

アニュアルレポート Vol.2 [平成 26(2014)年度]

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



巻頭言 「三間(サンマ):時間,空間,仲間」2
平成 26 年度 組織
平成 26 年度 研究成果
重于故計研究部門 量子表面構造設計分野
量子機能材料設計分野
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
プラズマ物性設計分野40
プラズマ応用設計分野44
環境反応設計分野
コンポジット材料設計分野54
機能分子材料設計分野
分子集積設計分野
センター技術室活動報告
センター関連研究集会・刊行物等
研究業績一覧
受賞一覧115
職員名簿116



## 「三間(サンマ):時間,空間,仲間」

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)

当センターが平成25年度に改組され、早2年が過ぎ3年目に入りました. 耐震改修工事も終 えて、この5月から新たな装いになったセンターの拠点A12棟(吹田キャンパス、 http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp/access.html)で、再び「原子・分子からのものづくり」が始まり ました. このレポートは昨年度の研究成果の集大成であると同時に、今年度に向けた新たな出発 点を示します.

昨年の5月5日の子供の日の朝日新聞, 天声人語におもしろい記事が書かれていました. 遊び に欠かせない3つの間(ま)があり,それは時間,空間,そして仲間である.この3つの間を 「サンマ」と称していました.子供の想像力・空想力を養うには非常にたくさんの無駄を創り出 す時間と空間が必要です.今の子供たちが置かれた環境を鑑みると,何もしない時間があれば習 い事に充てられます.そして,防災のための広場は町の中でも整備されてきましたが,安全性確 保のために、周囲の目から身を隠す「基地」作りの難しい空間となってしまいました.一方,多 様な場面の仮想空間を液晶画面に作りだすことができ,一見その中に身を置くような錯覚に浸る ことはできますが,子供の成長過程で増殖する無限個の細胞に深く入りこむような体感にはほど 遠い時間と空間を感じます.そして,最も遊びに欠かせないのが,最後の「ま」の仲間だと書き 添えられていました.

インターネットの普及していなかった時代,国外との共同研究のために我々が実際に海を渡っ て現地に赴き,諸外国の仲間と研究活動をしていました.今では考えられないような時間と空間 を費やすことになります.昨今は,メール,スカイプといった手段で,その場間隔でコミュニケ ーションすることができます.時間と空間に大きな違いはありますが,仲間を増やすことは同じ です.多様な考えを受け入れる度量を自分自身に課すことになりますが,自ら知り得る範囲は限 られていることを思うと,結果的には仲間を増やすことが研究の幅を広げる最も効率的な手段と 言えます.当センターは,「原子・分子からのものづくり」を通じて,「造化の妙を知る」こと を目指しています.したがって,時空間の分解能を高めていけばいくほど,決定論的に取り得る 道筋は無限に拡がり,その選択基準の意思決定が事象解明の分水嶺になります.そのために,最 適な選択には多様な考えをまずは取り入れることが重要になります.

当センターでは、質の高い研究成果を得るための数多くの無駄(一見無駄に見えるかもしれま せんが、長い時間軸では有益に変化するでしょう)を創り出す「時間」と「空間」を確保し、そ

2

して国内外を問わず,共同研究のアウトリーチ活動のために「仲間」を作っていきたいと思いま す.個人の仲間はもちろんのこと,センターとしての仲間づくりもしたいと思います.本レポー トをご覧いただいた方へ.相互に補完しあえたり,研究のウィングを拡げるのに協働できるとこ ろがありましたら,ぜひ「仲間」になりましょう.

平成27年5月末日







CAMT	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       粟津邦         尾崎雅則教授       笠井秀明教授       神戸 宣明教授       芝原正         中谷亮一教授       林<高史教授       山中伸介教授       平田好	男 教授 彦 教授 則 教授
	◎ 量子設計研究部門	
	<ul> <li>一 量子表面構造設計分野</li> <li>笠井 秀明 教授(兼任) 芝原 正彦 教授(兼任) 平原 佳織 そ</li> <li>Wilson Agerico Tan Diño 准教授(兼任) 松中 大介 助教(兼任)</li> <li>一 量子機能材料設計分野</li> <li>ぎ木 香樹 教授</li> </ul>	准教授
	<ul> <li>□ 小野 正座 催教授</li> <li>□ 機能デバイス設計分野</li> <li>尾崎 雅則 教授(兼任)</li> <li>○ 今出 完 助教</li> </ul>	
	<ul> <li>表面反応設計分野</li> <li>浜口 智志 教授</li> <li>吉村 智 准教授</li> <li>プラズマ物性設計分野</li> </ul>	
	杉本 敏司 准教授 伊藤 剛仁 准教授	
	<ul> <li>・ ノノヘ 、 心田設計 刀 野</li> <li>渋谷 陽二 教授(兼任)</li> <li>・ 北野 勝久 准教授</li> <li>・ センター長併任)</li> </ul>	
	└─ 環境反応設計分野 山中 伸介 教授(兼任)    粟津 邦男 教授(兼任)	
	材料・構造・機能設計研究部門	
	<ul> <li>ーコンポジット材料設計分野</li> <li>中谷 亮一 教授(兼任)</li> <li>井藤 幹夫 准教授</li> <li>一機能分子材料設計分野</li> <li>神戸 宣明 教授(兼任)</li> </ul>	
	→ <b>分子集積設計分野</b> 林 高史教授(兼任) 鳶巣 守 准教授	



## 平成 26 年度(2014 年度)

# アトミックデザイン研究センター研究成果

### Towards Enhanced Surface Reactivity for Realization of a Precious

metal-catalyst Free Technology

#### 1. Introduction

The role of surface science in the advancement of a new era of modern technological society has been revered for several decades now. A large number of surface science techniques have been developed to fully understand the capacity of different surfaces as applied in several fields, particularly in the area of catalysis science. One of the main goals of catalysis science is to investigate the kinetics and mechanism of elementary surface reaction on the atomic scale and the relationship of the atomic surface structure and composition to the catalytic process [1]. As we explore the surface properties deeper at the atomic level, relevant reactions occurring at the atomic scale can be seen where Quantum effects are becoming more relevant. It is therefore important that theoretical analysis, where understanding of the underlying concepts behind the reactivity of surfaces, should be independent from experimental results and the methods requiring empirical treatments. With that, the significance of first principles/Ab-Initio-based calculations on the advancement of modern theoretical surface science is deemed important.

Majority of the issues of modern day research are on the development of technologies that supports advancements in the field of search and utilization of alternative energy sources and for the protection of the environment. One promising technology that complies with this goal is fuel cells technology. Fuel cells are devices that directly convert chemical energy of a fuel to electricity by electrochemical reactions. However, with the aim of commercialization come several challenges such as high cost and durability. This has been identified to be largely due to the electrocatalysts, particularly on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), which still mostly rely on precious metals catalysts. These materials are known for their good activity and durability for the required catalytic environment. Accordingly, researches on surface science aims at finding promising materials that are

笠井 秀明, Wilson Agerico Diño

supposed to replace the existing precious metal catalysts. Among the many feasible materials on study are non-precious-metal-based materials, materials with reduced Pt-loading, and transition metal-based materials. However, in order to improve the catalysts' efficiency, it is important to understand the fundamental reaction process at the catalyst surface so that one can design modified systems.

#### 2. Computational Materials Design (CMD<sup>®</sup>)

Analysis of the behavior of materials is important for structural engineering through simulations even before going through expensive experimental trials. One important computational technique related to this is first principles calculations or Ab Initio Calculations where density functional theory (DFT) has been proven to be one of its most powerful and used tool. Recent developments in computational techniques, coupled with the rapid progress in computer efficiency, make ab-initio/first principles-based COMPUTATIONAL MATERIALS DESIGN (CMD<sup>®</sup>) a relevant field in the world of surface science and condensed matter physics. Its impact on industrial research and development is depicted by its contribution to relevant researches in science and technology. Its application has been used in 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 ultralight materials. Some recent applications of CMD<sup>®</sup> are on fuel cell technology related to finding potential alternatives to the very expensive platinum commonly used as a catalyst at the electrodes of the fuel cell using bio-inspired materials such as porphyrin-based materials[2-9], and other novel materials [9-13]; and studies on the role and advantage of inducing spin polarization and controlling the dynamics of the reaction partners.

The CMD<sup>®</sup> process that is originally developed by our group is shown in Figure 1. In the CMD<sup>®</sup> process, 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 will then done by experimentalist to verify physical be feasibility of the proposed new material. The results obtained from these steps will then be used to further improve the initially proposed material and/or device another material derived from the basic understanding obtained from materials design. In this cyclic process, a good collaboration with experimental investigators will be relevant to provide efficient results. Development of novel materials will then be a result from theses series of processes.



Figure 1. The Computational Materials Design (CMD<sup>®</sup>) engine.

# 3. Surface reactions on alternative materials to precious metal catalysts

Much effort has been recently done to find alternative materials to Pt-based catalyst. Pt-based catalysts have been known to have high efficiency for electrode (cathode and anode) applications in PEMFCs. A good alternative should be at par (or much better) with the efficiency gained from Pt-based catalysts and is more abundant and less costly. Researches related to this goal are geared towards finding non-precious metal-based catalysts (NPMCs) and reduction of Pt loading.

Recent researches related to developing NPMCs are

using graphene-based and polypyrole-based on catalysts as possible cathode catalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) in PEMFCs [14, 15]. ORR occurring at the cathode side is said to be one of the rate limiting reactions that affects the PEMFCs' performance. Usual materials used in this electrode side of the fuel cell are based on Pt materials as they efficiently reactive with the O<sub>2</sub> molecule sustaining the ORR interaction at low operating temperature of the PEMFC. However, recent researches are deviated to the possibility of using NPMCs for this purpose. Among those thought off as possible candidate for cathode material in PEMFC is Polypyrrole-based catalysts. Experimental investigations have shown that unpyrolyzed cobalt-polypyrrole/carbon (Co-Ppy/C) has been one of the earliest candidates as NPMC [16], exhibiting high ORR reactivity and good durability [17]. Since then, many researches on Ppy-based materials have been conducted. The focus of this present study is based on these materials' are active sites believed to be the Transition metal-nitrogen  $(TM-N_x)$  ensemble [16, 17]. With the belief that the ORR process in these materials facilitates a direct four electron pathway [18], avoidance of producing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and interaction of the O2 and H2O2 molecules with the active sites of Co-Ppy/C was investigated using density functional theory (DFT) analysis. The O<sub>2</sub> molecule adsorption is a crucial step in the ORR process and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation determines the possibility of the reaction passing through the two-electron pathway or the four-electron pathway.

The Co-N<sub>x</sub> cluster models of the unpyrolyzed Co-Ppy/C active sites that have not been decomposed after pyrolysis are shown in Figure 2 and the corresponding parameters are on Table 1. The data suggests that the Co-N bonds in the Co-N<sub>x</sub> systems are stable, especially for the pyrrolic system. The relatively strong  $E_{Co ad}$  in the Co-N<sub>3</sub> clusters suggests that these active sites might exist in the pyrolized Co-Ppy/C catalyst system. On O2 adsorption, the groundstate geometries and the adsorption energies of O<sub>2</sub> on Co-N<sub>x</sub> clusters are found in Figure 3. It was observed that the O<sub>2</sub> molecule is adsorbed with the side-on or end-on configuration on the Co-N<sub>x</sub>-pyrrolic clusters, depending on the configuration of the clusters, while it adsorbed with a side-on configuration of the Co-N<sub>x</sub>-pyridinic clusters. Generally, the side-on configuration is relatively more stable.

In this study, the  $H_2O_2$  adsorption on the Co-N<sub>x</sub> is treated as simple molecular adsorption process on a cluster. From that, the ground state geometries of  $H_2O_2$ adsorption on Co-Nx clusters are found in Figure 4. It is observed that the spontaneous dissociation of  $H_2O_2$ molecules only occurs in Co-N<sub>x</sub> clusters that allow  $O_2$ molecule to



Figure 2. The optimized structures of  $Co-N_x$  clusters.

Table 1. Important ground state parameters of  $\text{Co-N}_x$  clusters.

			Co-N <sup>a)</sup>	N-Co-N <sup>b)</sup>	0	$E_{\text{co}\_\text{ad}}$
			(Å)	(°)	$Q_{Co}$	(eV)
CoN <sub>2</sub>	Pyridinic	Dimer	1.974	86.25	0.66	-1.43
	Pyrrolic	Dimer	1.972	88.52	0.76	-3.50
		Monomer	1.861	180.00	1.17	-6.43
CoN <sub>3</sub>	Pyridinic	Dimer	1.866	84.12	0.43	-2.77
	Pyrrolic	Dimer	1.989	79.69	1.07	-5.93
		Monomer	1.952	119.98	1.15	-8.30

a) The average Co-N distancesb) The average N-Co-N angles.



Figure 3. The optimized structures of  $O_2$  adsorption on  $Co-N_x$  clusters. The  $E_{ad}$  is the adsorption energy of  $O_2$  molecule.

be adsorbed with a side on configuration. This is

expected because when O<sub>2</sub> molecule is adsorbed on the Co-N<sub>x</sub> clusters, its lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), which is a  $\pi^*$ -orbital, becomes partially occupied and thus enhances the repulsive character between the O atoms. This weakens the O-O bond and an indication of an increased reactivity of the adsorbed  $O_2$  molecule. In the ORR process, both of the  $O_2$ dissociation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> spontaneous dissociation process leads to the four electron reduction pathway to produce water. Since both steps could occur as parallel reactions, the step with the lowest reaction barrier will dominate the process. Based from the results, it is suggested that in the Co-N2 and Co-N3-pyridinictrimer active sites, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> spontaneous dissociation is energetically more favorable as compared to direct O<sub>2</sub> dissociation.



Figure 4. The optimized structures of  $H_2O_2$  adsorption on Co–N<sub>x</sub> clusters. The E<sub>ad</sub> values in angle brackets, parentheses, brackets, and braces correspond to the E<sub>H2O2(ad)</sub>, E<sub>2OH\*(ad)</sub>, E<sub>2OH\*→OH\*</sub>, and E<sub>OH\*(ad)</sub>, respectively.

Therefore enhancement of the ORR activity of pyrolyzed Co-Ppy/C catalyst is due to the Co-N<sub>x</sub> active sites, particularly in Co-N<sub>2</sub> and Co-N<sub>3</sub> pyridinic-trimer active sites. The reaction follows the four-electron reduction pathway via the spontaneous  $H_2O_2$ dissociation. Another ORR reaction pathway is also proposed in these systems, which is characterized by combination of Co-N<sub>3</sub>-pyrrolic the and the Co-2OH\*-like active sites with the metal free active sites to completely reduce an O<sub>2</sub> molecule into a water molecule via two-by-two series of four-electron reduction mechanism.



Figure 5. The geometry of undoped  $z_1$ -GNR (a), quaternary-N-doped  $z_1$ -GNR (b), pyridinium-N-doped  $z_1$ -GNR (c), and undoped  $z_{211}$ -GNR (d). (e) shows the schematic of C–H cleavage of the CH<sub>2</sub> site at the edge of  $z_{211}$ -GNR by O<sub>2</sub> molecule.

Due to the inhomogeneity of the structure formed from high temperature pyrolysis oftransition-metal/nitrogen/carbon containing moieties (pyrolized TM/N/C) catalysts [19-22], the interplay between the neighboring TM-N<sub>x</sub> and metal-free active sites and it's effect on the ORR mechanism was also studied. In this investigation the Fe-N<sub>4</sub> and quartenary-N configuration as models for the TM-N<sub>x</sub> and metal-free active sites were used [23, 24]. The models used in this study are shown in Figure 5, which is based from mono-hydrogenated zigzag graphene nanoribbon. The relative interaction between the neighboring Fe-N<sub>4</sub> and metal-free active sites in  $z_1$ -GNR system was found to be more preferable when the Fe-N<sub>4</sub> is formed near the  $z_1$ -GNR edge as shown in Figure 6. Similarly, the quaternary-N-doped site prefers to be formed near the Fe-N<sub>4</sub>-edge site. In order to determine the effect of the proximity between the TM-N<sub>x</sub> and metal-free active sites for ORR, the free energy profiles of the Fe-N<sub>4</sub> site of the undoped and quartenary-N-doped Fe-N<sub>4</sub>-z<sub>1</sub>-GNR, and C2-C4 sites of quartenary-N-doped Fe-N<sub>4</sub>-z1-GNR was obtained and shown in Figures 7 and 8. It is observed that the presence of quartenary-N-doped site at the  $z_1$  edge does not significantly affect the ORR free energy profile of the neighboring Fe-N<sub>4</sub> site. The most significant factor that determines the ORR free energy profile of the Fe-N<sub>4</sub> site is the character of the d-orbitals of the Fe atom. However, ORR reaction on the C2-C4 site is affected by the presence of the Fe-N<sub>4</sub>-edge-z<sub>1</sub>-GNR. This effect is due to the modification of the localized anti-bonding edge state due to the presence of the Fe-N<sub>4</sub>-edge-z<sub>1</sub>-GNR. This suggests that the interaction of the Fe-N<sub>4</sub> site and the quaternary-N-doped sites at the zigzag edge of the graphene enhances the ORR free energy profile for quaternary-N-doped sites, with no significant effects on the ORR activity of the Fe-N<sub>4</sub> site. These results emphasize the importance of considering the role of the inter-dopant interaction on the reactivity of a catalyst surface for ORR.



Figure 6. Final supercell models which are used in the study (a–d). Values in square brackets represent relative energy between three Fe–N<sub>4</sub> configurations. (e) Shows indexes of edge-C atoms. (f) Shows the quaternary-N doped Fe–N<sub>4</sub>–edge- $z_1$ -GNR configuration that is used in this study.

Precious metal catalysts such as Pt also play an important role in diesel oxidation catalyst (DOC) for the oxidation of nitric oxide (NO) to nitrogen oxide (NO<sub>2</sub>) for exhaust gas after-treatment systems, particularly in NO<sub>x</sub> removal [25-30]. However, employing smaller Pt nanoparticles has several drawbacks due to its susceptibility to oxygen poisoning, deformation and sintering process [31-33]. Aside from that, the intrinsic NO oxidation reaction in pure Pt employing smaller Pt nanoparticles has several drawbacks due to its susceptibility to oxygen poisoning, deformation and sintering process [31-33]. Aside from that, the intrinsic NO oxidation reaction in pure Pt



Figure 7. Free energy profiles for ORR on Fe– $N_4$  site of undoped and quaternary-N-doped Fe– $N_4$ –edge- $z_1$ -GNR systems (a). (b)–(f) show the optimize structures for adsorptions of ORR-related molecules on Fe– $N_4$ –edge- $z_1$ -GNR.

employing smaller Pt nanoparticles has several drawbacks due to its susceptibility to oxygen poisoning, deformation and sintering process [31-33]. Aside from that, the intrinsic NO oxidation reaction in pure Ptis thermodynamically endothermic due to strong Pt-O bond [31]. A desired Pt-based catalyst for NO oxidation is expected to have weaker Pt-O bond and stronger NO<sub>2</sub> bond which is thermodynamically favorable for the reaction. Recently, heterogeneous catalysts show better catalytic activities in similar DOC activities such as dry reforming of methane (DRM), ethanol steam reforming, and hydrogenation of maleic anhydride (MA) processes [34-37]. Also, previous studies shows that Pt supported catalysts have weaker Pt-O interaction, necessary to that in NO oxidation process. Because of these, plus the economical advantage of decreasing Pt loading, different structures of supported Pt for the oxidation of NO were studied [38-40].

The most viable structure for DOC was experimentally observed in Pt-based nanoparticles. With that, DFT-based studies on O interaction with Pt, which is an important indicator of the viability of NO



Figure 8. Free energy profiles for ORR on the C2–C4 site of quaternary-N-doped Fe– $N_4$ –edge- $z_1$ -GNR system (a). (b)–(g) show the optimize structures for adsorptions of ORR-related molecules on quaternary-N-doped Fe– $N_4$ –edge- $z_1$ -GNR.

oxidation process, was conducted in a core-shell Ni@Pt nanoparticle structure, where Ni is the core material and Pt is the catalyst-shell. In this model, a magic cluster (i.e. cluster with complete shell) of 55 atoms was adopted [41, 42]. It was found that Mackay icosahedron structure is the most stable among the 55-atom Pt cluster isomers Figure 9. In this structure, 20 identical equilateral triangular faces with similar Pt (111) facet was observed (Figure 9a and 9b), and within the surface two distinguishable Pt atoms are observed, labeled as A and B. Due to the presence of the Ni core, shorter A-B and B-B distance was observed for the core shell model as compared with the pure Pt cluster (i.e. 2.63Å and 2.73Å for Ni@Pt, and 2.72Å and 2.86Å for Pt, respectively). This pertains to the contraction of the cluster due to the presence of the Ni core. The adsorption energies of O atoms at different adsorption sites were determined as seen in Table 2. The trend of weaker oxygen adsorption energy in the Ni@Pt cluster is mainly attributed to the strong 3d-5d interaction between the Ni(core) and Pt(shell) (Figure 9d). This is observed from the shifting of 5d

states of Pt atoms (A and B) to lower energy region and leaving less available Pt-5d states to interact with the O-2p states. However, the 3d-5d hybridization of the Ni-Pt bonds upon interaction with O are always repulsive in nature, as a consequence, the presence of the adsorbed O weakens the Ni/Pt bond at the interface, which in turn, strengthens the Pt-O bonds. This is the reason behind the almost similar adsorption energies of O-Ni@Pt to O-Pt on pure Pt cluster. However, Ni@Pt cluster has a significant effect when increasing oxygen coverage adsorbed on the cluster. It was observed that in pure Pt clusters, increasing the amount of adsorbed O increases the risks of shell breaking. On the other hand, the presence of the Ni@Pt core shell structure increases the structural robustness of the system against increased O coverage. The Ni core atoms of the Ni@Pt core-shell structure prevents the bond breaking process of the shell Pt-Pt bonds.



Figure 9. Optimized structures of core-shell Ni@Pt (a) and pure Pt (b) clusters where the designated oxygen adsorption sites (c) are shown by numbers from 1 to 6 on small representative structure of each cluster. The projected density of states (PDOS) of both clusters (d) is provided for total shell and core atoms (two topmost panels) and single atoms A and B (two bottom panels). Gray and green spheres are corresponding to platinum and nickel atoms.

Apart from a core-shell structure, the possibility of using Pt bimetallic system Pt/M (M=Pt, Co, Fe, Mn) on the oxidation of NO was also studied. The model of the bimetallic system is found in Figure 10. In this study, the adsorption of O, NO and NO<sub>2</sub> was analyzed, and the oxidation of NO through Langmuir-Hinshelwood mechanism (LHM) (NO\* + O\*  $\rightarrow$  NO\* ("\*" denotes adsorbed species) was studied. For the adsorption of

Table 2. Oxygen adsorpt	tion energy	on various	designated
asorption sites on Ni@H	Pt and pure	Pt clusters	. Units are
given in eV.			

Cluster	Site	Site	Relaxed	Rigid
type	Number	Position	cluster	cluster
	1	vertex A	-4.06	-3.96
	2	bridge	-4.51	-4.18
N: OD4	3	hcp-like	-4.51	-4.19
NI@PI	4	vertex	345	-3.06
	5	bridge B	unsta	able
	6	fcc-like	-4.22	-3.91
	1	vertex A	-4.27	-4.11
	2	bridge	-4.51	-4.30
Dura Dt	3	hcp-like	-4.61	-4.28
Pure Pi	4	vertex	-3.76	-3.58
	5	bridge B	unsta	able
	6	fcc-like	-4.55	-4.14

NO and O, the binding energy at the bimetallic system is weaker than in pure Pt. The decrease in the adsorption energy in the bimetallic system (Figure 11) with respect to pure Pt is attributed to the broadening and the downward shift of the Pt d-band in the bimetallic system. The mechanism of NO oxidation in the case of pure Pt is through the diffusion of NO and O until the  $\mu$ -N,O nitro is formed (Figure 12). This reaction requires a large activation energy (1.24 eV) because NO and O are strongly bound to the surface. In fact, the calculated diffusion barriers of 0.69 and 0.39 eV, respectively, for O and NO diffusion between two neighboring fcc hollow sites on Pt. For the bimetallic systems, the NO molecules rotate from the surface-perpendicular N-O bond in the initial state to the surface-parallel N-O bond in the transition state along the reaction path. It was found that the difference in the adsorption energies of the NO\* in the surface perpendicular to the surface-parallel is only 0.24 eV for Pt/Fe and 0.54 for pure Pt. Thus, it is easier for the NO molecule to rotate in the bimetallic system than in the



Figure 10. Slab model for the Pt monolayer (left) and bilayer (right) on Pt, Co, Fe, and Mn substrates.

pure Pt. Furthermore, O is easier to diffuse in the bimetallic system than in pure Pt to form  $NO_2$  since it is more weakly bound to the former than in the latter. This result in a lower activation barrier (0.94 to 1.08 eV) for N-O bond formation on the bimetallic system compared to that of pure Pt. In total, NO oxidation is thermodynamically and kinetically more favorable on the bimetallic system than in pure Pt. This is due to the weaker binding of O and NO on the bimetallic surfaces and the binding configuration of  $NO_2$  that promotes easier N-O bond formation.



Figure 11. The magnitude of the decrease in adsorption energy of O and NO with respect to their adsorption energies on pure Pt. More positive values correspond to weaker binding on the surface.



Figure 12. Initial (left), transition (middle), and final (right) states for NO oxidation on pure Pt (upper panels) and bimetallic systems (lower panels).

# 4. Surface reactivity of transition metal-based catalysts

Apart from the highly popular reactivity of precious metal-based catalyst, the surface reactivity of other metals have also been extensively studied, particularly, transition metal-based catalyst. Such investigations will provide idea on the possible reactivity of these transition-metal-based surfaces to some catalytic reactions, and possibly for catalyst as applied in related alternative energy sources technology, e.g. fuel cells.

The interaction of H with metal surfaces is a fundamental process in the field of surface science that is often used as a standard to understand the catalytic activity of metals and observe and establish relevant scientific concepts. Apart from providing idea for the catalytic reactivity of surfaces, absorption of H atoms in the subsurface and bulk regions is an important process in hydrogen storage, hydrogen purification and hydrogenation/dehydrogenation applications [43-47]. Pd is among the many popular metals for hydrogen-related applications due to its ability of absorb large volume of H [48]. Therefore, theoretical studies related to the absorption of H on Pd facets have been conducted to in order to determine the reactivity of the metal surface for the diffusion of H atoms [49-51]. There are several theoretical studies related to H diffusion in Pd (111) facets that have been priorly conducted [52-55]. It was determined that absorption and desorption dynamics of hydrogen atom into Pd(111) is affected by the tunneling of hydrogen and surface lattice motion, which either promotes or hinders the penetration of hydrogen into (desorption from) the surface (subsurface). To extend this study, quantum dynamical calculation for the absorption probability through solving the time-independent Schrodinger equation for Mu, H, D and T, along the reaction path (Figure 16), using coupled-channeled method was conducted [56-68]. It was assumed that the H isotope absorbs into Pd(111) subsurface through fcc hollow site since it is the preferential site for adsorption and it provides spatially large hole for absorption, and the octahedral site is stable position in the subsurface. The Hamiltonian of the system is given by (1)

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(Z, x)$$

and the potential energy is given by (2)

$$V(Z, x) = V_{frozen}(Z) + f(Z)\{x^2 - 2x_0x\} + \frac{1}{2}\mu\omega_s^2(Z)x^2$$

where *m* is the mass of each isotope, and  $\mu$  corresponds to the mass of three Pd atoms.  $x_0$  is the maximum lattice displacement from the equilibrium position in the H absorption[53], and the fitting function f(Z) is taken by Gaussian function  $[A \exp \{-(Z + \alpha)^2/2\beta^2\} A =$  $64 (eV/Å^2), \alpha = 0.08 Å$  and  $\beta = 0.39 Å$ ].



Figure 16. Model of hydrogen absorption into Pd(111) through the threefold fcc hollow site. Small circle and large circles are H atom and Pd atoms, respectively. (a) Side view: the H distance Z from the surface. The down arrow indicates the direction of H motion, and dotted line corresponds to the origin, Z . 0. (b) Top view: double-headed arrows show surface lattice vibration parallel to the surface plane, with variable x.

The activation barriers for H absorption are 0.81 and 0.45 eV for the frozen and relaxed surfaces, respectively (Figure 17). However, the potential energies at the subsurface regions are 0.50 and 0.37 eV higher in energy. Furthermore, the deformation of the subsurface resulted in reduction of the repulsion between the H and Pd atoms. The calculated one-dimensional translational energy dependent absorption probability (Figure 18) shows that Mu have a strong tunneling effect for translational energies lower that than the activation barrier. For heavier isotopes, the corresponding absorption curves show steeper rise, indicating that the tunneling of the corresponding atoms becomes less effective than Mu. This supports the mass dependent tunneling effects for H and D absorption agreeing with the previous calculations [54, 55]. Furthermore, the translational energy dependent absorption probability taking the lattice vibrational motion into account shows that Mu absorption dynamics is mainly dominated by quantum tunneling effect. Also, this suggests that when heavier isotopes penetrate into the Pd(111) subsurface, the surface lattice is displaced so that the H isotope are absorbed through the lower barrier path, unlike Mu. Moreover, the extent of the interaction with the surface vibrational motion is dependent on the mass of each H isotope. As a result, the heaviest isotope, T, show the highest absorption probability in the lower translational energy, E < 0.70 eV. And consequently, low absorption probability for heavier isotope in the higher translational energy range. Furthermore, the absorption dynamics is most likely to occur for T among the H isotopes at low translational energies. Upon absorption dynamics, the translational energy is transferred to the surface lattice vibrational energy, which is mass dependent.



Figure 17. Potential energy curves (PEC) for the H isotopes absorption into Pd(111) along the reaction coordinate. Positive and negative asymptotes of reaction coordinate correspond to the H atom adsorption on the threefold fcc hollow site and the subsurface region below it, respectively. Solid and dashed lines indicate the PECs of the frozen surface and relaxed surface, respectively.



Figure 18. Calculated one-dimension translational energy dependent absorption probability for  $(\Box)$  Mu,  $(\blacksquare)$  H,  $(\circ)$  D, and  $(\bullet)$  T on the rigid surface, using PEC for the frozen surface.

The interaction of the H atom on other surface facets of the Pd was also studied. Among the the low-indexed surface facets of Pd, the least stable (110) is known to undergo reconstruction in the presence of adsorbates. For low H concentration, induced missing-row reconstruction of Pd(110) happens at room temperature condition [69, 70]. Theoretical evidences also show that the there is a tendency for the Pd atom to migrate when the H atom starts to diffuse. The reaction path for this process, the related change in energy  $\Delta E$  and the binding energy of the migrating Pd atom is shown in Figure 19a and 19b, respectively. It shows that the binding energy profile of Pd atom is identical to the energy profile of the reaction path which is not observed in the  $\Delta E$  case. This suggests that the migration of Pd significantly contributes to the activated reconstruction, and therefore, is the rate limiting process. Also, the diffusion of the H atom and its interaction with the Pd atoms along the diffusion path facilitates the simultaneous migration of Pd atom leading to the reconstruction of the surface.



Figure 19. Comparison of the reaction path and of the (a) H-induced reconstruction energy,  $\Delta E$  (see Eq. (1) for the definition), and (b) binding energy of the migrating Pd atom,  $\Delta Pd_{BE}$ . The adsorbed H atom on the long bridge site is the initial state of the reaction path and the migrated Pd atom along the  $[1\bar{1}0]$ direction is the final state. The geometric structures correspond to the marked states along the reaction path. The small and large spheres represent H and Pd atoms, respectively, while the migrating Pd atom is marked by arrow. For clarity, the Pd atoms in the 1st, 2nd, and 3rd layers are denoted by light gray, dark gray, and black colors, respectively.

With this, the interaction of the H atom on a hydrogen-covered Pd (110) reconstructed (1x2) missing-row surface was investigated theoretically. On the surface, there are two distinct adsorption sites for a 1.5 ML of H on the Pd (110) that is recognized: the ridge site with four H atoms and the trough sites with two adsorbed H (Figure 20). It was confirmed that there is a negligible H-H interaction and effective screening of the Pd atoms leading to the comparable

binding energies of H for low and high coverages. There are 3 mechanism of H absorption that are investigated in this study: (1) monoatomic adsorption of H, (2) assisted absorption of trough-H via the diffusion of ridge-H toward it, and (3) assistance of other H atoms from the vacuum that approaches the initially adsorbed H atoms or through direct absorption of H from dissociating H<sub>2</sub> molecule. The reaction path of the monoatomic absorption of H is shown in Figure 21. The calculated activation energies, 0.54 and 0.37 eV, implicates the necessity of high energy to compensate the strong interaction of H with the surface atoms. Therefore, monoatomic H absorption is not the appropriate process to explain the presence of subsurface H atom in the Pd (110) surface. It is also presumed that the absorption of H will proceed through the assistance of other absorbed H atoms in the missing row surface. From the geometric structure, ridge-H is in a higher position than the trough-H with reference to the surface normal. In this regard, it is possible that the absorption of trough-H to the subsurface may result to lower activation energy when ridge-H simultaneously diffuses to the initial position to the former. This reaction path is also shown in Figure 21, with large activation barrier of 0.65 eV. It can be inferred that this process induces repulsion between the H atoms and therefore, sequential process is more preferred in order to minimize the energy path of the defined reaction. Figure 22 shows the reaction paths for the dissociation of H<sub>2</sub> and the subsequent absorption of one H (from the dissociated  $H_2$ ) to the next subsurface layer. It is shown here that the dissociation of H<sub>2</sub> is at the transition state and not the adsorption, which is in contrast in the case of low H coverage where the absorption is the rate



Figure 20. (a) Top view and (b) side view of Pd(110) (1  $\times$  2) missing-row surface with 1.5 ML of H. Adsorbed H atoms on ridge (trough) site are enclosed by dashed (solid) box. Pd and H atoms are represented by large and small spheres, respectively.

limiting step and  $H_2$  dissociation normally proceeds as a non-activated process. As shown in the figure, once  $H_2$  is dissociated, assisted absorption of H atoms happens and process occurs without any activation barrier. It is therefore concluded that the absorption of H in the missing-row surface will only happen through the assistance of vacuum-H.



Figure 21. Reaction path of monoatomic hydrogen absorption from ridge ( $\blacklozenge$ ), from trough ( $\blacksquare$ ) and through a combined process where trough-H absorbs to the subsurface while ridge-H diffuses to the initial position of the former ( $\blacktriangle$ ). Monoatomic absorption is accompanied by large activation barrier while in the combined process; ridge-H will only diffuse once the trough-H is already absorbed in the subsurface. Pd and H atoms are represented by large and small spheres, respectively.



Figure 22. Reaction path of  $H_2$  dissociation on H-vacant ridge ( $\blacklozenge$ ) and trough ( $\blacksquare$ ) sites with subsequent absorption of H from the dissociated molecule. The transition states occur during the dissociation process for both cases. The absorption of H atom happens through the assistance of other H atom. Dissociation on ridge site has lower activation barrier and hence, is energetically preferred.

Alloying of surfaces has also been one of the methods to alter the surface properties. This can be done to increase the surface reactivity towards a specific reaction. On the issue related to corrosion of surfaces, identifying the role of the surface on chemical reactions involving oxidants, usually oxygen, is important. All metal are susceptible to corrosion, which starts from the surface then advances to the bulk, with the exception of gold (Au). Due to the excellent properties of Cu metals on different industrial purposes, its applicability has gained popularity. However, as with other metals, prolonged exposure to moist and certain substances, increases its chance for corrosion. Several hints points towards protection of surface through alloying, i.e., combining different substances to form multicomponent surfaces [71]. Surface alloying forms a protective oxide layer which covers the bulk metal. This is believed to be due to a preferential oxidation of one component, possibly segregation [71]. Interesting investigations were conducted on the segregation process on Cu surfaces alloyed with Au, particularly Cu<sub>3</sub>Au [72-75]. It was previously investigated that alloying with Au changes the reactivity of O. This change of oxidation implies that Au prevents oxidation process and works as protective layer against oxidation. The occurrence of



Figure 23. The Cu<sub>3</sub>Au(111) slab model for the case when the Au concentration of the top three layers, which comprise the segregated layers, are 50/25/25 (*i.e.*, 50%-Au concentration in the top surface layer, 25% in the second layer, and 25% in the third layer, respectively). The bottom four layers comprise the unsegregated layer, having bulk stoichiometry, *i.e.*, 25%-Au 75%-Cu in the  $L1_2$  ordered structure. Au: light gray balls. Cu: dark gray balls.

surface segregation will also be significant in catalysis since surface segregation could alter the reactivity of the surface depending on the degree of surface segregation [76, 77].

The nature of the structure, composition and segregation profile of clean and oxidized Cu<sub>3</sub>Au(111) and O diffusion within the sublayers were investigated using surface energies ( $\gamma$ ) while varying O concentration and Au concentration on the top three surface layers. The Cu<sub>3</sub>Au model is depicted in Figure 23. The surface energy ( $\gamma$ ) is expressed as (3).

$$\gamma = \frac{1}{A} \left\{ E^{slab} - N^{slab} E^{bulk}_{Cu_3Au} - N^{slab} \Delta \mu_{Cu-Au} (x_{Cu} - x^{bulk}_{Cu}) - \frac{N_o}{2} E^{gas}_{O_2} - N_o \Delta \mu_o \right\} - \gamma^{un}$$

where A is the unit surface area,  $x_i = N_i / \sum_i N_i$ gives the mole fraction of the species i (=Cu, Au),  $N^{slab}$  total number of atoms in the slab,  $N_o$  number of O atoms,  $\Delta \mu_{Cu-Au}$  is defined as  $\Delta \mu_{Cu-Au} = \mu_{Cu} - \mu_{Au}$ , and  $\gamma^{un}$  is the surface energy of the corresponding unsegregated slab.

The surface free energy of Cu<sub>3</sub>Au(111) under Au-rich and Cu-rich conditions, as a function of  $\Delta \mu_o$ and oxygen partial pressure is shown in Figure 24. For both cases, similar trends have been observed upon variation of  $\Delta \mu_0$ : Cu<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>, O/Cu<sub>3</sub>Au and 2O/Cu<sub>4</sub>. From these configurations, the most stable configuration under O-poor environment condition corresponds to 50/25/25 Au layer profile, i.e., 50% Au in the topmost surface layer, 25% in the sub-surface layer, and 25% in the second sub-surface layer. Furthermore, increasing O-rich surface is favorable with increasing  $\Delta \mu_0$  At 0.25 ML, 25% of Au is contained in the first layer and for 0.5 ML, 0% of Au is observed in the first layer. Thus, the adsorption of O induces segregation of the more reactive metal on the surface. Furthermore, the Au-rich second and third layers prevent further oxidation of the bulk. This was also observed in the diffusion of O studies on pure Cu(111) and Cu<sub>3</sub>Au(111) surfaces (Figure 25). The calculated activation barrier for O diffusion from the surface adsorption position to the first sub-layer for pure Cu(111) is 0.7 eV and for Cu<sub>3</sub>Au(111) is 1 eV, although no stable adsorption position was found for O on Cu<sub>3</sub>Au(111) surface. As the O atom moves in the further sub-layers, the activation barrier difference between Cu(111) and  $Cu_3Au(111)$  further increases. These results indicate that diffusion of O in pure Cu(111) is easier than in



Figure 24. Surface free energy of Cu<sub>3</sub>Au(111) in equilibrium with a Au-rich ( $\Delta\mu_{Cu-Au} = -0.37 \text{ eV}$ ) and a Cu-rich ( $\Delta\mu_{Cu-Au} = -0.17 \text{ eV}$ ) Cu<sub>3</sub>Au bulk reservoir, as a function of the oxygen chemical potential  $\Delta\mu_0$  which is related to the oxygen partial pressure at 300 K (upper horizontal axis) Each line corresponds to one of the tested surface configurations, and only a few configurations that result as most stable for a range of oxygen chemical potential are traced as thick dark lines. Only top layer segregation is considered. Complete Cu segregation happens under experimental conditions ( $\Delta\mu_{Cu-Au} = -0.37 \text{ eV}$ ,  $\Delta\mu_0 = -0.6 \text{ eV}$  corresponding to  $10^{-8}$  Pa at 300 K).

 $Cu_3Au(111)$ . This is due to the inability of the O atom to interact with the Au atom in the alloy system, thus showing the inert properties of Au as the mechanism of prevention from diffusion. These results support the role of surface segregation on the surface reactivity of alloyed system.



Figure 25. Potential energy curves for the diffusion of O and diffusion path of O (top); Cu: blue circles, Au: yellow circles, O: red circles. The stable adsorption position is zero on the horizontal axis. The surface position corresponds to 0.117 nm on Cu<sub>3</sub>Au(111) (Cu-rich) and 0.112 nm on Cu(111). The second layer position corresponds to 0.327 nm on Cu<sub>3</sub>Au(111) (Cu-rich) and 0.313 nm on Cu(111).  $\blacklozenge$ : Cu<sub>3</sub>Au(111) (Cu-rich),  $\blacklozenge$ : Cu(111).

#### 5. References

- (1) G. A. Somorjai, Surface Science 89, 496 (1979).
- (2) E. S. Dy, H. Kasai, *Thin Solid Films* 509, 212 (2006).
- (3) A. A. B. Padama *et al.*, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **8**, 325 (2010).
- (4) M. Tsuda, W. A. Diño, H. Kasai, Solid State Communications 133, 589 (2005).
- (5) M. Tsuda, E. Sy Dy, H. Kasai, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 244719 (2005).
- (6) Y. Kubota, M. C. S. Escaño, H. Nakanishi, H. Kasai, *Journal of Applied Physics* 102, 053704 (2007).
- (7) Y. Kubota *et al.*, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **4**, 630 (2006).
- (8) E. S. Dy, H. Kasai, *Chemical Physics Letters* 422, 539 (2006).
- (9) E. Sy Dy, H. Kasai, C. Redshaw, C. J. Pickett, Surface and Interface Analysis 40, 1092 (2008).
- (10) R. L. Arevalo, M. C. S. Escaño, H. Kasai, *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 3818 (2013).
- (11) R. L. Arevalo, M. C. S. Escano, A. Y.-S. Wang, H. Kasai, *Dalton Transactions* 42, 770 (2013).

- (12) A. A. B. Padama, H. Kasai, H. Kawai, *Surface Science* 606, 62 (2012).
- (13) T. Roman, W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, Journal of Physics: Condensed Matter 21, 474219 (2009).
- (14) A. G. Saputro, H. Kasai, Density Functional Journal of the Physical Society of Japan 83, 024707 (2014).
- (15) A. G. Saputro, H. Kasai, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 3059 (2015).
- (16) K. Lee et al. Electrochimica Acta 54, 4704 (2009).
- (17) R. Bashyam, P. Zelenay, Nature 443, 63 (2006).
- (18) R. A. Sidik, A. B. Anderson, N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 1787 (2006).
- (19) T. S. Olson *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 5049 (2010/03/25, 2010).
- (20) F. Jaouen *et al.*, *Energy & Environmental Science*4, 114 (2011).
- (21) C. Médard, M. Lefèvre, J. P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh, *Electrochimica Acta* 51, 3202 (2006).
- (22) J. M. Ziegelbauer *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 8839 (2008).
- (23) P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* 136, B864 (1964).
- (24) W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* 140, A1133 (1965).
- (25) M. Moldovan *et al.*, *Science of The Total Environment* 296, 199 (2002).
- (26) H. Kishi *et al.*, *Current Applied Physics* 12, Supplement 3, S110 (2012).
- (27) T. Q. Nguyen *et al.*, *Applied Surface Science* 288, 244 (2014).
- (28) A. Boubnov et al., Applied Catalysis B: Environmental 126, 315 (2012).
- (29) W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel, *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 22 (2009).
- (30) A. Ryan Lacdao, K. Hirofumi, P. Allan Abraham Bustria, M. Joaquin Lorenzo Valmoria, K. Hideaki, *Journal of Physics: Condensed Matter* 25, 222001 (2013).
- (31) S. Ovesson, B. I. Lundqvist, W. F. Schneider, A. Bogicevic, *Physical Review B* 71, 115406 (2005).

- (32) M. C. Escaño, T. Q. Nguyen, H. Nakanishi, H. Kasai, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 492201 (2009).
- (33) M. C. S. Escano, H. Nakanishi, H. Kasai, Spin-Polarized *The Journal of Physical Chemistry* A 113, 14302 (2009).
- (34) M. García-Diéguez, E. Finocchio, M. Á. Larrubia,
  L. J. Alemany, G. Busca, *Journal of Catalysis* 274, 11 (2010).
- (35) E. Örücü, F. Gökaliler, A. E. Aksoylu, Z. I. Önsan, Ethanol Steam *Catalysis Letter* **120**, 198 (2008).
- (36) B. S. Çağlayan, Z. İlsen Önsan, A. Erhan Aksoylu, *Catalysis Letter* 102, 63 (2005).
- (37) J. Li, W. P. Tian, X. Wang, L. Shi, *Chemical Engineering Journal* 175, 417 (2011).
- (38) F. Oemry et al., Journal of the Vacuum Society of Japan 57, 277 (2014).
- (**39**) F. Oemry *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **594**, 93 (2014).
- (40) R. L. Arevalo et al., Catalysis Science & Technology 5, 882 (2015).
- (41) J. P. K. Doye, D. J. Wales, New Journal of Chemistry 22, 733 (1998).
- (42) L.-L. Wang, D. D. Journal of the American Chemical Society 131, 14023 (2009).
- (43) M. Wilde et al., Angewandte Chemie International Edition 47, 9289 (2008).
- (44) S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani, *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 9366 (2013).
- (45) M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Aruga, *Surface Science* **482–485**, Part 1, 346 (2001).
- (46) M. Lakhal et al., International Journal of *Hydrogen Energy* **38**, 8350 (2013).
- (47) A. Juan, C. Pistonesi, A. J. García, G. Brizuela, *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 995 (2003).
- (48) B. D. Adams, A. Chen, *Materials Today* 14, 282 (2011).
- (49) A. A. B. Padama, B. Chantaramolee, H. Nakanishi, H. Kasai, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 6598 (2014).
- (50) A. A. B. Padama, H. Kasai, *The Journal of Chemical Physics* 140, 244707 (2014).
- (51) K. Shimizu, W. A. Diño, H. Kasai, *Journal of the Physical Society of Japan* 83, 013601 (2013).

- (52) K. Nobuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, *Journal of Applied Physics* 92, 5704 (2002).
- (53) N. Kunihiro, K. Hideaki, D. Wilson Agerico, N. Hiroshi, O. Ayao, *Japanese Journal of Applied Physics* 42, 4630 (2003).
- (54) N. Ozawa *et al.*, *Journal of Applied Physics* 101, 123530 (2007).
- (55) O. Nobuki et al., Journal of Physics: Condensed Matter 19, 365214 (2007).
- (56) H. Kasai, W. Brenig, H. Müller, Z. Physik B -Condensed Matter 60, 489 (1985).
- (57) W. Brenig, Surface Science 161, 608 (1985).
- (58) H. Kasai, W. Brenig, Z. Physik B Condensed Matter 59, 429 (1985).
- (59) W. Brenig, H. Kasai, H. Müller, in *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces*, A. Yoshimori, M. Tsukada, Eds. (Springer Berlin Heidelberg, 1985), vol. 59, pp. 2-12.
- (60) W. Brenig, H. Kasai, *Surface Science* 213, 170 (1989).
- (61) W. Brenig, S. Küchenhoff, H. Kasai, *Applied Physics A* 51, 115 (1990).
- (62) H. Kasai, A. Okiji, W. Brenig, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 54–55, 153 (1990).
- (63) H. Kasai, A. Okiji, *Progress in Surface Science* 44, 101 (1993).
- (64) W. Brenig, T. Brunner, A. Groß, R. Russ, *Z. Physik B Condensed Matter* 93, 91 (1993).
- (65) W. Brenig, R. Russ, *Surface Science* 315, 195 (1994).
- (66) K. Shimizu, Di, ntilde, W. A. o, H. Kasai, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 11, 72 (2013).
- (67) K. Shimizu, Di, Ntilde, W. A. O, H. Kasai, *Journal of the Vacuum Society of Japan* 56, 425 (2013).
- (68) K. Shimizu, W. Agerico Diño, H. Kasai, *Journal of the Physical Society of Japan* 82, 113602 (2013).
- (69) E. Kampshoff, N. Waelchli, A. Menck, K. Kern, *Surface Science* 360, 55 (1996).
- (70) M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt, *Surface Science* 600, 4113 (2006).
- (71) G. R. Wallwork, *Reports on Progress in Physics* 39, 401 (1976).

- (72) M. Okada *et al.*, *Applied Physics Letters* **89**, 201912 (2006).
- (73) M. Okada *et al.*, *Surface Science* 600, 4228 (2006).
- (74) H. Niehus, C. Achete, *Surface Science* **289**, 19 (1993)
- (75) A. A. Leitão *et al.*, *Physical Review B* **82**, 045408 (2010).
- (76) Y. Tsuda et al., Physical Chemistry Chemical Physics 16, 3815 (2014).
- (77) K. Oka et al., Physical Chemistry Chemical Physics 16, 19702 (2014).

### カーボンナノ材料の機械科学

#### 平原佳織

#### 1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)をはじめとするナノカー ボン材料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、個々のナノ物質を"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 CNT 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. 最近で は,研究を通じて培ってきた電子顕微鏡内マニピュレー ション技術を活かし、エアログラファイトと呼ばれる複 雑な形状の中空状炭素物質の基礎特性評価や,液体の照 射損傷における構造変化の評価などにも取り組んでい る.本稿では2014年度に実施した研究内容について、 いくつか紹介する.

#### 2. エアログラファイト球殻粒子の機械特性

エアログラファイトは、CNT のような中空状炭素繊維 が複雑に3次元ネットワークを形成した超軽量多孔質 体材料である。CNT 凝集体とは異なり、各繊維が炭素 結合により接続されているため、引張り・圧縮双方の変 形に強く、95%圧縮しても元の形状に回復するという優 れた性質を示す<sup>1</sup>。この構造は、テトラポッド型酸化亜 鉛(ZnO)結晶をテンプレートとして化学気相成長法



図1.(左) エアログ ラファイト球殻粒子 のTEM像.(下)粒径 約4µmのエアログラ ファイト球殻粒子の 圧縮試験.



(CVD) により炭素層を堆積後 ZnO を除去することに よって形成できるが、共同研究者の西山らにより合成法 が確立された、ウニ状の ZnO マイクロ粒子<sup>2</sup>を用いると、 直径 100nm 程度の無数の中空ナノロッドが球殻を形成 しているマイクロ粒子が形成できることが見いだされ た(図1)。様々な球殻状マイクロ粒子が報告されてい るが、このエアログラファイト粒子をなす炭素層はそれ らよりもはるかに薄い 10nm 程度である。 球殻がナノロ ッドの凝集体で構成されているためにそのような薄さ でも直径数 μmの球状構造を安定に保てていると考えら れ、世界最軽量のマイクロ粒子といえる。2014年度は、 このエアログラファイト球殻粒子の力学特性を調べる ために、個々の粒子に対して圧縮試験を行った。実際に は、走査電子顕微鏡(SEM) 内でマニピュレータに取り 付けた2本のカンチレバー探針で1個の粒子を挟み垂 直荷重を加えた。そのときのカンチレバーの変位および 粒子の変形過程をリアルタイム観察した。すなわち、荷 重の大きさをカンチレバーの変位とバネ定数から見積 もりながら、粒子の変形との相関が調べられる。約4μ mのエアログラファイト粒子の場合、数百µNの荷重に より約50%の歪みを生じ、除荷後ほぼ元の形状に戻るこ とが示された(図1下)。ただし、厳密な計測では1~数% の残留歪みが確認され、繰り返し大きく歪みを生じさせ ると、残留歪みが蓄積されたり粒子が割れることも分か ってきた。今後詳細な弾性域評価を行うとともに、より 大きな弾性歪み限界を有するマイクロ粒子を実現する ための、エアログラファイト粒子の構造改良などに取り 組んでいく予定である。

#### 3. 高配向 CNT−樹脂複合材電極を用いたナノバブル 発生装置の開発

マイクロバブル・ナノバブルといった微小気泡の発 生方法には、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用いた電気分 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.これまでの研究に おいて、導電性 Si 基板上に垂直配向成長させた CNT を 用いた水の電気分解により CNT 先端部に微小気泡の発



図 2. (a)-(d)それぞれ 0, 2, 4, 8 秒電圧印加したときの CNT 電極シート上におけるナノバブル発生・消滅を示す AFM 像と同一箇所から得た断面図.

生を確認できているが,気泡発生の制御性や、基板から のCNT 剥離などの課題があった。2014 年度には、垂直 配向 CNT をそのままの形状で PDMS 樹脂に埋め込み, 樹脂表面から CNT 先端が突出したシート状電極を作製 し<sup>3</sup>。この電極シート表面では、PDMS が硬化する際に 収縮が生じるために、CNT 先端が存在する部分は高さ 4~200nm の突起状になっていた。実際に電気分解を行 うと、この突起近くで気泡が選択的に発生することが確 認できた。また、気泡成長制御に最適電圧値は 2.5~3.3V の範囲であることが分かり、垂直配向 CNT をそのまま 使用する場合(5~18V)よりも低電圧で安定に気泡を制御 できることが示された。3.17Vで電気分解を行いながら、 2秒ごとに電極表面を原子間力顕微鏡(AFM)観察した結 果、CNT 先端が存在する特定の位置において、高さ 20~120nm 程度のナノバブルが繰り返し発生・消滅する ことが確認できた。気泡の観察される位置は、周辺の凹 凸形状に依存することが示され、 今後ナノバブルを持続 的に保持したり、意図的に離脱させたりする際には電極 表面形状制御が重要であることが示唆された。一方、い ったん発生させたナノバブルをそのまま静置すると 徐々にサイズが減少し、約10時間後には半分以下の高 さになることも明らかにした。水中に浮遊するマイク ロ・ナノバブルについて報告されている自己加圧効果と 同様の現象が生じていると考えられ, そのようなサイズ 減少を直接観察したのはおそらく初めてであるが、基板 との相互作用などにより水中に浮遊した場合とはナノ バブルの置かれている力学場が異なるため、慎重な議論 が必要である。また、電圧印加による気泡成長と組み合 わせてこの現象を利用すれば、狙ったサイズに調整した ナノバブルを持続的に保持できる可能性があり、今後の 課題である。

マイクロバブル制御を目的とした別のアプローチと して、パターニングした CNT を用いた電極作製も試み た。この場合は、樹脂に埋め込むことなくそのままの形 状で電極とした。結果、CNT パターニングのデザイン や電流条件を調整することにより均一なサイズのマイ クロバブルを大量生成できた。図3の例では、電圧印加 時間により直径 10~200 µ m の範囲でサイズ制御でき ていることを示す。今後、自己加圧効果を考慮したサイ



図 3. パターニング CNT 上で観察されたマイクロバブル 成長過程.

ズ制御などを検討する予定である.

#### 4. 凝着力計測によるイオン液体硬化過程の評価

イオン液体は飽和蒸気圧が極めて低いことから、真空 中に試料を置く必要のある電子顕微鏡でも観察できる 液体として注目されている。実際に、濡れた状態の生体 試料観察や、絶縁体試料の帯電防止等に活用されている。 一方、観察中の電子線照射による硬化も懸念されており、 これまでに行った実験より,液体の体積が小さいときや 加速電圧が高いときに顕著に生じる傾向がある。本研究 室の有する SEM マニピュレータを用いれば、イオン液 体のメニスカス架橋を形成して引っ張りながら力計測 を行うことにより、凝着力を調べることができる。そこ で、イオン液体を電子顕微鏡観察に有効活用していく上 で必要な知見を得ることを目的として, 電子線照射した イオン液体の凝着力変化を指標としてイオン液体に対 する電子線照射の影響を調べた。その結果、SEM 観察 中の電子線照射によって、比較的短時間で液滴の表面か ら数 100nm の厚さで固体状の膜が形成され、それより 深い部分では徐々に硬化が進行することが明らかとな った。通常生態観察に用いる照射密度において非照射時 と同じ状態でイオン液体が扱える限界の観察時間は少 なくとも 30 分以上であることなどが示された。

#### 6. 文献

(1) M. Mecklenburg et al., Adv. Mater. 24, (2012) pp. 3486-3490.

(2) Y. Hirota et al. Chem. Lett. 43, (2014) pp. 360-362.



図 3. Si 基板- カンチレバー探針間に形成したイオン液体メニ スカス架橋の(a)破断直前(d)直後の SEM 像および(c)模式図.

### Mg 基長周期積層構造形成の起源に関する理論的研究

#### 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.近年,母相中に長周期積層(Lon Period Stacking Ordered: LPSO)構造が形成された新しいタイ プのマグネシウム合金が河村らによって開発され、優 れた機械的特性を示すことが報告されている.この LPSO 構造では溶質原子の濃度変調と積層欠陥による 構造変調が同期した周期的構造が形成されている.精 力的な実験観察により, LPSO 構造の濃化層では積層欠 陥によって局所的に fcc 構造となった原子配列に溶質 原子が濃化して L1,型クラスターを形成し、それらが 面内に配列していることが明らかにされてきている. このような濃化層は溶質原子同士の相互作用に対して 有利であることが第一原理計算から報告されている. 一方で、濃化層が周期的に配列する物理的起源につい ては未だ明らかでない. このように実験と理論からの 集中的な研究によって LPSO 構造に対する情報は得ら れてきているが、濃化層が周期的に配列する物理的な 起源についてはほとんど明らかにされていない.

本研究では、LPSO 構造における濃化層の間に働く相 互作用を電子状態から解析することを目的として、密 度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて L12型ク ラスターの形成エネルギーを評価し、その積層周期依 存性と積層位置依存性について調べる.また、濃化層 が周期的に積層した場合とランダムな場合をモデル化 してフォノンの状態密度を解析し、LPSO 構造の安定性 におけるフォノンの効果を検討する.

#### 2. L12型クラスター形成エネルギーの第一原理計算

濃化層間の原子数が異なる 10H 構造, 18R 構造, 14H 構造, 24R 構造を考え, 濃化層の面内については L1<sub>2</sub> 型クラスターが $2\sqrt{3}a \times 2\sqrt{3}a$ の周期で規則的に配列し た状態を考えた. 隣接する濃化層間の L1<sub>2</sub> 型クラスタ 一の積層位置について, Fig. 1 に示すように, 10H 構造 と 14H 構造に対しては A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, 18R 構造と 24R 構造に対して C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>をそれぞれ計算した.

第一原理計算には VASP コードを使用し,平面波基 底による PAW 法を適用した.交換相関ポテンシャルに は一般化勾配近似(GGA)を用いた. 平面波のエネル ギーカットオフを 300eV とし, k 点サンプリングは Monkhorst-Pack の方法を用い, 10H 構造と 14H 構造に 対しては 7×7×3 とし, 18R 構造と 24R 構造に対して は 7×7×5 とした. また構造最適化については各原子 に働く力が 0.005eV/Å以下になるまで原子配列の緩和 を行った.

各 LPSO 構造モデルに対して,次式のような L1<sub>2</sub>型ク ラスター1 個あたりの形成エネルギーを計算した.  $E^{f} = (E^{TOT} - N_{Mg}\mu_{Mg} - N_{M}\epsilon_{M} - N_{RE}\epsilon_{RE})/N_{LC}$  (1) ここで $E^{TOT}$ は全エネルギー,  $N_{(Mg,M,RE)} \geq N_{LC}$ はユニッ トセル内のそれぞれの元素の原子数と L1<sub>2</sub>型クラスタ ーの個数である.  $\mu_{Mg}$ は Mg 単結晶の 1 原子あたりのエ ネルギーである. また,  $\epsilon_{(M,RE)}$ は Mg 中の単一溶質原子 のエネルギーであり, 36 原子の Mg 単結晶モデルに対 して溶質原子 1 個を置換した場合の全エネルギーから 35 個の Mg 原子の $\mu_{Mg}$ を除したものである. 負の $E^{f}$ は 溶質原子が分散して固溶している状態に比べて個々の LPSO 構造の L1<sub>2</sub>型クラスターを形成することで得ら



Fig. 1 LPSO structure models and the cluster stacking positions between neighboring solute-element-enriched layers



Fig. 2 Formation energy of  $L1_2$  cluster in Mg-Al-Gd and Mg-Zn-Y LPSO structures.

れるエネルギー利得を表しており、その積層周期依存 性は隣り合う濃化層間の相互作用を反映すると考えら れる.

Fig. 2に Mg-Al-Gd 系および Mg-Zn-Y 系合金に対して 各 LPSO 構造モデルから得られたE<sup>f</sup>の計算結果を示す. Mg-Al-Gd 系と Mg-Zn-Y 系のいずれに対しても,濃化 層の間の原子層数が多く積層周期が大きい LPSO 構造 の方がE<sup>f</sup>の値は低く,14H 構造と 24R 構造でほぼ同等 な値になっている.また,積層周期が大きい方がクラ スターの積層位置に対するE<sup>f</sup>の依存性は小さい.積層 周期が増加することによって,隣接する濃化層間の相 互作用が消失し,孤立した濃化層の状態に近づいてい ると考えられる.これらの結果から,電子状態に由来 して濃化層間に働く短距離相互作用は,隣接する濃化 層を束縛するような引力的なものではなく,斥力的で あることが示唆される.

#### 3. 濃化層の周期秩序化におけるフォノンの効果

濃化層の積層をモデル化するために,次のような一 次元最近接ばねモデルを考える.

$$H = \sum_{l} \frac{p_{l}^{2}}{2M_{l}} + \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \Phi_{l-l'} u_{l} u_{l'}$$
(2)

ここで *M*<sub>1</sub> はサイト1 の質量であり, Φ<sub>Ll</sub>: はサイト間1, *l*: の原子間ポテンシャルを表す.本研究では濃化層に よる原子間ポテンシャルの変化は無視し,質量の変化 について考慮する.そして,ランダムに分布した状態 のフォノン状態密度を計算するために,コヒーレント ポテンシャル近似 (CPA)を適用する. CPA では単一 サイト近似の枠内で不純物散乱を扱って配置平均を行 い,ランダムに分布している系を有効媒質ポテンシャ



Fig. 3 Phonon DOS of 1D model with random mass change



Fig. 4 Difference in the phonon term of free energy between ordered and random configuration

ル $\Sigma(\omega)$ によって表現する.  $\Sigma(\omega)$ とフォノンの2時間 Green 関数 $G(\omega)$ を決定する CPA 方程式は次式で与えら れる.

$$\frac{(1-c)(-\Sigma(\omega))}{1+\Sigma(\omega)G_0(\omega)} + \frac{c(V-\Sigma(\omega))}{1-(V-\Sigma(\omega))G_0(\omega)} = 0$$
(3)

V は質量変化によるポテンシャル項, c は不純物濃度で ある. Fig. 3 に, 質量およびばね定数を規格化した1次 元ばねモデルに対して 1.8 倍の質量の不純物サイトを それぞれの濃度でランダムに分布させた場合のフォノ ン状態密度の計算結果を示す.濃度の増加に伴って 徐々に変化し,濃度が100%のときには1.8 倍の質量の 完全な1次元ばねモデルに対する状態密度に遷移して いる.

質量変化が周期的に配列した系のフォノン状態密度 と、対応する不純物濃度に対して CPA によって計算し たフォノン状態密度をそれぞれ用いて得られた自由エ ネ期的な積層欠陥を導入してクラスターの各サイトに 溶ルギーのフォノン項の差を Fig. 4 に示す.いずれの 周期配列もランダムな状態に比べて自由エネルギーは 低い.そして、周期が短く、濃度が高い方がフォノン による周期配列の安定化はより顕著である.実際に LPSO 構造を形成する合金は原子量の大きい元素を含 んでおり、濃化層を秩序化させるためにフォノンが寄 与している可能性があると考えられる. AI 合金における溶質クラスターの陽電子親和性の理論計算

荒木秀樹、水野正隆

#### 1. はじめに

陽電子消滅測定法は正の電荷を持つ陽電子をプロー ブとして用いる測定法であり、空孔型欠陥を非常に高 感度に検出できる手法として利用されている。これは 陽電子が正の電荷を持ち、原子核から反発を受けるこ とにより空孔型欠陥に局在化する性質を持つことに起 因している。一方、陽電子に対する親和性は元素によ り異なるため、溶質原子が母相の原子よりも強い陽電 子親和性を持つ場合、溶質クラスターに陽電子が局在 化する場合がある。これは陽電子親和性捕獲と呼ばれ ており、永井らは Fe-Cu 合金において Fe 中に析出した Cuナノクラスターに陽電子が局在化することを、陽電 子消滅サイトの原子種を判別可能な陽電子消滅同時計 数ドップラー広がり (CDB) 法により明らかにした<sup>(1)</sup>。 また、永井らは Al-Zn 合金、Al-Ag 合金についても同様 に溶質クラスターに陽電子が局在化することを明らか にしている<sup>(2)</sup>。陽電子親和性の判定には Puska らによっ て求められた元素の陽電子親和性の理論計算値<sup>(3)</sup>がよ く利用されており、永井らが報告している Fe-Cu. Al-Zn. Al-Ag 合金における溶質クラスターによる陽電子親和 性捕獲は Puska らによる陽電子親和性の理論計算値の 傾向と一致している。しかし、Puska らの理論計算値は 各元素の標準状態の結晶構造を用いて求められた値で あり、母相と同じ構造を持つ溶質クラスターの陽電子 親和性の判定に常に適用できるかどうかは明らかでは ない。Bharathi らは Al-Zn 合金おいて理論計算により Zn クラスターに陽電子が局在化することを示している が<sup>(4)</sup>、溶質クラスターの陽電子親和性に関する系統的な 研究は行われていない。本研究では Al 合金中の溶質ク ラスターにおける陽電子の状態を計算し、溶質クラス ターの陽電子親和性について系統的に評価した結果に ついて報告する。

#### 2. 計算方法

Al 母相として 171 原子からなるモデルクラスターを 用いて DV-X $\alpha$ 分子軌道計算<sup>(5,6)</sup>により電子状態の計算を 行った。電荷移動の計算には Mulliken の Population Analysis を利用した<sup>(7)</sup>。次に DV-X $\alpha$ 分子軌道計算によ り得られた電子密度とポテンシャルを利用して陽電子 の波動関数を求めた。陽電子が感じるポテンシャル  $V_{+}(r)$ は静電ポテンシャル  $V_{\rm C}(r)$ と電子-陽電子相関ポテンシャル  $V_{\rm corr}(n_{-}(r))$ の和として次の様に表すことができる。

$$V_{+}(r) = V_{\rm C}(r) + V_{\rm corr}(n_{-}(r)).$$
(1)

電子-陽電子相関ポテンシャル  $V_{corr}(n.(r))$  について は Bronski と Nieminen による一様電子ガス中の理論計 算に基づいた補間式<sup>(8)</sup>を利用した。その後、得られた電 子 密 度 を 用 い て 実 空 間 差 分 法 に よ り 陽 電 子 の Schrödinger 方程式を数値的に解き<sup>(9)</sup>、陽電子寿命を求め た。陽電子寿命値  $\tau$  は陽電子消滅速度  $\lambda$  の逆数で表さ れる。ここで陽電子消滅速度は、

$$\lambda = \pi r_0^2 c \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) g(n_-(\mathbf{r})), \qquad (2)$$

であり、 $r_o$ は古典電子半径、cは光速度、gは Enhancement Factor である。Enhancement Factor は電子が陽電子の周 りに集まる(電子による正電荷の遮蔽)ことにより、 電子と陽電子の重なりが増加する効果を表すパラメー タである。具体的には一様電子ガス中での理論計算値 を電子と陽電子の密度の関数で fitting した補間式<sup>(8)</sup>が よく用いられている。

#### 3. 計算結果および考察

#### 3.1 Al-Zn 合金における固溶体と溶質クラスターの陽 電子寿命値の差

まず、既に理論計算結果が報告されている Al-Zn 合金における Zn クラスターへの陽電子の局在化を確認するため、Zn クラスターの陽電子寿命値を固溶体モデ



 図1 Al-Zn 合金における Zn クラスターと固溶体の陽電子 寿命の理論計算値

ルの値と比較した。固溶体モデルの Zn 原子の配置は、 Al-Zn 間の第5近接までの2対相関関数が完全なラン ダム合金と近い値になるように決定した<sup>(10)</sup>。図1 に Al171モデルクラスターにおける Zn 原子数と陽電子寿 命の理論計算値との関係を示す。構造緩和については Zn クラスター、固溶体モデル共に考慮していない。Zn クラスターの陽電子寿命値は、同じ Zn 濃度の固溶体モ デルの値よりも短くなっている。この結果は、陽電子 が Zn クラスターに局在化することにより、固溶体モデ ルに比べて陽電子寿命値が短くなっていることを示し ている。今回計算した中で最も小さいクラスターであ る Zn13 クラスターにおいても、固溶体モデルと有意な 差が生じていることから、他の元素については13 原子 からなる溶質クラスターを用いて陽電子の波動関数の 計算を行った。

#### 3.2 溶質クラスターの陽電子消滅割合

陽電子の溶質クラスターへの局在化の定量的な指標 として、溶質クラスターでの陽電子の消滅割合を用い ることができる。図2に171原子からなるAI合金中で の13原子溶質クラスターの陽電子消滅割合を示す。3d 遷移金属では溶質クラスターの原子番号が増加すると 溶質クラスターでの陽電子の消滅割合は Mn で急激に 増加しNiで最大値を示して再び低下する。4d 遷移金属 の溶質クラスターでも同様の傾向がみられ Tc で急激に 増加し、Pd で最大値となる。図 3 に Ca13, Fe13, Ni13 クラスターでの陽電子密度の等高線図を示す。Cal3 ク ラスターでの陽電子消滅割合は 1.6 %であり、Cal3 ク ラスターにおける陽電子密度はゼロに近い値であるが、 Fe13, Ni13 と溶質クラスターでの消滅割合が増加する につれて、溶質クラスターにおける陽電子密度が高く なることが分かる。これは溶質クラスターでの陽電子 消滅割合の増加に伴う陽電子の溶質クラスターへの局 在化を示している。



図2 13 溶質原子クラスターにおける陽電子消滅割合



図 3 溶質クラスターにおける陽電子密度の等高線図 (a) Ca13 (b) Fe13 (c) Ni13

#### 3.3 陽電子が感じるポテンシャルと陽電子親和性

溶質クラスターでの陽電子消滅割合は溶質クラスタ ーへの陽電子の局在化を直接的に示す値であるが、溶 質クラスターの濃度やサイズに依存する。したがって、 溶質クラスターに対する陽電子の親和性の指標として 利用するには適切な値ではない。陽電子の分布を決定 する重要な要因は式(1)で表される陽電子が感じるポテ ンシャルである。図4は色々なサイズのZnおよびAg クラスターでの陽電子が感じるポテンシャルを示した ものである。陽電子が感じるポテンシャルの最も低い 値は、溶質クラスターのサイズにあまり依存しない。 そこで、本研究では図5に示すように13原子溶質クラ スターとAl母相との陽電子が感じるポテンシャルの差 を溶質クラスターの陽電子親和性と定義した。



図 4 溶質クラスターでの陽電子が感じるポテンシャル
 (a) Al-Zn 合金 (b) Al-Ag 合金



図5 溶質クラスターの陽電子親和性の定義

#### 3.4 陽電子親和性と陽電子消滅割合との関係

図6に前節で定義した溶質クラスターの陽電子親和 性と陽電子消滅割合との関係を示す。陽電子消滅割合 とスケールを合わせるため、陽電子親和性は正の値か ら負の値の方向にプロットしている。全体的には陽電 子親和性は陽電子消滅割合と同様の傾向を示している。 特に 3d 遷移金属クラスターでは、陽電子消滅割合の変 化は本研究で定義した陽電子親和性でよく再現されて いる。しかし、4d 遷移金属クラスターでは、原子番号 の小さい方で一致していない部分がみられる。例えば、 原子番号 42 の Mo クラスターの場合、陽電子親和性が Al 母相よりも強いにもかかわらず、陽電子消滅割合は 陽電子が Mo クラスターに局在化していないことを示 している。また、4d 遷移金属クラスターの陽電子親和 性は、3d 遷移金属クラスターよりも強くなる傾向を示 しているが、陽電子消滅割合は同程度である。これら の相違は主に溶質クラスターにおける陽電子が感じる ポテンシャルの幅の違いに起因している。

図7はCoとMoクラスターにおける格子間位置周辺の陽電子が感じるポテンシャルを示したものである。



図 6 溶質クラスターの陽電子親和性と陽電子消滅割合 の関係

CoとMoクラスターでは陽電子が感じるポテンシャルの深さはほぼ同じであることから、ポテンシャルの深 さの差で定義している陽電子親和性も同程度となって いる。しかし、陽電子が感じるポテンシャルの幅を見 てみると、Coクラスターでは Al 母相よりも広くなっ ているのに対し、Moクラスターでは Al 母相より狭く なっていることが分かる。その結果、ポテンシャルの 深さは Coクラスターと同程度であるにもかかわらず Moクラスターには陽電子は局在化しない結果となっ ている。このポテンシャルの幅の差は d 電子による原 子核の電荷を遮蔽する効果の差に起因している。

図8は3dおよび4d遷移金属クラスターにおいて陽 電子が感じるポテンシャルの深さと幅を示したもので ある。陽電子が感じるポテンシャルの深さは4d遷移金 属クラスターの方が深くなっているのに対して、ポテ ンシャルの幅は3d遷移金属クラスターの方が広くなっ ている。これは、3d軌道が4d軌道より原子核に近い位



図7 Co13およびMo13クラスターにおける陽電子が感じ るポテンシャル



図8 溶質クラスターにおける陽電子か感じるポテンシャ ルの幅と深さ

置に分布しているため、原子核に近い位置で原子核の 正電荷が遮蔽され、格子間位置のポテンシャルの幅が 広がるためである。したがって、溶質クラスターの陽 電子親和性の精度を改善するためには、陽電子が感じ るポテンシャルの深さだけではなく、ポテンシャルの 幅も考慮に入れた評価方法が必要である。

#### 3.5 元素と溶質クラスターの陽電子親和性の差

図9に本研究で定義した溶質クラスターの陽電子親 和性と Puska らにより計算された元素の陽電子親和性 <sup>(3)</sup>を示す。元素の陽電子親和性は Al を基準にした相対 値を示している。まず、全体的な傾向は大きく異なっ ており、溶質クラスターの陽電子親和性を評価する場 合、元素の陽電子親和性をそのまま適用することはで きないことを示している。共通する特徴としては 3d 遷 移金属と4d遷移金属の途中から原子番号が増加するに つれて陽電子親和性が強くなる点である。これは原子 核の電荷に対する d 電子による遮蔽効果が強くなるた めである。一方、元素の陽電子親和性にみられる 3d お よび4d遷移金属の前半における陽電子親和性の低下は、 主に原子半径が小さくなることにより格子間位置の体 積が減少することに起因している。元素の陽電子親和 性は Fe-Cu<sup>(1)</sup>, Al-Zn, Al-Ag 合金<sup>(2)</sup>における溶質クラス ターへの陽電子の局在化の傾向と一致していたが、こ られの合金では母相と溶質原子の原子半径が近いため、 元素の陽電子親和性が適用できたと考えられる。

溶質クラスターにおける陽電子親和性の起源を明ら からにするため、Al 母相から溶質クラスターへの電荷 の移動量と陽電子親和性との比較を図10に示す。電荷 の移動量の変化は陽電子親和性とほとんど同じ傾向を 示していることから、溶質クラスターの陽電子親和性 は主にAl母相と溶質クラスター間の電荷移動に起因し ていると考えられる。



図9 溶質クラスターと元素の陽電子親和性の比較



図 10 溶質クラスターの陽電子親和性と Al 母相と溶質 クラスター間の電荷移動量との比較

#### 4. まとめ

AI 合金における溶質クラスターの陽電子親和性について、第一原理分子軌道法を用いた理論計算により評価を行った。AI 母相と溶質クラスターにおける陽電子が感じるポテンシャルの差により定義した陽電子親和性は、溶質クラスターへの陽電子の局在化をよく再現する結果となった。Puska らによって計算された元素の陽電子親和性と比較すると、全体的な傾向は大きく異なっているが、原子半径の変化が少ない3d 遷移金属および4d 遷移金属の後半では、d 軌道による遮蔽効果の増加に伴い陽電子親和性が強くなるという共通の傾向がみられる。溶質クラスターの陽電子親和性は主に AI 母相と溶質原子間の電荷移動に起因している。溶質クラスターの陽電子親和性の精度を改善するには、陽電子の感じるポテンシャルの深さだけではなく幅も考慮した定義が必要である。

参考文献

- Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai, F. Kano, Phys. Rev. B 61 (200) 6574.
- (2) Y. Nagaia, Z. Tang, H. Ohkubo, K. Takadate, M. Hasegawa, Rad. Phys. Chem. 68 (2003) 381.
- (3) M. J. Puska, P. Lanki, R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) 6081.
- (4) A. Bharathi, B. Chakraborty, J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988) 363.
- (5) H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 875.
- (6) D.E. Ellis, G. S. Painter, Phys. Rev. B 2 (1970) 2887.
- (7) R. S. Mulliken, J Chem Phys 23 (1955) 1833.
- (8) E. Boroński, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 34 (1986) 3820.
- (9) M. J. Puska, R. M. Nieminen, J. Phys. F: Metal. Phys. 13 (1983) 333.
- (10) K. A. Mäder, A. Zunger, Phys. Rev. B 51 (1995) 10462.

### 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ーレン誘 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 C60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へテロ型薄 膜太陽電池を紹介する。用いるディスコティック 液晶 C6PcH<sub>2</sub>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 (Colhd) 相を とる。この化合物は、disordered columnar 相と なるにもかかわらず、0.1cm<sup>2</sup>/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 cm<sup>2</sup>/Vs および 0.21 cm<sup>2</sup>/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 cm<sup>2</sup>/Vs、電子移動度も最大で 0.8cm<sup>2</sup>/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 cm<sup>2</sup>/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 cm<sup>2</sup>/Vs 近 い電子移動度が観測されている。





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 液のスピンコートによりバルクヘテロ型の太陽 電池が作製できる。ITO 基板上に MoO3バッファ 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/ C6PcH<sub>2</sub>:PCBM/MoO<sub>3</sub>/ITO)の擬似太陽光照射下 において、短絡電流密度 J<sub>sc</sub> = 9.1mA/cm<sup>2</sup>、開放 電圧  $V_{\rm oc} = 0.78$ 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 れた。これは、バルクヘテロ構造が形成されてい るものと考えられが、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。

C6PcH<sub>2</sub>の類縁体 C6TBTAPH<sub>2</sub> と C70PCBM を用いたバルクヘテロ接合太陽電池について検討し、ミクロ相分離構造もしくはモルフォロジー

の制御、バッファ層最適化により、太陽電池の変 換効率を5.3%に向上させることに成功した。図 2に分子構造を示すC6TBTAPH2はC6PcH2と類 似の電子状態をとるが、QバンドとBバンドの 吸収バランスに優れ、また添加剤の導入によりキ ャリア輸送に適切な分子配向を伴う結晶形に変 化する結果が示唆された。さらに、励起子拡散長 を評価したところ、結晶子サイズと同等となった 際に高変換効率となることが明らかとなった。

C6TBTAPH<sub>2</sub> 以外の類縁体を導入した場合に おいても優れた光電変換特性を示すが、相対的に HOMO レベルが高くなるため、起電力が減少し た。また、有機系陰極バッファ層として TPBi を 導入することにより、陰極作製時のダメージが防 止でき、デバイスの安定性が改善した。さらに、 適切な HOMO レベルを有するπ共役高分子ドナ ー材料の添加により、起電力の低下を防止すると ともに、Q バンドと B バンドの間の量子効率を 改善し、短絡光電流を増大させることに成功した。



図2. C6PcH<sub>2</sub>の類縁体 C6TBTAPH<sub>2</sub>の分子構造と、C6PcH<sub>2</sub>および C6TBTAPH<sub>2</sub>と C70PCBM を活性層に持つ有機薄膜太陽電池の電流電圧特性

#### 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 を表する。

#### 参考文献

- 1. T.Hori, Y.Miyake, N.Yamasaki, H.Yoshida, A. Fujii, Y.Shimizu, and M.Ozaki, *Appl.Phys. Express*, **3** (2010) 101602.
- 2. Q-D.Dao, K.Watanabe, H.Itani, L.Sosa-Vargas, A. Fujii, Y.Shimizu and M.Ozaki, *Chem.Lett.*, **43** (2014) 1761.

## Na フラックス結合成長法による大口径 GaN ウエハの実現

今出 完

#### 1. はじめに

GaN 系窒化物半導体は、半導体材料の中では 最も優れた光・電子特性を有しているものの、結 晶育成技術が未完成なため、青色発光デバイスと して実用化されるにとどまっており、GaN 系窒 化物半導体材料の優れた潜在能力をほとんど引 き出せずにいる<sup>(1-3)</sup>。大口径・高品質 GaN バルク 結晶・ウエハ作製技術が確立すると、電力損失が Siの1/6以下のパワーデバイスをはじめ、携帯電 話の 1,000 倍の速度・通信容量を実現する超高速 動作トランジスタが実現する。次世代パワーデバ イス材料として開発されている SiC と比較して も、理論的に GaN の方がキャリア移動度、電子 飽和速度の値が大きく、絶縁破壊電圧も高いため、 高品質 GaN ウエハにより、SiC よりも効率が優 れたパワーデバイスが可能となる。光デバイスに おいては、緑色をはじめ、赤~紫外領域の高出力 発光ダイオードやレーザーダイオード等の新技 術が創出される。太陽電池に活用すれば、現状の 最高値が 40%程度と言われている発電効率を一 気に60%以上に引き上げることができる。

最大の課題である高品質・大口径 GaN ウエハ の作製技術の研究開発は世界中で実施されてい る。最も汎用的な技術として開発されてきたのが GaCl と NH<sub>3</sub> との反応を用いる気相成長法の HVPE 法であり<sup>(47)</sup>、液相成長法としては、1 万 気圧の高圧化で窒素を Ga 融液に溶解させ、GaN 結晶を析出させる高温高圧法、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、そして Na/Ga 混合溶液を溶媒に用いる Na フラックス法が研究されている。

HVPE 法に関しては、技術的にも日本企業が 先行しており、住友電工、サイオクス(旧日立金 属)、三菱化学、古河機械金属等で実用化されて いる。ウエハロ径2インチが全社で市販され、4 インチが試作販売の段階である。サファイア基板 でなく、GaN に熱膨張係数が近い GaAs 基板を 用いている住友電工で6インチGaNウエハが試 作されている。品質に関しては、異種基板上に育 成しているため、全ての製品には10<sup>6</sup>cm<sup>-2</sup>以上の 転位が含まれている。さらに、曲率半径が数 m と極めて反りの大きい形状が問題となっている (8-10)。

液相成長法では原理的に成長環境が平衡状態

に近いことから、何れの方法においても、HVPE 法よりも結晶の高品質化が実現されている。高温 高圧法では、高品質 GaN 結晶が育成できるもの の、高圧装置の厳しい制約から大型バルク GaN 結晶の大量生産には不向きである。アモノサーマ ル法では、水熱法による水晶の育成法との類似性 から大量生産が可能になるという期待感があり、 ポーランドのアモノ社、米国の Soraa 社、三菱 化学等が開発を進めている。アモノ社と三菱化学 は自然核発生で得られた微小種結晶を種結晶と して転位密度が104cm<sup>-2</sup>前後で、曲率半径が50m 程度と比較的反りの少ない高品質 GaN 結晶を育 成しているが、成長速度が HVPE 法に比べ遅く、 Na フラックス法のように個別の結晶同士が合体 して大きくなるという報告はまだ無く、現状で得 られている GaN ウエハのサイズは 1~2 インチ である。さらに、溶媒である超臨界アンモニアが 容器壁等を溶解するため、育成した結晶中に金属 や酸素不純物が混入し、GaN ウエハ中の不純物 濃度に不均一が生じるといった原理的な課題が あり、その低減について研究開発が進められてい る。

Na フラックス法に関しては、後の章で詳しく 説明するが、高品質化と大口径化を両立できる Na フラックス結合成長法が開発され、低反大口 径 GaN ウエハの実現が期待されている<sup>(11-16)</sup>。本 稿では、Na フラックスポイントシード法による 高品質 GaN 単結晶育成、及びそれを応用して開 発された Na フラックス結合成長法について詳 細を述べるとともに、今年度実現した5インチ超 の GaN ウエハについても紹介する。

#### Na フラックスポイントシード法による無歪 GaN 単結晶成長

Na フラックス法では自発的な転位低減成長モ ードが存在するため、高転位密度(10°cm<sup>-2</sup>)の種基 板から、低転位(104cm<sup>-2</sup>)の LPE 結晶が得られる。 更なる転位密度の低減には、種基板・LPE 界面で 新たに発生する転位を極力低減し、自発的転位低 減成長モードを促進する必要がある。一方で、シ リコンや KDP (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)等は、点状の微少種 結晶(ポイントシード)から目的とする結晶を育 成することで、極めて転位密度の低い単結晶が作 製されている。特に、シリコンにおいては「ネッ キング」と呼ばれる育成初期の転位伝播制御技術 により無転位単結晶が実現している。ここでは、 Na フラックス法において大阪大学で開発された ポイントシード法による無転位 GaN 単結晶成長 について説明する。

図 1(a)、(b)にポイントシードの概略図を示す。 GaN 種層には c-GaN テンプレート(気相法にて サファイア基板上に成膜)を用い、(a)で示すよう にその上に、直径 0.5~1.5mm の孔のあいたサフ ァイア板を設置した。(b)に断面からみた様子を 示している。孔の中で露出している GaN 種層の みが種結晶となって成長する。



図 1 (a)ポイントシードの作製方法、及び(b)断 面概略図

図 2(a)~(c)はそれぞれポイントシード法で得 られた GaN 単結晶、及びそこからスライスして 得た c 面、m 面 GaN 基板の写真である。結晶サ イズは最大で、幅 2.1cm、高さ 1.2cm に達した。



図 2 Na フラックスポイントシード法で得ら れた(a)GaN 単結晶、及びそこからスライスして 得た(b)c 面 GaN 基板、(c)m 面 GaN 基板の写真

得られた結晶の c 面、及び m 面スライス結晶 のマッピング CL 像を図 3(a)、(b)に示す。c 面、 及び m 面の大部分で転位に起因するダークスポ ットは観察されず、本手法で得られた結晶はほぼ 無転位であることが分かる。



図 3 (a)c 面 GaN の CL 像 (□80 µ m)、及び(b)面ス ライス GaN 基板のマッピング CL 像 (□80 µ m)

次に、転位消滅機構を明らかにするために実施 した、孔内部の詳細な断面 CL 観察結果について 述べる。図4は、ポイントシード上に成長した典 型的な結晶の断面写真、及び CL マッピング像で ある。同図において、GaN 種層と成長結晶界面 (f)、及び孔の側壁付近((e)、(g))では高いコントラ ストを示しており、マルチドメイン構造であるこ とが予測される。一方で、孔中心付近のコントラ ストは均一であり、かつ(0001)、及び{10-11}に平 行なストリエーションが観察されることから、こ の領域はシングルドメイン構造であることが分 かる。また、マルチドメイン構造領域とシングル ドメイン構造領域の境界が急峻であること、及び 当該領域の SEM 観察結果から、各領域は空間的 に分離しており結晶学的に結合していないと考 えられる。マルチドメイン構造領域では、(f)では ダークスポットが、また(e)、(g)では<11-20>方向 へのダークラインが観察され、これらはそれぞれ 紙面に垂直、及び<11-20>方向に伝播する転位に 起因すると予測される。(h)で見られるシングル ドメイン構造領域では、ダークスポット、及びダ ークラインは観察されない。



図 4 ポイントシード上に成長した GaN 単結晶 の断面 CL マッピング像。(a):評価サンプルの 概略図、(b):全体 CL 像、(c):全体写真、(d): ネッキング部の CL 像、(e)、(g):孔側壁付近の CL 像、(f):GaN 種層と成長結晶界面付近の CL 像、(h) 孔中央部の CL 像

以上の CL 観察結果から予測されるポイント シード上の成長モデルの概略図を図5に示す。成 長初期は、通常の LPE 成長と同様に多数の (10-11)を持ったグレインが形成され(マルチグレ イン構造)、それらが会合する過程で転位が曲げ られ収束することで転位密度が減少する。その後、 ある一点から、単一グレインの優先成長が起こる。 優先成長したグレインは、マルチドメイン構造領 域を覆うように成長し、かつマルチドメイン構造 領域とは物理的に結合していない。マルチドメイ ン構造領域内で曲げられ横方向に伝播する転位 は、孔側壁により終端し、c軸方向に伝播する転 位は、マルチドメイン構造領域と優先成長した単 ーグレインの境界で終端する。よって、ほとんど 全ての転位が孔内で消滅し、成長した単結晶内に は転位が伝播しない。この成長様式はまさしくシ リコンのネッキングと類似しており、GaN 結晶 成長においても、本技術が無転位化に向けて極め て有用であることが示されている。



ポイントシード法で得られた結晶は欠陥がほ とんどなく、極めて高い結晶性を有することが予 測される。そこで SPring-8の高平行度 X 線ビー ムを用いて実施した、GaN 結晶の高精度結晶性 評価結果について述べる。図 6 に本評価に用いた 高平行度 X 線ビームの光学系を示す。



図7に、GaN(300)回折のX線ロッキングカー ブを示す。図中黒四角は、本手法で得られたGaN 結晶のプロファイル、赤線は計算値(完全結晶の プロファイル)を示す。これらのプロファイルが ほぼ一致したことから、本GaN結晶は、極めて 高い完全性を有することが分かる。

結晶性の面内分布を明らかにするため、結晶内 の10点で同様のX線回折評価を実施したところ、 図8に示すように全ての点で理論値に近いプロ ファイル、及び半値幅が得られた。



図 7 GaN(300)X線ロッキングカーブプロファ イル。図中、黒四角は実験値、赤線は計算値(完 全結晶のプロファイル)を示す。



図 8 X 線ロッキングカーブ、及び半値幅の面 内分布

これは、結晶の広範囲にわたって高い完全性を有 する、つまり本手法で作製された GaN 単結晶ほ ぼ完全結晶であることを示している。これまで、 これほどまでに完全結晶に近い GaN 単結晶育成 の成功例はなく、Na フラックスポイントシード 法は、Si に匹敵する GaN 単結晶製造方法として 極めて有用であると言える。

#### 3. 結合成長法による大口径 · 高品質 GaN 結晶 成長

Na フラックスポイントシード法では、高い完全 性を有する GaN 単結晶成長が可能であるものの、 成長速度が十分でなく(<50µm/h)、実用化に必要 とされている6インチのGaN 単結晶を実現する ためには、数ヶ月の長期間を要する。そこで、高 い完全性を有したままGaN 単結晶を効率良く大 口径化するため、大阪大学ではNa フラックス結 合成長法を開発している。Na フラックス結合成 長法のコンセプトを図9に示す。

Na フラックス結合成長法は、多数のポイント シードを周期的に配列し、それぞれから成長した 高品質 GaN 単結晶を結合させながら成長させる ことで、短時間で大口径の GaN 単結晶を得る新



図9 Na フラックス結合成長法のコンセプト

しい手法である。本手法の最大のメリットは、ポ イントシードを配列する面積を増加させるだけ で、装置が許す限り大口径 GaN 結晶の成長が可 能な点である。加えて、主流の HVPE 法で問題 となっている、サファイアと成長した GaN 結晶 の熱膨張係数差に起因する基板の反りが本手法 ではほぼ生じない。さらには、ポイントシード中 に多く含まれる転位が成長中に低転位化する機 構が存在し、高品質化が可能となる。以下に代表 的な結晶の評価結果と、原理を述べる。

図 10(a)は2インチ領域全面で一体化した厚さ 1mm の結合 GaN 結晶写真である。サファイア 基板は自然に GaN 結晶から剥離した。図 10(b)~(d)にそれぞれ得られた結晶の表面 SEM 像、裏面 SEM 像、CMP 後の表面 SEM 像を示 す。図 10(b)に示す表面 SEM 像より、結晶表面 は c 面、及び(10-11)面からなる多数のグレイン が存在することが分かった。しかしながら、図 10(c)に示す裏面 SEM 像より、成長初期の段階で は、各ポイントシードから成長した結晶同士は完 全に結合していることが分かる。加えて、図 10(d) に示す CMP 後の表面 SEM 像より、ほぼ全ての グレインが結合しながら成長している。



図 10 結合成長法により得られた(a)2 インチ GaN 結晶写真、(b)表面 SEM 像、(c)裏面 SEM 像、及び(d)CMP 後の表面 SEM 像。

得られた 2 インチ結合結晶から切り出した 10mm 角サンプルについて、(002)および (102)GaNのX線ロッキングカーブプロファイル (X 線照射スポットサイズ:3mm×0.6mm)のマ ッピング測定結果を図 11(a)、(b)に示す。半値幅 は、002 回折で 27.7~30.6 arcsec、102 回折では 13.3~15.8 arcsec であり、結晶性はウェハ全面 にわたって良好、かつ均質であることが分かる。 図 11(c)は、102 回折の半値幅のX線照射スポッ トサイズ依存性を示す。図 11(c)より、照射スポ ットサイズを 3mm×0.6mm から 10mm× 3.2mm に増加させても、シングルピークが得ら れ、ほぼ同程度の半値幅であった。これらの結果 は、結合 GaN 結晶は広範囲で高い配向性を有し ていることを示している。本研究で用いたマルチ ポイントシード GaN 基板では、照射スポットサ イズ 10mm×3.2mm の中に少なくとも約 250 個 のポイントシードが含まれる。加えて、各ポイン トシードには MOVPE 成長時に生じた約 300arcsec の配向ずれが存在する。それにも関わ らず、図 11(c)に示すように、広範囲で狭い半値 幅が得られることから、Na フラックス結合成長 では、各ポイントシードから成長する各グレイン が極めて良好に配向しながら成長することを示 している。



図 11 (a)(002)及び(102)GaNのX線ロッキング カーブプロファイルの面内分布、及び(c)102 回折 のX線照射スポットサイズ依存性

CL像、およびエッチデコレーション法により 転位密度を見積もった。一般的に、パンクロマテ ィック CL 像におけるダークスポット、および NaOH-KOH 溶液中でのエッチングで生じるエ ッチピットは、転位に由来すると考えられており、 本研究でもダークスポット、およびエッチピット の位置は一致した。エッチング後の SEM 像を図 12(a)に示す。図 12(b)はそれぞれ結合境界付近と 結合境界以外の高倍率 SEM 像である。図 12(b) より、転位密度は結合境界以外で 10<sup>2</sup> cm<sup>-2</sup>、結合 境界で 0~10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>程度である。



図 12 (a)結合成長の模式図、及びエッチング後の(b)結合境界付近、(c)結合境界以外の高倍率 SEM 像 次に、2 インチ結合 GaN 結晶の曲率半径について述べる。曲率半径は、GaN(002) XRC のマッピング測定を行い、次式を用いて算出される。

 $R l = \Delta x / \Delta \omega \quad (1)$ 

ここでΔωは XRC ピークトップ角度の差分、Δx は測定点間の距離である。図13は、GaN テンプ レート(黒丸)、マルチポイントシード基板(白丸)、 およびサファイアから剥離した後の結合 GaN 結 晶(黒四角)の XRC ピークトップ角度のマッピン グ測定結果である。(1)式より、曲率半径は、図 13 における直線の傾きの逆数に相当する。各サ ンプルの曲率半径を求めると、GaN テンプレー トは4.4 m と大きな反り(小さな曲率半径)を有し ているが、マルチポイントシード基板および結合 GaN 結晶はともに 100 m(X線回折装置の測定限 界)以上と、極めて反りが小さいことが分かる。



図13 X線ロッキングカーブピークトップ角度 の場所依存性

この曲率半径の推移より、結合成長は以下のプ ロセスで進むと予測される。まず、GaN テンプ レートは、GaN 層とサファイア基板との熱膨張 係数差により大きく反っている。しかしながら、 パターニングにより GaN 層がポイントシード状 に分離されることで熱膨張係数差に起因する歪 みが解放され、反りが解消される。この反りの少 ないマルチポイントシード上に Na フラックス 結合成長が起こり、反りの少ない結合 GaN 結晶 が成長する。Na フラックス成長後の降温開始に 伴い、結合結晶とサファイア基板の熱膨張係数差 により歪が生じると考えられるが、直ちにマルチ ポイントシード部分で剥離し、その歪は解消され ると考えられる。これは、結合 GaN 結晶とサフ ァイア基板の剥離性の高さによって実現したと

考えられる。Na フラックス法ではサファイア基 板上への GaN 核発生が起こりにくいため、サフ ァイア基板と結合 GaN 結晶との接触界面はマル チポイントシードの総面積に限定される。本研究 で用いたマルチポイントシードの総面積割合は 2インチ領域の約 20%と小さいため、結合 GaN 結晶とサファイア基板間に生じたわずかな歪み でも剥離したと考えられる。ここには示していな いが、各ポイントシードの直径が大きく、結合 GaN 結晶とサファイア基板の接触界面積が大き なマルチポイントシード上に Na フラックス結 合成長を行った場合、反りは増大し、多数のクラ ックが発生することが分かっている。類似の方法 に、過去報告されている ELO (Epitaxial lateral overgrowth) 法や Deep (Dislocation elimination of inverted-pyramidal pits) 法があるが、これら の手法では、パターニングサイズが本手法より2 オーダー小さく、サファイアと GaN 層の界面積 が 50%以上と広い。そのため、マルチポイント シード基板と比較すると、成長した GaN 結晶と 種に用いた異種基板の剥離性が乏しいと考えら れる。開発した、GaN とサファイア基板の界面 積が極めて小さい、Na フラックス法は、ポイン トシード以外のサファイア基板上へ核生成が起 こらず、かつポイントシード上に核生成した GaN 結晶の横方向成長が速いという特徴を有し ているため、数百ミクロンオーダーパターンのマ ルチポイントシード上での結合成長が可能とな り、結果として、結合 GaN 結晶とサファイア基 板が容易に剥離し、極めて反りの小さい結合 GaN 結晶を得ることができる。

#### 4. まとめ

2,3 で述べた技術により、マルチポイントシー ドを用いた Na フラックス結合成長法により、4 インチ、及び6インチマルチポイントシード基板 上への結合成長を実施し、図 14 に示すように、 それぞれ 3.7 インチ、5.4 インチの結合 GaN 結 晶を得ることに成功した。これは、転位、反りと もに小さい高品質 GaN 結晶としては世界最大の サイズである。



図 14 Na フラックス結合成長法で作製した (a)3.7 インチ、及び(b)5.4 インチ結合結晶写真
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 意を表する。また、放射光 X 線回折評価は、下 田氏、津坂准教授(兵庫県立大学)、松井所長(兵庫 県放射光ナノテク研究所)らにより SPring-8(BL) を用いて実施された。あわせてここに感謝の意を 表する。

## 参考文献

- (1) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1998 (1991).
- (2) W. Saito, Y. Takada, M. Kuraguchi, K. Tsuda, I. Omura, T. Ogura, and H. Ohashi, IEEE Trans. Electron Devices 50, 2528 (2003).
- (3) S. Tomiya, H. Nakajima, K. Funato, T. Miyajima, K. Kobayashi, T. Hino, S. Kijima, T. Asano, and M. Ikeda, Phys. Status Solidi A 188, 69 (2001).
- (4) T. Paskova, V. Darakchieva, P.P. Paskov, B. Monemar, M. Bukoowski, T. Suski, N. Ashkenov, M. Schubert, and D. Hommel, Phys. Status Solidi C 3, 1475 (2006).
- (5) H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A.A. Yamaguchi, and A. Usui, J. Cryst. Growth 350, 44 (2012).
- (6) K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, J. Cryst. Growth 311, 3011 (2009).
- (7) D. Gogova, A. Kasic, H. Larsson, C. Hemmingsson, B. Monemar, F. Tsuomist, K. Saarinen, L. Dobos, B. Pecz, P. Gibart, and B. Beaumont, J. Appl. Phys. 96, 799 (2004).
- (8) T. Paskova, and K.R. Evans, IEEE J. Selec. Top. Quantum Electron. 15, 1041 (2009).
- (9) J.K. Liou, Y.J. Liu, S.Y. Cheng, P.C. Chou, C.C. Chen, and W.C. Liu, Mater. Sci. Forum 694, 842 (2011).
- (10) K.M. Chen, H.H. Huang, Y.L. Kuo, P.L. Wu, T.L. Chu, H.W. Yu, and W.I. Lee, J. Cryst. Growth 311, 3037 (2009).
- (11) T. Yamada, H. Yamane, Y. Yao, M. Yokoyama, and T. Sekiguchi, Mater. Res. Bull. 44, 594 (2009).
- (12) F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth 310, 3946 (2008).
- (13) F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth 311, 3019 (2009).

- (14) M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, Cryst. Growth Des. 12, 3799 (2012).
- (15) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Appl. Phys. Express 5, 095501 (2012).
- (16) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Phys. Status Solidi C 10, 400 (2013).

## プラズマおよびプラズマ表面相互作用解析

## 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、それらの持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: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<sub>2</sub>O や Na<sup>+</sup>が拡散 しにくく、また、高い引張り応力を持つ。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 ッパ膜)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。本研究では、当研究室で独自に開発した古典的原 子間相互作用モデルによるシミュレーションを行った。 本シミュレーションでは、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 の古典的モデルが用いられ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(以下では、SiN と 略記)、SiO2、Si等の基板の数値モデルを作成し、入射 イオン種として、各種のフロロカーボン (FC)、HFC イオンや、低エネルギーラジカルとして、H ラジカル などを、一定の入射エネルギー・入射角でモデル基板 に照射し、得られたシミュレーション結果から、スパ ッタリングイールドや表面組成の評価を行った。

本研究では、特に、実際のプラズマプロセスに、よ

## 浜口 智志、 吉村 智、 唐橋 一浩

### 幾世 和将、伊藤 智子、磯部 倫郎

り近い条件として、水素ラジカルとFCイオンの同時照 射シミュレーションを行った。図1に示すように、SiN のスパッタリングイールドは、水素ラジカル照射量依 存性が高く、プラズマプロセスにおける実験結果と定 性的に一致する。プラズマ実験では、イオンやラジカ ル照射量の定量的評価が極めて難しい。一方、シミュ レーションとほぼ同じ条件でイオンおよびラジカルの 照射量を制御できるマルチビーム実験は、シミュレー ション結果と実験結果の定量的比較が可能であり、プ ラズマ表面相互作用の素過程解析に有用である。



図 1: SiN および SiO<sub>2</sub> 基板に、500eV の CF<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンと H ラジカル (入射エネルギー0.5eV) を同時垂直入射した 際のスパッタリングイールドのフラックス比依存性。 MD シミュレーション結果。図から分かるように、いず れの基板も、水素ラジカル照射量に比例して、スパッタ リングイールドが上昇しているが、SiN のほうが、H ラ ジカルフラックス依存性が高い。

## 3. クラスタービームプロセス

磁性体材料のエッチングプロセスや、Siの表面単層 膜酸化プロセスの新たな手法の開発を目指し、ガスク ラスタービームを用いた磁性体材料のエッチングプロ セスの開発を行った。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を生成し、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 ためには、各 CO 分子を、極めて微小な運動エネルギ ーで入射する必要があるが、CO クラスタービームは、 各分子を低エネルギーで、かつ、大きなフラックスで 基板表面に入射することが可能である。一方、Si の原 子層エッチング(ALE)の一つの手法として、Si の一 層だけを酸化し、酸化膜のみを他の手法により除去す る手法が考えられる。通常の酸素プラズマ照射では、 酸素の入射エネルギーが高く、原子層レベルの高速の 酸化は難しい。このため、本研究では、Si の O<sub>2</sub> クラス ター照射についての解析も行った[1]。

## 3. マルチイオンビームによるプラズマ表面相互作用 の実験解析

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解明するため、 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。

本稿では、特に、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た研究について、概略を述 べる。



図 2: Ta 表面に 1,000 eV の CO+ および N+ イオン を詳細した際のスパッタリングイールドの角度依存性。

その一例として、磁性体材料エッチングにおけるマ スク材料として広く用いられているTaのスパッタリン グイールドの角度依存性の計測例を図2に挙げる。磁 性体エッチングプロセスでは、CO/NH<sub>3</sub> あるいは CH<sub>3</sub>OH 等を用いプラズマが用いられるが、最近の研究により、 磁性体そのもののエッチングイールドは、ほとんど、 物理スパッタリングにより、エッチング選択性は、マ スク材料のスパッタリングイールドの低下によるもの であることが明らかになった。本研究では、マスク材 料である Ta 表面の酸化度の違いによって、スパッタリ ングイールドが大きく変化することを示し、入射 CO イ オンによる表面酸化度が入射角度に依存することによ り、スパッタリングイールドの角度依存性が大きいこ とを示した[2,3]。

## 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。 本研究では、プラズマに照射された純水中に生成され る化学種の1次元反応輸送シミュレーションコードを 開発した。具体的には、電場とのカップリングおよび 溶液の対流による移流項を導入し、また、多くの文献 に掲載されている化学反応式を整理し、水和電子を含 む 37 化学種 111 化学反応式に対する反応についての並 列化コードを開発した。本シミュレーションにより、 気液界面近傍に 100 nm から 1µm 程度の厚さの化学反 応層(反応境界層)が形成されることが明らかになっ た。1cm 以上の深さの容器に移流拡散する化学種の密 度分布を正確に解析するためには、特に、気液界面近 傍で、数 nm の空間解像度を持つシミュレーションが必 要である。図3にシミュレーションの一例を示す。

### 5. ゴム表面高機能化プラズマプロセスの開発

ゴム素材(熱可塑性エラストマーと合成ゴム)の世 界市場は、現在約7.5兆円規模であり、それらを用い たタイヤ等のゴム関連製品の市場規模は、極めて大き い。ゴム市場は、新興国の自動車市場の急速な増大と ともに、現在、年6%代の急成長を遂げている。こうし た中で、日本のゴム製品製造業界は、新興国との間で 価格競争に陥らないため、高付加価値製品の開発に非 常に高い関心がある。ゴムおよび(シリコーン等)高 分子化合物等の高付加価値製品の例として、防振材、 自動車・船舶・航空機等の燃料系・吸排気系等極限環 境下のシール材、人工関節や細胞培養容器などの医療 部材等があり、その応用例は多岐にわたる。



図3:純水中に気相中のプラズマで生成されると考えられる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, および O<sub>3</sub>を10秒間照射した 際の、水中における化学種の深さ方向分布。横軸は、水面か ら深さを対数表示したもの。数値シミュレーション結果。

我々は、プラズマ表面処理により、ゴム材料および ゴムと異材料との接触面の高機能化を可能とすること により、ゴム・高分子化合物製品の高付加価値化・製 造プロセスの低コスト化を図ることを目的として研究 を行った。具体的には、(1)離型用金型用プラズマ Si02 コーティングの特性解析、および(2)ゴム材料 上のダイヤモンドライクカーボン(DLC)形成プロセス の開発に関して、研究を行った。以下では、(2)の結 果について、簡単に記述する。

本研究では、様々な工業用ゴム基板サンプル上に、 DLC 成膜を行い、その表面解析を、顕微レーザーラマン 分光測定装置を用いて行った。DLC 成膜は、杉本敏司准 教授の協力を得て、杉本研究室のインバータプラズマ 装置を用いて行った。インバータプラズマ装置は、数 百ナノ秒オーダーパルス幅の電圧を印加してプラズマ 生成を行うことから、基板の温度上昇を抑えることが 可能であるため、比較的熱に弱い材料に対してもプラ ズマ照射可能である。本実験では、周波数 20kHz、印加 電圧は、最大電圧 0.69 kV および最少電圧 0.67 kV の 条件で、Ar と CH<sub>4</sub>の混合ガスを用いて生成したプラズ マを、20分~60分間、ゴムサンプル表面に照射した。 図4に、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)に ついて DLC 成膜実験を行ったラマン分光のスペクトル の一例を示す。下地ゴムにすでに DLC 状のピークがみ られるため、成膜による表面の DLC 形成の判別が難し いが、図では、1540/cm付近に、微弱ではあるが下地ゴ ム材にはないピークが観測され、下地材にないカーボ ン膜がゴム表面上に生成されていることが分かる。今 後、プラズマ条件の最適化とともに、今回成膜した膜 の摩耗試験等の特性評価と企業との協力のもとに行う。



図4: EPDM ゴムサンプルにおけるラマン分光結果。下 から,プラズマ未照射,プラズマ照射時間が20分、60分の 結果を示す。

## 6. 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 場合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[4,5]。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。これまでに、酸化ケイ素基板ヘイン 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ている [6,7]。本研究では、触媒活性が起こる入射インジウム のエネルギー敷居値を調べた。その結果、敷居エネル ギーは 400-470eV の間にあることが分かった[8]。

## 7. ゼオライトへのインジウム担持による新しい触媒開 発

ケイ素を含有するゼオライトは、分子レベルで蜂の 巣状に3次元に連結する細孔構造を持っており、その内 部比表面積は大きい。そのため、ゼオライトにインジ ウムを担持し、上記のようなケイ素とインジウムの相 互作用を発現させることができれば、高効率等の特長 をもった新しいタイプの触媒が実現する可能性がある。 さらに、反応 終了後の触媒回収が容易、再利用可能、 等といった利点も期待できる。

本研究では、新規反応触媒の開発を目指す前段階と して、 ゼオライトへのインジウム担持を試みた。実験 は、以下の手順で行った。まず、イオンビーム入射実 験用ゼオライトターゲットの試作、および、試験を行っ た。次に、インジウム イオンビームを生成し、その 質量とエネルギーの分析を行った後に、このインジウ ムイオンビームをゼオライトター ゲットに入射する 実験を行った。入射イオンのエネルギー は約 500 eV とし、ドース量の異なる3個のサンプルを作 製した。 また、これらのサンプルを蛍光 X 線と X 線 回 折 により分析した。最後に、サンプルの 触媒特性の評 価も試験的に行った。

作製したサンプルの表面分析の結果、ゼオライト上 にインジウムが担持されていることが確認された。一 方、benzhydrol と acetylaceton 間の炭素- 炭素結合形 成反応について試したが、残念ながら触媒効果 は観 測されなかった。反応が進行しなかった原因は明らか にはなっていないが、インジウムの担持量が不十分で あった可能性がある。インジウム系の物質が触媒とし て機 能する化学反応は、今回の反応以外にもいくつ か報告があ る。そこで他の化学反応に関して、今回 のサンプルが触 媒効果を有するか否かを検証する実 験を計画している[9]。

### 8. イオンビーム誘起 CVD 法による SiC の成膜

次世代の省エネ大電力ワイドギャップ半導体として 期待されている、シリコンカーバイド(SiC)のシリコン 基板へのヘテロエピ成長を試みる実験を行った。こう した研究は、これまでに様々な手法を用いて行われて いるが、我々はイオンビーム誘起 CVD 法(IBICVD)に着 目した。IBICVDは、これまでナノレベルの立体構造形 成や磁気媒体の開発に使われてきたが、SiC 成膜に応用 した例はほとんどない。この手法では、イオンビーム のアシストにより、通常の CVD の場合に比べて、成膜 時の基板温度を低くすることが可能であると期待され る。本研究では、特に、原料としてメチルシランを用 いた。ガスの流量は 1.2 sccm、イオンビームにはアル ゴンを選び、ビーム入射により膜が損傷しないよう、 比較的低めの 100 eV とした。600 度のシリコン基板に メチルシランを吹き付けつつアルゴンイオンビームを 重畳する実験を行った。その結果、IBICVD の効果によ り SiC が成膜することが分かった [10]。

#### 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)、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、大阪大学 GapFund、大阪大学国際 合同会議(シンポジウム)助成、日本学術振興会二国 間交流事業のほか、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、(株)フコク、建築研究開発コンソーシアム 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(大阪大学付属病院)、馬場章夫 教授(大阪大学理事・副学長)、安田誠教授(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)、瀬木利夫助教(京都大学工学研究科)、 木下啓蔵教授(東北大学)、U. Czarnetzki 教授(Ruhr University Bochum: 独)、Stephan Reuter 博士 (INP Gerifswald: 独) および、それぞれの研究チームメンバー の方々に、心より謝意を表する。

#### 参考文献

- [1] K. Mizotani, M. Isobe, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, Plasma Fusion Res. (2015), *in press*.
- [2] M. Satake, M. Yamada, H. Li, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Tech. B (2015) *submitted*.
- [3] H. Li, Y. Muraki, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Tech. A 33(04) (2015) 040602 (5pp).
- [4] S. Yoshimura, K. Hine, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Appl. Surf. Sci., 257 (2010) 192.
- [5] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 10 (2012) 139.
- [6] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Thin Solid Films, 520 (2012) 4894.
- [7] S. Yoshimura, K. Ikuse, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 315 (2013) 222.
- [8] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 12 (2014) 197.
- [10] S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 13 (2015) 174.

## プラズマプロセスとポリマー材料の高機能化**Ⅱ**

杦本敏司 Faiz Azlan 中山 卓 石井 健太郎

## 1. はじめに

近年になり、ポリマー材料は耐熱性、加工性、耐薬品 性などの改良がなされ、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.このようなポリマー材料に、放電プラズマは、特 に表面改質処理や薄膜形成処理のプロセスとして、既 に応用されてきた.今後も、より積極的にプラズマ技 術のポリマー材料への適用を検討し、研究開発を進め ていく必要がある.その一環として、本報告では、独 自な方法で発生させるインバータープラズマ<sup>1,2)</sup>の応用 研究として成果があったシリコーンポリマー板の表面 処理、およびポリスチレン板の表面処理の研究につい て説明する.また、今後の研究について、および共同 研究についての概要を説明する.

#### 2. シリコーンポリマーの親水化効果の退行の抑制 II

シリコーンは、シリコンを主成分とするオイル状の物 質で、撥水剤や消泡剤として我々の身近で使われる. そして、そのポリマー(SP)は、特に耐熱性に優れるゴ ム材料となり、これも生体に有害な成分はほとんど含 まないため、医療用のチューブなどに不可欠な材料と なっている.短所として接着加工の困難さが上げられ るが、それもプラズマ照射法により改善されてきた. しかし、その処理効果は数時間しか持続しないという 問題が残っている.

本研究では、SPフィルム材料表面が有する性質について調べ、プラズマ処理による親水化効果の持続(親水 性退行の抑制)を目的とする.プラズマ照射実験は、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(図1)、試料の表面の状態は、水の接触角 θを測定して評価した.

その結果,まず,プラズマ照射直後に良好な親水性(θ ≒10°)が得られること,時間経過とともに親水性が退 行することを昨年度の年報<sup>3)</sup>で報じた.つまり,プラズ マ照射後の低温保存法は,PS材料において親水性の持 続に効果的であることを確認した.

ここではさらに、プラズマ処理の前処理としての試料の加熱エージングとその実験結果について説明する<sup>4)</sup>. 前処理は、SP板試料(t0.5~1mm)をアルミ板で作製した



図1 インバータープラズマ表面処理装置<sup>1,2,4)</sup> ガス雰囲気:酸素 200 Pa, 放電電力(インバータ ー電源出力) 20W, 電極 φ 80mm, 放電波形 両 極性矩形波 1 μ s 幅, 放電電圧 1.5kVpp, 繰り 返し周波数 5 kHz)



図2加熱前処理を行ったシリコーンポリマーのプラズ マ処理後の親水角の推移<sup>4)</sup> 熱処理温度:130℃,熱処理時間30h,60h,90h プラズマ処理後の保存温度:約20℃(室温). 加熱時間が長いほど親水化状態の戻りが遅い ことが観察された.

箱に入れ、それをホットプレートに乗せて 130℃で加熱 する方法とした.加熱時間は 30 時間,60 時間,90 時 間とし、加熱していない試料と合わせて 4 種類の条件 の試料を作製した.なお、この前処理が有効なのは、シリ コーンポリマーに内包されているとされる未結合のモノマー や低分子成分が撥水性の発現に寄与し、それらが加熱に より蒸散・減少するためと考えられている. 次に、図1に示す装置を用いて、同様に各試料のプラ ズマ照射を行い、試料の表面の状態をθで評価した結 果を図2に示す.図2から加熱時間が長いほど親水状態 の戻りが遅いことがわかり、前処理が有効であることが実証 された.

本研究での特に独自なこととして、これまでに述べた前 処理法と低温保存法を併用する実験を行い、親水性の両 者による加算的な退行抑制効果があることを確かめたこと が挙げられる.今後は、最適な各処理条件を求めること が課題である、

## 3. ポリスチレン(PS)板材料の親水化 Ⅱ

PS 材料は、安価かつ化学的に安定な素材であり、包 装や容器等に多用されている.しかし、この表面は親 水化処理しにくく、処理できても、その効果はかなり 早く退行する.一方、強い処理による材料表面の粗化 や、深部にまで影響を与えることは避けたい.そのた め、昨年度は水素プラズマによる表面処理を試み、約1 ヶ月程度は処理効果が持続することを報告した.



- 図3左:試料ホルダーと放電用電極 下部のステージ上に試料のPS板(\$30mm×t1mm)がセットされている.
  - 右:プラズマ照射時.炭化水素からの青い発行 と水素からの薄ピンク色の発光が観察され た.

本年度は、PS 材料表面に、親水性の薄膜を形成する 表面改質処理法を提案して試みた<sup>5)</sup>.薄膜形成は、イン バータープラズマ装置を用い、メタノール(ガス)を原料 とする低圧力でのプラズマ CVD プロセスによる.本処 理法により、表面に極性基(-OH 等)を含む極薄の有機 質膜が形成され、親水性をより長く持続することが期 待された.

その実験の状況を図3に 接触角の推移を図4に示す. なお,接触角の測定に関しては,従来の親水化処理法 として一般的な低圧  $O_2$ ガスプラズマ処理,および標準 的なポリマー材料として PET 材料を選び同時に処理を 行い比較した.その結果,本研究で提案した処理法は PS材料表面の親水化処理に有用であることが分かった. なお,形成された薄膜の厚さは10nm前後であること, また極性基の種類については XPS 分析により確認した.



図4 インバータプラズマ CVD 法による PS 板の親水化
 処理の結果

従来の酸素ガスプラズマ処理では効果は約10 日持続したのに対し,本処理法(メタノールガスプ ラズマ CVD)では30日間効果が持続した.なお, ここでは接触角が60°以下を親水性が良好であ り,処理効果が持続していると判断した.

### 4. 今後の計画など

現在、プラズマによる還元処理法およびその分析法の開発を行っている.また、共同研究として、低エネルギイオンビーム装置を用いた SiC 薄膜の形成<sup>6)</sup>, PS 材料の窒素プラズマ処理<sup>7)</sup>の研究を行い成果があった.

**謝辞**: 各研究は,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 だよど.
- N. Murakami, K. Tanaka, S. Sugimoto, M. Kiuchi, S. Goto, Surf. Coat. Technol. 136 (2001). 265.
- 3) 杉本敏司, 2013年センター年報.
- F. Azlan, S. Sugimoto, Online proceedings of PLASMA 2014 (18-21 Nov., 2014, Niigata) 20PB-095.
- 5) 石井健太郎 卒業論文(大阪大学 2015.2).
- S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, and M. Kiuchi, ISSS-7 (2-6 Nov., 2014, Shimane) 4PN-112.
- 7) 後藤健作, 斉宮大, 礒部倫郎, 杉本敏司, 浜口智志, 第 62 回応用物理学会春季講演会(2015) 13a-A27-12.

## 構造や凝縮相をともなう新規プラズマ応用の開拓

伊藤剛仁 近藤崇博 鷹尾治樹 後藤拓 妻木正尚

## 1. はじめに

プラズマは、高エネルギー自由電子の存在により、 高い非平衡性をもたらす反応プロセス雰囲気として用 いられてきている。従来のプラズマ応用では、半導体 プロセスに代表されるよう真空雰囲気における均一な プラズマが主であったが、本研究グループでは、プラ ズマに構造を持たせる、あるいは凝縮相との相互作用 をもたらすことにより、プラズマ応用の新展開を目指 している。

本年度においては、①磁化マイクロプラズマ内で安 定的な構造を自己形成するドリフト波に関する研究、 ②レーザー誘起粒子束照射イオン液体法によるナノ粒 子合成、③プラズマを用いた二酸化炭素変換、④同メ タン変換、⑤光支援光子援用熱電子発電素子の汎用化 および効率化に向けた研究、⑥プラズマ誘起ミクロ液 相反応の開発、⑦和周波発生分光によるプラズマ誘起 液相反応における界面水分子構造診断、⑧高圧力流体 雰囲気におけるレーザー誘起プラズマナノ構造物質合 成等に取り組んだ。その中から、後者3項目に関し、 より詳細を以下に紹介させていただく。

## 2. プラズマ誘起ミクロ液相反応による酸化亜鉛ナノ 粒子合成

本研究では、プラズマ中に浮遊するミクロ液相内で、 プラズマによって誘起される反応を促進することによ り、ミクロ液相といったある種の閉じた空間でのプラ ズマ誘起液相反応をもたらすことを目的としている。 本手法の開発により、ミクロ液相内に供給した原料の 組成や濃度に依存した生成物の作製が期待できる。

本年度は、プラズマ誘起ミクロ液相反応による酸化 亜鉛ナノ粒子合成に取り組んだので、その結果を報告 する。

図1に、本研究で開発した実験装置の概略図を示す。 内径4mm、外径6mmの石英絶縁管を用い、管内にミ ストを含むHeを供給の上、外部の電極と内部のタング ステン電極に交流電圧(約30kHz、9kVp-p)を印加する ことで、タングステン電極の先端から箒状に広がる誘 電体バリア放電を生成した。

既知の濃度(0.5~2 mM)で酢酸亜鉛二水和物を溶解 したミストを供給することで、ZnOナノ粒子合成を行 った。生成したナノ粒子はプラズマ生成下部に設置し た Si 基板上に捕集し、物性や形状等の評価を行った。 透過型電子顕微鏡(TEM)観察より、生成粒子が ZnO 由来の電子線回折パターンを示すことを確認するとと もに、フォトルミネッセンス (PL) 測定からも ZnO 由 来の蛍光を確認した。また、電界放出型走査電子顕微 鏡 (FE-SEM) による観察像から生成粒子の粒径分布を 測定したところ、100 nm から 150 nm と、原料濃度の 増加に伴い増加し、直径 5 μm のミクロ液相に含まれる Zn 原子量によって形成される ZnO ナノ粒子のサイズ と一致する結果を得た。なお、直径 5 μm といったミク ロ液相の粒径は、本ミクロ液相生成手法によって形成 される粒子径として妥当なものである。

以上の様に、一つのミストを反応場としたプラズマ 誘起ミクロ液相反応を実現した。今後は、より低い濃 度の溶液を用いたシングル nm サイズの粒子作製や、原 料組成の調整による多元系ナノ粒子の合成などに発展 していく計画である。



図1:プラズマ誘起ミクロ液相反応による ZnO ナノ粒 子合成の装置概略図。

## 3. プラズマ誘起液相反応における界面水分子構造

上述のような液相を含むプラズマプロセスの高度化 を目指す際には、プラズマによる気相内の反応の理解 に加え、液相との相互作用および液相内で誘起される 反応の理解が必要となる。ここでは、気相と液相との 相互作用に大きくかかわる界面分子構造に関する研究 に取り組んでおり、界面に活性な分光学的手法の一つ である和周波発生(Sum frequency generation: SFG) 分光により、プラズマ・水界面を対象とした研究を展開 している。SFG は二次非線形光学効果に起因する過程 であり、水などの均質媒質では、その界面付近に存在 する分子のみから発生する。本年度は、プラズマ生成 ラジカル・イオンを含む気相と水との界面における水 分子構造の解明に取り組んだ。

図2に実験装置概略図を示す。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: 2850~4000 cm<sup>-1</sup>)を用いた。それぞれ発振周波数 10 Hz、 パルス幅 3~5 ns である。これら二種のレーザーを水 面に同時に照射した。水表面分子振動と赤外レーザー の周波数が共鳴するときに SFG は増強される。発生 した和周波は光電子倍増管で検出を行った。

また、空気中で誘電体バリア放電(Dielectric barrier discharge: DBD)を生成し(印加電圧波形:矩形、ピーク電圧:9kV、周波数:1kHz、Duty比:50%)、ラジカル・イオン源とした。

プラズマの有無に対する SFG スペクトルを比較す ると 3700 cm<sup>-1</sup>付近の鋭いピークに変化が見られた。 プラズマなしの場合、明確にみられる本ピークが、プ ラズマを生成した場合、即ち気相中にラジカル・イオ ンが存在する場合、低くなる傾向があり、また、プラ ズマ生成をとめると SFG シグナルが回復するという 傾向が見られた。3700 cm<sup>-1</sup>における SFG シグナルは 表面水分子の気相へ飛び出した未結合 OH の伸縮振動 に起因することが知られている。本調査で得られた結 果は、プラズマ生成のラジカル等が表面水分子の未結 合 OH 伸縮を阻害するか、もしくは伸縮方向をランダ ムにすることを表す。

今後は、界面構造と液相内反応との相関を明らかに する研究に発展していく計画である。



図2:和周波発生分光計測装置概略図 [レーザー学会 学術講演会第35回年次大会講演予稿集より:一部改編]

## 4. 高圧カ水—エタノール混合系を用いたレーザー誘 起プラズマ Zn0 ナノ材料物質合成

本研究室では、気相中とは異なるプラズマ応用とし て、液相や超臨界流体相中でのプラズマを用いた材料 プロセス開発を展開してきている。本年度は、昨年度 までの超臨界二酸化炭素、高圧力水等の単一媒質環境 での研究から発展させ、雰囲気の組成をも制御パラメ ータとして用いるべく、水ーエタノール混合系雰囲気 における ZnO ナノ粒子合成に着手した。ZnO ナノ粒子 は、センサーや半導体レーザー、バイオメディカルな ど様々な分野への応用が期待されているナノ構造物質 である。高圧下での水ーエタノール混合液中における Zn ターゲットを用いたレーザーアブレーションを行い、 合成される ZnO ナノ粒子に溶液組成、及び溶媒圧力が 与える影響を調査した。

レーザーアブレーションは、Nd:YAG レーザー(波 長:532 nm、パルスエネルギー:30 mJ、パルス幅:4 ns)を 純度 99.5%の Zn 板に照射することで行った。溶媒圧力 は 0.1 ~26.8 MPa まで変化させた。作製した試料は、X 線回折法 (XRD)、蛍光分光法 (PL、励起波長:325 nm) 等によって評価を行った。

XRD 解析により、水中で作製された試料においては ZnO のピークが、99.5%エタノール中で合成した試料に おいては Zn と ZnO のピークが観察された(図3)。こ のことは、エタノール混合比の増加に伴い、酸化力が 低下することを示す結果であると考えられる。



図3:水中およびエタノール中で生成したナノ粒子に 対する XRD スペクトル [レーザー学会学術講演会第 35回年次大会講演予稿集より:一部改編]

また、PL 測定による欠陥状態の評価により、水一エ タノール混合比を変化させることにより、亜鉛空孔・ 酸素空孔・酸素格子間原子等の格子欠陥の制御、圧力 を印加することにより表面酸素格子間原子の増加が確 認された。このことにより、溶液の組成と圧力の制御 により、欠陥状態の作り分けが可能であることが明ら かとなった。

現在、作製したナノ粒子を用いたセンサー応用の研 究に取り組んでおり、欠陥密度とセンサー特性との関 係を明らかにしていくことで、より精度のよいセンサ ー応用に結び付けることを当面の目標としている。

#### 謝辞

本研究は、科学研究費補助金:基盤(C)、Stanford 大学 TomKat プログラム、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)、桑畑進教授(応化)、津田哲哉准教授(応化)、 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を用いた新しい消毒手法の提案

## 北野勝久

## 1. プラズマの消毒応用

大気圧プラズマを人体組織へ照射して医療行為を行 う 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、熱負荷の無い大気圧低温プラズ マを照射することで(図1)、創傷治癒、止血、がん治 療など多くの研究成果が報告されてきている。しかし ながら、それらの大半はエビデンスに乏しい上に作用 機序も明確でないものが多く、まだまだサイエンスと 言える領域には至っていない。この辺りを明らかにし ながら研究を進めるために、本研究室を中心に物理、

物理化学、化学、分析化学、生化学、分子生物学、歯 学、医学などの分野の研究者を70~80人程度の大規模 な研究ネットワークを構築し、医療機器メーカーとも 連携しながら、包括的な視点からの研究を進めている。 また医療機器もしくは医薬品として実用化を考えるた め、PMDA(医薬品医療機器総合機構)とも相談しなが ら開発を行っている。シーズとなる基礎研究を、ニー ズとなる実用的な観点を持ちながら研究の方向性を定 めれるために、人数は多いものの効率の良い研究が行 えており、液体の殺菌に関しては世界最高レベルの殺 菌力ならびにメカニズム解明に至っている。

プラズマから生成される活性種は主に活性酸素・窒 素種を主とするものであり、生体へは酸化ストレスを 与えることから、基本的には毒である。そのような毒 の有効利用として、殺菌消毒に関する研究を長らく行 っており、人体に付着した有害な微生物を不活化する プラズマ消毒の研究を進めている。

人体はぬれ環境であるために液体に対する殺菌とい うコンセプトが重要であり、これまで、液中の殺菌に



図1 LF(Low Frequency)プラズマジェット[1,2]

おいて、pH を 4.8 以下に調整することで D 値が 1/100 と劇的に効果が高まる「低 pH 法」を開発し[3,4]、歯 科や外科への臨床応用に向けた研究を進めている [5,6]。体液の pH が中性であるためにプラズマ消毒で は必須の技術である。

人体の消毒は基本的に表層のみに限定した作用が要 望されているが、一般的な消毒薬は生体内部へ浸透し て微生物細胞のみならず、動物細胞へも影響を与える ために、生体為害性が常に問題となっている。人体に 適用可能な消毒薬の濃度は限定的となり、また近年で は副作用を考えて消毒薬を用いない事も多い。そのよ うな状況下で、プラズマから作られる活性種の多くは 寿命が短い事を利用して、人体表層からの作用部位を 限定することで、生体へのダメージを限定しながら、 表層は十分に殺菌できる可能性があるといえる。

このようなプラズマ消毒に関して、作用機序を正し く検証しながら研究を進めており、各種の新しい技術 も開発し、学術的な研究を進めている。緻密な実験を 行うことで、化学反応速度論に基づく実験成果が出て きており、今後、本分野への大きな貢献が期待できる。

## 2. 反応速度論に基づく低 pH 法による液体殺菌の物理 化学機構

低 pH 法の物理化学機構として、溶液中に生成された 02<sup>-</sup>・が酸性環境下で酸解離平衡(pKa 4.8)によりプロ トン化して HOO・に変化することが重要であると考えて いる。電気的に中性な HOO・は高い細胞膜透過性を持つ ために細胞内酸化ストレスを与えることにより高い殺 菌力をもたらすことが知られている。これまでに人工 細胞として色素内包ミセルを用いて、内部の色素の脱 色率と溶液の pH との関係を実験的に求め、各種細菌の 殺菌速度ならび、不均化反応を加味した化学反応式の モデルとも一致している事がわかった[7]。

化学殺菌において殺菌過程を反応速度論的に解析す るためのモデルとして Chick-Watson の法則[8,9]が一 般的に用いられる。経験的なモデルではあるが、化学 反応速度論に基づく重要なモデルとして知られている。

 $\log (N/N_0) = -kCt$  (1)

(N:生菌数、N<sub>0</sub>:初発生菌数、k:不活化速度定数、C:消毒剤の濃度、t:作用時間)



図2 不均化反応を加味した0<sub>2</sub><sup>-</sup>・とHOO・の濃度の pH依存の理論計算



図 3 色素含有ミセルの脱色速度と溶液中の H00・の濃度



図4 各種細菌の殺菌速度と溶液中のH00・の濃度

殺菌速度が消毒剤の濃度に比例する事を示しており、 プラズマ殺菌で良く用いられる D 値 (D=t/log (N/N<sub>0</sub>))はこの殺菌速度の逆数である。 ここで、低 pH 法を消毒剤が HOO・である化学殺菌と考 える。 $0_2^-$ ・の供給速度を一定とし、酸解離平衡ならび 不均化反応の式より H00・濃度の pH 依存(pH 1 の時の 値で規格化)が図2の様に計算できる。種々のpHにお ける殺菌速度とその pH における H00・の濃度を比較す ることで、化学反応速度論に基づく評価が可能となる。 細胞内酸化ストレスを色素内包人工細胞(ミセル)の 脱色速度から評価したところ、溶液中のHOO・濃度と比 例関係があることがわかった(図3)。また、様々な菌 種において、同じく殺菌速度が溶液中のHOO・の濃度と 比例関係にあることが分かった。これらすべての実験 は、プラズマ照射条件・時間を同じにしてあり、溶液 の pH だけを変更したものである。これら pH 依存の実 験結果から低 pH 法における殺菌因子は H00・であると 反応速度論から結論づけることができる。また 0,-・の スカベンジャーである SOD (Superoxide dismutase) を 用いたネガティブコントロールの実験も別途行ってお り、同じ結論を裏付ける実験結果が得られている。

## 3. 反応速度論に基づくプラズマ処理水活性の温度依存 の物理化学機構

プラズマ処理した液体(プラズマ処理水)に低 pH 条件で有効な殺菌活性が残存しており、プラズマからの 活性種を用いた殺菌手法として着目し研究を進めてい る。いったんプラズマ処理水を生成してから、菌液と 混合するために、プラズマと細菌は直接触れることは なく、間接的な殺菌となり、使い勝手としては従来の 化学薬品と類している。

様々な実験を繰り返す中、温度低下と共に半減時間 が伸張することがわかった。スピントラップ剤を用い た 0<sub>2</sub><sup>-</sup>・の電子スピン共鳴法(ESR)による測定[10]や発 色試薬の測定からも同様の温度依存があった。0<sub>2</sub><sup>-</sup>・の 半減時間は数秒程度と知られており、プラズマ処理水 に対してスピントラップ剤を使わずにそのまま液体窒 素で冷凍したサンプルを ESR 測定したところ、たしか に 0<sub>2</sub><sup>-</sup>・のスピンアダクト信号が得られなかった。これ らの結果から、プラズマ処理水中では、0<sub>2</sub><sup>-</sup>・そのもの ではなく 0<sub>2</sub><sup>-</sup>・を放出する前駆体が残存している事が示 唆された。

化学反応式の速度定数 k の温度依存を反応速度論か ら評価する Arrhenius の式が知られており、ある化学 式において活性化エネルギー以上のエネルギーを持つ 分子だけがエネルギー障壁を越えて化学反応が進むと



考えると、反応速度の温度依存が下記の様な式で示される。

 $k=Aexp(-E_a/RT)$ (2)

(A:頻度因子、E\_a:活性化エネルギー、R: 気体定数、T:絶対温度)

殺菌実験と ESR 実験より求めた半減時間から求めた 活性化エネルギーは 110kJ/mol とほぼ同等であり、そ れぞれの方法で測定している物質は同じものである可 能性が高い。これらの実験結果からプラズマ処理水の 殺菌因子として 0<sup>2</sup>・が重要な役割を果たしていると反 応速度論的にも推察することができる。

プラズマ処理水の殺菌においても、プラズマ直接照 射で開発した低pH法は同じ効果を作用していることが わかっており、酸解離平衡を加味してpHごとの液中の H00・の濃度を計算したものと、殺菌速度が比例関係に あることがわかった。つまり、プラズマ処理水におい ても、キーとなる化学反応式は同一であると言える。

また、プラズマ処理水の殺菌活性の残存のみならず、 希釈したプラズマ処理水による殺菌実験で濃度と殺菌 速度が比例関係にあった。プラズマ処理水と菌液を混 合した後に、スカベンジャーを混合して殺菌活性を急 速に失活させるという実験手法を用いた。その一例を 図5に示すが、殺菌速度が一定のまま菌数が減衰して いる事がよく分かる。これは化学殺菌において殺菌速 度を反応速度論的に解析するためのモデルとして知ら れる Chick-Watson の法則(式1)に一致していた。つ まり、温度が低ければ殺菌速度は低くなり、温度が高 くなれば殺菌速度が高まる。アレイニウスの式にも一 致しており、菌種によって活性化エネルギーが異なっ ている実験結果も得られている。

しかしながら、上述したように、温度が低ければプ ラズマ処理水の殺菌活性は残存し、高ければ速やかに 失活するということである。実用的な観点から言うと、 氷冷をすることでプラズマ処理水の半減時間は数時間 程度と処置を行う時間よりも十分に長く出来る。一方 で、体温程度では数秒で失活してしまうために、人体 に対する為害性は少ないと考えられる。殺菌対象とな る菌の種類、菌数の減少度、殺菌処置時間などに関係 するが、おおよそ室温プラスアルファ程度の温度が最 適温度であることがわかっており、実用的にも有効な 技術であると考えられる。本研究で行っているプラズ マ処理水と類似する研究は行われているが、温度なら ぼ pHの制御は行われておらず、本研究で言うところの 殺菌力が失活したプラズマ処理水を評価してるにとど まっている。そのため、それらの報告は殺菌力は比較 にならない程度低くとどまっており、作用機序として は、プラズマにより生成された過酸化水素、オゾン、 亜硝酸等の残留物や、そこから二次的に生成されるペ ルオキシナイトライトやヒドロペルオキシラジカルに よるものだと推察している。

## 4. 殺菌剤としてのプラズマ処理水

プラズマ処理水の殺菌活性は、室温では数分で失活 するが低温にすることで長時間残存すること言える。 そのために装置全体を冷却しておくことで、プラズマ から生成された活性種を、水溶液中に保存することが 可能であると言える。実用的な観点から言うと、プラ ズマ処理水を生成するのに少々に時間はかかっては良 いが、処置時間はできる限り短くしたいという要望が あり、この理念に合致してるとも言える。実は、ある 意味、プラズマ処理水を使うことで、プラズマの直接 照射よりも高い殺菌効果が得られると言える。このよ うな殺菌力を評価するために下記に示すような実験を 行った。

段階希釈したプラズマ処理水に菌液を混合すること で殺菌力を評価したところ、計算上、100%のプラズマ 処理水では、*B. subtilis*(芽胞)の菌数を10<sup>-22</sup>に、*E. coli* では 10<sup>-3000</sup>にまで減少させる画期的な殺菌力があるこ とが判明した。プラズマ処理水の半減時間は、室温で は数分程度であるが、氷冷すると数時間、冷凍すると 数ヶ月、体温だと数秒程度という物理化学的な特徴が あることが判明しており、殺菌作用はオゾン、過酸化 水素、次亜塩素酸などとは異なる液中化学物質による ものであることが推察される。プラズマ処理水は複数 の化学成分を含有しているが、イオンクロマトグラフ ィーとフラクションコレクタで分離精製したところ、 特定のピークの成分のみが殺菌活性を有しており、殺 菌活性をもたらす有効成分の単離にも成功した[11, 12]。さらに、このピーク成分は温度で失活するなど殺 菌実験の結果とも一致しており、またピーク面積は殺 菌活性と比例していた。これらの結果から、プラズマ 処理水のキー活性種を単離できたと言える。ただし、 これは 0<sup>-</sup>・そのものではなく、0<sup>-</sup>・を生成する前駆体 であることに注意が必要である。この前駆体にはさら に周辺の様々な化学反応が関与していることを示唆す る結果も得られており、今後の研究で明らかにしたい と考えている。

プラズマ処理水は高い殺菌活性を有するにも関わら ず、体温程度の温度上昇で速やかに失活するという特 徴を有しており、消毒で用いる際、残留毒性が低いと 考えられる。一般的な薬品でこのような殺菌力を得る ためには劇薬(過酸化水素100%など)が必要であるが、 プラズマ処理水は上記の通り体温では数秒程度で失活 するため、生体の表面のみを殺菌する消毒薬として、 生体為害性の少ない理想的な液体と期待できる。消毒 薬は為害性が無い濃度で使用しなければいけないが、 体温で速やかに失活するプラズマ処理水は従来の化学 殺菌剤と比べて相対的に高い殺菌力を持つ高濃度での 利用が出来る可能性が高い。また、さらに高濃度化す ることで滅菌の応用まで可能になると考えられるが、 次亜塩素酸、過酸化水素、過酢酸の殺菌力と比較する 実験を行ったところ、十分な殺菌力を持っている事が 判明した。例えば、過酸化水素では100%以上に相当す る殺菌力であった。また、内視鏡装置で用いられる高 水準消毒では過酢酸 0.3%を用いるが、同程度以上の殺 菌力は有していた。

鶴見大学歯学部とヒト抜去歯牙の口腔内細菌感染モ デルの殺菌実験を進めているが、これまでのプラズマ 照射では3分程度で完全無菌化に成功していたが、プ ラズマ処理水を使う様になってからは10秒程度の処 置で十分に無菌化に成功している。このように、*in vitro*ではかなり十分な殺菌力を実証しており、今後は *in vivo*での実証ならび安全性の試験を進めていく予 定である。

体温では短時間で失活するという特徴を備えている ために、従来の消毒薬よりも高い殺菌力を持つ濃度で の人体利用が可能であると考えており、実用化した暁 には社会へのインパクトも大きい事が期待できる。

## 5. 謝辞

本研究は物理学の範囲を大幅に超えたものであり、 多くの共同研究者に感謝する。特に、分子生物学は大 阪府立産業技術総合研究所の井川聡主任研究員、物理 化学は阪大理学研究科の谷篤史助教、歯学は鶴見大学 歯学部の大島朋子准教授、医学は国立がん研究センタ 一東病院の金子和弘科長の皆様には大変感謝しており ます。また、ラボのスタッフの皆様にも繊細な実験を 継続して進めて頂き、どの国際会議に出ても引けを取 らないデータの取得に協力していただき感謝する。引 き続き、皆様の協力を得て本分野の研究を推進してい きたいと考える。

### 6. 文献

- [1] 北野勝久、応用物理学会誌、4月号、(2008).
- [2] 日本国特許第 4677530 号. 米国特許 8,232,729 号.
- [3] S. Ikawa, Plasma Process. Polym., 7, 1, pp.33, (2010).
- [4] 日本国特許第 4408957 号.
- [5] H. Yamazaki, Dental Mat. Journal, 30, 384 (2011).
- [6] E. Usui, The Japanese Journal of Conservative Dentistry Vol.58,101-108 (2015).
- [7] E. Takai, J. Phys. D: Appl. Physics. 46, 295402 (2013).
- [8] Chick, The Journal of Hygiene 8, 92-158 (1908).
- [9] Watson, The Journal of Hygiene 8, 536 (1908).
- [10] A. Tani, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 01AF01 (2015).
- [11] S. Ikawa, Plasma Conference 2014, 18aF-3, Niigata, (2014).
- [12] 特願 2014-17846.

ナノ結晶化 Si の熱電特性評価

## 山中伸介

## 1. はじめに

ゼーベック効果を利用して熱と電気の間で直接的な エネルギー変換を実現する熱電発電は、機械的な稼動 部が無いため信頼性が高く、発電時に  $CO_2 \alpha \mathcal{E}$ の廃棄物 を出さないため環境にも優しい。このため、産業用か ら民生用まで分散的に存在する廃熱エネルギーを電力 に変換する究極の分散熱エネルギー有効利用技術とし て近年注目を集めている。熱電材料の性能は無次元性 能指数 *ZT* と呼ばれる指標によって決定される。*ZT* は、 材料のゼーベック係数(*S*)、電気抵抗率( $\rho$ )、熱伝導 率( $\kappa$ )、絶対温度(*T*)を用いて、*ZT* =  $S^{2}\rho^{-1}T/\kappa \mathcal{E}$ 表される。既存の熱電材料は Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> や PbTe が知られて いるが、これらの構成元素である Pb や Te は毒性や資 源量といった点で問題があるため、熱電発電技術が広 く実用化されるには至っていない。

そこで本研究では、代表的な環境調和型元素である シリコン(Si)に注目する。Si は電気的な特性は良好で あるが、熱伝導率が Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>より二桁高いことから *ZT*は 非常に低い値となっている。すなわち、Si の熱電特性 向上のためには熱伝導率の低減が必要であると言える。

熱は、半導体に於いては主にフォノンによって伝導 する。材料中にナノサイズの界面が存在すると、フォ ノンが散乱されて熱伝導率が低減することが知られて いる<sup>(1)</sup>。そこで本研究では、ボールミルを用いてナノ 結晶化することで熱伝導率を低減し、Siの熱電性能を 向上させることを目的とした。

#### 2. 実験方法

アーク溶解によって、n型ドーパントとしてP、p型 ドーパントとしてBを1%混ぜたSiインゴットを作製し た。このインゴットを、ボールミルからの不純物の混 入を防ぐために、非常に硬質で優れた機械的性質を持 つ窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)製のボールミル容器とボールを 用いて粉砕した。得られた粉末をフッ化水素酸(HF)で 洗浄し、Siの酸化物を除去した。X線回折(XRD)測定 を行い、相状態を調べた後、放電プラズマ焼結法(SPS) によって焼結し、緻密なバルク体を作製した。透過型 電子顕微鏡(TEM)観察を行い、粒径及び不純物につい て確認した。

バルク試料の熱拡散率を測定し、密度と文献の比熱

の値から熱伝導率を導出した。電気伝導率、ゼーベッ ク係数も測定し、熱電特性を評価した。

#### 3. 実験結果

### 3-1 SPS 法による高密度化と密度依存性評価

図 1(a)に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>製ボールミルポットとボールを用い て粉砕し、HF で洗浄したナノ Si 粉末の XRD パターンを 示す。また、Si と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の文献値を図 1 (b), (c)に示 す。ナノ Si 粉末の XRD パターンは Si のピークと一致 しており、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に由来する不純物ピークは確認されて いないことが分かる。また、酸化物 SiO<sub>2</sub>に起因するピ ークも確認されなかった。以上より、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>製ボールミ ルポットとボールを用いてボールミルを行い、HFで 洗浄することで、不純物の混入のないナノ Si 粉末が合 成できたと考えられる。



図1 (a)ナノ Si 粉末の XRD パターン。(b) Si の文献 値。(c) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の文献値。

図2に、ナノSi粉末をSPS法で焼結して作製したバ ルクナノ結晶SiのTEM観察画像を示す。TEM画像から、 作製したサンプルが粒径約50 nmの微細な結晶から構 成されていることが分かる。粒界付近を拡大した図か ら分かる通り、TEM観察によっても結晶粒内や粒界に第 二相の存在は観察されなかった。



図2 SPS法によって焼結したバルクナノ結晶 Siの TEM 観察画像。

図3に、バルクナノ結晶Siの熱伝導率の温度依存性 を単結晶Siのデータと共に示す。単結晶Siと比べて バルクナノ結晶Siでは熱伝導率が大幅に低減している ことが分かる。我々が構築したSiの熱電特性を再現で きる計算モデル<sup>(2)</sup>を用い、結晶粒サイズの影響を考慮 して計算した値と実験値を比較したところ、両者が良 く一致していることから、この熱伝導率の低減は結晶 粒の微細化によるものであると考えられる。



図3 バルクナノ結晶 Si の熱伝導率。

図4に、バルクナノ結晶Siのゼーベック係数と電気 抵抗率の測定結果を示す。ゼーベック係数の測定値は 計算モデルとほぼ一致しているが、電気抵抗率の測定 値は計算値よりも大幅に増加してしまっていることが 分かる。熱電性能指数は電気抵抗率に反比例するため、 熱線性能の向上のためには電気抵抗率の増加を防ぐ必 要がある。電気抵抗率が大きく増加した原因として、 焼結時に生成したナノサイズの気孔の影響が考えられ る。本実験で作製した試料の密度は約90%程度である ことから、試料中の多くの気孔が存在し、これが電子 を散乱していると考えられる。



図 4 バルクナノ結晶 Si の(a) ゼーベック係数、(b) 電 気抵抗率の温度依存性。

## 4. 終わりに

代表的な環境調和型元素であるSiの熱電特性を向上 すべく、ボールミルによって結晶粒を微細化し、結晶 粒の微細化が熱電特性へ与える影響を評価した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 製ボールミル治具を用いたボールミルとHFによる洗浄 は、不純物の混入のないナノSi粉末を合成するのに適 した方法であることが分かった。ナノ結晶化により熱 伝導率は大幅に低減したが、電気抵抗率が増加してし まったことから、電気抵抗率の増加を防ぐことがナノ 結晶Siの熱電特性の向上に必要であると言える。

#### 5. 今後の課題

- (1) ナノサイズの気孔の生成の抑制。
- (2) 更なる結晶粒サイズの微細化。

## 6. 文献

 S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner and J. -P. Fleurial, *Adv. Mater.* **19** (2009) 2445.
 Y. Ohishi, J. Xie, Y. Miyazaki, Y. Aikebaier, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, N. Uchida and T. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. in press.

# 拡散反射光角度分布を考慮した積分球光学系による 高精度な散乱スペクトルの算出に関する研究

## 1. はじめに

安全な光医療を実現するためには、施術者が生体組 織内の光伝播や光と生体の相互作用を十分に理解する ことが重要である.これらは光の波長と生体組織の組 成や形状により決定される光学特性値(optical property)に依存する.生体組織の光学特性値は吸収 係数 (absorption coefficient;  $\mu_a$  [mm<sup>-1</sup>]),散乱係数

(scattering coefficient;  $\mu_s$  [mm<sup>-1</sup>]), 屈折率 (refractive index; n) や異方性因子 (anisotropy factor; g) などにより表現され, これらは光伝播シミ ュレーションの入力パラメーターとなる. 生体組織の 光学特性値が変化すると光伝播が大きく変化するため, 正確に光伝播シミュレーションを行うためには, 生体 組織の光学特性値を正確に測定しておく必要がある.

生体光学分野では,積分球光学系を用いた測定と inverse Monte Carlo (iMC)法を用いた計算を組み合 わせた方法論により生体組織の光学特性値を決定する ことが多く,実際に様々な生体組織の光学特性値が古 くから報告されている.しかしながら,高吸収な波長 におけるµ。に関しては誤算出と疑われるケースも散見 され,その正確性に疑問が残る.実際,当研究室で開 発された光学特性値算出システムを利用して,ヘモグ ロビンを高濃度に含む生体模擬サンプルの光学特性値 の測定を行ったところ,ヘモグロビンの吸収極大であ る波長 400 nm 付近や 530 nm 付近においてµ。が大きく 減少し,この現象はµ。の増加とともに顕著となること が観測されている.

高吸収域の波長 400 nm 帯において $\mu_s$ の局所的減少が 観測される散乱スペクトルに対して,局所的な減少が 存在しないと仮定すると,積分球光学系における拡散 反射率(diffuse reflectance;  $R_d$ )は大きく計測され るべきであることが分かった.すなわち,積分球にお いて $R_d$ を計測する際に,何らかの理由で十分に拡散反 射光が取得されていないために,結果として $\mu_s$ の局所 的減少が生じている可能性が示唆された.積分球にお いて拡散反射光が十分に取得されない原因として,高 吸収物質と低吸収物質では反射光の角度分布が異なる ことが考えられる.反射率を測定する積分球(反射球)

## 粟津邦男,福富大地,石井克典

には光が入射する入射ポートとサンプルを設置するサ ンプルポートと呼ばれる2つの窓があり,2つの窓は積 分球の中心を通る同一の軸上にある.高吸収物質を含 むサンプルの測定では、サンプル表面からの反射光の 分布が低吸収物質とは異なっているために、入射ポー トから反射光が漏れやすくなり、R4が正確に測定でき ていない可能性がある.そのため、吸収物質の濃度と 拡散反射光強度の角度分布の関係を調査し、現在用い ている光学特性値算出システムの積分球光学系にどの ような改良が必要かどうかについて検討を行う必要が ある.

そこで本研究では、ヘモグロビンの濃度を変化させた生体模擬サンプルに対して波長 405 nm および波長 664 nm の半導体レーザーを照射し、拡散反射光強度の角度分布測定を行い、その濃度依存性を検討した.また、積分球の入射ポート径を変化させ、拡散反射光の漏れが $\mu_s$ の局所的減少の改善に与える影響について検討を行った<sup>(1)</sup>.

## 2. 実験方法

## 2-1 試料

サンプルには、ヘモグロビン (H7379-10G, sigma-aldrich), 脂肪乳剤 (イントラリピッド 20 %, Terumo) とブタ皮膚由来ゼラチン (G2500-100G, sigma-aldrich)を混合し、生体組織の光学特性値を模 擬したもの(生体模擬サンプル)用いた. ヘモグロビ ンは波長 400 nm 付近にピークを持つ吸収物質として, 脂肪乳剤は可視から近赤外域における散乱物質として 利用した. 生体模擬サンプルは以下の手順で作製した. まず,段階希釈によりヘモグロビン濃度4,2,1,0.5 mg/mLのヘモグロビン水溶液を作製し,脂肪乳剤濃度4 vol%, ゼラチン濃度 0.1 g/mL となるようにそれぞれ を各ヘモグロビン水溶液に添加し混合した. その後, 各混合液を37 ℃で湯煎し十分に溶かし混合したのち, 2 枚のスライドガラス(S1112, 松浪硝子)間に流し込 み測定用サンプルとした.この時,厚さ0.5 mmのスペ ーサーを用いてサンプル厚みを調整した.

## 2-2 拡散反射光角度分布の測定光学系

光源には波長 405 nm (VLM-500, 住友電気工業) およ び波長 664 nm (unique-mode UM1000 Dental\_665, Jenoptik)の連続波半導体レーザーを用いた. 各光源 ともに, コア径 1000 μm のマルチモードファイバー (1000 μ m VIS/NIR, Ocean Optics)を用いて導光し,

焦点距離 75 mm のアクロマートレンズ (LENS ACH 25 X 75 MGF2TS, Edmund Optics) を用いてビームを疑似平 行化した. さらに, 焦点距離 1000 mm のアクロマート レンズ (AC508-1000-A, Thorlabs) を用いてビームを 集光させ、アパーチャーを用いてビーム径を直径 3 mm に制限した. その後, 焦点距離 200 mm の両凸レンズ (BI-CONVEX KBX076, Newport) を用い、サンプル表面 において直径2mmに集光させた.両波長における平均 パワー密度は 1.7 mW/cm<sup>2</sup>であった. また, 反射光の検 出部にはコア径 1000 µm のマルチモードファイバー (QP1000-2-VIS/NIR, Ocean Optics) を使用し, 分散 型分光器 (MAYA2000PRO, Ocean Optics) へ導光した. 光軸を0°とした-90°から90°までの180°の範 囲において、回転台に固定した検出用ファイバーを回 転させ、各角度における測定サンプルからの拡散反射 光強度の測定を行った.なお、本光学系においてレー ザーの入射光と検出用ファイバーおよびその固定具が 干渉することから、いずれの測定においても-5°か ら5°までの10°の範囲において拡散反射光強度は 測定していない.

## 2-3 積分球光学系による拡散反射率および透過率の 測定方法

本研究では積分球光学系と iMC 法を組み合わせた光 学特性値算出システムを使用した<sup>(2)</sup>.

積分球光学系では 2 つの積分球の間に測定サンプル を設置し,  $R_d$ および総透過率(total transmittance;  $T_t$ )



図1 拡散反射光角度分布の測定光学系.

を測定した.積分球には内壁がスペクトラロン<sup>®</sup>でコー トされたもの (3P-GPS-033-SL, Labsphere) を用いた. この積分球の外径は100 mm, 内径は84 mm であった. 入射ポート径は直径 1.5, 2, 3, 5, 10 mm, サンプルポ ート径は直径10mmのものを使用した.なお、反射光・ 透過光は積分球内部のバッフル板によって積分球内部 で拡散された光のみが検出される. 光源にはキセノン ランプ (キセノンランプ; L2274(GS), 電源; C8849, ラ ンプハウス; E7536, 浜松ホトニクス株式会社)を使用 した. 光源からの出射光は、アパーチャー、レンズ、 ミラーを用いてサンプル表面でビーム径が1mmとなる ように調整した. また, 検出ポートからコア径 600 µm のマルチモードファイバー (QP600-1-VIS-NIR, Ocean Optics) を使用し、分散型分光器 (MAYA2000PRO, Ocean Optics) へ導光し, 波長 350~1000 nm において R<sub>d, exp</sub> および T<sub>t.exp</sub>の測定を行った.なお,外部光によるノイ ズを低減するために積分球光学系は暗室内に設置した.

**2-4** inverse Monte Carlo 法を用いた光学特性値算出 サンプルの $\mu_a$  および $\mu_s$  のペアを推定し,その値を元 に光伝播のモンテカルロ (MC)法<sup>(3)</sup>を用いて理論値の  $R_{d,sim}$ および  $T_{t,sim}$ を算出した. MC 法において g は 0.9, n は 1.33 とした.実験値の  $R_{d,exp}$ および  $T_{t,exp}$ と理論値 の  $R_{d,sim}$ および  $T_{t,sim}$ を比較し,これらの誤差が 0.5%以 下になるまでこの手順を繰り返した.最終的に誤差 0.5%以内になったとき,推定値の $\mu_a$  および $\mu_s$  のペアを サンプルの光学特性値として決定した.

## 実験結果・考察

## 3-1 拡散反射光角度分布

図2に波長405 nmにおけるヘモグロビン濃度0.5-4 mg/mLの生体模擬サンプルの拡散反射光角度分布を,図 3 に波長 664 nm における拡散反射光角度分布をそれぞ れ示す. 左側のグラフは縦軸に拡散反射光強度 [arb. units]を、横軸に測定角度[°]を取り、右側のグラフ は半径方向に拡散反射光強度 [arb. units]を、円周方 向に測定角度[°]としたものである.図2において、 ヘモグロビンの高吸収波長域である波長 405 nm におい ては角度分布が全体的に小さくなっており、ヘモグロ ビン濃度の増加に伴う吸収の影響が強度分布に顕著に 表れた.また、全ての濃度のサンプルにおいて正反射 方向へ拡散反射光の分布が偏っていることが観測され た.一方,図3において、ヘモグロビンの低吸収波長 域である波長 664 nm においては反射光が均一に拡散す る分布が得られた.したがって、ヘモグロビン濃度は 拡散反射光角度分布にほとんど影響を与えないことが 分かった.



図 2 波長 405 nm におけるヘモグロビン濃度 0.5-4 mg/mL の生体模擬サンプルの拡散反射光角度分布.



図3 波長 664 nm におけるヘモグロビン濃度 0.5-4 mg/mL の生体模擬サンプルの拡散反射光角度分布.

## 3-2 積分球入射ポート径と散乱スペクトル

図4にヘモグロビン濃度が低い場合(ヘモグロビン 濃度0.5 mg/mL)の生体模擬サンプルにおいて積分球反 射球の入射ポート径を10 mmから1.5 mmに変化させた 場合の散乱スペクトルを示す.入射ポート径が10 mm の場合であっても波長405 nm付近でµ。の局所的減少は ほとんど観測されなかった.しかし,入射ポート径を 小さくし反射球で取得される拡散反射光量が増加する ことによりµ。が増加し,より滑らかな散乱スペクトル が得られた.

図 5 にヘモグロビン濃度が高い場合(ヘモグロビン 濃度 2 mg/mL)の散乱スペクトルを示す.散乱スペクト ルに生じた波長 405 nm 付近でのµ。の局所的減少は,入 射ポート径を小さくすることによって改善傾向が観測 された.図 6 に波長 405 nm における乖離度(理論式に よるフィッティング値と実測値との差)を示す.入射 ポート径を小さくするのに伴い乖離度が減少した.波 長 405 nm における乖離度は,入射ポート径 10 mm にお いて 44.0%,入射ポート径 1.5 mm において 12.1%であ



図4 ヘモグロビン濃度 0.5 mg/mL の生体模擬サン プルにおいて積分球反射球の入射ポート径を 10 mm から 1.5 mm 変化させた場合の散乱スペクトル.

り,入射ポート径を小さくすることにより散乱係数誤 算出を 31.9%改善することができた.



図5 ヘモグロビン濃度2 mg/mLの生体模擬サンプ ルにおいて積分球反射球の入射ポート径を10 mm か ら1.5 mm に変化させた場合の散乱スペクトル.



図6 波長405 nm における乖離度.

## 4. まとめ

吸収物質であるヘモグロビンを含む生体模擬サンプ ルの拡散反射光角度分布を,高吸収な波長405 nm およ び低吸収な波長664 nm の2波長で測定した.その結果, 拡散反射光角度分布には波長依存性があり,高吸収波 長では正反射方向へ拡散反射光の分布が偏る一方,低 吸収波長では反射光が均一に拡散した円状の分布を有 する傾向にあることが観測された.また,吸収物質の 濃度が高いほど高吸収波長における正反射方向への拡 散反射光の偏りは大きかった.吸収に伴った拡散反射 光角度分布の変化を考慮し,積分球入射ポート径が積 分球光学系を用いた光学特性値算出,特に散乱スペク トルに与える影響について検討を行った.その結果, 入射ポート径を小さくすることによってµ。の局所的減 少が改善可能であることが示された.

本研究より、吸収により反射光の角度分布が異なる

ことが分かり,精度の高い散乱スペクトルの算出のた めには,積分球光学系による測定においてサンプルの 吸収濃度に対応した入射ポート径を使用する必要があ ることが判明した.本研究の成果は精度の高い散乱ス ペクトルの算出に向けた重要な知見であると言える.

## 5. 文献

- D. Fukutomi, K. Ishii and K. Awazu, Lasers Med. Sci., 30 (2015) 1335–1340.
- (2) 本多典広,石井克典,南條卓也,粟津邦男,日本レーザ
   一医学会誌,32 (2012) 421-428.
- (3) L. H. Wang, S. L. Jacques and L. Q. Zheng, Comput. Methods Programs Biomed., 47 (1995) 131–146.

材料・構造・機能設計研究部門 コンポジット材料設計分野

## 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。本研究者 等は、この分野の新規研究対象として、磁性論理演算 素子<sup>(1-2)</sup>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<sup>(3)</sup>。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。

しかし、磁性論理演算素子が駆動するためには、情報を一方向に伝えることのできる機構<sup>(4)</sup>、および、情報 を分岐するファンアウト機構が必要である。情報を一 方向に伝えることのできるシフトレジスタについては、 昨年度、実験的にも動作確認を行った。そこで、本年 度は、ファンアウト機構について検討を行った。

### 2. 情報を分岐するファンアウト機構

実際の磁性論理演算素子では、情報を分岐しないと 演算が先細りになり、進行しなくなる。この問題を解 決するためには、情報を複数に分岐するファンアウト 機構が必要になる。ファンアウト機構としては、ドメ インウォールロジック回路<sup>(5)</sup>の一部として知られてい るが、情報の一方向伝播という観点からは問題がある ため、我々は、図1のような構造を考案した。この構 造は、情報を一方向に伝えるシフトレジスタと磁性細 線の組み合わせであり、シミュレーションおよび実験 により、動作を確認している。そこで、本年度は、図1 の構造をさらに進化させ、動作条件の広い、実用的な ファンアウト機構についての検討を行った。

新しく考案したファンアウト機構の概略を図2に示 す。図のように、新規ファンアウト機構は、磁性ドッ トと分岐した磁性細線からなる。磁性細線における左 端の部分は、他の部分と比較して形状磁気異方性が低



図1 初期におけるファンアウト機構。



図2 新規ファンアウト機構の構造(SEM 像)。

いため、磁化反転しやすい。従って、磁性ドットの磁 化の向きに起因する磁束の影響を受けやすく、磁性ド ットの磁化の向きと同じ向きに磁化が容易に反転する。 これに対して、磁性ドットの形状磁気異方性は高く、 磁化反転しにくいため、磁性細線の磁化の向きに起因 する磁束の影響を受けにくい。このような非対称性よ り、動作マージンが向上するものと予測される。

試料は、Si(100) 基板上に作製した(図2)。磁性体 は厚さ20 nm のNi-20at%Fe 合金である。その上に酸化 防止層として、厚さ3 nm のAu 層を形成した。磁性膜 の形成はイオンビームスパッタリング装置により行っ た。また、形状は、電子ビームリソグラフィ法とリフ トオフ法を用いて加工した。

図2の素子を動作させた時の結果を図3に示す。図 の中段のようにInputAのドットに「1」を入力し、そ の後、21.5 kA/mの磁場を右向きに印加すると、InputA からの磁束および外部磁場により、情報が磁性細線に 伝播し、情報が「0」から「1」に変化する。従って、



図3 Input Aに情報を入力し、その後、外部磁場を印加した場合の磁化状態を示す磁気力顕微鏡像。 Input Aに「1」を入力し、その後 21.5 kA/m の磁場を印加すると、右側の磁性細線の磁化状態は、「0」から「1」に変化し、 情報が2つに分岐する。また、Input Aに「0」を入力し、22.5 kA/m の磁場を印加した場合、右側の磁性細線の磁化状態は、 「0」であるが、磁場が23.0 kA/m になると、情報が「1」に変化してしまい、エラーとなる。

Input A に入力した情報が細線に伝播し、さらに、2つ に分岐していることがわかる。

これに対して、図3下段に示すように、Input Aのド ットに「0」を入力し、その後、22.5 kA/m以下の磁場 を右向きに印加した場合は、細線の情報は「0」のまま であるが、さらに磁場が高くなり、23.0 kA/m となると、 磁性細線の磁化が反転し、情報が「1」となってしまう。 これは、Input A に入力した情報とは異なる。これらの 結果より、この素子においては、21.5 kA/m から 22.5 kA/m の磁場の範囲において、入力した情報が正しく伝 播し、さらに2つに分岐していることがわかる。また、 さらに高い磁場が印加されると、情報が正しく伝播し



図4 ドットと細線との距離と外部磁場のマージンとの 関係。

ないことがわかる。

図4に、ドットと細線間の距離と動作マージンとの 関係を示す。図のように、ドットと細線間の距離とマ ージンの広さとの関係は単純ではなく、その理由は不 明である。しかし、動作マージンは十分に広く、素子 を動作させることに対して、大きな問題はなさそうで ある。

#### 3. まとめ

本研究では、磁性論理演算素子を実用化するための 要素であるファンアウト機構に関しての基礎検討を行 った。その結果、磁性ドットと細線を隣接して配置し た構造において、情報の分岐を可能にできることがわ かった。今後は、各要素技術を組み合わせ、実際に稼 働する磁性論理演算素子を構築していく予定である。

### 文献

- 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.
- (5) D. A. Allwood G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, and R. P. Cowburn, Science, 309 (2005) 1688–1692.

## 直接通電焼結法を用いた Mg<sub>2</sub>Si 粉末の反応焼結

井藤幹夫

## 1. はじめに

直接通電焼結法は通常のパルス通電焼結(PCS)法と は異なり、絶縁性のダイを用いた焼結法であり、全て の電流を直接圧粉体試料に印加できるという特徴を持 つ<sup>(1)</sup>。我々の研究グループではこの焼結法を用いること により,従来法に比較して低温域から焼結・緻密化が 進行することを明らかにしてきた.このことは本手法 により粉末粒子間の物質輸送が促進されていると考え られ、反応焼結においてはその反応性も同時に向上す ることが期待できる。そこで、本研究では反応焼結に よる単相の作製が難しい Mg<sub>2</sub>Si 系熱電変換材料を直接 通電焼結法により合成し、焼結時の緻密化挙動・ダイ セットの電気抵抗値、作製した焼結体の密度・構成相 を従来法で作製した場合と比較することで本プロセス の反応焼結に対する有効性について調査した。

## 2. 試料合成方法および評価法

Mg:Si:Al=2:1:0.01 の組成<sup>(2)</sup>となるように Mg, Si, Al の各粉末を秤量し、遊星ボールミルを用いて 10 時間あ るいは 50 時間,湿式メカニカルミリング(MM)処理を 施すことで焼結用試料粉末を作製した。得られた試料 粉末を石英製のダイを用いて PCS 装置により加圧力 50MPa、昇温速度 100K/min で真空雰囲気にて焼結し、 焼結時の圧粉体の収縮挙動および電極間の印加電流お よび電圧を記録した。作製した焼結体に対して密度測 定と XRD 測定を行うとともに電極間の抵抗値や焼結 に要する総消費電力を算出し,得られた結果を従来の 黒鉛ダイを使用して作製した試料と比較した。



図1 直接通電焼結法および従来法にて昇温したとき の緻密化および電極間抵抗値の温度変化.

## 3. 実験結果および考察

MM 処理を 10 時間施した Mg, Si, Al 混合粉末の PCS 焼結時の緻密化挙動と温度および電極間電気抵抗 値と温度の関係を図 1 に示す. 石英ダイおよび黒鉛ダ イを用いて焼結を行った結果,320℃付近から収縮量の 差が生じ始め、石英ダイを用いた直接通電焼結法の方 が同じ温度における収縮量が大きくなった. さらに, 得られた焼結体の相対密度を図 2 に示す. 焼結温度 700℃,保持時間 10 分で作製した焼結体の相対密度を 比較すると、従来法では 93.0%だったのに対して、直 接通電焼結法により 99.3%という高い密度を有する焼 結体が得られた.従来法でこれと同程度に緻密化した 焼結体を作製するためには800℃という高い焼結温度 で30分~60分保持する必要があった.このように,直 接通電焼結法は従来法と比較してより低温・短時間で の緻密化が可能であることがわかった.これは、直接 圧粉体試料に通電することで、高抵抗な粉末粒子接触 部で局所的な高温場が発生してネックの形成・成長が 効果的に進行したためだと考えられる. さらに, 直接 通電焼結時の電極間の電気抵抗値に注目すると、収縮 量の差が開き始めたのと同時に急激にその値が増加し ていることがわかった(図1). このことは、圧粉体試料 の電気抵抗値が上昇していることを示していると考え られる. Al-1at%ドープ Mg,Si は金属 Mg と比較して 3 桁ほど電気抵抗率が高い. つまり, 直接通電焼結時の 急激な電気抵抗値の上昇は Mg<sub>2</sub>Si の生成によるものと 示唆される. そこで Mg<sub>2</sub>Si 相の生成の有無を確かめる ために、電気抵抗値の上昇前後である 320℃および 380℃で焼結を中断した試料に対して XRD 測定を行っ



図 2 直接通電焼結法および従来法にて作製した各種 焼結体の相対密度.



図3 各種温度で焼結を中断した焼結体の XRD パターン.

た. その結果を焼結前粉末の XRD パターンと併せて図 3 に示す. 直接通電焼結において電気抵抗値が上昇する 直前の 320℃で焼結を中断した試料は, 従来法・直接通 電焼結法のどちらにおいても焼結用試料粉末と比較す ると Mg<sub>2</sub>Si 相の生成が進行していることがわかるが, その生成量には差が見られない. また, Mg, Si 相も同 程度残存していることがわかり, 焼結法の違いによる 相形成の差異は見られない. 一方, 電気抵抗値上昇後 の 380℃で焼結を中断した試料においては, 従来法では Mg, Si 相がまだ残存しているのに対して, 直接通電焼 結法ではそれらがほとんど見られず, ほぼ単相の Mg<sub>2</sub>Si 相を得ることができた. このように, 直接通電焼結法 は Mg<sub>2</sub>Si の反応焼結において従来法よりも反応を促進 する効果があり, Mg の融点以下でほぼ単相の Mg<sub>2</sub>Si が得られることがわかった.

直接通電焼結法では従来法に比較して低い印加電 流・電圧値により昇温が可能であったことから,全温 度域にわたり消費電力は従来法の約4割程度と,大き く低減できることがわかる.従来法では黒鉛ダイおよ び圧粉体試料の両方が加熱される必要があるのに対し, 直接通電焼結法では試料のみのジュール熱加熱で済む ことから,効率的な焼結処理が可能となる.さらに図2 に示した直接通電焼結法で700℃にて10分保持した相 対密度99.3%の焼結体,および従来法で800℃にて30 分保持した相対密度98.3%の焼結体を作製する際の昇 温および保持中に要する総消費電力量を算出した結果, 従来法では1.26×10<sup>6</sup>Jであったのに対し,直接通電焼 結法では2.33×10<sup>5</sup>Jと1/5以下に低減されることがわか



図4 直接通電焼結法および従来法にて昇温したときの緻密化および電極間抵抗値の温度変化 (MA50時間).

った. 直接通電焼結法により作製した焼結体の方が高い密度を有するにもかかわらず,総消費電力量を大幅に低減することができ,本プロセスが Mg<sub>2</sub>Si 焼結体の高効率合成に極めて効果的であることが明らかとなった.

メカニカルミリングを 50 時間施した Mg, Si, Al 混合 粉末の PCS 焼結時の緻密化挙動を図 4 に示す. MM10 時間粉末と同様に収縮量に差が生じ,直接通電焼結法 により収縮量が増大していることがわかる.また,電 気抵抗値も MM10 時間粉末の場合と同様に収縮量の差 が開き始めるのと同時に大きく上昇していることがわ かる. MM10 時間および 50 時間粉末圧粉体の収縮量と 電気抵抗値の結果を比較すると,従来法との収縮量の 差が生じ始める温度,つまり急激な電気抵抗値上昇の 開始温度が 90℃程度低減されていることがわかる.ま た,従来法と直接通電焼結法における収縮量の差に注 目すると, MM10 時間粉末の焼結時と比較して MM50 時間粉末の焼結時の方がその差が増大しており, MM 時間を延長した方が直接通電焼結法による緻密化促進 効果がより大きくなることがわかった.

### 4. まとめ

Mg<sub>2</sub>Si 系熱電変換材料の反応焼結において直接通電 焼結法は、その緻密化促進のみならず高い反応促進効 果を有することが明らかとなった.また、総消費電力 量を著しく低減でき、本プロセスにより高効率焼結が 可能となることを実証した.

## 5. 文献

- M. Ito, K. Kawahara, K. Araki, Metall. Mater. Trans. A, 45 (2014) 1680-1683.
- (2) T.Itoh, A.Tominaga, T. Jinushi, Z. Ishijima, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 61 (2014) 324-328.

材料・構造・機能設計研究部門 機能分子材料設計分野

アニオン性ロジウム錯体の化学的挙動

神戸 宣明

## 1. はじめに

遷移金属触媒を用いた炭素ー炭素結合形成反応は、 有機化合物の基本骨格を構築する上で最も重要な反 応の一つである。これらの中でも有機金属試薬とロ ジウム錯体から調製可能な1価の有機ロジウム種Ⅱ (Scheme 1)を鍵活性種とする結合形成反応は、ニッ ケル、パラジウム触媒によるクロスカップリング型 反応と並んで重要な炭素一炭素結合形成反応であり、 カルボニル化合物への付加反応やオレフィンおよび アルキン類へのアリール基の導入反応等多様な結合 形成反応が知られている。さらに、光学活性配位子 を用いる事により、不斉反応へと展開されている。 一方、我々はこれまでに、銅、ニッケルおよびパラ ジウム金属と不飽和炭化水素添加剤との組み合わせ がアルキルハライド類と有機金属試薬とのクロスカ ップリング反応に有効な触媒である事を報告してい る。本触媒系では、有機金属試薬と遷移金属触媒と の反応により金属上に負電荷を有するアニオン性錯 体が生じ、これがアルキルハライドに対して求核的 に作用する事で効率よくカップリング生成物を与え る。また、最近この原理をコバルト触媒に展開し、 アニオン性コバルト種を鍵活性種とする立体的に嵩 高い3級アルキルグリニャール試薬とアルキルハラ イド類とのクロスカップリング反応の開発に成功し た。

これらの研究背景のもと今回我々は、コバルトと 同族のロジウムについても、アリールグリニャール 試薬等の有機金属試薬と[RhCl(cod)]<sup>2</sup> との反応によ りアニオン性ジアリールロジウム種 III が生じ、こ れがビニルエーテル類の炭素一酸素結合の切断を伴 うクロスカップリング反応の有効な触媒である事を 明らかにした。



## 2. ロジウム触媒によるビニルエーテル類とアリー ルグリニャール試薬とのカップリング反応

フェニルビニルエーテル(1a)と PhMgBr との反応 を[RhCl(cod)]₂触媒存在下、THF 中室温で行ったとこ ろ、速やかに反応が進行し、スチレン(2a)が 64%収 率、フェニル基が二つ導入されたスチルベン(3a)が 3%収率でそれぞれ得られた(Table 1, entry 1)。

Table 1. Coss-coupling of vinyl ethers with PhMgBr			
	2 mol % catalyst		
	(based on metal)		

	OR +	Ph-MgBr (based on r	<u>netal)</u> ∕∕∼Ph +	Ph	
<b>1</b> : 0.5 r	nmol	1.0 mmol THF, rt, 7	<sup>1 h</sup> 2a	3a	
1a: R = Ph, 1b: R = <i>n</i> -Bu, 1c: R = Cy, 1d: R = <i>t-</i> Bu					
entry	1	catalyst (mol%)	2a (%)	3a (%)	
1	1a	[RhCl(cod)] <sub>2</sub> (1)	64	3	
2	1b	[RhCl(cod)] <sub>2</sub> (1)	9	<1	
3	1c	[RhCl(cod)] <sub>2</sub> (1)	6	<1	
4	1d	[RhCl(cod)] <sub>2</sub> (1)	<1	<1	
5	1a	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2)	49	1	
6	1a	[Rh(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1)	65	2	
7	1a	Rh(acac) <sub>3</sub> (2)	65	3	
8	1a	[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1)	48	2	
9	1a	CoCl <sub>2</sub> (2)	17	<1	
10	1a	[IrCl(cod)] <sub>2</sub> (1)	1	n.d.	
11	1a	Ru(acac) <sub>3</sub> (2)	7	<1	
12	1a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	10	<1	

一方、芳香族炭素-酸素結合の切断によって生じ るビフェニルはまったく観測されなかった。1aに代 え1から3級アルキルエーテルを用いたところ、生 成物は低収率に留まった(entries 2-4)。触媒前駆体に ついて検討を行ったところ、トリフェニルホスフィ ンもしくは Cp\*配位子を有するロジウム触媒では収 率の低下が見られた(entries 5, 8)。また、同族のコバ ルトおよびイリジウム触媒やルテニウムおよびパラ ジウム触媒では低収率に留まった(entries 9-12)。次に [RhCl(cod)]2 を触媒に用いてグリニャール試薬の基 質展開を行った(Table 2)。オルト位およびメタ位の置 Table 2. Rh-catalyzed coupling of 1a with ArMgBr<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Yields were determined by GC. Isolation yields are in the parentheses. <sup>b</sup> 0.20 mol % of Rh. <sup>c</sup> 0.10 mol % of Rh. <sup>d</sup> 24 h. <sup>e</sup> NMR yield.

換基は反応に影響しない一方で、オルト位に置換基 を有するアリールグリニャール試薬は低収率に留ま った。電子供与基および電子吸引基を有するアリー ルグリニャール試薬でも問題なく反応は進行し、パ ラアニシルグリニャール試薬を用いて触媒量の低減 を試みたところ、触媒量を 0.1 mol%まで低減しても 中程度の収率で目的のカップリング生成物が得られ た。

次に、β位に置換基を有するスチリルエーテル **4** を用いて検討を行ったところ、反応時間の延長が必要なものの、対応するカップリング生成物が中から 高収率で得られた(Table 3)。本反応において *E* 体の スチリルエーテルを用いた場合には *E* 体の生成物が 高い選択性で得られた。一方、*Z* 体の原料を用いた 場合には *E* 体の生成物が得られた。

ビニルエーテルに代えてジフェニルエーテルや アニソール類を基質として用いたところカップリン グ生成物はまったく得られず、原料が回収された (eqs 1, 2)。また、ベンゾフランを用いた場合には、



Table 3. Rh-catalyzed coupling of 4 with ArMgBr<sup>a</sup>



Yields were determined by GC. E/Z ratio was determined by <sup>1</sup>H NMR. <sup>*a*</sup> E/Z = 93/7.

ビニル位炭素-酸素結合が選択的に切断され、対応 するフェノール誘導体が 61% 収率で得られた(eq 3)。 これらの事から、本触媒はビニル位炭素-酸素結合 選択的に反応する事が明らかとなった。

本触媒系はビニル位の炭素一酸素結合選択的に切 断する特徴を有している。そこで、より反応性の高 い芳香族ハロゲン化物とビニルエーテルとの競争反 応を行った(Table 4)。本触媒条件下 1a とブロモトル エンとの競争反応を行ったところ、2a が 60%収率で 得られ、ビアリールカップリング生成物は痕跡量得 られるのみであった(entry 1)。一方、エーテル結合の 切断を伴うクロスカップリング反応に有効なニッケ ル触媒では、2a とビアリールとの選択性は低く(entry 2)、パラジウム触媒を用いるとビアリールが主生成 物として得られた(entry 3)。この選択性を利用すると、



芳香族炭素-臭素結合を有するエーテルの炭素-酸 素結合選択的なクロスカップリング反応も可能であ る(eq 4)。

### 3. ロジウム触媒の反応機構研究

本反応の触媒活性種に関する知見を得る為に量論 反応を行った(Table 5)。ビニルエーテル 1a と等量の ロジウム触媒存在下、PhMgBr を1当量加えて反応 を行ったところ、2a および 3a は得られず、79%の 1a が回収された(entry 1)。一方、2 当量の PhMgBr を 用いたところ、68%の1aが消費されたにも関わらず、 2a はまったく得られず、3a が 48% 収率で得られた (entry 2)。さらに、PhMgBr を 4 当量用いて反応を行 ったところ、2aが 61%で得られるのに対して 3aは まったく得られなかった(entry 3)。これらの結果およ び 1a に代えてスチレンを用いた量論反応の結果か ら、本反応の触媒活性種はロジウム触媒と2当量の グリニャール試薬から生じるジアリールロデート [Rh-Ar2(cod)•Mg+Br]である事およびモノアリールロ ジウム[RhAr(cod)]は 1a に対しては不活性であるも のの、2aの Heck 型アリール化反応の活性種である 事が示唆された。

 Table 5. Stoichiometric reactions

OF 1a 0.1 m	⊳ <sub>h</sub> + Ph–MgBr mol	[RhCl(cod)] <sub>2</sub> 0.05 mmol THF, –78 °C to rt, 4 h	Ph 2a	+ Ph Pr 3a
entry	PhMgBr	conv. <b>1a</b> (%)	2a (%)	3a (%)
1	1 equiv	21	1	1
2	2 equiv	68	n.d.	48
3	4 equiv	61	61	n.d.

次に[RhCl(cod)]<sub>2</sub> とアリールグリニャール試薬と の反応を NMR により追跡した。[RhCl(cod)]<sub>2</sub> (0.025 mmol)と *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr (0.25 mmol)を THF-*d*<sub>8</sub> 中で反 応させたところ、アリール基と COD 配位子を 2:1 の 比で有する化学種が確認できた。この化学種は、

[RhCl(cod)]<sub>2</sub> とグリニャール試薬との金属交換反応 によって生じたモノアリールロジウム種[RhAr(cod)] がもう一分子のグリニャール試薬と反応する事で生 じたジアリールロデート[Rh<sup>-</sup>Ar<sub>2</sub>(cod)•Mg<sup>+</sup>Br]である と考えられる。ここに、ビニルエーテル 1a を加える と、対応するカップリング生成物であるスチレン誘 導体の生成が確認出来た。そこで、ジアリールロデ ートの単離を種々試みたところ、[RhCl(cod)]2とフェ ニルリチウムから調製したジアリールロデートを DME存在下、再結晶する事によりジアリールロデー トを良好な単結晶として単離した(eq 5)。その単結晶 X線結晶構造解析の結果、予想通りロジウム周りは 二つのフェニル基と COD 配位子が配位した平面四 配位構造であり、3分子の DME が配位したリチウム カチオンとの 1:1 錯体であった(Figure 1)。また、単 離した錯体と 1aの反応により対応するカップリン グ生成物が得られる事も確認出来た。



Figure 1. ORTEP drawing of the anionic Rh complex

これらの結果から、想定される反応機構を Scheme 2 示す。[RhCl(cod)]<sub>2</sub>とアリールグリニャール試薬と の金属交換反応によって生じたモノアリールロジウ ム A がもう一分子のグリニャール試薬と反応する事 により、ジアリールロデート B が生成する。錯体 B の炭素-ロジウム結合にビニルエーテルが挿入し、 錯体 C が生成した後にマグネシウムカチオンによる 脱離基の活性化によって anti-β-酸素脱離が進行し、 生成物を与えるとともに錯体 A を再生する。錯体 A は生成物であるスチレンに対する Heck 型アリール 化反応に対する活性を有しているが、反応系中では 速やかにアート錯体 B へと変換される。本反応の律 速段階は錯体 B から C へと至る段階であると考えら れる。



Scheme 2. A proposed mechanism

## 4. まとめ

本研究では、ビニルエーテルの炭素 一酸素結合の 切断を伴うアリールグリニャール試薬とのクロスカ ップリング反応がロジウム触媒存在下室温で速やか に進行する事を見出した。本反応は、芳香族炭素 一 臭素結合および炭素 一酸素結合が共存してもビニル 位炭素 一酸素結合選択的に進行する。反応機構研究 の結果、ロジウム上に負電荷を有するジアリールロ デート錯体が鍵活性種である事を明らかにし、その 単離および構造解析に成功した。このジアリールロ デートは、多くのロジウム触媒反応の鍵活性種であ るモノアリールロジウムとは異なる反応性を示す興 味深い反応活性種である。

## 研究発表

- "Diarylrhodates as Promising Active Catalysts for the Arylation of Vinyl Ethers with Grignard Reagents", Takanori Iwasaki, Yoshinori Miyata, Ryo Akimoto, Yuuki Fujii, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, No. 26, (2014), 9260-9263.
- (2) "岩﨑孝紀,宮田佳典,秋本 諒,国安 均, 神戸宣明,第 105 回有機合成シンポジウム, 1-1,2014.6.10,東京.
- (3) 岩﨑孝紀, 宮田佳典, 秋本 諒, 藤井佑樹,

国安 均, 神戸宣明, 第 61 回有機金属化学討 論会, O3-11, 2014.9.25, 福岡.

- (4) 秋本 諒, 宮田佳典, 藤井佑樹, 岩崎孝紀, 国 安 均, 神戸宣明, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 — 日本化学会秋季事業—, P3-028, 2014.10.14, 東京.
- (5) 秋本 諒, 宮田佳典, 藤井佑樹, 岩崎孝紀, 国 安 均, 神戸宣明, 石油学会関西支部 第 23 回 研究発表会, P5, 2014.12.5, 京都.
- (6) 神戸宣明, 分子・物質合成プラットフォーム,2015.3.6, 名古屋.
- (7) 岩崎孝紀,宮田佳典,秋本 諒,藤井佑樹,国 安 均,神戸宣明,日本化学会第 95 春季年会, 3E3-29,2015.3.28,東京.
- (8) Kambe, he XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Invited Lecture, July 13-18, Sapporo, Japan.

## 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

ヘムタンパク質6量体を基盤とした

新規光捕集系モデルの構築

## 1. はじめに

光合成では、活性中心での酸化還元反応を円滑に進行させ るために、大規模な光捕集系を用いて光子密度の低い太陽光 エネルギーの効率的な利用を行っている。特に、紅色細菌の 光化学系では光捕集系として LH1 および LH2 の構造が明ら かにされており、これらは比較的単純であるため、作用機序 の解明に関する研究が進んでいる (Figure 1)。 光合成の初期 段階において、光捕集に関わる LH2 内で環状に整列したクロ ロフィル分子は、光により励起したエネルギーを同一色素間 での高速エネルギー移動(エネルギーマイグレーション)を 介して活性中心へと集約させ、太陽光エネルギー利用の効率 化を達成している。 この興味深い性質に着目して、これまで にポルフィリン等の光増感剤を集積させる合成化学的手法や 超分子化学的手法を駆使した研究が報告されている。また近 年ではウイルスキャプシドやタンパク質の多量体に共有結合 的に色素を化学修飾させた系が報告されている。しかしなが ら双方とも煩雑な手法を伴い、調製は容易ではない。一方で、 当研究室では、近赤外光を吸収できるポルフィリノイド化合 物の合成「やポルフィリン鉄錯体(ヘム)を補因子とするへ ムタンパク質におけるポルフィリン金属錯体とタンパク質 (ヘムポケット)の相互作用を利用したタンパク質集合化を 実施している<sup>2</sup>。 最近では、亜鉛ポルフィリンを用いたタン パク質集合系において、エネルギーマイグレーションを示唆 する結果を得ている。

本研究では、環状6量体構造を有する天然ヘムタンパク質 を用い、天然補因子であるヘムの亜鉛ポルフィリンへの置換 による新規な光捕集系構築法(Figure 2)について紹介する<sup>3</sup>。



Figure 1. Energy migration in native LH1 and LH2.



Figure 2. Reconstitution of HTHP.

#### 2. 光捕集系モデルの調製

ヘムタンパク質環状 6 量体である HTHP (Hexameric Tyrosine-coordinated Heme Protein)は 2007 年に H. Dobbek らに より報告された海洋細菌 Silicibacter pomeroyi 由来のヘムタン パク質である。結晶構造から、Figure 2 に示す通り6回対象 軸を持つホモ6量体であることが明らかになっている。それ ぞれのドメインが1つのヘム分子を有しており、隣り合うド メイン内のヘム分子の鉄-鉄間距離は18Åである。またヘム はチロシンによる配位結合、疎水性相互作用、水素結合によ りタンパク質マトリクス内に保持されている。本研究ではこ のタンパク質の構造的特徴に注目し、再構成法によるヘムの 亜鉛ポルフィリン (ZnPP) への置換により、光増感剤として 機能する ZnPP が HTHP マトリクス内に固定された光捕集系 の構築を試みた。HTHP は遺伝子組み替え大腸菌を用いた IPTG 誘導型の発現により調製し、陰イオン交換カラムおよび ゲル濾過カラムを用いて精製した。 精製後の ESI MS では結 晶構造と同様に6分子のヘムが結合した6量体の分子量が確 認された。 次に、得られた HTHP からへムの除去を行なっ た。pH1.7 でヘムを遊離させ、2-ブタノンを用いて抽出操作 を行なった。 得られた水溶液の中和後の吸収スペクトルを Figure 3 に示す。チロシンが配位したヘムに由来する 402 nm の吸収は消失し、芳香族アミノ酸に由来する 280 nm の吸収 のみが観測され、HTHP からヘムを除去したアポ体の生成を 確認した。 このアポ体に ZnPP を小過剰量加え、陰イオン交 換カラムで 遊離の ZnPP を除くと、再構成体 rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup> が得られた。 吸収スペクトルにおいて、421 nm に特徴的な 吸収極大を有し、既報のアルコールが配位した ZnPP の吸収 極大と一致し、タンパク質マトリクス内に保持されているこ

とが示された。サイズ排除クロマトグラフィによる分析を実施し、アポ体および 再構成体が6量体構造を保っているかを確認した。標準サンプルと比較して、HTHP およびそのアポ体、ZnPP を含む再構成体において6量体に合致する分子量の成分が確認され、HTHP のアポ体およびrHTHP<sup>ZnPP(66)</sup>も6量体構造を形成していることが明らかとなった。以上の結果から、HTHP がポルフィリノイド色素を集積化する上で有用なマトリクスとして機能することを示した。



**Figure 3.** UV-vis spectra of HTHP, apoHTHP and rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup> in phosphate buffer, pH 7.0, at 25 °C.

## 3. 光捕集系モデルの分光学特性

前項で調製した rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup>に関して蛍光スペクトルを測 定した。Soret 帯の極大吸収である 421 nm で励起した蛍光ス ペクトルは、ZnPPに由来した 590 nm に極大を持つ蛍光を示 した。 さらにアポ体を任意の量加えたところ、ZnPP 由来の 吸収スペクトルに変化がないにも関わらず蛍光強度が増大す るユニークな現象が観測された。これはrHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup>におい て、励起した ZnPP 分子同士が相互作用して消光を起こして おり、アポ体を加えることで集積状態が解消され、ZnPP が分 散し蛍光強度が回復したものと考えられる。加えるアポ体の 量による ZnPP の分散を確認するために Soret 帯の円二色性 (CD) スペクトルを測定した。興味深いことに、アポ体をへ ム結合部位数換算で5当量加えた部分的な再構成体 rHTHP<sup>ZnPP(1/6)</sup>では、吸収極大の 421 nm に極大を持つタンパク 質マトリクスの不斉に由来する正のコットン効果のみが観測 されたが、rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup>では2つの極大を持つ正のコットン 効果が観測された。 rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup>の CD スペクトルにもタン パク質マトリクスに由来するコットン効果が含まれていると 考え、差スペクトルを評価したところ、極大吸収で正と負に 分裂する特徴的なコットン効果が得られた。これは、これま でに報告されている空間的に固定された色素同士の励起子カ ップリングと同様に帰属でき、HTHP 内でヘム結合部位に特 定の配向で ZnPP が集積していることが確認できた。

## 4. エネルギーマイグレーションの評価

次にエネルギーマイグレーションが起こっていることを観 察するためにメチルビオロゲン (MV<sup>2+</sup>)を消光剤とする蛍光 の消光実験を実施した。嫌気下でタンパク質に対して過剰量 の MV<sup>2+</sup>を添加した条件での測定を行い、その蛍光強度変化 を Stern-Volmer プロットとして示したものが Figure 4 である。 これらのプロットにおける rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup>と rHTHP<sup>ZnPP(1/6)</sup>の傾 きはそれぞれ 21 M<sup>-1</sup>および 9.2 M<sup>-1</sup>であった。また蛍光寿命 における時定数の変化に対しても同様に Stern-Volmer プロッ トを確認すると蛍光強度の結果とは対照的に rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup>と rHTHP<sup>ZnPP(1/6)</sup>の双方において傾きは 0 であった。 以上の結果 から、非常に弱く色素近傍に結合し、1 重項を失活させてい る静的消光であることが示された。したがって、蛍光強度に おける Stern-Volmer プロットの傾きは見かけの結合定数とし て解析 でき、rHTHP<sup>ZnPP(6/6)</sup>の見かけの結合定数の値が rHTHP<sup>ZnPP(1/6)</sup>の値の約 2 倍であることから、色素間のエネル ギーマイグレーションが示唆された。



**Figure 4.** Stern-Volmer plots for steady state fluorescence of rHTHPs upon addition of methyl viologen.

## 5. 総括

本研究では、6 量体環状へムタンパク質である HTHP を用 いた亜鉛ポルフィリンの集積化を達成し、特徴的な光化学特 性を示す光捕集系モデルとして機能することを明らかにした。 本系は他のポルフィリノイド系の光増感色素の集積化に関し て、汎用性の高い非常に有用な手法になる可能性がある。 今 後、本系はさらに酸化還元触媒と組み合わせた太陽光エネル ギーの化学エネルギーへの変換システムの開発および天然光 合成の作用機序への理解に貢献できると期待される

#### References

- meso-Dibenzoporphycene has a Large Bathochromic Shift and a Porphycene Framework with an Unusual *Cis* Tautomeric Form, Oohora, K.; Ogawa, A.; Fukuda, T.; Onoda, A.; Hasegawa J.; Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, in press.
- Supramolecular Assembling Systems Formed by Heme-heme Pocket Interactions in Hemoproteins, Oohora, K.; Onoda, A.; Hayashi, T. *Chem. Commun.* 2012, 48, 11714–11726.
- Oohora, K.; Mashima T.; Ohkubo, K.;Fukuzumi S.; Hayashi, T. submitted.

## 不活性フェノール誘導体の触媒的変換法の開発

## 鳶巣 守

#### 1. はじめに

ハロゲン化アリールは、クロスカップリングに代表される ような遷移金属触媒反応の最も重要な基幹原料の一つである。 ハロゲン化アリールの代わりに、より入手容易なフェノール を原料に同様の変換反応が達成できれば、合成化学的に意義 深い。通常、反応性に乏しいフェノール性水酸基を変換する ためには、トリフラートのようなよい脱離基を利用する必要 があった。一方、近年より安価で反応後の廃棄物の少ないフ ェニルエステルやアニソールを利用する反応開発が活発にな っている。いかに不活性な炭素一酸素結合を活性化するため の触媒を開発するかということが、これらの研究の鍵となる。

#### 図1:フェノール誘導体の触媒的変換



Rosen, Quasdrof, Wilkinson, Zhang, Resmerita, Garg, Percec, Chem. Rev. 2011, 111, 1346. Li, Yu, Sun, Shi, Chem.-Eur. J. 2011, 17, 1728. Tobisu, Chatani, Top. Organomet. Chem. 2013, 14, 35. Yamaguchi, Muto, Itami, Eur. J. Org. Chem. 2013, 19.

#### 2. ニッケル触媒によるアニソールの変換反応

アニソール誘導体の炭素-酸素結合の活性化を経る最初の例は、 1979年にWenkert らによりニッケル触媒による Grignard 試薬との クロスカップリングが報告されている(Wenkert, E. et al. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 2246.)。しかし、より合成化学的に有用な 有機ホウ素試薬など弱い求核剤との反応は、長く報告されてこな かった。2008年、われわれは有機ホウ素試薬とアリールエーテル とのクロスカップリングの初めての例を報告した(Tobisu, M. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 4866.)。この反応の発見により、 アリールエーテルのクロスカップリングにおける官能基許容性の 問題は解決されたものの、基質はナフタレンなどの縮環系基質に 限定され、単純なアニソールでは全く反応しないという問題点が あった。このような、ベンゼンとナフタレン骨格を持つ基質間の反 応性の差(本稿では以下「ナフタレン問題」と呼ぶ)は、従来のハ ロゲン化アリールを用いる反応では顕著ではない。しかし、ニッケ ル触媒を用いるアニソールなど不活性な芳香族誘導体の活性化 反応ではよくみられる問題であり、このナフタレン問題を解決する

ことは、ニッケル触媒による不活性結合活性化全般の進展にとっ て重要である。今回、われわれは、よりシグマ供与性の強い配位 子を用いることで、酸化的付加に対するニッケル触媒の活性を増 強し、ナフタレン問題を解決することができるのはないかと考え、 配位子を再検討した。その結果、窒素上にシクロヘキシル基を持 つNHC配位子(ICy)が検討した配位子の中で唯一、縮合環を持 たないアニソール誘導体とアリールホウ酸エステルとのクロスカッ プリングに対して触媒活性を示すことがわかった(図2)<sup>1)</sup>。 図2:配位子の効果



ICy 配位子を用いることで、従来われわれが報告した PCy3 配位 子を用いた場合には全く生成物が得られなかった単環性のアニ ソール誘導体やヘテロ環を持つ基質も適用可能となった(図3)。

#### 図3:反応の詳細



さらにICy配位子を用いることで、アニソール誘導体のアルキニル 化反応が進行することも見出した(図4)<sup>2)</sup>。この反応は、アニソー ルのイプソ位に sp 炭素を導入した初めての例である。

#### 図4:アニソールのアルキニル化反応



## 3. ロジウム触媒によるフェノール誘導体の変換反応

これまでに報告されている不活性フェノール誘導体の活性 化反応は、基本的にはすべてニッケルを触媒とする反応であ り、そのことも反応形式の多様化を阻む要因となっていた。 われわれは、今回、ロジウムを中心金属とする不活性フェノ ール誘導体の変換反応に利用可能な触媒系を開発した。

一つは、ホウ素配位子を持つボリルロジウム種を触媒活性 種とする反応である。すなわち、この触媒活性種の特徴的な 分極が作用する新しい活性化機構によるアリールピバレート <sup>3)</sup>やアリールピリジルエーテル<sup>4)</sup>のボリル化反応である(図 5)。

図5:ボリルロジウム種による不活性フェノール誘導体のボリル化



もう一つは、窒素上に2-アダマンチル基を持つ新しい NHC 配 位子を開発することにより、ロジウム触媒によるアリールカルバメ ートとアリールボロン酸エステルとのクロスカップリングを達成した (図6)<sup>5)</sup>。これらのロジウム触媒の開発により、不活性フェノール 誘導体の変換反応のさらなる多様化が期待される。

#### 図6:ロジウム触媒によるカルバメートの鈴木-宮浦型反応



## 参考文献

1) 1,3-Dicyclohexylimidazol-2-ylidene as a Superior Ligand for the Nickel-Catalyzed Cross-Couplings of Aryl and Benzyl Methyl Ethers with Organoboron Reagents, M. Tobisu, A. Yasutome, H. Kinuta, K. Nakamura, and N. Chatani, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5572–5575.

2) Nickel-Catalyzed Alkynylation of Anisoles via C-O Bond Cleavage, M. Tobisu, T. Takahira, A. Ohtsuki, and N. Chatani, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 680-683.

3) Rhodium-Catalyzed Borylation of Aryl and Alkenyl Pivalates through Cleavage of Carbon-Oxygen Bonds, H. Kinuta, J. Hasegawa, M. Tobisu, and N. Chatani, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 366-368.

4) Rhodium-Catalyzed Borylation of Aryl 2-Pyridyl Ethers through Cleavage of the Carbon-Oxygen Bond: Borylative Removal of the Directing Group, H. Kinuta, M. Tobisu, and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1593-1600.

5) Rhodium-catalyzed Cross-coupling of Aryl Carbamates with Arylboron Reagents, Nakamura, K.; Yasui, K.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Tetrahedron*, in press (invited contribution).



## 雌ネジ部の補強方法の紹介

矢野 美一

## 1. はじめに

軽金属、樹脂製品、木製品等で何度もネジを取り外ししているとネジ山が潰れて使 用出来なくなることがある。それを防止するためにインサートと言われる部品があり、 予め挿入しておけばネジの補強となる。使用例を図1に示し、使用方法について説明 を行う。



#### 2. 使用目的

#### 雌ネジの補強

軽金属、鋳鉄、樹脂、木材などにタップ加工のままでは、高い締結力が得られないので、ステンレス製等 のインサートを挿入することで締結力を高めることが出来る。

② 雌ネジの耐久性向上

磨耗、腐食、振動などによる雌ねじの破損を防止することができ、母材の損傷を防ぐことが出来る。分解、 組立によっても破損することのない耐久性のある結合が得られる。

不良雌ネジの修理

加工中に生じた不良タップ穴、破損したタップ穴(ネジ山を破損)に修理用として使用すると、ネジ山を 簡単に元通りに出来る。

#### 3. 構造及び呼び方

菱形断面をしたスプリング状のコイル(図2)で自在性があり、自由外径は挿入時の外径より15%~20%程度 大きめに作られているため、挿入後はスプリングバックが働き、外側に押し付けられるために母材とネジの結合 が強化される。

① 自由外径

挿入前の外径でタップ穴に挿入後の外径よりも 15%~20%程度 大きくなっている。

② 自由巻数

自由状態における巻数で雄ネジの呼び径の倍数になっており、 1D, 1.5D, 2D と表記。

③ タング

インサートを挿入工具でねじ込むために必要な部分。

- ④ ノッチタングを折るための切欠き部分。
- 第一コイル
   タングに曲がり込む部分でタップ穴にインサートをねじ込む部分。



図2 インサート名称

## 4. 使用方法

- (1) 母材にドリルで下穴を開ける
  - 使用する呼び径に合ったドリルで穴を開ける。
  - ② 袋穴の場合は下記により最小深さSを算出して深さを決定する。
     S=Lb+2.5P
     Lb:インサートの呼び径
     P:ネジのピッチ

例: M10-1.5×2DNS の場合 Lb=10×2=20, P=1.5 のため、S=20+2.5×1.5=23.75 となり、この寸法より深く穴を開ける。

- (2) 専用タップでネジを切る
  - タップでネジを切る場合、斜めになったり、芯がずれてしまうとインサートがそのまま斜めに挿入されるので、まっすぐに切る。
- (3) 専用工具での挿入作業
  - 図3のような挿入工具にインサートのタング側を先端にしてマンド レルの溝に挟み込む。
  - タップ穴に垂直に立て、軽くハンドルを回してインサートを挿入する。
  - ③ 挿入が完了したらタングを叩いて取り除く。タング部分にはノッチ (切欠き)があり、簡単に折ることが出来る。
- (4) 抜き取り作業
  - ① 挿入を失敗した場合は次のようにして抜き取り作業を行う。
  - ② 図4が抜き取り工具の形状でテーパー部が刃のようになっている。
  - ③ 抜き取り工具の刃先をインサートに強く押し付けながら左に回すと コイルが浮き上がってくる。
  - ④ 再度使用する場合は、タップなどを通してバリなどを取っておく。



図3 挿入工具



図4 抜き取り工具

#### 5. おわりに

インサートの材質としては一般的にステンレスを使用することが多いが、 使用する場所、条件に応じて、リン青銅、SUS316、チタン、インコネル等 も製作されている。また、インサートの径に応じた挿入工具や抜き取り工 具が必要となる。タップ立てが必要でない圧入式もあり、その形状を図5 に示す。比較的小さなものに適している(M2~M8 程度)。

参考として下穴径を表1に示す。

ネジのサイズ	M3	M4	M5	M6	M8	M10	M12	M14
一般ネジ(並目)[mm]	2.5	3.2	4.2	5.1	6.8	8.5	10.2	12.0
インサートネジ [mm]	3.15	4.2	5.2	6.3	8.4	10.5	12.5	14.5

表1 インサートネジと一般ネジ(並目)との下穴径比較





- シンポジウム・研究会等
- (1) 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5)
  2014 年 5 月 18 日(日)~23 日(金)
  奈良県新公会堂
- (2) 第 25 回コンピュテーショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ
   2014 年 9 月 1 日(月)~5 日(金)
   公益財団法人 国際高等研究所(京都府木津川市)
- (3) 第26回コンピュテーショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ 2015年2月23日(月)~27日(金) 大阪大学産業科学研究所および工学研究科 (吹田キャンパス)

刊行物

- (1) CAMT Newsletter No.3 2014 年 4 月 24 日発行
- (2) アトミックデザイン研究センター アニュアルレポート 2014年6月12日発行
- (3) CAMT Newsletter No.4 2014 年 8 月 7 日発行
- (4) CAMT Newsletter No.5 2014 年 12 月 25 日発行



## 🚫 量子設計研究部門 🛛 量子表面構造設計分野

## •論文

- "Density functional theory study of ethylene adsorption on clean anatase TiO<sub>2</sub>(001) surface", Ganes Shukri, Hideaki Kasai, Surface Science, Vol.619 pp. 59-66 (2014)
- (2) "Dynamics of Mu, H, D, and T absorption into Pd(111): Isotope effects", Koji Shimizu, Wilson Agerico Dino, Hideaki Kasai, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83(1), pp. 013601 (2014)
- (3) "Density functional theory study on the interaction of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecules with the active sites of cobalt-polypyrrole catalyst", Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83(2), pp. 24707 (2014)
- (4) "A density functional theory-based study on the dissociation of NO on CuO(110) surface", Joaquin Lorenzo Valmoria Moreno, Allan Abraham Bustria Padama, Hideaki Kasai, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 57(1), pp. 27-31 (2014)
- (5) "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 Dino, Hideaki Kasai, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 57(1), pp. 27-31 (2014)
- (6) "Adsorbed oxygen-induced cluster reconstruction on core-shell Ni@Pt and Pt clusters", Ferensa Oemry, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Hiroyoshi Maekawa, Kazuo Osumi, Kaoru Sato, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 594(1), pp. 93-101 (2014)
- (7) "Initial stages of Cu<sub>3</sub>Au(111) oxidation: oxygen induced Cu segregation and the protective Au layer profile", Yasutaka Tsuda, Kohei Oka, Takamasa Makino, Michio Okada, Wilson Agerico Dino, M. Hashinokuchi, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Hideaki Kasai, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 16(8), pp. 3815-3822 (2014)
- (8) "Hydrogen atom absorption in hydrogen-covered Pd(110) (1x2) missing-row surface, Allan Abraham B. Padama, Bhume Chantaramolee", Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39(12), pp. 6598-6603 (2014)
- (9) "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, Hideaki Kasai, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 57(3), pp. 102-110 (2014)
- (10) "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, Hideaki Kasai, Catalysis Science & Technology (2014)
- (11) "Effects of plasmon energetics on light emission induced by scanning tunneling microscopy", Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, Branko Gumhalter, Hideaki Kasai, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 26(22), pp. 222001 (2014)
- (12) "Incident angle dependence of H<sub>2</sub> adsorption on a defective Pt(111) surface: first principles calculation", Michelle T. Natividad, Nelson B. Arboleda Jr., Hideaki Kasai, Philippine Science Letters, Vol. 7(1), pp. 81-87 (2014)
- (13) "First-principles calculation on oxygen ion migration in alkaline-earth doped La<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>", Tran Phan Thuy Linh, Mamoru Sakaue, Susan Meñez Aspera, Musa Alaydrus, Triati Dewi Kencana Wungu, Nguyen Hoang Linh, Hideaki Kasai, Takahiro Mohri, Tatsumi Ishihara, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 26(25), pp. 255503 (2014)

- (14) "Surface as a Foundation to Realizing Designer Materials", Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño, Kazuki Kojima, Yousuke Kawahito, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 12, pp. 203-216 (2014)
- (15) "Prediction of Ferroelectric Behavior for PZT and Pb-Substituted Materials", Kohei Oka and Hideaki Kasai, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 12, pp. 40-44 (2014)
- (16) "Effect of pH on elementary steps of dopachrome conversion from first-principles calculation", Ryo Kishida, Yohei Ushijima, Adhitya Gandaryus Saputro, and Hideaki Kasai, Pigment Cell and Melanoma Research, Vol. 27(5), pp. 734-743 (2014)
- (17) "A density-functional study on the change of Q/B-band intensity ratio of zinc tetraphenylporphyrin in solvents", Febdian Rusydi, Adhitya Gandaryus Saputro, and Hideaki Kasai, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83(8), pp. 084802 (2014)
- (18) "First principles investigation of the initial stage of H-induced missing-row reconstruction of Pd(110) surface", Allan Abraham B. Padama and Hideaki Kasai, The Journal of Chemical Physics, Vol. 140(24), pp. 144707 (2014)
- (19) "A molecular dynamics investigation of water migration in a lipid bilayer for microalgae drying", Robby Manrique, Aristotle Ubando, Al Rey Villagracia, Jennifer Corpuz, Allan Abraham Padama, Melanie David, Nelson Arboleda Jr., Alvin Culaba, Hideaki Kasai, Philippine Science Letters, Vol. 7(1), pp. 138-145 (2014)
- (20) "Atomic Oxygen Adsorption on Core-shell Ni@Pt and Pure Pt Nanoparticles", Ferensa Oemry, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Hiroyoshi Maekawa, Kazuo Osumi, and Kaoru Sato, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 57(7), pp. 277-283 (2014)
- (21) "Catalysis of borohydride oxidation: a review of density functional theory approach combined with experimental validation", Mary Clare Sison Escaño, Ryan Lacdao Arevalo, Elod Gyenge, and Hideaki Kasai, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 26(35), pp. 353001 (2014)
- (22) "A DFT+U Study of Strain-Dependent Ionic Migration in Sm-Doped Ceria", Musa Alaydrus, Mamoru Sakaue, Susan Menez Aspera, Triati Dewi Kencana Wungu, Nguyen Hoang Linh, Tran Linh PhanThuy, Hideaki Kasai, Tatsumi Ishihara, and Takahiro Mohri, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83(9), pp. 094707 (2014)
- (23) "The effects of alloying and segregation for the reactivity and diffusion of oxygen on Cu<sub>3</sub>Au(111)", Kohei Oka, Yasutaka Tsuda, Takamasa Makino, Michio Okada, M. Hashinokuchi, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraokae, and Hideaki Kasai, Physical Chemistry Chemistry Physics, Vol. 16(36), pp. 19702-19711 (2014)
- (24) "First principles study of N and H atoms adsorption and NH formation on Pd(111) and Pd<sub>3</sub>Ag(111) surfaces", Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, Journal of Membrane Science, Vol. 474 pp. 57-63 (2014)
- (25) "Oxidation of NO on Pt/M (M = Pt, Co, Fe, Mn): a first-principles density functional theory study", Ryan Lacdao Arevalo, Kohei Oka, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Hiroyoshi Maekawa, Kazuo Osumid and Naoki Shimazaki, Catalysis Science & Technology (accepted 27-Sep-2014)
- (26) "Towards Optimizing the Performance of Self-Regenerating Pt-Based Perovskite Catalysts", Ignace Jarrige, Kenji Ishii, Daiju Matsumura, Yasuo Nishihata, Masahiro Yoshida, Hirofumi Kishi, Masashi Taniguchi, Mari Uenishi, Hirohisa Tanaka, Hideaki Kasai, Jun'ichiro Mizuki, ACS Catalysis (accepted 21-Nov-2014)
- (27) "Oxygen reduction reaction on neighboring Fe-N<sub>4</sub> and quaternary-N sites of pyrolized Fe/N/C catalyst", Adhitya Gandaryus Saputro and Hideaki Kasai, Physical Chemistry Chemical Physics (accepted 3-Dec-2014)
- (28) "Interstitial impurity-induced magnetism in α-PbO surface", Elvis Arguelles, Shuichi Amino, Susan Aspera, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 27(1), pp. 016002 (2015)
- (29) "Mechanism of dopachrome tautomerization into 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid catalyzed by Cu(II) based on quantum chemical calculations", Ryo Kishida, Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai, Biochimica et Biophysica Acta, Vol. 1850(2), pp. 281-286 (2015)
- (30) "First-principles study of nitric oxide oxidation on Pt(111) versus Pt overlayer on 3d transition metals", Ryan Lacdao Arevalo, Mary Clare Sison Escaño and Hideaki Kasai, Journal of Vacuum Science & Technology Vol. 33(2) pp. 021402 (2015)
- (31) "Majorana edge states and topological properties in 1D/2D Rashba semiconductor proximity coupled to iron-based superconductor", Hiromi Ebisu, Keiji Yada, Hideki Kasai, and Yukio Tanaka, Superconductor Science and Technology, Vol. 28(1), pp. 014001 (2015)
- (32) "First principles study of magnetic properties of Co<sub>1ML</sub>/Ni<sub>2ML</sub>/Cu(111) multilayer structure". Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño, Takanori Koshikawa, Hideaki Kasai, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 54(4) pp. 043001 (2015)
- (33) "Surface Magnetism in αPbO Induced by Fe Interstitials", Elvis F. Arguelles, Shuichi Amino, Susan Aspera, Hiroshi Nakanishi, and Hideaki Kasai, Journal of the Physical Society of Japan 84(issue number) pp. 045002-1 (2015)
- (34) "Local Pressure Components and Interfacial Tension at a Liquid-Solid Interface Obtained by the Perturbative Method in the Lennard-Jones System", K. Fujiwara and M. Shibahara, Journal of Chemical Physics, Vol. 141, (2014), 034707/1-11.
- (35) "Local Pressure Components and Interfacial Tensions of a Liquid Film in the Vicinity of a Solid Surface with a Nanometer-scale Slit Pore Obtained by the Perturbative Method", K. Fujiwara and M. Shibahara, Journal of Chemical Physics, Vol. 142, (2015), 094702/1-14.
- (36) "Free-vibration acoustic resonance of nonlinear hyperelastic materials", R. Tarumi, S. Yamada and Y. Shibutani, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 07KB09 (2014).
- (37) "Theoretical Foundations of Resonant Ultrasound Spectroscopy at High Pressure", R. Tarumi, Y. Yamaguchi and Y. Shibutani, Proceedings of the Royal Society A 470, 20140448 (2014).
- (38)「アモルファス金属中の発現する中距離秩序構造の原子論的検討」, 譯田真人, 渋谷陽二, 尾方成信, 材料, Vol.64, No.3, pp.156-162(2015)
- (39) 「分子動力学・連続場変換法による Cu-Zr 系金属ガラスのせん断変形機構解析」, 垂水竜一, 譯田真人, 渋谷陽二, 材料, Vol. 64, No. 3, pp. 163-168 (2015)
- (40) 「ガラス転移点近傍の高温における金属ガラスの塑性流動の有限要素解析」,渋谷陽二,岡 崎貴弘,吉川高正,垂水竜一,材料, Vol. 64, No. 3, pp. 169-174 (2015).

#### • 国際会議

- "Quantum Many-Body Effects in Light Emission from Molecular Exciton and Plasmon Induced by Scanning Tunneling Microscopy", Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai, The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014) (2014)
- (2) "First Principles Study of Magnetic Properties of Co/Ni Multi-Layer on Cu(111)", Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño, Takanori Koshikawa and Hideaki Kasai, The 7th International Symposium on Surface Science (2014)
- (3) "Quantum states of positive-muon and proton in materials", Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design. ISC-QSD2014 (2014)

- (4) "Surface as a Foundation to Realizing Designer Materials", Hideaki Kasai, Wilson Agerico Dino, Kazuki Kojima, Yousuke Kawahito, The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design. ISC-QSD2014 (2014)
- (5) "Reaction mechanism of dopachrome conversion, a precursor reaction of melanin biosynthesis: implications for effects of pH and metal ions", 岸田 良, Adhitya G. Saputro, 中西 寛, Wilson Agerico Diño, 笠井 秀明, The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design. ISC-QSD2014 (2014)
- (6) "A DFT+U study on oxygen ion migration in strained Sm-doped ceria", Musa Alaydrus, Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai, The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design. ISC-QSD2014 (2014)
- (7) "Reaction mechanism of dopachrome conversion, a precursor reaction of melanin biosynthesis: implications for effects of pH and metal ions", 清水 康司, Wilson Agerico Diño, 笠井 秀明, The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design. ISC-QSD2014 (2014)
- (8) "First-Principles Density Functional Theory Simulation on Rare-Earth-Based Oxides as Fast Oxygen Ion Conductors", Mamoru Sakaue, Musa Alaydrus, Hideaki Kasai, Tatsumi Ishihara, The AVS 61st International Symposium & Exhibition (AVS-61) (2014)
- (9) "The effects of alloying and segregation for the reactivity of oxygen on Cu-based alloy", Kohei Oka, Hideaki Kasai, The 7th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-7) (2014)
- (10) "First-Principles Analysis on Oxygen Ion Migration and Electronic Properties in Rare-Earth-Based Oxides as Fast Oxygen Ion Conductors", Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai, Tatsumi Ishihara, The 7th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-7) (2014)
- (11) "Molecular Orientation and Surface Site Dependence of Dissociative Adsorption and Abstraction of O2/Al(111)", Koji shimizu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, The 7th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-7) (2014)
- (12) "Doping and Strain Effects on Oxygen Ion Conduction in Fast Oxygen Ion Conductors Studied by First-Principles Density Functional Theory Simulation", Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai, Tatsumi Ishihara, 30th European Conference on Surface Science (ECOSS 30) (2014)
- (13) "Dynamics of O2 Dissociative Adsorption on Al(111): Effects of Molecular Orientation and Rotation", Koji shimizu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, 30th European Conference on Surface Science (ECOSS 30) (2014)
- (14) "Computational Materials Design (CMD®) : Realizing of the Switchng Mechanism in RRAM", Hideaki Kasai, Susan Aspera, Yuokio Tamai, Nobuyoshi Awaya, IEEE INEC2014 (2014)
- (15) "Hydrogen atom absorption in Pd(110) surface", Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (2014)
- (16) "Quantum states of impurity hydrogen isotopes in covalent crystals", Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, the 10th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids DSL-2014 (2014)
- (17) "Atom scale dynamics in fuel cell and computational materials design (CMD)", Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy (2014)
- (18) "First Principles Mechanistic Insights into the Au-3d Metal Alloy Catalyzed Borohydride Electro-Oxidation", Ryan Arevalo, Mary Clare Escano, Hideaki Kasai, International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy (2014)
- (19) "Hydrogen atom absorption in Pd(110) surface", Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy (2014)

- (20) "Precious Metal Free Catalyst for Exhaust Gas Purification", Hideaki Kasai, Allan Abraham B. Padama, Joaquin Lorenzo V.Moreno, 2014EMN EAST Meeting (2014)
- (21) "The Yoshimori Kasai Model", Hideaki Kasai, Elvis Arguelles, Musa Alaydrus, IEEE International Magnetics Conference (2014)
- (22) "Molecular Dynamics Study on Influences of Surface Structural Characteristics on Thermal Energy Transport over Liquid-Solid Interfaces", M. Shibahara, R. Toda, S. Murakami, T. Ohara, Proc. of the 15th International Heat Transfer Conference, IHTC-15, August 10-15, (2014), Kyoto, Japan.
- (23) "Investigation of Thermal Resistance and Heat Conduction at α-Quartz-Liquid Alkane Interfaces Using Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations", H. K. Chilukoti, G. Kikugawa, M. Shibahara, T. Ohara, Proc. of the 15th International Heat Transfer Conference, IHTC-15, August 10-15, (2014), Kyoto, Japan.
- (24) "Molecular Dynamics Study on the Influences of Nanostructure on the Thermal Energy Transport at a Liquid-Solid Interface", R. Toda, Y. Ueki, M. Shibahara, T. Ohara, Proc. of The 25th International Symposium on Transport Phenomena, November 5-7, Krabi, Thailand, (2014).
- (25) "Molecular Dynamics Study on Influence of Nanoparticle Layer on Liquid-Solid Interfacial Thermal Resistance", Y. Ueki, M. Shibahara, Y. Ishida, Proc. of The 25th International Symposium on Transport Phenomena, November 5-7, Krabi, Thailand, (2014).
- (26) "Molecular Dynamics Study on Adhesion of Nanoparticle on Solid-Liquid Interface", T. Kanda, M. Shibahara, Yoshitaka Ueki, Proc. of The 25th International Symposium on Transport Phenomena, November 5-7, Krabi, Thailand, (2014).
- (27) "A Molecular Dynamics Study on the Cooling Process of Carbon Nanoparticles", T. Mitani, Y. Ueki, M. Shibahara, Proc. of The 25th International Symposium on Transport Phenomena, November 5-7, Krabi, Thailand, (2014).
- (28) "Molecular Dynamics Study on the Influence of a Nanoparticle Layer on Interfacial Thermal Resistance at a Liquid-Solid Interface", Y. Ueki, M. Shibahara, The Seventh Taiwan-Japan Workshop on Mechanical and Aerospace Engineering, September 14, Taipei, Taiwan (2014).
- (29) "Thermal Resistance between Nano-structured Surfaces and Liquids", M. Shibahara, T. Ohara, G. Kikugawa, Proc. of the 14th International Symposium Advanced Fluid Information, October 18-19, Sendai, Japan (2014).
- (30) "In-situ observation on wetting behavior of ionic liquid on a carbon nanotube", Konan Imadate, Kaori Hirahara, 15th International Conference on the Science and Application of Nanotubes 2014 (NT14), (2014).
- (31) "Wetting behavior of ionic liquid on a carbon nanotube", Konan Imadate, Kaori Hirahara, Proceedings of microscopy congress (IMC2014), (2014).
- (32) "Measurement of the tensile force applied to a carbon nanotube during the axial shrinking deformation", Yu Nishiyama, Kaori Hirahara, Proceedings of microscopy congress (IMC2014), (2014).
- (33) "Generationg and trapping device for size-controlled microbubbles using patterned carbon nanotubes", Hiroshi Nishimura, kaori Hirahara, MRS fall meeting (2014).
- (34) "Generating of micro/nano bubbles by water electrolysis using carbon nanotubes/resin composite film as the electrode", Emilio Omar Bactiar, Hiroshi Nishimura, kaori Hirahara, MRS fall meeting (2014).
- (35) "Parameter-free shape optimization method forstrength design of stiffeners on thin-walled structures", Yang Liu, Masatoshi Shimoda and Yoji Shibutani, The Eighth China-Japan-Korea Joint Symposium on Optimization of Structural and Mechanical Systems, 25-29, May, 2014 (Gyeongju, Korea).

- (36) "Atomistic Fracture Toughness of Magnesium Alloy Mg-Y by Molecular Dynamics Simulations", Y. Shibutani and D. Matsunaka, The 5th International Conference on Computational Methods (ICCM2014), 28039, July, 2014 (Cambridge, UK).
- (37) "A Frist-principles Study of Twin Boundary and Surface Energies of Magnesium Alloys", Daisuke Matsunaka and Yoji Shibutani, The 5th International Conference on Computational Methods (ICCM2014), July 28-30, Cambridge, UK, (2014).
- (38) "A Frist-principles Study of Interaction between Solute-enriched Layers of Mg-based LPSO Structures", Daisuke Matsunaka and Yoji Shibutani, The 2nd International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials (LPSO2014), October 5-8, Kumamoto, Japan, (2014).
- (39) "Multiphysically coupled wave poropagation for electron acoustic nondestructive observations (Keynote Lecture) ", Yoji Shibutani, Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2014), 11-13, October, 2014 (Nara, Japan).
- (40) "Multiscale Modeling; Atomistic and Continuous Pictures in Mechanics (Keynote Lecture)", Yoji Shibutani, PUCA2014-ESI User's Forum Japan, 20-21 November, 2014 (Tokyo, Japan).

#### • 国内会議

- (1) "シリコン酸化物結晶中の水素同位体不純物の量子状態計算 2",中西 寛、笠井秀明,日本 物理学会第 70 回年次大会(2015 年)
- (2) "Behavior of muon and muonium in cytochrome c protein the first- principles study", Amba Datt Pant, Eiko Torikai, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Yoko Sugawara, Wataru Higemoto, Koichiro Shimomura, Kanetada Nagamine, 日本物理学会第 70 回年次大会(2015年)
- (3) "銅-金合金表面の酸化反応における表面偏析の影響", 岡 耕平、笠井 秀明, 日本物理学 会第 70 回年次大会(2015 年)
- (4) "「燃料電池の発電機構とマテリアルデザイン」",中西 寛、笠井秀明,未来研究イニシア ティブ「計算機ナノマテリアルデザイン新元素戦略」討論会 (2015)
- (5) "銅-金系合金における酸素吸着と銅の表面への析出", 岡 耕平、笠井 秀明, 第55回真空 に関する連合講演会 (2014)
- (6) "NO oxidation on Pt/M (M = Pt, Co, Fe, Mn)", Ryan Lacdao Arevalo, Kohei Oka, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Hiroyoshi Maekawa, Kazuo Osumi, Naoki Shimazaki, 第55回真空に関 する連合講演会 (2014)
- (7) "Cu(111)上の Co/Ni 多重層における磁気特性の理論的研究",小島一希、Wilson Agerico Diño、 越川孝範、笠井秀明,第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (8) "Density functional study of the stability of neighboring Fe-Nx and metal-free active sites of pyrolized Fe/N/C catalyst", Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai, 第55回真空に関する連合講演会 (2014)
- (9) "A theoretical study on oxygen ion migration in strained Sm-doped ceria", Alaydrus Musa, Sakaue Mamoru, Kasai Hideaki, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (10) "First principles investigation of the related surface processes accompanying the absorption of H atom in Pd(110)", Allan Abraham B. Padama、Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (11) "Doping Effects on O ion migration in Pr2NiO4-based oxides", Susan Menez Aspera, Mamoru Sakaue, Musa Alaydrus, Tran Linh Phan Thuy, Nguyen Hoang Linh, Hideaki Kasai, 第 55 回真空 に関する連合講演会 (2014)
- (12) "First-principles study of nitrogen and hydrogen atoms adsorption and NH formation on Pd(111) and Pd3Ag(111) surfaces", Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, Yogi Wibisono Budhi, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)

- (13) "Structural and Electronic Properties of Silicene/hexagonal-Boron Nitride/Graphene Heterostructure", Carlo Angelo Pelotenia, Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (14) "Interstitial impurity-induced magnetism in alpha-PbO", Elvis F. Arguelles、Shuichi Amino、 Susan Aspera、Hiroshi Nakanishi、Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (15) "Hydrazine Adsorption and N-N bond cleaving on Fe(110) surface", Fathurrahman Fadjar, Kasai Hideaki, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (16) "An approach to calculate the Q-band intensity of zinc tetraphenylporphyrin in solvents based on density-functional theory", Febdian Rusydi, Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (17) "Theoretical Study of Hydrogen Interaction on Ca decorated SiCNT", Gueriba Jessiel, Padama Allan, David, Melanie, Arboleda Nelson, Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (18) "Designing a precious metal-free catalyst for purification of automotive exhausts: NO reduction on various CuO surfaces", Joaquin Moreno, Allan Padama, Hideaki Kasai, 第55回真空に関する連合 講演会 (2014)
- (19) "Oxygen migration in alkaline-earth metals doped La2GeO5", Tran P. T. Linh, M. Sakaue, H. Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (20) "DFT study of LaGaO3 based materials for ionic conductivity", Nguyen Hoang Linh, Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (21) "A density-functional study on the interactions of acetylcholinesterase (Active site) with rivastigmine and with acetylcholine", Vera Khoirunisa, Febdian Rusydi, Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (22) "The Investigation of Thiophene Adsorption on MoS2 Surface: A First Principles Study", Wahyu Aji Eko Prabowo, Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (23) "Density functional theory-based study of ethylene adsorption on anatase TiO2 surface", Ganes Shukri, Hideaki Kasai, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (24) "表面反応の量子ダイナミクス", 笠井 秀明, 清水 康司, 第55回真空に関する連合講演会 (2014)
- (25) "ユーメラニン合成におけるドーパクロム変換の理論的機構解析",岸田 良, Adhitya G.
   Saputro, 笠井 秀明, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (26) "Pd(111)への水素吸収反応における表面格子振動の影響と同位体効果",清水 康司, Wilson Agerico Dino, 笠井 秀明,第55回真空に関する連合講演会 (2014)
- (27) "表面・サブ表面・バルクにおける水素および正ミュオンの価電子状態",中西 寛、笠井 秀 明, 第 55 回真空に関する連合講演会 (2014)
- (28) "銅表面欠陥構造におけるエチレン吸着過程に関する理論的研究",網野 修一, Wilson Agerico Dino, 岡田 美智雄, 笠井 秀明, 第55回真空に関する連合講演会 (2014)
- (29) "ユーメラニン生合成過程にみる分子内プロトン移動:ドーパクロム変換機構の探索",岸田良, Adhitya G. Saputro,中西 寛, Wilson Agerico Diño, 笠井 秀明, 第12回水素量子アト ミクス研究会 (2014)
- (30) "First-principles study of N and H atoms adsorption and NH formation on Pd(111) and Pd3Ag(111) surfaces", Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Dino, Hideaki Kasai, Yogi Wibisono Budhi, 第12回水素量子アトミクス研究会 (2014)
- (31) "シリコン酸化物結晶中の水素同位体不純物の量子状態計算",中西 寛、笠井秀明,日本物 理学会 2014 年秋季大会 (2014)
- (32) "非貴金属自動車触媒のデザイン", 笠井 秀明、Wilson Agerico Diño、小島 一希、川人

洋介,日本物理学会 2014 年秋季大会 (2014)

- (33) "Pd(111)表面での水素原子の吸収・放出ダイナミクスにおける同位体効果",清水 康司,
   Wilson Agerico Diño, 笠井 秀明,日本物理学会 2014 年秋季大会 (2014)
- (34) 「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51回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2014).
- (35) 「微細構造を有する固液界面に存在する液膜の熱力学的状態に関する分子論的描像」,藤原 邦夫,芝原正彦,第51回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2014).
- (36) 「固体壁面と静的に接する液膜の状態に影響を与える因子に関する分子動力学解析」, 佐々 木翔平,藤原邦夫,芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2014 講演論文集, (2014).
- (37) 「LES における局所・時間平均エントロピー生成の予測モデルに関する研究」,廣田大地, 小田豊,藤原航太,芝原正彦,日本機械学会熱工学コンファレンス 2014 講演論文集,(2014).
- (38) 「微細構造を有する固液界面に存在する液膜の熱力学的状態に関する分子動力学解析」,藤 原邦夫,芝原正彦,日本流体力学会年会 2014 講演予稿集,(2014).
- (39)「多孔体中の毛管浸透流に対する親水性の影響」,上田健太,植木祥高,小田豊,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,(2015).
- (40) 「多孔体からの水蒸発における内部拡散抵抗の影響」, 堀田龍一, 小田豊, 植木祥高, 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, (2015).
- (41) 「ナノ粒子層の付着状態が固液界面熱抵抗に及ぼす影響」, 宮崎靖広, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会関西支部卒研講演会講演論文集, (2015).
- (42)「微細構造が凝縮に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」,宇野元気,植木祥高,芝原正 彦,日本機械学会関西支部卒研講演会講演論文集,(2015).
- (43)「微細構造がポテンシャルエネルギーに与える影響に関する第一原理計算」、中西拓人、 Zolotoukhina Tatiana,植木祥高,芝原正彦,日本機械学会関西支部卒研講演会講演論文集, (2015).
- (44) 「カーボンナノチューブに対するイオン液体の濡れ挙動のその場観察」,今立呼南,平原佳織,日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会,(2014).
- (45)「カーボンナノ材料の機械科学への電子顕微鏡観察によるアプローチ」,平原佳織,日本材料学会 分子動力学部門・マイクロマテリアル部門合同部門委員会,(2014).
- (46) 「微細気泡発生源としてのカーボンナノチューブ複合樹脂電極の評価」,福田大悟,平原佳織,日本機械学会関西学生会平成26年度卒業研究発表講演会前刷集,(2014) p. 7-16.
- (47)「電子線照射下におけるイオン液体硬化過程の評価」,山村学,平原佳織,日本機械学会関 西学生会 平成26年度卒業研究発表講演会 前刷集, (2014) p. 7-19.
- (48) 「電子・原子レベルからのものづくりのための計算科学 CAE 手法の開発」,松中大介,材 料科学に関する研究交流会,(2014).
- (49)「第一原理計算を用いた Mg 基 LPSO 構造の溶質濃化層間相互作用に関する解析」,松中大 介,渋谷陽二,日本材料学会第19回分子動力学シンポジウム,(2014).
- (50) 「マグネシウム合金の双晶境界および表面に対する添加元素の効果に関する第一原理計 算」,松中大介,渋谷陽二,日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス,(2014).
- (51) 「材料科学のための第一原理計算と原子シミュレーションのイントロダクション」,松中大 介,新学術領域研究「シンクロ型 LPSO 構造の材料科学」第5回若手交流会・特別講演会, (2014).
- (52) 「第一原理計算を用いた Mg 基 LPSO 構造の溶質濃化層間の相互作用に関する解析」,松中 大介,渋谷陽二,第58回日本学術会議材料工学連合講演会,(2014).
- (53)「第一原理計算による LPSO 構造の溶質濃化層間の相互作用に関する解析」,松中大介,渋 谷陽二,日本機械学会第27回計算力学講演会,(2014).
- (54) 「LPSO 構造における溶質濃化層の周期秩序に関する電子・原子論的検討」,松中大介,渋

谷陽二, 日本金属学会 2015 年春期講演会, (2015).

- (55) 「Mg 基 LPSO 構造における溶質濃化層の周期秩序に関する理論的研究」,松中大介,渋谷 陽二,日本物理学会第70回年次大会,(2015).
- (56) 「ゲージ理論に基づく対称傾角粒界と刃状転位の相互作用解析」, 稲葉築, 垂水竜一, 渋谷 陽二, 日本金属学会 2014 秋期講演大会(2014.9.24-26, 名古屋大学)
- (57)「非線形弾性理論を用いた体心立方晶系金属の力学的安定性解析(鉄鋼研究振興助成)」, 垂 水竜一, 宮部菜苗, 渋谷陽二, 日本鉄鋼協会 2014 秋季講演大会(2014.9.24-26, 名古屋大学)
- (58) 「斜方晶結晶に対する共鳴周波数の圧力依存性解」,山口悠太,垂水竜一,渋谷陽二,第34 回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(2014.12.3-5、明治大学)

著書

(1) 「ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック」,日本熱物性学会編,芝原正彦(分担執筆), 養賢堂, (2014).

●特許

(1) 「評価方法、評価装置及びコンピュータプログラム」,出願人:大阪大学,発明者:笠井 秀明、中西 寛、岸田 良,出願日:2015年2月5日,特許特願 2015-021350

## 🚫 量子設計研究部門 量子機能材料設計分野

## ●論文

- "Chemical Bonding, Point Defects and Positron Lifetimes in FeSi<sub>2</sub> from First-Principles Calculations", Masataka Mizuno, Hideki Araki, The DV-Xα Molecular-Orbital Calculation Method (2015) pp 303-323.
- (2) "Effects of Zn addition and aging condition on serrated flow in Al-Mg alloys", Katsushi Matsumoto, Yasuhiro Aruga, Hidemasa Tsuneshi, Hikaru Iwa, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Materials Science Forum Vols. 794-796 (2014) pp 483-488.

#### • 国際会議

- "Theoretical calculation of positron affinity in aluminum alloys", Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, The International Workshop on Positron Studies of Defects 2014 (PSD14), 14-19 September 2014, Kyoto, Japan.
- (2) "Study of vacancy-solute atom clusters in aluminum alloys by first-principles calculations and positron annihilation", Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, The International Workshop on Positron Studies of Defects 2014 (PSD14), 14-19 September 2014, Kyoto, Japan.

## 国内会議

- (1) 「Al-Mg-Zn 合金の時効析出に伴う陽電子寿命変化」, 荒木秀樹, 岩井光, 水野正隆, 松本 克史, 有賀康博, 第 51 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京 (2014).
- (2) 「第一原理計算による Al 合金中の空孔-溶質原子クラスターの構造解明」,水野正隆,荒 木秀樹,白井泰治,日本物理学会 2014 年秋季大会,名古屋 (2014).
- (3) 「PbTiO<sub>3</sub>の La ドープによる空孔形成」,荒木秀樹,北岡大輔,水野正隆,白井泰治,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 (2014).
- (4) 「Fe<sub>3</sub>Ga における擬双晶の安定性の解明」,水野正隆,荒木秀樹,安田弘行,日本物理学会 2015 年年次大会,東京 (2015).

## 著書・解説

- (1) 「Fortran90/95 による実践プログラミング」,水野正隆(分担執筆),大阪大学出版会 (2014).
- (2) 「陽電子寿命の理論計算」,水野正隆,陽電子科学4,23-34 (2015).

## 🚫 量子設計研究部門 機能デバイス設計分野

## • 論文

- "Anisotropy of the electro-optic Kerr effect in polymer-stabilized blue phases", Yuto Kawata, Hiroyuki Yoshida, Shu Tanaka, Anucha Konkanok, Masanori Ozaki and Hirotsugu Kikuchi, Physical Review E, Vol.91, Issue 2 (2015) 022503 (6 pages).
- (2) "Liquid crystalline and charge transport properties of novel non-peripherally octasubstituted perfluoroalkylated phthalocyanines", Lydia Sosa-Vargas, Fabien Nekelson, Daiju Okuda, Minokazu Takahashi, Yukimasa Matsuda, Quang-Duy Dao, Yoshida Hiroyuki, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Yo Shimizu, Journal of Mtaterial Chemistry C, Vol.3, Issue 8 (2015) 1757-1765.
- (3) "Polymer blend effects on fundamental properties of mesogenic phthalocyanine films fabricated by heated spin-coating method", Takuya Higashi, Mihary Fiderana Ramananarivo, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54, No.4S (2015) 04DK08 (4 pages).
- (4) "Homoepitaxial growth ofa-plane GaN layers by reaction between Ga<sub>2</sub>O vapor and NH<sub>3</sub> gas", Tomoaki Sumi, Yuuki Taniyama, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54, No.6 (2015) 065501.
- (5) "Growth of GaN layers using Ga<sub>2</sub>O vapor obtained from Ga and H<sub>2</sub>O vapor", Tomoaki Sumi, Yuuki Taniyama, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54, No.5 (2015) 051001.
- (6) "Hopping conduction and piezoelectricity in Fe-doped GaN studied by non-contacting resonant ultrasound spectroscopy", H. Ogi, Y. Tsutsui, N. Nakamura, A. Nagakubo, M. Hirao, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, Applied Physics Letters, Vol.106, No.9 (2015) 091901.
- (7) "First-principles investigation of the GaN growth process in carbon-added Na-flux method", Takahiro Kawamura, Hiroki Imabayashi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori and Yoshitada Morikawa, physica status solidi (b), Vol.252, No.5 (2014) 1084-1088.
- (8) "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, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, No.5S1 (2014) 05FZ02 (4 pages).
- (9) "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, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, No.5S1 (2014) 05FZ02 (4 pages).
- (10) "Blend Ratio Dependence of Photovoltaic Properties in Octahexylphthalocyanine-based Small Molecule Solar Cell", Quang-Duy Dao, Taishi Kumada, Hitoshi Fukui, Masashi Ohmori, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, No.5S1 (2014) 05FZ05 (4 pages).

- (11) "Thermal Annealing Effects on Non-Peripheral Octahexylphthalocyanine Doped Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells", Gilles De Romeo Banoukepa, Tetsuya Masuda, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, Masanori Ozaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, No. 5S1, (2014) 05FZ06 (4 pages).
- (12) "Numerical Analysis of Birefringence Enhancement in Nanorod-doped Liquid Crystals", Yasuhiro Ogawa, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, No.5 (2014) 052602 (4 pages).
- (13) "Nematic liquid crystal nanocomposite with scattering-free, microsecond electro-optic response", Yo Inoue, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, Optical Materials Express, Vol.4, No.5 (2014) 916–923.
- (14) "Secondary electro-optic effect in liquid crystalline cholesteric blue phases", Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Hiroki Tone, Yuto Kawata, Hirotsugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, Optical Materials Express, Vol.4, No.5 (2014) 960-968.
- (15) "Miscibility in binary blends of non-peripheral alkylphthalocyanines and their application for bulk-heterojunction solar cells", Hitoshi Fukui, Shohei Nakano, Takashi Uno, Quang-Duy Dao, Takashi Saito, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki, Organic Electronics, Vol.15, Issue 6 (2014) 1189-1196.
- (16) "Octahexyltetrabenzotriaza- porphyrin: A discotic liquidcrystalline donor for high-performance small-molecule solar cells", Q.-D. Dao, K. Watanabe, H. Itani, L. Sosa-Vargas, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, Chemistry Letters, Vol.43, No.11 (2014) 1761-1763.
- (17) "Tilt orientationally disordered hexagonal columnar phase of phthalocyanine discotic liquid crystals", Makoto Yoneya, Takayoshi Makabe, Ayano Miyamoto, Yo Shimizu, Yasuo Miyake, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, Physical Review E, Vol.89, Issue 6 (2014) 062505 (8pages).

## • 国際会議

- (1) "Atomic scale flattening of gallium nitride substrate grown by Na flux method applying catalyst-referred etching", Wataru Yamaguchi, Shun Sadakuni, Ai Ishohashi, Hiroya Asano, Yasuhisa Sano, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori and Kazuto Yamauchi, International Conference on Planarization/CMP Technology 2014, P-47, Kobe, Japan, 2014/11
- (2) "Growth of GaN Layers Using Ga<sub>2</sub>O Vapor Synthesized from Ga Metal and H<sub>2</sub>O Vapor", Tomoaki Sumi, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masayoshi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), TuGP18, Poland, 2014/8
- (3) "Repeated growth of the coalesced GaN crystal by the Na-flux method using the dipping technique", Taro Sato, Masayuki Imanishi, Koshi Nakamura, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), TuGP46, 2014/8
- (4) "Na-Flux coalescence growth of low-dislocation-density GaN crystals by controlling the growth habit", Koshi Nakamura, Masayuki Imanishi, Taro Sato, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), WeGP10, 2014/8
- (5) "Growth of bulk GaN Crystal by Na Flux Method", Yusuke Mori, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama and Masashi Yoshimura, International Workshop on Nitride Semiconductors(IWN 2014),

ThG18, Poland, 2014/8

- (6) "High Crystallinity Thick GaN Layers Grown Using Ga<sub>2</sub>O Vapor", Masami Juta, Hiroaki Takatsu, Tomoaki Sumi, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), WeGP43, Poland, 2014/8
- (7) "Behaviors of Dislocation in GaN crystals Growth on Point Seeds in the Na-Flux Coalescence Growth", Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Koshi Nakamura, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Daisuke Matsuo, Yuma Todoroki, Mihoko Maruyama, Hirotaka Asazu, Syotaro Takeuchi, Yoshiaki Nakamura, Akira Sakai, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2014), WeGP44, Poland, 2014/8
- (8) "Growth of high crystallinity GaN layers using Ga<sub>2</sub>O vapor on GaN substrates prepared by Na-flux method", Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Tomoaki Sumi, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, M. Isemura and Yusuke Mori, 33rd Electronic Materials Symposium (EMS-33), Th3-2, Shizuoka, Japan, 2014/7
- (9) "How to make GaN wafers", Yusuke Mori, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama and Masashi Yoshimura, 33rd Electronic Materials Symposium EMS-33, Th3-1, Shizuoka, Japan, 2014/7
- (10) "Growth of Bulk GaN Crystal by Na Flux Method", Yusuke Mori, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama and Masashi Yoshimura, ISGN5, C1, 2014/5
- (11) "Growth of bulk GaN Crystal by Na Flux Method", Yusuke Mori, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama and Masashi Yoshimura, 2014 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (CSMANTECH 2014), 16.4, Denver, USA, 2014/5
- (12) "Rapid Growth of GaN Layers Using Ga<sub>2</sub>O Vapor on GaN Substrates Grown by Na-Flux Method", Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Conference on LED and Its Industrial Application'14, LEDp6-2, Kanagawa, Japan, 2014/4
- (13) "Growth of GaN Layers Using Ga<sub>2</sub>O Vapor Synthesized from Ga Metal", Tomoaki Sumi, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Conference on LED and Its Industrial Application'14, LED1-2, Kanagawa, Japan, 2014/4
- (14) "Control of Surface Roughness of GaN Seed Crystals by Applying a Dipping Technique to the Na-Flux Method", Taro Sato, Masayuki Imanishi, Koshi Nakamura, 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 '14 LEDp6-14, Kanagawa, Japan, 2014/4
- (15) "Controlling the Growth Habit of Early Stage in the Na-Flux Coalescence Growth by the Dipping Technique", Koshi Nakamura, Masayuki Imanishi, Taro Sato, 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'14, LED1-3, Kanagawa, Japan, 2014/4
- (16) "Growth of High Crystallinity Thick GaN Layers Using Ga<sub>2</sub>O Vapor", Masami Juta, Hiroaki Takatsu, Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Conference on LED and Its Industrial Application'14, LEDp6-3, Kanagawa, Japan, 2014/4
- (17) "The Relationship between Growth Habit and the Behaviors of Dislocations of GaN Crystals in the Na-Flux Coalescence Growth", 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'14, LEDp6-15,

Kanagawa, Japan, 2014/4

- (18) "Charge Transport Properties of Non-Peripheral Alkyl-Substituted Phthalocyanines and Their Application for Solution-Processable Bulk-Heterojunction Solar Cells", Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8), Istanbul, Turkey, 2014/6.
- (19) "Mesophase and charge transport properties of binary phases with perfluoroalkylated phthalocyanine and C<sub>60</sub> derivatives for use as BHJ-active layers in organic solar cells", Lydia Sosa-Vargas, Yo Shimizu, Fabien Nekelson, Daiju Okuda, Minokazu Takahashi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, 25th International Liquid Crystal Conference 2014 (ILCC2014), FC-O2.004, Dubrin, Irland, 2014/7.
- (20) "Binary Systems of Non-Peripheral Octaalkylphthalocyanine LCs and PCBM: Phase Transition, Phase Separation and Carrier Mobility", Yo Shimizu, Yukimasa Matsuda, Takaya Nakao, Fabien Nekelson, Lydia Sosa-Vargas, Minokazu Takahashi, Yumi Higuchi, Daiju Okuda, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, 25th International Liquid Crystal Conference 2014 (ILCC2014), N-O4.001, Dubrin, Irland, 2014/7.
- (21) "Performance Optimization of Solution Processable Solar Cell based on Binary Blends of Liquid-Crystalline Phthalocyanines", M. Ozaki, H. Fukui, S. Nakano, T. Saito, S. Ikehara, M. Ohmori, Q.-D. Dao, T. Kamikado, M. Yoneya, Y. Shimizu, and A. Fujii, 25th International Liquid Crystal Conference 2014 (ILCC2014), Dubrin, Irland, 2014/7.
- (22) "Optical Tuning of Extraordinary Optical Transmission in a nematic Liquid Crystal-Infiltrated Metallic Hole Array", Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, Takayuki Matsui, Atsushi Miura, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Hisayoshi Fujikawa, and Masanori Ozaki, 25th International Liquid Crystal Conference 2014 (ILCC2014), P1.027, Dubrin, Irland, 2014/7.
- (23) "Structure-property relationships in cholesteric blue phase liquid crystals", Hiroyuki Yoshida, Hiroki Tone, Yuto Kawata, Shu Tanaka, Hirotsugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, 25<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference 2014 (ILCC2014), NSB-I2.001, Dubrin, Irland, 2014/7
- (24) "Organic Solar Cells Utilizing Liquid Crystalline Semiconductors Based on Non-Peripheral Alkyl-Substituted Phthalocyanines", A. Fujii, Q.-D. Dao, G. D. R. Banoukepa, Y. Shimizu and M. Ozaki, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2014 (ICSM2014), Turku, Finland, 2014/7.
- (25) "A study on high-efficiency octahexylphthlocyanine-based organic solar cells using processing additives", Q.-D. Dao, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2014 (ICSM2014), Turku, Finland, 2014/7.
- (26) "Non-peripheral substituted phthalocyanine with high carrier mobility and its solar cell application" Masanori Ozaki, 7th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals, Ravenna, Italy, 2014/7.
- (27) "Micro-second electro-optic modulation in polymer/liquid-crystal nanocomposite films", Masanori Ozaki, Yo Inoue, Hoe-Kyeong Kim, Hiroyuki Yoshida, SPIE Optics and Photonics, Liquid Crystals XVIII, 9182-28, San Diego, California, USA, 2014/8.
- (28) "Nanocomposite Film based on Photo-polymerized Liquid Crystal and Its Microsecond Electro-optic Response", Masanori Ozaki, The 5th Workshop on Liquid Crystals for Photonics, 115, Erice Italy, 2014/9.
- (29) "Fabrication and Optical Anisotropy of Non-Peripheral Octahexylphthalocyanine Films with Large Mono-Domain", T. Higashi, M. Ohmori, M. F. Ramananarivo, H.Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2014), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 2014/9.

- (30) "1,3,5-tri(phenyl-2-benzimidazole)-benzene Cathode Buffer Layer Effects on Solution-Processable Organic Solar Cell Based on 1,4,8,11,15,18,22,25-Octahexylphthalocyanine", G. D. R. Banoukepa, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2014), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 2014/9.
- (31) "Solar Cell based on Non-peripheral Substituted Phthalocyanine and Its Family with High Carrier Mobility", Masanori Ozaki, ISAOP 2014, IA 6, Osaka, Japan, 2014/11.
- (32) "High-Efficiency Bulk Heterojunction Organic Solar Cell Utilizing Various Hybrid Phthalocyanine-Tetrabenzopophyrin Macrocycles", Quang-Duy Dao, Koichi Watanabe, Masashi Ohmori, Hiromichi Itani, Lydia Sosa-Vargas, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki, 2014 MRS Fall Meeting, U5.02, Boston, USA, 2014/12.
- (33) "Fabrication ofLiquid-Crystalline Non-Peripheral Octahexylphthalocyanine Filmsby Heated Spin-Coating", Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Mihary Fiderana Ramananarivo, HiroyukiYoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, 2014 MRS Fall Meeting, Q3.32, Boston, USA, 2014/12.
- (34) "Study on Molecular Packing Structure of Mesogenic Octa-Hexyl Substituted Phthalocyanine Thin Film by X-ray Diffraction Analysis", Masashi Ohmori, Takuya Higashi, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, The 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2014), PI-36, Kobe, Hyogo, Japan, 2014/12.
- (35) "Scattering-Free, Microsecond Electro-Optic Response Based on Polymer/LC Nanocomposite", M. Ozaki, Y. Inoue, J. Kobashi, K. Kim, H. Yoshida, The 21st International Display Workshops (IDW '14), LCT2-1, Niigata, Japan, 2014/12.
- (36) "Miscibility and phase separation in liquid crystals for highly functionalized electronic materials", Y. Shimizu, A. Fujii, and M. Ozaki, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, Busan, Korea, 2015/1.
- (37) "Circularly polarizing beamsplitter based on cholesteric blue phase liquid crystals", Hiroyuki Yoshida, Konkanok Anucha, Yuto Kawata, Shu Tanaka, and Masanori Ozaki, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, 11-02, Busan, Korea, 2015/1.
- (38) "Anisotropy in the electro-optic Kerr coefficient of polymer stabilized blue phase liquid crystals", Yuto Kawata, Hiroyuki Yoshida, Hirotsugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, PA-13, Busan, Korea, 2015/1.
- (39) "Dependence of the electro-optic response on the helical pitch in nano-pore dispersed cholesteric liquid crystals", Hoekyung Kim, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, PB-29, Busan, Korea, 2015/1.
- (40) "Properties and applications of nano-pore dispersed liquid crystals", Hiroyuki Yoshida, Junji Kobashi, Hoekyung Kim, Yo Inoue, Yasutaka Maeda, Masanori Ozaki, SPIE Photonics West, Emerging Liquid Crystal Technologies X, 9384-7, San Francisco, California, USA, 2015/2.
- (41) "Exotic Liquid Crystals for Photonics", Hiroyuki Yoshida, Konkanok Anucha, Yuto Kawata, Shu Tanaka, and Masanori Ozaki, Japan-Morocco Handai Project on Functional Nanophotonics, Session 3-Talk 4, Morocco, 2015/2
- (42) "A Polarization Rotator utilizing Deformation-Free Polymer-Stabilized Cholesteric Liquid Crystal", Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, Japan-Morocco Handai Project on Functional Nanophotonics, Session 5-Talk 4, Morocco, 2015/2

## • 国内会議

(1) 「OVPE法を用いたGaNの-c面高温成長」,谷山 雄紀,高津 啓彰,重田 真実,隅 智亮, 北本 啓,今出 完,吉村 政志,伊勢村 雅士森 勇介,第62回応用物理学会春季学術講演会, 18p-B1-3,神奈川,2015/3

- (2) 「高Ga組成Naフラックス法における結晶表面モルフォロジーの炭素濃度依存性」,小川 翔 梧,今西 正幸,轟 夕摩,村上 航介,今林 弘毅,松尾 大輔,高澤 秀生,丸山 美帆子, 今出 完,吉村 政志森 勇介,第62回応用物理学会春季学術講演会,18p-B1-8,神奈川,2015/3
- (3) 「OVPE 法によるバルクGaN 結晶作製に向けた取り組み」,谷山 雄紀,高津 啓彰,重田 真実,隅 智亮,北本 啓,今出 完,吉村 政志,伊勢村 雅士森 勇介,第44回結晶成長国 内会議(NCCG-44), 07aD04,東京, 2014/11
- (4) 「炭素添加によるNa フラックスGaN 成長制御のメカニズム解明」,河村 貴宏,今林 弘 毅,丸山 美帆,今出 完,吉村.政志,森 勇介森川 良忠,第44回結晶成長国内会議 (NCCG-44),07PS06,東京,2014/11
- (5) 「Ga<sub>2</sub>O をGa 源としたGaN結晶成長における種基板表面状態の影響」,北本 啓,ト 淵, 高津 啓彰,重田 真実,隅 智亮,今出 完,吉村 政志,伊勢村 雅士森 勇介,第75回応用 物理学会秋季学術講演会,17p-C5-8,北海道,2014/9
- (6) 「放射光X線によるNaフラックス法GaN単結晶基板の結晶性評価」,福田 修平,津坂 佳幸, 高野 秀和, 篭島 靖, 野瀬 惣市, 竹田 晋吾, 横山 和司, 松井 純爾, 今西 正幸, 轟 夕 摩, 丸山 美帆子, 今出 完, 吉村 政志森 勇介, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-C5-4, 北海道, 2014/9
- (7) 「Naフラックス法による半極性面透明GaNバルク結晶育成」,中村 亘志,高澤 秀生,丸山 美帆子,今出 完,吉村 政志,崔 成伯,森田 幸弘森 勇介,第75回応用物理学会秋季 学術講演会,18p-C5-16,北海道,2014/9
- (8) 「Naフラックス法におけるポイントシード上結合結晶の膜厚と反りの関係」,今西 正幸, 轟 夕摩,村上 航介,今林 弘毅,松尾 大輔,高澤 秀生,丸山 美帆子,今出 完,吉村 政 志森 勇介,第75回応用物理学会秋季学術講演会,19p-PB6-2,北海道,2014/9
- (9) 「Ga<sub>2</sub>O を用いたGaN 気相成長法における温度分布の影響」,高津 啓彰,谷山 雄紀,重 田 真実,隅 智亮,北本 啓,今出 完,吉村 政志,伊勢村 雅士森 勇介,第75回応用物理 学会秋季学術講演会,17p-C5-7,北海道,2014/9
- (10)「GaN成長表面におけるC-N結合エネルギーの第一原理計算」,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75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道,18p-C5-15,18p-C5-15,北海道,2014/9
- (11)「高速応答ディスプレイ、光デバイスを目指す液晶/高分子ナノコンポジットフィルム」, 尾崎雅則、井上曜、吉田浩之、第25回FPD設計技術研究会、東京、2014/5/9
- (12)「導電性高分子の基礎 ~基礎物性と分子配向制御~」、尾﨑雅則、平成26年度(第3 0回)新材料・新技術利用研究会、京都、2014/9/22
- (13)「フタロシアニン系液晶性有機半導体と太陽電池応用」、尾崎 雅則、藤井 彰彦、清水 洋、米谷 慎 、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会、愛知、2015/1/21
- (14) 「液晶性フタロシアニン薄膜のX線構造解析に関する研究」、大森雅志、藤井彰彦、清水洋、 尾崎雅則、第294回電気材料技術懇談会、294-9、大阪、2014/7/23
- (15) 「高分子-液晶コンポジット材料を用いた高速応答光変調素子に関する研究」、小橋淳二, 金會慶,吉田浩之,尾崎雅則、第294回電気材料技術懇談会、294-16、大阪、2014/7/23
- (16) 「ノンペリフェラル置換液晶性フタロシアニンの高移動度の起源について」、米谷慎、宮 元彩乃、清水 洋、藤井明彦、尾崎雅則、日本液晶学会討論会(2014/09/10) 松江
- (17) 「光パターン配向による欠陥形状の設計および微小粒子の配置制御」、朝倉啓太、吉田浩 之、尾﨑雅則、2014年日本液晶学会討論会、3A11、松江市、2014/9/10
- (18) 「高分子-コレステリック液晶複合材料を用いた偏光無依存な高速位相変調素子」、小橋 淳二,金會慶,吉田浩之,尾﨑雅則、2014年日本液晶学会討論会、3C05、松江市、2014/9/10
- (19) 「光重合性ブルー相液晶の透過電子顕微鏡観察」、田中秀、吉田浩之, 桒原隆亮, 西竜治, 尾 﨑雅則、2014年日本液晶学会討論会、PA52、松江市、2014/9/8

- (20) 「ブルー相液晶を用いた円偏光選択反射光素子の検討」、アヌチャーコンカノック,河田優人,田中秀,吉田浩之,尾﨑雅則、2014年日本液晶学会討論会、PB37、松江市、2014/9/8
- (21) 「高分子安定化ブルー相における電気光学カー効果の格子面依存性」、河田優人、吉田浩 之、菊池裕嗣、尾﨑雅則、2014年日本液晶学会討論会、松江市、2014/9/8
- (22) 「Dependence of the threshold voltage on the chiral dopant concentration in nano-pore dispersed cholesteric liquid crystals」、金會慶, 小橋淳二, 吉田浩之, 尾崎雅則、2014年日本液晶学会討 論会、PA40、松江市、2014/9/8
- (23) 「光重合性コレステリック液晶を用いた光反射性マイクロ粒子の作製」、片山満吉, 今村弘 毅, 吉田浩之, 尾崎雅則、2014年日本液晶学会討論会、PA54、松江市、2014/9/8
- (24) 「Optical, electronic, and photovoltaic properties of octahexyl tetrabenzotriazaporphyrin」、 Quang-Duy Dao、Koichi Watanabe、Hiromichi Itani、Lydia Sosa-Vargas、Akihiko Fujii、Yo Shimizu、 Masanori Ozaki、2014年第75回応用物理学会学術講演会、17p-A1-11、北海道、2014/9/17
- (25)「液晶性フタロシアニンを用いた有機薄膜太陽電池における高分子ドナー材料添加効果」、 熊田泰士、Gilles De Romeo Banoukepa、大森雅志、Quang Duy Dao、藤井彰彦、尾崎雅則、 2014年第75回応用物理学会学術講演会、17p-A1-8、北海道、2014/9/17
- (26) 「加熱スピンコート法を用いた液晶性フタロシアニン薄膜の作製及び基礎物性評価」、東 卓也、大森雅志、Mihary Fiderana Ramananarivo、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則、2014 年第75回応用物理学会学術講演会、18a-A5-11、北海道、2014/9/18
- (27)「液晶性フタロシアニン薄膜の結晶構造における置換基種依存性」大森雅志、藤井彰彦、 清水 洋、尾崎雅則、2014年第75回応用物理学会学術講演会、18a-A2-7、北海道、 2014/9/18
- (28) 「Photo-CELIV 法による液晶性フタロシアニンバルクヘテロ接合薄膜のキャリア移動度評価」、池原成拓、大森雅志、藤井彰彦、尾崎雅則、2014年第75回応用物理学会学術 講演会、17-A2-14、北海道、2014/9/17
- (29) 「高分子-コレステリック液晶複合材料を用いた高速偏光回転素子」、小橋淳二,金會慶, 吉田浩之,尾崎雅則、2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会、17p-C7-7、北海道
- (30)「液晶性フタロシアニン/PCBM 混合系における構造形成のMD 計算」、米谷 慎,宮元彩 乃,清水 洋,藤井彰彦,尾崎雅則、2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会、17a-PA2-5、 北海道、2014/9/17
- (31) 「液晶性フタロシアニンのキャリア輸送特性と高分子バルクヘテロ接合薄膜太陽電池への 混合効果」、藤井彰彦、Gilles De Romeo Banoukepa、熊田 泰士、清水 洋、尾崎雅則、第63 回高分子討論会、3T02、長崎、2014/9/26
- (32)「カラムナー液晶性有機半導体を用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池における構造制御」、清水 洋、松田 幸真、樋口 由美、中尾 貴哉、奥田 大樹、ネケルソン ファビアン、井谷 弘道、高橋 己之一、ソーサ-ヴァルガス リディア、夫 恒範、藤井 彰彦、尾崎雅則、第63回高分子討論会、3T01、長崎、2014/9/26
- (33)「新規パーフルオロアルキル化フタロシアニン/フラーレン系の相挙動と電荷輸送特性: 親フッ素/疎フッ素相互作用はキャリヤ輸送に如何に作用するか」、Lydia Sosa-Vargas、清水洋、Fabien Nekelson、奥田大樹、高橋 己之一、吉田浩之、藤井 彰彦、尾崎 雅則、第 63回高分子討論会、1G18、長崎、2014/9/24
- (34)「加熱スピンコート法による液晶性フタロシアニン配向膜の作製」、東卓也, Mihary Fiderana Ramananarivo,大森雅志,吉田浩之,藤井彰彦,尾崎雅則、2014年電子情報通信学会 有機エ レクトロニクス研究会(OME)、OME2014-41、大阪、2014/10/10
- (35)「Electro-Optic Properties of Nano-Pore Dispersed Cholesteric Liquid Crystals with Varying Chiral Concentrations」、Hoekyung Kim, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki、2014年電子 情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会(OME)、OME2014-45、大阪2014/10/10

- (36) 「Non-peripheral型へキシルフタロシアニン薄膜におけるX線構造解析」、大森雅志、東卓也、 藤井彰彦、尾崎雅則、平成26年電気関係学会関西支部連合大会、G6-23、奈良、2014/11/24
- (37) 「ベンゾトリアザポルフィリン誘導体の基礎物性とバルクヘテロ接合薄膜太陽電池における光電変換特性」、藤井彰彦, Quang-Duy Dao,大森雅志,渡辺光一,井谷弘道, Lydia Sosa-Vargas,清水洋,尾﨑雅則、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、11a-D15-10、 神奈川、2015/3/11
- (38) 「液晶性フタロシアニンの加熱スピンコート薄膜における導電性高分子混合効果」、東卓 也, Mihary Fiderana Ramananarivo, 大森雅志, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則、2015年第62回 応用物理学会春季学術講演会、11p-D2-6、神奈川、2015/3/11
- (39)「高分子安定化ブルー相液晶における電気光学カー効果の異方性の検討」、河田優人、吉田浩之、菊池裕嗣、尾崎雅則、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、11p-D4-14、神奈川、2015/3/11
- (40)「分子配向性ネマティックマイクロ粒子の液晶中における電界応答」、今村弘毅、片山満 吉、吉田浩之、尾崎雅則、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、11p-D4-15、神奈川、 2015/3/11
- (41) 「ブルー相液晶を用いた円偏光選択分波光素子」、アヌチャーコンカノック,河田優人,田 中秀,吉田浩之,尾崎雅則、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、12p-A13-8、神奈川、 2015/3/12
- (42)「アルキル鎖長の異なる液晶性フタロシアニンの薄膜X線構造解析」、大森 雅志,東 卓也, 藤井 彰彦,尾崎 雅則、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、14a-D14-2、神奈川、 2015/3/14
- (43)「透過電子顕微鏡を用いたブルー相液晶の格子構造観察に関する研究」、田中秀、吉田浩 之、桒原隆亮、西竜治、尾崎雅則、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、14a-D14-1、 神奈川、2015/3/14
- (44)「パーフルオロアルキル基を持つ有機半導体の光電子分光法により得られる仕事関数の特 異性」、夫恒範、ソーサ-ヴァルガス リディア、池原成拓、熊田泰士、奥田大樹、三宅康雄、 藤井彰彦、尾崎雅則、清水洋、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、12p-D4-2、神奈 川、2015/3/12

## 著書

 "Growth of bulk nitrides from a Na flux", Yusuke Mori, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Hisanori Yamane, Fumio Kawamura and Takahiro Kawamura, Handbook of Crystal Growth 2nd Edition, Vol. 2, Bulk Crystal Growth, Chapter 13, pp. 505-535, Elsevier, 2014

## 🔛 表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野

## ●論文

- "Mass-selected ion beam study on etching characteristics of ZnO by methane-based plasma", Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukusawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. (2015) *submitted*.
- (2) "Sputtering yield and surface chemical modification of tin-doped indium oxide (ITO) in hydrocarbon-based plasma etching", Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukusawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, J. Vac. Sci. Tech. A (2015) *submitted*.
- (3) "Correlation between dry Etching Resistance of Ta masks and the oxidation states of the surface

oxide layers", Makoto Satake, Masaki Yamada, Hu Li, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, J. Vac. Sci. Tech. B (2015) *submitted*.

- (4) "Formation of a reaction boundary layer in liquid at the interface of liquid and low-temperature atmospheric-pressure plasma", K. Ikuse and S. Hamaguchi, J. Phys. D: Appl. Phys. (2015), *submitted*.
- (5) "Numerical simulation of atomic-layer oxidation of silicon by oxygen gas cluster beams", Kohei Mizotani, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, Plasma and Fusion Research (2015), *in press*.
- (6) "Suboxide/subnitride formation on Ta masks during magnetic material etching by reactive plasmas", Hu Li, Yu Muraki, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, J. Vac. Sci. Tech. A 33(04) (2015) 040602 (5pp).
- (7) "Molecular dynamics simulation of silicon oxidation enhanced by energetic hydrogen ion irradiation", Kohei Mizotani, Michiro Isobe, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, J. Phys. D: Appl. Phys. 48(15) (2015) 152002 (5pp).
- (8) "Molecular dynamic simulation of damage formation at Si vertical walls by grazing incidence of energetic ions in gate etching processes", Kohei Mizotani, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, J. Vac. Sci. Tech. A **33**(02) (2015) 021313 (6pp).
- (9) "Application of ion beam induced chemical vapor deposition for SiC film formation on Si substrates using methylsilane", S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, and M. Kiuchi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13 (2015) 174-178.
- (10) "Proliferation assay of mouse embryonic stem (ES) cells exposed to atmospheric pressure plasmas at room temperature", Taichi Miura, Ayumi Ando, Kazumi Hirano, Chika Ogura, Tatsuya Kanazawa, Masamichi Ikeguchi, Atsushi Seki, Shoko Nishihara, and Satoshi Hamaguchi, J. Phys. D: Appl. Phys. 47(44) (2014) 445402 (12pp).
- (11) "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, and S. Hamaguchi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 12 (2014) 197-202.
- (12) "Computed multiple tomography for translated field reversed configuration plasma", S. Yoshimura, S. Sugimoto, and S. Okada, IEEE Trans. Plasma Sci. 42 (2014) 2510-2511.

## ●国際会議

- "Numerical simulation of dynamics of chemically reactive species in water generated by atmospheric-pressure plasmas", <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Kazumasa Ikuse, Tatsuya Kanazawa, Seminar (Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie, Greifswald, Germany, 24 April, 2014) [invited]
- (2) "Generation of reactive species in water exposed to low-temperature atmospheric-pressure plasma jets", <u>Kensaku Goto</u>, Tomoko ito, Kazumasa Ikuse, Dai Itsuki, and Satoshi Hamaguchi, in Book of Abstracts of 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5, 18-23 May, 2014, Nara Prefectural New Public Hall I, Nara, Japan), 20-P09-01, p. 317
- (3) "Modification of hydroxyapatite and polystyrene surface for cell culture by low-pressure plasmas", <u>Dai Itsuki</u>, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Yu Moriguchi, Satoshi Miyamoto, Akira Myoui, Hideki Yoshikawa, Satoshi Hamaguchi, in Book of Abstracts of 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5, 18-23 May, 2014, Nara Prefectural New Public Hall I, Nara, Japan) 19-P09-02, p. 216.
- (4) "Mass spectrometry of ions formed in atmospheric-pressure plasma jets", <u>Tomoko Ito</u>, Kanako Sekimoto, Satoshi Hamaguchi, in Book of Abstracts of 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5, 18-23 May, 2014, Nara Prefectural New Public Hall I, Nara, Japan) 22-BO06,

p.128.

- (5) "Numerical simulation of Fenton reactions in water exposed to an atmospheric-pressure plasma", <u>K.</u> <u>Ikuse</u> and S. Hamaguchi, in Book of Abstracts of 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5, May 18-23 2014, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan), 19-P12-01, p.241.
- (6) "Effects of Low-Temperature Atmospheric-Pressure Plasma Irradiation on the Differentiation of Mouse Embryonic Stem Cells", <u>Taichi Miura</u>, Chika Ogura, Satoshi Hamaguchi, and Shoko Mirua, in Book of Abstracts of 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5, May 18-23 2014, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan), 19-BO13, p. 99.
- (7) "Generation of reactive species in water exposed to low-temperature atmospheric-pressure plasma jets", <u>Kensaku Goto</u>, Tomoko ito, Kazumasa Ikuse, Dai Itsuki, and Satoshi Hamaguchi, in Book of Abstracts of International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014) (May 23-24 2014, Nara Prefectural New Public Hall and Todaiji Culture Center, Nara, Japan) P25, p. 61.
- (8) "Effects of Fenton reactions to generate ROS in water exposed to an atmospheric-pressure plasma", <u>K. Ikuse</u> and S. Hamaguchi, in Book of Abstracts of International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014) (May 23-24 2014, Nara Prefectural New Public Hall and Todaiji Culture Center, Nara, Japan) p.47, P11.
- (9) "Mass spectrometry of ions formed in atmospheric-pressure plasma jets", Tomoko Ito, Kanako Sekimoto, and Satoshi Hamaguchi, in Book of Abstracts of International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014) (May 23-24 2014, Nara Prefectural New Public Hall and Todaiji Culture Center, Nara, Japan) P24, p.60.
- (10) "Modification of hydroxyapatite and polystyrene surface for cell culture by low-pressure plasmas", <u>Dai Itsuki</u>, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Yu Moriguchi, Satoshi Miyamoto, Akira Myoui, Hideki Yoshikawa, Satoshi Hamaguchi, in Book of Abstracts of International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014) (May 23-24 2014, Nara Prefectural New Public Hall and Todaiji Culture Center, Nara, Japan) P26, p.62.
- (11) "Effects of Low-Temperature Atmospheric-Pressure Plasma Irradiation on the Differentiation of Mouse Embryonic Stem Cells", <u>Taichi Miura</u>, Chika Ogura, Satoshi Hamaguchi, and Shoko Mirua, in Book of Abstracts of International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014) (May 23-24 2014, Nara Prefectural New Public Hall and Todaiji Culture Center, Nara, Japan) P18, p. 54.
- (12) "Mechanisms of silicon nitride (SiN) etching by hydrofluorocarbon (HFC) plasmas", Keita Miyake, Tomoko Ito, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Gordon Research Conference: Plasma Processing Science, Many Scales, Many Applications, One Discipline (Bryant University, Smithfield, RI, USA, July 27 -August 1, 2014). Poster No. 18.
- (13) "Plasma induced liquid chemistry: modelling", Satoshi Hamaguchi, Lorenz Center Workshop: Gas/Plasma-Liquid Interface: Transport, Chemistry and Fundamental Data (Lorentz Center, Leiden, Netherlands, 4- 8 Aug., 2014). [invited]
- (14) "One dimensional reaction diffusion simulation of ROS/RNS in liquid generated by plasma irradiation", Satoshi Hamaguchi, in the Book of Abstracts of The 4th International Symposium for Plasma Biosciences (ISPB2014) and The 3rd International Symposium on Chemical & Biological Detection (ISCBD-3) (Delpino Resort, Sokcho, Gangwon-do, Korea, August 17 20, 2014). [invited]
- (15) "Plasma-surface interaction for advanced semiconductor processing", Satoshi Hamaguchi, 2nd Summer School of the German-Japanese University Network (HeKKSaGOn), (Karlsruhe Institute of

Technology, Karlsruhe, Germany, Sept. 1-10, 2014) [invited].

- (16) "Etching characteristics of mask materials by Chemically reactive ions for MRAM fabrication", <u>Hu</u> <u>Li</u>, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, 2nd Summer School of the German-Japanese University Network (HeKKSaGOn), (Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany, Sept. 1-10, 2014).
- (17) "Liquid-phase chemical reactions induced by low-temperature atmospheric-pressure plasmas relevant to plasma medicine", Satoshi Hamaguchi, in the Book of Abstracts of the 17th International Congress on Plasma Physics (CPP2014), (Instituto Superior Téchnico, Lisbon, Portugal, 15-19 September 2014) [invited]
- (18) "Ion beam studies on plasma-surface interactions SRC", Satoshi Hamaguchi, Semiconductor Research Corporation (SRC) NMS (Nanomanufacturing Sciences) Patterning Annual Review (Sept. 22-23, 2014, Chicago, II, USA).
- (19) "New Challenges for Plasma Processing", Satoshi Hamaguchi, The 2nd International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS2) (Sept. 30-Oct. 2, 2014, Ruhr Universität Bochum (RUB), Bochum) [invited].
- (20) "Characterization of plasma-surface interaction for Si based materials by multi-beam experiments", <u>Tomoko Ito</u>, and Satoshi Hamaguchi, The 2nd International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS) (Sept. 30-Oct. 2, 2014, Ruhr Universität Bochum (RUB), Bochum, Germany) [invited].
- (21) "Numerical simulation of reaction and transport of chemical species in water generated by a plasma", <u>K. Ikuse</u>, T. Kanazawa, and S. Hamaguchi, The 2nd International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS) (Sept. 30-Oct. 2, 2014, Ruhr Universität Bochum (RUB), Bochum, Germany) [invited].
- (22) "Si surface damage by HBr/O2 plasma –molecular dynamics simulation", <u>Kohei Mizotani</u>, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, The 2nd International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS) (Sept. 30-Oct. 2, 2014, Ruhr Universität Bochum (RUB), Bochum, Germany).
- (23) "Plasma Surface Modification of Cell Culture Plates", <u>Dai Itsuki</u>, Satoshi Sugimoto, Satoshi Miyamoto, Akira Myoui, Hideki Yoshikawa, and Satoshi Hamaguchi, The 2nd International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS) (Sept. 30-Oct. 2, 2014, Ruhr Universität Bochum (RUB), Bochum, Germany).
- (24) "Characterization of plasma-surface interaction for Si based materials by multi-beam experiments", <u>Tomoko Ito</u>, and Satoshi Hamaguchi, International Summer School on "Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications" and "Plasma Kinetics", (October 4-11 2014, Physikzentrum, Bad Honnef, Germany).
- (25) "Numerical simulation of chemical reactions and diffusion of reactive species in water generated by an atmospheric-pressure plasma", <u>K. Ikuse</u>, T. Kanazawa, and S. Hamaguchi, International Summer School on "Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications" and "Plasma Kinetics", (October 4-11 2014, Physikzentrum, Bad Honnef, Germany).
- (26) "Molecular dynamics simulation study on polymer formation during silicon oxide (SiO2) and silicon nitride (SiN) etching by fluoro/hydrofluorocarbon plasmas", <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Michiro Isobe, Keita Miyake, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, and Tetsuya Tatsumi, in Book of Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 61st International Symposium & Exhibition, (Nov. 09-14, 2014, Baltimore, Maryland), , PS-TuP6, p.121.
- (27) "Characteristics of Reactive Ion Etching Processes for ITO and ZnO", <u>Hu Li</u>, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, in Book of

Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 61st International Symposium & Exhibition, (Nov. 09-14, 2014, Baltimore, Maryland), PS-TuM11, p.67.

- (28) "Experimental evaluation of Ta film etching characteristics by CO<sup>+</sup> ion irradiation", <u>Makoto Satake</u>,
  H. Li, K. Karahashi, S. Hamaguchi, in Book of Abstracts of American Vacuum Society (AVS) 61st International Symposium & Exhibition, (Nov. 09-14, 2014, Baltimore, Maryland), PS-TuM6, p.70.
- (29) "Etching characteristics of transparent conducting oxides by methane-based plasma", H. Li, K. Karahashi, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, in Proceedings of 36th International Symposium on Dry Process (DPS2014) (Annex Hall, PACIFICO Convention Plaza, Yokohama, Japan, Nov. 27-28, 2014) B3 (P-15).
- (30) "Application of ion beam induced chemical vapor deposition for SiC film formation", <u>S. Yoshimura</u>,
   S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, The 7<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science (ISSS-7) (Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan 2-6 November, 2014). (4PN-112).
- (31) "Generation and transport of reactive oxygen species in plasma irradiated liquid", Kazumasa Ikuse and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014: Hapuna Beach Prince Hotel, Kohala Coast, Hawaii, USA, Dec. 7-11, 2014) BI-ThM6, p.65.
- (32) "Reaction and transport of plasma generated reactive species in liquid", Kazumasa Ikuse and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, in Book of Contributed Papers of The 20<sup>th</sup> Symposium on Application of Plasma Processes (SAPP2014) and COST TD1208 Workshop on Application of Gaseous Plasma with Liquids (ed by P. Papp, J. Országh, L. Moravský, A. Ribar, Š. Matejčík 17-22 January, 2015, Tatranská Lomnica, Slovakia) IL-10, p. 111 20th [invited]
- (33) "Molecular Dynamics Simulation of Plasma-Surface Interaction for Advanced Semiconductor Processing", Satoshi Hamaguchi, Seminar (Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany, January 26, 2015) [invited].
- (34) "Formation of a reaction boundary layer in liquid exposed to low-temperature atmospheric-pressure plasma in ambient air", <u>Satoshi Hamaguchi</u> and Kazumasa Ikuse, in the Proceedings of the 48<sup>th</sup> Annual Conference of the Korean Vacuum Society, (Feb 9-11, 2015, Welli Hilli Park, Gangwon-do, Korea) p.98 [invited].
- (35) "Generation and transport of chemical species in water exposed to an atmospheric-pressure plasma", <u>K. Ikuse</u> and S. Hamaguchi, in Book of Abstracts of 2nd International Workshop on Plasma for Cancer Treatment (IWPCT-2) (March 16-17 2015, Nagoya University, Nagoya, Japan), P40.

#### ■国内会議

- (1) 「大気圧プラズマジェット照射による真鍮表面における硝酸化合物および亜硝酸化合物の 生成」,伊藤智子,関本奏子,浜口智志,第62回質量分析総合討論会(2014年5月14日-16 日、ホテル阪急エキスポパーク、大阪府吹田市) 2P-31 予稿集 p.117.
- (2) 「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,研究会「プラズマが拓く新学術領域と今後の展開」(2014年6月14日、 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)
- (3)「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,新学術領域研究「プラズマ医療科学の創成」+「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」+「統合的神経機能の制御を標的とした糖鎖の作動原理 解明」合同公開シンポジウム「新学術の最前線~プラズマと生物と医療の協奏曲~」(2014 年8月9日、名古屋大学東山キャンパス ES 総合館、愛知県名古屋市)
- (4) "Reactive species generated in water irradiated low-temperature atmospheric-pressure plasma jets", <u>Kensaku Goto</u>, Tomoko ito, Kazumasa Ikuse, Dai Itsuki, and Satoshi Hamaguchi, 第8回プラズマ エレクトロニクスインキュベーションホール~プラズマ生成から応用まで~(2014年8月31 日 - 9月2日 静岡県国立中央青少年交流の家) P-41

- (5) 「細胞培養プレートのプラズマ表面処理」,<u>斉宮大</u>,杉本敏司,宮本諭,名井陽,吉川秀樹, 浜口 智志,2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(2014 年 9 月 17 日-20 日、北海道 大学札幌キャンパス、北海道札幌市)201-A2-11.
- (6) 「透明電極材料エッチングおける CH 及び CH3 照射による化学的効果の解析」, <u>李虎</u>, 唐橋一浩, 深沢正永, 長畑和典, 辰巳哲也, 浜口智志, 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術 講演会(2014 年 9 月 17 日-20 日、北海道大学札幌キャンパス、北海道札幌市) 19p-S10-13.
- (7) 「CO クラスター照射による磁性体エッチング反応」,<u>唐橋一浩</u>,瀬木利夫,松尾二郎,浜口智志,2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(2014 年 9 月 17 日-20 日、北海道大学札幌キャンパス、北海道札幌市) 19p-S10-12.
- (8) 「プラズマ技術の医療・健康産業応用」,浜口智志,プラズマ医療応用セミナー((株)情報機構主催:大田区産業プラザ(PiO)、東京都大田区、 2014年9月26) [招待講演]
- (9) 「ゼオライトへの低エネルギーインジウムイオン照射と触媒効果」, 吉村智, 木内正人, 西本能弘, 安田誠, 馬場章夫, 浜口智志, 第55回真空に関する連合講演会(2014年11月18-20日, 大阪府立大学 I-site なんば, 大阪府大阪市) 20Ap-4.
- (10)「プラズマの医療応用研究最先端」,浜口智志, Plasma Conference 2014 (朱鷺メッセ、新潟県新潟市、2014 年 11 月 18 日-21 日) 19pD1-1 [招待講演]
- (11)「まとめ」,浜口智志,シンポジウム V. 非平衡極限プラズマ研究の展開と普遍性 Plasma Conference 2014 (朱鷺メッセ、新潟県新潟市、2014 年 11 月 18 日-21 日) S5-8 [招待講演]
- (12)「はじめに」「まとめ」,浜口智志,シンポジウム XIII. プラズマ医療:その素過程の物理・ 化学, Plasma Conference 2014 (朱鷺メッセ、新潟県新潟市、2014 年 11 月 18 日-21 日) S13-1, S13-7 [招待講演]
- (13) 「ビーム実験による難エッチング材料のプラズマ表面相互作用」,<u>唐橋一浩</u>,浜口智志,シンポジウム X. 先端プラズマプロセス技術の課題と展望, Plasma Conference 2014 (朱鷺メッセ、新潟県新潟市、2014 年 11 月 18 日-21 日) S10-4. [招待講演]
- (14)「イオン風による大気エアロゾルのイオン化機構の解明」,伊藤智子, Andy Tam, 木内正人,浜口智志, Plasma Conference 2014 (朱鷺メッセ、新潟県新潟市、2014 年 11 月 18 日-21日) 18PB-092.
- (15)「プラズマ応用分野の動向」,浜口智志,インフォーマルミーティング プラズマ・核融合
   学会計算科学研究部会第2回総会、Plasma Conference 2014 (朱鷺メッセ、新潟県新潟市、
   2014 年 11 月 18 日-21 日). [招待講演]
- (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」,<u>幾世和将</u>,浜口智志,第3回プラズマ医療科学の創成研究会 (2014年11月22日、とかちプラ ザ、北海道帯広市)
- (17)「プラズマプロセスの基礎と素過程」,浜口智志,第 25 回プラズマエレクトロニクス講習会 ~プラズマプロセスの基礎とその応用・制御技術~(東京工業大学 田町キャンパス 国際会議室、東京都港区、2014年11月26日).
- (18)「プラズマの医療応用と医療材料表面処理技術」,浜口智志, Electronic Journal 第 2632 回
   Technical Seminar ((株)電子ジャーナル 主催: 連合会館、東京都千代田区、2015 年
   12月19日)
- (19)「プラズマ先端材料プロセスとその医療応用」,浜口智志,第6回プラズマ医療・健康産業シンポジウム 文部科学省 科研費 新学術領域研究「プラズマ医療科学の創成」研究会 (2014 年 12 月 22 日 産業技術総合研究所・臨海副都心センター 東京都江東区 [招待]
- (20) 「大気圧プラズマジェットの質の可視化とCVDへの応用」,木内正人,本城国明,伊藤智子, 浜口智志,表面技術協会第131回講演大会(2015年3月4日、関東学院大学横浜・金沢八 景キャンパス、神奈川県横浜市)P-52.
- (21) 「窒素・水素プラズマ照射によるポリスチレン表面アミノ基生成プロセスの解析」,後藤健

<u>作</u>、斉宮 大、礒部 倫郎、杉本 敏司、浜口 智志, 第62回応用物理学会春季学術講演会(2015 年3月11日 - 14日 東海大学湘南キャンパス 神奈川県平塚市) 13a-A27-12.

- (22)「ハイドロフルオロカーボン(HFC)プラズマによる SiN エッチングにおける水素反応効果:分子動力学シミュレーション解析」,<u>村上雄一</u>,礒部倫郎,三宅啓太,深沢正永,長畑和典,辰巳哲也,浜口智志,第62回応用物理学会春季学術講演会(2015年3月11日-14日、 東海大学湘南キャンパス、 神奈川県平塚市)14a-A27-5.
- (23)「大気圧プラズマにより生成された液中活性種の対流輸送数値シミュレーション」,<u>幾世和</u> <u>将</u>,浜口智志,第62回応用物理学会春季学術講演会(2015年3月11日-14日、東海大学湘 南キャンパス、神奈川県平塚市)11p-A28-3.
- (24) 「透明電極材料のエッチングおける水素ラジカル照射効果」, <u>李虎</u>, 唐橋一浩, 深沢正永, 長畑和典, 辰巳哲也, 浜口智志, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015 年 3 月 11 日-14 日、東海大学湘南キャンパス、神奈川県平塚市) 14a-A27-2.
- (25)「CO クラスター照射による磁性体エッチング反応(2)」,<u>唐橋一浩</u>、瀬木利夫、松尾二郎、浜口智志,第62回応用物理学会春季学術講演会(2015年3月11日-14日、東海大学湘南キャンパス、神奈川県平塚市) 14a-A27-1.
- (26)「大気圧プラズマジェットの品質と応用」,木内正人,本城国明,伊藤智子,浜口智志,次世代ナノテクフォーラム 2015((独)産業技術総合研究所関西センター産業技術連携推進会議近畿地域部会 ナノテクノロジー分科会 主催:千里ライフサイエンスセンター、大阪府豊中市、2015年3月16日)
- (27)「大気中の放電による大気イオン生成および大気エアロゾルのイオン化機構の解明」, 伊藤 智子, 浜口智志, 京都工芸繊維大学プラズマ制御科学研究センター 2014 年度第2回研究 会「自己組織化・微粒子プラズマと複雑システム」(2015 年 3 月 27 日 京都工芸繊維大学 工繊会館 京都市左京区)[招待]
- (28) 「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,<u>浜口智志</u>,平成26年度第4回新学術領域研究「プラズマ医療科学の創成」全体会議 (2015年3月21日-22日、名古屋大学東山キャンパスES総合館、愛知県名古屋市)

●著書・解説

- (1) 「技術解説 低温大気圧プラズマによる滅菌技術」 伊藤智子、浜口智志: 空気清浄 第 52巻4号(2014) 295 - 304.
- (2) 「プラズマプロセスの基礎と素過程」 浜口智志: 第25回プラズマエレクトロニクス講 習会テキスト」(公社)応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会2014年11月26日.
- (3) 「高度物理刺激と生体反応(1) 第1章 高度物理刺激の生成法と計測・予測 —」 佐藤岳彦、金澤誠司、浜口智志、小宮敦樹: 機械の研究 第67巻第8号(2015)(出版予定).
- (4) "Forwards", Satoshi Hamaguchi, Plasma Medicine 4(1-4): vii (2014).

●特許

(1) 知的財産権:「放射性プルーム監視システムおよび放射性物質検出装置」発明者:浜口智志、 出口智子、竹内正人、タム・アンディ、内田清志、加藤万寿夫、隅谷典久:国立大学法人 大阪大学、モバイルコア株式会社、国内出願:特願 2014-179899、出願日 2014 年 9 月 4 日.



■論文

- "Methane conversion in surface- and volume-type dielectric barrier discharges generated in the presence of metal-mesh electrodes", K. Kobayashi, S. A. Kulinich, T. Ito, J. Appl. Phys. 116, 123301-1-7 (2014).
- (2) "Computed multiple tomography for translated field reversed configuration plasma", S. Yoshimura,
   S. Sugimoto, and S. Okada, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 42, No. 10 (2014) 2510-2511.

●国際会議

- "Experimental investigation of drift instabilities in ExB discharges", N. Gascon, C. V. Young, A. L. Fabris, T. Ito, M. A. Cappelli, 56th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physicshe, New Orleans, LA, USA, Oct. 27-31 (2014).
- (2) "Oxide nanoparticles synthesis via laser-induced plasma in liquid", T. Goto, H. Weihs, M. Honda, S. Kulinich, Y. Shimizu, T. Ito, the 67th Gaseous Electronics Conference, Raleigh, NC, USA, Nov. 3-7 (2014).
- (3) "Sum frequency generation spectroscopy of interfacial water molecules influenced by plasma-generated radicals", T. Kondo, T. Ito, the 67th Gaseous Electronics Conference, Raleigh, NC, USA, Nov. 3-7 (2014).
- (4) "Hydrophile regression phenomenon of a silicone polymer plate surface treated with an inverter plasma", Faiz Azlan and Satoshi Sugimoto, Online proceedings of PLASMA 2014 (Nov. 18-21, 2014, Niigata University) 20PB-095.
- (5) "Application of ion beam induced chemical vapor deposition for SiC film formation", S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, and M. Kiuchi, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), (2-6 November, 2014, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan) 4PN-112.

国内会議

- (1) 「プラズマ誘起ミクロ液相反応による酸化亜鉛ナノ粒子合成」 妻木正尚, 清水禎樹 伊藤剛 仁, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学, 2015 年 3 月 11-14 日.
- (2) 「超臨界流体レーザー誘起プラズマによる二酸化炭素変換」 後藤拓,小泉仁人, Mark A. Cappelli,伊藤剛仁,第62回応用物理学会春季学術講演会,東海大学,2015年3月11-14日.
- (3) 「和周波発生分光によるプラズマ生成ラジカルが水表面分子構造に与える影響の調査」 近藤崇博,伊藤剛仁,レーザー学会学術講演会第35回年次大会,東海大学高輪校舎,2015年1月11-12日.
- (4) 「高圧水-エタノール混合液中レーザーアブレーションによる ZnO ナノ粒子合成」 後藤拓, Hansel Weihs,本田光裕,クリニッチ セルゲイ,清水禎樹,伊藤剛仁,レーザー学会学術講 演会第 35 回年次大会,東海大学高輪校舎,2015 年1月 11-12 日.
- (5) 「大気圧非平衡ミストプラズマプロセス装置の開発」 妻木正尚, 伊藤剛仁, 第75回応用物 理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17-20 日.
- (6) 「セラミックバーナーを用いた光子援用熱電子発電」 小林和伸, 鷹尾治樹, 伊藤剛仁, 第 75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17-20 日.
- (7) 「光支援型光子援用熱電子発電の効率予想」 鷹尾治樹, M.A. Cappelli, 伊藤剛仁, 第75回 応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17-20 日.
- (8) 「プラズマ生成ラジカルによる水表面分子構造の変化」 近藤崇博, 伊藤剛仁, 第75回応用 物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17-20 日.
- (9) 「水-エタノール混合液中レーザーアブレーションによる ZnO ナノ粒子合成」 後藤拓, Hansel Weihs,本田光裕, Sergei Kulinich,清水禎樹,伊藤剛仁,第75回応用物理学会秋季学 術講演会,北海道大学,2014年9月 17-20日.
- (10) 「細胞培養プレートのプラズマ表面処理」 斉宮 大, 杉本敏司, 宮本 諭, 名井 陽, 吉川秀

樹, 浜口智志, 第75回応用物理学会秋期学術講演会予稿集(2014)20a-A2-11.

(11) 「窒素・水素プラズマ照射によるポリスチレン表面アミノ基生成プロセスの解析」,後藤 健 作,斉宮 大,礒部倫郎,杉本敏司,浜口智志,第 62 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 (2015) 13a-A27-12.

## 📸 表面反応制御設計研究部門 プラズマ応用設計分野

## 論 立 論 立

- "Plasma Sterilization of Caries-infected Dentin Model with Reduced pH Method", Emi1 Usui, Tomoko Ohshima, Hiromitsu Yamazaki, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Nobuko Maeda and Yasuko Momoi, The Japanese Journal of Conservative Dentistry Vol.58, No.2, 101-108 (2015).
- (2) "Diagnosis of superoxide anion radical induced in liquids by atmospheric-pressure plasma using superoxide dismutase", A. Tani, S. Fukui, S. Ikawa, K. Kitano, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 01AF01 (2015).
- (3) "Chemical modification of amino acids by atmospheric-pressure cold plasma in aqueous solution",
  E. Takai, T. Kitamura, J. Kuwabara, S. Ikawa, S. Yoshizawa, K. Shiraki, H. Kawasaki, R. Arakawa,
  K. Kitano, J. of Phys. D: Appl. Phys., 47, 285403, 15page, (2014).

## ■国際会議

- "Biosurface Formation on Ceramic Nanoparticles for Bioimaging", K. Sekiya, Y. Seo, M. Kamimura, K. Soga, K. Kitano, ISPlasma/IC-PLANTS2015, Nagoya University, (2015/3/26-31). (Invited talk)
- (2) "Diagnostic of Reactive Oxygen Species (ROS) Induced in Water by Atmospheric Pressure Plasma for Plasma-based Sterilization", Atsushi Tani, Satoshi Ikawa, Tomoko Ohshima, and Katsuhisa Kitano, Asia-Pacific ESR/ESR Symposium/ International EPR(ESR) Society Symposium/ 53th SEST Annual Meeting, Nara, Japan (2014/11/12-16)
- (3) "Physicochemical property of plasma treated water (PTW) with the reduced pH method for safety and strong disinfection", Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, , International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014), Nara Japan, (2014/5/23-24). (Plenary Talk)
- (4) "Diagnostic of reactive oxygen species (ROS) induced in water by atmospheric pressure plasma", Atsushi Tani, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014), Nara Japan, (2014/5/23-24).
- (5) "Biochemical Modification of Plasma Treated Amino Acid and Protein in Liquid", Shunsuke Yoshizawa, Eisuke Takai, Kentaro Shiraki, Katsuhisa Kitano, International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014), Nara Japan, (2014/5/23-24).
- (6) "Protease resistance of amyloid- β after plasma induced chemical reaction in liquid", Gai Ohashi, Eisuke Takai, Tamotsu Zako, Mizuo Maeda, Kentaro Shiraki, Katsuhisa Kitano, International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014), Nara Japan, (2014/5/23-24).
- (7) "Possible dental applications of plasma-based sterilization using the reduced pH method : treatment of dental caries and root canal infection", Tomoko Ohshima, Hiromitsu Yamazaki, Satoshi Ikawa, Emi Usui, Yasuko Momoi, Kaname Yamamoto, Noriyasu Hosoya, Nobuko Maeda, Katsuhisa Kitano, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), Nara Japan, (2014/5/18-23). (Invited talk)
- (8) "Cryopreservation of plasma treated water (PTW) for disinfection", Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa,

Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), Nara Japan, (2014/5/18-23).

- (9) "Evaluation of oxidative stress inside cell membrane by the penetration of HOO radical with the reduced pH method for plasma disinfection", Eisuke Takai, Satoshi Ikawa, Junpei Kuwabara, Kentaro Shiraki, Katsuhisa Kitano, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), Nara Japan, (2014/5/18-23).
- (10) "Selective Supply of Active Species using Plasma Treated Water (PTW) for Effective and Safety Disinfection", Atsushi Tani, Satoshi Fukui, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), Nara Japan, (2014/5/18-23).
- (11) "Degeneration of amyloid-ß fibrils in aqueous solution by low-temperature atmospheric-pressure plasma", Gai Ohashi, Eisuke Takai, Tamotsu Zako, Mizuo Maeda, Kentaro Shiraki, Katsuhisa Kitano, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), Nara Japan, (2014/5/18-23).
- (12) "Molecular Mechanism of Plasma-Induced Chemical Reaction on Protein and Amino Acid in Aqueous solution", Shunsuke Yoshizawa, Eisuke Takai, Kentaro Shiraki, Katsuhisa Kitano, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), Nara Japan, (2014/5/18-23).
- (13) "Atmospheric Plasma Processing to Form Organic Coating on Ceramic Nanoparticles for Biomedical Imaging", Kohei Soga, Yuichi Seo and Katsuhisa Kitano, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM5), Nara Japan, (2014/5/18-23).

#### •国内会議

- (1) 「殺菌剤としてのプラズマ処理水」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、春季応用物理 学会、東海大学、(2015/3/11-14).
- (2) 「プラズマ処理水ってなんぼのもの?」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、大島朋子、
   6th バイオメディカルインタフェース・ワークショップ、宮古島フェリーターミナル、
   (2015/3/6-9).
- (3) 「プラズマを用いた殺菌・医療技術の開発」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、大島 朋子、第 18 回若手科学者によるプラズマ研究会、原子力研究所、那珂、(2015/3/4-6). (招 待講演)
- (4) 「ガスクロマトグラフ用プラズマフォトニクス検出器の製品化」、北野勝久、フォトニクス デイ、大阪大学、(2015/2/2).
- (5) 「Applications of low temperature atmospheric pressure plasmas to medicine, biomaterials and analytical instrument」、北野勝久、大阪大学未来戦略機構国際シンポジウム Opto Osaka 2015、 グランフロント大阪、(2015/1/14).
- (6) 「大気圧低温プラズマ照射が象牙質とコンポジットレジンの接着強さに及ぼす影響」、田﨑 達也、臼井エミ、英 將生、大島朋子、井川 聡、北野勝久、桃井保子、第33回日本接 着歯学会学術大会、神戸ポートアイランドセンター、(2014/12/13, 14).
- (7)「保存領域の新規治療法の提案:大気圧低温プラズマの歯科医療応用」、北野勝久、井川聡、 大島朋子、山崎弘光、臼井エミ、桃井保子、山本要、細矢哲康、前田伸子、口腔感染症フ ォーラム2014、鶴見大学、(2014/12/21).(招待講演)
- (8) 「低 pH 法ならびにプラズマ処理水による液中プラズマ殺菌の化学反応速度論」、北野勝久、 井川聡、中島陽一、谷篤史、Plasma Conference 2014、朱鷺メッセ、新潟、(2014/11/18-21).
- (9) 「プラズマ生体相互作用の物理化学研究」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、Plasma Conference 2014、朱鷺メッセ、新潟、(2014/11/18-21).
- (10)「プラズマ処理水に含まれる殺菌活性種の分離精製」、井川聡、中島陽一、谷篤史、北野勝 久、Plasma Conference 2014、朱鷺メッセ、新潟、(2014/11/18-21).
- (11)「プラズマ液中殺菌における窒素ガスの役割」、谷篤史、井川聡、中島陽一、北野勝久、Plasma Conference 2014、朱鷺メッセ、新潟、(2014/11/18-21).

- (12)「歯科疾患(う蝕および感染根管)の治療のための低pH法によるプラズマ殺菌の有効性」、 山崎弘光、大島朋子、井川聡、臼井エミ、田崎達也、桃井保子、山本要、細矢哲康、前田 伸子、北野勝久、Plasma Conference 2014、朱鷺メッセ、新潟、(2014/11/18-21).
- (13)「質量分析法を用いた大気圧 He プラズマジェットの気相診断」、呉準席、吉田実加、北野
   勝久、古田寛、八田章光、Plasma Conference 2014、朱鷺メッセ、新潟、(2014/11/18-21).
- (14)「プラズマ処理水を用いた新しい殺菌技術」、北野勝久、井川聡、山崎弘光、臼井エミ、田 崎達也、大島朋子、山本要、細矢哲康、前田伸子、桃井保子、日本歯科保存学会2014 年度秋季学術大会、山形テルサ、(2014/10/30-31).
- (15)「プラズマ処理水による根管消毒の有効性 -Candida に対する効果-」、山本要、大島朋子、 北野勝久、井川聡、細矢哲康、前田伸子、日本歯科保存学会2014年度秋季学術大会、 山形テルサ、(2014/10/30-31).
- (16)「プラズマ処理水による根管消毒の有効性 -Candida に対する効果-」、山本要、大島朋子、 北野勝久、井川聡、細矢哲康、前田伸子、日本歯科保存学会2014年度秋季学術大会、 山形テルサ、(2014/10/30-31).
- (17)「反応速度論に基づく低 pH 法による液体殺菌の物理化学機構」、北野勝久、井川聡、中島 陽一、谷篤史、秋季応用物理学会、北海道大学、(2014/9/13-16).
- (18)「反応速度論に基づくプラズマ処理水活性の温度依存の物理化学機構」、北野勝久、井川聡、 中島陽一、谷篤史、秋季応用物理学会、北海道大学、(2014/9/13-16).
- (19) 「誘電体バリア放電イオン化検出器における放電ガス中不純物の影響」、品田恵、堀池重吉、 北野勝久、秋季応用物理学会、北海道大学、(2014/9/13-16).
- (20)「大気圧低温プラズマを用いた分析装置・医療機器への応用」、北野 勝久、大阪大学リーディングプログラム、インタラクティブ物質科学・ガデットプログラム、第2回インタラクティブ交流会、あうる京都、(2014/8/26, 26).(招待講演)
- (21)「プラズマでできる殺菌消毒 "魔法の水のつくり方"」、北野勝久、日本真空学会関西支 部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2014、大気圧プラズマーその基礎と新しい医療を 目指した取り組み-、大阪大学、(2014/7/1).(招待講演)
- (22)「大気圧低温プラズマジェットにより液中に生成した活性酸素種を用いた殺菌技術」、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2014年度春季学術大会、滋賀県立芸術劇場びわ湖ホール、(2014/6/19-20).
- (23)「大気圧低温プラズマによる様々な酵素の失活」、吉澤俊祐、高井英輔、北野勝久、白木賢 太郎、第14回日本蛋白質科学会年会、ワークピア横浜、(2014/6/25-27).
- (24) 「大気圧プラズマの医療応用」、北野勝久、第70回大阪大学機械工学系技術交流会、大阪大、(2014/5/9).
- (25) 「ガスクロマトグラフ用プラズマフォトニクス検出器の製品化」、北野勝久、大阪銀杏技術 士会、大阪大、(2014/5/2).(招待講演)
- (26) 「ガスクロマトグラフ用プラズマフォトニクス検出器の製品化」、北野勝久、第 38 回フォ トニクス・コロキアム、大阪大学、(2014/4/7).

#### ●解説

(1) 「プラズマジェットを用いた液中殺菌技術」、北野勝久、井川聡、谷篤史、「食品分野における微生物制御技術の最前線」、シーエムシー出版、182-193、(2014/12 出版).

## ●特許

(1) 米国出願、Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa,「STERILIZATION TREATMENT METHOD, FORMULATION FOR STERILIZATION USE, SOLID ICE FOR STERILIZATION USE, METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING THE SOLID ICE, AND METHOD FOR PRODUCING LIQUID FOR STERILIZATION USE」、US 14/523, 292、(2014/10/24 出願).

- (2) 米国特許登録、井川聡、北野勝久、浜口智志、「Sterilization method and apparatus」、US8, 871, 146、(2014/10/28 登録).
- (3) 日本国出願、北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、「殺菌方法、殺菌用製剤、および殺菌 液の製造装置」、特願 2014-178467、(2014/9/2 出願).
- (4) 米国特許登録、「DISCHARGE IONIZATION CURRENT DETECTOR」、K. Shinada, S. Horiike, T. Nishimoto, K. Kitano, US8,797,041、(2014/9/9 登録)
- (5) 米国特許登録、「DISCHARGE IONIZATION CURRENT DETECTOR」K. Shinada, S. Horiike, T. Nishimoot, K. Kitano, US8,797,041、(2014/8/5 登録)
- (6) 米国特許登録、「Dental Clinical Apparatus and Plasma Jet Applying For Dentistry」、M. Yamanaka, T. Kawahara, K. Kitano, S. Ikawa, US8,758,010、(2014/6/24 登録)
- (7) 中国特許登録、「Discharge Ionization Current Detector」、K. Shinada, S. Horiike, T. Nishimoto, K. Kitnao, ZN201110179411.8、(2014/4/16 登録).
- (8) PCT 出願、「殺菌用液体の生成方法および装置」、北野勝久、井川聡、中島陽一、 PCT/JP2014/002704、(2014/5/22 出願).
- (9) ヨーロッパ出願、「Active species radiation device and active species radiation method」、K. Kitano, A. Tani、EP-13736091.3、(2014/8/13 出願).
- (10) 米国出願、「Active species radiation device and active species radiation method」、K. Kitano, A. Tani、US 14/371893、(2014/7/11 出願).

## 💮 表面反応制御設計研究部門 環境反応設計分野

#### 論文

- "Effect of Mo content on thermal and mechanical properties of Mo-Ru-Rh-Pd alloys", Yusuke Masahira, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Satoshi Komamine, Toshiki Fukui, Eiji Ochi, Journal of Nuclear Materials, 456 (2015) 369-372.
- (2) "Synthesis and Characterization of Melt-Spun Metastable Al<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>", Masaya Kumagai, Ken Kurosaki, Noriyuki Uchida, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Journal of Electronic Materials, 44 (2015) 948-952.
- (3) "The δ'/δ phase transition in hafnium hydride and deuteride", Ken Kurosaki, Daichi Araki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Kenji Konashi, Shinsuke Yamanaka, Journal of Nuclear Science and Technology, 52 (2015) 541- 545.
- (4) "Thermoelectric Properties of p-Type Tl-Filled Skutterudites: Tl<sub>x</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>2.5</sub>Sb<sub>12</sub>", Seongho Choi, Ken Kurosaki, Aikebaier Yusufu, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Journal of Electronic Materials, DOI: 10.1007/s11664-014-3539-x (2014).
- (5) "Thermophysical properties of BaThO<sub>3</sub>", Yuji Ohishi, Erilia Yusnitha, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Journal of Nuclear Materials, 448 (2014) 62-65.
- (6) "The effect of Cr substitution on the structure and properties of misfit-layered Ca<sub>3</sub>Co<sub>4-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>9+δ</sub> thermoelectric oxides", Natkrita Prasoetsopha, Supree Pinitsoontorn, Teerasak Kamwanna, Vittaya Amornkitbamrung, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Journal of Alloys and Compounds, 588 (2014) 199-205.
- (7) "Thermoelectric properties of Tl-filled Co-free p-type skutterudites: Tlx(Fe,Ni)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>", Seongho Choi, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Journal of Applied Physics, 115 (2014) 23702.
- (8) "Thermoelectric properties of Au nanoparticle-supported Sb1.6Bi0.4Te3 synthesized by a γ-ray irradiation method", Doyoung Jung, Ken Kurosaki, Satoshi Seino, Manabu Ishimaru, Kazuhisa Sato,

Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Physica Status Solidi (B) Basic Research, 251 (2014) 162-167.

- (9) "Thermoelectric properties of RE5X3RE =Gd, X=Si Ge", Toshimichi Nakayama, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals, 78 (2014) 225-229.
- (10) "Thermoelectric properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>9+δ</sub> prepared by thermal hydro-decomposition", Natkrita Prasoetsopha, Supree Pinitsoontorn, Teerasak Kamwanna, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Journal of Electronic Materials, 43 (2014) 2064-2071.
- (11) "Local structure determination of substitutional elements in  $Ca_3Co_{4-x}M_xO_9$  (M = Fe, Cr, Ga) using X-ray absorption spectroscopy", Pinitsoontorn Supree, Prasoetsopha Natkrita, Srepusharawoot Pornjuk, Bootchanont Atipong, Kidkhunthod Pinit, Kamwanna Teerasak, Amornkitbamrung Vittaya, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 211 (2014) 1732-1739.
- (12) "Effect of ball-milling conditions on thermoelectric properties of Polycrystalline CuGaTe<sub>2</sub>", Masaya Kumagai, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Materials Transactions, 55 (2014) 1215-1218.
- (13) "Thermoelectric properties of group 13 elements-triple filled Skutterudites: Nominal In<sub>x</sub>Ga<sub>0.02</sub>Tl<sub>0.20</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>", Guanghe Li, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Materials Transactions, 55 (2014) 1232-1236.
- (14) "Bottom-up nanostructured bulk silicon: A practical high-efficiency thermoelectric material", Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yoshinobu Miyazaki, Manabu Ishimaru, Atuko Kosuga, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Nanoscale, 6 (2014) 13921-13927.
- (15) "波長 5.85 µm ナノ秒パルスレーザーを用いたう蝕象牙質の選択的な除去;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,日本レーザー歯学会誌,25 (2014) 2-7.
- (16) "Non-destructive observation of teeth post-core-space using optical coherence tomography: A pilot study", Takuya Minamino, Atsushi Mine, Kouta Omiya, Mariko Matsumoto, Hayaki Nakatani, Taichi Iwashita, Masato Ohmi, Kunio Awazu, Hirofumi Yatani, Journal of Biomedical Optics, 19 (2014) 046004.
- (17) "Separation of isobaric compounds using a spiral orbit type time-of-flight mass spectrometer, MALDI-SpiralTOF", Takaya Satoh, Ayumi Kubo, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Michisato Toyoda, Mass Spectrometry, 3 (2014) S0027.
- (18) "Coagulation and ablation of biological soft tissue by quantum cascade laser with peak wavelength of 5.7 μm", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Naota Akikusa, Tadataka Edamura, Harumasa. Yoshida, Kunio Awazu, Journal of Innovative Optical Health Sciences, 7 (2014) 1450029.
- (19) "マトリックス支援レーザー脱離イオン化を用いた薬剤のイメージング質量分析に向けた ゼオライトによるイオン化効率の向上",間久直,守口直輝,藤野竜也,粟津邦男,電気学会 論文誌 C, 134 (2014) 657-663.
- (20) "Continuous flow atmospheric pressure laser desorption/ionization using a 6–7-µm-band mid-infrared tunable laser for biomolecular mass spectrometry", Ryuji Hiraguchi, Hisanao Hazama, Kenichirou Senoo, Yukinori Yahata, Katsuyoshi. Masuda, Kunio Awazu, International Journal of Molecular Sciences, 15 (2014) 10821-10834.
- (21) "Development of laser ionization techniques for evaluation of the effect of the cancer drugs using imaging mass spectrometry", Hiroki Kannen, Hisanao Hazama, Yasufumi Kaneda, Tatsuya Fujino, Kunio Awazu, International Journal of Molecular Sciences, 15 (2014) 11234-11244.
- (22) "Photodynamic therapy using systemic administration of 5-aminolevulinic acid and a 410-nm

wavelength light-emitting diode for methicillin-resistant staphylococcus aureus-infected ulcers in mice", Kuniyuki Morimoto, Toshiyuki Ozawa, Kunio Awazu, Nobuhisa Ito, Norihiro Honda, Sohkichi Matsumoto, Daisuke. Tsuruta, PLOS ONE, 9 (2014) e105173.

- (23) "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率測定精度が散乱係数に与える 影響について", 堀部拓郎, 石井克典, 福富大地, 粟津邦男, 日本レーザー医学会誌, 35 (2014) 158-164.
- (24) "Ex vivo efficacy evaluation of laser vaporization for treatment of benign prostatic hyperplasia using a 300-W high-power laser diode with a wavelength of 980 nm", J. Takada, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Laser Therapy, 23 (2014) 165-172.
- (25) "Observation of atherosclerotic plaque phantoms through saline or blood layers by near-infrared hyperspectral imaging", Katsunori Ishii, Akiko. Kitayabu, Ryo Nagao, Kunio Awazu, Optics and Photonics Journal, 4 (2014) 271-279.
- (26) "Atmospheric pressure laser desorption/ionization using a 6–7 μm-band mid-infrared tunable laser and liquid water matrix", Ryuji Hiraguchi, Hisanao Hazama, Katsuyoshi, Masuda, Kunio Awazu, Journal of Mass Spectrometry, 50 (2015) 65-70.

#### • 国際会議

- "Thermoelectric properties of Au/AuTe<sub>2</sub>/Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> nanocomposites synthesized by gamma-ray irradiation method", Ken Kurosaki, Doyoung Jung, Satoshi Seino, Manabu Ishimaru, Kazuhisa Sato, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, 2014 Energy Materials Nanotechnology East Meeting, Beijing, China, May. 13 (2014)
- (2) "Thermoelectric properties of Tl-filled p-type skutterudites: Tl<sub>x</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>2.5</sub>Sb<sub>12</sub>", Seongho Choi, Ken Kurosaki, Guanghe Li, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, International Conference on Thermoelectrics ICT2014, Nashville, Tennessee, July 6-10, (2014)
- (3) "Charge transport properties of nanocrystalline silicon and silicide composite films", Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Noriyuki Uchida Tetsuya Tada, International Conference on Thermoelectrics - ICT2014, Nashville, Tennessee, July 6-10 (2014)
- (4) "Synthesis and characterization of metastable phase Al<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>", Masaya Kumagai, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, International Conference on Thermoelectrics - ICT2014, Nashville, Tennessee July 6-10, (2014)
- (5) "Effect of oxygen on crystal structure of zirconium-oxygen interstitial solid solutions", Yuji Ohishi, Fujimoto Takahiro, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki Shinsuke Yamanaka, IUMRS-ICA 2014, Fukuoka, Aug. 24-30 (2014)
- (6) "Mechanical properties of zirconium hydride", Hiroaki Muta, Yusuke Ando, Naoto Fujiura, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, IUMRS-ICA 2014, Fukuoka, Aug. 24-30 (2014)
- (7) "Thermoelectric properties of p-type skutterudites filled by thallium", Ken Kurosaki, Seongho Choi, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta Shinsuke Yamanaka, IUMRS-ICA 2014, Fukuoka, Aug. 24-30 (2014)
- (8) "Effect of hafnium on the high-temperature stability of zirconium hydrides", Ken Kurosaki, Daichi Araki, Hiroaki Kimura, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, ANFC2014, Sendai, Sep. 18-19 (2014)
- (9) "Indentation study on zirconium hydride", Hiroaki Muta, Yusuke Ando, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, ANFC2014, Sendai, Sep. 18-19 (2014)
- (10) "Effect of oxygen on crystal structure and thermophysical properties of zirconium-oxygen interstitial solid solutions", Yuji Ohishi, Takahiro Fujimoto, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, ANFC2014, Sendai, Sep. 18-19 (2014)
- (11) "Effect of acid washing on thermoelectric properties of heavily doped p-type nanocrystalline

silicon", Yusuke Ito, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, MA, Nov. 30-Dec. 5 (2014)

- (12) "Thermoelectric properties of silicon and iron-silicide nanocrystal composite films", Shingo Okajima, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Noriyuki Uchida, Tetsuya Tada, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, MA, Nov. 30-Dec. 5 (2014)
- (13) "Physical property measurement and corrosion behavior evaluation for intermetallic compounds precipitated in zirconium alloy cladding", Hiroshi Seno, Takahiro Naito, Hiroaki Muta, Humihiro Nakamori, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, MA, Nov. 30-Dec. 5 (2014)
- (14) "Evaluation of effect on thermal conductivity due to second phase formation inside silicon", Zeng Shu, Hiroaki Muta, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, MA, Nov. 30-Dec. 5 (2014)
- (15) "Thermoelectric properties of single crystal germanium", Sho Takarada, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Noriyuki Uchida, Tetsuya Tada, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, MA, Nov. 30-Dec. 5 (2014)
- (16) "Role of nanoscale precipitate and point defect phonon scattering for enhancement of thermoelectric properties of heavily p-doped nanostructured Si-Ge alloys", Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta Shinsuke Yamanaka, Symposium For The Promotion Of Applied Research Collaboration In Asia (SPARCA 2015), TaiPei, Taiwan, Feb. 8 (2015)
- (17) "Thermal and mechanical properties of bulk ZrB<sub>2</sub>", Fumihiro Nakamori, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki Shinsuke Yamanaka, TMS 2015 144<sup>th</sup> annual meeting and exhibition, Orlando, FL, March 15-19 (2015)
- (18) "Thermophysical properties of molten Zr-Fe alloys measured by electrostatic levitation", Yuji Ohishi, Toshiki Kondo, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, Junpei T. Okada, and Takehiko Ishikawa, TMS 2015 144<sup>th</sup> annual meeting and exhibition, Orlando, FL, March 15-19 (2015)
- (19) "Thermal conductivity of liquid Sn-Bi alloy", Toshiki Kondo, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki Shinsuke Yamanaka, TMS 2015 144<sup>th</sup> annual meeting and exhibition, Orlando, FL, March 15-19 (2015)
- (20) "Selective thermal ablation of atherosclerotic plaque by high power quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, American Society for Laser Medicine and Surgery 2014 Annual Conference, Phoenix, AZ, April 2-7 (2014)
- (21) "Investigation of optimal pulse structure of quantum cascade laser with peak wavelength of 5.7 μm for less-invasive ablation of atherosclerotic plaques", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, The 3rd Advanced Lasers and Photon Sources, Yokohama, Japan, April 22-24 (2014)
- (22) "Development of near-infrared multispectral imaging for quantitative diagnosis of atherosclerotic plaque", Ryo Nagao, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Biomedical Imaging and Sensing Conference (BISC'14), Yokohama, Japan, April 22-24 (2014)
- (23) "Development of new stigmatic imaging mass spectrometer and its application to surface analysis of high functional organic materials", Jun Aoki, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Michisato Toyoda, 62nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Baltimore, MD, June 15-19 (2014)
- (24) "Selective ablation of human carious dentin with nanosecond pulsed laser at wavelength of 5.85 μm: relationship between dentin hardness and ablation depth", Katsunori Ishii, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, International Conference on Laser Applications in Life Sciences 2014 (LALS 2014), Neu-Ulm, Germany, June 28-July 2 (2014)

- (25) "Near-infrared multispectral imaging of atherosclerotic plaque phantom with image fiber", Ryo Nagao, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, International Conference on Laser Applications in Life Sciences 2014 (LALS 2014), Neu-Ulm, Germany, June 28-July 2 (2014)
- (26) "Influence of diffuse reflection light angle on scattering spectrum of high absorption wavelength range in optical property measurement with integrating sphere setup", Daichi Fukutomi, Katsunori Ishii, Takuro Horibe, Kunio Awazu, International Conference on Laser Applications in Life Sciences 2014 (LALS 2014), Neu-Ulm, Germany, June 28-July 2 (2014)
- (27) "Development of blood vessel searching system using near-infrared light stereo method for clinical blood sampling", Kai Cheng, Yusuke Morita, Eiji. Nakamachi, Norihiro Honda, Kunio Awazu, Optics + Photonics Optical Engineering + Applications 2014, San Diego, CA, August 17-21 (2014)
- (28) "Development of a time and position sensitive ion detector for a stigmatic imaging mass spectrometer", Yosuke Kawai, Hisanori Matsuoka, Hisanao Hazama, Jun Aoki, Michisato Toyoda, Yowichi Fujita, Yukiko Ikemoto, Yasuo Arai, Kunio Awazu, 20th International Mass Spectrometry Conference (IMSC 2014), Geneva, Switzerland, August 24-29 (2014)
- (29) "Cellular scale imaging of cancer drugs using a stigmatic MALDI imaging mass spectrometer", Hiroki Kannen, Hisanao Hazama, Jun Aoki, Michisato Toyoda, Tatsuya Fujino, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, 20th International Mass Spectrometry Conference (IMSC 2014), Geneva, Switzerland, August 24-29 (2014)
- (30) "Imaging mass spectrometry using ultra-high resolution matrix-assisted time-of-flight mass spectrometer, SpiralTOF", Takaya Satoh, Ayumi Kubo, Naoki Moriguchi, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Michisato Toyoda, 18th International Microscopy Congress, Prague, Czech Republic, September 7-12 (2014)
- (31) "PDT for hormone antagonistic human prostate cancer cells utilizing protoporphyrin IX lipid delivered by hemagglutinating virus of Japan envelope (HVJ-E) as a non-viral vector", M. Yamauchi, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, S. Tachikawa, H. Nakamura, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, 16th International Congress in Photobiology, Córdoba, Arzentina, September 8-12 (2014)
- (32) "Angioscopic image-enhanced observation of atherosclerotic plaque phantom by near-infrared multispectral imaging at wavelengths around 1200 nm", Katsunori Ishii, Ryo Nagao, Daichi Matsui, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2015, San Francisco, CA, February 7-12 (2015)
- (33) "Improvement of thermal effects to rabbit atherosclerotic aortas by macro pulse irradiation of a quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2015, San Francisco, CA, February 7-12 (2015)
- (34) "Correction method of bending loss in the hollow optical fiber for endoscopic submucosal dissection using carbon dioxide laser", Daisuke Kusakari, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2015, San Francisco, CA, February 7-12 (2015)
- (35) "Evaluation of cell killing effect by PDT with different beam profiles to investigate efficient therapeutic condition", Hitomi Yabe, Hisanao Hazama, Norihiro Honda, Takuya Ishii, Katsushi Inoue, Masahiro Ishizuka, Toru Tanaka, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2015, San Francisco, CA, February 7-12 (2015)
- (36) "Drug delivery based on a novel photosensitizer using hemagglutinating virus of Japan envelope (HVJ-E) provides targeted photodynamic therapy for advanced prostate cancer", Mizuho Inai, Masaya Yamauchi, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Shoji Tachikawa, Hiroyuki Nakamura, Tomoki Nishida, Hidehiro Yasuda, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2015, San Francisco, CA, February 7-12 (2015)
- (37) "Mid-infrared laser tissue interactions for less-invasive and selective laser treatments", Katsunori Ishii, Keisuke Hashimura, Kunio Awazu, The Joint Symposium of 9th International Symposium on

Medical, Bio- and Nano-Electronics, and 6th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, Sendai, Japan, March 2-4 (2015)

#### • 国内会議

- (1) "タリウムフィルド p 型スクッテルダイト化合物の熱電特性に及ぼす Fe/Co 比の影響",黒 崎健, Seongho Choi,大石佑治,牟田浩明,山中伸介,日本金属学会 2014 年秋期講演大会,名 古屋大学東山キャンパス (2014)
- (2) "単ロール液体急冷法による準安定材料 Al<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>の創製および熱電特性の評価", 熊谷将也, 黒 崎健, 内田紀行, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 第 11 回日本熱電学会学術講演会, 物質・ 材料研究機構 (2014)
- (3) "液体急冷法を用いた Si-B ナノコンポジットの作製と熱電性能の評価", 栗本高仁, 宮崎吉 宣, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第 11 回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料 研究機構 (2014)
- (4) "液体急冷法を用いた Si-B ナノコンポジットの作製と熱電性能の評価", 謝駿, 大石佑治, 宮崎吉宣, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第 11 回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 (2014)
- (5) "P型バルクナノ結晶化 Si の熱電特性",伊藤優介,大石佑治,牟田浩明,黒崎健,山中伸介, 第11回日本熱電学会学術講演会,物質・材料研究機構,(2014)
- (6) "ゲルマニウムの熱電特性", 寳田翔, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第 11 回日本 熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 (2014)
- (7) "P型 Si-金属シリサイドナノ結晶コンポジット薄膜のキャリア輸送特性",大石佑治,宮崎 吉宣,牟田浩明,黒崎健,山中伸介,内田紀行,多田哲也,第11回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 (2014)
- (8) "タリウムを充填した p 型スクッ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, 第 11 回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 (2014)
- (9) "Si 内部での第二相形成による熱伝導率への影響評価", 曽述, 牟田浩明, 大石佑治, 黒崎健, 山中伸介, 第11回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 (2014)
- (10) "カルコパイライト型結晶構造を持つ AgInTe<sub>2</sub>と AgGaTe<sub>2</sub>のキャリア濃度調整による熱電特 性の向上", Aikebaier Yusufu, 黒崎健, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第 11 回日本 熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構(2014)
- (11) "Si-FeSi<sub>2</sub> ナノ構造材料の熱電特性", 岡嶋真吾, 大石佑治, 宮崎吉宣, 牟田浩明, 黒崎健, 山 中伸介, 第11回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 (2014)
- (12) "液体急冷法を用いた Si/Mg<sub>2</sub>Si 共晶の作製と熱電性能評価", 宮崎吉宣, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第11回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 つくば, (2014)
- (13) "InSb ベース複合材料の熱電特性", 牟田浩明, 大石佑治, 黒崎健, 山中伸介, 第11回日本熱 電学会学術講演会, 物質・材料研究機構 (2014)
- (14) "ジルコニウム重水素化物の熱物性に及ぼす水素同位体濃度の影響", 黒崎健、藤浦直人、大 石佑治、牟田弘明、山中伸介, 日本原子力学会 2015 年春の大会, 茨城大学 (2015)
- (15) "溶融合金の物性評価 I. 静電浮遊法による Zr-Fe 溶融合金の物性計測",大石佑治,牟田浩明,黒崎健,山中伸介,岡田純平,石川毅彦,日本原子力学会 2015 年春の大会,茨城大学(2015)
- (16) "ZrB<sub>2</sub>の機械的及び熱的物性",中森文博,大石佑治,牟田浩明,黒崎健,山中伸介,日本原子 力学会 2015 年春の大会,茨城大学 (2015)
- (17) "溶融合金の物性評価 II. 溶融 Ag-In 合金の熱伝導率",近藤俊樹,牟田浩明,黒崎健,山中伸介,日本原子力学会 2015 年春の大会,茨城大学 (2015)
- (18) "ハフニウム水素化物と重水素化物の比熱", 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 年秋の大会, 京都大学 (2014)

- (19) "ジルコニウム合金被覆管に析出する金属間化合物の物性評価",瀬野普司,内藤剛大,牟田 浩明,中森文博,大石佑治,黒崎健,山中伸介,日本原子力学会 2014 年秋の大会,京都大学 (2014)
- (20) "Zr-Nb 合金リング引張試験材の EBSD 観察", 牟田浩明, 大石佑治, 黒崎健, 山中伸介, 松 川義孝, 阿部弘亨, 日本原子力学会 2014 年秋の大会, 京都大学 (2014)
- (21) "ハフニウムを少量含有するジルコニウム重水素化物の物性",藤浦直人,黒崎健,大石佑治, 牟田浩明,山中伸介,日本原子力学会 2014 年秋の大会,京都大学 (2014)
- (22) "Effect of Ba concentration on phase stability, mechanical and thermal properties of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>", Kyung Min Ok, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 日本セラミック ス協会 2015 年年会, 岡山大学 (2015)
- (23) "酸化セリウム中に形成されたイメージクリスタルの形状観察", 穴田慧人, 大石佑治, 芹澤 弘幸, 加治芳行, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 第44回結晶成長国内会議, 学習院大学 (2014)
- (24) "Sn-Bi 系液体合金の熱導率評価",近藤俊樹,大石佑治,牟田浩明,黒崎健,山中伸介,第35 回日本熱物性シンポジウム,東京工業大学(2014)
- (25) "LED を用いた PDT における波長の影響のシミュレーションによる検討",間久直,矢部仁 美,本多典広,石井琢也,井上克司,石塚昌宏,田中徹,粟津邦男,第4回ポルフィリン-ALA 学会年会,ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター (2014)
- (26) "ALA-PDT における緑色光の有用性評価",石井琢也,井上克司,石塚昌宏,本多典広,矢部 仁美,間久直,粟津邦男,田中徹,第4回ポルフィリン-ALA 学会年会,ニチイ学館神戸ポー トアイランドセンター (2014)
- (27) "投影型イメージング質量分析による迅速で高解像度な生体内分子イメージング",間久直, 河井洋輔,松岡久典,青木順,豊田岐聡,藤田陽一,新井康夫,粟津邦男,新学術領域研究「3 次元半導体検出器で切り拓く新たな量子イメージングの展開」第2回研究会,大阪大学豊中 キャンパス (2014)
- (28) "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",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,粟津邦男,第 62 回質量分析総 合討論会,ホテル阪急エキスポパーク (2014)
- (29) "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, 間久直, 金田安史, 藤野竜也, 粟津邦男, 第 62 回質量分析総合討論会, ホテル阪急エキスポパーク (2014)
- (30) "皮膚組織内の薬剤分析に向けたレーザーイオン化イメージング質量分析手法の開発",井本英志,間久直,廣部祥子,岡田直貴,中川晋作,粟津邦男,第 62 回質量分析総合討論会,ホテル阪急エキスポパーク (2014)
- (31) "波長3および6μm帯レーザーでの大気圧赤外レーザー脱離イオン化の比較",岩出彩花, 間久直,粟津邦男,第62回質量分析総合討論会,ホテル阪急エキスポパーク (2014)
- (32) "疾患選択的治療に向けた中赤外レーザによる生体組織の切除", 石井克典, 橋村圭亮, 粟津 邦男, 第81回レーザ加工学会, 大阪大学銀杏会館 (2014)
- (33) "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", 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, 粟津邦男, 第 11 回原子・分子・ 光科学(AMO) 討論会, 大阪大学豊中キャンパスΣホール (2014)
- (34) "Relationship between diffuse reflection light angle and estimation error of scattering coefficient in tissue optical property with integrating sphere", Katsunori Ishii, Daichi Fukutomi, Kunio Awazu, 第 53 回日本生体医工学会大会, 仙台国際センター (2014)
- (35) "Comparison of thermal effects to atherosclerotic plaques by the change of pulse structure of a quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Kunio

Awazu, 第53回日本生体医工学会大会, 仙台国際センター (2014)

- (36) "波長可変中赤外レーザーを用いた医療診断・治療", 粟津邦男, 平成 26 年度第1回テラヘル ツ技術セミナー「理研テラヘルツ研究の最先端と隣接する赤外領域のレーザー医療応用の 進展」, 理化学研究所仙台地区 (2014)
- (37) "発光ダイオードと 5-アミノレブリン酸を用いた PDT における治療効率の波長による違い", 間久直,本多典広,矢部仁美,石井琢也,井上克司,石塚昌宏,田中徹,粟津邦男,第24回日 本光線力学学会学術講演会,アクトシティ浜松コングレスセンター (2014)
- (38) "発光ダイオードによる PDT 効果の波長による違いのシミュレーションを用いた解析"、本 多典広,狩山陽一郎、矢部仁美,間久直、石井琢也、井上克司、石塚昌宏、田中徹、粟津邦男、 第 24 回日本光線力学学会学術講演会、アクトシティ浜松コングレスセンター (2014)
- (39) "非ウイルスベクターとプロトポルフィリン IX 脂質を用いた抗がん剤耐性前立腺がん細胞への新規光線力学療法",山内将哉,本多典広,間久直,立川将士,中村浩之,金田安史,粟津邦男,第 24 回日本光線力学学会学術講演会,アクトシティ浜松コングレスセンター(2014)
- (40) "レーザーの基礎と安全", 粟津邦男, 日本レーザー獣医学研究会東京セミナー, あすか会議 室 東京駅前八重洲口会議室 (2014)
- (41)"「光医療の現状と今後の展望」~臨床への橋渡しを含めて~",栗津邦男,けいはんな光・ 医療産業バレー研究会,けいはんなプラザ (2014)
- (42) "光線力学療法の定量的モデルの構築に向けた腫瘍組織の光学特性値および薬剤蛍光退色の測定",狩山陽一郎,本多典広,間久直,石井琢也,井上克司,石塚昌宏,田中徹,粟津邦男,レーザー学会第463回研究会「光・レーザーの医学・生物学応用」,AP 大阪駅前梅田1丁目 (2014)
- (43) "波長 5.7µm 帯量子カスケードレーザーのウサギ動脈硬化組織への照射におけるパルス構造と熱影響の関係",橋村圭亮,石井克典,粟津邦男,第 27 回日本レーザー医学会関西地方会,AP 大阪駅前梅田 1 丁目 (2014)
- (44) "イメージファイバーを用いた動脈硬化プラークファントムの近赤外マルチスペクトルイ メージング",長尾亮,石井克典,粟津邦男,第27回日本レーザー医学会関西地方会,AP大 阪駅前梅田1丁目 (2014)
- (45) "照射強度の不均一性が光線力学療法の殺細胞効果に与える影響の評価", 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, 粟津邦男第 27 回日本レーザー医学 会関西地方会, AP 大阪駅前梅田 1 丁目 (2014)
- (46) "緑膿菌に対する 5-アミノレブリン酸を用いた光線力学療法",森本訓行,小澤俊幸,坂原大亮,本多典広,粟津邦男,鶴田大輔,第27回日本レーザー医学会関西地方会,AP 大阪駅前梅田1丁目 (2014)
- (47) "波長 5.7 μm 帯量子カスケードレーザーのパルス構造による WHHLMI ウサギ動脈硬化病変 に対する熱影響の比較",橋村圭亮,石井克典,粟津邦男,第3回ウサギバイオサイエンス研 究会,山梨大学甲府キャンパス情報メディア館総合情報処理センター多目的ホール (2014)
- (48) "レーザー前立腺蒸散術における熱変性深さの定量解析",高田隼也,本多典広,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 (2014)
- (49) "大気圧レーザーイオン化質量分析におけるイオン化効率の波長3および6µm帯での比較", 岩出彩花,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 (2014)
- (50) "投影型イメージング質量分析用半導体検出器におけるイオン信号検出の性能評価",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,粟津邦男, 日本物理学会 2014 年秋季大会,中部大学春日井キャンパス (2014)

- (51) "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 II",藤田陽一,池本由希子,新井康夫, SOIPIX グループ,河井洋輔,松岡久典,間久直,粟津邦男,青木順,豊田岐聡, 日本物理学会 2014 年秋季大会,中部大学春日井キャンパス (2014)
- (52) "量子ビームの医学・生物学応用の最近の発展と動向", 粟津邦男, 京都大学化学研究所先端 ビームナノ科学センター「ビーム科学・高エネルギー科学」講演会, 京都大学化学研究所 (2014)
- (53) "生体組織の光学特性値算出における吸収による異方性因子の違いが散乱係数に与える影響について",石井克典,福富大地,粟津邦男,日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2014,筑波大学東京キャンパス文京校舎 (2014)
- (54) "生体組織光学に基づく先端レーザー医療", 粟津邦男, 第 33 回日本レーザー医学会北海道 地方会, ムトウビル (2014)
- (55) "3 原色と近赤外レーザー光源を用いた医療用照明装置の開発",間久直,菅野哲生,秋野陽 介,栗秋誠,渡辺憲一,柳澤隆行,吉原徹,今井弘志,粟津邦男,第 35 回日本レーザー医学 会総会,京王プラザホテル (2014)
- (56) "波長 5.7 μm 帯量子カスケードレーザーのマクロパルス照射を用いたウサギ動脈硬化病変 に対する熱影響の改善",橋村圭亮,石井克典,粟津邦男,第 35 回日本レーザー医学会総会, 京王プラザホテル (2014)
- (57) "炭酸ガスレーザーを用いた内視鏡下早期消化器がん治療の安全性向上に向けた光学的血 管検出法の検討",草苅大輔,間久直,粟津邦男,第 35 回日本レーザー医学会総会,京王プ ラザホテル (2014)
- (58) "レーザー前立腺蒸散術における熱影響深さの光・熱伝搬シミュレーションによる評価",高 田隼也,本多典広,間久直,粟津邦男,第35回日本レーザー医学会総会,京王プラザホテル (2014)
- (59) "血管内視鏡を用いた動脈硬化プラークファントムの近赤外マルチスペクトルイメージン グ",長尾亮,石井克典,松井大地,粟津邦男,第35回日本レーザー医学会総会,京王プラザ ホテル (2014)
- (60) "光線力学療法における光エネルギー密度および活性酸素種濃度の影響の定量的評価", 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,粟津邦男,第35回日本 レーザー医学会総会,京王プラザホテル (2014)
- (61) "非ウイルスベクターを用いた薬剤耐性前立腺がんへの PDT における最適な薬剤調整条件 の検討",山内将哉,稲井瑞穂,本多典広,間 久直,立川将士,中村浩之,金田安史,粟津邦 男,第35回日本レーザー医学会総会,京王プラザホテル (2014)
- (62) "ホルモン拮抗ヒト前立腺がん細胞株(PC-3)における新規光感受性物質 porphyrus envelope 細胞内局在の検討",稲井瑞穂,山内将哉,本多典広,間久直,立川将士,中村浩之,西田倫 希,保田英洋,西川智之,金田安史,粟津邦男,第35回日本レーザー医学会総会,京王プラ ザホテル (2014)
- (63) "波長依存性を考慮した異方性因子を用いた精度の高い散乱係数の算出", 福富大地, 石井克 典, 粟津邦男, 第 35 回日本レーザー医学会総会, 京王プラザホテル (2014)
- (64) "光・熱伝搬シミュレーションモデルの開発による生体内温度分布の推定とその妥当性の評価",吉森優登,本多典広,間久直,粟津邦男,第35回日本レーザー医学会総会,京王プラザホテル (2014)
- (65) "レーザーの基礎と安全性",本多典広,粟津邦男,第 26 回日本レーザー歯学会 総会・学術 大会,タワーホール船堀 (2014)
- (66) "波長 5.7 μm 帯量子カスケードレーザーのパルス構造制御による熱影響を抑えた動脈硬化 病変の切削",橋村圭亮,石井克典,粟津邦男,レーザー学会学術講演会第 35 回年次大会, 東海大学高輪校舎 (2014)

- (67) "生体組織の散乱係数算出における異方性因子の波長・吸収依存性の影響", 福富大地, 石井 克典, 粟津邦男, レーザー学会学術講演会第 35 回年次大会, 東海大学高輪校舎 (2014)
- (68) "イメージファイバーを用いた動脈硬化ファントムの波長 1200 nm 帯マルチスペクトルイメ ージング",松井大地,石井克典,長尾亮,粟津邦男,レーザー学会学術講演会第 35 回年次 大会,東海大学高輪校舎 (2014)
- (69) "生体組織の光学特性値算出において異方性因子が散乱係数に与える影響-異方性因子の 波長・吸収依存性-",石井克典,福富大地,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 (2014)
- (70) "投影型イメージング質量分析計の空間分解能向上に向けたイオン軌道シミュレーション", 岡崎文音,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 (2014)

#### ●著書

(1) "電気学会技術報告 バイオメディカル・フォトニクス応用技術 2",バイオメディカル・オプ ティクス先端技術協同研究委員会編(委員長:松浦祐司,委員:粟津邦男,間久直,他),1328 (2015) 34-49, 68-76.

#### ● 解説

- (1) "分子振動領域の波長による疾患選択的レーザー治療",石井克典,粟津邦男,光アライアンス,25 (2014) 33-37.
- (2) "薬剤耐性前立腺がん細胞に対する PDT の検討 =非ウイルスベクターと PpIX 脂質を用いた新規光感受性薬剤の開発=",山内将哉,金田安史,中村浩之,粟津邦男,光アライアンス,(2014)
- (3) "耐性菌を生み出さない新たな MRSA 感染治療法", 森本訓行, 小澤俊幸, 粟津邦男, 鶴田大 輔, 化学, 70 (2015) 34-35.
- (4) "分子振動領域の波長による疾患選択的レーザー治療",石井克典,粟津邦男,生産と技術, 67 (2015) 69-72.
- (5) "メチシリン耐性黄色ブドウ球菌に対する光線力学療法",小澤俊幸,森本訓行,鶴田大輔, 粟津邦男,日本レーザー医学会誌,35 (2015) 403-407.

# 💓 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) "Equillibrium Surface Magnetization of α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Studied through Interfacial Chromium Magnetization in Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layered Structure", Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Tetsuya Nakamura, Chiharu Mitsumata, Shotaro Harimoto, Yuichiro Takechi, Takashi Nishimura, Hikaru Nomura and Ryoichi Nakatani, Applied Physics Express, 7, (2014), 114201.
- (2) "Magnetic Domain Wall Energy in Ni/Co Superlattice", Kentaro Toyoki, Takashi Nishimura, Shotaro Harimoto, Yu Shiratsuchi and Ryoichi Nakatani, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 372, (2014), 41-46.
- (3) "Bimodal and monomodal diamond particle effect on the thermal conductivity of diamond particle dispersed Al matrix composite produced by SPS", Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Masami Sugioka, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino and Mikio Ito, Materials Science Forum, 783-786, (2014), 2462-2467.
- (4) "Thermal Properties of Al/β-SiC Composite Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS)", Kiyoshi

Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Masakazu Kawahara, Yukio Makino and Mikio Ito, Journal of Metallurgical Engineering, 3, (2014), 59-68.

- (5) "Bimodal and monomodal diamond particle effect on the thermal properties of diamond-particle-dispersed Al-matrix composite fabricated by SPS", Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Masami Sugioka, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino and Mikio Ito, Microelectronics Reliability, 54, (2014), 2463-2470.
- (6) 「SPS 成形した cBN 粒子分散型 Al 基複合材料の熱物性」, 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, 61, (2014), 549-555.
- (7) "Bimodal and monomodal diamond particle effect on the thermal properties of diamond-particledispersed silver matrix composite fabricated by SPS", Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Masami Sugioka, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino and Mikio Ito, Journal of Metallurgical Engineering, 4, (2014), 1-11.
- (8) 「SPS 成形した銅/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率に及ぼすボロン添加の影響」,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,62,(2015),27-34.

#### ●国際会議

- "Nanomagnet-based Shift Register and Unidirectional Transmission Wire [INVITED]", H. Nomura, S. Miura, A. Moria and R. Nakatani, Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow (2014).
- (2) "Switching of Perpendicular Exchange bias in Pt/Co/Pt/a-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film System by Magneto-electric Effect", Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Shotaro Harimoto, Satoshi Onoue, Hikaru Nomura and Ryoichi Nakatani, 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Honolulu (2014).
- (3) "Thermal Properties of cBN Particle Dispersed Al Matrix Composites 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, Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, Sendai, (2014). (Invited)
- (4) "Synthesis of thermoelectric Mg<sub>2</sub>Si polycrystals by directly applied current heating", Mikio Ito and Kenta Kawahara, Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, Sendai, (2014). (Invited)
- (5) "Characterization of the interfaces in diamond/metal composites", Yukio Makino, Kiyoshi Mizuuchi, Yasuyuki Agari and Mikio Ito, Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, Sendai, (2014). (Invited)

#### ●国内会議

- (1) 「磁性多層膜を有する微小ドットの磁気力顕微鏡による磁化状態操作」, 岩城圭亮, 野村光, 中谷亮一, 第38回日本磁気学会学術講演会, 横浜 (2014).
- (2) 「電気磁気効果と界面磁化を示す a-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜による垂直交換バイアスの特性」,豊木研太郎,白土 優,中村哲也,播本祥太郎,尾上 聡,野村 光,三俣千春,中谷亮一,第38回日本磁気学会学術講演会,横浜 (2014).
- (3) 「Pt/Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt 薄膜における電気磁気効果」,豊木研太郎,白土 優,播本祥太郎,小羽 根敦志,野村 光,中谷亮一,日本金属学会 2014 年秋期大会,名古屋 (2014).
- (4) 「蛋白質 PfV の結晶化と PfV 結晶への磁性ナノ粒子合成の試み」,黒松絵美,吉川靖矩,白 土 優,中谷亮一,東浦彰史,中川敦史,日本金属学会 2014 年秋期大会,名古屋 (2014).
- (5) "Magneto-electric Effect of a Structure Characterization of α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layer of Pt/Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Possessing Different Exchange Anisotropy Energy", 白土 優,豊木研太郎,中村哲也,鈴木基 寛,播本祥太郎,尾上 聡,野村 光,三俣千春,中谷亮一,第 75 回応用物理学会秋季学 術講演会,札幌 (2014).
- (6) 「反強磁性 X 相 Cr<sub>3</sub>Al(001)薄膜の作製と交換バイアスの発現」,播本祥太郎,白土 優,中 谷亮一,磁気記録・情報ストレージ研究会,柏崎 (2014).
- (7) 「蛋白質 PfV の結晶化と磁性ナノ粒子の合成」,黒松絵美,吉川靖矩,白土 優,東浦彰史, 中川敦史,中谷亮一,磁気記録・情報ストレージ研究会,門真 (2015).
- (8) 「磁性論理演算素子ならびにドメインウォールロジック素子を複合させたファンアウト素子」,谷垣直人,野村光,中谷亮一,材料物性工学談話会平成26年度第2回講演会,京都(2015).
- (9) 「Pt/Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 積層膜における垂直交換磁気異方性の α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の結晶構造による検討」, 白土 優,中野祐太,武智雄一郎,井波暢人,上野哲郎,小野寛太,佐賀山遼子,熊井玲児, 中村哲也,三俣千春,中谷亮一,日本金属学会 2015 年春期大会,東京 (2014).
- (10) 「Pt/Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>積層膜における交換バイアスの電場による等温反転と温度依存性」,豊木研 太郎,小羽根敦志,白土 優,中谷亮一,日本金属学会 2015 年春期大会,東京 (2014).
- (11) "Crystal Structure Characterization of α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layer of Pt/Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Possessing Different Exchange Anisotropy Energy", Yu Shiratsuchi, Yuuta Nakano, Nobuhito Inami, Tetsuro Ueno, Kanta Ono, Reiji Kumai, Ryoko Sagayama, Chiharu Mitsumata, Tetsuya Nakamura and Ryoichi Nakatani, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平塚 (2015).
- (12) "Isothermal Switching of Perpendicular Exchange Anisotropy in Pt/ Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt Layered Structure by Pulsed Voltage", Yu Shiratsuchi, Kentaro Toyoki, Atsushi Kobane, Chiharu Mitsumata and Ryoichi Nakatani, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平塚 (2015).
- (13)「SPS を用いた複合磁石材料の固化成形」,井藤幹夫,フォーラム「MACKIY」2014,島根, (2014).(招待講演)
- (14)「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,粉体粉末冶金協会平成26年春期大会,東京,(2014).
- (15) 「直接通電焼結による Mg<sub>2</sub>Si 系熱電変換材料の合成」,川原賢太,井藤幹夫,日本熱電学会 学術講演会,筑波, (2014).
- (16) 「熱電変換材料の SPS 合成(金属系を中心として)」,井藤幹夫,セラミックス技術セミナー「新材料創成技術~放電プラズマ焼結(SPS)法に関する講演会」,京都,(2014).
- (17)「SPS 成形した銅/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率に及ぼすボロン添加の影響」,水内 潔, 上利泰幸,杉岡正美,田中基博,武内 孝,谷 淳一,井上漢龍,川原正和,巻野勇喜雄, 井藤幹夫,粉体粉末冶金協会平成 26 年秋季大会,大阪, (2014).
- (18) 「ラマン散乱分光による高熱伝導性ダイヤモンド/Al 複合体の界面状態解析」,巻野勇喜雄, 水内 潔,上利泰幸,井藤幹夫,粉体粉末冶金協会平成 26 年秋季大会,大阪,(2014).
- (19) 「低融点金属を添加した Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>粉末のパルス通電焼結法による固化成型」, 竹本 誠, 常深 浩, 井藤幹夫, 粉体粉末冶金協会平成 26 年秋季大会, 大阪, (2014).
- (20) 「パルス通電焼結法を用いた MnBi/Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>複合磁石の合成」,常深 浩,井藤幹夫,粉体 粉末冶金協会平成 26 年秋季大会,大阪, (2014).
- (21) 「直接通電焼結法を用いた反応焼結による Mg<sub>2</sub>Si 系熱電変換材料の合成」,川原賢太,井藤 幹夫,粉体粉末冶金協会平成 26 年秋季大会,大阪,(2014).
- (22)「放電プラズマ法により作製された透光性アルミナ焼結体の微細構造解析」,安野拓也,白澤 融,川原正和,井藤幹夫,巻野勇喜雄,向後保雄,粉体粉末冶金協会平成26年秋季大会,大阪,(2014).

- (23)「SPS 成形した Al/cBN 複合材料の熱物性」,水内 潔,上利泰幸,杉岡正美,田中基博, 武内 孝,谷 淳一,井上漢龍,川原正和,巻野勇喜雄,井藤幹夫,粉体粉末冶金協会平 成 26 年秋季大会,大阪,(2014).
- (24)「SPS 成形した cBN 粒子分散型 Al 基複合材料の熱物性」,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,第19回通 電焼結研究会,仙台,(2014).(招待講演)
- (25) 「直接通電焼結法による Mg<sub>2</sub>Si 系熱電材料の合成」,井藤幹夫,川原賢太,第 19 回通電焼 結研究会,仙台,(2014).(招待講演)
- (26) 「ラマン散乱分光による高熱伝導性ダイヤモンド/金属複合体の界面状態解析」,巻野勇喜雄, 水内 潔,上利泰幸,井藤幹夫,第19回通電焼結研究会,仙台,(2014).(招待講演)

●解説

- 「反強磁性 X 相 Cr<sub>3</sub>Al(001)薄膜の作製と交換バイアスの発現」,播本祥太郎,白土 優,中 谷亮一,電子情報通信学会技術研究報告,114, No. 234, (2014), 7-10.
- (2) 「蛋白質 PfV の結晶化と磁性ナノ粒子の合成」,黒松絵美,吉川靖矩,白土 優,東浦彰史, 中川敦史,中谷亮一,電子情報通信学会技術研究報告,2014-42巻,(2015),15-18.

# 颠 材料・構造・機能設計研究部門 機能分子材料設計分野

#### 論文

- "The Cobalt-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 (PSP Article), Vol. 46, No. 12, (2014), 1583-1592.
- (2) "Diarylrhodates as Promising Active Catalysts for the Arylation of Vinyl Ethers with Grignard Reagents", Takanori Iwasaki, Yoshinori Miyata, Ryo Akimoto, Yuuki Fujii, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, No. 26, (2014), 9260-9263.
- (3) "Copper-Catalyzed Alkyl-Alkyl Cross-Coupling Reactions Using Hydrocarbon Additives: Efficiency of Catalyst and Roles of Additives", Takanori Iwasaki, Reiko Imanishi, Ryohei Shimizu, Hitoshi Kuniyasu, Jun Terao, and Nobuaki Kambe, J. Org. Chem. (Featured Article), Vol. 79, No. 18, (2014), 8522-8532.
- (4) "Halogen Exchange by Reaction of CpRu(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with MeC(O)X (X = Br, I) and its Mechanistic Study", Hitoshi Kuniyasu, Atsushi Sanagawa, Takuya Nakajima, Takanori Iwasaki, Nobuaki Kambe, Karan Bobuatong, and Masahiro Ehara, J. Organomet. Chem., Vol. 769, (2014), 34-37.
- (5) "The Palladium-Catalyzed Intermolecular C-H Chalcogenation of Arenes", Renhua Qiu, Vutukuri Prakash Reddy, Takanori Iwasaki, and Nobuaki Kambe, J. Org. Chem., Vol. 80, No. 1, (2015), 367-374.
- (6) "Palladium-Catalyzed Decarbonylative Rearrangement of N-Allenyl Seleno- and Tellurocarbamates", Daisuke Shiro, Hiroyuki Nagai, Shin-ichi Fujiwara, Susumu Tsuda, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, Heteroatom Chem. Vol. 25, (2014), 518-524.
- (7) "Palladium-Catalyzed Insertion Reactions of Isocyanides into Thiocarbamates and Selenocarbamates", Daisuke Shiro, Shin-ichi Fujiwara, Susumu Tsuda, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, Chem. Lett. Vol. 44, No. 4, (2015), 465-467.
- (8) "AlCl<sub>3</sub>-Catalyzed Insertion of Isocyanides into Nitrogen-Sulfur Bonds of Sulfenamides", Daisuke Shiro, Shin-ichi Fujiwara, Susumu Tsuda, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe,

Tetrahedron Lett., Vol. 56, (2015), 1531-1534.

## ●国際会議

- (1) "Palladium-Catalyzed Insertion of Isocyanides into Carbamochalcogenates", Daisuke SHIRO, Shin-ichi FUJIWARA, Susumu TSUDA, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), 2P120.
- (2) "Cu-Catalyzed hydrofluorination of α,β-acetylenic esters with benzoyl fluoride as a F-source", Masato NAKAZAKI, Hitoshi KUNIYASU, Atsushi SANAGAWA, Takanori IWASAKI, Karan BOBUATONG, Masahiro EHARA and Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), 2P161.
- (3) "Generation of Carbonyllithiums and their Trapping by Electrophiles Using a Microreactor Technique", Tomo MUGURUMA, Yusuke YANAGAWA, Takeshi KITAURA, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, and Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), 1P138.
- (4) "Cu-catalyzed Reductive Perfluoroarylation of Conjugated Dienes", Kanako OKAMOTO, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, and Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), 1P072.
- (5) "cis-Insertion of DMAD into the Au-P Bond of Au(SAr)(PPh<sub>3</sub>)", Takuya NAKAJIMA, Hitoshi KUNIYASU, Takashi TAMAKI, Takanori IWASAKI, and Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), 2P161.
- (6) "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, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), 2P118.
- (7) "σ-Bond Metatheses between Transition-Metal (Pt, Pd, Au and Ru) Halides and Acid Halides", Atsushi SANAGAWA, Hitoshi KUNIYASU, Takuya NAKAJIMA, Daisuke NAKANE, Takanori IWASAKI, Karan BOBUATONG, Yunpeng LU, Masahiro EHARA, Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), 2P057.
- (8) "Palladium-Catalyzed Insertion of Isocyanides into Carbamochalcogenates", Daisuke SHIRO, Shin-ichi FUJIWARA, Susumu TSUDA, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, ICOMC 2014 Post-Symposium in Osaka "New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals" (July 1, Osaka, Japan), P009.
- (9) "Generation of Carbonyllithiums and their Trapping by Electrophiles Using a Microreactor Technique", Tomo MUGURUMA, Yusuke YANAGAWA, Takeshi KITAURA, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, and Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, ICOMC 2014 Post-Symposium in Osaka "New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals" (July 1, Osaka, Japan), P029.
- (10) "Hydroperfluoroarylation of Conjugated Dienes by Cu Catalyst", Kanako OKAMOTO, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, and Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, ICOMC 2014 Post-Symposium in Osaka "New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of

Transition Metals" (July 1, Osaka, Japan), P021.

- (11) "σ-Bond Metatheses between Transition-Metal (Pt, Pd, Au and Ru) Halides and Acid Halides", Atsushi SANAGAWA, Hitoshi KUNIYASU, Takuya NAKAJIMA, Daisuke NAKANE, Takanori IWASAKI, Karan BOBUATONG, Yunpeng LU, Masahiro EHARA, Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, ICOMC 2014 Post-Symposium in Osaka "New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals" (July 1, Osaka, Japan), P013.
- (12) "Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Catalyzed by Rhodium Complexes", Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (July 13-18, Sapporo, Japan), Invited Lecture.
- (13) "Nucleophilic Introduction of Carbonyl Group via Carbonyllithiums as Umpolung Intermediates Using Flow Microreactor", Tomo MUGURUMA, Yusuke YANAGAWA, Takeshi, KITAURA, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, ETH-OU Joint-Symposium (October 9, Osaka, Japan), P09.
- (14) "Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Catalyzed by Transition Metals Having Unsaturated Carbon Ligands", Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) (November 7-9, Hanoi, Vietnam), Plenary lecture.
- (15) "Cleavage and Formation of Carbon–Fluorine Bonds", Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, International Symposium on Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds (November 21, AJD University in Czeastochowa, Poland), P09.
- (16) "Syntheses and Reactions of Organochalcogen Copmpounds Catalyzed by Transition Metals", Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, IXXth International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds (November 21, the CMMS PAS in Lodz, Poland), P09.
- (17) "AlCl<sub>3</sub>-catalyzed Insertion of Isocyanides into Nitrogen-sulfur Bonds of Sulfeaimdes", Daisuke SHIRO, Shin-ichi FUJIWARA, Susumu TSUDA, Takanori IWASAKI, Hitoshi KUNIYASU, Nobuaki KAMBE, in Book of Program and Abstracts, BIOTECHNOLOGY AND CHEMISTRY FOR GREEN GROWTH (March 10-11, Osaka, Japan).

●国内会議

- (1) 「炭素-フッ素結合の切断を伴う有機合成反応」,神戸宣明,学術振興会116委員会,
   (2014年6月2日,東京(学士会館)).
- (2) 「アニオン性ロジウム錯体による炭素-酸素結合の切断を伴うクロスカップリング反応」, 岩崎孝紀,宮田佳典,秋本 諒,国安 均,神戸宣明,第105回有機合成シンポジウム,(2014 年6月10日,東京(東京工業大学大岡山キャンパス)),1-1.
- (3) 「遷移金属触媒を用いるホスフィン配位子を使わない炭素骨格構築法」,神戸宣明,日本プロセス化学会,(2014年7月31日,東京(船堀タワーホール)).
- (4) 「銅触媒を用いる共役ジエンのパーフルオロアリール化反応」,岡本華奈子,岩崎孝紀,国 安均,神戸宣明,第47回有機金属若手の会夏の学校,(2014年9月2日,広島(大久野 島休暇村)), P090.
- (5) 「パラジウム触媒を用いるアレン類の分子内アリールフッ素化反応」、中島拓耶、国安 均, 若狭崇志,真川敦嗣,岩崎孝紀、神戸宣明,第47回有機金属若手の会 夏の学校,(2014 年9月2日,広島(大久野島休暇村)), P087.
- (6) 「メチル化シクロデキストリンに連結した NHC 配位子を用いるロジウム触媒によるアルデヒドの不斉アリール化反応」,山内大樹,津田進,岩崎孝紀,藤原眞一,国安均,神戸宣明,第47回有機金属若手の会夏の学校,(2014年9月2日,広島(大久野島休暇村)), P088.
- (7) 「メチル化 CD 連結 NHC-Rh 触媒によるアリールボロン酸のエナンチオ選択的 1,2-付加反

応」,山内大樹,津田進,岩崎孝紀,藤原眞一,国安均,神戸宣明,第31回シクロデキ ストリンシンポジウム,(2014年9月11日,島根(島根県民会館)), P1-18.

- (8) 「Cu-O 結合と C-F 結合との間でのシグマ結合メタセシスを利用した銅触媒を用いるアルキンのヒドロフッ素化反応」、中﨑雅人、国安均、真川敦嗣、岩﨑孝紀、 Bobuatong, Karan, 江原正博、神戸宣明、第 61 回有機金属化学討論会、(2014 年 9 月 25 日、福岡(九州大学))、 P3B-01.
- (9) 「ジアリールロデートを触媒活性種とする炭素--酸素結合の切断を伴うクロスカップリン グ反応」,岩崎孝紀,宮田佳典,秋本 諒,藤井佑樹,国安 均,神戸宣明,第61回有機金 属化学討論会,(2014年9月25日,福岡(九州大学)),O3-11.
- (10)「Pd/Xantphos 触媒存在下, CsF/ArI/18-crown-6 を用いたアレン類のアリールフッ素化反応の機構研究」,中島拓耶,国安均,若狭崇志,真川敦嗣,岩﨑孝紀,神戸宣明,第61回有機金属化学討論会,(2014年9月25日,福岡(九州大学)),P3B-31.
- (11)「炭素配位子を利用する遷移金属触媒反応」,神戸宣明,有機合成化学協会北陸セミナー,(2014年10月3日,福井県坂井市).
- (12)「アニオン性ジアリールロジウム錯体を鍵触媒活性種とするビニルエーテルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応」,秋本 諒,宮田佳典,藤井佑樹,岩崎孝紀,国安 均,神戸宣明,第4回 CSJ 化学フェスタ 2014 日本化学会秋季事業—,(2014年10月14日,東京(タワーホール船堀)),P3-028.
- (13)「銅触媒を用いた 1,3-ジエンのヒドロパーフルオロアリール化反応およびアルキルパーフ ルオロアリール化反応」、岡本華奈子、岩崎孝紀、国安 均、神戸宣明、第4回 CSJ 化学フ ェスタ 2014 —日本化学会秋季事業—,(2014年 10月 14日、東京(タワーホール船堀))、 P1-059.
- (14)「メチル化シクロデキストリンに連結した NHC 配位子を用いるロジウム触媒によるアルデ ヒドの不斉アリール化反応」、山内大樹、津田進、岩崎孝紀、藤原眞一、国安均、神戸 宣明、第4回 CSJ 化学フェスタ 2014 — 日本化学会秋季事業—,(2014年10月15日、東京 (タワーホール船堀))、P4-037.
- (15)「ベンゾイルフルオリドをフッ素源とした銅触媒存在下 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、第 41 回有機典型元素化学討論会、(2014 年 11 月 27 日、山口、宇部 (宇部市文化会館))、O-114.
- (16)「アニオン性ロジウム錯体触媒によるビニルエーテルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応」,秋本 諒,宮田佳典,藤井佑樹,岩崎孝紀,国安 均,神戸宣明,石油学会 関西支部 第23回研究発表会,(2014年12月5日,京都(京都大学桂キャンパス)),P5.
- (17) 「銅触媒を用いた 1,3-ジエンのパーフルオロアリール化反応」,岡本華奈子,岩崎孝紀,国 安 均,神戸宣明,石油学会関西支部 第23回研究発表会,(2014年12月5日,京都(京 都大学桂キャンパス)), P4.
- (18)「Au-PPh<sub>3</sub>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,石油学会関西支部 第 23 回研究発表会,(2014 年 12 月 5 日,京都(京都大学桂 キャンパス)),2.
- (19)「マイクロリアクターを用いたカルボニルリチウムの反応性の解明と合成化学的利用」,六 車智,柳川裕介,岩崎孝紀,国安均,神戸宣明,石油学会関西支部第23回研究発表会, (2014年12月5日,京都(京都大学桂キャンパス)),19.
- (20) 「遷移金属アニオン性錯体を触媒活性種とするカップリング反応」,神戸宣明,分子・物質 合成プラットフォーム,(平成27年3月6日,名古屋(名古屋大学)).
- (21)「鉄触媒を用いたアルケニルエーテルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応」、 秋本 諒,岩﨑孝紀,国安 均,神戸宣明,日本化学会第95春季年会,(2015年3月26日,

千葉(日本大学船橋キャンパス)), 1E6-54.

- (22)「銅触媒を用いた 1,3-ブタジエンのパーフルオロアリール化反応」、岡本華奈子、岩崎孝紀、 国安均、神戸宣明、日本化学会第 95 春季年会、(2015 年 3 月 26 日、千葉(日本大学船橋キャンパス))、1E4-46.
- (23) 「銅触媒を用いたエポキシドのアロイルフッ素化反応」,塩崎大悟,国安均,中﨑雅人,真 川敦嗣,岩﨑孝紀,神戸宣明,日本化学会第95春季年会,(2015年3月28日,千葉(日本 大学船橋キャンパス)),3F4-43.
- (24) 「メチル化シクロデキストリンを連結したシクロペンタジエニル配位子の合成と応用」、山内大樹、津田進、岩崎孝紀、藤原眞一、国安均、神戸 宣明、日本化学会第95春季年会、(2015年3月28日、千葉(日本大学船橋キャンパス))、3E5-17.
- (25)「アニオン性ジアリールロジウムの化学的挙動―ビニルエーテル類とアリールグリニャール試薬とのクロスカップリング反応―」,岩崎孝紀,宮田佳典,秋本 諒,藤井佑樹,国安 均,神戸宣明,日本化学会第95春季年会,(2015年3月28日,千葉(日本大学船橋キャンパス)),3E3-29.

## 颠 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

## ●論文

- (1) "*meso*-Dibenzoporphycene has a Large Bathochromic Shift and a Porphycene Framework with an Unusual Cis Tautomeric Form", Koji Oohora, Ayumu Ogawa, Tamaki Fukuda, Akira Onoda, Jun-ya Hasegawa, Takashi Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- (2) "Myoglobin-Based Non-Precious Metal Carbon Catalysts for an Oxygen Reduction Reaction", Akira Onoda, Yuta Tanaka, Shotaro Takeuchi, Akira Sakai, Takashi Hayashi, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2014, 19, 510–516.
- (3) "Artificial Hydrogenase: Biomimetic Apporaches Controlling Active Molecular Catalysts", Akira Onoda, Takashi Hayashi, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2015**, *25*, 133–140.
- (4) "Generation of New Artificial Metalloproteins by Cofactor Modification of Native Hemoproteins", Takashi Hayashi, Yohei Sano, Akira Onoda, *Isr. J. Chem.*, 2015, 55, 76–84.
- (5) "Hemoprotein-based Supramolecular Assembling Systems", Koji Oohora, Takashi Hayashi, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2014**, *19*, 154–161.
- (6) "Co(II)/Co(I) Reduction-induced Axial Histidine-flipping in Myoglobin Reconstituted with a Cobalt Tetradehydrocorrin as a Methionine Synthase Model", Takashi Hayashi, Yoshitsugu Morita, Eiichi Mizohata, Koji Oohora, Jun Ohbayashi, Tsuyoshi Inoue, Yoshio Hisaeda, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 12560–12563.
- (7) "Photoinduced Hydrogen Evolution Catalyzed by a Synthetic Diiron Dithiolate Complex Embedded within a Protein Matrix", Akira Onoda, Yoshihiko Kihara, Kazuki Fukumoto, Yohei Sano, Takashi Hayashi, ACS Catal., 2014, 4, 2645–2648.
- (8) "Enzyme-substrate Complex Structures of CYP154C5 Shed Light on its Mode of Highly Selective Steroid Hydroxylation", Konrad Herzog, Paula Bracco, Akira Onoda, Takashi Hayashi, Kurt Hoffmann, Anett Schallmey, *Acta Cryst.*, **2014**, *D70*, 2875–2889.
- (9) "Heme-Binding Properties of HupD Functioning as a Substrate-Binding Protein in a Heme-Uptake ABC-Transporter System in Listeria monocytogenes", Yasunori Okamoto, Hitomi Sawai, Mariko Ogura, Takeshi Uchida, Koichiro Ishimori, Takashi Hayashi, Shigetoshi Aono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2014, 87, 1140–1146.
- (10) "Photochemical Property of a Myoglobin-CdTe Quantum Dot Conjugate Formed by

Supramolecular Host--Guest Interactions", Tomoki Himiyama, Akira Onoda, Takashi Hayashi, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1152–1154.

- (11) "Fabrication of enzyme-degradable and size-controlled protein nanowires using single particle nano-fabrication technique", Masaaki Omichi, Atsushi Asano, Satoshi Tsukuda, Katsuyoshi Takano, Masaki Sugimoto, Akinori Saeki, Daisuke Sakamaki, Akira Onoda, Takashi Hayashi, Shu Seki, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 3718.
- (12) "A Rhodium Complex-linked Hybrid Biocatalyst: Stereo-controlled Phenylacetylene Polymerization within an Engineered Protein Cavity", Kazuki Fukumoto, Akira Onoda, Eiichi Mizohata, Marco Bocola, Tsuyoshi Inoue, Ulrich Schwaneberg, Takashi Hayashi, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 1229–1235.
- (13) "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dependent Substrate Oxidation by an Engineered Diiron Site in a Bacterial Hemerythrin", Yasunori Okamoto, Akira Onoda, Hiroshi Sugimoto, Yu Takano, Shun Hirota, Donald M. Kurtz Jr., Yoshitsugu Shiro, Takashi Hayashi, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3421–3423.
- (14) "Palladium Nanoparticle-Catalyzed Direct Ethynylation of Aliphatic Carboxylic Acid Derivatives via C(sp<sup>3</sup>)-H Bond Functionalization" Mohammad Al-Amin, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto, Yusuke Ano, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, Adv. Synth. Catal. 2014, 356, 1631-1637.
- (15) "Theoretical Studies of Rhodium-Catalyzed Borylation of Nitriles through Cleavage of Carbon-Cyano Bonds" Hirotaka Kinuta, Hiroaki Takahashi, Mamoru Tobisu, Seiji Mori, and Naoto Chatani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 655-669 (front cover).
- (16) "Ni(II)-Catalyzed Oxidative Coupling between C(sp<sup>2</sup>)–H in Benzamides and C(sp<sup>3</sup>)–H in Toluene Derivatives" Yoshinori Aihara, Mamoru Tobisu, Yoshiya Fukumoto, and Naoto Chatani, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 15509–15512.
- (17) "1,3-Dicyclohexylimidazol-2-ylidene as a Superior Ligand for the Nickel-Catalyzed Cross-Couplings of Aryl and Benzyl Methyl Ethers with Organoboron Reagents", Mamoru Tobisu, Ayaka Yasutome, Hirotaka Kinuta, Keisuke Nakamura, and Naoto Chatani, Org. Lett. 2014, 16, 5572–5575.
- (18) "Palladium-Catalyzed Synthesis of Six-Membered Benzofuzed Phosphacycles via Carbon-Phosphorus Bond Cleavage", Katsuaki Baba, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, Org. Lett. 2015, 17, 70-73.
- (19) "Rhodium-Catalyzed Borylation of Aryl 2-Pyridyl Ethers through Cleavage of the Carbon-Oxygen Bond: Borylative Removal of the Directing Group", Hirotaka Kinuta, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 1593-1600.
- (20) "Nickel-Catalyzed Alkynylation of Anisoles via C-O Bond Cleavage", Mamoru Tobisu, Tsuyoshi Takahira, Akimichi Ohtsuki, and Naoto Chatani, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 680-683.
- (21) "Rhodium-Catalyzed Borylation of Aryl and Alkenyl Pivalates through Cleavage of Carbon-Oxygen Bonds", Hirotaka Kinuta, Junya Hasegawa, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, *Chem. Lett.* 2015, 44, 366-368.
- (22) "Nickel-catalyzed borylation of arenes and indoles via C-H bond cleavage", Takayuki Furukawa, Mamoru Tobisu and Naoto Chatani, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 6508 6511.

●国際会議(招待講演のみ)

- "Preparation and Physicochemical Properties of Supramolecular Hemoprotein Assembly via Heme–Heme Pocket Interaction", Takashi Hayashi, 225th Electrochemical Society Meeting (225th ECS Meeting), Orlando, USA, May 2013.
- (2) "Structure and Physicochemical Properties of Supramolecular Hemoprotein Assembly Using a Cytochrome  $b_{562}$  Mutant", Takashi Hayashi, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP8), Istanbul, Turkey, June 2014.

- (3) "Structure and Reactivity of Myoglobins Reconstituted with Porphyrinoid Metal Complexes", Takashi Hayashi, Technion University, Haifa, Israel, June 2014.
- (4) "Structure and Reactivity of Myoglobins Reconstituted with Porphyrinoid Metal Complexes", Takashi Hayashi, Hebrew University, Jerusalem, Israel, July 2014.
- (5) "Manganese Porphycene Acts as an Artificial Cofactor which Catalyzed a C(sp<sup>3</sup>)–H Bond Hydroxylation in the Myoglobin Heme Pocket", Takashi Hayashi, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), Singapore, Singapore, July 2014.
- (6) "Structure and Reactivity of Myoglobins Reconstituted with Porphyrinoid Metal Complexes", Takashi Hayashi, University Paris-Sud, Orsay, France, September 2014.
- (7) "Supramolecular Protein Assembly Directed to a Construction of an Artificial Light Harvesting System", Takashi Hayashi, JSPS Japanese-German Graduate Externship International Symposium, Aachen, Germany, September 2014.
- (8) "Structural Model of Methionine Synthase by Myoglobin Reconstituted with a Cobalt Corrin Derivative", Takashi Hayashi, 7th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC7), Gold Coast, Australia, December 2014.
- (9) "Catalytic Transformations of Strong σ-Bonds", Mamoru Tobisu, National University of Singapore, Singapore, September 2014.
- (10) "Catalytic Transformations of Strong σ-Bonds", Mamoru Tobisu, Nanyang Technological University, Singapore, September 2014.
- (11) "Catalytic Transformations of Strong σ-Bonds", Mamoru Tobisu, Peking University, Beijing, China, October 2014.
- (12) "Catalytic Transformations of Strong  $\sigma$ -Bonds", Mamoru Tobisu, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing, China, October 2014.
- (13) "Catalytic Transformations of Strong  $\sigma$ -Bonds", Mamoru Tobisu, Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai, China, October 2014.
- (14) "Catalytic Transformations of Strong  $\sigma$ -Bonds", Mamoru Tobisu, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai, China, October 2014.
- (15) "Rhodium-Catalyzed Borylation of Nitriles via C-C Bond Cleavage", Mamoru Tobisu, Conference on C–C Bond Cleavage, Kyoto University, November 2014.
- (16) "Catalytic Transformations of Strong  $\sigma$ -Bonds", Mamoru Tobisu, The symposium of SAKURA Science Plan, Osaka University, December 2014.
- (17) "Cross-Couplings via Activation of Inert Carbon-Oxygen Bonds", Mamoru Tobisu, 5th CCS-CSJ Joint Forum on "Molecular Activation", Nihon University, March 2015.

#### ●国内会議(招待講演のみ)

- (1) 「Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds」, 鳶巣守, 大津会議, 大津, 10月(2014).
- (2) 「Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds: Recent Findings」 鳶巣守, MBLA10 周年講 演会, 日本大学, 3月(2015).

#### ●著書・解説等

 "Artificial Metalloenzymes Containing an Organometallic Active Site", Akira Onoda, Takashi Hayashi, Michele Salmain in *Bioorganometallic Chemistry*, Gérard. Jaouen, Michele Salmain (Eds.), Wiley VCH, Weinheim, 2015, pp. 310–337.



- (1) J J A P 編集貢献賞、尾崎雅則(2014 年 4 月)
- (2) 第 62 回質量分析総合討論会 ベストプレゼンテーション賞優秀賞:伊藤智子 「大気圧プラ ズマジェット照射による真鍮表面における硝酸化合物および亜硝酸化合物の生成」伊藤智子, 関本奏子,浜口智志 (2014 年 5 月).
- (3) 電気材料技術懇談会発表奨励賞、「高分子-液晶コンポジット材料を用いた高速応答光変調 素子に関する研究」小橋淳二,金會慶,吉田浩之,尾﨑雅則(2014/7/23)
- (4) 第3回 大阪大学総長顕彰 研究部門,神戸宣明(2014年8月)
- (5) 第3回 大阪大学総長奨励賞 研究部門,伊藤剛仁,北野勝久,吉村智(2014年8月)
- (6) 日本液晶学会論文賞、"Electro-Optics of Cubic and Tetragonal Blue Phase Liquid Crystals Investigated by Two-Beam Interference Microscopy", Applied Physics Express, 6, 62603 (2013)」、 吉田浩之、菊池裕嗣、尾崎雅則(2014年9月)
- (7) 第 55 回真空に関する連合講演会 Best Poster Award, "Interstitial impurity-induced magnetism in alpha-PbO", Elvis F. Arguelles, Shuichi Amino, Susan Aspera, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, November 19, 2014
- (8) 電気関係学会関西連合大会奨励賞、「Non-peripheral 型へキシルフタロシアニン薄膜における X 線構造解析」、大森雅志、東卓也、藤井彰彦、尾崎雅則(2014/11/24).
- (9) The 36th International Symposium on Dry Process (DPS2014) "Young Researcher Award": Hu Li, "Etching characteristics of transparent conducting oxides by methane-based plasma" H. Li, K. Karahashi, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi (2014).
- (10) 結晶成長学会技術賞,「Na フラックス法による大口径・高品質 GaN 結晶育成技術」, 今出 完, 吉村 政志, 丸山 美帆子, 川村 史朗, 森 勇介(2014年11月)
- (11) "日本レーザー医学会平成26年度論文賞",大宮孝太,石井克典,近江雅人,栗津邦男.(2014 年 11 月)
- (12) 日本鉄鋼協会・日本金属学会 関西支部 材料物性工学談話会,ポスター賞「磁性論理演算 素子ならびにドメインウォールロジック素子を複合させたファンアウト素子」,谷垣直人, 野村 光,中谷亮一,2015.1.
- (13) "Laser Therapy Good Paper Award 2014", Junya Takada, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Kunio Awazu. (2015 年 3 月)



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	Raman	Bekarevich
特任研究員	豊田	真砂美
特任研究員	磯部	倫郎
特任研究員	幾世	和将
特任研究員	伊藤	智子
特任研究員	吉田	実加
特任研究員	大朏	彰道
技術専門職員	矢野	美一
事務嘱託職員	美作	美幸
事務補佐員	長尾	文
技術補佐員	矢野	公子

# 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.2 平成 26(2014)年度

平成 27 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/



