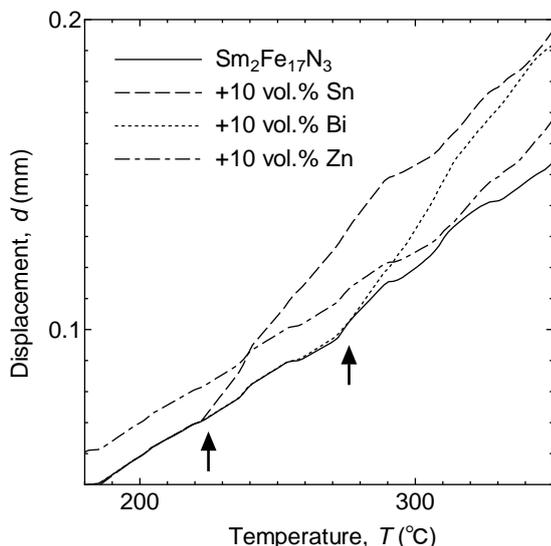


図3 各種低融点金属を 10vol.%添加した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の焼結挙動の温度依存性.

る温度は、それぞれ複合化材の融点 (Sn : 231.9°C, Bi : 271.4°C) に近い値となっており、いわゆる液相焼結が緻密化の促進に寄与しているものと考えられる。特に Bi は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相とも反応相を形成せず、緻密化促進を目的とした低融点複合材として有望であることが明らかとなった。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3+\text{MnBi}$ 複合体では、 MnBi 相の合成において、今回の作製条件では未反応 Bi 相の残留が避けられなかったが、上記の結果より、この残留 Bi 相が焼結時の緻密化に有効であることが期待されたため、そのまま $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相との混合を行い、SPS 焼結に供した。本研究では従来法である黒鉛ダイを用いた焼結および絶縁性である石英ダイを用いた直接通電焼結を試みた。

絶縁性のダイを用いた直接通電焼結においては、試料圧粉体自身のジュール熱加熱により昇温が行われ、効率的な緻密化が期待できる。図4に MnBi 相を 30 および 50mass% 複合化した試料の緻密化曲線を示す。どちらも石英ダイを用いた直接通電により緻密化がより進行することが分かる。また、50mass% 複合化試料の方がより緻密化が進行した。これは試料中に含まれる残留 Bi 相量が多かったためと考えられる。このように Bi 添加が緻密化には有効であることが確認された一方、これら得られた焼結体の密度はいずれもまだ 70% 程度と低い値にとどまっており、焼結体の磁気特性向上のためにもさらなる高密度化が必要である。これら複合磁石化に向けては今後さらに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相の分解を抑制しながら大きく緻密化を促進できるように、焼結プロセスを改善していくことが必要である。

4. まとめ

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石の焼結性の向上を目指し、低融点金属および MnBi 相との複合化をパルス通電焼結法により試みた。低融点金属では、Sn および Bi の添加が緻密化促進に有効であった。特に Bi は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相との反応相を形成せず、磁気特性の観点からも有望な焼結促進材となりうることが明らかとなった。 MnBi 相との複合化では、 MnBi 相に含まれる残留 Bi 相により緻密化が進行した。また絶縁性ダイを用いた直接通電焼結法により、従来法に比較して低温から大きく緻密化が促進されることが明らかとなった。

5. 文献

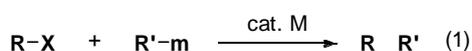
- (1) T. Saito, R. Nishimura, D. N. Hamane, J. Magn. Mater., 349 (2014) 9-14.
- (2) M. Ito, K. Kawahara, K. Araki, Metall. Mater. Trans. A, 45 (2014) 1680-1683.

コバルト触媒を用いるクロスカップリング反応

神戸 宣明

1. はじめに

クロスカップリング反応は、原子あるいは原子団同士を単結合で結合する手法として、合成反応に広く利用されている。その中心を成す炭素-炭素結合生成反応は、有機化合物の基本骨格を構築する上で非常に有用である(式1)。



我々は、遷移金属触媒を用いる炭素-炭素結合生成の新技术の開発を目指して研究を推進している。その中で、アルキル基を有機化合物に導入する効率的な触媒反応系を開発し、この反応が Ni, Pd, Cu 等のアニオン性錯体(アート型錯体)を触媒活性種として進行することを明らかにしている。今回、新たに 9 族遷移金属すなわち、Co のアニオン性錯体を鍵活性種とするクロスカップリング反応を見出した。Co 触媒を用い、LiI および 1,3-ジエンを添加することにより、アルキルハライドとアルキルグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が円滑に進行する。本反応の特徴は、立体的に込み合った三級炭素求核剤と種々のアルキル求電子剤とのクロスカップリング反応が進行し、四級炭素中心を効率よく構築できることである。また、本反応はグラムスケールの合成反応にも可能であり、また触媒量を 0.1 mol% まで低減しても問題なく進行する。反応機構を検討した結果、3 分子のブタジエンが関与した珍しいアニオン性コバルト錯体を触媒活性種として含む反応機構を提唱した。

2. コバルト触媒によるハロゲン化アルキルとアルキルグリニャール試薬とのクロスカップリング反応

n-OctBr と *t*-BuMgCl との反応をブタジエン存在下、2 mol% の CoCl₂ と 4 mol% の LiI を添加して行くと、目的のカップリング生成物 **3** が 84% の収率で得られた(Table 1, entry 1)。反応混合物を精査した結果、*n*-OctBr の還元体 **4** および脱臭化水素体 **5** の生成はそれぞれ 1% であった。また、三級アルキル基を導入する場合にしばしば問題となるアルキル基の異性化は全く観測されなかった。一方、これまでアルキル-アルキルカップリング反応に利用されてきた触媒を *n*-OctBr と *t*-BuMgCl との反応に適応したところ、Ni および Pd-ブタジエン触媒では目的のカップリング生成物はほとんど得られず(entries 2, 3)、Cu-ブタジエン触媒ではカルボマグネシウム化反応によって生じたアリルグリニャール試薬が *n*-OctBr と反応して生成するオレフィン **6** が主生成物として得られた(entry 4)。本反応では、ブタジエンは必須であり、LiI が無いと収率は低下した(entries 5, 6)。また、ブタジエンに代えてイソプレンを用いると収率は向上した(entry 7)。

Table 1. Cross-Coupling of Octyl Bromide with *t*-BuMgCl Under Different Conditions

		2 mol % CoCl ₂ 4 mol % LiI 2 equiv 1,3-butadiene		
<i>n</i> -Oct-Br + <i>t</i> -Bu-MgCl		THF, 50 °C, 5 h		
1	2	3	4	5
1.2 equiv		standard conditions		
entry	variation from standard conditions	3 [%] ^a	Octane [%] ^a	Octenes [%] ^a
1	none	84	1	1
2	NiCl ₂ instead of CoCl ₂	7	trace	1
3	PdCl ₂ instead of CoCl ₂	trace	11	3
4 ^b	CuCl ₂ instead of CoCl ₂	19	2	trace
5	no LiI	18	4	trace
6	no 1,3-butadiene	trace	16	trace
7	isoprene instead of 1,3-butadiene	92	trace	1

^a Determined by GC analysis. ^b 58% of **6** was obtained. *n*-Oct--*t*-Bu (**6**)

次に、種々のグリニャール試薬を用いて基質適用範囲の検討を行った(Table 2)。本触媒系は、三級アルキルグリニャール試薬のみならず二級および一級アルキルグリニャール試薬も利用可能であり、その相対反応性は、*s*-Bu (4) > *n*-Bu (1) > *t*-Bu (0.6)と見積もられた。また、いずれの場合もグリニャール試薬由来のアルキル基が異性化した生成物は観測されなかった。一方、β水素を持たないグリニャール試薬を用いた場合には反応は進行しなかった。本反応では触媒量を0.1 mol%まで低減しても対応するカップリング生成物が良好な収率で得られた(entry 7)。

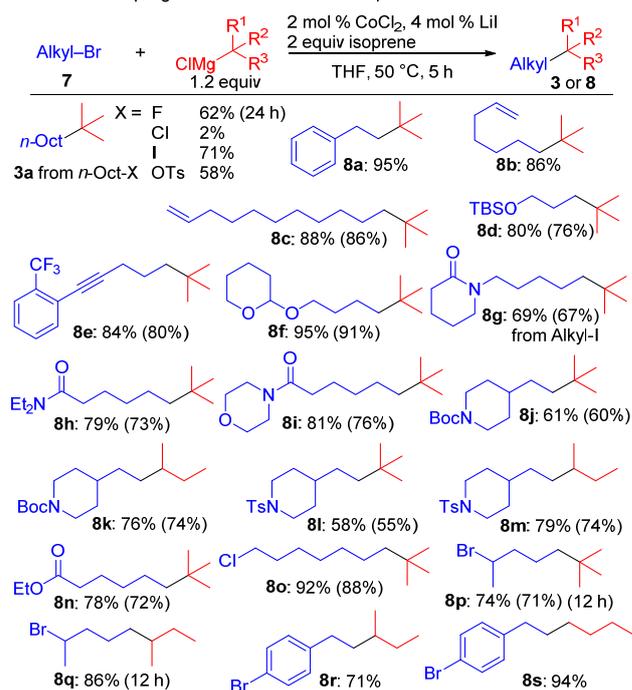
Table 2. Cross-coupling reaction of alkyl bromides with Grignard reagents

$n\text{-Oct-Br}$ 1		$R\text{-MgX}$ 2 (1.2 equiv)		2 mol % CoCl_2 , 4 mol % Lil 2 equiv isoprene		$n\text{-Oct-R}$ 3	
				THF, 50 °C, 5 h			
entry	R-MgX 2	yield (%) ^a	entry	R-MgX 2	yield (%) ^a		
1 ^b		2b 91	6	<i>s</i> -BuMgCl	2g 93		
2 ^b		2c 85(82)	7 ^c		2g 80		
3 ^b		2d 81(80)	8		2h 89(83)		
4		2e 82(80)	9 ^b		2i 90(86)		
5		2f <1	10	<i>n</i> -BuMgCl	2j 92		
			11	<i>i</i> -BuMgCl	2k 77		
			12	MeMgCl	2l 4		
			13	PhMgBr	2m <1		

^a Yield was determined by GC. Isolation yields are in parentheses. ^b *n*-NonBr was used instead of *n*-OctBr. ^c 0.1 mol% of CoCl_2 was used.

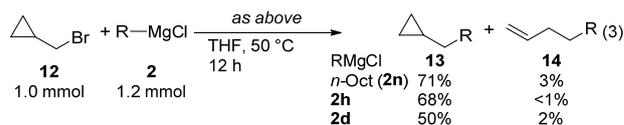
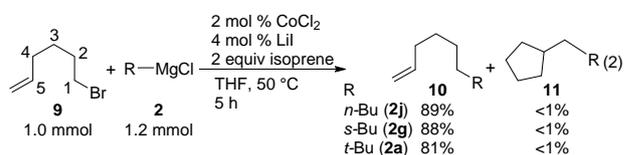
親電子剤としては、アルキルヨード、フルオリド、トシラートが利用可能であり、対応する生成物が中から高収率で得られた(Table 3)。興味深いことに、アルキルクロリドが本触媒系ではほとんど反応しないのに対して、より強固な炭素-フッ素結合を有するアルキルフルオリドは対応するカップリング生成物を中程度の収率で与えた。本触媒系はアミドやアセタール、エステルなどのグリニャール試薬と容易に反応する官能基を有する基質にも適用可能であった。また、ジハロゲン化物を用いた場合には、二級アルキルブロミド、アルキルクロリドおよび芳香族ブロミド基が共存しても一級アルキルブロミド側の炭素上で選択的に反応し、対応するカップリング生成物が単一生成物として得られた。

Table 3. Coupling reaction of various electrophiles



Yields were determined by GC. Isolation yields are in parenthesis.

次に、プロモヘキセンを用いて反応を行った(式2)。炭素-ハロゲン結合の切断がラジカル機構を経て進行する場合、生じたアルキルラジカルが5-*exo*-ラジカル環化し、環状化合物**11**が得られる可能性があるが、本触媒系ではそのような生成物は全く得られなかった。また、**12**を用いることにより、更に速度の速いラジカル開環反応も、グリニャール試薬の構造によらず進行していないことが確認できた(式3)。これらの結果より、本反応系ではラジカル中間体は生成していないと考えられる。



合成化学的な応用を目指して反応のスケールアップを検討したところ、50 mmol スケールでも問題なく反応は進行した(式4)。

4. まとめ

本研究では、コバルトのアニオン性錯体を鍵活性種とするクロスカップリング反応の開発を行った。我々はこれまでに、ニッケルやパラジウムのアニオン性錯体を活性種とする類似の反応を見出しているが、コバルト触媒系ではそれらでは利用が難しい三級アルキルグリニャール試薬を用いることが可能である。今回得られた知見は、アニオン性錯体の概念が広範な遷移金属元素に適用可能であり、それぞれの元素に備わった特異な反応性を活用することにより、様々な新しい分子変換反応の開発につながることを示している。

研究発表

- (1) “Co-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl Halides with Tertiary Alkyl Grignard Reagents Using a 1,3-Butadiene Additive”, Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Surya Prakash Singh, Hitoshi Kuniyasu and Nobuaki Kambe, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, No. 26, (2013), 9604-9607.
- (2) “The Co-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkyl Halides with Alkyl Grignard Reagents. A New Route to Constructing Quaternary Carbon Centers”, Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Kanako Okamoto, Surya Prakash Singh, Hitoshi Kuniyasu and Nobuaki Kambe, *Synthesis*, in press.
- (3) 岩崎, 高川, 沈, 寺尾, 国安, 神戸, 第103回有機合成シンポジウム, 2-4, 2013.6.6, 東京.
- (4) 岩崎, 高川, Singh, 国安, 神戸, 第39回反応と合成の進歩シンポジウム, 10-10, 2013.11.5, 福岡.
- (5) Iwasaki, Takagawa, Singh, Kuniyasu, Kambe, 日本化学会第94春季年会, 4B1-03,

2014.3.30, 愛知.

- (6) Iwasaki, Takagawa, Terao, Kuniyasu, Kambe, 5th Gratama Workshop, P28, May 29-June 1, Tokyo, Japan.
- (7) Iwasaki, Takagawa, Singh, Kuniyasu, Kambe, 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM-20), P75, July 14-19, Nara, Japan
- (8) Iwasaki, Takagawa, Terao, Kuniyasu, Kambe, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), 3P17, August 4-9, Hokkaido, Japan.
- (9) Iwasaki, Takagawa, Singh, Kuniyasu, Kambe, 10th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-10), SIL-17, September 23-26, Kyoto, Japan.

有機金属錯体とタンパク質のハイブリッド：

新しい重合触媒の開発

林 高史

1. はじめに

酵素は、本来不活性あるいは低活性な分子を水中で穏和な条件下、選択的かつ迅速に変換・分解する非常に優れた能力を有する生体内の触媒である。すなわち、酵素は、基質結合部位で特定の基質を選択的に認識し、さらに幾つかのアミノ酸や補因子との共同効果によって効率的に基質を活性化することにより、反応の加速と共に基質分子の反応点の位置かつ立体を制御する。また、酵素全体の約30%は、活性中心に金属イオンが介在し、酸化還元能やルイス酸の性質をたくみに利用した触媒反応も多く見られる。金属イオンは、アミノ酸残基を配位子として金属錯体を形成したり、補欠分子属としてタンパク質の中に捕捉され、アミノ酸の集合体であるタンパク質だけでは困難な反応を触媒する機能を示している。一方、酵素によって加速する同様な有機反応を、通常のフラスコ中、触媒非存在下で実現させる場合には、厳しい条件（高温、高圧、高反応性試薬、強酸、強塩基、長時間等）が必要であることが多く、生成物の立体制御も難しく、また副反応が危惧される。近年、酵素を形成する多くのタンパク質の構造とその作用機序が明らかとなり、タンパク質への化学的修飾も比較的容易になりつつあることから、タンパク質を反応場として利用する触媒開発は、通常困難な分子変換を円滑に行うための一手法として期待される分野である。本稿では、特に新しい金属錯体を含む人工生体分子触媒の創製について示す。

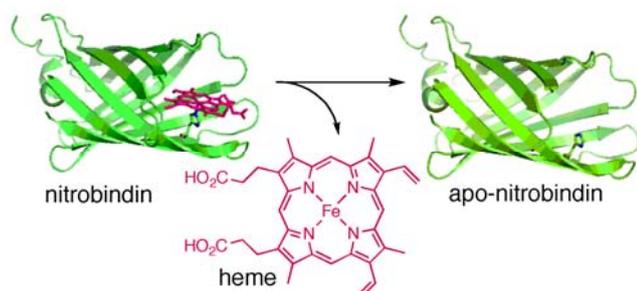


Figure 1. Removal of heme from nitrobindin

2. 人工生体分子触媒の設計

生体内では酸化還元や加水分解、あるいは転移反応等をつかさどる様々な金属酵素が知られている。しかしながら、有機金属化学で頻繁に見られるような炭素—炭素結合形成や水素化反応は、酵素が演じる生体内反応では殆ど見られない。したがって、我々のグループでは、天然に存在する酵素では

通常取り扱うことのない反応を触媒する新型人工生体分子触媒を設計し、水中・温和な条件下で新しい触媒反応を立体選択的に進行させることを試みている⁽¹⁾。今回は、一酸化窒素を結合するヘムタンパク質の一種である Nitrobindin (NB) に焦点をあて、ヘムを除去したアポ体を用いて、新しい触媒反応場の形成を試みた(Figure 1)。この Nitrobindin は、安定な β バレル構造を有するため、空孔内のアミノ酸残基を遺伝子操作により自在に変更し、適した反応場が提供可能と考えられる。具体的には、Figure 2 に示すように、 β バレル構造を有するニトロバインディン(NB)の変異体 Q96C の空孔内に合成したロジウム錯体を挿入し、システイン残基とロジウム錯体(RhL)に修飾したマレイミド基を共有結合で固定化して、新しい生体触媒の構築を試みた⁽²⁾。



Figure 2. Preparation of a hybrid biocatalyst involving a rhodium complex via a covalent linkage between maleimide and a thiol group of Cys96 in the cavity of nitrobindin.

3. 人工生体分子触媒の構築と同定

Figure 2 に示すように、ロジウム錯体 RhL はシクロペンタジエン(Cp)とシクロオクタジエン(COD)を配位子とし、Cp の末端にはシステイン残基のチオールと選択的に共有結合を形成するマレイミド部位を導入した。一方、タンパク質については、ユニークな空孔構造を有するニトロバインディンに着目し、 β バレル構造の内部のアミノ酸の一つ(96番目のグルタミン)を遺伝子工学的手法でシステインに変異させたタンパク質(Q96C)を発見、調製した。両者を混合することにより、ロジウム錯体をタンパク質マトリクス内に有する新規の有機金属タンパク質を調製し、質量分析や ICP 等で同定を行った。また、CD スペクトルより、Nitrobindin の特徴的な β バレル構造は、錯体を導入しても、まったく構造に摂動がかからないことが示された。また、最近、Nitrobindin の

変異体の1つに **RhL** を結合した複合タンパク質において、単結晶が得られ、X線解析の結果、**RhL** が予想通りタンパク質の内部空間に1:1で結合した三次元構造体が分解能2.0 Åで確認された。

4. フェニルアセチレンの重合

得られた人工生体分子触媒 NB(Q96C)-**RhL** を用いて、フェニルアセチレンの重合を実施した。pH 8、25 °C の条件下で 10 mM の触媒を添加したところ、24 時間経過した段階で $M_n = 42800$ 、 $M_n/M_w = 2.1$ のポリマーが得られた(Figure 3)。同様の条件下、タンパク質の表面に **RhL** を導入した触媒(具体的には、ミオグロビンの125番目のアラニンをシステインに変換した変異体 Mb(A125C)-**RhL**)でも、同様の分子量分布のポリマー生成物が得られた。しかしながら、ポリフェニルアセチレンの *trans/cis* 比を評価したところ、NB(Q96C)-**RhL** を用いて得られたポリマーは 53:47 に対して、Mb(A125C)-**RhL** では、7:93 となった。一方、本来 **RhL** のような Rh 錯体のみでは、生成物はほぼ完全に *cis* 体が生成することが知られており、**RhL** を THF 中に加えてフェニルアセチレンの重合を行った場合にも、*trans/cis* 比は 7:93 であった。したがって、NB(Q96C)-**RhL** を用いた重合では、タンパク質の空孔が生成物の立体を制御していることが明らかであり、その結果として本来の反応機構とは異なる経路で、*trans* 体がある程度優先して生成したことが示された。さらに、最近、内部空孔に存在する幾つかのアミノ酸残基に変異導入を試み、それぞれ得られた変異体 Nitrobindin を基盤とするハイブリット触媒を合成し、その重合活性を評価した。その結果、最終的には、NB(Q96C/H76A/H158A)-**RhL** を用いると、*trans/cis* 比は、82:18 まで劇的に向上することが明らかとなった⁽³⁾。

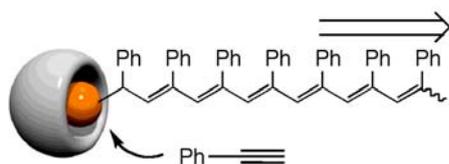


Figure 3. Polymerization of phenylacetylene catalyzed by the hybrid biocatalyst.

5. 総括

以上、ロジウム錯体 **RhL** をタンパク質マトリクスの中に固定することより、活性を保持したまま、錯体のみで実施した重合反応とは大きく異なる生成物の立体を導くことが可能となった。また、本系では反応場を形成するアミノ酸(Figure 4 参照)の配置を遺伝子工学的手法によって調整することにより、生成物の構造を目的に応じて制御することが可能であることを示している。現在、この人工生体分子触媒の結晶構

造の解析や反応機構の考察を行っており、得られる知見をもとに、様々な有機金属反応に対して、タンパク質の反応場を有効に使いながら、生成物の立体制御や水中での特異的反応に活かす予定である。

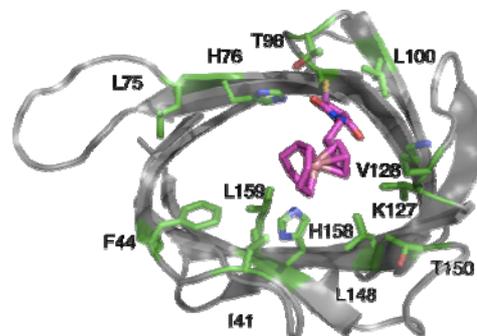


Figure 4. Estimated structure of the hybrid biocatalyst, NB(Q96C)-**RhL**. Red stick represents the **RhL** complex linked to Cys96. The molecular structure is calculated by YASARA software.

References

- 1) C(sp³)-H Bond Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Manganese Porphycene, Oohora, K.; Kihira, Y.; Mizohata, E.; Inoue, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17282–17285.
- 2) A Rhodium Complex-Linked β -Barrel Protein as a Hybrid Biocatalyst for Phenylacetylene Polymerization, Onoda, A.; Fukumoto K.; Marcus Arlt, Bocola, M.; Schwaneberg, U.; Hayashi, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9756–9758.
- 3) A Rhodium Complex-linked Hybrid Biocatalyst: Stereo-controlled Phenylacetylene Polymerization within an Engineered Protein Cavity, Fukumoto, K.; Onoda, A.; Mizohata, E.; Bocola, M.; Inoue, T.; Schwaneberg, U.; Hayashi, T. *ChemCatChem* in press [cover picture].

ホスホールの迅速合成法開発および 炭素-窒素結合の触媒的活性化

鳶巢 守

1. ホスホールとは

ホスホールは特徴的な光・電子物性を示すことから有機材料としての応用が期待されている化合物群である (図1)。従来のホスホール合成法では、ジアニオンとジクロロホスフィンを用いた求核置換反応による手法が一般的に用いられてきた。官能基許容性に優れた遷移金属触媒を用いたホスホール合成反応も報告されているが、その例は限られおり、いずれも比較的反応性に富んだリン-水素結合を持つ原料を必要としていた (図2)。今回、われわれは、単純な3級ホスフィンとパラジウム触媒存在下で反応させることで、炭素-水素および炭素-リン結合の切断をともなった環化反応が進行し、ジベンゾホスホール誘導体を得られることを見出した¹⁾。ハロゲン基、アシル基やヘテロ環など多様な構造を持つホスホールが本手法により簡便に合成できる。

図1: ホスホールとその応用例

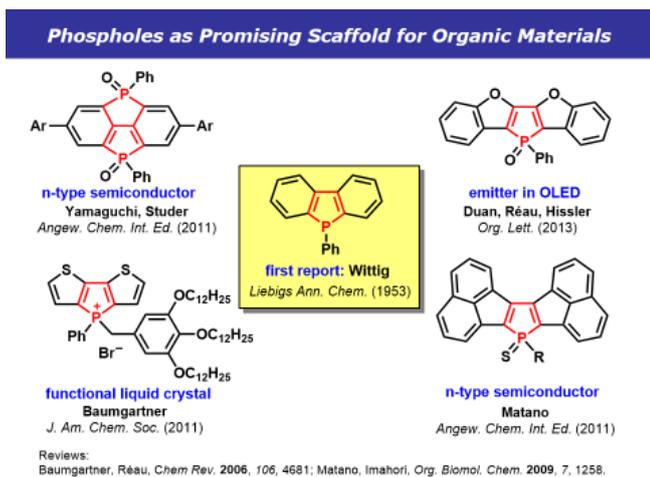
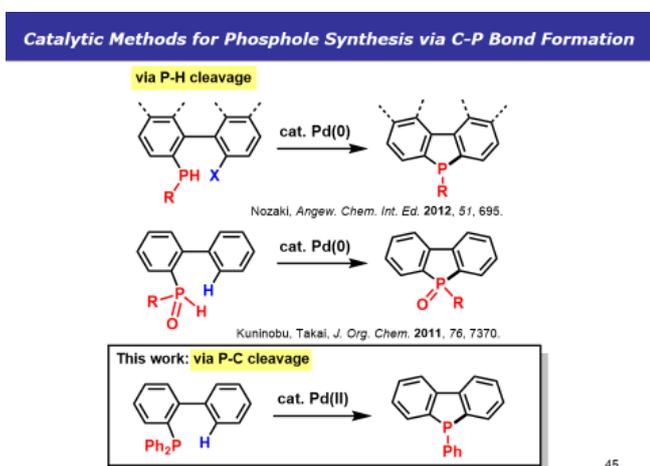


図2: 触媒的ホスホール合成法の比較



2. パラジウム触媒によるホスホールの合成

今回、われわれは、単純なジアリールホスフィンとパラジウム触媒存在下で反応させることで、炭素-水素および炭素-リン結合の切断をともなった環化反応が進行し、ジベンゾホスホール誘導体を得られることを見出した (図3)。原料の3級ホスフィン、市販のトリフェニルホスフィン誘導体から、クロスカップリングで容易に調製できる。従って、多様な、ホスホール誘導体が簡便に合成できる (図4)。今回合成したホスホールの一部は、固体状態において、強い蛍光発光を示すこともわかっており、さらなる分子設計により、有機材料として利用可能なホスホール誘導体の合成へと応用可能であると考えている。

図3: 反応の詳細

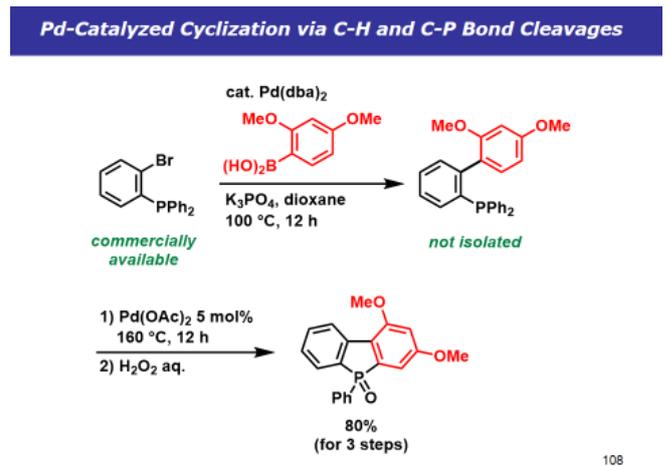
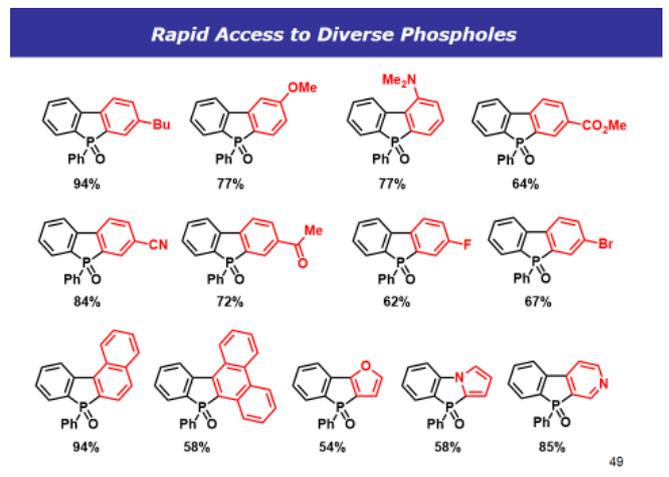


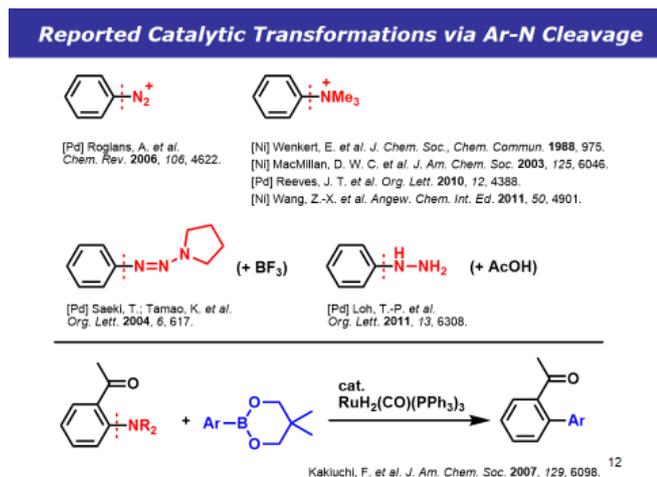
図4: 合成できるホスホールの例



3. 炭素-窒素結合の触媒的活性化

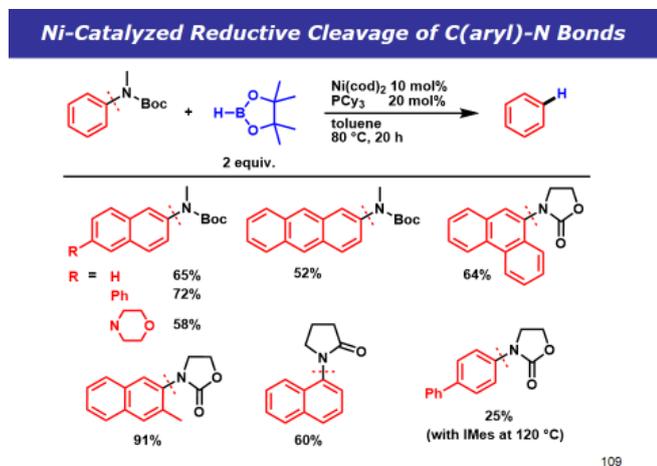
アニリン誘導体は、医薬品・有機材料などに普遍的に見られる重要な化合物群である。その構造の基本となる炭素-窒素結合を形成する手法は数多く報告例があるのに対して、炭素-窒素結合を切断する方法論の開発は大きく立ち遅れている。今なお、古典的なジアゾニウム塩を経由する方法が汎用されており、アニリン誘導体の直截的かつ触媒的な変換は、配向基を利用する一例に限られていた (図5)。

図5: これまでの炭素-窒素結合切断の例



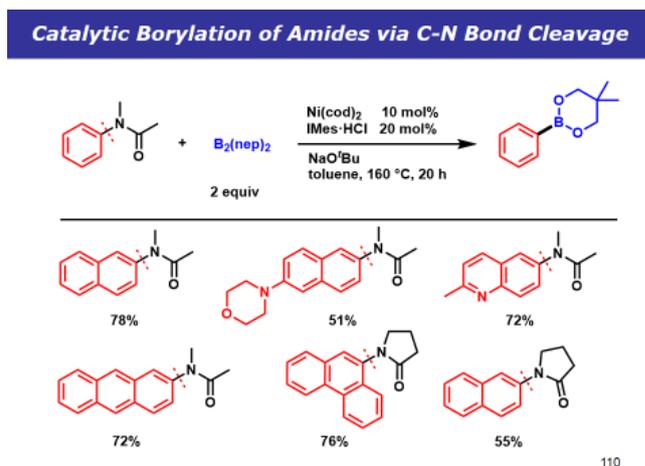
今回、われわれはニッケル触媒を用いることで、電氣的に中性なアニリン誘導体の炭素-窒素結合の切断が、配向基を利用することなく可能になることを明らかにした²⁾。例えば、反応剤として、ヒドロボランを用いれば、炭素-窒素結合を還元的に切断し、アミドやカルバメート置換基を触媒的に除去することができる (図6)。ヒドロシランやKBH₄などの他の還元剤ではこの反応は進行しないことから、3配位ホウ素試薬のLewis酸性が、本反応の鍵であると考えている。

図6: 炭素-窒素結合の還元的切断反応



さらに、ヒドロボランの代わりに、ジボランを用いるとボリル基を導入することもできる。アミド基やカルバメート基は、芳香族化合物の変換反応における活性化基あるいは配向基として作用することがよく知られている。したがって、本反応は、多置換ベンゼン合成のための新合成戦略を提供するとともに、炭素-窒素結合の活性化という全く新しい素反応を、反応設計概念として利用可能であることを示すことができた。

図7: 炭素-窒素結合のボリル化反応



参考文献

- 1) Palladium-Catalyzed Direct Synthesis of Phosphole Derivatives from Triarylphosphines via Cleavage of Carbon-Hydrogen and Carbon-Phosphorus Bonds, K. Baba, M. Tobisu, and N. Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 11892–11895 (highlighted in the front cover).
- 2) Nickel-Catalyzed Reductive and Borylative Cleavage of Aromatic Carbon-Nitrogen Bonds in N-Aryl Amides and Carbamates, M. Tobisu, K. Nakamura and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5587.

工作機械の使用について

矢野 美一

1. はじめに

表面反応制御設計研究部門内には技術室（工作室）があり、実験・研究に使用する部品などの製作に利用されている。主な設備としては旋盤、ボール盤、卓上型コンターマシン（帯鋸盤）などがある。

各種工作機械の仕様及び安全な取り扱い方法について説明を行う。

2. 工作機械設備

①普通旋盤（型式 LRS-55A）

ベットの振り	360mm
前後送り台上の振り	210mm
最大心間距離	550mm
回転速度	70～1,500rpm 6段階

②ボール盤（型式 KID-420）

テーブル径	370mm(丸型)
回転速度	300～3,000rpm 6段階
使用ドリル	φ1～φ13(ストレート) φ13～φ27(テーパー)



図 1. 旋盤



図 2. ボール盤

③卓上型コンターマシン（型式 CUT-350）

ノコ刃	0.6×6×1760×14/18 (厚み×幅×長さ×刃数)
ノコ刃速度	50～106m/min (60Hz)
切断能力	110×350mm (厚み×奥行)
テーブル寸法	450×320mm (角型)

④ベルトグラインダー（型式 FBS-41）

出力	750W
回転数	3,600rpm
ベルトサイズ	100×915 (幅×周長)



図 3. コンターマシン



図 4. ベルトグラインダー

⑤両頭グラインダー（型式 GBT 5）

出力	400W
回転数	3,560rpm
砥石径	φ190×t20 (径×厚さ)

⑥高速切断機（型式 KS-300）

出力	400W
回転数	2,300rpm
砥石径	φ405



図 5. 両頭グラインダー



図 6. 高速切断機

※両頭グラインダー、高速切断機の砥石交換には資格が必要となっている。

2-1. 安全な取り扱い

工作機械を安全に使用するには保護具の着用が必要とされている。旋盤やボール盤は切削屑等が飛来するおそれがあるので保護メガネを着用し、頭髪が巻き込まれるおそれがある場合は帽子を着用する。グラインダーは粉じんが発生するので、必ずマスクを着用する。ボール盤等の回転する刃物を使用して作業する場合、巻き込まれるおそれがあるときは手袋を使用してはならない。労働安全衛生規則（第百五条から第百十一条）に記載されている。

両頭グラインダー、高速切断機の使用については規制はないが、砥石の交換を行えるのは、“研削といしの取替え又は取替え時の試運転の特別教育”を修了した者となるので、勝手に交換することは出来ない。

3. 2013 年度利用実績

表 1 のように工作機械によって使用日数が異なる。高速切断機は鉄板、鉄アングル、丸棒（φ40～）の切断に用いるが、切断中は火花が発生し、切断面が高温になるため、使用することが殆どない状態となっている。卓上型コンターマシンは高速切断機と同じく材料の切断に用いるが、エンドレスの鋸刃になっているため、火花などの発生は無く、また、1cm 程度から最大 9cm までの材料が簡単に切断出来る切断能力があるので、使用日数が増えている。ボール盤、旋盤の取り扱いが難しい面もあり、館内での安全講習を受講した人の利用が多い。

工作機械名	年間使用日数（概算）
旋盤	40
ボール盤	100
卓上型コンターマシン	200
両頭グラインダー	20
ベルトグラインダー	30
高速切断機	0

表 1. 2013 年度工作機械利用日数

4. 旋盤での加工

旋盤とは、主軸に加工物を取付けて回転させ、バイトと呼ばれる刃物で切削加工を行うものである。バイトの種類によって外丸削り、端面削り、中ぐり、テーパ削り、突切り、ネジ切り、ローレット加工、心押し台を使用してのドリルによる穴あけ加工も出来る。また、治具を利用（製作）することで、図 7 の部品が製作可能となる。ここでは、数種類の治具説明と製作例について述べる。

4-1. ウィルソンシール

ウィルソンシールは真空容器等で使用されていて、基本構造は、ネジを締めて内部にあるテーパの付いたリングで O-リングを潰して内部と外部のシールを行うようになっている。

形状は図 8 のように両側がネジ部になっているもの、片側がフランジ、パイプ状になっているものがある。

ここで使用する治具は図 9 のように銅パイプにスリットを入れ、バーナーで加熱し、柔らかくしてネジ部に差し込んで旋盤のチャックに取り付ける。強く締め付けても、銅パイプが潰れてネジ部が変形することもなく加工出来る。



図 7. 全体図



図 8. 部品図



図 9. ネジ用治具

4-2. 穴なし円盤

円盤を角板から製作する場合は四ツ爪チャックを使用するが、板厚が薄い（t1～t3）とチャックに取り付けることが難しいので、図 10 のようにチャックに加工する材料より大きめの合板、加工する材料、押さえ板、センターに取り付ける金属を置き、まとめて心押し台で押し付けることで加工出来る。摩擦のみで固定されているので、切削する時には送り量、回転速度に注意をして行う。



図 10. セット図



図 11. 切り抜いた状態

4-3 穴あき円盤

厚みが t10～t12、直径が φ100～φ200 の穴あき円盤を製作する場合は、確実に固定する必要がある。通常四ツ爪チャックを利用して行うが、無い場合は図 12 のような治具を作り、板をボルトで固定して旋盤に取り付ける（図 13）。



図 12. 取付治具



図 13. 旋盤取付図

5. おわりに

工作機械を安全に使用するには、仕様、特徴を覚え、正しい知識を身につけ、誤った方法で行わないことが大切である。怪我をしないように、保護メガネ、帽子の着用など、服装についても注意を払う。また、分からないことが有れば、まず、経験者に聞くようにする。

安全衛生管理部で発行されている安全のための手引きを熟読して、安全に作業を行ってください。



シンポジウム・研究会等

- (1) International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM4 2013)
2013年7月22日(月)~24日(水)
東京大学生産技術研究所
- (2) 第23回コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ
2013年9月2日(月)~6日(金)
大阪大学大学院基礎工学研究科 G棟(豊中キャンパス)
- (3) 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2013)
2013年9月7日(土)~10日(火)
東京理科大学 長万部キャンパス(北海道)
- (4) 8th International Conference on Reactive Plasmas
31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31)
2014年2月4日(火)~7日(金)
福岡コンベンションセンター
- (5) 第24回コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ
2014年2月24日(月)~28日(金)
大阪大学大学院基礎工学研究科(豊中キャンパス)
- (6) 6th Asian Computational Materials Design Workshop
2014年2月13日(木)~15日(土)
デラサール大学 (フィリピン, マニラ)
- (7) International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)
2014年2月26日(水)~28日(金)
大阪大学銀杏会館(吹田キャンパス)

刊行物

- (1) CAMT Newsletter No.1 2013年8月1日発行
- (2) CAMT Newsletter No.2 2013年12月3日発行
- (3) アトミックデザイン研究センター紹介パンフレット 2014年3月31日発行



量子設計研究部門 量子表面構造設計分野

論文

- (1) “Surface as a Foundation to Realizing Designer Materials”, Hideaki Kasai Wilson Agerico Diño, Kazuki Kojima and Yousuke Kawahito, accepted in e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (2014).
- (2) “Incident angle dependence of H₂ adsorption on a defective Pt(111) surface: first principles calculation”, Michelle T. Natividad, Nelson B. Arboleda Jr. and Hideaki Kasai, Philippine Science Letters, Vol. 7, (2014) 81.
- (3) “Effects of plasmon energetics on light emission induced by scanning tunneling microscopy”, Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, Branko Gumhalter and Hideaki Kasai, accepted in Journal of Physics: Condensed Matter (2014).
- (4) “First-principles study of borohydride adsorption properties on osmium nanoparticles and surfaces: understanding the effects of facets, size and local sites”, Mary Clare Sison Escaño, Ryan Lacdao Arevalo, Elod Gyenge and Hideaki Kasai, Catalysis Science & Technology, Vol. 4, (2014) 1301.
- (5) “A theoretical study of ligand effects on the electronic structures of ligated zinc porphyrin using density functional theory”, Febdian Rusydi, Mohammad Kemal Agusta, Adhitya Gandaryus Saputro and Hideaki Kasai, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 57, (2014) 102.
- (6) “Hydrogen atom absorption in hydrogen-covered Pd(110) (1x2) missing-row surface”, Allan Abraham B. Padama, Bhume Chantaramolee, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, (2014) 6598.
- (7) “Initial stages of Cu₃Au(111) oxidation: oxygen induced Cu segregation and the protective Au layer profile”, Yasutaka Tsuda, Kohei Oka, Takamasa Makino, Michio Okada, Wilson Agerico Diño, M. Hashinokuchi, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka and Hideaki Kasai, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 16, (2014) 3815.
- (8) “Adsorbed oxygen-induced cluster reconstruction on core-shell Ni@Pt and Pt clusters”, Ferensa Oemry, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Hiroyoshi Maekawa, Kazuo Osumi and Kaoru Sato, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 594, (2014) 93.
- (9) “Analysis of the changes in electronic structures and work function variation in alkali metal - metal surface systems”, Allan Abraham B. Padama, Kohei Oka, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 57, (2014) 27.
- (10) “A density functional theory-based study on the dissociation of NO on CuO(110) surface”, Joaquin Lorenzo Valmorina Moreno, Allan Abraham Bustria Padama, Hideaki Kasai, CrystEngComm, Vol. 16, (2014) 2260.
- (11) “Density functional theory study on the interaction of O₂ and H₂O₂ molecules with the active sites of cobalt-polypyrrole catalyst”, Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83, (2014) 24707.
- (12) “Dynamics of Mu, H, D, and T absorption into Pd(111): Isotope effects”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83, (2014) 013601.
- (13) “Density functional theory study of ethylene adsorption on clean anatase TiO₂ (001) surface”, Ganes Shukri and Hideaki Kasai, Surface Science, Vol. 619, (2014) 59.
- (14) “DFT+U study on the oxygen adsorption and dissociation on CeO₂-supported platinum cluster”, Tien Quang Nguyen, Mary Clare Sison Escaño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Hiroyoshi Maekawa, Kazuo Osumi and Kaoru Sato, Applied Surface Science, Vol. 288, (2014) 244

- (15) "First-principles study on surface structure, thickness and composition dependence of the stability of Pt-skin/Pt₃Co oxygen-reduction reaction", Mary Clare Sison Escaño and Hideaki Kasai, *Journal of Power Sources*, Vol. 247, (2014) 562.
- (16) "Interaction of oxygen with Fe nanowire-filled single-walled carbon nanotubes", Joaquin Moreno, Melanie David and Hideaki Kasai, *Advances in Natural Science*, Vol. 6, (2013) 1.
- (17) "Alkaline-earth doped effect on oxygen vacancy migration in monoclinic lanthanum germanate: first-principles calculation", Tran Phan Thuy Linh, Mamoru Sakaue, Musa Alaydrus, Triati Dewi Kencana Wungu, Susan Meñez Aspera, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, *ECS Transactions*, Vol. 57, (2013) 1077.
- (18) "Mechanistic insight into the Au-3d metal alloy-catalyzed borohydride electro-oxidation: From electronic properties to thermodynamics", Ryan Lacdao Arevalo, Mary Clare Sison Escaño and Hideaki Kasai, *ACS Catalysis*, Vol. 3, (2013) 3031.
- (19) "Computational studies on ionic and electronic conduction of rare-earth-based oxides based on density functional theory", Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, *ECS Transactions*, Vol. 57, (2013) 2411.
- (20) "Investigations on the structural and electronic properties of pure and doped bulk Pr₂NiO₄ through first principles calculations", Susan Meñez Aspera, Mamoru Sakaue, Musa Alaydrus, Triati Dewi Kencana Wungu, Tran Linh PhanThuy, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, *ECS Transactions*, Vol. 57, (2013) 2753.
- (21) "Development of novel materials through Computational Materials Design (CMD)", Hideaki Kasai, Susan Meñez Aspera and Adhitya Gandaryus Saputro, *ECS Transactions*, Vol. 53, (2013) 1.
- (22) "First-principles study of the lattice strain effects on the ionic migration barrier of Sm-doped ceria", Musa Alaydrus, Mamoru Sakaue, Susan Meñez Aspera, Triati Dewi Kencana Wungu, Tran Linh PhanThuy, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, *ECS Transactions*, Vol. 57, (2013) 2733.
- (23) "First principles study on the electronic structure and properties of Sr- and Mg- doped LaGaO₃", Triati Dewi Kencana Wungu, Mamoru Sakaue, Susan Meñez Aspera, Tran Linh PhanThuy, Musa Alaydrus, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, *ECS Transactions*, Vol. 57, (2013) 2715.
- (24) "Comparative study on the catalytic activity of the TM-N₂ active sites (TM = Mn, Fe, Co, Ni) in the oxygen reduction reaction: Density functional theory study", Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai, Koichiro Asazawa, Hirofumi Kishi and Hirohisa Tanaka, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, (2013) 114704.
- (25) "Rotational effects on the dissociative adsorption and abstraction dynamics of O₂/Al(111)", Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, (2013) 113602.
- (26) "Effects of interference between energy absorption processes of molecule and surface plasmons on light emission induced by scanning tunneling", Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue and Hideaki Kasai, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, (2013) 124707.
- (27) "Hydrogen absorption and hydrogen-induced reverse segregation in palladium-silver surface", Allan Abraham B. Padama. Hideaki Kasai and Yogi Wibisono Budhi, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, (2013) 14715.
- (28) "Elements science and technology project: Design of precious metal free catalyst for NO dissociation", Hideaki Kasai, Allan Abraham B. Padama, Yasuo Nishihata, Hirohisa Tanaka and Chiaki Mitachi, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 56, (2013) 357.
- (29) "Vibration-assisted upconversion of molecular luminescence induced by scanning tunneling microscopy", Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue and Hideaki Kasai, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 8, (2013) 204.

- (30) “Interplay between plasmon luminescence and vibrationally resolved molecular luminescence induced by scanning tunneling microscopy”, Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue and Hideaki Kasai, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, (2013) 069715.
- (31) “Magnetic domain patterns on strong perpendicular magnetization of Co/Ni multilayers as spintronics materials II: Numerical simulations”, Kazue Kudo, Masahiko Suzuki, Kazuki Kojima, Tsuneo Yasue, Noriko Akutsu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Ernst Bauer and Takanori Koshikawa, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 25, (2013) 395005.
- (32) “Magnetic domain patterns on strong perpendicular magnetization of Co/Ni multilayers as spintronics materials I: Dynamic observations”, Masahiko Suzuki, Kazue Kudo, Kazuki Kojima, Tsuneo Yasue, Noriko Akutsu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Ernst Bauer and Takanori Koshikawa, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 25, (2013) 406001.
- (33) “Electronic and Oxygen Migration Properties of Monoclinic La₂GeO₅”, Tran Phan Thuy Linh, Mamoru Sakaue, Musa Alaydrus, Triati Dewi Kencana Wungu, Susan Meñez Aspera and Hideaki Kasai, Takahiro Mohri, Tatsumi Ishihara, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, (2013) 84702.
- (34) “Tunneling Effect of O₂ in Dissociative Adsorption on Pt(111) Surface”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 11, (2013) 72.
- (35) “Tunneling Effect in Dissociative Adsorption of O₂ on Pt(001) Surface”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Vol. 56, (2013) 425.
- (36) “A first-principles study on defect association and oxygen ion migration of Sm³⁺ and Gd³⁺ co-doped ceria”, Musa Alaydrus, Mamoru Sakaue, Susan M Aspera, Triati D K Wungu, Tran P T Linh and Hideaki Kasai, Tatsumi Ishihara and Takahiro Mohri, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 25, (2013) 225401.
- (37) “Substrate dependence of Pt₄ electronic properties”, Ryan Lacdao Arevalo, Hirofumi Kishi, Allan Abraham Bustria Padama, Joaquin Lorenzo Valmoria Moreno, Hideaki Kasai, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 25, (2013) 222001.
- (38) “W(110)上のCo/Ni多重層における磁気異方性の理論的研究”, 小島一希, Wilson Agerico Diño, 鈴木雅彦, 安江常夫, 工藤和恵, 阿久津典子, Ernst Bauer, 越川孝範, 笠井秀明, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Vol. 56, (2013) 139.
- (39) “Water co-adsorption and electric field effects on borohydride structures on Os(111) by first-principles calculations”, Mary Clare Sison Escaño, Ryan Lacdao Arevalo, Elod Gyenge, Hideaki Kasai, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 580, (2013) 6.
- (40) “Molecular Dynamics Study on the Influences of Nanoparticle Adhesion on Interfacial Thermal Resistance and Energy Transport Mechanism at a Liquid-Solid Interface”, T. Matsumoto, S. Miyahara, M. Shibahara, *the Progress in Computational Fluid Dynamics, An International Journal*, Vol. 13, Nos. 3/4, (2013) pp.162-171.
- (41) “A Molecular Dynamics Study on Wetting Phenomena at a Solid Surface with a Nanometer-Scale Slit Pore”, K. Fujiwara, M. Shibahara, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, Vol. 17-1, (2013) pp.1-9.
- (42) “Molecular Dynamics Simulation of Ga⁺ Ion Collision Process”, S. Satake, K. Ono, M. Shibahara, J. Taniguchi, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interact Ions with Materials and Atoms*, Vol. 307, (2013) pp.235-239.
- (43) “Non-linear Annealing effect on correlation between crystallinity and oscillation of carbon nanocoils”, Kaori Hirahara, Kento Nakata, Yoshikazu Nakayama, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 595, (2014) pp. 205-212.

- (44) “Relationship between the structure of carbon nanocoils and their electrical property”, H. Ma, K. Nakata, L. Pan, K. Hirahara, Y. Nakayama, Carbon, Vol. 73, (2014) pp. 71-77.
- (45) “Thermal/Electron Irradiation Assisted Coalescence of Sc₃N@C₈₀ Fullerene in Carbon Nanotube and Evidence for Charge Transfer between Pristine/Coalesced Fullerenes and Nanotube”, Ahmadreza Fallah, Yuki Yonetani, Ryosuke Senga, Kaori Hirahara, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Yoshikazu Nakayama, Nanoresearch, Vol. 5, (2013) pp. 11755-11760.
- (46) “Effects of Stacking Fault energy on Fundamental Deformation Modes in Single Crystalline Magnesium by Molecular Dynamics Simulation”, Daisuke Matsunaka, Yasuaki Ohnishi, Yoji Shibutani, Materials Transactions, Vol. 54, (2013) pp. 2093-2097.
- (47) “Energetic Analysis of Deformation Twins and Twinning Dislocations in Magnesium”, Daisuke Matsunaka, Akira Kanoh, Yoji Shibutani, Materials Transactions. Vol. 54, (2013) pp. 1524-1527.

●国際会議

- (1) “Precious metal-free catalyst for purification of automotive exhausts: NO dissociation on Cu oxide surfaces”, Kuniyuki Miwa, Hideaki Kasai, Allan Abraham Padama and Joaquin Lorenzo Moreno, American Physical Society March Meeting 2014, Colorado, USA (2014).
- (2) “Quantum Many-Body Dynamics in Luminescence from Molecular Exciton and Plasmon Induced by Scanning Tunneling Microscopy”, Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, Branko Gumhalter and Hideaki Kasai, American Physical Society March Meeting 2014, Colorado, USA (2014).
- (3) “Hydrogen Atom Adsorption in Pd(110)”, Allan Abraham B. Padama, Nelson B. Arboleda and Hideaki Kasai, 3rd National DOST-SEI ASTHRDP-NSC Scholars' Conference, Manila, Philippines (2014).
- (4) “Borohydride oxidation on surfaces”, Ryan L. Arevalo and Hideaki Kasai, Osaka University-De La Salle University Academic Workshop, Manila, Philippines (2014).
- (5) “DFT-based investigation of hydrogen and oxygen adsorption on graphene”, Joaquin Moreno, Susan Aspera, Tanglaw Roman, Melanie David and Hideaki Kasai, Osaka University-De La Salle University Academic Workshop, Manila, Philippines (2014).
- (6) “Dynamics of O₂ Dissociative Adsorption and Abstraction on Al(111)”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, Osaka University-De La Salle University Academic Workshop, Manila, Philippines (2014).
- (7) “Borohydride oxidation on Au-3d metals”, Ryan L. Arevalo and Hideaki Kasai, Computational Materials Design Workshop, Manila, Philippines (2014).
- (8) “Interaction of NO and CO with CuO (110) surface”, Joaquin Moreno and Hideaki Kasai, Computational Materials Design Workshop, Manila, Philippines (2014).
- (9) “Dynamics of O₂ Dissociative Adsorption and Abstraction on Al(111)”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, Computational Materials Design Workshop, Manila, Philippines (2014).
- (10) “Effects of Energy Transfer between Plasmon and Molecular Exciton on Light Emission Induced by Scanning Tunneling Microscopy”, Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, Branko Gumhalter and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
- (11) “Effects of Energy Transfer between Plasmon and Molecular Exciton on Light Emission Induced by Scanning Tunneling Microscopy”, Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, Branko Gumhalter and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
- (12) “Structure Dependence of Magnetic Anisotropy for Co/Ni Multi-Layers”, Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño, Masahiko Suzuki, Tsuneo Yasue, Kazue Kudo, Noriko Akutsu, Ernst Bauer, Takanori

- Koshikawa and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
- (13) “Structure Dependence of Magnetic Anisotropy for Co/Ni Multi-Layers”, Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño, Masahiko Suzuki, Tsuneo Yasue, Kazue Kudo, Noriko Akutsu, Ernst Bauer, Takanori Koshikawa and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (14) “Mechanistic Insights into the Electro-oxidation of Borohydride on Au-3d metals”, Ryan L. Arevalo, Mary Clare S. Escano and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (15) “DFT study on the interaction of NO and CO with CuO (110) surface”, Joaquin Moreno, Allan Padama and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (16) “A theoretical study of ligand effect on the electronic structures of ZnP using DFT”, Febdian Rusydi and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (17) “Comparative Study on the Catalytic Activity of the TM-N₂ Active Sites (TM= Mn, Fe, Co, Ni) in the Oxygen Reduction Reaction”, Adhitya Gandaryus Saputro and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (18) “O₂ Dissociative Adsorption Dynamics on Al(111) and Pt(111), Revisited”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (19) “Hydrogen Atom Interaction with Tungsten and Caesiated Tungsten Surfaces”, Allan Abraham B. Padama, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (20) “Investigation of the Photocatalytic Reaction for Hydrogen and Oxygen Production”, Kohei Oka and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (21) “Investigation of the Photocatalytic Reaction for Hydrogen and Oxygen Production”, Kohei Oka and Hideaki Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (22) “Effect of Dopant on Electronic Structure and Properties of Doped Rare-Earth-Based Oxide Solid Electrolyte LaGaO₃ and La₂GeO₅”, Tran P. T. Linh, M. Sakaue, Triati D. K. Wungu, M. Alaydrus, Susan M. Aspera and H. Kasai, International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan (2014).
 - (23) “Quantum Many-Body Dynamics of Molecular Exciton, Vibron and Interface Plasmons in Scanning Tunneling Microscope-Induced Light Emission”, Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, Branko Gumhalter and Hideaki Kasai, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan (2014).
 - (24) “Structure Dependence of Magnetic Properties for Co/Ni Multi-Layers”, Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño, Masahiko Suzuki, Tsuneo Yasue, Kazue Kudo, Noriko Akutsu, Ernst Bauer, Takanori Koshikawa and Hideaki Kasai, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan (2014).
 - (25) “Dynamics of Mu, H, D, and T Absorption into Pd(111): Isotope Effects”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan (2014).
 - (26) “Investigation of the Photocatalytic Reaction for Hydrogen and Oxygen Production”, Kohei Oka and

- Hideaki Kasai, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan (2014).
- (27) “Surface as a Foundation to Realizing Designer Materials”, H. Kasai, Wilson A. Diño and Y. Kawahito, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'13, Hawaii, USA (2013).
 - (28) “First Principles Study of Electronic and Magnetic Properties of Co/Ni Ultra-Thin Multi-Layers”, Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño, Masahiko Suzuki, Tsuneo Yasue, Kazue Kudo, Noriko Akutsu, Yousuke Kawahito, Ernst Bauer, Takanori Koshikawa and Hideaki Kasai, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'13, Hawaii, USA (2013).
 - (29) “30 Years after the Yoshimori Kasai Model and beyond”, H. Kasai, Elvis F. Arguelles and Ryan L. Arevalo, International Symposium on Frontiers in Materials Science (IS FMS), Hanoi, Vietnam (2013).
 - (30) “A theoretical study of electrolyte structure and properties of doped rare-earth-based oxide solid electrolyte LaGaO₃ and La₂GeO₅”, Tran Phan Thuy Linh, Mamoru Sakaue, Triati Dewi Kencana Wungu, Susan Meñez Aspera and Hideaki Kasai, International Symposium on Frontiers in Materials Science (IS FMS), Hanoi, Vietnam (2013).
 - (31) “First principles study of nitrogen and hydrogen atoms adsorption on Pd(111) and Pd₃Ag(111) surfaces”, Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama and Hideaki Kasai, 6th Thailand-Japan International Academic Conference, Osaka, Japan (2013).
 - (32) “Dynamics of Mu, H, D, and T Absorption into Pd(111): Isotope Effects”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, 2nd International Workshop on Scattering of Atoms and Molecules from Surfaces (SAMS-2), Germany, Potsdam (2013).
 - (33) “Dynamics of O₂ Dissociative Adsorption and Abstraction on Al(111)”, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, 2nd International Workshop on Scattering of Atoms and Molecules from Surfaces (SAMS-2), Germany, Potsdam (2013).
 - (34) “Computational Materials Design Precious Metal Free Catalyst for NO Dissociation”, H. Kasai and Allan A. B. Padama, AVS 60th International Symposium and Exhibition, California, USA (2013).
 - (35) “Work function variation in alkali metal/W(110)”, Allan Abraham B. Padama, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, AVS 60th International Symposium and Exhibition, California, USA (2013).
 - (36) “Ab initio Investigation of Oxygen Vacancy Migration in Alkaline-earth Doped Monoclinic Lanthanum Germanate”, Tran Phan Thuy Linh, Mamoru Sakaue, Musa Alaydrus, Triati Dewi Kencana Wungu, Susan Meñez Aspera, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, Materials Science & Technology 2013, Montreal, Canada (2013).
 - (37) “Computational Studies on Oxygen-Ionic Conduction in Rare-Earth-Based Oxides Based on Density Functional Theory”, Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, Materials Science & Technology 2013, Montreal, Canada (2013).
 - (38) “The Yoshimori-Kasai Model”, H. Kasai and Elvis F. Arguelles, 2013 NSFC-JSPS seminar on magnetic surface and films with novel characterization techniques, Fudan University, Shanghai, China (2013).
 - (39) “First principles investigation of hydrogen absorption and hydrogen induced reverse segregation in Pd₃Ag(110) surface”, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai and Yogi Wibisono Budhi, International Seminar on Chemical Engineering, Bandung, Indonesia (2013).
 - (40) “Computational Studies on Ionic and Electronic Conduction of Rare-Earth-Based Oxides Based on Density Functional Theory”, Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan (2013).

- (41) “First Principles Study on the Electronic Structure and Properties of Sr- and Mg-doped LaGaO₃”, Triati Dewi Kencana Wungu, Mamoru Sakaue, Susan Menez Aspera, Tran Linh Phan Thuy, Musa Alaydrus, Hideaki Kasai and Tatsumi Ishihara, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan (2013).
- (42) “Alkaline-earth Doped effect on Oxygen Vacancy Migration in Monoclinic Lanthanum Germanate: First-principles calculation”, T. P. T. Linh, M. Sakaue, M. Alaydrus, T. D. K. Wungu, S. M. Aspera, H. Kasai and T. Ishihara, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan (2013).
- (43) “Investigations on the Structural and Electronic Properties of Pure and Doped Bulk Pr₂NiO₄ through First Principles calculations”, S. M. Aspera, M. Alaydrus, T. D. K. Wungu, T. P. T. Linh, M. Sakaue, H. Kasai and T. Ishihara, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan (2013).
- (44) “First-principles Study of the Lattice Strain Effects on the Ionic Migration Barrier of Sm-doped Ceria”, M. Alaydrus, M. Sakaue, S. M. Aspera, T. D. K. Wungu, T. P. T. Linh, H. Kasai and T. Ishihara, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan (2013).
- (45) “Quantum states of proton and positive muon on solid surfaces and in subsurfaces”, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai, The IVC-19/ICN+T 2013/ICSS-15/ITFPC 2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013 Congress, Paris, France (2013).
- (46) “Strong perpendicular magnetization of [CoNi₂] multi-layers with high brightness and high SPLEEM and simulation based on LLG formula”, Masahiko Suzuki, Kazue Kudo, Kazuki Kojima, Tsuneo Yasue, Noriko Akutsu, Hideaki Kasai, Ernst Bauer and Takanori Koshikawa, The IVC-19/ICN+T 2013/ICSS-15/ITFPC 2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013 Congress, Paris, France (2013).
- (47) “Borohydride Oxidation on Au-3d Metal Alloys: Mechanistic Study from First-Principles Calculations”, Ryan L. Arevalo and Hideaki Kasai, International Symposia on Advancing Chemical Sciences: Challenges in Chemical Renewal Energy (ISACS12), Cambridge, UK (2013).
- (48) “Quantum states of positive muon in materials”, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai, International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon Microscope (USM2013), Matsue, Japan (2013).
- (49) “Heavy Fermion systems for μ SR and Naniwa Series for Quantum Simulation Materials Design”, Hideaki Kasai, International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon Microscope (USM2013), Matsue, Japan (2013).
- (50) “Computational Materials Design (CMD): paving ways toward the functional materials realization”, H. Kasai, 1st International Workshop on Theoretical and Computational Physics (IWTCP-1), Da Nang, Vietnam (2013).
- (51) “Density Functional Theory Based Investigation of Hydrogen Absorption and Hydrogen Induced Reverse Segregation in PdAg Surface”, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai and Yogi Wibisono Budhi, 1st International Workshop on Theoretical and Computational Physics (IWTCP-1), Da Nang, Vietnam (2013).
- (52) “Realization of new devices, advanced processes and innovative techniques through Computational Materials Design”, H. Kasai, “International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy”, JSPS Core-to-Core Program Workshop, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji, Japan (2013).
- (53) “Quantum adsorbed states of hydrogen isotope atoms on graphene”, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Dino Tan and Hideaki Kasai, “International Workshop of Computational Nano-Materials

- Design on Green Energy”, JSPS Core-to-Core Program Workshop, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji, Japan (2013).
- (54) “Resistive Switching in RRAM Devices through First Principles Calculation: Oxygen Vacancy Induced Electron Conduction Path in HfO₂”, SM Aspera, H. Kasai, H. Kishi, N. Awaya, S. Ohnishi and Y. Tamai, 16th International Workshop on Computational Electronics, Nara, Japan (2013).
- (55) “Quantum adsorbed states of positive muon and hydrogen atom on graphene”, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai, Graphene Week 2013, Chemnitz, Germany (2013).
- (56) “Theoretical studies on hydrogen and oxygen adsorption on graphene”, Joaquin Moreno, Susan Aspera, Melanie David, Tanglaw Roman and Hideaki Kasai, Graphene Week 2013, Chemnitz, Germany (2013).
- (57) “Effects of Exciton-Plasmon Coupling on Molecular and Plasmon Luminescence Induced by Scanning Tunneling Microscopy”, Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue and Hideaki Kasai, 8th Conference on Ultra fast Surface Dynamics, Colorado, USA (2013).
- (58) “Computational Materials Design: Porphyrins as Building Blocks of Designer Materials”, H. Kasai and Saputro A. Gandaryus, 223rd ECS Meeting, Tronto, Canada (2013).
- (59) “Molecular Dynamics Study on the Influences of Nanoparticle Adherent Layer on Interfacial Thermal Resistance at a Liquid-Solid Interface”, M. Shibahara, T. Koike, Proceedings of the ASME 2013 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels ICNMM2013, June 16-19, Sapporo, Japan, (2013), CD-ROM, ICNMM2013-73086.
- (60) “Non-adiabatic Quantum Molecular Dynamics Study on Energy Transfer to an Emitted Electron in Surface Collision Process of a Particle”, T. Yokoi, M. Shibahara, S. Satake, J. Taniguchi, Proceedings of the Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow-2013, Hong Kong, 3-6 June (2013), CD-ROM.
- (61) “Effects of the Local State of Liquid Molecules on Wetting Phenomena at a Solid Surface with a Nanometer-Scale Slit Pore”, K. Nakahashi, K. Fujiwara, M. Shibahara, Proceedings of the Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow-2013, (2013), Hong Kong, 3-6 June (2013), CD-ROM.
- (62) “Molecular Dynamics Study on the Influences of Nanochannel Geometry on the Energy Transport Mechanism at Liquid-Solid Interfaces”, M. Shibahara, S. Murakami, T. Ohara, Proceedings of the 4th International Symposium on Micro and Nano Technology, Shanghai, China, 8-12, October (2013), CD-ROM.
- (63) “A Molecular Dynamics Study on Wetting Phenomena at a Solid Surface with a Nanometer-Scale Slit Pore”, K. Fujiwara, M. Shibahara, Proceedings of the 4th International Symposium on Micro and Nano Technology, Shanghai, China, 8-12, October (2013), CD-ROM.
- (64) “A Molecular Dynamics Simulation on the Mechanical Balance of the Force Applied to a Thin Liquid Film on a Nanometer-Scale Slit Pore”, K. Nakahashi, K. Fujiwara, M. Shibahara, Proceedings of The 24th International Symposium on Transport Phenomena, Yamaguchi, Japan, 1-5 November (2013), CD-ROM.
- (65) “Molecular Dynamics Study on Influences of Nanoparticle Adhesion on Energy Transport over a Liquid-Solid Interface”, M. Shibahara, Y. Oda, T. Matsumoto, Japan-Korea Joint Seminar on Heat Transfer VII, November 17-20, Kyushu University, Fukuoka, Japan (2013).
- (66) “Thermal Resistance between Nano-Structured Surfaces and Liquids”, M. Shibahara, T. Ohara, G. Kikugawa, Proceedings of the 13th International Symposium on Advanced Fluid Information, November 25-27, Sendai International Center, Sendai, Japan, (2013) 106-107.
- (67) “Loading Rate Dependence of Extension Length of Bound Two Proteins”, Toshiki Sano, Masahiro Nakano, Kaori Hirahara, Satoshi Ohno, Takashi Yokogawa, Yoshikazu Nakayama, 12th International

Conference on Atomically Controlled Surface, Interface and Nanostructures in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy.

- (68) “Low Temperature Conformal Formation of Silicon Carbide on the Surface of Nanostructures”, A. Fallah, Y. Nakayama and Y. Yonetani, 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2013).
- (69) “First-principles study of twin boundaries and solute atoms in Mg alloys”, D. Matsunaka, T. Teramoto, Y. Shibutani, International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM4), July 22-24, Tokyo, Japan, (2013).

●国内会議

- (1) 「共有結合性物質中の正ミュオン・水素の価電子およびそのスピン状態」、中西 寛、笠井秀明、日本物理学会 2014 年春季大会、東海大学 湘南キャンパス (2014).
- (2) 「酸素分子の Al(111)表面での解離吸着反応における分子回転の効果」、清水 康司、Wilson Agerico Diño、笠井秀明、日本物理学会 2014 年春季大会、東海大学 湘南キャンパス (2014).
- (3) 「酸化タングステン表面上における水素の吸着および拡散に対する量子効果の影響」、笠井秀明、日本物理学会 2014 年春季大会、東海大学 湘南キャンパス (2014).
- (4) 「走査トンネル顕微鏡発光に現れる分子励起子・分子振動・プラズモンの多体量子効果」、三輪 邦之、坂上 護、Branko Gumhalter、笠井 秀明、日本物理学会 2014 年春季大会、東海大学 湘南キャンパス (2014).
- (5) 「Co/Ni 多重層の磁気特性の構造依存性に関する理論的研究」、小島一希、Wilson Agerico Diño、鈴木雅彦、安江常夫、工藤和恵、阿久津典子、Ernst Bauer、越川孝範、笠井秀明、日本物理学会 2014 年春季大会、東海大学 湘南キャンパス (2014).
- (6) 「酸化タングステン表面上における水素の吸着および拡散に対する量子効果の影響」、岡耕平、中西寛、笠井秀明、日本物理学会 2014 年春季大会、東海大学 湘南キャンパス (2014).
- (7) 「共有結合性結晶における不純物水素同位体の量子状態」、中西 寛、笠井秀明、MSL ワークショップ「格子間水素同位体の位置と電子状態—酸化物を中心に」、エポカルつくば (2014).
- (8) 「希土類系高速酸素イオン伝導体における酸素イオン伝導に関する第一原理シミュレーション」、坂上 護、笠井 秀明、石原 達己、毛利 孝裕、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学 相模原キャンパス (2014).
- (9) 「共有結合性結晶における正ミュオンの荷電状態と量子状態」、中西 寛、笠井秀明、第 7 回 物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会)、東京大学 武田先端知ビル (2013).
- (10) 「表面・界面における水素および正ミュオンの量子状態計算」、中西 寛、笠井秀明、2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
- (11) 「白金表面上での酸素分子の解離吸着反応に関する量子ダイナミクス」、清水 康司、Wilson Agerico Diño、笠井 秀明、2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
- (12) “Borohydride Oxidation on Au-3d Metal Alloys: Mechanistic Study from First-Principles Calculations”, Ryan L. Arevalo, Hideaki Kasai, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
- (13) 「走査トンネル顕微鏡発光における分子振動の励起の影響」、2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、三輪 邦之、坂上 護、笠井 秀明、つくば国際会議場 (2013).
- (14) “First principles study of hydrogen absorption and hydrogen-induced reverse segregation in palladium-silver surface”, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, Yogi Wibisono Budhi, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)

- 演会)、つくば国際会議場 (2013).
- (15) 「酸化タングステン表面上での水素吸着機構の解析」、岡 耕平、笠井 秀明、2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (16) 「Co/Ni 多重層における磁化容易軸方向の変化に関する理論的研究」、小島一希、Wilson Agerico Diño、鈴木雅彦、安江常夫、工藤和恵、阿久津典子、Ernst Bauer、越川孝範、笠井秀明、2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (17) “First principles study of nitrogen and hydrogen atoms adsorption on Pd(111) and Pd₃Ag(111) surfaces”, Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (18) “First Principles Calculation on LiFePO₄ Cathodes for Rechargeable Battery”, Triati Dewi Kencana Wungu, Ferry Iskander, Suprijadi, Hideaki Kasai, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (19) “NO oxidation on oxygen pre-covered Ptn/CeO₂(111)”, Tien Quang Nguyen, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (20) “A DFT-based Analysis on H₂O Molecule Adsorption and Dissociation on the Rutile TiO₂ (110) and (100) Surfaces”, S. M. Aspera, S. Adachi, H. Kasai, H. S. Kuncor, H. K. Dipojono, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (21) “Mechanism of O ion Migration in Pr₂NiO₄-based Materials”, S. M. Aspera, M. Sakaue, M. Alaydrus, T. D. K. Wungu, T. P. T. Linh, H. Kasai, T. Ishihara, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (22) “Yoshimori-Kasai Model for Heavy Fermion Systems”, H. Kasai, Elvis F. Arguelles, Ryan L. Arevalo, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (23) “The Density Functional Theory Study on the Interaction of TM-N₂ Active Sites (TM= Mn, Fe, Co, Ni) with Oxygen Reduction Reaction (ORR) Related Molecules”, Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai, Koichiro Asazawa, Hirofumi Kishi, Hirohisa Tanaka, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 54 回真空に関する連合講演会)、つくば国際会議場 (2013).
 - (24) 「ユーメラニン合成におけるドーパクロム変換過程の理論的研究」、岸田 良、笠井 秀明、第 25 回日本色素細胞学術大会、大阪大学 銀杏会館 (2013).
 - (25) 「分子性架橋と金属電極との接合界面のデザイン」、中西 寛、笠井秀明、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学 常三島キャンパス (2013).
 - (26) 「炭素およびケイ素等共有結合性結晶におけるミュオンの量子状態」、中西 寛、笠井秀明、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学 常三島キャンパス (2013).
 - (27) 「走査トンネル顕微鏡発光における励起子-プラズモン結合の影響」、三輪 邦之、坂上護、笠井 秀明、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学 常三島キャンパス (2013).
 - (28) 「Co/Ni 多重層の積層過程における磁気特性の変化に関する理論的研究」、小島一希、Wilson Agerico Diño、鈴木雅彦、安江常夫、工藤和恵、阿久津典子、Ernst Bauer、越川孝範、笠井秀明、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学 常三島キャンパス (2013).
 - (29) “Activation barrier for oxygen migration in Sr-doped La₂GeO₅ for various doping configurations”、

- Tran Phan Thuy Linh, Mamoru Sakaue, Susan Meñez Aspera, Musa Alaydrus, Triati Dewi Kencana Wungu, Hideaki Kasai, Tatsumi Ishihara, 第 73 回応用物理学会秋期学術講演会、同志社大学 京田辺キャンパス (2013).
- (30) 「酸素分子のアルミニウム(111)表面上への解離吸着における分子配向と表面サイト依存性」、清水 康司、Wilson Agerico Diño、笠井 秀明、第 73 回応用物理学会秋期学術講演会、同志社大学 京田辺キャンパス (2013).
- (31) 「希土類系高速酸素イオン伝導体のドーピング・応力効果に関する第一原理シミュレーション」、坂上 護、笠井 秀明、石原 達己、第 73 回応用物理学会秋期学術講演会、同志社大学 京田辺キャンパス (2013).
- (32) 「ナノメートルスケールの微細構造が固液界面エネルギー輸送機構に及ぼす影響」、芝原正彦、村上翔、小原拓、第 50 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2013).
- (33) 「微細構造を有する固液界面における液膜の状態遷移に関する分子動力学的研究」、藤原邦夫、芝原正彦、日本流体力学会年会予稿集(2013).
- (34) 「微細構造が固液界面での液体挙動と力の均衡に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」、中橋和樹、藤原邦夫、芝原正彦、日本機械学会熱工学コンファレンス 2013 講演論文集(2013).
- (35) 「粒子表面衝突時の電子へのエネルギー伝達に関する量子分子動力学的研究」、横井岳朗、芝原正彦、佐竹信一、谷口淳、日本機械学会熱工学コンファレンス 2013 講演論文集(2013).
- (36) 「粒子表面衝突時の電子へのエネルギー伝達メカニズムに関する量子分子動力学的研究」、横井岳朗、芝原正彦、佐竹信一、谷口淳、第 27 回数値流体力学シンポジウム講演予稿集(2013).
- (37) 「微細構造が固液界面エネルギー輸送機構に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」、戸田亮平、芝原正彦、小原拓、第 27 回数値流体力学シンポジウム講演予稿集(2013).
- (38) 「気相と接する壁面状態に微細構造が及ぼす影響に関する分子動力学的研究」、諏訪孝典、小田豊、芝原正彦、日本機械学会関西支部卒研講演会講演論文集、(2014).
- (39) 「含水した親水性多孔質層からの蒸発を利用した伝熱促進に関する研究」、浅井健之、小田豊、後藤稔、久角喜徳、堀司、芝原正彦、日本機械学会関西支部卒研講演会講演論文集、(2014).
- (40) 「白金/窒化ホウ素バイメタル型ナノ構造体の熱挙動観察」、元井啓順、平原佳織、中山喜萬、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会発表要旨集 (DVD)、(2013).
- (41) 「二層カーボンナノチューブの層間における結合切り替えのその場 TEM 観察」、西山裕、平原佳織、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会発表要旨集 (DVD)、(2013).
- (42) 「Charge state of capsule prepared by coalescence of Sc₃N@C₈₀ molecules in a carbon nanotube」、米谷祐輝、Ahmadreza gilvaei、千賀亮典、平原佳織、北浦良、篠原久典、中山喜萬、第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 講演要旨集、(2013) 3P-30.
- (43) 「カーボン材料のナノ機械科学へのアプローチ」、平原佳織、日本顕微鏡学会 平成 25 年度関西支部特別講演会、(2013).
- (44) 「カーボンナノチューブ電極を用いた微小気泡の生成とその粒径制御」、西村大志、平原佳織、第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集(2013) pp. 41-42.
- (45) 「架橋カーボンナノチューブの通電加工における支持方法の影響」、西山裕、平原佳織、中山喜萬、第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集 (2013) pp. 137-138.
- (46) 「カーボンナノチューブ電極を用いた電気分解による微小気泡の生成」、西村大志、平原佳織、第 2 回マイクロナノバブル学会学術総会講演要旨集 ～日本発！マイクロナノバブルパラダイムシフトの実現に向けて～、(2013) p. 22.
- (47) 「カーボンナノチューブを用いたバイメタル型アクチュエータの作製」、木下拓真、平原 佳織、西山 裕、日本機械学会 関西学生会平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会前刷集、(2014).
- (48) 「ナノ領域における形状の異なる表面の濡れ挙動の電子顕微鏡観察」、今立呼南、平原佳織、日本機械学会 関西学生会平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会前刷集、(2014).

- (49) 「欠陥構造を反映した異種原子間ポテンシャルを用いたマグネシウム合金 Mg-Y の分子動力学シミュレーション」, 大西恭彰, 松中 大介, 渋谷陽二, 日本機械学会関西支部第 88 期定時総会講演会, (2014).
- (50) 「マグネシウム合金開発のための第一原理 CAE 手法の検討」, 妹尾健二郎, 大西恭彰, 松中 大介, 渋谷陽二, 日本機械学会関西学生会平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会, (2014).
- (51) 「第一原理計算によるマグネシウム合金の欠陥エネルギーに対する添加元素の影響」, 松中 大介, 妹尾健二郎, 大西恭彰, 渋谷陽二, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, (2014).
- (52) 「欠陥構造を反映した異種原子間ポテンシャルを用いたマグネシウム合金 Mg-X の延性と靱性の評価」, 渋谷陽二, 大西恭彰, 松中 大介, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, (2014).
- (53) 「Mg 基 LPSO 構造の溶質濃化層に関する第一原理解析」, 松中 大介, 渋谷陽二, 日本物理学会第 69 回年次大会, (2014).
- (54) 「置換型溶質原子とマグネシウム母材との原子間相互作用の同定」, 大西恭彰, 松中 大介, 渋谷陽二, 日本機械学会第 26 回計算力学講演会, (2013).
- (55) 「分子動力学法を用いたマグネシウムにおけるき裂伝ば解析」, 松中 大介, 大西恭彰, 渋谷陽二, 日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス, (2013).

量子設計研究部門 量子機能材料設計分野

● 論文

- (1) “Structure of La₂Ni₇ hydride from first-principles calculations”, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, *Journal of Alloys and Compounds*, 580, (2013), S76-S80.
- (2) “Effect of Hydrogen on Vacancy Formation in Sputtered Cu Films Studied by Positron Annihilation Spectroscopy”, Atsushi Yabuuchi, Teruo Kihara, Daichi Kubo, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Takashi Onishi, Yasuharu Shirai, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52, (2013), 046501.

● 国内会議

- (1) 「PbTiO₃ 中への Bi ドープによる構造欠陥の変化」, 荒木秀樹, 占部翔大, 水野正隆, 白井泰治, 第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, (2013).
- (2) 「第一原理計算による NiTi マルテンサイト相の安定構造の解明」, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 日本金属学会 2013 年秋期大会, 金沢, (2013).
- (3) 「第一原理計算によるアルミニウム合金中溶質クラスターの陽電子親和性評価」, 栗田章史, 水野正隆, 荒木秀樹, 稲垣昭太郎, 京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」, 大阪, (2013).

量子設計研究部門 機能デバイス設計分野

● 論文

- (1) “Threshold improvement in uniformly lying helix cholesteric liquid crystal laser using auxiliary π -conjugated polymer active layer”, Hiroyuki Yoshida, Yusuke Shiozaki, Yo Inoue, Masaya Takahashi, Yasuhiro Ogawa, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Journal of Applied Physics*, Vol.113, No.20 (2013) 203105 (5 pages).
- (2) “Influences of dopant concentration in sol-gel derived AZO layer on the performance of P3HT:PCBM based inverted solar cell”, Annisa Aprilia, Priastuti Wulandari, Veinardi Suendo, Herman, Rahmat Hidayat, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *Solar Energy Materials & Solar Cells*,

Vol.111, April (2013) pp.181-188

- (3) "Solvent Effects on Solution-Processable Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Utilizing 1,4,8,11,15,18,22,25-Octahexylphthalocyanine", Kaoru Fukumura, Tetsuya Masuda, Tetsuro Hori, Quang Duy Dao, Toshiya Kamikado, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.52, No.5S1 (2013) 05DB02 (5 pages).
- (4) "High-Quality Planar Alignment of Discotic Liquid Crystals Using Oscillating Shear", Jaeki Kim, Naoyuki Yamasaki, Takeshi Hayashi, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, Masanori Ozaki, *Applied Physics Express*, Vol.6, No.6 (2013) 061702 (3 pages).
- (5) "Electro-Optics of Cubic and Tetragonal Blue Phase Liquid Crystals Investigated by Two-Beam Interference Microscopy", Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Hiroki Tone, Hirotsugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, *Applied Physics Express*, Vol.6, No.6 (2013) 062603 (4 pages).
- (6) "Phase-dependence of gold nanoparticle dispersibility in blue phase and chiral nematic liquid crystals", Hiroyuki Yoshida, Kenta Inoue, Hitoshi Kubo, and Masanori Ozaki, *Optical Materials Express*, Vol.3, No. 6 (2013) pp. 842-852.
- (7) "Physicochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride-urea melts", Tetsuya Tsuda, Koshiro Kondo, Masahiro Baba, Shotaro Suwa, Yuichi Ikeda, Taiki Sakamoto, Satoshi Seino, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, Akihito Imanishi, Susumu Kuwabata, *Electrochimica Acta*, Vol.100, (2013) pp. 285–292.
- (8) "Finite-difference time-domain analysis of cholesteric blue phase II using the Landau-de Gennes tensor order parameter model", Yasuhiro Ogawa, Jun-ichi Fukuda, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *Optics Letters*, Vol.38, No.17 (2013) pp. 3380-3383.
- (9) "Effects of processing additives on nanoscale phase separation, crystallization and photovoltaic performance of solar cells based on mesogenic phthalocyanine", Quang-Duy Dao, Tetsuro Hori, Kaoru Fukumura, Tetsuya Masuda, Toshiya Kamikado, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, Masanori Ozaki, *Organic Electronics*, Vol.14, No.10 (2013) pp. 2628–2634.
- (10) "Effect of Column Disorder on Carrier Transport in Columnar Discotic Liquid Crystal Evaluated by Applying Precisely Controlled Shear Stress", Jaeki Kim, Naoyuki Yamasaki, Takeshi Hayashi, Mitsuyoshi Katayama, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.52, No.10R (2013) 101701 (6 pages).
- (11) "Alkyl Substituent Length Dependence of Octaalkylphthalocyanine Bulk Heterojunction Solar Cells", Quang-Duy Dao, Takashi Saito, Shohei Nakano, Hitoshi Fukui, Toshiya Kamikado, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *Applied Physics Express*, Vol.6, No.12 (2013) 122301 (4 pages).
- (12) "Physicochemical Properties of Tri-n-butylalkylphosphonium Cation-Based Room-Temperature Ionic Liquids", Kazuki Yoshii, Keisuke Yamaji, Tetsuya Tsuda, Katsuhiko Tsunashima, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, Susumu Kuwabata, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.117, No.48 (2013) pp. 15051-15059.
- (13) "Effect of anisotropic lattice deformation on the Kerr coefficient of polymer-stabilized blue-phase liquid crystals", Hiroki Tone, Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Masanori Ozaki, Hirotsugu Kikuchi, *Physical Review E*, Vol.89, No.1 (2014) 012506 (5 pages).
- (14) "Optical tuning of extraordinary optical transmission through a metallic hole array using azobenzene dye-doped nematic liquid crystal", Junji Kobashi, H. Yoshida, Takayuki Matsui, Atsushi Miura, Naoaki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Hisayoshi Fujikawa, and M. Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.53, No.15 (2014) 01AE02 (5 pages).
- (15) "Photonic band structure and transmission analysis of cholesteric blue phase II: electrostriction in the [100] direction", Yasuhiro Ogawa, Jun-ichi Fukuda, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki,

- Optics Express*, Vol.22, No.4 (2014) pp. 3766-3772.
- (16) “Dirrectric Properties of Dual-Frequency Reactive Mesogens before and after Photopolymerization”, Takayuki Kumagai, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *Materials*, Vol.7, No.2 (2014) pp. 1113-1121.
 - (17) “Tunable, enhanced 0th order transmission in a metal-dielectric hole array covered with a sub-wavelength-thick liquid crystal layer”, Takayuki Matsui, Hiroyuki Yoshida, Atsushi Miura, Junji Kobashi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, and Masanori Ozaki, *Optics Letters*, Vol.39, No.5 (2014) pp. 1262-1265.
 - (18) “Active Layer Analysis of Interpenetrating Heterojunction Organic Thin-Film Solar Cells by X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, Tetsuro Hori, Akitoshi Semba, Sunghwan Lee, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Thin Solid Films*, Vol.554, March (2014) pp. 222-225.
 - (19) “Monodomain planar alignment of 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine by melt growth method”, Naoyuki Yamasaki, Takashi Saito, Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki, *Thin Solid Films*, Vol.554, March (2014) pp. 99-101.
 - (20) “Effects of Solution Stirring on the Growth of Bulk GaN Single Crystals by Na Flux Method”, Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Jpn. J. Appl. Phys* 52, (2013) 08JA03
 - (21) “Structural Analysis of Carbon-Added Na-Ga Melts in Na Flux GaN Growth by First-Principles Calculation”, Takahiro Kawamura, Hiroki Imabayashi, Yuji Yamada, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori and Yoshitada Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 08JA04
 - (22) “Dramatic increase in the growth rate of GaN layers grown from Ga₂O vapor by epitaxial growth on HVPE-GaN substrates with a well-prepared surface”, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Tomoaki Sumi, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, *Appl. Phys. Express* 7, (2014) 035504
 - (23) “Effect of H₂ carrier gas on the physical properties of a GaN layer grown using Ga₂O vapor and NH₃”, Yuan Bu, Mamoru, Imade, Akira Kitamoto, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, *J. Cryst. Growth* 392, (2014) 1-4
 - (24) “Fabrication of low-curvature 2 in. GaN wafers by Na-flux coalescence growth technique”, Mamoru Imade, Masayuki Imanishi, Yuma Todoroki, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Kosuke Murakami, Hideo Takazawa, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Appl. Phys. Express* 7, (2014) 035503
 - (25) “Planarization of the gallium nitride substrate grown by the Na flux method applying catalyst-referred etching”, Wataru Yamaguchi, Shun Sadakuni, Ai Isohashi, Hiroya Asano, Yasuhisa Sano, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori and Kazuto Yamauchi, *Mater. Sci. Forum* 778-780, (2014) 1193-1196

●国際会議

- (1) “Micro-second Electro-optic Modulation in Photo-polymerized Liquid Crystal Films Containing Nano-size Liquid-crystal Droplets”, Masanori Ozaki, Yo Inoue, Hoekyung Kim, and Hiroyuki Yoshida, *15th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals (OLC2013)*, Ala Moana Hotel, Hawaii, USA. September 29 - October 4, 2013, (招待講演、OLC2013-180, October 4, 2013)
- (2) “Micro-second electro-optic switching in liquid crystal film with nano-pore filled with liquid crystal”, Masanori Ozaki, Yo Inoue, Hoekyung Kim, and Hiroyuki Yoshida, *The 13th International Meeting on Information Display (IMID 2013)*, EXCO, Daegu, Korea, August 26-29, 2013, (招待講演、20-1, August 28, 2013)

- (3) "Solution-Processable Bulk-Heterojunction Solar Cells Utilizing Discotic Liquid Crystalline Phthalocyanine", Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *The 15th Asian Chemical Congress, Resorts World Sentosa*, Singapore, August 19-23, 2013 (招待講演)
- (4) "Small Molecule Solar Cells Utilizing Columnar Liquid Crystalline Phthalocyanine", Akihiko Fujii, Hiroyuki Yoshida, Makoto Yoneya, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, Doshisha University, Kyoto, September 16-20, 2013, (招待講演)
- (5) "Sub-millisecond Electro-optic Switching in Nano-pore Dispersed Liquid Crystals", Hiroyuki Yoshida, Yo Inoue, Hoekyung Kim and Masanori Ozaki, *International Symposium on Nanophotonics and Nanomaterials 2014 (ISONP 2014)*, China Beijing, January 15-17, 2014, (招待講演, I18)
- (6) "Solution Processable Solar Cell based on Mesogenic Phthalocyanine with Self-organized Columnar Structure", Masanori Ozaki, Quang Duy Dao, Hitoshi Fukui, Sshouhei Nakano, Takashi Saito, S. Ikehara, Masashi Ohmori, Tetsuya Kamikado, Makoto Yoneya, Yo Shimizu, and Akihiko Fujii, *The 1st. Kansai Nanoscience and Nanotechnology International symposium*, Toyonaka, Osaka, February 3-4, 2014, (招待講演)
- (7) "Miscibility of Liquid Crystals towards the Better Light Harvesting in Organic Photovoltaics", Yo Shimizu, Yukimasa Matsuda, Fabien Nekelson, Lydia Sosa-Vargas, Takaya Nakao, Minokazu Takahashi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2013)*, Seoul National University, Seoul, Korea, November 24-27, 2013, (招待講演)
- (8) "Miscibility and Phase Separation in LC Semiconductor Blends", Yo Shimizu, Yukimasa Matsuda, Takaya Nakao, Lydia Sosa-Vargas, Minokazu Takahashi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *SPIE Photonics West 2014*, Moscone Convention Center, San Francisco, USA, February 5, 2014 (招待講演)
- (9) "Controlling self-assembly of liquid crystalline phthalocyanines – a molecular design approach towards more efficient solar cell devices", Lydia Sosa-Vargas, Fabien Nekelson, Yukimasa Matsuda, Minokazu Takahashi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Yo Shimizu, *International Symposium on Advanced Chemical Science (ISACS2013)*, Kyoto, Japan, June 19, 2013
- (10) "Characterization of non-peripheral Octahexylphthalocyanine Doped P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells", Gilles De Romeo Banoukepa, Tetsuya Masuda, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, Doshisha University, Kyoto, September 16-20, 2013
- (11) "Solubility of PCBM into liquid crystalline phthalocyanines for bulk heterojunction active layer in organic photovoltaics", Yo Shimizu, Yukimasa Matsuda, Fabien Nekelson, Takaya Nakao, Minokazu Takahashi, Lydia Sosa-Vargas, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *The 6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, Hsinchu, Taiwan, September 4, 2013
- (12) "Miscibility of Liquid Crystals for Nano-Structured Blends towards Organic Photovoltaics", Yo Shimizu, Yukimasa Matsuda, Fabien Nekelson, Lydia Sosa-Vargas, Takaya Nakao, Minokazu Takahashi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *The 12th European Conference on Liquid Crystals*, September 26, 2013
- (13) "'de Vries'-like hexagonal columnar phase of octa-alkyl substituted phthalocyanines: A molecular dynamics simulation study", Makoto Yoneya, Takayoshi Makabe, Yasuo Miyake, Hiroyuki Yoshida, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki, *The 12th European Conference on Liquid Crystals*, September 26, 2013
- (14) "Organic Thin-Film Solar Cells Utilizing Mixed Liquid-Crystalline Alkyl-Phthalocyanine", Quang Duy Dao, Hitoshi Fukui, Sung Hwan Lee, Masashi Ohmori, Taishi Kumada, Akihiko Fujii, Yo

- Shimizu and Masanori Ozaki, *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, Doshisha University, Kyoto, September 16-20, 2013
- (15) “Organic Thin-Film Solar Cells Utilizing Mixed Liquid-Crystalline Alkyl-Phthalocyanine”, Hitoshi Fukui, Masashi Ohmori, Taishi Kumada, Takashi Saito, Shohei Nakano, Quang Duy Dao, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, Doshisha University, Kyoto, September 16-20, 2013
 - (16) “Annealing Effect in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Utilizing Liquid Crystalline Phthalocyanine”, Masashi Ohmori, Hitoshi Fukui, Quang Duy Dao, Taishi Kumada, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, Doshisha University, Kyoto, September 16-20, 2013
 - (17) “Phase Sequence of Liquid Crystalline Blue Phases doped with Gold Nanoparticles”, Hiroyuki Yoshida, Keita Asakura, Yasuhiro Ogawa, Hiroki Tone, and Masanori Ozaki, *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, Kyoto, Japan, September 16-20, 2013
 - (18) “Liquid Crystalline and Charge Transport Properties of Octa-Substituted Alkyl and Fluoroalkyl Phthalocyanines for a Bulk Heterojunction Layer in Organic Photovoltaics”, Lydia Sosa-Vargas, Fabien Nekelson, Yukimasa Matsuda, Minokazu Takahashi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Yo Shimizu, *The 12th European Conference on Liquid Crystals*, September 23, 2013
 - (19) “Interference Microscopy of Bue Phase Liquid Crystals”, Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Hiroki Tone, Hirotsugu Kikuchi and Masanori Ozaki, *The 15th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals (OLC2013)*, Ala Moana Hotel, Hawai’I, USA., September 29 - October 4, 2013
 - (20) “Annealing Effect in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Utilizing Mesogenic Phthalocyanine”, Masashi Ohmori, Hitoshi Fukui, Dao Quang Duy, Taishi Kumada, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki, *International Symposium on nanophotonics and Nanomaterials 2014 (ISONP 2014)*, Beijing, China, January 15-17, 2014.
 - (21) “Miscibility of PCBM into LC phthalocyanines for structure-controlled bulk heterojunction active layer in organic photovoltaics”, Yo Shimizu, Yukimasa Matsuda, Fabien Nekelson, Takaya Nakao, Minokazu Takahashi, Lydia Sosa-Vargas, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *The 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors*, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, February 27-28, 2014
 - (22) “Discotic phase structure of a non-peripheral octa-substituted phthalocyanine with high carrier mobility: A molecular simulation study”, Makoto Yoneya, Takayoshi Makabe, Ayano Miyamoto, Yo Shimizu, Yasuo Miyake, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *The 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors*, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, February 27-28, 2014
 - (23) “Bulk-heterojunction organic solar cells utilizing discotic liquid crystalline phthalocyanine”, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *The 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors*, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, February 27-28, 2014
 - (24) “Surface Treatments of the Seed Substrate for GaN Growth by the Na Flux Method”, Masatomo Honjo, Taku Fujimori, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Kosuke Murakami, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Conference on LED and Its Industrial Application’13*, Yokohama, (2013/4/24), LEDp3-13
 - (25) “Influence of the GaN Layer Thickness on the Crystallinity in the Vapor Phase Epitaxy Growth of GaN Using Ga₂O”, Tomoaki Sumi, Masami Juta, Junichi Takino, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, Masahiko Hata and Yusuke Mori, *Conference on LED and Its Industrial Application’13*, Yokohama, (2013/4/24), LEDp3-14

- (26) “Effect of growth temperature on crystalline of GaN layers by vapor phase epitaxy using Ga₂O as a Ga source”, Yuan Bu, Masami Juta, Tomoaki Sumi, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, Conference on LED and Its Industrial Application’13, Yokohama , Japan, (2013/4/24), LEDp3-6
- (27) “Coalescence Growth of GaN Crystals for Fabrication of Large-Diameter GaN Wafers Using the Na Flux Method”, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, Conference on LED and Its Industrial Application’13, Yokohama, (2013/4/25), LED4-1
- (28) “Epitaxial growth on high-quality GaN crystals by the Na-flux method”, Masatomo Honjo, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Kosuke Murakami, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade and Yusuke Mori, 32nd Electronic Materials Symposium, Shiga Japan, (2013/7/11), Th3-12
- (29) “The effects of solution stirring by the thermal convection on GaN crystal growth by the Na-flux method”, Koshi nakamura, Yoji Harada, Hitoshi Iga, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 32nd Electronic Materials Symposium, Shiga, Japan, (2013/7/11), Th3-13
- (30) “Fabrication of bulk GaN crystals by Na flux method with a necking technique and a coalescence growth”, Yusuke Mori, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade and Masashi Yoshimura, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland , (2013/08/14), T03-14:30
- (31) “First-principles calculation of the carbon-added Na-flux GaN growth on GaN(0001)”, Takahiro Kawamura, Hiroki Imabayashi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori and Yoshitada Morikawa, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland, (2013/8/14), T03-14:45
- (32) “The Stirring Effects of the Thermal Convection on the Growth of GaN Crystals by the Na-flux Method”, Koushi Nakamura, Yoji Harada, Hitoshi Iga, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Washington, USA, (2013/8/26), AP1.79
- (33) “Growth of GaN Crystal with High Growth Rate Using Ga₂O as Ga Source”, Tomoaki Sumi, Masami Juta, Junichi Takino, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Washington,USA, (2013/8/27), AP2.49
- (34) “Growth of 2-Inch-Diameter GaN Wafers via Coalescence Growth Using the Na-Flux Method”, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Washington, USA, (2013/8/28), A6.06
- (35) “Effect of H₂ Carrier Gas on the Physical Properties of GaN Layer Growth by Using Ga₂O Vapor and NH₄”, Yuan Bu, Masami Juta, Tomoaki Sumi, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Washington, USA, (2013/8/28), AP3.35
- (36) “The effects of solution flow velocity on the growth morphology in the Na-Flux method”, Hitoshi Iga, Koshi Nakamura, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, JSAP-

- MRS Joint Symposia 2013, Kyoto, JAPAN, (2013/9/16), 16p-PM1-2
- (37) “The effects of the thermal convection on the GaN crystal growth by the Na-flux method”, Koshi Nakamura, Yoji Harada, Hitoshi Iga, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, JSAP-MRS Joint Symposia 2013, Kyoto, JAPAN, (2013/9/16), 16p-PM1-3
- (38) “Epitaxial growth on high-quality GaN substrates by the Na-flux method”, Masatomo Honjo, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Kosuke Murakami, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, JSAP- MRS Joint Symposia 2013, Kyoto, JAPAN, (2013/9/16), 16p-PM1-4
- (39) “Effect of H₂ Carrier Gas on the Physical Properties of GaN Layer Growth by Using Ga₂O Vapor and NH₄”, Yuan Bu, Masami Juta, Tomoaki Sumi, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, JSAP- MRS Joint Symposia 2013, Kyoto, JAPAN, (2013/9/16), 16p-PM1-5
- (40) “Growth of GaN crystal with high growth rate synthesized from Ga₂O vapor”, Tomoaki Sumi, Masami Juta, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, JSAP- MRS Joint Symposia 2013, Kyoto, JAPAN, (2013/9/16), 16p-PM1-6
- (41) “Growth of bulk GaN crystals by the Na-flux method with the point seed technique”, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, JSAP-MRS Joint Symposia 2013, Kyoto, JAPAN, (2013/9/17), 17a-M6-6
- (42) “Fabrication of 2-inch-diameter GaN wafers via coalescence growth on GaN point seeds using the Na-flux method”, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, JSAP - MRS Joint Symposia 2013, Kyoto, JAPAN, (2013/9/17), Kyoto 17a-M6-7
- (43) “Growth of bulk GaN Crystal by Na Flux Method”, Yusuke Mori, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama and Masashi Yoshimura, SPIE Photonics West 2014, CA, United States, (2014/2/3), Session1- Paper 8986-2

●国内会議

- (1) 「液晶性を生かした有機半導体と塗布型有機薄膜太陽電池」、尾崎雅則、吉田浩之、米谷 慎、清水 洋、藤井彰彦、2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学田辺キャンパス、京都、2013 年 9 月 18 日、18p-C6-1
- (2) 「有機太陽電池へのプラズモン応用の現状と可能性」、尾崎雅則、レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会、北九州国際会議場、小倉、2014 年 1 月 22 日、22aI-5、
- (3) 「液晶性有機半導体におけるキャリア移動度評価」、中野翔平、林健、堀哲郎、藤井彰彦、尾崎雅則、第 288 回電気材料技術懇談会若手研究発表会、大阪大学銀杏会館、吹田、2013 年 7 月 12 日、p-12
- (4) 「液晶性有機半導体を用いた相互浸透構造型薄膜太陽電池の作製」、李 成煥、堀 哲郎、藤井彰彦、尾崎雅則、第 288 回電気材料技術懇談会若手研究発表会、大阪大学銀杏会館、吹田、2013 年 7 月 12 日、p-12
- (5) “Liquid Crystalline and Charge Transport Properties of Octa-Substituted Alkyl and Fluoroalkyl Phthalocyanines for a Bulk Heterojunction Layer in Organic Photovoltaics”, Lydia Sosa-Vargas, Fabien Nekelson、松田幸真、高橋己之、藤井彰彦、尾崎雅則、清水 洋、第 6 2 回高分子学会年次大会、京都国際会館、京都、2013 年 5 月 30 日、2G17
- (6) 「液晶性フタロシアニンと PCBM の相溶性」、松田幸真、ネケルソン・ファビアン、高橋己之一、ソーサ-ヴァルガス・リディア、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則、清水 洋、第 6 2 回高分子学会年次大会、京都国際会館、京都、2013 年 5 月 31 日、3H12
- (7) 「低濃度液晶モノマーにより安定化されたコレステリック液晶の電気光学特性」、井上曜、

- 吉田浩之、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PB-20、(虹彩賞受賞)
- (8) 「Characterization of the Optical Properties of Nano-pore Dispersed Cholesteric Liquid Crystals」、金會慶、吉田浩之、井上曜、小橋淳二、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PA-26
 - (9) 「有限要素法による液晶充填金属ナノホールアレイの光学特性解析」、小橋淳二、吉田浩之、松井崇行、三浦篤志、池田直樹、杉本喜正、藤川久喜、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PA-27
 - (10) 「**Splay-Bend Wall** を用いた液晶コロイド配列の粒子間隔制御およびコロイド粒子間相互作用力の測定」、朝倉啓太、田頭健司、吉田浩之、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PA-13
 - (11) 「**THz** 液晶デバイスの透過特性の改善」伊東良太、後藤光明、熊谷孝幸、吉田浩之、荻戸立夫、斗内政吉、尾崎雅則、本間道則、能勢敏明、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PB-18
 - (12) 「**Laser Emission from a Cholesteric Liquid Crystals Aligned on a Grating**」、Wismanto Wilzuard Yonan、吉田浩之、井上 曜、塩崎祐介、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PB-21
 - (13) 「金属ナノ構造添加液晶の複屈折の数値解析」、小川康宏、吉田浩之、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 9 日、2a06
 - (14) 「光重合性液晶で作製したマイクロローターの回転駆動」、熊谷孝幸、吉田浩之、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 10 日、3b02
 - (15) 「液晶性フタロシアニンのアルキルおよびアルキルチオ誘導体におけるキャリア輸送特性の混合効果」、齋藤崇志、中野翔平、上門敏也、吉田浩之、藤井彰彦、清水洋、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 10 日、3b16
 - (16) 「電歪した高分子安定化ブルー相液晶の格子構造と電気光学特性」、刀根央樹、藪修平、吉田浩之、菊池裕嗣、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 10 日、3a01
 - (17) 「液晶性フタロシアニンにおける末端置換基及び置換位置と液晶相構造の関係」、米谷慎、真壁孝嘉、宮元彩乃、三宅康雄、吉田浩之、清水洋、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 10 日、3c07
 - (18) 「**non-peripheral** 型液晶性アルキルフタロシアニンに対する **PCBM** の溶解性」、清水洋、松田幸真、中尾貴哉、高橋己之一、Sosa-Vargas Lydia、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 10 日、3b13
 - (19) 「**Syntheses, mesomorphism and carrier mobility of non-peripheral type perfluoroalkylated phthalocyanines**」、Lydia Sosa-Vargas, Fabien Nekelson, Minokazu Takahashi, Yukimasa Matsuda, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Yo Shimizu、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PA-59
 - (20) 「二周波駆動特性を有する分子配向マイクロ構造の作製と電界印加による方位制御」、後藤祐輔、吉田浩之、尾崎雅則、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PB-59
 - (21) 「**non-peripheral** 型ヘキサアルキルフタロシアニン単結晶の作製」、中尾貴哉、三宅康雄、奥田大樹、井谷弘道、上門敏也、米谷 慎、高橋己之一、ソーサ-ヴァルガス・リディア、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則、清水 洋、2013 年日本液晶学会討論会 大阪大学豊中キャンパス、豊中、2013 年 9 月 8 日、PA-60
 - (22) 「**non-peripheral** 型フタロシアニン液晶 2 成分系の混和性と相分離」、松田幸真、中尾貴哉、高橋己之一、ソーサ-ヴァルガス・リディア、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則、清水 洋、

- 第 6 2 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス、金沢、2013 年 9 月 11 日、1O17
- (23) 「パーフルオロアルキル化された non-peripheral 型フタロシアニン及び C60 誘導体の 2 成分系における液晶性とキャリア移動特性」、Lydia Sosa-Vargas、Fabien Nekelson、高橋己之一、松田幸真、藤井彰彦、尾崎雅則、清水 洋、第 6 2 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス、金沢、2013 年 9 月 11 日、1O18
- (24) 「低温重合により作製された高分子安定化コレステリック液晶の光学特性」、井上曜、吉田浩之、尾崎雅則、2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学田辺キャンパス、京都、2013 年 9 月 19 日、19a-C4-1 (講演奨励賞受賞記念講演)
- (25) 「液晶性フタロシアニン同族体混合材料を用いたバルクヘテロ接合薄膜太陽電池の作製」、福井 斉、Dao Quang Duy、齋藤 崇志、中野 翔平、上門 敏也、藤井 彰彦、清水 洋、尾崎雅則、2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学田辺キャンパス、京都、2013 年 9 月 18 日、18p-C6-15
- (26) 「液晶性フタロシアニンを用いたバルクヘテロ接合薄膜の光電変換特性における熱処理温度依存性」、大森雅志、福井 斉、Dao Quang Duy、熊田 泰士、藤井 彰彦、清水 洋、尾崎雅則、2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学田辺キャンパス、京都、2013 年 9 月 18 日、18p-C6-16
- (27) 「Efficiency Enhancement in Mesogenic-Phthalocyanine-Based Bulk Heterojunction Solar Cell By Using Solvent Mixtures」、Q.-D. Dao、大森 雅志、上門 敏也、藤井 彰彦、清水 洋、尾崎 雅則、2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学田辺キャンパス、京都、2013 年 9 月 20 日、20p-C6-2
- (28) 「Dependence of Photovoltaic Performance of Mesogenic-Phthalocyanine-Based Bulk Heterojunction Solar Cell on Alkyl Substituent Length」、Q.-D. Dao、福井 斉、中野翔平、熊田 泰士、上門 敏也、藤井 彰彦、清水 洋、尾崎 雅則、2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学田辺キャンパス、京都、2013 年 9 月 20 日、20p-C6-1
- (29) 「時間領域差分法を用いたコレステリックブルー相液晶の光学特性解析」、小川康宏、吉田浩之、尾崎雅則、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、大阪大学中之島センター、大阪、2013 年 10 月 11 日、OME2013-55
- (30) 「液晶性フタロシアニンを用いたバルクヘテロ接合薄膜におけるキャリア移動度評価」、福井 斉、齋藤崇志、藤井彰彦、清水洋、尾崎雅則、平成 25 年電気関係学会関西連合大会、大阪電気通信大学寝屋川キャンパス、大阪、2013 年 11 月 16 日、G6-7
- (31) 「液晶性有機半導体を用いた相互浸透構造型薄膜太陽電池の作製」、李 成煥、藤井彰彦、尾崎雅則、平成 25 年電気関係学会関西連合大会、大阪電気通信大学寝屋川キャンパス、大阪、2013 年 11 月 16 日、G6-6
- (32) 「液晶性フタロシアニンを用いたバルクヘテロ接合薄膜におけるキャリア移動度評価」、中野翔平、福井 斉、齋藤崇志、藤井彰彦、尾崎雅則、平成 25 年電気関係学会関西連合大会、大阪電気通信大学寝屋川キャンパス、大阪、2013 年 11 月 16 日
- (33) 「液晶性フタロシアニンを用いた塗布型有機薄膜太陽電池」、藤井彰彦、尾崎雅則、第 292 回電気材料技術懇談会、中央電気倶楽部、大阪、2014 年 3 月 12 日
- (34) 「コレステリック液晶—高分子ナノコンポジットの構造と電気光学特性」、尾崎雅則、井上曜、吉田浩之、金會慶、小橋淳二、2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川、2014 年 3 月 19 日、19a-E6-7
- (35) 「液晶性フタロシアニン同族列を用いた混合薄膜におけるキャリア移動度の混合比率依存性」、中野翔平、福井 斉、齋藤崇志、藤井彰彦、清水洋、尾崎雅則、2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川、2014 年 3 月 19 日、19p-E16-3
- (36) 「液晶性フタロシアニンを用いた相互浸透型有機薄膜太陽電池の作製」、李成煥、藤井彰彦、尾崎雅則、2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、

神奈川、2014年3月19日、19a-E9-8

- (37) 「non-peripheral型フタロシアニン液晶性有機半導体に対するPCBMの混和性におけるアルキル鎖長依存性」、松田幸真、中尾貴哉、奥田大樹、ファビアンネケルソン、リディアソーサーヴァルガス、高橋己之一、藤井彰彦、尾崎雅則、清水洋、2014年第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川、2014年3月20日、20a-E9-7
- (38) 「光重合性液晶を用いたマイクロアクチュエータの作製と駆動」、吉田浩之、熊谷孝幸、片山満吉、今村弘毅、尾崎雅則、2014年第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川、2014年3月20日、20a-E6-7
- (39) 「非対称アルキル置換 non-peripheral型フタロシアニン液晶性有機半導体に対するPCBMの混和性」、中尾貴哉、樋口由美、奥田大樹、高橋己之一、LydiaSosa-Vargas、藤井彰彦、尾崎雅則、清水洋、2014年第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川、2014年3月18日、18a-PA6-31
- (40) 「GaN(0001)面上でのC添加NaフラックスGaN成長過程の検討」、河村貴宏、今出完、森勇介、第5回窒化物半導体結晶成長講演会、(2013/06/21-22) FR06
- (41) 「C添加NaフラックスGaN成長における原子取り込みに関する検討」、河村貴宏、今林弘毅、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、第43回結晶成長国内会議 長野市生涯学習センター、(2013/11/7) 07aB05
- (42) 「波長変換結晶CLBO、BBOの紫外光誘起経時劣化特性」、高千穂慧、高橋義典、今出完、吉村政志、佐々木孝友、森勇介、レーザー学会学術講演会第34回年次大会、北九州国際会議場 福岡、(2014/1/22) 22aVII-2
- (43) 「Naフラックス法における種結晶表面状態制御にむけたディッピング技術の導入」、佐藤太郎、今西正幸、中村亘志、村上航介、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、松尾大輔、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介、第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス 神奈川 (2014/3/18) 18p-E13-3
- (44) 「Naフラックス結晶成長法における成長ハビットと転位挙動の関係」、今西正幸、村上航介、今林弘毅、高澤秀生、松尾大輔、轟夕摩、丸山美帆子、浅津宏伝、竹内正太郎、中村芳明、酒井朗、今出完、吉村政志、森勇介、第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス、神奈川 (2014/3/18) 18p-E13-4
- (45) 「Ga₂OをGa源としたGaN気相成長法によるNaフラックス基板上高速成長」、高津啓彰、重田真実、隅智亮、淵ト、北本啓、今出完、吉村政志、伊勢村雅士、森勇介、第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス 神奈川 (2014/3/18) 18p-E13-5
- (46) 「金属Gaを出発原料としたGa₂Oを用いたGaN結晶の成長」、隅智亮、重田真実、ト淵、北本啓、今出完、吉村政志、伊勢村雅士、森勇介、第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス 神奈川 (2014/3/18) 18p-E13-6
- (47) 「第一原理計算によるC添加NaフラックスGaN成長過程の検討」、河村貴宏、今林弘毅、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス 神奈川 (2014/3/18) 18p-E13-7
- (48) 「非接触超音波共振法による高温における高抵抗GaNのキャリアダイナミクスおよび圧電性消失の観測」、筒井裕貴、荻博次、中村暢伴、森勇介、今出完、吉村政志、平尾雅彦、第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス 神奈川、(2014/3/18) 18p-E13-12
- (49) 「非線形光学結晶CLBO、BBOの紫外光誘起経時劣化特性」、高千穂慧、吉村政志、高橋義典、今出完、佐々木孝友、森勇介、第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス、神奈川 (2014/3/18) 18a-E18-4

●解説

- (1) 「国家プロジェクトとしての「創エネ・省エネ・蓄エネ」マテリアルとその可能性 ～新

に普及可能な分子技術・化学プロセスに基づく太陽電池を例にとりて～」、尾崎雅則、月刊「Material Stage」7月号巻頭言、(2013).

●特許

- (1) 「III族元素窒化物結晶の製造方法、III族元素窒化物結晶、半導体装置、およびIII族元素窒化物結晶製造装置」、出願人：大阪大学、伊藤忠プラスチック株式会社、発明者：森 勇介、今出完、吉村政志、伊勢村雅士、出願日:2013/10/9、出願番号：2013-212197
- (2) 「III族元素窒化物結晶の製造方法、III族元素窒化物結晶、半導体装置およびIII族元素窒化物結晶製造装置」、出願人：大阪大学、株式会社フェニックス・テクノ、発明者：森 勇介、吉村政志、今出完、川野祐司、出願番号：2013-212197

●表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野

●論文

- (1) “Computed multiple tomography for translated field reversed configuration plasma”, S. Yoshimura, S. Sugimoto, S. Okada, IEEE Transactions on Plasma Science (2014), *submitted*
- (2) “Ion beam experiments for the study on plasma-surface interactions”, Kazuhiro Karahashi and Satoshi Hamaguchi, J. Phys. D: Appl. Phys. **47** (2014) 224008(15pp).
- (3) “Low energy indium or gallium ion implantations to SiO₂ thin films for development of novel catalysts”, S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **12** (2014) 197-202.
- (4) “Characterization of polymer layer formation during SiO₂/SiN etching by fluoro/hydrofluorocarbon plasmas”, Keita Miyake, Tomoko Ito, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, Satoshi Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **53** 03DD02 (2014).
- (5) “Dependence of catalytic properties of indium implanted SiO₂ thin films on the film-substrate temperature during indium ion implantation”, S. Yoshimura, K. Ikuse, K. Kiuchi, Y. Kishimoto, M. Yasuda, A. Baba, and S. Hamaguchi, Nucl. Instrum. Meth. B **315** (2013) 222-226.
- (6) “Surface Modification of Poly(methyl methacrylate) by Hydrogen-Plasma Exposure and Its Sputtering Characteristics by Ultraviolet Light Irradiation”, Satoru Yoshimura, Kazumasa Ikuse, Satoshi Sugimoto, Kensuke Murai, Kuniaki Honjo, Masato Kiuchi, and Satoshi Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (9) (2013) 090201 (pp.4).
- (7) “Quantum Cascade Laser (QCL) Absorption Spectroscopy with the Amplitude-to-Time Conversion (ATTC) Technique for Atmospheric-Pressure Plasmas”, Takayoshi Yumii, Noriaki Kimura, and Satoshi Hamaguchi, J. Appl. Phys. **113** (21) 213101 (10pp) (2013).
- (8) 「ポリメタクリル酸メチル樹脂の水素プラズマ暴露と低エネルギーアルゴンイオンビームによるエッチング」、吉村智、幾世和将、杉本敏司、村井健介、木内正人、浜口智志, J. Vac. Soc. Jpn. **56** (4) 129-132 (2013).
- (9) “Grid-pattern formation of extracellular matrix on silicon by low-temperature atmospheric-pressure plasma jets for neural network biochip fabrication”, Ayumi Ando, Hidetaka Uno, Tsuneo Uris, and Satoshi Hamaguchi, Appl. Surf. Sci. **276** (1) (2013) 1–6.
- (10) “Oxidation of Nitric Oxide by Atmospheric Pressure Plasma in a Resonant Plasma Reactor”, Takayoshi Yumii, Takashi Yoshida, Kyoji Doi, Noriaki Kimura, and Satoshi Hamaguchi, J. Phys. D: Appl. Phys. **46** (13) (2013) 135202 (7pp).
- (11) “Characteristics of silicon etching by silicon chloride ions”, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Song-Yun Kang, and Satoshi Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A **31** (3) (2013) 031301 (5pp).

● 国際会議

- (1) “Needs for atomic and molecular database in modern plasma processing”, Satoshi Hamaguchi, *in a Book of Abstract of the Japan-Australia Commemorative Workshop (JAWS25)*, University House, Australian National University, Canberra, Australia, 23-25 June, 2013, p. 17 [invited].
- (2) “Free radicals in liquid generated by atmospheric-pressure plasma application and their effects on biological systems”, Satoshi Hamaguchi, *in a Book of Abstracts of 2013 International Forum on Functional Materials (IFFM2013) and 3rd International Symposium for Plasma Bioscience (ISPB2013-3), 2nd International Symposium on Chemical & Biological Detection (ISCBD-2), 2nd International Symposium on Medical Diagnosis Using Bionano Sensor*, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea, June 27-29, 2013 p. 144 [invited].
- (3) “Dynamical structures of reactive species distributions in plasmas and liquids for low-temperature plasma medical devices”, Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of the 40th European Physical Society (EPS) Conference on Plasma Physics*, Espoo, Finland, 1st-5th July 2013, I1.303 [invited].
- (4) “Generation of free radicals in liquid by atmospheric-pressure plasmas and its application to biology and medicine”, Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12) and Asia-Europe Physics Summit (ASEPS)*, International Conference Hall, Makuhari Messe, Chiba, Japan, July 14-19, 2013, D2-3-I1, p. 87 [invited].
- (5) “Numerical simulation of enhanced oxygen diffusion in silicon”, K. Mizotani, M. Isobe, S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12) and Asia-Europe Physics Summit (ASEPS)*, International Conference Hall, Makuhari Messe, Chiba, Japan, July 14-19, 2013, D2-PMo-2, p. 161.
- (6) “Numerical simulation of ROS/RNS generation in liquid and their effects on biological systems”, Tatsuya Kanazawa and Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of the 21st International Symposium on Plasma Chemistry*, Cairns, Australia, 4th-9th August, 2013.
- (7) “Effects of hydrogen on plasma etching for silicon and silicon nitride”, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of the 21st International Symposium on Plasma Chemistry*, Cairns, Australia, 4th-9th August, 2013, ID184
- (8) “Selective etching of Ni over Ta or TaOx by N⁺ and CO⁺ ion irradiation”, Kazuhiro Karahashi, Hu Li, Yu Muraki, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of 35th International Symposium on Dry Process (DPP2013)*, Ramada Plaza Jeju Hotel, Korea, Aug. 29-30, 2013, 155-156 (P-72).
- (9) “Characterization of polymer layer formation during SiO₂/SiN etching by fluoro/hydrofluorocarbon plasmas”, Keita Miyake, Tomoko Ito, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of 35th International Symposium on Dry Process (DPP2013)*, Ramada Plaza Jeju Hotel, Korea, Aug. 29-30, 2013, 161-162 (P-75).
- (10) “Generation of ROS/RNS in liquid exposed to an atmospheric-pressure plasma”, Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of 2012 Japan Society of Applied Physics (JSAP)- Material Research Society (MRS) Joint Symposia*, Doshisha University Kyotanabe Campus, Kyoto, Sept. 16-20, 2013, 16p-M-3-5 [invited].
- (11) “Effects of Reactive Species Generated by Low-Temperature Atmospheric-Pressure Plasmas on Mouse Embryonic Stem (ES) Cells”, Taichi Miura, Ayumi Ando, Kazumi Hirano, Chika Ogura, Tatsuya Kanazawa, Masamichi Ikeguchi, Shoko Nishihara, and Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of 2012 Japan Society of Applied Physics (JSAP)- Material Research Society (MRS) Joint Symposia*, Doshisha University Kyotanabe Campus, Kyoto, Sept. 16-20, 2013, 16p-M3-3.
- (12) “Ion beam studies on plasma-surface interactions SRC”, Satoshi Hamaguchi, Semiconductor Research Corporation (SRC) NMS (Nanomanufacturing Sciences) Patterning Annual Review,

- Chicago, IL, USA, Sept. 24- 25, 2013.
- (13) "Sputtering Yields and Selectivity of Magnetic Materials by Chemically Reactive Plasmas", H. Li, Y. Muraki, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 60 th International Symposium & Exhibition, Long Beach, California, Oct. 27-Nov. 01, 2013, PS -MoA10, p.46.*
 - (14) "Possible Si Damage Formation and Redeposition in Vertical Gate Etching Processes by HBr Plasmas", Y. Muraki, H. Li, T. Ito, K. Karahashi, M. Matsukuma, S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 60 th International Symposium & Exhibition, Long Beach, California, Oct. 27-Nov. 01, 2013, PS2-TuM5, p72.*
 - (15) "Mechanisms of Silicon Nitride (SiN) Etching by Hydrofluorocarbon (HFC) Plasmas", K. Miyake, T. Ito, M. Isobe, K. Karahashi, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 60 th International Symposium & Exhibition, Long Beach, California, Oct. 27-Nov. 01, 2013, PS-TuP30, p. 123.*
 - (16) "Beam Studies of Plasma Etching Reactions", K. Karahashi, S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 60 th International Symposium & Exhibition, Long Beach, California, Oct. 27-Nov. 01, 2013, PS-WeM9, p.149 [invited].*
 - (17) "Numerical Simulation of Oxidation Process in Silicon by O₂ Gas Cluster Beam", K. Mizotani, M. Isobe, S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 60 th International Symposium & Exhibition, Long Beach, California, Oct. 27-Nov. 01, 2013, PS-ThA3, p.232.*
 - (18) "Low energy indium or gallium ion beam injection to SiO₂ thin films for development of novel catalysts", S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, and S. Hamaguchi, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12) & 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM21), Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, 4-8 November, 2013, 5PN-41, pp.45.
 - (19) "Beam Studies of Plasma Surface Interaction", Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, and Seiji Samukawa, "IFS Collaborative Research Forum (AFI-2013)" (PS1) at Tenth International Conference on Flow Dynamics(ICFD), Tohoku University, Sendai, Miyagi, Japan, November 25-27, 2013, CRF-60.
 - (20) "Recent progress of Molecular Dynamics (MD) simulation techniques for the analysis of plasma-surface interaction", Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of the 8th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT 2013), National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, December 20-22, 2013, p.68. [invited]*
 - (21) "Nano-scale damage formation during plasma etching analysed by multi-beam experiments and molecular dynamics (MD) simulation", Satoshi Hamaguchi, Kohei Mizotani, Michiro Isobe, Tomoko Ito, and Kazuhiro Karahashi, *in Book of Abstracts of The 9th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2014)/ EU COST MP1101 Workshop on Atmospheric Plasma Processes and Sources, Bohinjska Bistrica and Lake Bohinj, Slovenia, January 19-23, 2014, INV (p.1) [invited].*
 - (22) "Computational and experimental atomic-scale analyses of surface damage formation in reactive ion etching (RIE) processes for Si based materials", Kohei Mizotani, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, February 4-7, 2014, 5C-AM-I3 (p.1) [invited].*
 - (23) "Reaction-diffusion simulation of ROS/RNS in liquid exposed to an atmospheric-pressure plasma", Kazumasa Ikuse, Tatsuya Kanazawa, and Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing*

- (ICRP-8/SPP-31), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, February 4-7, 2014, 4P-PM-S09-P26.
- (24) “Ta sputtering by energetic Ar⁺, CO⁺ and N⁺ ion injections at oblique angles”, Hu Li, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, in *Book of Abstracts of 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31)*, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, February 4-7, 2014, 4B-PM-O4.
 - (25) “Mask etching characteristics for Nanoscale fabrication of MRAM structures”, Hu Li, Yu Muraki, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, in *Program and Abstracts of International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology*, Nakanoshima Center, Osaka, Japan, February 5-6, 2014, P31, p.64.
 - (26) “Analysis of ions formed in low-frequency atmospheric-pressure plasma jets”, Tomoko Ito, Kanako Sekimoto, and Satoshi Hamaguchi”, in *Book of Abstracts of 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31)*, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, February 4-7, 2014, 6P-PM-S09-P19 (p.603) .
 - (27) “Ion and Radical Beam Studies on Plasma Etching Mechanisms”, Satoshi Hamaguchi and Kazuhiro Karahashi, in *Book of Abstracts of SEMICON Korea 2014*, COEX, Seoul, Korea, February 12-14, 2014, (p.1) [invited]
 - (28) “Effects of Hydrogen during Si Etching Processes by Hydrogen Halide Plasma”, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, in *Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, O04.
 - (29) “Molecular dynamics simulation of silicon surface oxidation by O₂ gas cluster beams”, Kohei Mizotani, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, in *Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, O06.
 - (30) “Negative ion formation in atmospheric-pressure plasma jets”, Tomoko Ito, Kanako Sekimoto, Satoshi Hamaguchi, in *Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P02.
 - (31) “Improvement of biocompatibility of hydroxyapatite and polystyrene surface for cell culture by low-pressure plasmas”, Dai Itsuki, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Yu Moriguchi, Satoshi Miyamoto, Akira Myoui, Hideki Yoshikawa, and Satoshi Hamaguchi, in *Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P03.
 - (32) “Low Energy Gallium Ion Injections to Silicon Dioxide Thin Films for Development of Novel Catalysts”, S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, and S. Hamaguchi, in *Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P04.
 - (33) “Numerical simulation of chemical reactions and diffusion of ROS/RNS in water exposed to an atmospheric-pressure plasma”, Kazumasa Ikuse and Satoshi Hamaguchi, in *Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P05.
 - (34) “Surface analyses for MRAM etching processes”, Hu Li, Kazuhiro Karahashi and Satoshi Hamaguchi, in *Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P06.
 - (35) “Reactive species generated in water irradiated by low-temperature atmospheric-pressure plasma jets”, Kensaku Goto, Tomoko Ito, Kazumasa Ikuse, Dai Itsuki, and Satoshi Hamaguchi, in *Book of*

Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS), Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P08.

- (36) “Oxidation of Potassium Iodide in Aqueous Environment by Atmospheric Plasma Jets”, Masato Kiuchi, Kuniaki Honjo, Tomoko Ito and Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P11.
- (37) “Beam studies of plasma etching”, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)*, Osaka, Japan, February 26-28, 2014, P12.
- (38) “Numerical simulation of dynamics of chemically reactive species in water generated by atmospheric pressure plasmas”, Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of COST (European Cooperation in Science and Technology) TD1208 Annual Meeting “Electrical discharges with liquids for future applications”*, Lisbon, Portugal, 10-13 March, 2014, p.22 [invited].

●国内会議

- (1) 「プラズマ照射による液中活性種生成とバイオ活性化の数値シミュレーション解析」、浜口智志、新学術領域研究「プラズマ医療科学の創生」 公募班員説明会、名古屋大学東山キャンパス IB 電子情報館、愛知県名古屋市、2013年5月11日
- (2) 「プラズマ界面相互作用のナノスケール解析」、浜口智志、新学術領域「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」平成25年度第1回全体会議、湘南国際村センター国際会議場、神奈川県三浦郡、2014年6月8日-9日
- (3) 「半導体デバイス加工プロセスにおける表面ダメージ層形成機構の数値解析」、溝谷浩平、磯部倫郎、浜口智志、新学術領域「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」平成25年度第1回全体会議、湘南国際村センター国際会議場、神奈川県三浦郡、2014年6月8日-9日
- (4) 「プラズマを用いた半導体および医療プロセス」、浜口智志、応用物理学会関西支部平成25年第一回講演会「関西のプラズマ・エレクトロニクス研究の現状と若手からの発信」、主催：応用物理学会関西支部、京都大学桂キャンパス ローム記念館および船井哲良記念講堂、2013年6月13日(木)、予稿集 p.1.[招待]
- (5) 「ハロゲン化水素プラズマ中のイオン照射による Si 表面反応の解析」、伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志、 応用物理学会関西支部平成25年第一回講演会「関西のプラズマ・エレクトロニクス研究の現状と若手からの発信」、主催：応用物理学会関西支部、京都大学桂キャンパス ローム記念館および船井哲良記念講堂、2013年6月13日(木)、予稿集 P-4.
- (6) 「酸素ガスクラスタービーム照射によるシリコン表面酸化プロセスの分子動力学シミュレーションII」、溝谷浩平、磯部倫郎、浜口智志、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市、2013年9月16日~20日、17a-C2-2 予稿集 CD-ROM 08-097.
- (7) 「Ta マスクの形状制御の観点から見た TaN および TaOx に対するエッチング反応解析」、李虎、村木裕、唐橋一浩、浜口智志、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市、2013年9月16日~20日、17a-C2-3 予稿集 CD-ROM 08-098.
- (8) 「フルオロカーボン (FC) ・ハイドロフルオロカーボン (HFC) プラズマエッチングにおける SiN/SiO₂ 選択性の解析」、三宅啓太、磯部倫郎、深沢正永、長畑和典、辰巳哲也、浜口智志、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市 2013年9月16日~20日、17a-C2-1 予稿集 CD-ROM 08-096.
- (9) 「HBr プラズマにおける斜め入射イオンおよび反応生成物 (SiBr_x) イオンによる反応」、村木裕、李虎、伊藤智子、唐橋一浩、松隈正明、浜口智志、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市、2013年9月16日~20日、17a-C2-4

予稿集 CD-ROM 08-099.

- (10) 「高エネルギー水素イオン入射による Si 表面の増殖酸化」、伊藤智子, 溝谷浩平, 磯部倫郎, 唐橋一浩, 深沢正永, 長畑和典, 辰巳哲也, 浜口智志、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会「プラズマエレクトロニクス賞受賞記念講演」、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市、2013 年 9 月 16 日~20 日、17p-C11-5、予稿集 CD-ROM 08-004. [招待]
- (11) 「大気圧プラズマによって誘起される活性化学種の液中反応拡散シミュレーション」、幾世和将, 金沢龍也, 浜口智志、平成 25 年電気学会基礎・材料・共通部門大会、横浜国立大学、神奈川県横浜市、2013 年 9 月 12 日~13 日、13-B-p-6 プログラム及び要旨集 p.22, 予稿集 CD-ROM 13-B-p-6.
- (12) 「大気圧プラズマ照射による液中ラジカル生成数値シミュレーション」、浜口智志, 幾世和将, 金沢龍也 日本物理学会秋季大会、徳島大学常三島キャンパス、徳島県徳島市、2013 年 9 月 25 日~28 日、25pKC-5.
- (13) 「プラズマ照射による液中活性種生成とバイオ活性化の数値シミュレーション解析」、幾世和将, 金沢龍也, 浜口智志、「新学術領域プラズマ医療科学の創成」公開シンポジウム、名古屋大学東山キャンパス IB 電子情報館、愛知県名古屋市、2013 年 9 月 28 日.
- (14) 「大気圧プラズマから液中へ供給された活性化学種の反応拡散シミュレーション」、幾世和将, 金沢龍也, 浜口智志、プラズマ・核融合学会第 30 回年会、東京工業大学大岡山キャンパス、東京都目黒区、2013 年 12 月 3 日~6 日、06aB07 予稿集 DVD-ROM 06aB07.
- (15) 「分子動力学法によるプラズマエッチング中の Si 表面ダメージの評価」、溝谷浩平, 磯部倫郎, 浜口智志、第 26 回プラズマ材料科学シンポジウム、九州大学百年講堂、福岡県福岡市、2013 年 9 月 23 日-24 日、24a-A-4.
- (16) 「プラズマ照射による液中活性種生成とバイオ活性化の数値シミュレーション解析」、幾世和将、浜口智志、「新学術領域プラズマ医療科学の創成」仙台研究会、秋保温泉 華乃湯、宮城県仙台市、2013 年 12 月 14 日~15 日.
- (17) 「単原子層反応制御に向けたガスクラスタビーンプロセスの数値解析」、溝谷浩平, 磯部倫郎, 唐橋一浩, 浜口智志、STARC シンポジウム 2014「半導体のリアルなニーズの把握と発信に向けて」、新横浜国際ホテル、神奈川県横浜市、2014 年 1 月 29 日.
- (18) 「プラズマ界面相互作用のナノスケール解析」、浜口智志 新学術領域「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」平成 25 年度第 2 回全体会議、九州大学馬出キャンパス、福岡県福岡市、2014 年 1 月 5 日-6 日
- (19) 「プラズマ照射による液中活性種生成とバイオ活性化の数値シミュレーション解析」、幾世和将, 浜口智志、「新学術領域プラズマ医療科学の創成」名古屋全体会議、名城大学天白キャンパス共通講義棟南 S202、愛知県名古屋市、2014 年 3 月 8 日~9 日.
- (20) 「大気圧プラズマ照射により生成される液中活性種の反応拡散シミュレーション」、幾世和将, 浜口智志、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014 年 3 月 17 日~20 日.
- (21) 「質量分析法を用いた大気圧プラズマジェットにおけるイオンの生成メカニズムの解明」、伊藤智子, 関本奏子, 浜口智志、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院相模原キャンパス、神奈川県市、2014 年 3 月 17 日~20 日、19a-F2-8 予稿集 CD-ROM 08-137.
- (22) 「強磁性体金属材料エッチングにおける金属カルボニル生成の効果」、溝谷浩平, 三宅啓太, 磯部倫郎, 唐橋一浩, 浜口智志、2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014 年 3 月 17 日~20 日、19p-F6-3
- (23) 「CH_x イオンによる透明電極材料エッチング反応」、李虎, 村木裕, 唐橋一浩, 深沢正永, 長畑和典, 辰巳哲也, 浜口智志、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014 年 3 月 17 日~20 日、19p-F6-4.
- (24) 「Si, SiO₂ および SiN における SiBr_x イオンによる反応」、唐橋一浩, 村木裕, 李虎, 松隈

正明, 浜口智志, 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014年3月17日~20日、9p-F6-11

- (25) 「COクラスターの生成および評価」、唐橋一浩, 瀬木利夫, 松尾二郎, 浜口智志, 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014年3月17日~20日、19p-F6-12.

● 著書・解説

- (1) 「プラズマ医療の最新動向」, 浜口智志, ケミカルエンジニアリング, vol. **58** (12) (2013) 915-921 (35-41).
- (2) “Chemically reactive species in liquids generated by atmospheric-pressure plasmas and their roles in plasma medicine”, Satoshi Hamaguchi, AIP Conf. Proc. **1542** *Eighth International Conference on Atomic and Molecular Data and Their Applications ICAMDATA-2012* (ed. by John D. Gillaspay, Wolfgang L. Wiese, and Yuri A. Podpaly) (2013) 214-222.

● 特許

- (1) 「エッチング方法および装置」、唐橋一浩、浜口智志、瀬木利夫、松尾二郎、木下啓蔵、溝谷浩平、出願日 2014年3月4日、特許特願 2014-41240.

● 表面反応制御設計研究部門 プラズマ物性設計分野

● 論文

- (1) “Flipping Water Molecules at Insulator/Solution Interface using an Externally Applied Weak Electric Field”, T. Kondo, T. Ito, Appl. Phys. Lett., Vol.104, (2014) 101601.
- (2) “Slow Dynamics of Ablated Zone Observed around the Density Fluctuation Ridge of Fluid Medium”, M. Koizumi, S. A. Kulinich, Y. Shimizu, T. Ito, J. Appl. Phys., Vol.114, (2013) 214301.
- (3) “Independent control of electron energy and density using a rotating magnetic field in inductively coupled plasmas”, T. Kondo, M. Ohta, T. Ito, S. Okada, J. Appl. Phys., Vol.114, (2013) 113303.
- (4) “Particle-in-Cell Simulation for Photon-Enhanced Thermionic Emission Energy Converter with Contact Ionization Rate Enhancement”, H. Takao, M. A. Cappelli, T. Ito, Proc. of the 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31th Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31), Fukuoka, Japan, 6P-PM-S04-P02 (2 pages) (2014).
- (5) “Surface Modification of Poly(methyl methacrylate) by Hydrogen-Plasma Exposure and Its Sputtering Characteristics by Ultraviolet Light Irradiation”, S. Yoshimura, K. Ikuse, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, and S. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 090201.

● 国際会議

- (1) “Particle-in-Cell Simulation for Photon-Enhanced Thermionic Emission Energy Converter with Contact Ionization Rate Enhancement”, H. Takao, M. A. Cappelli, T. Ito, the 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31th Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31), Fukuoka, Japan, Feb. 4-7 (2014).
- (2) “Structure of interfacial water molecules under externally-applied electric field studied by vibrational sum-frequency generation”, T. Kondo, T. Ito, the 66th Gaseous Electronics Conference, Princeton, USA, Sep. 30 - Oct. 4 (2013).
- (3) “Higher Performance of Photon-enhanced Thermionic Emission Energy Converter by Contact Ionization Rate Enhancement”, H. Takao, M. A. Cappelli, T. Ito, the 66th Gaseous Electronics

Conference, Princeton, USA, Sep. 30 – Oct. 4 (2013).

- (4) “Nanoparticle Preparation by Plasma Induced by Laser in Pressurized Fluid Media”, S. Kulinich, M. Koizumi, Y. Shimizu, T. Ito, The 7th International Workshop on Microplasmas, Beijing, China, May 20-23 (2013).
- (5) “Nanoparticle synthesis via laser-induced plasma in high-pressure liquid environment”, T. Ito, The 40th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF-40), San Diego, USA, April 29-May 3 (2013). [invited]
- (6) “Preparation of carbon thin films by an inverter plasma CVD process for a low-temperature graphene formation and their Raman spectral properties”, Kou Katayama, Satoshi Sugimoto, Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences(IS-NPCS), Osaka University, Feb. 26-28 (2014) P09.
- (7) “Hydrophilization of silicone polymer films using an inverter plasma surface treatment apparatus”, Faiz Azli Bin Azlan, Satoshi Sugimoto, Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences(IS-NPCS), Osaka University, Feb. 26-28 (2014) P10.
- (8) “Improvement of biocompatibility of hydroxyapatite and polystyrene surfac for cell culture by low-pressure plasma”, D. Ituki, T. Ito, S. Sugimoto, Y. Moriguchi, S. Miyamoto, A. Myoui, H. Yoshikawa, S. Hamaguchi, Abstracts of International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences(IS-NPCS), Osaka University, Feb. 26-28 (2014) P03.

●国内会議

- (1) 「PIC-MCC 法による Ar および He 直流放電生成用陰極への照射粒子エネルギー分布計算」, 近藤崇博, 伊藤剛仁, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014年3月17-20日.
- (2) 「Nanoparticles Synthesis via Laser-Induced Plasma in High-Pressure Fluids」, T. Ito, M. Koizumi, T. Goto, S. A. Kulinich, Y. Shimizu, 第23回日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館, 2013年12月9-11日. [invited]
- (3) 「高圧力液中レーザー誘起プラズマによるナノ粒子合成」, 後藤拓, クリニッチ セルゲイ, 近藤崇博, 清水禎樹, 伊藤剛仁, 第7回プラズマエレクトロニクスシンポジウムホール, 国立中央青少年交流の家, 2013年9月25-27日.
- (4) 「Shadowgraph Imaging of Laser-induced Plasma in Supercritical Carbon Dioxide」, 小泉仁人, Sergei A. Kulinich, 清水禎樹, 伊藤剛仁, 第26回プラズマ材料科学シンポジウム(SPSM26), 九州大学, 2013年9月23-24日.
- (5) 「和周波発生分光による界面水分子構造の外部電場依存性の調査」, 近藤崇博, 伊藤剛仁, 2013年秋季 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学, 2013年9月16-20日.
- (6) 「高圧力流体中レーザーアブレーションによるナノ粒子合成」, 小泉仁人, Sergei A. Kulinich, 清水禎樹, 伊藤剛仁, 応用物理学会関西支部 平成25年度第1回講演会, 京都大学, 2013年6月13日.
- (7) 「接触電離確率の光子援用熱電子発電効率への影響」, 鷹尾治樹, 伊藤剛仁, Mark A. Cappelli, 平成25年度第一回応用物理学会関西支部講演会, 京都大学, 2013年6月13日.

●表面反応制御設計研究部門 プラズマ応用設計分野

●論文

- (1) “Degeneration of amyloid-s fibrils caused by exposure to low-temperature atmospheric-pressure plasma in aqueous solution”, Eisuke Takai, Gai Ohashi, Tomonori Yoshida, Karin Margareta

Sorgjerd, Tamotsu Zako, Mizuo Maeda, Katsuhisa Kitano and Kentaro Shiraki, Appl. Phys. Lett. 104, (2014), 023701.

- (2) “Reactions of HOCO radicals through hydrogen-atom hopping utilizing clathrate hydrates as an observational matrix”, Motoi Oshima, Atsushi Tani, Takeshi Sugahara, Katsuhisa Kitano, Kazunari Ohgaki, Phys Chem Chem Phys. 16(8), (2014), 3792-7.
- (3) “Molecular mechanism of plasma sterilization in solution with the reduced pH method :importance of permeation of HOO radicals into the cell membrane”, Eisuke Takai, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Junpei Kuwabara, Kentaro Shiraki, Journal of Physics D: Applied Physics, 46, (2013), 295402.

● 国際会議

- (1) “Medical applications of atmospheric pressure plasmas with room temperature”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Atsushi Tani, Yoichi Nakashima, Hiromitsu Yamazaki, Tomoko Ohshima, Kazuhiro Kaneko, Masaaki Ito, Takeshi Kuwata, Atsushi Yagishita, UK--Japan Workshop on Nanophotonics, Metamaterials and Plasmonics, Osaka University, March 14 (2014).
- (2) “Cryopreservation of the plasma treated water for disinfection treatment in dental and surgical therapies based on the reduced pH method”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Atsushi Tani, Yoichi Nakashima, Tomoko Ohshima, Hiromitsu Yamazaki, Emi Usui, Yasuko Momoi, International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS), Osaka University, Feb. 26-28, (2014). (invited)
- (3) “Strong bactericidal activity of the plasma treated water for medical application based on the reduced pH method”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Atsushi Tani, Yoichi Nakashima, Tomoko Ohshima, 8th International Conference on Reactive Plasmas 31st Symposium on Plasma Processing, Fukuoka, Feb. 3-7, (2014).
- (4) “Plasma-induced Reactive Oxygen Species in Atmospheric Pressure Plasma Processing in Liquids”, Atsushi Tani, Satoshi Fukui, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, 8th International Conference on Reactive Plasmas 31st Symposium on Plasma Processing, Fukuoka, Feb. 3-7, (2014). (invited)
- (5) “Toward medical applications of atmospheric pressure plasmas with room temperature ~ Physics, Chemistry, Biochemistry, Molecular biology, Medicine ~”, K. Kitano, 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2013), (2013). (Plenary)
- (6) “Freezing preservation of the plasma treated water for disinfection treatment in dental and surgical therapies based on the reduced pH method”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Atsushi Tani, Yoichi Nakashima, Hiromitsu Yamazaki, Tomoko Ohshima, Kazuhiro Kaneko, Masaaki Ito, Takeshi Kuwata, Atsushi Yagishita, 21st International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 21), August 4-9, Cairns Convention Centre, Queensland, Australia, (2013).
- (7) “Plasma treated water with the reduced pH method for effective disinfection in dental and surgical treatment”, K. Kitano, S. Ikawa, A. Tani, H. Yamazaki, T. Oshima, E. Usui, Y. Momoi, K. Kaneko, M. Ito, T. Kuwata, A. Yagishita, The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS (APPC-12), Makuhari, Chiba, July 14-19, (2013).
- (8) “Reactive oxygen species induced in liquid by atmospheric pressure plasma”, Atsushi Tani, Satoshi Fukui, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS (APPC-12), Makuhari, Chiba, July 14-19, (2013).
- (9) “Reactive oxygen species induced in liquid by atmospheric pressure plasma”, Atsushi Tani, Satoshi Fukui, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, International Symposium on Research Frontiers of Physics, Earth and Space Science, Osaka University, 12/17-18 (2013).
- (10) “Intermolecular Hydrogen Transfers Utilizing Clathrate Hydrates as Reaction Fields”, Motoi

Oshima, Atsushi Tani, Takeshi Sugahara, Kanunari Ohgaki, Katsuhisa Kitano, ILTS symposium, Hokkaido University, 12/3 (2013).

- (11) “Hydrogen-atom hopping between guest species in co₂ hydrates”, Motoi Oshima, Atsushi Tani, Takeshi Sugahara, Katsuhisa Kitano, Kazunari Ougaki, 13th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, Hanover Usa, 3/17-20 (2014).

●国内会議

- (1) 「消毒のための高濃度プラズマ処理水の連続生成」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、3/17-20 (2014).
- (2) 「プラズマ照射とプラズマ処理水によるヒト抜去歯感染根管モデルの無菌化」、大島朋子、山崎弘光、井川聡、臼井エミ、桃井保子、山本要、細矢哲康、前田伸子、北野勝久、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、3/17-20 (2014).
- (3) 「近赤外蛍光バイオイメージング用ナノ粒子表面への大気圧プラズマによる高分子層形成」、瀬尾 裕一、兵藤 宏、曾我 公平、北野 勝久、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、3/17-20 (2014).
- (4) 「誘電体バリア放電を用いたガスクロマトグラフ用イオン化検出器のイオン化機構」、品田 恵、堀池重吉、北野勝久、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、3/17-20 (2014).
- (5) 「大気圧低温プラズマを用いて、医療・バイオマテリアル・分析装置の応用へ」、北野勝久、大阪大学未来戦略機構シンポジウム、大手町サンケイプラザ、3/6 (2014).
- (6) 「プラズマ医療は夢の技術かコトか?」、北野勝久、5th バイオメディカルインタフェース・ワークショップ、石垣島、2/28-3/2 (2014).
- (7) 「プラズマ誘起液中化学反応に基づくプラズマ医療応用展開」、北野勝久、「高度物理刺激と生体応答に関する研究分科会(P-SCC12)」第 4 回分科会特別講演会、大阪大学、1/30-31 (2014).
- (8) 「プラズマ処理水の冷凍保存技術を用いた先進的プラズマ消毒法」、北野勝久、井川聡、谷篤史、プラズマ・核融合学会第 30 回年会、東京工業大学、12.3-6 (2013). (招待講演)
- (9) 「大気圧低温プラズマジェットを用いた新規歯科医療機器の開発」、北野勝久、井川聡、山崎弘光、臼井エミ、大島朋子、前田伸子、桃井保子、日本歯科保存学会 2013 年度秋季学術大会、秋田県総合生活文化会館、10/17-18 (2013).
- (10) 「大気圧低温プラズマを用いた感染根管モデルでの殺菌および無菌化」、山崎弘光、大島朋子、井川聡、臼井エミ、桃井保子、山本要、細矢哲康、前田伸子、北野勝久、日本歯科保存学会 2013 年度秋季学術大会、秋田県総合生活文化会館、10/17-18 (2013).
- (11) 「プラズマフォトリクス」、北野勝久、フォトリクスデイ、大阪大学、10/1 (2013).
- (12) 「大気圧低温プラズマを用いたガスクロマトグラフ用検出器の製品化」、品田 恵、堀池重吉、西本尚弘、北野勝久、フォトリクスデイ、大阪大学、10/1 (2013).
- (13) 「大気圧低温プラズマの医療応用」、北野勝久、2013 Biomedical Interface Satellite Workshop 「生命科学を加速する生物画像認知基盤の構築」、てんぷす沖縄、9/2 (2013).
- (14) 「大気圧低温プラズマのう蝕感染象牙質に対する殺菌効果 —ヒト抜去歯を用いた感染象牙質モデルでの検討—」、臼井エミ、大島朋子、井川 聡、北野勝久、前田伸子、桃井保子、日本歯科保存学会 2013 年度春季学術大会、福岡国際会議場、6/27-28 (2013).
- (15) 「大気圧プラズマにより液中に導入される活性酸素種」、谷篤史、福井智、井川聡、北野勝久、応用物理学会関西支部 生成 25 年度第 1 回講演会、京都大学桂キャンパス、6/12, (2013).
- (16) 「魔法の水? プラズマ処理水を用いた殺菌消毒法」、北野勝久、井川聡、谷篤史、応用物理学会関西支部 生成 25 年度第 1 回講演会、京都大学桂キャンパス、6/12, (2013).
- (17) 「製品化成功なう-異分野コラボレーションより-」、北野勝久、フォトリクス・シンポジウム in 東大阪、東大阪クリエイターズプラザ、5/21, (2013).

- (18) 「大気圧プラズマにより液中へ導入される活性種について」、谷篤史、福井智、井川聡、北野勝久、第30回ESR応用計測研究会、伏尾温泉、2/16-18 (2014).
- (19) 「クラスハイドレートを反応場とした分子間水素原子移動」、大島基、谷篤史、菅原武、大垣一成、北野勝久、平成25年度低温科学研究所・氷科学研究会共同研究集会、北海道大学、12/4 (2013).
- (20) 「炭化水素系のハイドレートとCO₂ハイドレートにおけるラジカルとゲスト分子間で起こる水素原子移動の比較」、大島基、谷篤史、菅原武、大垣一成、北野勝久、第5回メタンハイドレート総合シンポジウム、産業技術総合研究所、12/4 (2013).
- (21) 「分子間水素原子移動によるHOCOラジカルの分解」、大島基、谷篤史、菅原武、大垣一成、北野勝久、日本惑星科学会2013年秋季講演会、石垣市民会館ホール、11/23 (2013).
- (22) 「クラスレートハイドレートを反応場とした水素原子移動を伴うHOCO/DOCOラジカルの反応」、大島基、谷篤史、菅原武、大垣一成、北野勝久、第52回電子スピンサイエンス学会年会(SEST2013)、大宮ソニックシティ、10/24-26 (2013).

● 解説

- (1) 「プラズマジェットを用いた殺菌メカニズムと消毒応用」、北野勝久、井川聡、谷篤史、大島朋子、静電気学会誌, 37, 3, (2013), 112-116

● 特許

- (1) 「Method and device for supplying ions to liquid, and method and device for sterilizing」、出願人：大阪大学、発明者：北野勝久、2014/3/21、中国登録 ZL201080038961.1
- (2) 「放電イオン化電流検出器」、出願人：(株)島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、堀池重吉、西本尚弘、北野勝久、2014/2/14、日本国登録 特許第 5,470,544 号
- (3) 「放電イオン化電流検出器」、出願人：(株)島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、堀池重吉、西本尚弘、北野勝久、2014/2/14、日本国登録 特許第 5,470,543 号
- (4) 「水素化処理方法および水素化処理装置」、出願人：日産化学工業、発明者：北野勝久、2014/1/29、韓国出願 10-2014-7002630
- (5) 「Discharge ionization current detector」、出願人：(株)島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、堀池重吉、西本尚弘、北野勝久、2014/1/29、中国登録 201110179411.8
- (6) 「Discharge ionization current detector」、出願人：(株)島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、堀池重吉、西本尚弘、北野勝久、2013/11/27、中国登録 ZL201110105579.4
- (7) 「液体にイオンを供給する方法および装置並びに殺菌方法および装置」、出願人：大阪大学、発明者：北野勝久、2013/7/5、日本国登録 特許第 5,305,274 号
- (8) 「殺菌用液体の生成方法および装置」、出願人：大阪大学、大阪府立産業技術総合研究所、発明者：北野勝久、井川聡、中島陽一、2013/5/24、日本国出願 特願 2013-109827
- (9) 「殺菌処理方法、殺菌用製剤、殺菌用結氷体およびその生成方法および装置、並びに殺菌用液体の生成方法」、出願人：大阪大学、発明者：北野勝久、井川聡、2013/4/26、PCT 出願 PCT/JP2013/002877

● 表面反応制御設計研究部門 環境反応設計分野

● 論文

- (1) “The effect of Cr substitution on the structure and properties of misfit-layered Ca₃Co_{4-x}Cr_xO_{9+δ} thermoelectric oxides”, Natkrita Prasertsopha, Supree Pinitsoontorn, Teerasak Kamwanna, Vittaya Amornkitbamrung, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Journal of

- Alloys and Compounds, 588 (2014) 199–205.
- (2) “Thermoelectric properties of Tl-filled Co-free p-type skutterudites: $Tl_x(Fe,Ni)_4Sb_{12}$ ”, Choi, Seongho Choi, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014) 023702.
 - (3) “Thermoelectric properties of Au nanoparticle-supported $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ synthesized by a gamma-ray irradiation method”, Doyoung Jung, Ken Kurosaki, Satoshi Seino, Manabu Ishimaru, Kazuhisa Sato, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Physica Status Solidi B*, 251 (2014) 162–167.
 - (4) “Thermophysical properties of $BaUO_4$ ”, Kosuke Tanaka, Kazuyuki Tokushima, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Nuclear Materials*, 443 (2013) 218–221.
 - (5) “Heavily doped silicon and nickel silicide nanocrystal composite films with enhanced thermoelectric efficiency”, Noriyuki Uchida, Tetsuya Tada, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Applied Physics*, 114 (2013) 134311.
 - (6) “How thermoelectric properties of p-type Tl-filled skutterudites are improved”, Donghun Kim, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *APL Materials*, 1 (2013)032115.
 - (7) “Local structure of Fe in Fe-doped misfit-layered calcium cobaltite: An X-ray absorption spectroscopy study”, Natkrita Prasoesopha, Supree Pinitsoontorn, Atipong Bootchanont, Pinit Kidkhunthod, Pornjuk Srepusharawoot, Teerasak Kamwanna, Vittaya Amornkitbamrung, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Solid State Chemistry*, 204 (2013) 257–265.
 - (8) “Thermoelectric properties of chalcopyrite-type $CuGaTe_2$ with Ag substituted into the Cu sites”, Aikebaier, Yusufu, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52 (2013) 081801.
 - (9) “Formation and growth of image crystals by helium precipitation”, Serizawa, Hiroyuki Serizawa, Junji Matsunaga, Yoshinori Haga, Kunihiisa Nakajima, Mitsuo Akabori, Tomohito Tsuru, Yoshiyuki Kaji, Shinji Kashibe, Yuji Ohishi, Shinsuke Yamanaka, *Crystal Growth & Design*, 13 (2013) 2815–2823.
 - (10) “Effect of cooling conditions on the microstructure and thermoelectric properties of Zn/Si-codoped $InSb$ ”, Donghun Kim, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Electronic Materials*, 42 (2013) 2388–2392.
 - (11) “Nanostructuring and thermoelectric characterization of $(GaSb)_{3(1-x)}(Ga_2Te_3)_x$ ”, Toshimichi Nakayama, Ken Kurosaki, Masaaki Shuto, Chang-Eun Kim, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Electronic Materials*, 42 (2013) 1719–1724.
 - (12) “Thermoelectric properties of indium-added skutterudites $In_xCo_4Sb_{12}$ ”, Guanghe Li, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Electronic Materials*, 42 (2013) 1463–1468.
 - (13) “Synthesis of silicon and molybdenum-silicide nanocrystal composite films having low thermal conductivity”, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Takashi Suzuki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Noriyuki Uchida, Tetsuya Tada, Kanayama, Toshihiko Kanayama, *Thin Solid Films*, 534 (2013) 238–241.
 - (14) “High temperature thermoelectric properties of half-Heusler compound $PtYSb$ ”, Guanghe Li, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52 (2013) 041804.
 - (15) “Development of thermal neutron field with D-T neutron source aiming at in vitro experiment for BNCT”, Makoto Sakai, Naohiro Fujimoto, Isao Murata, Kunio Awazu, *放射線*, 38 (2013) 169–176.
 - (16) “Effect of solvent on ionization efficiency in matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of peptides”, Hisanao Hazama, Satoshi Furukawa, Kunio Awazu, *Chemical Physics*, 419 (2013) 196–199.

- (17) “OCT を用いたレーザー凝固中における生体軟組織の減衰係数の高精度自動測定法の検討”, 大宮孝太, 石井克典, 近江雅人, 栗津邦男, 日本レーザー医学会誌, 34 (2013) 3-8.
- (18) “Mid-Infrared Pulsed Laser Lithotripsy with a Tunable Laser Using Difference-Frequency Generation”, Hisanao Hazama, Hiromu Kutsumi, Kunio Awazu, Optics and Photonics Journal, 3 (2013) 8-13.
- (19) “Evaluation of the bending loss of the hollow optical fiber for application of the carbon dioxide laser to endoscopic therapy”, Daisuke Kusakari, Hisanao Hazama, Rinna Kawaguchi, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Optics and Photonics Journal, 3 (2013) 14-19.
- (20) “Endoscopic submucosal dissection using a carbon dioxide laser with submucosally injected laser absorber solution (porcine model)”, Daisuke Obata, Yoshinori Morita, Rinna Kawaguchi, Katsunori Ishii, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Hiromu Kutsumi, Takeshi Azuma, Surgical Endoscopy, 27 (2013) 4241-4249.
- (21) “A novel photodynamic therapy for drug-resistant prostate cancer cells using porphyrus envelope as a novel photosensitizer”, Masaya Yamauchi, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Shoji Tachikawa, Hiroyuki Nakamura, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 11 (2014) 48-54.
- (22) 「下肢静脈瘤の血管内レーザー焼灼術に対する波長 980nm および 1470 nm レーザーを用いた非臨床実験による至適照射条件の検討”, 野添紗希, 本多典広, 石井克典, 栗津邦男, 日本レーザー医学会誌, 34 (2014) 372-381.

● 国際会議

- (1) “Thermoelectric properties of group 13 elements-triple filled skutterudites: $\text{In}_x\text{Ga}_{0.02}\text{Tl}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ”, Guanghe Li, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (2) “Characterization of Si-metal silicide nanocomposites”, Keisuke Tokuhashi, Yoshinobu Miyazaki, Hiroaki Muta, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Noriyuki Uchida, Tetsuya Tada, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (3) “Thermoelectric properties of CeSi_2 and Si-Ce Si_2 composite”, Hiroaki Muta, Yoshinobu Miyazaki, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (4) “Thermoelectric properties of nanocrystalline silicon prepared by self-limiting oxidation and HF-etching”, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (5) “Effect of acid washing on thermoelectric properties of nanocrystalline silicon prepared by ball milling”, Yusuke Ito, Yuji Ohishi, Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (6) “Preparation and thermoelectric properties of nano-eutectic Si/Cr Si_2 alloys”, Yoshinobu Miyazaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (7) “Synthesis and thermoelectric properties of Si/V Si_2 nanocomposites”, Lei Feng, Yuji Ohishi, Aikebaier Yusufu, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (8) “Effect of ball-milling conditions on thermoelectric properties of polycrystalline CuGaTe_2 ”, Masaya Kumagai, Ken Kurosaki, Masaaki Shuto, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (9) “Effect of crystallite size on the thermoelectric properties of p-type bulk silicon-germanium alloy”, Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 32nd

- International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan, July 2 (2013).
- (10) "Effect of crystallite size on the thermoelectric properties of p- and n-type bulk silicon-germanium alloy", Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 15th Asian Chemical Congress, Singapore, Aug 19-23, (2013).
 - (11) "Effect of group 13 elements-triple filled on the thermoelectric properties of CoSb_3 ", Guanghe Li, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 15th Asian Chemical Congress, Singapore, Aug 19-23, (2013).
 - (12) "Preparation and thermoelectric properties of bulk p-type Si/CrSi_2 with nanometer-sized lamellar structure", Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (13) "Thermoelectric properties of cage-like compounds: $\text{Gd}_5\text{X}_3\text{Sb}_y$ ($\text{X}=\text{Si, Ge}$)", Toshimichi Nakayama, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (14) "High-temperature thermoelectric properties of Tl-filled p-type Co-free skutterudites: $\text{Tl}_x(\text{Fe,Ni})_4\text{Sb}_{12}$ ", Seongho Choi, Ken Kurosaki, Donghun Kim, Guanghe Li, Doyoung Jung, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (15) "Thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ with defect zinc-blend structure", Theerayuth Plirdpring, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Adul Harnwunggmoung, Thanjira Boonpichayapha, Anek Charoenphakdee, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (16) "Optimization of nanostructure and thermoelectric properties of Si/CrSi_2 eutectic alloys fabricated by rapid solidification", Yoshinobu Miyazaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (17) "Analysis on the heat capacity of hafnium hydride and deuteride", Daichi Araki, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Yuji Ohishi, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (18) "Thermophysical properties of $\alpha\text{Zr-Sn(O)}$ solid solution", Takahiro Fujimoto, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (19) "Study on solubilization of $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ for nitric acid by ball milling", Takuya Kanaoka, Hiroaki Muta, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (20) "Microstructure and mechanical properties of zirconium hydride", Hiroaki Muta, Yusuke Ando, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Dec. 1-6, (2013).
 - (21) "Selective excavation of demineralized dentin using a mid-infrared tunable nanosecond pulsed laser at wavelengths around $6 \mu\text{m}$ ", Katsunori Ishii, Tetsuya Kita, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, Conference on Laser Surgery and Medicine 2013, Yokohama, Japan, April 23-25, (2013) CLSM3-7/JALPS5-7.
 - (22) "Selective ablation of WHHLMI rabbit atherosclerotic aorta by a quantum cascade laser in the $5.7 \mu\text{m}$ wavelength range", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Naota Akikusa, Tadataka Edamura, Harumasa Yoshida, Kunio Awazu, Conference on Laser Surgery and Medicine 2013, Yokohama, Japan, April 23-25, (2013) CLSM1-3.
 - (23) "Selective removal of human carious dentin using a nanosecond pulsed laser with $5.8 \mu\text{m}$ wavelength range", Tetsuya Kita, Katsunori Ishii, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, Conference on Laser Surgery and Medicine 2013, Yokohama, Japan,

- April 23-25, (2013) CLSM1-4.
- (24) "Investigation of optical detection method of blood vessels in endoscopic submucosal dissection using carbon dioxide laser", Rinna Kawaguchi, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Conference on Laser Surgery and Medicine 2013, Yokohama, Japan, April 23-25, (2013) CLSM5-4.
 - (25) "Improvement of scattering coefficient estimation in inverse Monte Carlo calculation by considering wavelength dependence of refractive index and sample thickness", Takuro Horibe, Katsunori Ishii, Norihiro Honda, Kunio Awazu, Conference on Laser Surgery and Medicine 2013, Yokohama, Japan, April 23-25, (2013), CLSMp2-11 (32-33).
 - (26) "Quantitative evaluation of safety and effectiveness of laser treatment for benign prostatic hyperplasia using a high-power laser diode at the wavelength of 980 nm", Junya Takada, Saki Nozoe, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Conference on Laser Surgery and Medicine 2013, Yokohama, Japan, April 23-25, (2013) CLSM1-5.
 - (27) "Investigation of optimal wavelength in near-infrared multi-spectral imaging for atherosclerosis plaque observation", Ryo Nagao, Katsunori Ishii, Akiko Kitayabu, Kunio Awazu, Conference on Laser Surgery and Medicine 2013, Yokohama, Japan, April 23-25, (2013) CLSM5-3.
 - (28) "Near-infrared hyperspectral imaging of atherosclerotic tissue phantom", Katsunori Ishii, Ryo Nagao, Akiko Kitayabu, Kunio Awazu, European Conferences on Biomedical Optics 2013, Munich, Germany, May 12-16, (2013) 87980Z.
 - (29) "Safe treatment of early gastrointestinal cancers with endoscopic submucosal dissection using carbon dioxide laser", Hisanao Hazama, Rinna Kawaguchi, Katsunori Ishii, Daisuke Obata, Yoshinori Morita, Hiromu Kutsumi, Takeshi Azuma, Kunio Awazu, European Conferences on Biomedical Optics 2013, Munich, Germany, May 12-16, (2013)
 - (30) "Selective ablation of WHHLMI rabbit atherosclerotic plaque by quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range for less-invasive laser angioplasty", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Naota Akikusa, Tadataka Edamura, Harumasa Yoshida, Kunio Awazu, European Conferences on Biomedical Optics 2013, Munich, Germany, May 12-16, (2013) 88030H.
 - (31) "Selective excavation of human carious dentin using a nanosecond pulsed laser with a wavelength of 5.85 μm ", Tetsuya Kita, Katsunori Ishii, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, European Conferences on Biomedical Optics 2013, Munich, Germany, May 12-16, (2013) 88030G.
 - (32) "Optimal wavelengths of atherosclerotic plaque observation in near-infrared multispectral imaging", Ryo Nagao, Katsunori Ishii, A. Kitayabu, Kunio Awazu, European Conferences on Biomedical Optics 2013, Munich, Germany, May 12-16, (2013) 879808.
 - (33) "Evaluation of protoporphyrin IX combined with lipid chains as a novel photosensitizer", Masaya Yamauchi, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Shoji Tachikawa, Hiroyuki Nakamura, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, The 14th World Congress of the International Photodynamic Association, Seoul, Korea, May 28-31, (2013)
 - (34) "Development of Atmospheric Pressure Laser Ionization Method using a Novel 6 μm -Band Mid-Infrared Tunable Laser and Solvent as Matrix", Ryuji Hiraguchi, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, 61st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Minneapolis, USA, June 9-13, (2013).
 - (35) "Ablation of carious dentin with a nanosecond pulsed laser at a wavelength of 5.85 micrometer -relationship between selectivity and hardness-", Katsunori Ishii, Tetsuya Kita, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim, Kyoto, Japan, June 30-July 4, (2013) WPJ-1.
 - (36) "Thermal ablation of atherosclerotic plaque by a quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength

- range for less-invasive laser angioplasty”, Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Naota Akikusa, Tadataka Edamura, Harumasa Yoshida, Kunio Awazu, The 35th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Osaka, Japan, July 3-7, (2013).
- (37) “Ablation of human carious dentin using a pulsed laser at 5.85 μm - relationship between ablation depth and physical properties -”, Tetsuya Kita, Katsunori Ishii, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, The 35th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Osaka, Japan, July 3-7, (2013).
- (38) “Imaging mass spectrometry of pharmaceutical drugs using a high mass resolution MALDI-SpiralTOF”, Takaya Satoh, Ayumi Kubo, Jun Tamura, Carlos Chiu, Naoki Moriguchi, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Michisato Toyoda, 4th Asia Oceania Mass Spectrometry Conference & 10 th Taiwan Society for Mass Spectrometry Annual Conference, Taipei, Taiwan, July 11, (2013).
- (39) “Fabrication of subcutaneous veins phantom for vessel visualization system”, Kai Cheng, Kazuyuki Narita, Yusuke Morita, Eiji Nakamachi, Norihiro Honda, Kunio Awazu, Optics + Photonics Optical Engineering + Applications 2013, San Diego, USA, Aug. 25-19, (2013) 884115.
- (40) “Laser lithotripsy with a mid-infrared tunable pulsed laser using difference-frequency generation”, Hisanao Hazama, H. Kutsumi, Kunio Awazu, Winter Symposium on Photonics and Optoelectronics, Sanya, China, Dec. 2, (2013).
- (41) “Evaluation of the bending loss of the hollow optical fiber for application of the carbon dioxide laser to endoscopic submucosal dissection”, Daisuke Kusakari, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Winter Symposium on Photonics and Optoelectronics, Sanya, China, Dec. 2, (2013).
- (42) “Ablation of human carious dentin with a nanosecond pulsed laser at a wavelength of 5.85 μm : relationship between hardness and ablation depth”, Katsunori Ishii, Tetsuya Kita, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2014, San Francisco, USA, Feb. 1-6, (2014) 892908.
- (43) “Ex vivo evaluation of safety and efficacy of vaporization of the prostate using a 300 W high-power laser diode with the wavelength of 980 nm”, Junya Takada, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2014, San Francisco, USA, Feb. 1-6, (2014) 89261B.
- (44) “Quantitative evaluation of atherosclerotic plaque phantom by near-infrared multispectral imaging with three wavelengths”, Ryo Nagao, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2014, San Francisco, USA, Feb. 1-6, (2014) 89262V.

●国内会議

- (1) 「p-型バルク $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ の作製方法と熱電特性の関係」, Aikebaier Yusufu, 黒崎健, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
- (2) 「Si-FeSi₂ ナノコンポジット薄膜の熱電特性」, 岡島真吾, 大石佑治, 宮崎吉宣, 牟田浩明, 黒崎 健, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
- (3) 「XP (X = B, Al, Ga) 添加 Si の熱電特性」, 牟田浩明, 黒崎健, 大石佑治, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
- (4) 「フッ化水素酸によって不純物を除去したナノ結晶化 Si の熱電特性」, 伊藤優介, 大石佑治, Aikebaier Yusufu, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
- (5) 「タリウムを添加したコバルトフリーp型スキテルダイト化合物, 「 $\text{Tl}_x(\text{Fe}, \text{Ni})_y\text{Sb}_{12}$ の熱電特性」, Seongho Choi, Donghun Kim, Guanghe Li a), Doyoung Jung, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
- (6) 「第13族元素を添加したスキテルダイト化合物 $\text{In}_x\text{Ga}_{0.02}\text{Tl}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) の熱電特性」, Guanghe Li, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会,

- 名古屋大学, (2013).
- (7) 「 γ 線照射法により作成した Au ナノ粒子を含有する BiSbTe 合金の熱電特性」, 黒崎健, Doyoung Jung, 清野智史, 石丸学, 佐藤和久, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
 - (8) 「 Gd_3X_3 ($X = Si, Ge$)の熱電特性」, 仲山聡通, 黒崎健, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
 - (9) 「Si-SiB_x ナノコンポジット薄膜の熱電特性」, 徳橋恵祐, 宮崎吉宣, 黒崎健, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
 - (10) 「Si/CrSi₂ ナノ共晶バルク体の熱電性能」, 大石佑治, 宮崎吉宣, 牟田浩明, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
 - (11) 「Si/CrSi₂ ナノ共晶合金の組織と熱電性能」, 宮崎吉宣, 黒崎健, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, (2013).
 - (12) 「Zr 水素化物における機械物性の結晶方位依存性の評価」, 安藤祐介, 荒木大地, 牟田浩明, 大石佑治, 黒崎健, 山中伸介, 日本原子力学会 2013 年秋の大会, 八戸工業大学, (2013).
 - (13) 「高温酸化 Zr-Nb 合金の微細構造観察」, 牟田浩明, 大石佑治, 黒崎健, 山中伸介, 阿部弘亨, 日本原子力学会 2013 年秋の大会, 八戸工業大学, (2013).
 - (14) 「ボールミルによる(U,Zr)O₂ の硝酸可溶性の検討」, 金岡拓哉, 牟田浩明, 大石佑治, 黒崎健, 山中伸介, 日本原子力学会 2013 年秋の大会, 八戸工業大学, (2013).
 - (15) 「 α Zr-Sn(O)の熱物性評価」, 藤本貴裕, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 日本原子力学会 2013 年秋の大会, 八戸工業大学, (2013).
 - (16) 「ガラス中における Na₂SO₄ の生成挙動と熱物性評価」, 大石佑治, 正平裕亮, 黒崎健, 牟田浩明, 山中伸介, 駒嶺哲, 福井寿樹, 越智英治, 日本原子力学会 2013 年秋の大会, 八戸工業大学, (2013).
 - (17) 「ハフニウム重水素化物の δ' 相と δ 相の相転移」, 黒崎健, 荒木大地, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 日本原子力学会 2014 年春の年会, 東京都市大学, (2014).
 - (18) 「タリウムフィロド・コバルトフリー p 型スキテルダイト化合物の熱電特性」, 黒崎 健, Seongho Choi, 大石 佑治, 牟田 浩明, 山中 伸介, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 東京工業大学, (2014).
 - (19) 「Si/CrSi₂ 共晶 p 型熱電材料の Ge 微量添加による性能向上」, 宮崎吉宣, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 東京工業大学, (2014).
 - (20) 「投影型顕微イメージング質量分析装置による生体試料の観察」, 間久直, 青木順, 豊田岐聡, 内藤康秀, 栗津邦男, 2013 年第 1 回先端放射線化学セミナー, 大阪大学, (2013).
 - (21) 「鶏卵を用いた腫瘍モデルの組織光学的妥当性の検討」, 栗津邦男, 狩山陽一郎, 本多典広, 間久直, 石井琢也, 安部千秋, 井上克司, 石塚昌宏, 田中徹, 第 23 回日本光線力学学会学術講演会, 旭川グランドホテル, (2013) 34.
 - (22) 「がん光線力学的治療のためのポルフィリン脂質の開発とナノキャリアの応用」, 立川将士, 佐藤伸一, 間久直, 栗津邦男, 金田安史, 中村浩之, 第 23 回日本光線力学学会学術講演会, 旭川グランドホテル, (2013) 43.
 - (23) 「気管支鏡専門医のためのレーザー医学の基礎知識」, 栗津邦男, 第 36 回日本呼吸器内視鏡学会学術集会, 大宮ソニックシティ, (2013).
 - (24) 「近赤外マルチスペクトルイメージングによる動脈硬化プラークの強調観察」, 石井克典, 長尾亮, 栗津邦男, 第 26 回日本レーザー医学会関西支部会, 大阪大学中之島センター, (2013).
 - (25) 「腫瘍組織に対する光線力学療法の際の治療深さの推定」, 本多典広, 栗津邦男, 第 26 回日本レーザー医学会関西支部会, 大阪大学中之島センター, (2013).
 - (26) 「波長 5.85 μm ナノ秒パルスレーザーを用いたう蝕除去における切削深さと硬さの関係」,

- 北哲也, 石井克典, 吉川一志, 保尾謙三, 山本一世, 粟津邦男, 第 26 回日本レーザー医学会関西支部会, 大阪大学中之島センター, (2013).
- (27) 「光線力学的治療の光源開発用腫瘍モデルとしての腫瘍移植鶏卵の組織光学的妥当性の検討」, 狩山陽一郎, 本多典広, 間久直, 石井琢也, 安部千秋, 井上克司, 石塚昌宏, 田中徹, 粟津邦男, 第 26 回日本レーザー医学会関西支部会, 大阪大学中之島センター, (2013).
- (28) 「炭酸ガスレーザーを用いた内視鏡的粘膜下層剥離術における中空光ファイバーの曲げの影響評価」, 草苺大輔, 間久直, 川口倫奈, 粟津邦男, 第 26 回日本レーザー医学会関西支部会, 大阪大学中之島センター, (2013).
- (29) 「低侵襲なレーザー血管形成術に向けた波長 5.7 μm 帯量子カスケードレーザーによる WHLMI ウサギ動脈硬化病変の切削効果」, 橋村圭亮, 石井克典, 秋草直大, 枝村忠孝, 吉田治正, 粟津邦男, レーザー学会第 446 回研究会 (光・レーザーの医学・生物学応用), 大阪大学中之島センター, (2013) RTM-13-28.
- (30) 「中赤外 6-7 μm 帯波長可変レーザーを用いた溶液試料の大気圧連続イオン化法の開発」, 平口竜士, 間久直, 粟津邦男, 第 61 回質量分析総合討論会, つくば国際会議場, (2013).
- (31) 「イメージング質量分析によるがん治療用薬剤の動態解析に向けたレーザーイオン化手法の開発」, 閑念弘樹, 守口直樹, 間久直, 金田安史, 藤野竜也, 粟津邦男, 第 61 回質量分析総合討論会, つくば国際会議場, (2013).
- (32) “Application of a quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range for less-invasive laser treatment of atherosclerotic plaque”, K. Hashimura, K. Ishii, N. Akikusa, T. Edamura, H. Yoshida, K. Awazu, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 JSAP-OSA ジョイントシンポジウム 2013, 同志社大学, (2013).
- (33) “Optical properties of tumor tissues grown on the chorioallantoic membrane of chicken eggs measured with a double integrating sphere and inverse Monte Carlo method”, Y. Kariyama, N. Honda, T. Ishii, C. Abe, K. Inoue, M. Ishizuka, T. Tanaka, H. Hazama, K. Awazu, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 JSAP-OSA ジョイントシンポジウム 2013, 同志社大学, (2013).
- (34) 「CO₂ レーザーによる内視鏡下早期消化器がん治療の円滑化に向けた血管検出法の検討」, 川口倫奈, 間久直, 粟津邦男, 電気学会光・量子デバイス研究会「バイオメディカルフォトニクス応用」, 東北大学東京分室, (2013) OQD-13-035.
- (35) 「近赤外マルチスペクトルイメージングを用いた動脈硬化病変観察技術の開発」, 長尾亮, 石井克典, 粟津邦男, 電気学会光・量子デバイス研究会「バイオメディカルフォトニクス応用」, 東北大学東京分室, (2013) OQD-13-031.
- (36) 「波長 5.85 μm ナノ秒パルスレーザーを用いたう蝕の選択的な除去; 硬さと切削特性の関係」, 北哲也, 石井克典, 吉川一志, 保尾謙三, 山本一世, 粟津邦男, 第 25 回日本レーザー歯学会総会・学術大会, ベルサール新宿グランド, (2013) 38.
- (37) 「波長 5.85 μm のナノ秒パルスレーザーを用いたう蝕象牙質の切削における硬さと切削深さの関係」, 石井克典, 北哲也, 吉川一志, 保尾謙三, 山本一世, 粟津邦男, 第 34 回日本レーザー医学会総会, 国立がん研究センター中央病院, (2013) 260.
- (38) 「光線力学療法用光源としての最適な LED 選択のための組織光学的アプローチによる解析」, 本多典広, 狩山陽一郎, 間久直, 石井琢也, 安部千秋, 井上克司, 石塚昌宏, 田中徹, 粟津邦男, 第 34 回日本レーザー医学会総会, 国立がん研究センター中央病院, (2013) 238.
- (39) 「波長 5.7 μm 帯量子カスケードレーザーと動脈硬化病変組織の相互作用におけるパルス構造の影響」, 橋村圭亮, 石井克典, 秋草直大, 枝村忠孝, 吉田治正, 粟津邦男, 第 34 回日本レーザー医学会総会, 国立がん研究センター中央病院, (2013) 241.
- (40) 「光線力学療法での照射条件評価用の腫瘍モデルとしての腫瘍移植鶏卵の組織光学的妥当性の検討」, 狩山陽一郎, 本多典広, 間久直, 石井琢也, 安部千秋, 井上克司, 石塚昌宏, 田

- 中徹, 栗津邦男, 第 34 回日本レーザー医学会総会, 国立がん研究センター中央病院, (2013) 237.
- (41) 「近赤外マルチスペクトルイメージングを用いた動脈硬化プラークの定量的診断法の開発」, 長尾亮, 石井克典, 栗津邦男, 第 34 回日本レーザー医学会総会, 国立がん研究センター中央病院, (2013) 242.
- (42) 「非ウイルスベクターとプロトポルフィリン IX 脂質を用いた薬剤耐性前立腺がん細胞への新規光線力学療法の検討」, 山内将哉, 本多典広, 間久直, 立川将士, 中村浩之, 金田安史, 栗津邦男, 第 34 回日本レーザー医学会総会, 国立がん研究センター中央病院, (2013) 256.
- (43) 「MRSA 感染皮膚潰瘍モデルに対する 5-ALA を用いた光線力学療法」, 小澤俊幸, 森本訓行, 白川真紀子, 坂原大亮, 岩城住子, 本多典広, 栗津邦男, 第 34 回日本レーザー医学会総会, 国立がん研究センター中央病院, (2013) 254.
- (44) 「積分球測定による光学特性値算出における拡散反射率と散乱係数誤算出の関係」, 堀部拓郎, 福富大地, 石井克典, 栗津邦男, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2013, 奈良県新公会堂, (2013) 12pP22.
- (45) 「歯科医療におけるレーザーの発展と可能性」, 栗津邦男, 愛知学院大学歯学会第 83 回学術大会, 愛知学院大学, (2013).
- (46) 「レーザー医学・生物学の 40 年と今後の展望」, 栗津邦男, 石井克典, レーザー学会創立 40 周年記念学術講演会第 34 回年次大会, 北九州国際会議場, (2014) I321pV01.
- (47) 「波長 5.85 μm のナノ秒パルスレーザーを用いたヒト歯象牙質除去における硬さと切削深さの関係」, 石井克典, 北哲也, 吉川一志, 保尾謙三, 山本一世, 栗津邦男, レーザー学会創立 40 周年記念学術講演会第 34 回年次大会, 北九州国際会議場, (2014) I120pV07.
- (48) 「動脈硬化病変の低侵襲な切削に向けた波長 5.7 μm 帯量子カスケードレーザーのパルス構造の検討」, 橋村圭亮, 石井克典, 秋草直大, 枝村忠孝, 吉田治正, 栗津邦男, レーザー学会創立 40 周年記念学術講演会第 34 回年次大会, 北九州国際会議場, (2014) I120pV04.
- (49) 「中赤外 6-7 μm 帯波長可変レーザーによる大気圧イオン化生体分子質量分析法の開発」, 平口竜士, 間久直, 栗津邦男, レーザー学会創立 40 周年記念学術講演会第 34 回年次大会, 北九州国際会議場, (2014) I220pV13.
- (50) 「双積分球光学系を用いた光学特性値算出における拡散反射光角度と入射ポート径の影響」, 福富大地, 堀部拓郎, 石井克典, 栗津邦男, レーザー学会創立 40 周年記念学術講演会第 34 回年次大会, 北九州国際会議場, (2014) I522aV12.
- (51) 「生体高分子の迅速な質量分析に向けた中赤外波長可変レーザーによる大気圧イオン化法の開発」, 平口竜士, 間久直, 栗津邦男, 電気学会光量子デバイス研究会「バイオメディカルフォトリクス応用」, 東北大学東京分室, (2014) OQD-14-016.
- (52) 「発光ダイオードによる光線力学療法に向けた均一照射光学系の検討および波長による殺細胞効果の比較」, 矢部仁美, 間久直, 本多典広, 石井琢也, 井上克司, 石塚昌宏, 田中徹, 栗津邦男, 電気学会光量子デバイス研究会「バイオメディカルフォトリクス応用」, 東北大学東京分室, (2014) OQD-14-021.
- (53) 「超高分解能高速イメージング質量分析装置の開発と応用」, 河井洋輔, 松岡久典, 間久直, 青木順, 豊田岐聡, 藤田陽一, 池本由希子, 新井康夫, 栗津邦男, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, (2014).
- (54) 「投影型イメージング質量分析用時間検知型半導体検出器の開発」, 藤田陽一, 池本由希子, 新井康夫, 河井洋輔, 松岡久典, 間久直, 青木順, 豊田岐聡, 栗津邦男, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, (2014).

● 著書

- (1) 「皮膚の測定評価法バイブル」, 第 1 部「皮膚状態の測定・評価編」, 第 5 章「皮膚組織の測定がしたい」, 第 5 節「皮下脂肪組織を可視化する」, 石井克典, 栗津邦男, 技術情報協

会, 東京, (2013) 184-189.

- (2) 「皮膚レーザー治療プロフェッショナループロから学ぶ正しい知識と手技ー」, 「I 皮膚レーザー総論」, 「A 皮膚科におけるレーザー治療の原理とメカニズム: 光と生体組織の相互作用」, 間久直, 粟津邦男, 南江堂, 東京, (2013) 2-12.

● 解説

- (1) 「高出力量子カスケードレーザーの現状と将来展望」, 枝村忠孝, 秋草直大, 山西正道, 石井克典, 粟津邦男, レーザー研究, 41 (2013) 250-254.
- (2) 「生体組織光学 - 生体分子との相互作用基礎過程から臨床診断・治療まで - (7) モンテカルロシミュレーションを用いた生体組織内での光伝搬の計算」, 粟津邦男, Steven L. Jacques, 本多典広, 間久直, 機能材料, 33 (2013) 58-62.
- (3) 「生体組織光学 - 生体分子との相互作用基礎過程から臨床診断・治療まで - (8) 多層構造を持つ媒質内におけるモンテカルロシミュレーションを用いた光伝搬の計算」, 粟津邦男, Steven L. Jacques, 本多典広, 間久直, 機能材料, 33 (2013) 62-65.
- (4) 「中赤外量子カスケードレーザーと生体組織の相互作用 - 治療応用に向けて - 」, 石井克典, 橋村圭亮, 粟津邦男, 秋草直大, 枝村忠孝, 吉田治正, オプトロニクス, 32 (2013) 66-70.
- (5) 「生体組織光学 - 生体分子との相互作用基礎過程から臨床診断・治療まで - (9) 双積分球と逆モンテカルロ法による光学特性値の測定方法」, 粟津邦男, Steven L. Jacques, 本多典広, 間久直, 機能材料, 33 (2013) 62-65.
- (6) 「中赤外域におけるレーザーの医療応用の動向」, 石井克典, 粟津邦男, 日本赤外線学会誌, 23 (2013) 64-70.
- (7) 「近赤外ハイパースペクトルイメージングによる動脈硬化診断法の開発」, 石井克典, 粟津邦男, 光アライアンス, 24 (2013) 15-19.
- (8) 「生体組織光学 - 生体分子との相互作用基礎過程から臨床診断・治療まで - (10) 生体組織の光学特性値計測 - レーザー凝固の基礎技術を例に - 」, 粟津邦男, Steven L. Jacques, 本多典広, 間久直, 機能材料, 33 (2013) 60-63.
- (9) 「生体組織光学 - 生体分子との相互作用基礎過程から臨床診断・治療まで - (11) 生体組織の光学特性値計測 - 光線力学療法の基礎技術を例に - 」, 粟津邦男, Steven L. Jacques, 本多典広, 間久直, 機能材料, 33 (2013) 66-69.
- (10) 「生体組織光学 - 生体分子との相互作用基礎過程から臨床診断・治療まで - (12) , 生体組織の光学特性値計測 - 光線力学療法の際の腫瘍組織の光学特性に基づいたレーザー光の照射法の最適化について - 」, 粟津邦男, Steven L. Jacques, 本多典広, 間久直, 機能材料, 33 (2013) 51-55.
- (11) 「解説コラム⑤ 光学特性って何?」, 粟津邦男, 石井克典, MEDICAL PHOTONICS, 16 (2014) 38-40.

● 材料・構造・機能設計研究部門 コンポジット材料設計分野

● 論文

- (1) “High-temperature Regeneration of Perpendicular Exchange Bias in a Pt/Co/Pt/a-Cr₂O₃ Thin Film System”, Yu Shiratsuchi, Yuichiro Takechi, Kentaro Toyoki, Yuuta Nakano, Satoshi Onoue, Chiharu Mitsumata and Ryoichi Nakatani, Applied Physics Express, 6, (2013), 123004.
- (2) “Fabrication of ZnF₂ Thin Films and Their Vacuum Ultraviolet Transparency”, Yu Shiratsuchi, Kohei Wakatsu, Tetsuya Nakamura, Issei Suzuki, Takahisa Omata, Ryoichi Nakatani, Naoyuki Kitamura and Shinya Otsuka-Yao-Matsuo, Thin Solid Films, 534, (2013), 508-514.

- (3) 「SPS成形したAg/ダイヤモンド複合材料の熱物性に及ぼすダイヤモンドのバイモーダルな粒度分布の影響」, 水内 潔, 井上漢龍, 上利泰幸, 杉岡正美, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 粉体および粉末冶金, 60, (2013), 195-201.
- (4) 「SPS成形したAl/SiC複合材料の熱物性に及ぼすSiCのバイモーダルな粒度分布の影響」, 水内 潔, 井上漢龍, 上利泰幸, 杉岡正美, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 粉体および粉末冶金, 60, (2013), 202-208.
- (5) “Normal and Superconducting Properties of the Noncentrosymmetric $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ ”, Takehide Koyama, Yoshitaka Maeda, Tomoaki Yamazaki, Ko-ichi Ueda, Takeshi Mito, Takao Kohara, Takeshi Waki, Yoshikazu Tabata, Hiroshi Tsunemi, Mikio Ito and Hiroyuki Nakamura, Journal of the Physical Society of Japan, 82, (2013), 073709.
- (6) 「持続型固-液共存状態でSPS成形したAl/SiC複合材料の熱伝導率」, 水内 潔, 井上漢龍, 上利泰幸, 長岡 亨, 杉岡正美, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 科学と工業, 87, (2013), 103-108.
- (7) “Energy-Saving Sintering of Electrically Conductive Powders by Modified Pulsed Electric Current Heating Using an Electrically Nonconductive Die”, Mikio Ito, Kenta Kawahara and Keita Araki, Metallurgical and Materials Transactions A, 45, (2014), 1680-1683.

● 国際会議

- (1) “Enhancement of Perpendicular Exchange Bias in Pt/Co/a- Cr_2O_3 Thin Film System by Controlling Crystalline Quality of a- Cr_2O_3 Layer”, Yu Shiratsuchi, Yuichiro Takechi, Yuuta Nakano, Satoshi Onoue and Ryoichi Nakatani, 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Denver, (2013).
- (2) “Unidirectional Transmission Wire with Asymmetrical Dots for Nanomagnetic Logic Gate”, Hikaru Nomura, Akihiro Morita, Soichiro Miura and Ryoichi Nakatani, 58th Annual conference on magnetism and magnetic materials, Denver, (2013).
- (3) “Numerical Simulation for Magnetization Manipulation of Three Dimensional Magnetic Logic Gate with Magnetic Force Microscopy”, Keisuke. Iwaki, Hikaru. Nomura and Ryoichi. Nakatani, Magnetism and Optics Research International Symposium (MORIS), Saitama, (2013).
- (4) “Data Transfer in Nanomagnetic Logic Circuit”, Hikaru Nomura, Soichiro Miura, Akihiro Morita and Ryoichi Nakatani, 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2013), Osyamanbe, (2013). (Invited)
- (5) “Determination of Optical Constants of α - Cr_2O_3 Thin Film Using Magneto-optic Kerr Spectrum”, Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Takeshi Kato, Satoshi Iwata and Ryoichi Nakatani, 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2013), Osyamanbe, (2013).
- (6) “Unique Exchange Bias Induced by Antiferromagnetic Cr Oxide”, Yu Shiratsuchi and Ryoichi Nakatani, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM8), Hawaii, (2013). (Invited)
- (7) “Hybrid Element of Magnetic Quantum Cellular Automata and Domain Wall Logic”, Hikaru Nomura, Fumihiko Nakamura, Yuya Takeda, Soichiro Miura, Syun Hirai and Ryoichi Nakatani, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM8), Hawaii, (2013).
- (8) “Synthesis of β - FeSi_2 by directly applied current heating”, Mikio Ito, Kenta Kawahara and Keita Araki, The 32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), Kobe, (2013).
- (9) “SPS-processing of Transparent alumina”, Masakazu Kawahara, Takuya Yasuno, Mikio Ito, Yukio Makino and Yasuo Kogo, The 30th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Kitakyushu, (2013).

- (10) “Effect of bimodal distribuytion of diamond particle size on thermal conductivity of Al/diamond composite fabricated by SPS”, Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Masami Sugioka, Motohiro Tanaka, Tahashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino and Mikio Ito, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC’ 2013), Las Vegas, (2013).

●国内会議

- (1) 「磁気光学 Kerr 効果スペクトルによる α - Cr_2O_3 薄膜の光学定数の決定」, 豊木研太郎, 白土 優, 加藤剛志, 岩田 聡, 中谷亮一, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, (2013).
- (2) 「交番磁気力顕微鏡を用いた磁場の絶対値測定法の提案」, 木下孝則, 江川元太, 吉村 哲, 中谷亮一, 斎藤 準, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, (2013).
- (3) 「Pt/Co/Pt/ α - Cr_2O_3 薄膜における垂直交換バイアスの温度依存性」, 白土 優, 豊木研太郎, 武智雄一郎, 中野佑太, 尾上 聡, 三俣千春, 中谷亮一, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, (2013).
- (4) “Data flow direction control in magnetic quantum cellular automata”, Hikaru Nomura, Soichiro Miura, Akihiro Morita and Ryoichi Nakatani, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, (2013). (招待講演)
- (5) 「非対称形状を有するドットを用いた MQCA 伝送線路」, 森田陽大, 野村 光, 中谷亮一, 日本金属学会 2013 年秋期大会, 金沢, (2013).
- (6) 「Pt/Co/Pt/ Cr_2O_3 /Pt 薄膜の垂直交換バイアスに対する Co/ Cr_2O_3 界面 Pt 超薄膜の影響」, 白土 優, 豊木研太郎, 中野佑太, 尾上 聡, 武智雄一郎, 中谷亮一, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, (2013).
- (7) 「Pt/Co/ α - Cr_2O_3 /Pt 薄膜の磁気光学 Kerr 回転角スペクトル」, 豊木研太郎, 武智雄一郎, 白土 優, 中谷亮一, 加藤剛志, 岩田 聡, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, (2013).
- (8) 「Ni/Co 垂直磁化膜の磁壁エネルギー」, 豊木研太郎, 白土 優, 中谷亮一, 磁気記録・情報ストレージ研究会, 福岡, (2013).
- (9) 「磁性量子セルラ・オートマトン回路—MQCA に基づくシフトレジスタ—」, 野村 光, 森田陽大, 中谷亮一, 磁気記録・情報ストレージ研究会, 門真, (2014). (招待講演)
- (10) 「X 相 $\text{Cr}_3\text{Al}(001)$ エピタキシャル薄膜の作製と Au/Co/X 相 Cr_3Al おける垂直交換磁気異方性」, 播本祥太郎, 西村隆志, 豊木研太郎, 白土 優, 中谷亮一, 日本金属学会 2014 年春期大会, 東京, (2014).
- (11) 「磁性量子セルラ・オートマトンに対するクロック磁場発生機構の検討」, 禹 明勳, 野村 光, 中谷亮一, 日本金属学会 2014 年春期大会, 東京, (2014).
- (12) 「Pt/Co/Pt/a- Cr_2O_3 /Pt 薄膜における垂直交換磁気異方性の高温再発現」, 白土 優, 武智雄一郎, 豊木研太郎, 中野佑太, 尾上 聡, 三俣千春, 中谷亮一, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, (2014).
- (13) 「表面磁化反強磁性 a- Cr_2O_3 (0001) 薄膜による垂直交換磁気異方性の特性」, 尾上 聡, 白土 優, 武智雄一郎, 西村隆志, 若津康平, 中村哲也, 三俣千春, 中谷亮一, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, (2014).
- (14) 「Pt/Co/a- Cr_2O_3 /a- V_2O_3 エピタキシャル薄膜における垂直交換磁気異方性」, 吉田沙織, 白土 優, 尾上 聡, 播本祥太郎, 中谷亮一, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, (2014).
- (15) 「メカニカルミリング法による MnBi 焼結体の合成と磁気特性」, 常深 浩, 井藤幹夫, 粉体粉末冶金協会平成 25 年春期大会, 東京, (2013).
- (16) 「SPS 成形した Al/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率に及ぼすダイヤモンドのバイモーダルな粒度分布の影響」, 水内 潔, 井上漢龍, 上利泰幸, 杉岡正美, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 粉体粉末冶金協会平成 25 年春期大会, 東京, (2013).
- (17) 「SPS による熱電材料の合成」, 井藤幹夫, フォーラム「MACKIY」2013, 島根, (2013). (招

待講演)

- (18) 「直接通電焼結プロセスを用いた熱電変換材料の合成」, 川原賢太, 井藤幹夫, 日本金属学会 2013 年秋期大会, 金沢, (2013).
- (19) 「メカニカルミリング法およびパルス通電焼結法による MnBi 焼結磁石の作製と磁気特性」, 常深 浩, 井藤幹夫, 日本金属学会 2013 年秋期大会, 金沢, (2013).
- (20) 「持続型固-液共存状態を利用して SPS 成形した Al/β-SiC 複合材料の熱物性」, 水内 潔, 井上漢龍, 上利泰幸, 杉岡正美, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 粉体粉末冶金協会平成 25 年秋季大会, 名古屋, (2013).
- (21) 「持続型固-液共存状態を利用して SPS 成形した Al/β-SiC 複合材料の組織と熱物性」, 水内 潔, 井上漢龍, 上利泰幸, 杉岡正美, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 第 21 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2013), 東京, (2013).
- (22) 「直接通電焼結法による β-FeSi₂ 系熱電変換材料の合成」, 井藤幹夫, 川原賢太, 荒木敬太, 第 21 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2013), 東京, (2013).
- (23) 「SPS 成形した Al/ダイヤモンド複合材料の熱物性に及ぼすダイヤモンドのバイモーダルな粒度分布の影響」, 水内 潔, 井上漢龍, 上利泰幸, 杉岡正美, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 第 18 回通電焼結研究会, 仙台, (2013). (招待講演)
- (24) 「放電プラズマ焼結 (SPS) 法で得られた透光性アルミナ焼結体の微細組織の比較」, 川原正和, 安野拓也, 白澤 融, 井藤幹夫, 巻野勇喜雄, 向後保雄, 第 18 回通電焼結研究会, 仙台, (2013). (招待講演)
- (25) 「パルス通電焼結法を用いた複合磁石材料の合成」, 井藤幹夫, 常深 浩, 竹本 誠, 第 18 回通電焼結研究会, 仙台, (2013). (招待講演)
- (26) 「メカニカルミリング法およびパルス通電焼結法による Sm₂Fe₁₇N₃/MnBi 複合磁石の作製と磁気特性」, 常深 浩, 井藤幹夫, 日本金属学会 2014 年春期大会, 東京, (2014).

● 著書

- (1) 「薄膜の評価技術ハンドブック」, 第 2 章「磁気的手法による薄膜物性評価」, 第 4 項「交換結合バイアス異方性の評価」, 中谷亮一, テクノシステム, (2013), pp. 269-270.
- (2) 「2015 熱電変換材料&デバイス技術大全」, 第 1 編「熱電変換材料&デバイス総論」, 第 2 章「熱電変換材料の最新動向」, 第 6 節「パルス通電焼結法を用いた熱電変換材料の合成技術」, 井藤幹夫, 電子ジャーナル, (2014), pp. 36-40,.

● 解説

- (1) 「Ni/Co 垂直磁化膜の磁壁エネルギー」, 豊木研太郎, 白土 優, 中谷亮一, 電子情報通信学会技術研究報告, 113, No. 15, (2013), 17-22.
- (2) 「磁性量子セルラ・オートマトン回路-MQCA に基づくシフトレジスター」[依頼記事], 野村 光, 森田陽大, 中谷亮一, 電子情報通信学会技術研究報告, 113, No. 407, (2013), 35-40.



材料・構造・機能設計研究部門 機能分子材料設計分野

● 論文

- (1) “The Nickel-Catalyzed Coupling of Thiomethyl-Substituted 1,3-Benzothiazoles with Secondary Alkyl Grignard Reagents”, Arash Ghaderi, Takanori Iwasaki, Asuka Fukuoka, Jun Terao and Nobuaki Kambe, Chem. Eur. J., Vol. 19, No. 9, (2013), 2951-2955.
- (2) “Ni-Butadiene Catalytic System for the Cross-Coupling of Bromoalkanoic Acids with Alkyl Grignard Reagents: A Practical and Versatile Method for Preparing Fatty Acids”, Takanori Iwasaki,

- Kiyokazu Higashikawa, Vutukuri Prakash Reddy, Willbe W. S. Ho, Yukari Fujimoto, Koichi Fukase, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu and Nobuaki Kambe, *Chem. Eur. J.*, Vol. 19, No. 9, (2013), 2956-2960.
- (3) "Synthesis of Imidazo and Benzimidazo[2,1-a]-isoquinolines by Rhodium-Catalyzed Intramolecular Double C-H Bond Activation", Vutukuri Prakash Reddy, Takanori Iwasaki and Nobuaki Kambe, *Org. Biomol. Chem.*, Vol. 11, No. 14, (2013), 2249-2253.
 - (4) "Rhodium-Catalyzed Intermolecular Oxidative Cross-Coupling of (Hetero)Arenes with Chalcogenophenes", Vutukuri Prakash Reddy, Renhua Qiu, Takanori Iwasaki and Nobuaki Kambe, *Org. Lett.*, Vol. 15, No. 6, (2013), 1290-1293.
 - (5) " σ -Bond Metathesis between M-X and RC(O)X' (M = Pt, Pd; X, X' = Cl, Br, I): Facile Determination of the Relative ΔG Values of the Oxidative Additions of RC(O)X to an M(O) Complex, Evidence by Density Functional Theory Calculations, and Synthetic Applications", Hitoshi Kuniyasu, Atsushi Sanagawa, Daisuke Nakane, Takanori Iwasaki, Nobuaki Kambe, Karan Bobuatong, Yunpeng Lu and Masahiro Ehara, *Organometallics*, Vol. 32, No. 6, (2013), 2026-2032.
 - (6) "Facile Halogen Exchange Method between Au(Cl)(L) and MeC(O)X (L = PPh₃ and IPr; X = Br and I) via σ -Bond Metathesis Supported by DFT Calculation", Atsushi Sanagawa, Hitoshi Kuniyasu, Takanori Iwasaki, Nobuaki Kambe, Karan Bobuatong and Masahiro Ehara, *Chem. Lett.*, Vol. 42, No. 8, (2013), 831-832.
 - (7) "Co-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl Halides with Tertiary Alkyl Grignard Reagents Using a 1,3-Butadiene Additive", Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Surya Prakash Singh, Hitoshi Kuniyasu and Nobuaki Kambe, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, No. 26, (2013), 9604-9607.
 - (8) "The Co-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkyl Halides with Alkyl Grignard Reagents. A New Route to Constructing Quaternary Carbon Centers", Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Kanako Okamoto, Surya Prakash Singh, Hitoshi Kuniyasu and Nobuaki Kambe, *Synthesis*, accepted.

● 国際会議

- (1) "Co-catalyzed cross-coupling of alkyl halides with alkyl Grignard reagents", Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in *Book of Program and Abstracts, 5th Gratama Workshop, Tokyo, Japan, May 29-June 1, P28.*
- (2) "Nickel-Catalyzed Four-Component Coupling Reaction of 1,3-Butadiene, Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents through Dimerization of 1,3-Butadiene", Asuka Fukuoka, Takanori Iwasaki, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in *Book of Program and Abstracts, 5th Gratama Workshop, Tokyo, Japan, May 29-June 1, P29.*
- (3) "Co-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl Halides with Tertiary Alkyl Grignard Reagents Using a 1,3-Butadiene Additive", Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Surya P. Singh, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in *Book of Program and Abstracts, 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM-20), Nara, Japan, July 14-19, P75.*
- (4) "Highly Effective Copper-Catalyzed sp³(C)-sp³(C) Bond Forming Reaction", Reiko Imanishi, Ryohei Shimizu, Takanori Iwasaki, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in *Book of Program and Abstracts, 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM-20), Nara, Japan, July 14-19, PA-064.*
- (5) "Nickel-Catalyzed Four-Component Coupling Reaction of 1,3-Butadiene, Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents Through Dimerization of 1,3-Butadiene", Asuka Fukuoka, Takanori Iwasaki, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in *Book of Program and Abstracts, 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM-20), Nara, Japan, July 14-19, P76.*
- (6) "Co-catalyzed cross-coupling of alkyl halides with alkyl Grignard reagents", Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in *Book of Program and*

Abstracts, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Hokkaido, Japan, August 4-9, 3P17.

- (7) “Facile Halogen Exchange Reaction between Au(Cl)(L) and MeC(O)X(L = PPh₃ and IPr; X = Br and I) via σ -Bond Metathesis Supported by DFT Calculation”, Atsushi Sanagawa, Hitoshi Kuniyasu, Bobuatong Karan, Lu Yunpeng, Masahiro Ehara, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Hokkaido, Japan, August 4-9, 1P13.
- (8) “Cross-Coupling of Tertiary Alkyl Grignard Reagents with Alkyl Halides Catalyzed by Cobalt Using 1,3-Butadiene as an Additive”, Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Surya P. Singh, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, 10th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-10), Kyoto, Japan, September 23-26, SIL-17.
- (9) “Nickel-Catalyzed Multicomponent Coupling Reaction through C-F Bond Cleavage”, Asuka Fukuoka, Takanori Iwasaki, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, 10th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-10), Kyoto, Japan, September 23-26.
- (10) “Generation of Carbonyllithiums and their Trapping by Electrophiles Using Microreactor”, Tomo Muguruma, Yuusuke Yanagawa, Takeshi Kitaura, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, 10th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-10), Kyoto, Japan, September 23-26.
- (11) “Enantioselective 1,4-Addition of Arylboronic Acids to Enones Catalyzed by Rh-NHC Complexes Bearing a Cyclodextrin”, Ryota Takahashi, Susumu Tsuda, Takanori Iwasaki, Kaoru Asahi, Shin-ichi Fujiwara, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, Novel Designed Surface and Catalysis for Greener Future: C&FC Pre-Symposium in Himeji, Himeji, Japan, November 28-29, PP47.
- (12) “Mechanistic Insight into the Rh-Catalyzed Cross-Coupling of Vinyl Ethers with Grignard Reagents”, Takanori Iwasaki, Yoshinori Miyata, Yuya Komatsu, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), Nara, Japan, November 29-December 1, P45.
- (13) “Palladium-Catalyzed Addition of Carbamochalcogenates to Isocyanides”, Takanori Daisuke Shiro, Shin-ichi Fujiwara, Susumu Tsuda, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), Nara, Japan, November 29-December 1, P88.

●国内会議

- (1) 「遷移金属触媒による2級および3級炭素上でのクロスカップリング反応」, 岩崎孝紀, 高川裕章, 沈如偉, 寺尾潤, 国安均, 神戸宣明, 第103回有機合成シンポジウム, 東京都(慶應義塾大学薬学部マルチメディア講堂), 2013年6月6日, 2-4.
- (2) 「高活性銅触媒によるアルキル-アルキルクロスカップリング反応」, 岩崎孝紀, 今西怜子, 清水良平, 寺尾潤, 国安均, 神戸宣明, 第2回JACI/GSCシンポジウム, 大阪府(メルパルク大阪), 2013年6月7日, A-56.
- (3) 「銅触媒を用いたアルキンのヒドロフッ素化反応」, 中崎雅人, 真川敦嗣, 岩崎孝紀, 国安均, 神戸宣明, 第46回有機金属若手の会 夏の学校, 仙台(宮城蔵王ロイヤルホテル), 2013年7月9日, P-133.
- (4) 「CD連結NHC配位子-ロジウム触媒によるエノン類へのアリールボロン酸の1,4-付加反応-生成物キラリティーの反転」, 高橋亮太, 津田進, 岩崎孝紀, 朝日薫, 藤原真一, 国安均, 神戸宣明, 第30回シクロデキストリンシンポジウム, 熊本(くまもと県民交流館パレア), 2013年9月12日, P1-19.

- (5) 「銅触媒を用いるアルキル-アルキルクロスカップリング反応—触媒効率と不飽和炭化水素配位子の役割」, 今西怜子, 清水良平, 岩崎孝紀, 国安 均, 神戸宣明, 第 60 回有機金属化学討論会, 東京 (学習院大学), 2013 年 9 月 14 日, P3B-22.
- (6) 「Pd/Xantphos 触媒存在下, CsF/ArI/18-crown-6 を用いたアレン類のアリアルフッ素化反応」, 若狭崇志, 国安 均, 真川敦嗣, 岩崎孝紀, 神戸宣明, 第 60 回有機金属化学討論会, 東京 (学習院大学), 2013 年 9 月 14 日, P3A-01.
- (7) 「シグマ結合メタセシスを経る金ハライドのハロゲン交換反応: 簡便な合成反応としての利用と機構に関する DFT 計算」, 真川敦嗣, 国安 均, 岩崎孝紀, ボブアトング カラン, 江原 正博, 神戸 宣明, 第 60 回有機金属化学討論会, 東京 (学習院大学), 2013 年 9 月 14 日, P3C-21.
- (8) 「銅触媒を用いる効率的 sp^3 炭素間結合形成反応—触媒効率と不飽和炭化水素配位子の役割—」, 今西怜子, 清水良平, 岩崎孝紀, 寺尾 潤, 国安 均, 神戸宣明, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 —日本化学会秋季事業—, 東京(タワーホール船堀), 2013 年 10 月 21 日, P1-42.
- (9) 「ニッケル触媒を用いた C-F 結合切断を伴う多成分カップリング反応」, 福岡明日香, 岩崎孝紀, 寺尾 潤, 国安 均, 神戸宣明, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 —日本化学会秋季事業—, 東京(タワーホール船堀), 2013 年 10 月 21 日, P2-12.
- (10) 「パラジウム触媒を用いた N-アレンニルセレンオカーバメートの環化付加反応と脱一酸化炭素を伴う転位反応」, 城 大輔, 永井裕之, 藤原眞一, 津田 進, 岩崎孝紀, 国安 均, 神戸宣明, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 —日本化学会秋季事業—, 東京(タワーホール船堀), 2013 年 10 月 21 日, P1-88.
- (11) 「コバルト触媒を用いた三級アルキルグリニャール試薬とアルキルハライドとのクロスカップリング反応」, 岩崎孝紀, 高川裕章, Singh, Surya P., 国安均, 神戸宣明, 第 39 回反応と合成の進歩シンポジウム, 福岡 (九州大学医学部百年講堂), 2013 年 11 月 5 日, 10-10.
- (12) 「Pd/Xantphos 触媒存在下, CsF/ArI/18-crown-6 を用いたアレン類のアリアルフッ素化反応」, 若狭崇志, 国安 均, 真川敦嗣, 岩崎孝紀, 神戸宣明, 石油学会関西支部 第 22 回研究発表会, 大阪 (近畿大学東大阪キャンパス), 2013 年 12 月 6 日, O-10.
- (13) 「マイクロリアクターを用いたカルボニルリチウム種の発生とその親電子剤による捕捉」, 六車 智, 北裏 剛士, 柳川 裕介, 岩崎孝紀, 国安 均, 神戸宣明, 石油学会関西支部 第 22 回研究発表会, 大阪 (近畿大学東大阪キャンパス), 2013 年 12 月 6 日, P8.
- (14) 「シクロデキストリンの不斉場を利用したロジウム触媒によるアリアルボロン酸のエノン類へのエナンチオ選択的 1,4-付加反応」, 高橋亮太, 津田 進, 岩崎孝紀, 朝日 薫, 藤原眞一, 国安 均, 神戸宣明, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 大阪府 (近畿大学 11 月ホール), 2013 年 12 月 7 日, O-43.
- (15) 「パラジウム触媒を用いたカルコゲノカーバメートのイソシアニドへの付加反応」, 城 大輔, 藤原眞一, 津田 進, 岩崎孝紀, 国安 均, 神戸宣明, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 大阪府 (近畿大学 11 月ホール), 2013 年 12 月 6 日, P-79.
- (16) 「Co-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl Halides with Tertiary Alkyl Grignard Reagents Using a 1,3-Butadiene Additive」, Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Surya P. Singh, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, 日本化学会第 94 春季年会, 愛知県 (名古屋大学東山キャンパス), 2014 年 3 月 30 日, 4B1-03.
- (17) 「銅触媒を用いた α , β -アセチレニックエステルのヒドロフッ素化反応」, 中崎雅人, 国安均, 真川敦嗣, 岩崎孝紀, Bobuatong, Karan, 江原正博, 神戸宣明, 日本化学会第 94 春季年会, 愛知県 (名古屋大学東山キャンパス), 2014 年 3 月 27 日, 1B1-49.
- (18) 「マイクロリアクターを用いたカルボニルリチウム種の発生及びその求電子剤による捕捉」, 六車 智, 柳川 裕介, 北裏 剛士, 岩崎孝紀, 国安 均, 神戸宣明, 日本化学会第 94 春季年会, 愛知県 (名古屋大学東山キャンパス), 2014 年 3 月 29 日, 3B3-12.

- (19) 「パラジウム触媒を用いたイソシアニドのカルバモカルコゲナートへの挿入反応」, 城 大輔, 藤原眞一, 津田 進, 岩崎孝紀, 国安 均, 神戸宣明, 日本化学会第 94 春季年会, 愛知県 (名古屋大学東山キャンパス), 2014 年 3 月 30 日, 4B4-05.
- (20) 「Au-PPh₃ 結合間への DMAD のシス挿入反応」, 中島拓耶, 国安 均, 玉置喬士, 岩崎孝紀, 神戸宣明, 日本化学会第 94 春季年会, 愛知県 (名古屋大学東山キャンパス), 2014 年 3 月 30 日, 4F4-16.
- (21) 「ロジウム触媒を用いたビニルエーテル類とアリールグリニヤール試薬とのクロスカップリング反応」, 秋本 諒, 宮田佳典, 岩崎孝紀, 国安 均, 神戸宣明, 日本化学会第 94 春季年会, 愛知県 (名古屋大学東山キャンパス), 2014 年 3 月 29 日, 3B3-52.

● 著書

- (1) “Coupling Reactions Between *sp*³ Carbon Centers”, Takanori Iwasaki and Nobuaki Kambe, “*Comprehensive Organic Synthesis, 2nd edition*”, G. A. Molander and P. Knochel (Eds.), Elsevier, Oxford, 2014, Vol. 3, 3.07, pp 337-391.

● 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

● 論文

- (1) “Supramolecular Linear Assemblies of Cytochrome b₅₆₂ Immobilized on a Gold Electrode/Photochemical Property of Myoglobin–CdTe Quantum Dot Conjugate Formed by Supramolecular Host–Guest Interaction”, Tomoki Himiyama, Akira Onoda, Takashi Hayashi, *Chem. Lett.*, in press.
- (2) “A Rhodium Complex-linked Hybrid Biocatalyst: Stereo-controlled Phenylacetylene Polymerization within an Engineered Protein Cavity”, Kazuki Fukumoto, Akida Onoda, Eiichi Mizohata, Marco Bocola, Tsuyoshi Inoue, Ulrich Schwaneberg, Takashi Hayashi, *ChemCatChem*, in press [cover picture].
- (3) “H₂O₂-dependent Substrate Oxidation by an Engineered Diiron Site in a Bacterial Hemerythrin”, Yasunori Okamoto, Akira Onoda, Hiroshi Sugimoto, Yu Takano, Shun Hirota, Donald Kurtz, Jr., Yoshitsugu Shiro, Takashi Hayashi, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 3421–3423.
- (4) “Hemoprotein-based Supramolecular Assembling Systems”, Koji Oohora, Takashi Hayashi, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2014**, 19, 154–161.
- (5) “C(sp³)–H Bond Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Manganese Porphycene”, Koji Oohora, Yushi Kihira, Eiichi Mizohata, Tsuyoshi Inoue, Takashi Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17282–17285.
- (6) “Cathodic photocurrent generation from zinc-substituted cytochrome b₅₆₂ assemblies immobilized on an apocytochrome b₅₆₂-modified gold electrode”, Akira Onoda, Yasuaki Kakikura, Takashi Hayashi, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16102–16107.
- (7) “Photoinduced Electron Transfer of ZnS–AgInS₂ Solid-Solution Semiconductor Nanoparticles: Emission Quenching and Photocatalytic Reactions Controlled by Electrostatic Forces”, Taro Uematsu, Akihisa Doko, Tsukasa Torimoto, Koji Oohora, Takashi Hayashi, Susumu Kuwabata, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 15667–15676.
- (8) “Crystal Structure, Exogenous Ligand Binding and Redox Properties of an Engineered Diiron Active Site in a Bacterial Hemerythrin”, Yasunori Okamoto, Akira Onoda, Hiroshi Sugimoto, Yu Takano, Shun Hirota, Donald Kurtz, Jr., Yoshitsugu Shiro, Takashi Hayashi, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 13014–13020.

- (9) "Supramolecular Linear Assemblies of Cytochrome b₅₆₂ Immobilized on a Gold Electrode", Yasuaki Kakikura, Akira Onoda, Emi Kubo, Hiroaki Kitagishi, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata, Takashi Hayashi, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, **2013**, *23*, 172–179.
- (10) "Synthesis of Six-membered Silacycles by Intramolecular Nucleophilic Substitution at Silicon Involving the Cleavage of Carbon-Silicon Bonds" Masahiro Onoe, Toshifumi Morioka, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 238-240.
- (11) "Visible Light-mediated Direct Arylation of Arenes and Heteroarenes Using Diaryliodonium Salts in the Presence and Absence of a Photocatalyst" Mamoru Tobisu, Takayuki Furukawa, and Naoto Chatani, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1203-1205.
- (12) "Palladium-Catalyzed Direct Synthesis of Phosphole Derivatives from Triarylphosphines via Cleavage of Carbon-Hydrogen and Carbon-Phosphorus Bonds" Katsuaki Baba, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 11892–11895.
- (13) "Ruthenium-Catalyzed Direct ortho-Alkynylation of Arenes with Chelation Assistance", Y. Ano, M. Tobisu, and N. Chatani, *Synlett*, (23), (2012), 2763-2767.
- (14) "The Ru(II)-Catalyzed Chelation-Assisted Arylation of C-H Bonds with Diaryliodonium Salts", J. S. Ho, L. C. Misal Castro, Y. Aihara, M. Tobisu, N. Chatani, *Asian J. Org. Chem.*, **2014**, *3*, 48-51..
- (15) "Nickel-Catalyzed Reductive and Borylative Cleavage of Aromatic Carbon-Nitrogen Bonds in N-Aryl Amides and Carbamates", M. Tobisu, K. Nakamura and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5587

● 国際会議（招待講演のみ）

- (1) "Supramolecular Porphyrin Arrays Mediated by Hemoprotein Matrix", Takashi Hayashi, Koji Oohora, Akira Onoda, 223th Electrochemical Society Meeting (223th ECS Meeting), Toronto, Canada, May 2013.
- (2) "Alkane Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Mn-Porphycene", Takashi Hayashi, 4th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-5), Parry Sound, Canada, May 2013.
- (3) "Construction of a Methionine Synthase Model by Apomyoglobin-Cobalt Corrin Complex", Takashi Hayashi, 16th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC16), Grenoble, France, July 2013.
- (4) "Structure and Function of Hemoproteins with Artificially Created Prosthetic Group", Takashi Hayashi, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), Jeju, Korea, November 2013.
- (5) "Structure and Catalytic Activity of Myoglobin Reconstituted with Mn-Porphycene", Takashi Hayashi, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013, Nara, November 2013.
- (6) "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Mamoru Tobisu, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Germany, October 2013.
- (7) "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Mamoru Tobisu, Max-Planck-Institute für Kohlenforschung, Mülheim, Germany, October 2013.
- (8) "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Mamoru Tobisu, ETH Zürich, Zürich, Switzerland, October 2013.
- (9) "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Mamoru Tobisu, Merck Research Laboratories in Rahway, Rahway, USA, October 2013.
- (10) "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Mamoru Tobisu, MIT, Cambridge, USA, October 2013.
- (11) "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Mamoru Tobisu, Harvard University, Cambridge, USA, October 2013.
- (12) "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Mamoru Tobisu, Caltech, Pasadena, USA, October

2013.

(13) “Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds”, Mamoru Tobisu, UC Berkeley, Berkeley, USA, October 2013.

(14) “Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds”, Mamoru Tobisu, Stanford University, Palo Alto, USA, October 2013.

● 国内会議（招待講演のみ）

(1) 「不活性シグマ結合の触媒的変換反応」, 蔦巣守, 第25回万有札幌シンポジウム, 札幌, 7月(2013).

● 著書・解説等

(1) “Remote Control by Steric Effects”, Mamoru Tobisu, Naoto Chatani, *Science* **2014**, 343, 850-851.

(2) “Generation of Functionalized Biomolecules Using Hemoprotein Matrices with Small Protein Cavities for Incorporation of Cofactors”, Takashi Hayashi, in *Coordination Chemistry in Protein Cages*, Takafumi Ueno, Yoshihito Watanabe (Eds.), Wiley, Hoboken, 2013, pp. 87–110.



受賞一覧

- (1) “Poster Award of the 4th Asia Oceania Mass Spectrometry Conference & 10 th Taiwan Society for Mass Spectrometry Annual Conference”, Takaya Satoh, Ayumi Kubo, Jun Tamura, Carlos Chiu, Naoki Moriguchi, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Michisato Toyoda, 2013.7.
- (2) 第2回 大阪大学総長顕彰 研究部門, 粟津邦男, 尾崎雅則, 笠井秀明, 山中伸介 (2013年8月)
- (3) 第2回 大阪大学総長奨励賞 研究部門, 鳶巢守, 平原佳織 (2013年8月)
- (4) 応用物理学会フェロー表彰、「液晶の多方面への応用展開に向けた先導的研究」、尾崎雅則、(2013年9月)
- (5) 電子情報通信学会 磁気記録・情報ストレージ研究会委員長賞「Ni/Co 垂直磁化膜の磁壁エネルギー」、豊木 研太郎, 白土 優, 中谷亮一, 2013.10.
- (6) 日本歯科保存学会 ジーシー優秀ポスター賞, 「大気圧低温プラズマのう蝕象牙質に対する殺菌効果」, 臼井エミ, 大島朋子, 井川聡, 北野勝久, 前田伸子, 桃井保子, 2013/10/17.
- (7) 電気学会優秀論文発表賞、「液晶性有機半導体を用いた相互浸透構造型薄膜太陽電池の作製」、李 成煥、藤井彰彦、尾崎雅則、(2013年11月)
- (8) 第35回 (2013年秋季) 応用物理学会講演奨励賞, 「HBr プラズマにおける斜め入射イオンおよび反応生成物 (SiBr_x) イオンによる反応」, 村木裕, 李虎, 伊藤智子, 唐橋一浩, 松隈正明, 浜口智志 (17a-C2-4), (2013年11月) .



職員名簿(専任・兼任教員以外)

特任教授	寒川 誠二
特任教授	木内 正人
招へい准教授	大島 朋子
特任助教	唐橋 一浩
特任研究員	FALLAHGILVAEI AHMADREZA
特任研究員	米谷 祐輝
特任研究員	幾世 和将
特任研究員	磯部 倫郎
特任研究員	吉田 実加
日本学術振興会特別研究員	伊藤 智子
技術専門職員	矢野 美一
技術補佐員	豊田 真砂美
技術補佐員	矢野 公子
事務嘱託職員	美作 美幸
事務補佐員	長尾 文

アトミックデザイン研究センター
アニュアルレポート Vol.1
平成 25(2013)年度

平成 26 年 6 月発行

大阪大学大学院工学研究科附属
アトミックデザイン研究センター
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
<http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/>



工学研究科附属

アトミックデザイン 研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies