

アニュアルレポート Vol.3 [平成 27(2015)年度]

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



巻頭言 「人間は最も弱い存在であるが,考える葦である」
平成 27 年度 組織
平成 27 年度 研究成果5 量子設計研究部門
量子表面構造設計分野
量子機能材料設計分野12
機能デバイス設計分野16 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25
プラズマ応用設計分野
環境反応設計分野
コンポジット材料設計分野
機能分子材料設計分野43
分子集積設計分野
センター技術室活動報告51
センター関連研究集会・刊行物等54
研究業績一覧
受賞一覧
職員名簿



# 「人間は最も弱い存在であるが、考える葦である」

アトミックデザイン研究センター長 渋谷陽二(機械工学専攻)

元総長の鷲田清一先生が、朝日新聞朝刊の1面に「折々のことば」というコラムを連載されて います.日本を代表する哲学者ですので、大変多くの言葉を巧みにかつ多様に操られ表現されて います.今年の4月24日の朝刊では、パスカルの有名な言葉を引用されていました.「人間は考 える葦である」という言葉は、中学生ぐらいの国語の時間で学びますので、日本人のほとんどが この言葉を知っていると言っても過言ではありません.しかし、引用されている言葉には、その 前後の文章がついています.「人間はひとくきの葦にすぎない.自然のなかで最も弱いものであ る.だが、それは考える葦である」(「パンセ」パスカル著、前田陽一・由木康訳).自然の中で 最も弱く、儚(はかな)い存在であるとしての人間をまずは認め、でも人は考えることで宇宙より も尊いということです.前後の言葉を含めた意味合いがはじめてわかり、先人の考えはいかに深 いものであるかあらためて認識させられました.

一方,全く同じ日の朝刊に,神戸市北区において建設中の新名神高速道路の橋桁が落下した事 故が報告されました.残念ながらお亡くなりになった方がおられ、ご冥福をお祈りしたいと思い ます.ジャッキアップのために設置した4基のジャッキのうち2基が崩れたことが原因と記載さ れています.人的な作業ミスや機器の破損といった原因究明は、今後の安全のためにも不可欠で す.しかし、ものが壊れる破壊現象の解明は今なお未解決であり、大変大きな学術的課題になっ ています. 荷重が繰り返し負荷されることにより生じる疲労破壊は, 航空・宇宙機器, 輸送機器, 生産設備機器等でこれまで何度となく経験をしてきました. 特に, 大量輸送機器では一度起きる と大惨事になり、大変多くの方が亡くなることは記憶に新しいことと思います.いまなお破壊現 象が解明されていない証しと言えます、不安定伝ばの恐れはあるが通常は停留しているき裂は、 建物のコンクリート壁によく見受けられます. き裂の先端を光学顕微鏡で観察する. 電子顕微鏡 で観察する.原子間力顕微鏡で観察する.これらのいずれの分解能でもき裂の先端は観察されま すが、その様相は大きく異なります. すなわち、き裂の先端とは何かということすら、明確に定 義できないのが現状です. さきほどのパスカルの話では、1mの人間と、宇宙の大きさ、例えば 1.4×10<sup>9</sup> mの大きさを持つ太陽と比べて、いかに人はちっぽけな存在であるかと言っています. き裂先端の原子の大きさは1×10<sup>-10</sup>m程度の大きさであることを考えると、巨大な構造物から見 ればき裂は同様に大変ちっぽけな存在です.しかし、そのき裂が構造物を木っ端微塵に壊し、瞬 時にして機能を損なわせるわけです.人間のように,き裂自身に考えさせるわけにはいきません ので,我々固体力学研究者がき裂にかわり考え,その振る舞いを理解する努力をしていることに なります.当センターでは,「原子・分子からのものづくり」をモットーにしています.様々な 環境に置かれた原子や分子の声を聞き,その振る舞いを制御することで,新たな機能や構造・材 料が生まれます.原子や分子は大変ちっぽけな存在ですが,我々に考えさせる原子や分子である と言えます.

今後とも、センターの活動にご支援、ご鞭撻をいただきますようお願い申し上げます.

平成28年5月末日



CAMT	アトミッ センター	<b>クデザ</b> 一長 渋谷	イン研 陽二教授	究セミ	ンタ	-			
	センター 渋谷 陽 尾崎 雅 林 高	- <b>運営委</b> 二 教授 則 教授 史 教授	<b>員会</b> 荒木 秀樹 神戸 宣明 山中 伸介	<ul><li>↑ 教授</li><li>↓ 教授</li><li>◆ 教授</li></ul>		浜口 智志 教授 芝原 正彦 教授 平田 好則 教授	粟津 中谷	邦男	教授教授
	🛞 量子	子設計研	究部門						
	— 量子 芝腐 Wil	<b>表面構造設</b> 原 正彦 教授 son Agerico <b>巻能材料</b> 記	<b>計分野</b> (兼任) Tan Diño	平原 准教授(	佳織 〔兼任〕	准教授			-
	<u>単</u> すれ 荒オ	及 〒1111 ↑ ↑ 市 記 卞 秀樹 教授	□刀野	水野	正隆	准教授			
	└── 機能 尾崎	<b>デバイス設</b> 商 雅則 教授	: <b>計分野</b> (兼任)	今出	完	助教			
	🍪 表面	面反応制	御設計	研究	部門	1			
	— 表面が 浜口 マニー	<b>支応設計分</b> □ 智志 教授	野	吉村	智	准教授			
	- ノラノ	▲ ¥ 初注設	<b>高  刀 野</b> 授	伊藤	剛仁	准教授			
	プラス 渋谷	<b>ズマ応用設</b> ※ 陽二 教授 (センター	: <b>計分野</b> (兼任) 長併任)	北野	勝久	准教授			
	└── <b>環境</b> ∬ 山中	<b>反応設計分</b> 中伸介教授	· <b>野</b> (兼任)	粟津	邦男	教授(兼任)			
	() 材料	斗•構造	・機能	設計	研究	8部門			
	ー コン7 中省	<b>ポジット材</b> § 亮一 教授	<b>料設計分</b> (兼任)	<b>野</b> 井藤	幹夫	准教授			•
	機能名 神戸 	<b>分子材料設</b> □ 宣明 教授 ■ <b>括設計</b> 公	: <b>計分野</b> (兼任) - <b>野</b>	小西	彬仁	助教			
	— <b>Л Т</b> •	卡頂衣首刀	±Ϊ						



# 平成 27 年度(2015 年度)

アトミックデザイン研究センター研究成果

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-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 2015 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

昨年度より,酸化亜鉛(ZnO)結晶をテンプレートにして 合成した,グラファイトからなる球殻粒子(エアログラ ファイト球殻粒子)の機械特性について調べている.こ の球殻は,もとのZnOの形態を反映して,無数の中空 ナノロッドが放射状に配列して接続された構造を有す る(図1)。エアログラファイト粒子をなす炭素層は5~ 10nmだが、そのような特異な立体構造をなすために粒 径が数µmでも潰れることなく球状構造を安定に保てて いると考えられる。また,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結果,最大70%のひ ずみを与えても除荷後に元の形状に戻ることが示され た。このようなエアログラファイト球殻粒子の力学特性



図1. エアログラファイト粒子の透過電子顕微鏡像.



図2. (a) 直径 3.7µm のエアログラファイト粒子1個の 応力-ひずみ曲線. (b) 粒径に依存した弾性率を示す.

をより詳細に調べるために、昨年度に引き続き個々の粒 子に対して圧縮試験を行った。電子顕微鏡内で圧縮中の 粒子の変形をリアルタイム観察しながらカンチレバー の変位も同時に計測することにより、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。得られた応力-ひずみ曲 線では、圧縮時のひずみ10~15%を境に傾きが変化して おり, 球殻をなすナノロッド凝集構造の面内ひずみと粒 子全体の変形に対する弾性をそれぞれ表すことが示唆 された。また、弾性率が粒径に依存することも確認でき たが, 現時点では離散的に分布しているようにもみえ, 今後構造との相関について検討が必要である。また、繰 り返し試験では、20回程度繰り返すうちに亀裂などの 比較的大きな損傷が局所的に生じるが、 粒子自体はほぼ 弾性的な挙動を示すことが確認できた. これは球殻内に 無数に存在するナノロッド同士の接合部が, 亀裂の生じ た部分以外でそれぞれ弾性ばねとしての役割を果たし ている機構を有するからである.ただし、ナノロッドを なすグラファイト層中に欠陥の蓄積が徐々に生じ、100 回繰り返し後に約5%の残留ひずみが確認された.これ についてはアニール処理による結晶性改善により,残留 ひずみの蓄積が半分以下に低減できることが示された.

# 3. CNT 1 本レベルの濡れ性

固体表面の濡れ性は、固体間の凝着や固液界面におけ る界面抵抗、固液界面近傍の温度分布などに影響を与え る.特に、表面力が支配的となるマイクロ・ナノメート ルレベルの微小領域ではより重要なパラメータとなる が、まだ未解明な点は多い.マイクロ・ナノエレクトロ メカニカルシステムにおいて液体を扱う際にも、デバイ スの動作精度を保証するためにはナノメートルスケー ルにおける濡れ現象の厳密な理解が要求される.一般に、 マクロスケールにおける固体表面の濡れ性は固体表面 と液滴表面のなす角(接触角) θ で記述される.接触角 は固気,気液,固液の三相界面に働く界面張力のつりあ いによって決まり、このことは三相をなす物質種に依存 することを意味する.一方, Cassie, Wenzel のモデルに代 表されるように固体表面が微細構造を有することによっ て表面エネルギーが"みかけ上"変化し、濡れ性が変調 することもよく知られている. さらに, 微細構造がナノ メートルスケールになると表面エネルギーが変化する ことによっても濡れ性が変調しうる [1]. このような表 面エネルギー変調と濡れ性の相関を明らかにするため に CNT1本レベルの濡れに着目した. CNT はグラフェ ンを丸めて継ぎ目なく円筒状に閉じた構造を有してい ることから、表面が清浄な CNT の1本レベルの濡れを 計測できれば、その直径を選択することにより純粋にグ ラフェン曲率と濡れ性の相関が議論できる.先行研究で は, 直径 10nm 以下の CNT では水との接触角形成に CNT 直径が影響するとの理論予測がある[1]. 一方,実 験では直径 20nm 以上の CNT は黒鉛ファイバーと比べ ても固気界面エネルギーに大きな変化は見られなかっ たとされている[2]. 本研究室では,より細い直径の CNT を1本,カンチレバー探針に固定して通電加熱により表 面の清浄化や切断が行える技術を有している [3]. 直径 1.4~23nm の様々な直径の CNT について、イオン液体 や水に対する濡れとその表面曲率の相関を, 力計測によ り明らかにした.

実際には、個々の CNT の濡れ性を一般的な濡れ性評価法の1つである Wilhelmy 法に基づき評価した. 直径 dの円柱状固体を液体(表面張力 γ)の液面に接触させたとき、濡れによって固体が引き込まれる力 F は接触角 θを用いて F=ndycosθと表される. この関係式によりマクロスケールでは F/nd (=ycosθ)は物質に依存した一定の値となるが、今回電子顕微鏡および原子間力顕微鏡下で力計測を行った結果は、CNT 直径が10nmを切ると直径に依存して変化することを示した(図3). すなわち、本研究では、連続体近似による濡れの法則が成り立たないサイズ領域を実験により実証できたといえる. 具体的には、CNT 直径 d=4.5~10nmの範囲では、直径の減少に伴い F/nd も減少した. このことは水に対する濡れに関する理論予測[2]と一致しており、CNT 表面曲率による固液界面エネルギー変化に



図 3. AFM を用いた CNT 1 本レベルの力計測により得ら れた, *F*/n*d* (= y cos *θ*)の CNT 直径依存性.

起因することが裏付けられる.しかしながら, d<4.5nm の CNT では, 直径の減少に伴って F/πd が増大すると いう, 逆の傾向を示したことから, そのほかにも固液界 面相互作用に強く影響する要因があると考えられる. CNT 層数 (d<4.5nm では 1~7層)により CNT 表面 における液体分子の拘束力が変化することや, CNT 表 面をなす炭素原子 1 個の最近接距離近傍に存在する液 体分子数が CNT 直径の減少にともなって増加するこ となどが推察される. 今後分子動力学計算などを通じ て検証を進めていく.

#### 4. 架橋 CNT の通電加熱下における構造変化過程

CNT の形状を塑性的に変化させる場合、炭素原子の昇 華や結合切り替えを生じさせるためのエネルギーを与 える必要がある.同じように保持した CNT であっても,

エネルギーの与え方によってそ の変形の仕方は多様である.例え ば,直線状の CNT の両端を固定 して通電加熱した場合(図 4)に 限っても, CNT 全体が一様に細 くなったり,中央のみ局所的に細



くなったり,両端から中央にかけてテーパー状に細くな ったりする.また外形変化より先に内層から炭素原子が 昇華する場合もある。これらのような、これまで確認さ れている架橋 CNT の多様な構造変化過程を体系的に理 解することを目的として,透過電子顕微鏡内で二層 CNT を通電加熱しながら様々な構造変化を観察し、そ のときの通電量を調べた. 今回の実験では、最外層にお けるボイド形成,移動,ボイドの成長による外層昇華の 他に,炭素層修復によるボイド消失,ボイド形成を伴わ ない直径減少, 内層 CNT の昇華などが観察された. こ れらを大まかに分類し、それぞれについて加熱時の通電 量と CNT 長さから見積もった最高温度を調べると、そ の分布に違いがあることが確かめられた(図5).この結 果から, 各構造変化の発生確率は炭素結合の切断と再結 合がそれぞれ生じる確率の差を反映していると考えら れ、今後より詳細を明らかにしていきたい.



図 5. 架橋 CNT の通電加熱において観察された構造変化 と,通電時の最高温度.

#### 参考文献

- (1) V. Neimark, J. Adhes. Sci. Technol. 13, 1137–1154, 1999.
- (2) A. H. Barber et al., Phys. Rev. Lett. 92, 186103, 2004.
- (3) K. Imadate, K. Hirahara, Langmuir 32, 2675-2678, 2016.

原子・分子の固体表面上における量子ダイナミクスの理論的研究

Wilson Agerico Diño

# 1. はじめに

我々の現代社会は大量のエネルギー消費によって、 成り立っている。そのきっかけとなったのが18世紀後 半の産業革命であるが、地球の歴史から見れば、まだ たった 200 数十年前のことである。当時は主に石炭を エネルギー源としていたが、その後石油の発見により、 石炭から石油に代わり、最近ではメタンハイドレード やシェールガスなどの利用もされている。今後も加速 的に化石燃料の使用を続ける社会において、温暖化・ エネルギー資源の枯渇問題が地球規模で深刻化してい る。このような背景を受けて、代替エネルギーの開発 に注目が集まっている。今日ではその中でも水素の利 用が促進されており、基礎・応用とともに広く研究が 行われている。水素は大気中には単独で存在しないが、 水素源の一つである水は地球上に豊富に存在している ため、安定かつ安価な製造方法が確立されれば無尽蔵 に使用可能である。また水素と酸素を化学的に反応さ せることで電気エネルギーを取り出すことができる燃 料電池は、水のみを排出物としており、環境低負荷型 のエネルギーデバイスとも言える。昨年すでに燃料電 池自動車の市販が開始された。まだまだ高価で一般普 及までは時間がかかると思われるが、水素社会化を進 める上で社会に与えた影響は大きかった。我々は長年 にわたり燃料電池車実現に向け、エネルギー貯蔵材料 を研究している。安全かつ軽量・安価な水素貯蔵材料 の開発は産業界からも垂涎の課題であり、実現すれば 自動車業界以外への波及効果も大きい。今回の我々は 表面で起こる反応を原子・分子スケールから理解する ことにより、反応を支配する物理的要因を抽出する。 その要因の解明により所望の反応を選択的に起こすよ うな初期条件の設定や、材料設計が可能となると考え ている。

# 2. Pd(111)における Mu、H、D、T 吸収のダイナミクス

固体材料に対する水素吸収ダイナミクスは金属の脆 性と水素吸蔵を理解する上で重要な過程である。また、 吸収過程の反応メカニズムの微視的な理解は、より高 性能・高効率な水素吸蔵材料開発に重要である。水素 吸蔵材料として提案されているモノの中でも、Pd は水 素を非常によく吸収する物質であるほか、触媒として の用途も広い。

本研究では、Pd(111)に対する軽水素(H)、重水素(D)、 三重水素(T), ミューオニウム(Mu) [1]といった水素 同位体の吸収ダイナミクスについて、特に同位体効果 に着目して詳細な反応理解を目的としている。

今回用いた計算モデルは水素同位体(ミューオニウム、軽水素、重水素、三重水素)の反応経路に対する シュレディンガー方程式をカップルドチャンネル法 [2-15]を用いて解き、吸収確率に対する量子ダイナミ クス計算を行った。ダイナミクス計算における変数と して、原子と表面間の距離 Z、ならびに表面平行方向 の表面原子座標x(図1)を考慮している。水素同位体 のPd(111)への吸収反応は FCC ホローサイトを通して 起こると仮定している。これはPd(111)表面では、FCC ホローサイトが水素原子の吸着サイトであり、空間的 にこのサイトを通って吸収反応が起こると考えられる からである。また FCC ホローサイト直下に位置する八 面体サイト(オクタヘドラルサイト)において水素原 子は安定に存在することも要因の一つである。[16, 17]



図1:H/Pd(111)の計算モデル。小球は水素原子を表し、大球 はパラジウム原子を表している。左が側面図、Pd(111)の表面 第一層の原子のみ描いている。青矢印は表面垂直方向である Z軸であり、黒矢印は水素原子吸収過程の反応経路を表して いる。右が上面図、Pd(111)の表面第一層と第二層を示してい る。図に示した三つのパラジウム原子のFCCホローサイトを 中心とした振動運動を考えており、その変位方向を矢印χで 表している。

#### 3. 計算結果および考察

図 2 に示すように、水素吸着反応に対する活性化障 壁は、構造緩和を考慮しない場合では 0.81 eV に対し て、構造緩和を考慮した場合には 0.45 eV となってい る。水素原子が表面下に侵入を始めると、表面のパラ ジウム原子は x 方向に反発し FCC ホローサイトの空間 的な孔を広げる方向に変位し、吸収反応が促進される。 水素原子がサブサーフェースに存在するときのポテン シャルエネルギーは、構造緩和を考慮しない場合には 0.50 eV、考慮した場合には 0.37 eV、高くなっている。 水素原子が第一層と第二層の間に侵入すると、表面原 子の変位は無くなり平衡位置へと戻る。一方で水素原 子とパラジウム原子のクーロン反発力を抑えるように、 第二層目のパラジウム原子に変位が生じる。そのため 構造緩和を考慮すると、水素原子がサブサーフェース に存在する状態が安定化されている。



図2:H/Pd(111)吸着過程におけるポテンシャルエネルギー曲 線。表面吸着状態をエネルギー原点にとり、サブサーフェー スに至るまでのエネルギー変化を示している。表面原子の構 造緩和が起こらない場合を実線で示しており、構造緩和を考 慮した場合を点線で示している。

水素原子の並進エネルギーに対する Pd(111)表面か らサブサーフェースへの一次元計算による吸収確率を 図 3 に示す。ミューオニウムでは吸収反応に対する活 性化障壁(0.81 eV)よりも 0.2 eV 以上小さな並進エ ネルギーにおいて吸収確率が存在しており、量子トン ネル効果が顕著に表れている。軽水素や重水素、三重 水素では、吸収確率曲線の傾きはミューオニウムに比 べると急峻になっており、量子トンネル効果は表れて いるものの非常に小さく、活性化障壁よりも 50 meV 程 度小さい並進エネルギーから吸収確率が存在している。 これは、水素同位体間の量子トンネル効果の大きさと 質量の関係を表している。(m<sub>Mu</sub> ~ 0.113m<sub>H</sub>)

次に、図4に表面格子振動を考慮に入れた場合の、 水素同位体の並進エネルギーに対する吸収確率を示し ている。図3の一次元の場合と比較すると、ミューオ ニウムの吸収確率曲線は表面格子振動の有無で変化し ないことが分かる。ミューオニウムの吸収反応過程に おいて、並進運動が表面格子振動から受ける影響が非 常に小さいことが理解できる。従って、ミューオニウ ムの吸収ダイナミクスは量子トンネル効果による影響 が支配的であることが明らかである。一方、重い水素 同位体原子では、表面格子振動を考慮したことで吸収 確率曲線に大きな変化が見られる。また、図3では軽 水素、重水素、三重水素の差はそれほど顕著ではなか ったが、表面格子振動を考慮した場合(図4)には明確 に違いが表れている。



図 3:水素原子の反応経路方向に対する並進エネルギーに依 存した吸収確率



図 4:水素原子の反応経路方向に対する並進エネルギーに依存した吸収確率(表面格子振動を考慮した場合)



図5:水素及び水素同位体の吸収過程における反射確率(a):Mu, (b):H, (c):D, (d):T

水素同位体原子の並進運動と表面格子振動間のカップ リングをみるために、水素同位体原子の並進エネルギ ーに対する反射確率を図5に示す。表面格子振動の初 期状態を基底状態とし、全終状態の和を赤線で示して おり、それ以外の曲線は、表面格子振動の終状態別の 反射確率を表している。図 5(a)より、ミューオニウム が表面からサブサーフェースへと吸収される際、表面 格子振動は低エネルギー状態に励起されるにとどまっ ていることが見て取れる。一方、軽水素の場合には、 図 5(b)から明らかなように、ミューオニウムの場合に 比べ終状態別の反射確率が密に存在しており、軽水素 がサブサーフェースへと吸収される際には表面格子振 動が強く励起されていることが分かる。重水素と三重 水素のようなより重い水素同位体の場合には、表面格 子振動はさらに強く励起されることが図 5(c)(d)によ って示されている。これらから、水素同位体原子の表 面内部への吸収過程において、水素同位体原子の持つ 並進エネルギーが表面格子振動へと受け渡されており、 そのエネルギーの移動量は水素同位体原子の質量に比 例して大きくなっていることが分かる。さらに重水素 と三重水素の場合では、表面格子振動が始状態と終状

態とともに基底状態である散乱において、表面構造緩 和を考慮しない場合の活性化障壁である 0.81 eV 近傍 にピークが現れている。これは、重い水素同位体原子 では核の波動関数の波長が短くなるため、共鳴散乱が 生じることが原因であると考えられる。

#### 4. まとめ

計算の結果、特にミューオニウムの吸収では量子ト ンネル効果が強く発生していることが明らかになった。 質量の軽い原子が運動エネルギーの利得を優先する顕 著な例だと言える。さらに、表面格子振動が吸収確率 に与える影響を各同位体毎に調べ、ミューオニウムが 最も格子振動の影響の小さいケースであることを示し た。これは、ミューオニウムの質量が小さいため、共 鳴散乱の波長から離れているからである。

ミューオニウムは移動性がスピンに依存する特性や 磁気的挙動から顕微鏡の探針としての使用が検討され ており、幅広い分野から関心を持たれている。これら の結果はミューオン粒子による表面研究の理解を深め ると考えられる。

# 5. 文献

- [1]: W. H. Koppenol, Pure Appl. Chem. **73** (2001) 377.
- [2]: W. Brenig and H. Kasai, Surf. Sci. 213 (1989) 170.

[3]: H. Kasai and A. Okiji, Prog. Theor. Phys. Suppl. **106** (1991) 341.

[4]: H. Kasai and A. Okiji, Prog. Surf. Sci. 44 (1993) 101.

[5]: H. Kasai, W. Brenig and H. Müller, Z. Phys. B **60** (1985) 489.

[6]: H. Kasai, W. Brenig and H. Müller, Surf. Sci. **161** (1985) 608.

[7]: H. Kasai and W. Brenig, Z. Phys. B Comdens. Matter 59 (1985) 429.

[8]: W. Brenig, H. Kasai and H. Müller, in Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces, eds. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer, Berlin, 1985) Vol. 59, p. 2.

[9]: W. Brenig, S. Küchenhoff and H. Kasai, Appl. Phys. A 51 (1990) 115.

[10]: H. Kasai, A. Okiji and W. Brenig, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 54/55 (1990) 153.

[11]: W. Brenig, T. Brunner, A. Groβ and R. Russ, Z. Phys. B **93** (1993) 91.

[12]: W. Brenig and R. Russ, Surf. Sci. **315** (1994) 195.

[13]: W. Brenig, A. Gross and R. Russ, Z. Phys. B 97 (1995)311.

[14]: A. Groβ, Surf. Sci. 314 (1994) L843.

[15]: A. Groß, J. Chem. Phys. 102 (1995) 5045.

[16]: N. Ozawa, T. A. Roman, H. Nakanishi, H. Kasai, N. B. Arboleda Jr. and W. A. Diño, J. Appl. Phys. 101 (2007) 123530.

[17]: N. Ozawa, N. B. Arboleda Jr., T. A. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 365214.

# 高エントロピー合金における欠陥構造の理論計算に適した

SQS モデルの検討

# 荒木秀樹、水野正隆

# 1. はじめに

近年、これまでの金属材料の設計思想とは異なる、 全く新しい概念を持った金属材料として、High Entropy Alloy (HEA) が注目されている。HEA は5種類以上の 元素をほぼ等量含む固溶体合金と定義されており、結 晶構造としては FCC 構造や BCC 構造などの単純な構 造をとる<sup>(1)</sup>。従来の固溶体合金の考え方は、ある一種類 の金属元素を母相とし、そこに少量の合金元素を加え て固溶させるというものであるが、HEA は元素の種類 を増やすことによる高エントロピー効果により固溶体 合金を得るというものであり、大格子ひずみ、低拡散 性、元素のカクテル効果によって、高強度、高靭性、 優れた高温特性などが期待されている。

HEA では膨大な元素の組み合わせが考えられるため、 計算科学的手法を材料設計に活用することが期待され ている。HEA については経験的なデータの蓄積が少な いため、計算手法としては経験的なデータに依存しな い第一原理計算の利用が望ましい。第一原理計算で固 溶体合金を取り扱う手法としては、Coherent Potential Approximation (CPA)<sup>(2-4)</sup>と Special Quasi Random Structure (SQS)<sup>(5,6)</sup>がある。前者は配置がランダムな 系のバンド計算を行う手法で、後者は限られた原子数 の周期的なモデルでランダムな系の原子種の分布状態 を再現する手法である。SQS は多元系になると最適な モデルを探索するのが難しくなることから、HEA では CPA が利用されることが多い。

CPA を用いた生成エネルギーや弾性定数等の計算が 行われている一方で、HEA の優れた高温特性を理解す るうえで重要である原子空孔等の欠陥構造についての 取り組みは全く行われていない。HEA の特徴の一つに 低拡散性があり、通常の金属材料と比較すると原子の 拡散が抑制されることが予想されている。しかし、拡 散データの測定は非常に手間がかかる実験であるため、 構成元素の多い HEA で系統的に拡散データを測定す るのは困難な課題であり、HEA における拡散データの 蓄積はほとんどない。第一原理計算により空孔の形成 と移動のエネルギーを算出することにより、拡散の活 性化エネルギーを求めるとは可能であるが、CPA では 局所的な構造緩和を取り扱うことができない問題があ り、局所的な構造緩和が大きく影響する空孔の計算の 場合は、大きなデメリットとなる。また、HEA は固溶 体合金ではあるが、原子空孔は近接原子の影響を強く 受けるため、CPA では平均的な分布状態からずれた状 態を取り扱うことができない点も問題となる。

以上のような観点から HEA おいて原子空孔等の局 所的な構造を取り扱うには、SQS の適用を検討してい く必要がある。本研究では予備検討として既に報告さ れている3元系の SQS を用いた FeCrNi<sub>2</sub>における空孔 形成エネルギーの第一原理計算、および2元系の連続 的な組成を再現できる SQS のモデルの構築について報 告する。

#### 2. 計算方法

ある固溶体合金において、近接原子の原子種の分布 状態は平均的にその固溶体合金の組成と一致すると考 えられる。SQS は限られた原子数の周期的なモデルで 近接原子の平均的な分布状態を固溶体合金の組成に近 づけることによりランダムな分布状態を再現する手法 である。ある *AB*2元系合金を考えた場合、*j*番目の近 接距離の規則度はWarren-Cowleyパラメータ *a<sub>j</sub>*により 次のように表される。

$$\alpha_j = 1 - \frac{P_B(j)}{x_B} \tag{1}$$

ここで、 $P_B(j)$ は j 番目の近接位置に B原子がある確率 であり、 $x_B$ は B成分の組成である。完全にランダムな 状態の場合、 $P_B(j) = x_B$ であるので $a_j = 0$ となる。すなわ ち、 $a_j$ がなるべく小さくなるような原子の配置を持った モデルが固溶体合金のモデルとして適している。これ まで、2元系や3元系について SQS のモデルが提案さ れているが、なるべく少ない原子数で固溶体合金のバ ルクの特性を計算することを目的として作成されてい るため、Primitive Cell をベースにした非等方なものにな っている。ここでは、FeCrNi<sub>2</sub>を題材として Shin ら<sup>(7)</sup> により提案されている 1:1:2 の組成を持つ 32 原子から なる SQS のモデルを用いた。図1にこの SQS モデルを 用いて作成した FeCrNi<sub>2</sub>の第一原理計算による構造緩 和後の構造を示す。SQS のセルの形状は図中に示した ように非等方的なものであるが、ここでは FCC の単位 格子を3倍したセルで切り出した構造を表示している。 Fe, Cr, Niの原子半径の差により FCC の格子点からずれ が生じていることが分かる。

*ABC*3元系合金における *A* サイトの空孔形成エネル ギーは次のように求めることができる。

$$E_{v}^{B} = E_{tot} (N_{A} - 1, N_{B}, N_{C}) - E_{tot} (N_{A}, N_{B}, N_{C}) + \mu_{A}$$
(2)

ここで、Etutは全エネルギー、Nはそれぞれの原子数、µ4 は原子空孔として抜いた A 原子の化学ポテンシャルで ある。最初の2項については完全結晶のスーパーセル と欠陥を導入したスーパーセルの全エネルギーを計算 することにより求めることができる。第3項目の化学 ポテンシャルについては、第ゼロ近似としては、構成 元素の標準状態のエネルギーが用いられる場合がある が、ここでは近似の精度を高めるため、n 元系の構成元 素の化学ポテンシャルを求める場合には、化学ポテン シャルを求めるべき構成元素を抜いたn-1元系とn元系 間の擬2元系を考え、化学ポテンシャルが濃度に比例 すると仮定して、それぞれの構成元素の化学ポテンシ ャルを算出した値を利用した。表1 に標準状態、およ びそれぞれの組成範囲で得られた化学ポテンシャルを 示す。規則合金の場合は、標準状態の化学ポテンシャ ルから大きくずれる場合があるが、今回のような固溶 体合金の場合は、標準状態からのずれは小さく、最も 差が大きいもので 0.3 eV 程度である。

第一原理計算には平面波疑ポテンシャル基底を用い たプログラムである VASP コード<sup>(8,9)</sup>を利用し、交換相 関ポテンシャルには Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>(10)</sup> を用いた。各原子のポテンシャルには全電子計算の手 法である Bloch の PAW 法<sup>(11)</sup>を用いた。



図1 SQS モデルを用いて作成した FeCrNi<sub>2</sub>の構造

表1構成元素の化学ポテンシャル

	組成範囲	化学ポテンシャル (eV)
Fe	標準状態	-8.3149
	FeCrNi <sub>2</sub> -CrNi <sub>2</sub>	-8.1210
Cr	標準状態	-9.5215
-	FeCrNi <sub>2</sub> -FeNi <sub>2</sub>	-9.2212
Ni	標準状態	-5.5741
	FeCrNi <sub>2</sub> -FeCr	-5.5658

### 3. 計算結果および考察

#### 3.1 空孔形成エネルギーと構造緩和の影響

表2に各サイトの空孔形成エネルギーを示す。構造 緩和の影響を調べるため構造緩和前のエネルギーを用 いて計算した値についても示している。SQS モデルは 全サイトの近接原子の分布状態の平均がランダムな分 布状態を再現するように作成されているが、個々のサ イトの近接原子の分布状態は異なるため、全てのサイ トについて空孔形成エネルギーを計算する必要がある。

表2 各サイトの空孔形成エネルギー

0.1	空孔形成	成エネルギ <sup>、</sup>	— (eV)	近	接原于	子数	Spin
Site	緩和前	緩和後	$\Delta E$	Fe	Cr	Ni	分極
	1.210	0.765	-0.445	1	2	9	0.092
Fe	1.609	1.311	-0.298	4	3	5	0.116
	1.428	0.915	-0.513	4	2	6	0.166
	1.261	1.089	-0.172	3	2	7	0.055
	1.755	1.378	-0.377	5	2	5	0.063
	1.644	1.360	-0.284	3	5	4	0.100
	1.549	1.196	-0.353	2	5	5	0.129
	0.973	0.572	-0.401	2	3	7	0.179
	1.842	1.522	-0.320	4	2	6	0.116
Cr	-0.147	-1.096	-0.949	5	1	6	0.519
	0.785	0.194	-0.591	3	3	6	0.320
	-0.202	-1.120	-0.918	2	5	5	0.467
	1.198	0.805	-0.393	1	4	7	0.199
	1.754	1.461	-0.293	5	1	6	0.145
	1.356	0.904	-0.452	1	4	7	0.126
	-0.550	-1.399	-0.849	3	4	5	0.460
	1.514	1.198	-0.316	6	2	4	0.073
Ni	-0.160	-1.063	-0.904	2	4	6	0.452
	1.157	0.885	-0.272	4	2	6	0.152
	1.421	1.110	-0.311	5	3	4	0.091
	1.856	1.602	-0.254	6	3	3	0.054
	1.474	0.905	-0.570	3	0	9	0.131
	2.028	1.705	-0.323	5	4	3	0.046
	0.963	0.446	-0.518	1	3	8	0.125
	1.113	0.701	-0.412	2	3	7	0.162
	1.693	0.440	-1.252	2	1	9	0.058
	1.464	0.911	-0.553	2	3	7	0.104
	1.836	1.590	-0.246	0	6	6	0.023
	1.831	1.553	-0.278	3	3	6	0.028
	1.633	1.452	-0.180	1	3	8	0.020
	1.654	1.403	-0.251	2	2	8	0.055
	1.903	1.409	-0.494	4	6	2	0.036

それぞれのサイトの空孔形成エネルギーの平均値を 見てみると、Fe サイトの緩和前は 1.429 eV、緩和後が 1.073 eV、Ni サイトの緩和前は 1.461 eV、緩和後が 1.015 eV と同じような傾向を示しているのに対して、Cr サイ トは緩和前が0.755 eV、緩和後が0.159 eVと0.7~0.8 eV 程度低い値になっている。これは Cr サイトの空孔形成 エネルギーに負の値を示しているサイトが複数存在し ていることによる。負の値を示しているサイトでは1 原子あたりのスピン分極が大きくなっていることから、 負の空孔形成エネルギーはスピン分極に起因している と考えられる。また、負の空孔形成エネルギーを示し ているサイトは、いずれのサイトも構造緩和によるエ ネルギーの低下が 0.9 eV 程度と他のサイトよりも大き く、スピン分極により大きな構造緩和が起こっている と考えられる。今回の計算では 32 原子からなる SOS のモデルをセルのサイズが短い方向に2倍拡張した 64 原子からなるスーパーセルを用いて計算を行ったが、 空孔周辺のスピン分極にスーパーセルのサイズが影響 している可能性もあるため、スーパーセルのサイズを 変えた計算による検討が必要である。また、図1に示 したように、今回利用した SOS のモデルは非等方なセ ルの形状であるため、スーパーセル間の空孔同士の相 互作用も非等方的なものとなることが影響している可 能性もある。

# 3.2 空孔形成エネルギーにおけるスピン分極の影響

図 2 に空孔形成エネルギーと1 原子あたりのスピン 分極の関係を示す。前述の通り負の空孔形成エネルギ ーは、空孔形成に伴うスピン分極に起因していると考 えられるが、その他のサイトの空孔形成エネルギーに ついても、スピン分極とよい相関があることが分かる。



図2 空孔形成エネルギーとスピン分極の関係

分布状態に注目すると、サイトの種類を問わず 0.5~1.8 eV に多く分布しているのに対して、負の空孔形成エネ ルギーは全て-1.0 eV 付近に局在している。このような 傾向は用いた SQS モデルに起因している可能性がある ので、スーパーセルのサイズの影響に加えて、他の SQS モデルを用いた検討が必要であると思われる。

#### 3.3 連続した組成を有する2元系 SQS モデルの構築

従来の SOS はなるべく少ない原子数で固溶体合金の バルクの特性を計算することを目的として作成されて おり、そのため今回利用した SOS モデルのようにセル の形状も非等方的なものになっている。スーパーセル を利用した欠陥の計算を行う場合、スーパーセル間の 欠陥同士の相互作用を少なくするため、50原子以上の サイズのスーパーセルを用いるのが望ましいく、欠陥 の分布を等方向にするため、スーパーセルの形状も等 方的なものがよい。また、SQS は全てのサイトの近接 原子種の割合の平均が、構成原子の組成比と同様の値 になるモデルであるが、個々のサイトがどのような近 接原子の分布を持つのかは考慮されない。原子空孔は 局所的な構造の影響を強く受けるので、なるべく色々 な近接原子の分布を取り入れるという点からも、スー パーセルのサイズはある程度大きい方が望ましい。 そこで、予備検討として FCC 構造のユニットセルを各 方向に3倍した108原子からなるスーパーセルを元に

方向に3倍した108原子からなるスーパーセルを元に して、Cu-Ni2元系の連続的な組成を再現できるSQS のモデルの構築を自作のプログラム・コードを用いて 行った。SQSのモデルを探索する条件として、第2近 接までの近接原子の分布は固溶体合金と完全に一致し、 第3~7近接まで分布は $\pm 5\%$ 以内で一致するように 探索を行った。得られたSQSモデルの一例として Cu<sub>84</sub>Ni<sub>24</sub>の構造を図3に示す。



図3 Cu<sub>84</sub>Ni<sub>24</sub>のSQSモデル

得られた SQS のモデルを用いて Cu-Ni 固溶体の生成 エネルギーの計算を行った結果を図 4 に示す。比較の ため近接原子の分布を全く考慮せずランダムに原子種 を決定した場合の結果も示している。SQS の生成エネ ルギーは組成に対して連続的な変化を示しており、 CPA を用いた過去の計算結果とも一致している<sup>(12)</sup>。し たがって、2元系については 108 原子の立方体のセル で SQS のモデルが構築可能であることが確認できた。



図4 Cu-Ni 固溶体合金の生成エネルギー

# 4. まとめ

HEA 合金において欠陥構造の理論計算を行うための 予備的な検討として既に報告されている3元系の SQS モデルを用いて FeCrNi, における空孔形成エネルギー の第一原理計算を行った。サイトの種類にかかわらず、 空孔形成エネルギーとスピン分極の間によい相関があ る結果が得られたが、一部で負の形成エネルギーを持 つサイトが現れた。これは用いた SQS モデルのサイズ が小さいことや非等方的なセルの形状をしていること に起因している可能性がある。そこで、FCC 構造のユ ニットセルを各方向に3倍した108原子からなるスー パーセルを元にして、2元系の連続的な組成を再現で きる SQS のモデルの構築を自作のプログラム・コード を用いて行い Cu-Ni 固溶体の生成エネルギーを再現で きることを確認した。今後は作成したプログラム・コ ードを拡張することによりFCC構造で等原子比の3~5 元系についての SQS モデルの作成し、空孔形成エネル ギーの計算に適用していく予定である。

#### 参考文献

J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299.
 B. L. Gyorffy, Phys. Rev. B 5 (1972) 2382.

- (3) P. Soven, Phys. Rev. 156 (1967) 809.
- (4) L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 156401 (2001)
- (5) A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353.
- (6) K. A. Mäder, A. Zunger A, Phy. Rev. B 51 (1995) 10462.
- (7) D. Shin, A. van de Walle, Y. Wang, Z. K. Liu, Phy. Rev. B 76 (2007) 144204.
- (8) G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- (9) G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- (10) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- (11) P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- (12) I. A. Abrikosov, H. L. Skriver, Phys. Rev. B47 (1993) 16532.

# 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)の液晶の特性を生かした有機半導体について述 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 液晶の特性を生かした高配向性有機半導体につ いて述べる。

# 2. 液晶性有機半導体と単結晶薄膜成長

液晶が工業的に成功した理由は、液体の流動性 を維持したまま方位秩序(異方性)を兼ね備えた 点である。流動性があるがゆえに、秩序の伝搬が 起こり、適度な曖昧さと隣接分子間の位置の入れ 替わりによって、たとえ分子の配列秩序の不具合 があったとしても拡大しないで修復される。その 結果、メートルサイズの「モノドメイン」が実現 される。しかしながら、このような「モノドメイ ン」は、光の波長(数百 nm)のスケールでは問 題ないが、電子の移動・相互作用のスケール(< nm)から見ると問題が顕在化してくる。その結 果、発光ダイオード、発光トランジスタ、太陽電 池などのように、物質の内と外とで電子のやりと りが必要な電子デバイスを考えるときには、深刻 な問題となる場合がある。また、発光などの光学 的現象であっても、分子間相互作用が顕在化する 場合には、その精緻な制御はできないことになる。 そこで、液晶の「良さ」を維持しつつ、電子の分 子間移動のサイズで原子・分子配列秩序制御がで きれば、これまでにない高性能あるいは高機能な 材料、デバイスが実現できるに違ない。



図1 フタロシアニンの周囲にアルキル基を導入した液晶 性フタロシアニン。アルキル側鎖を non-peripheral 位に導 入することにより高いキャリア移動度を示す。

図1は、フタロシアニンにアルキル側鎖を導入 した液晶性フタロシアニンであり、側鎖の構造、 長さ、導入位置の制御によって、結晶と液晶の中 間状態を作ることができる。すなわち、π 共役の 発達した平板状の分子であるフタロシアニンは、 強い分子間相互作用のため溶媒に溶けないが、側 鎖の導入などによりフタロシアニンコアの相互 作用の制御が可能で、融点以上の高温域で液晶状 態が発現する。この液晶状態は、一般に、温度を 下げて固体状態になると分子の配列・配向秩序は 崩れるが、液晶と結晶の中間状態では、高温域で の液晶配列秩序が、低温(固体)域でも維持され る場合がある。この秩序は、電子の伝導を阻害し ないほどであり、キャリア移動度がポリシリコン に迫る。これまで我々は、二枚のガラス板の間に 封入した C6PcH<sub>2</sub>を配向させ Time of Flight 法 によりキャリア移動度を測定し、1 cm<sup>2</sup>/Vs を超 える高いホール移動度を確認してきた[1]。また、 この材料をドナー材料として用いた薄膜太陽電 池で高い変換効率を実現してきた[2]。



図2 C6PcH2の二種類の結晶多形



図3 二種類の結晶の単結晶構造解析から得られた構造

ところが、C6PcH<sub>2</sub>には、二種類の結晶多形が 存在することが明らかになった。図2は、溶液か ら作製した二種類の単結晶である。これらの結晶 構造解析を行った結果、図2に示すブロック状結 晶(a)および針状結晶(b)は、それぞれ図3(a) および(b)の結晶構造を示す。また、溶液から のスピンコート法などで成膜した薄膜やサンド イッチセル内で一旦加熱して等方相あるいは液 晶相から降温した試料は、針状結晶となることが、 X線構造解析の結果明かとなった。すなわち、溶 液状態から急激に結晶化し場合、あるいは一旦加 熱した場合は針状結晶となる。

一方、得られた結晶構造をもとに密度汎関数法 (DFT)によりキャリア移動度を見積もると、針 状結晶に比べてブロック状結晶の方が一桁大き な値が期待できることが明らかとなった。そこで、 我々は、スピンコート法などで一旦形成した針状 結晶を、溶媒蒸気処理することによりブロック状 結晶に転移させる方法を開発した[3]。図4は、ス ピンコートした針状多結晶膜(写真の黒色部分) を、溶媒蒸気処理している時の偏光顕微鏡写真で ある。(b)は(a)と同じ場所の10分後の状態を 示しており、単結晶(青色部分)が成長している ことがわかる。本手法を用いることにより、スピ ンコート薄膜から高キャリア移動度が期待でき る単結晶薄膜を高速に作製することができる。



図 4. スピンコートした C6PcH2の薄膜を溶媒蒸気処理する ことにより針状結晶からブロック状単結晶が成長する様子を 示した偏光顕微鏡写真

### 3. まとめ

ここでは、単結晶薄膜成長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

- Y. Miyake, Y. Shiraiwa, K. Okada, H. Monobe, T. Hori, N. Yamasaki, H. Yoshida, M.J. Cook, A. Fujii, M. Ozaki and Y. Shimizu, *Appl. Phys. Express*, 4 (2011) 021604.
- Q.-D. Dao, L. Sosa-Vargas, T. Higashi, M. Ohmori, H. Itani, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, Organic Electronics, 23 (2015) 44.
- 3. T. Higashi, M. Ohmori, M.F. Ramananarivo, A. Fujii and M. Ozaki, *APL Mater.*, **3** (2015) 126107.

# Na フラックス結合成長法における GaN 結晶の低転位化, および格子定数制御技術の開発

# 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(1-3). 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.

本研究者らは、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し、低反大口 径 GaN ウエハの実現を目指している<sup>(4-9)</sup>.本稿で は、Na フラックス結合成長法による低転位化モ デルの解明と、主流の HVPE 法の種結晶として 利用するための格子定数制御技術について述べ る.

# 2. Na フラックス結合成長法における低転位化 モデルの解明

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 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.本稿では成長履歴を詳細に評価することで転位が減少するモデルを初めて解明したので報告する.

結合結晶の断面をカソードルミネッセンス (CL)により観察した結果, c 面が一度消失して角 錐形状となった後に, c 面が拡大して角錐台形状 になるという成長履歴を経ていることが明らか になった.(図 1).



図 1 (a)結合結晶の断面カソードルミネッセン ス像,(b)成長履歴の模式図,および(c)結晶表面 のエッチング後の SEM 像.成長初期に c 面が消 失することで転位が一点に収束し,低転位化する ことが分かる.

この様な成長モードは Epitaxial Lateral Overgrowth においても報告されているものの (10)、これらの報告では転位が c 軸方向ではなく、 横方向へ伝播するため転位密度は 10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup> 台と 依然として高密度である.しかしながら、本手法 で成長した結晶では, c面と平行にスライスした 断面においてはc面セクターにおいて転位が1つ のみ観察されるだけであり,横方向に成長した領 域である {10-11} セクターにおいては転位が存 在しなかった. そこで, c 面が消滅した領域近傍 を CL により詳細に観察した結果,転位が結晶中 央部に向かって伝播し, 集約されていることが明 らかになった(図 2). ポイントシード上結晶では, ベルグ効果により c 面のエッジから中央部に向 かって進行する、バンチングしたステップが観察 されており, c面上に存在した転位はこのステッ プフロント上の面を伝播し,結晶中央部に集めら れたと考えられる. 中央部に収束された転位がバ ンドルを形成せず,減少するメカニズムについて は今後詳細に調査する必要があるが,今回,初め て Na フラックス結合成長法における転位の低 減モデルが明らかになった(11).



図 2 ポイントシード上に成長した結晶の断面 カソードルミネッセンス像,成長履歴の模式図, および成長初期の成長モフォロジーの SEM 像. 成長初期の角錐化時に,バンチングステップが形 成され,それにより転位が曲げれらることで収束 し,低転位化することが分かった.

# 3. 格子整合させた Na フラックス結合結晶上へ の HVPE 成長

Na フラックス結合成長法で得られる結晶は転 位密度が低く,かつ反りも小さいため,大口径 GaN ウエハの作製技術として期待されている. しかしながら,成長速度が高々40 µm/h であり, 主流の HVPE 法(数百µm/h)と比較して十分では ない.そこで最近では,Na フラックス結合成長 法で作製した高品質 GaN 結晶を種結晶として, HVPE 法により高速成長を行う取り組みも行っ ている.しかしながら,Na フラックス結合成長 法で作製した結晶上に HVPE 成長を実施すると, クラックの発生,反りの増加,転位密度の増加 (~10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup>)が問題となった(図 3).



図3 結合結晶上への HVPE 成長の模式図と, HVPE 成長後の結晶写真.格子定数を制御して いない種結晶上に成長させるとクラックが発生 し,転位密度,反りが悪化した.

本研究者らは、これらの品質悪化が格子不整合の 存在した場合に見られる現象と類似しているこ とから、GaN 結晶成長手法によって格子定数が 異なっているのではないかと予測した.そこで、 X線回折法により、各結晶の格子定数を測定した 結果、Na フラックス結合成長法で作製した GaN 結晶の格子定数が大きくなっていることが分か った. 放射光 X 線マイクロビーム(SPring-8)によ り, GaN 結晶の c 面セクター及び {10-11} 面セ クターの格子定数を測定した結果, {10-11} 面セ クターの格子定数が拡張しており, 格子不整合の 要因になっていることが分かった.そこで {10-11} 面セクターにおける不純物濃度を Secondary ion mass spectrometry SIMS)によ

り測定した結果,酸素濃度が~10<sup>19</sup> atoms/cu<sup>3</sup> 度と c 面セクター(酸素濃度:~10<sup>17</sup> atoms/cm<sup>3</sup> と比較し,100 倍程度の濃度で酸素が混入してお り,この酸素が格子定数拡張の原因であることが 分かった(図 4).



図4 結晶中の含有酸素濃度と、a 軸格子定数の 関係.酸素濃度の増加とともに、格子定数が増大 した.

そこで,ポイントシード上結晶において成長面制 御を行い,表面全体が酸素の取り込みの少ない c 面で成長させたところ,全面で HVPE 法の GaN に格子整合する結晶の育成に成功した.本結晶上 に HVPE 成長を試みた結果,クラックの発生, 大幅な反り・転位の増加は見られず,高品質種結 晶上へのホモエピタキシャル成長に成功した(図 5).



図5 格子定数制御した結合結晶上への HVPE 成長の模式図と, HVPE 成長後の結晶写真.格子整合させることで, クラックの発生が抑制され, 反り・転位密度の大幅な悪化も起こらなかった.

### 4. まとめ

本稿では、Na フラックス結合成長法における 低転位化モデルの解明と、HVPE 法で使用可能 な種結晶の格子定数制御技術について報告した. Na フラックス結合成長法における低転位化は, ポイントシード構造と,ベルグ効果による転位の 集約によって実現していることが明らかになっ た.また,効率的にバルク GaN 結晶を作製する ために,Na フラックス結合成長法で作製した高 品質 GaN 結晶上に HVPE 法にて高速成長を実施 することが有効であるが,クラックフリーかつ反 り・転位密度の悪化なしに成長させるためには, 種結晶の格子定数制御が重要であることが分か った.今後,格子定数が制御された低転位大口径 GaN 結晶を作製し, HVPE 法によりバルク GaN 結晶の作製に取り組む予定である.

# 参考文献

- 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. Yamada, H. Yamane, Y. Yao, M. Yokoyama, and T. Sekiguchi, Mater. Res. Bull. 44, 594 (2009).
- (5) F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth 310, 3946 (2008).
- (6) F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth 311, 3019 (2009).
- (7) 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).
- (8) 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).
- (9) 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).
- (10) A. Usui, H. Sunagawa, A. Sakai, and A.A. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L899 (1997)

M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, J. Cryst. Growth 427, 87 (2015)

# プラズマおよびプラズマ表面相互作用解析

浜口 智志、 吉村 智、木内正人、唐橋一浩、

### 幾世和将、磯部 倫郎、伊藤 智子

# 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: SiN 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>1</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。

シミュレーションでは、実際のプラズマプロセスに、

より近い条件として、水素ラジカルとFC イオンの同時 照射を行った。本年度は、昨年度に続き、特に、CF<sub>3</sub><sup>+</sup> イオンと H ラジカルの基板への同時照射プロセスを、 より広範なパラメータ領域で解析した。本研究により、 各種原子の深さ方向分布(図1)や脱離文分布から、 H ラジカルの供給が、シリコンのフッ化物 SiFx や炭化 物 SiCx 等を水素化して、より揮発性を高めることが明 らかとなった。



図 1: H ラジカルと CF3+ イオン入射フラックス比が (a) 100 と(b) 300 の場合における SiN 基板内原子の深さ 方向分。MD シミュレーションの結果。

# 3. マルチビームによるプラズマ表面相互作用の実験解析: CH<sub>4</sub> プラズマによる ZnO エッチングに対する水素 ダメージ層効果

光電子デバイスの急速な発展に伴ない、透明導電膜 の高精度な微細加工が求められている。こうした技術 の確立のためには、ITO (Indium tin oxide)やZnO等透明 導電性材料のエッチング反応機構の詳細な解明が必要 である。CH<sub>x</sub>系反応性プラズマを用いるエッチングに 関して、これまでの研究により、CH<sub>3</sub><sup>+</sup>とCH<sup>+</sup>イオンは ZnO に対し異なる反応性を示し、かつ、H<sup>+</sup>イオン及び H ラジカルはZnO エッチングの進行に大きく寄与する ことが明らかになっている。本年度の研究では、H<sup>+</sup>イ オンによるZnO 表面のダメージ層生成に着目し、その エッチング特性に対する効果を明らかにした [1]。

マルチビーム装置を用いて、CH<sub>x</sub><sup>+</sup> (CH+, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>) や H<sup>+</sup>イオンのみをそれぞれ取り出し、試料表面に照射し た。H<sup>+</sup>イオンを照射した ZnO 表面に、更に CH<sup>+</sup>イオン の照射を行った。イオンの入射エネルギーは 300 eV ~ 1000 eV とした。イオン照射量はファラデーカップで測 定したイオン電流と照射時間から計算し、エッチング 深さは照射後の基板を触針式表面形状測定器で測定し た。さらに、水素イオン照射後の表面層変化は TEM を 用いて分析した。

図2にCH<sub>x</sub><sup>+</sup>及びH<sup>+</sup>イオンとH ラジカルの照射に よるZnOのエッチング深さを示す。CH<sub>3</sub><sup>+</sup>イオン照射比 ベ、H ラジカルとCH<sup>+</sup>同時照射では、エッチング深さ が小さく、H ラジカルは炭素の堆積を抑制する。一方、 H<sup>+</sup>イオンを照射した表面に更にCH<sup>+</sup>イオン照射を行っ た場合は、同一照射条件の下でCH<sub>3</sub><sup>+</sup>照射によるエッチ ング深さがほぼ同様である。しかし、CH<sup>+</sup>照射量の増加 とともに、エッチングの停止がみられた。これはH<sup>+</sup>イ オンによるダメージ層がなくなり、炭素が堆積するこ とだと考えられる。これらの結果は、ZnO エッチング では、H<sup>+</sup>イオン照射による表面ダメージ層の生成がエ ッチングを促進することを示唆している。



図 2: CH<sub>x</sub><sup>+</sup>イオン及び H イオン H ラジカル照射による ZnO エッチング深さ

# 4. 水溶液種による液中放電により生成される活性種への影響

室内環境では、様々な臭気が存在し、居住者に不快 感を与えることがある。本研究では、臭気の原因とな る化学物質の分解や、臭気の原因化学物質を生成する 真菌・細菌などの滅菌に効果があると考えられる活性 種を、液中プラズマ放電装置により生成し、その活性 種の種類や作用を明らかにすることを目的とした。具 体的には、純水、塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウ ム等、水溶液の種類を変えて液中放電を行い、水溶液 の種類によるメチレンブルーの分解率の違いから、液 中放電により生成される活性種について考察を行った。

本研究で使用した液中放電装置は、液中に配置した 針状電極と接地電極から成り、針状電極にパルス波形 の高電圧を印加することにより、液中でプラズマを生 成する。放電用チャンバーは、直径約3 cm 高さ12 cm のガラス管であり、放電容器に 50 ml の水溶液を入れ て液中放電を行った。針状電極には、直径 0.5 mm のタ ングステン棒を用い、先端から 0.5 mm 以外をセラミッ クス製の絶縁管で覆ったものを使用した。また、接地 電極は、放電用チャンバーの底面をステンレス製にす ることで、接地電極とした。針状電極先端と接地電極 (容器底面)との距離は、約40-50mmである。本研究で は、ピーク最大値 25-30 kV, 200 Hz のパルス電圧を針 状電極に印加して、液中放電を行った。また、メチレ ンブルー分解の実験に関しては、10 ppm に調整したメ チレンブルー溶液を放電終了後に24well プレートに1 mlのメチレンブルー溶液を入れ、その下からハロゲン ランプの光を透過させ、その透過光強度の測定を行っ た。

図3に、水溶液ごとのメチレンブルー溶液の分解率 を示す。いずれの水溶液に関しても、放電時間に依存 してメチレンブルーの分解率が上昇し、水溶液の導電 率に依存して、分解率が上昇することが分かる。しか しながら、導電率500µS/cmに調整した塩化ナトリウ ム水溶液と硫酸ナトリウム水溶液とを比較すると、塩 化ナトリウム水溶液の方がメチレンブルーの分解率が 高く、塩素系の酸化力のある活性種の生成によりメチ レンブルーの分解が促進されている可能性があると考 えられる。



図3:各種水溶液のメチレンブルー分解率

# 5. イオン風を利用した大気浮遊粒子の捕集機構解析

イオン風(加速された荷電粒子の流れによって誘起さ れる空気の流れ)は、冷却装置、送風機および電気集 塵装置等に、送風ファンのような機械的な機構に代わ るものとして、古くから利用されてきた。このイオン 風により大気中の浮遊粒子(大気エアロゾル粒子)を イオン化し捕集することが可能である。しかしながら、 大気中でどのようなイオンが、どのような時間・空間 分布で発生し、エアロゾル粒子がどのように帯電する か等、粒子捕集機構の詳細は、明らかになっていない ことが多い。本研究では、イオン風による大気エアロ ゾル粒子捕集機構を明らかにすることを目的とし、小 型のイオン風生成エアロゾル捕集装置を作成し、その 諸特性について解析を行った。

本研究では、針電極と平板電極を組み合わせたイオ ン風発生装置を作成し、針電極に高電圧を印加電極、 平板電極を接地電極とすることで針電極先端から接地 電極へと流れるイオン風を生成する。針電極には、手 芸用針を用い、接地電極には、1×5 cm<sup>2</sup>の大きさの平面 電極を用いた。針電極先端と接地電極間の距離および 印加電圧波形を変えてイオン風発生の最適化を行い、 かつ、イオン風発生装置および微粒子測定装置を密閉 容器 (40×40×70 cm<sup>3</sup>)に入れて、密閉容器内微粒子の捕 集効率を測定も行った。



図 4:イオン風生成エアロゾル粒子捕集装置による 0.3 μ m の微粒子密度の時間変化(赤線)

図4は、容器内の0.3µm 微粒子の個数密度の時間変化 を測定し、実験開始時の初期微粒子個数密度により規 格化した相対的微粒子密度の時間変化を示したもので ある。この例では、捕集装置に3本の針電極を用い、 電極間距離は1cmに設定し、+8kVの直流電圧を印加し ている。黒線はイオン風発生装置をOFFに、赤線はイ オン発生装置をONにした場合である。イオン風発生 装置がOFFの場合、容器内の相対的微粒子密度は、重 力による落下のため、緩やかに下降しているが、イオ ン風発生装置を稼働した場合の相対的微粒子密度は、 測定開始時より急激に下降し、20分以内に容器内の微 粒子密度がほぼ0となっていることが分かる。

# 6. プラズマによる液中化学種生成とその誘起する代謝 応答シミュレーション

近年、大気圧プラズマの医療応用が注目を集めてい る。プラズマによって気相中で生成された活性化学種 は、生体表面に存在する液相へ供給され、液相におけ る化学反応や拡散の過程を経た後に生体組織へと達す る。生体へ達した化学種は、液中に存在する細胞や細 菌へ様々な酸化ストレスを与える。プラズマ照射効果 についてより詳細な知見を得るために、このような細 胞の内部まで含めたシミュレーションが求められてい る。

代謝工学においては、有用な代謝物の増産などを目 的として flux balance analysis (FBA)が広く用いられて おり、COBRApy [2]などの計算ツールが公開されてい る。FBA では、化学量論と代謝流量とに着目し、定常 状態における代謝ネットワーク中の各反応フラックス を計算する。これら細胞内反応フラックス(代謝フラ ックス)分布は、細菌や酵母の場合、与えられた条件 (細胞内へ流入する炭素源や金属イオンなどのフラッ クス、遺伝子や特定の代謝反応のノックアウトなど) において増殖率が最大となるように決められる。代謝 ネットワークの一例を図5に示す。FBA は対数増殖期 のような定常状態を仮定しているため、代謝の動的な 応答は計算できないが、酸化ストレスを反映した適当 な条件の下で計算することで、本研究にも適用可能で あると考えられる。



図5:代謝ネットワークの例

細菌内に誘起、もしくは導入された O<sub>2</sub>ラジカルは、 [4Fe-4S]タイプの鉄-硫黄クラスターを含有する酵素を 攻撃することが知られている[3]。本研究では、代謝モ デル構築の進んでいる大腸菌について、このような酵 素の関与する代謝パスがプラズマ照射によって損傷を 受けたと仮定し、その度合いに応じて大腸菌増殖率を 計算した。

# 7. ゼオライトへのインジウム担持による新規反応触媒 開発

近年、インジウムとケイ素の相互作用によって発現 する触媒が発見された。そこで我々は、ケイ素を含有 するゼオライトにインジウムを注入することにより新 しい触媒の開発を試みている。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、高効率などの特長を持った新しいタイ 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、再利用可能などの利点も期待で きる。

本研究では、低エネルギーイオンビーム装置を用い て、インジウムをゼオライトに担持する実験に取り組 んだ。粉末状のゼオライトをプレスによりペレット形 状に加工し、これをビーム実験のターゲットとして用 いた。インジウムの入射エネルギーは 500eV とした。 実験の結果、実際にインジウムがゼオライトに担持さ れていることを確認した [4]。しかしながら、この方法 で作製したサンプルの触媒効果は確認できなかった。

そこで、上記の実験とは別に、アークプラズマ装置 を用いてインジウムをゼオライトに担持する実験にも 取り組んだ。この実験では、粉末状のゼオライトを容 器に入れ、これを攪拌しながらインジウムを注入する ことにより、インジウムがゼオライトサンプルに均一 に照射されるようにした。インジウムの入射エネルギ ーは約 30eV である。実験の結果、このサンプルに実際 にインジウムが担持されていることを確認した。また、 このサンプルが Friedel-Crafts alkylation の触媒として機 能することを確認した [5]。

# 8. 安全性の高い SiC 成膜プロセスの開発

本研究では、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 を行っている。SiC の成膜においては、通常はシランガ スが用いられる。シランは爆発性の高い、極めて危険 なガスである。そこで我々は、ヘキサメチルジシラン を用いた SiC 成膜プロセスを提案している。ヘキサメ チルジシランは、シランよりもずっと可燃性が低く、 比較的安全な原料である。

まず、フリーマン型イオン源内でヘキサメチルジシ ランを解離することによってできるフラグメント種を 調べた。その結果、イオン源内部にケイ素原子と炭素 原子を1個ずつ持つフラグメント SiCH4+が生成され ていることが明らかになった [6]。

次に、ヘキサメチルジシランを解離してできた各種 のフラグメントから、SiCH₄<sup>+</sup>を質量分離により抽出し、 約 100eV のイオンビームを作成した。また、このイオ ンビームを 800℃のシリコン基板に照射する実験も行 った。得られたサンプルを分析した結果、3C-SiC 膜が 堆積していることを確認した[7]。

### 謝辞

本研究の遂行において、S. Benkadda 特任教授(エ クス・マルセイユ大学(仏)教授)および当研究室の 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、大阪大学国際共同研究促進プログ ラム(短期人件費支援)のほか、ソニー(株)、東京エ レクトロン(株)、(株)日立製作所、(株)富士通研究 所、(株)サムスン日本研究所、(株)フコク等の助成を 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)、岡本美奈助教(大 阪大学付属病院)、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)、木下啓蔵博士

(PETRA)、U. Czarnetzki 教授 (Ruhr University Bochum: 独)、Lenka Zajickova 准教授 (Masaryk University: チェ コ)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

- H. Li, K. Karahashi, M. Fukusawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 021202.
- [2] A. Ebrahim, et al., BMC Systems Biology7 (2013) 74.
- [3] T. Nunoshiba., Environ. Mutagen Res. 23 (2001) 23.
- [5] S. Yoshimura, Y. Nishimoto, M. Kiuchi, M. Yasuda, Chemistry Letters **44** (2015) 1292.
- [6] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 108001.
- [7] S. Yoshimura, S. Sugimoto, M. Kiuchi, Journal of Applied Physics **119** (2016) 103302.

# プラズマプロセスの応用と分析手法の開発

杦本敏司 中山 卓 久保田甲斐 遠藤 雅

# 1. はじめに

放電プラズマは、特に半導体製造などの分野で、高付加価値材料に対するドライエッチングや薄膜形成処理 のプロセスとして成果を上げてきた.これに対し、最 近では、ポリマー材料や金属微粒子などの、より低価 格の材料への応用に注目されている.

例えば、ポリマー材料は、加工性、耐薬品性などに優 れ、生化学や医療分野に不可欠な材料であり、その高 機能化がプラズマ表面処理を用いて盛んに進められて いる.また、金属微粒子は、来る水素エネルギー社会 に必要な燃料電池の触媒として高性能化が求められて いて、アークプラズマによる超微粒子形成法が成果を 挙げつつある.

本報告では、プラズマの新たな材料への応用に関して、 独自な方法で発生させるインバータープラズマ<sup>1)</sup>を用 いた行った基礎・応用研究について、Cu材料の表面処 理、ポリスチレン材料の表面処理、パルス化アークプ ラズマの特性測定、および共同研究について説明する.

#### 2. 金属 Cu 材料の表面処理

Cu 材料は, 良好な導電性や耐候性などの特性から 様々な用途で使用されている. プラズマ処理は, 酸化 膜の除去処理に有用とする例がある. ただし, 処理効 果とプラズマ条件との関係など詳しい研究はまだ途上 である.

そこで本研究では、Cu 材料表面の酸化・還元反応に 対するプラズマ条件の最適化を目的として、Cu 真空蒸 着膜試料のプラズマ処理実験を行った.ここでは、プ ラズマ処理による反応量の測定に、水晶振動子(QCM)セ ンサーを用いてプラズマ条件の良否を評価した実験<sup>2)</sup> を説明する.

まず、Cu板(薄膜)の酸化・還元反応を簡易化して図面化 したモデルを図1に示す。本実験では、酸化膜の形成には 大気中での熱酸化法を、そして、還元反応にはH<sub>2</sub>ガス プラズマ照射法を用いた.プラズマ照射は、本研究室 に設置されているインバータープラズマ表面処理装置 で行い、試料の還元の状態は、XPS分析法および QCM セ ンサによる質量変化法を用いた.

図2にQCMセンサー基板,および各薄膜試料の外観を



図1Cuの酸化・還元の反応のモデル

酸化後 Cu<sub>x</sub>O (主として Cu<sub>2</sub>O )になり, 続いて, プラズ マ還元により上面から深さ方向に還元されると考える.



図 2 QCM センサー基板試料 左から Cu 薄膜無し, Cu 薄膜(金属)の膜付け直 後, 加熱(酸化)処理後 (大気, 130℃, 40min), 水素プラズマ還元処理後



図3酸化Cu薄膜試料の還元処理結果 QCM03では膜厚の減少(還元)が観察された.

示す. 熱酸化前後の QCM センサーの周波数差 $_{1}$ f = -499 [Hz]より, 生じた酸化層の厚さは, Sauerbrey の式から55 nm と推定した. 次に, 還元処理(H<sub>2</sub>ガス,約200 Pa, 1.5kVpp, 2  $\mu$  s 幅, 5 kHz)を行った結果を図 3 に示す. 試料 QCM03 では 15 分の処理で約 5nm の還元効果が確認された.

以上から、QCM センサー法がプラズマ還元処理の検 出に有効であることが確認できた. 今後は、試料 QCM04 で還元効果が確認できなかった原因の究明を 含めて、H2ガスプラズマの処理効果を高めていきたい.

### 3. ポリスチレン (PS) 板材料の表面処理皿

昨年度は PS 試料板のメタノールガスプラズマによ る表面処理(プラズマ支援化学的蒸着法;PCVD 法)を試 み,親水性が 50~60°に改善された状態が 1 ヶ月以上 持続することを報告した<sup>3)</sup>.

本年度は、上述の蒸着法により形成された薄膜について、XPS分析結果では判別しにくい官能基(主として-OH)の検出を FT-IR 分析で行うことを目標に、シリコン基板(透過波長帯:1.2~15 µ m)への膜付け処理、およびその赤外吸収スペクトル分析実験を行った。

実験では、メタノールと窒素を原料ガスとする PCVD 法で1時間蒸着を行い、蒸着直後と蒸着1週間 後に FT-IR 測定を行った.その結果、FT-IR スペクト ルは、蒸着直後は、2200cm-1 に僅かな吸収があり、こ れは蒸着膜による吸収であり、官能基の種類ではシア ノ基である可能性が高い(図 4).

1 週間後に測定したスペクトルからは、2200cm<sup>-1</sup>の 吸収が弱まるとともに、2900cm<sup>-1</sup>に新たに吸収が検出 された.これはシアノ基が、時間の経過とともに加水 分解等の化学変化が起こり、-OH 基などが検出される ようになったと推定される。

もし、シアノ基であれば膜中に N が付加されている ことになり、この処理の応用範囲が広がる、今後は、 シアノ基であるかどうか他の分析法での確認と、プラ ズマ条件を改善してより多量の N の付加を試みたい.



 図4メタノールガス PCVD 膜の FT-IR 分析結果の例 成膜試料 MS01; 測定時刻:成膜直後 OH 基は検出できなかった.ただし, CN と考え られる吸収が有意に検出された.

# 4. 微粒子形成用アークプラズマの特性

本研究は、パルス型アークプラズマ装置で発生する プラズマ、特に金属カソード電極(材料)から発生した金 属イオン(原子)で構成される"金属プラズマ"について新 たな知見を得ることを目的として、金属プラズマの生 成と特性について実験的に調べる研究を行った<sup>4)</sup>。

図4に、パルス型アークプラズマ装置の動作を説明 するための電気回路を、図5に電子密度の測定結果の 例を示す.本研究の成果は、金属薄膜やナノ粒子を必 要とするナノ材料開発分野への手助けになることが期 待される.



図4 同軸式パルスアーク発生装置 トリガーパルスを入れて主放電させる.カソード材 料がイオン(原子)化して右手方向に噴出する.



図5 ラングミュアプローブ測定結果 噴出して移動するアークプラズマの電子密 度(時間変化)の測定結果.トリガー入力後,約 150µ後に最大になることを観測した.

# 5. 共同研究について

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>5)</sup>,高周波減圧プラズマ処理<sup>6)</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)産総研関 西センターとの共同研究の成果を含む.

#### 6. 文献

- S. Sugimoto *et al.*, Proc. ICPP96-2 (1996) 1826,
   S. Takechi *et al.*, Surf. Coat. Technol. **136**(2001)69,
   N. Murakami et al. Surf. Coat. Technol. **136**(2001)265.
- 2) 中山 卓 修士論文 (大阪大学 2016.2).
- 3) 石井健太郎 卒業論文 (大阪大学 2015.2).
- 4) 遠藤 雅 卒業論文 (大阪大学 2016.2).
- 5) S. Yoshimura, S. Sugimoto, M. Kiuchi, J. App. Phys. 119, 103302-1-4 (2016) 他.
- 近畿経産局 H27 年度戦略的基盤技術高度化支援事業, JRCM,(株)電子技研,大阪大学.

# プラズマナノ粒子合成とそのガスセンサー応用

伊藤剛仁 近藤崇博 後藤拓 妻木正尚 鈴木裕貴 Beard Corey

#### 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。本研究グループでは、不純物とみ なされることの多かった凝縮相を積極的に活用し、プ ラズマと凝縮相との相互作用を制御・利用することに よる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、②プラズマを 用いた二酸化炭素変換、③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、④プ ラズマ誘起ミクロ液相反応によるナノ粒子合成、⑤レ ーザー誘起プラズマ粒子束照射イオン液体法によるナ ノ粒子合成、⑥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とそのガスセンサー応用 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

μm スケールより小さな液滴 (ミクロ液相) を気相中 に含む気液混合雰囲気でのプラズマは、液相由来の反 応性の高い活性種 (OH など)を反応プロセスに積極的 に導入する手法として注目されている。また、ミクロ 液相は原料をプラズマまで輸送するキャリアにもなり、 多種多様な原料をプラズマに供給することが可能であ ることから、新規材料合成プロセスの実現に向けた期 待が高まっている。本年度も、昨年度から継続し、1 つのミクロ液相から1つの粒子を合成するプラズマ誘 起ミクロ液相反応による粒子合成に取り組んだ。

溶液には 0.5-2 mM の酢酸亜鉛水溶液を用い、約 5 µm のミクロ液相を超音波噴霧装置により生成した。生成 したミクロ液相は、He (0.3 L/min) 流によりプラズマ 生成部に供給される。プラズマ生成部においては、液 滴のキャリアガスとして利用している He を放電ガス とし、石英管外部に設置されているアルミニウム電極 に正弦波交流電圧を 15 kVp-p, 29 kHz で印加すること で誘電体バリア放電を生成した。 2 温度分布を仮定し OH の回転温度から見積もられたプラズマ生成空間の ガス温度は 400 K 程度であった。 プラズマ生成下部に設置した Si 基板上にて生成粒子 を捕集し観察を行った。生成粒子は粒径 100-150 nm 程 度の酸化亜鉛球状粒子であった。透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いた内部構造観察によると、10 nm 程度 のウルツ鉱型 ZnO ナノ粒子をアモルファス構造が取り 囲む構造(図1)をとっており、現在、その生成メカニ ズム解明を目指したプロセス診断に取り組んでいると ころである。図2には、1つのミクロ液相から1つの ZnO 粒子が生成したと仮定し、生成ナノ粒子の粒径分 布から反応前のミクロ液相サイズを逆算したものであ る。3つの分布が同様であること、更には、液浸法によ る測定結果とも矛盾のない分布を示すことから、ミク ロ液相を一つの疑似的に閉じた反応空間とみなすプラ ズマ誘起ミクロ液相反応の実現が確認された。



図1:生成粒子のTEM像 [Meter. Lett. 166, 81 (2016)より]



図2:生成ナノ粒子の粒径分布から算出したミクロ液相粒径 分布 [Meter. Lett. **166**, 81 (2016)より]

現在、サイズ、時間制御性の高いミクロ液相生成手 法としてインクジェットシステムを用い、プラズマ誘 起ミクロ液相反応によるナノ粒子配列技術への展開を 進めている。

# 3. レーザーアブレーションプラズマ粒子東照射イオン液体法によるナノ粒子合成

新規ナノ粒子合成手法として、多彩な元素フラック スをもたらすレーザーアブレーションプラズマと、極 端に低い蒸気圧を持つイオン液体との融合によるレー ザーアブレーションプラズマ粒子束照射イオン液体法

(LAPIL 法)の開発に取り組んだ。LAPIL 法では、レ ーザー照射によって生成されたターゲット原料による 粒子束を、イオン液体に降り注がせることで、ナノ粒 子を生成する(図3)。



図3:LAPIL 法概略図 [第63回応用物理学会春季学術講演 会より]

532 nm のナノ秒パルスレーザー (3-5 ns, 10 Hz) を用 い、レーザー照射強度は 55 mJ/pulse とした。イオン液 体には、トリメチルプロピルアンモニウム ビス (トリ フルオロメタンスルホニル) アミドを用い、雰囲気は、 高真空状態から Ar ガスの導入により 76 Torr まで変化 させた。ターゲット材料 (Si) からイオン液体表面ま での距離は 50 mm とした。

イオン液体内部に生成された Si ナノ粒子のサイズや 形状は、雰囲気圧力依存性を示した。10 Torr Ar 雰囲気 においては、球状の Si ナノ粒子の生成が確認でき、平 均粒径は約 4 nm、サイズ分布における標準偏差は 2.3 nm であった。現在、粒子形状の圧力依存性を説明し得 るメカニズムの解明に取り組むとともに、コンポジッ トターゲットを用いた多彩な粒子合成に着手している。

# 4. 液中レーザー誘起プラズマ合成 Zn0 ナノ粒子を用 いた紫外光支援型酸素センサーの開発

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。昨年度まで、水一エタノール混合 系雰囲気における ZnO ナノ粒子合成に着手し、格子欠 陥状態を制御したナノ粒子合成を実現してきた。本年 度は、それらのナノ粒子を用いた酸素センサーを作製 し、格子欠陥状態と酸素応答性との関連性について研 究に取り組んだ。ナノ構造体を持つ酸化亜鉛(ZnO)に紫 外光を照射すると、周囲環境の酸素ガス圧に対して常 温で高感度に抵抗が変化する。このことから、ZnO ナ ノ構造体は高感度常温動作酸素センサーとして大きな 期待を集めている。

ZnO ナノ粒子は、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%Zn 板に照射することで高圧混合液中レーザー誘起プラズ マを生成しすることで作製した。使用溶媒には水-エ タノール混合溶液を用い、溶液圧力は 0.1~13 MPa まで 変化させた。作製した粒子は Pt くし形電極上に塗布す ることで ZnO 粒子電極を作製した。

各種 ZnO 粒子電極に紫外光(波長:325 nm)を照射 した際の酸素ガス応答特性を測定した結果、1価の正電 荷を持つ酸素空孔(Vo<sup>+</sup>)および格子間亜鉛原子(Zn<sub>i</sub>)に 由来した蛍光が強くみられる ZnO 粒子のみが紫外光に 反応し、その応答は酸素分圧依存性を示した(図4)。 更に、応答メカニズムを明らかにすることを目指し、 図4内水色で示すように、実験結果を再現し得るモデ ルの構築をもたらした。

更なる高感度化や、ガス選択性の付与を目指し、センサー動作環境下での計測に着手している。



図4:紫外光照射時(0s~)のエタノール中8MPa で作製した ZnOナノ粒子電極のコンダクタンス一時間変化 [第63回応 用物理学会春季学術講演会より]

#### 謝辞

本研究は、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)、宗岡均博士(東京大 学)、桑畑進教授(応化)、津田哲哉准教授(応化)、Diño Wilson Agerico Tan 准教授(応物)を始め、多くの方々 のご支援に感謝致します。

# プラズマ処理水を用いた先駆的殺菌手法

# 北野勝久

#### 1. プラズマ殺菌の消毒応用

大気圧プラズマの定義としては大気圧と同程度の圧 力下で生成されるプラズマとされるが、一般的には大 気雰囲気下での生成がなされることが多く、プラズマ 周囲の空気に含まれる酸素、窒素を活性化することで 様々な活性酸素種が生成される。そのような活性種を 利用することで、様々な応用が行われており、その一 つに殺菌がある。古くはオゾンによる殺菌が実用化さ れており、1世紀以上も前から浄水場で利用されている。 また医療機器などの装置をターゲットにしたオゾン殺 菌はよく利用されている。大気圧プラズマの中でもガ ス温度が室温程度である大気圧低温プラズマを人体組 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 荷の無いプラズマを照射することで(図1)、治療効果 が期待できるとされている。様々な効果が報告されて いるものの、作用機序が明らかでないものが多く、サ イエンスとは言いがたい状況である。我々の研究グル ープでは"活性酸素は毒である"という基本原則に従 い、毒を持ってして不要な細菌を殺すという殺菌を、 人体の消毒に利用することを目的に様々な研究を進め てきた。

濡れ環境である人体の消毒を行うためには、液中の 殺菌が必要となってくるが、これまでに液中の pH を 4.8 以下に下げることで殺菌力が 100 倍程度になる低 pH 法という技術を開発している[3, 4]。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[5]。電気的



図1 LF(Low Frequency) プラズマジェット[1,2]。

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。気相中から供給した活性酸素 種により液中の殺菌が行われるのであるが、一般的に プラズマで生成された活性酸素種の半減時間は短く、 液中の活性酸素の濃度は空間分布を持つことが想定さ れ、気液界面でのみ効果的な殺菌効果が得られる。そ のため人体の消毒と言っても、血液の消毒などではな く、う蝕や褥瘡と言った人体表層の感染疾患の消毒に 好適である。逆に言うと長期残存性が無い殺菌手法で あるために、従来の殺菌剤とは異なり人体に対する為 害性は少ないと期待できる。

### 2. プラズマ処理水による殺菌

菌液にプラズマを直接照射する実験系で低 pH 法を開 発したが、最近は、プラズマを照射した水が特定の条 件下では殺菌活性が得られるのが判明したために、こ のプラズマ処理水に関する研究を中心に進めている [6]。プラズマ処理水の殺菌活性は時間と共に減衰する が、半減時間が温度依存であり、低温にすることで長 い半減時間が得られる。室温では数分程度であるもの の、氷で冷やすことで数時間程度に長くすることが出 来、臨床での消毒治療のためには実質的に冷却が必須 である。半減時間はアレニウスの法則に従っており、 体温では数秒で失活すると予想され、人体に対しての 為害性が少ないと考えられる。菌液の直接照射で発見 された低 pH 法と同じ様に、酸性条件下でのみ高い殺菌 力が得られるために、基本的な物理化学機構は同等で あると考えられる。しかしながら、02-・の半減時間は プラズマ処理水の半減時間よりも短いために、プラズ マ処理水中で 02-・が残存しているとは考えにくい。電 子スピン共鳴法でプラズマ処理水の計測を行ったが、 直接、冷凍して測定しても 0<sup>2</sup>・の信号は得られなかっ た。しかしながら、スピントラップ剤を混合すること で 02-・のスピンアダクト信号が得られた事から、02-・ の前駆体となる活性種 X が存在していることが示唆さ れた。この活性種 X が 0<sup>-</sup>・を放出することで、酸性環 境下での高い殺菌力が得られたと推察される。プラズ マ処理水の半減時間の温度依存をスピントラップ法で 測定したところ、殺菌活性と同じ温度依存の傾向を示 しており、活性化エネルギーもほぼ一致していた。

さらにプラズマ処理水中から活性種 X を分離するた めに、イオンクロマトグラフを用いて各成分に分画を 行ったところ、活性種 X のみの分離精製に成功した。 このように、クロマト分離によりプラズマ処理水中に は 02<sup>-</sup>・の前駆体となる活性種 X が存在していることが 分かっているが、殺菌作用が活性種 X から放出された HOO・ではなく活性種 X が直接作用している可能性もあ り詳細な検討が必要であった。

プラズマ処理水の殺菌活性は一次反応により時間減 衰するが、この半減時間が温度のみならず pH にも依存 しており酸性条件下では半減時間が伸張することから、 活性種 X が高濃度に保たれる効果と、酸解離平衡によ る効果が同時に進む。微生物と殺菌因子の化学反応で 殺菌が進むが、プラズマ処理水の殺菌作用に関して、 活性種 X が直接的に作用しているのか、活性種 X から 放出される H00・が間接的に寄与しているのかを反応速 度論を用いて検討した。それぞれの pH において、活性 種 X と HOO・の濃度を実験結果とモデルにより計算を行 い、殺菌速度との比較を行った(図2)。H00・の場合 に原点を通る直線が得られたことから、活性種 X が直 接作用するのではなく、活性種 X から生成された HOO・ が最終的な殺菌因子であると推察した。本研究のよう な、プラズマー生体間相互作用への化学反応速度論の 適用は、プラズマ医療分野における作用機序解明に向 けて今後重要になっていくであろう。

# 3. プラズマ直接照射とプラズマ処理水の液中殺菌力の 比較

プラズマ直接照射の場合と、間接的な照射とも言え るプラズマ処理水を用いた両方の場合で、活性種供給 方法が異なっているのにもかかわらず低pH法が同様に 有効であるというのは興味深い実験事実である。両者 の実験条件において、0<sup>2</sup>・のスカベンジャーである



図 2 PTWによる大腸菌の殺菌において[活性種X] と[HOO・]に対する殺菌速度。

SOD(Superoxide dismutase)の添加により殺菌力が格段 に低下していた。ここで、直接照射の場合においても、 照射される菌懸濁液中にプラズマ処理水が生成されて 殺菌が進んでいたと仮定し、菌懸濁液に直接照射する 場合と、酸性に調整した液体にプラズマを照射してか ら菌懸濁液を混合する場合で、それぞれプラズマ照射 条件は同等にして殺菌実験を行ったところ、図3に示 す様に殺菌力がほとんど同じであることが判明した。 つまり、プラズマ照射時間で規格化すると、直接照射 とプラズマ処理水経由で同じ殺菌力であると解釈でき る。また、ラジカルジェットでも同様の結果が得られ、 これらの事から、低 pH 法においてプラズマの直接照射 による殺菌は、プラズマ処理水を経由した殺菌である と結論づけられる。プラズマ処理水中には半減期が数 分程度の活性種 X が残存するが、上述したように半減 時間が温度依存であることから、液体を十分に冷却す ることで殺菌活性種を液中に保存することが出来ると いう解釈をするとわかりやすい。つまり、プラズマ処 理水の冷蔵保存とは、低 pH 法で有効な活性種を前駆体 として溶液中に濃縮する効果が得られる。このため、 直接照射ではプラズマ照射時間と殺菌時間が基本的に 一致するもののの、プラズマ処理水ではプラズマ照射 時間と殺菌時間が必ずしも一致しない。言い方を変え ると、長時間照射したプラズマ処理水中には高濃度の 活性種が蓄えられており、それを用いて殺菌実験を行 うと、プラズマ照射を行った時間の分だけの殺菌因子 を一度に供給するために高い殺菌力が得られるという ことである。このような考え方は臨床での消毒利用を 考えると非常に好都合である。う蝕治療において共同 研究者の歯科医からは 1 分以内の消毒処理を要望され ているが、直接照射だと1分以内のプラズマ生成しか できないために、殺菌力も限定的である。それに対し て、プラズマ処理水を用いることで、例えば、10分間



図3 プラズマ直接照射とプラズマ処理水を用い た殺菌実験(*E. coli*, pH3.8)。

のプラズマ照射を行った処理水はそれだけの活性種が 蓄えられており、処理水を用いた殺菌処置は短時間で 可能であると言える。これまでの研究でプラズマ処理 水の殺菌力は非常に高く、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、無希釈のプラズマ処理水では、*Bacillus subtilis*(芽胞)の菌濃度を10<sup>-22</sup>に、*Escherichia coli* では 10<sup>-3000</sup>にまで減少させる画期的な殺菌力があり、 過酸化水素で 100%相当の殺菌力であることが判明し ている。このような高い殺菌力が安全に人体へ利用可 能となれば非常に付加価値の高い消毒処置が期待でき る。

一般的に、プラズマからは様々な活性種が同時に溶 液中に供給されるが[7]、低 pH 法が有効な条件下では OH・、<sup>1</sup>0<sub>2</sub>、0 などの短寿命な活性種の寄与は殺菌力と いう観点からは皆無だと言える。人体応用を考えると このような短寿命系の活性種は非特異性に有機物質と 反応するために人体に対する副作用がある可能性があ った。プラズマ処理水を用いる事で、このような活性 種の供給を防ぎながら、プラズマ処理水のキー活性種 である活性種 X のみを供給することができると言え、 これはそれぞれの活性種ごとの半減時間の差を利用し た、活性種の選択的供給であると言うことができる。

これまでプラズマ処理水の研究は基礎的な物理化学 の研究を中心に学術的な課題を解決するために進めて きたが、臨床応用を考えても利用価値が高い技術が開 発できた。さらに液中の物理化学反応を明らかにする ことで、今後、直接照射の場合の反応素過程を解明す るのにも重要であると結論づけられる。

# 4. 低 pH 法を用いた大気圧低温プラズマによるブタ皮 表面の殺菌

大気圧低温プラズマは酸化ストレスを生体表層へ局 所的に供給するという特徴があり、細菌感染した生体 表面の消毒技術の歯科や外科分野への応用研究を進め ている。一般的に生体表面は濡れ環境であることから、 液中における殺菌が重要である。我々は菌懸濁液にプ ラズマを照射する際、溶液のpHを4.7以下に調整する ことで、中性条件下と比較しD値(生菌数を1/10に減 少させるために必要な時間)が1/100と劇的に殺菌効 果が向上する"低pH法"を開発した。しかし、菌懸濁 液にプラズマを照射して殺菌を行う *in vitro*の実験系 に比べ、直接生体表面にプラズマを照射して殺菌を行 う *in vivo*の実験系は課題が多い。生体組織表面にお けるプラズマ殺菌は、

組織表面の微細構造

②組織の pH 緩衝能

③組織による活性種のスカベンジ

により、プラズマの殺菌効果は弱まると考えられる。 また、殺菌効果の低下のほか、プラズマ照射による、 組織の熱的損傷が懸念される。

本研究では、ヒト皮膚組織のモデルとしてブタ皮を 用い、プラズマ直接照射による低 pH 法の殺菌効果およ び為害性の有無を確認した。すなわち、あらかじめ表 皮を無菌処理したブタ皮に黄色ブドウ球菌懸濁液を塗 布した後、pH バッファーを塗布することでブタ皮表面 の pH を酸性と中性に調整し、プラズマ殺菌を行った。 殺菌効果の確認は、プラズマ照射したブタ皮を寒天培 地に押し付け、生育したコロニーを観察することで行 った。

その結果、ブタ皮表面の pH を 3.5 程度に調整してプ ラズマを照射した系では、pH 6.5 程度に調整した系と 比較して、プラズマ照射領域の生菌数が減少していた ことから(図4)、低 pH 法はブタ皮表面でも有効である ことが確認できた。また、ブタ皮のプラズマ照射領域 はプラズマ非照射のサンプルと比較して目立った変化 が確認されなかったことから、熱的負荷は比較的小さ いものと考えられる。今回はプラズマの直接照射によ る実験により、低 pH 法は有効であることを示した。

世界的にはpHを調整せずに人体組織にプラズマを照 射するだけの実験が行われているが、我々の開発した 低pH法はプラズマ消毒が実用化されるならば必須の技 術であることを実証したと言える。今後はプラズマ処 理水による殺菌力の実証を進め、疾患によってプラズ マ照射とプラズマ処理水による殺菌技術を使いわけれ るようにする予定である。

#### 5. プラズマ処理水による殺菌

歯科医療の領域では、う蝕、根管、歯周病治療にお ける消毒への適用を広く検討しており、各種モデルを 構築しながら殺菌力・安全性の評価を進めている[8,9]。 ヒト抜去歯を用いてう蝕感染モデルを作成して殺菌力 の評価を行っている。乳酸を用いて脱灰させたあとに (図5)、Streptococcus mutansを7日間連続で接種し



図4 プラズマ直接照射とプラズマ処理水を用い た殺菌実験(*E. coli*, pH3.8)。



図5 脱灰を行ったヒト抜去歯のマイクロフォー カスX線CTによる断層像。

う蝕感染モデルを構築した。切削器具にて感染歯質を 採取し生菌数により殺菌効果を評価した結果、プラズ マ処理水を10秒程度作用させることで十分な殺菌効果 が得られた。深さ方向の殺菌力を評価したところ歯面 より0.8mm、1.6mm、2.4mmの深さ位置で、10<sup>5</sup>レベルの 菌数は、検出限界(10<sup>9</sup>)以下となり、感染歯質の殺菌 に成功した。今回はプラズマ処理水を用いた殺菌であ るが、以前はプラズマの直接照射で実験を行っており 180秒程度のプラズマ照射が必要であったが、今回はプ ラズマ処理水を用いたことで10秒程度の処置で十分で あることが判明した。このような十分な殺菌力を得ら れたことから、臨床的にも十分に実用的に使える可能 性を秘めている技術であると言える。

#### 6. 謝辞

本研究は物理学の範囲を超えたものであり、多くの 共同研究者の協力に感謝する。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 ー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・学生の皆様にも繊細な 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。

# 7. 文献

北野勝久、応用物理学会誌、4月号、(2008).
 日本国特許第4677530号.米国特許 8,232,729号.
 S. Ikawa, Plasma Process. Polym., 7, 1, pp.33, (2010).

- [4] 日本国特許第 4408957 号.
- [5] E. Takai, J. Phys. D: Appl. Physics. 46, 295402 (2013).
- [6] 特願 2012-103800. 特願 2013-109827.
- [7] A. Tani, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 01AF01 (2015).
- [8] H. Yamazaki, Dental Mat. Journal, 30, 384 (2011).
- [9] E. Usui, The Japanese Journal of Conservative Dentistry Vol.58,101-108 (2015).

溶融金属の物性測定

## 1. はじめに

液体の物性を精密に調べるためには、液体を一ヶ所 に保持する必要がある。低融点の物質の場合は、容器 を用いることで液体を一ヶ所に保持できる。しかし液 体が高温になると、容器の溶融や容器と液体が化学反 応を起こす恐れがあるため、高温の融体の熱物性を精 密に測定することは著しく困難である。そのため、高 温で活性なアクチノイドを含む融体の熱物性は殆ど知 られていない。すなわち、アクチノイドの融体に関す る物理化学は完全に未知の領域であり、もしアクチノ イドである U を含む合金融体の熱物性の評価とその物 性発現メカニズムが解明できれば、アクチノイド融体 物理化学という新しい学問領域を切り開く鍵となりう る。本研究では、UとZr-Feの合金に着目する。なぜな ら、Zr-Fe 系は液相中の Zr-Fe が強い相互作用を有して いる深い共晶系であるため、Zr-Fe 組成の違いによって 液相の性質が大きく変化することが予想されるためで ある。また、U-Zr-Fe 合金は福島第一原子力発電所の炉 心溶融事故において溶融流出した炉心溶融物に含まれ ていると考えられており、事故進展過程の解明という 観点からも U-Zr-Fe 溶融合金の物性に興味が持たれて いる。

融体の熱物性は学術的・工学的に大きな興味を持た れているが、前述のように正確な物性の取得が難しい という問題点から研究が殆ど進んでいなかった。とこ ろが近年、浮遊法の一種である静電浮遊法(1)の開発が 大きく進み、融体を浮遊させることで容器の問題を解 決し、正確な熱物性を測定することが可能となった。 静電浮遊法は図1に示すように帯電させた試料とその 周囲に配置した電極との間に働くクーロン力を利用す る浮遊方式であり、浮遊した試料は加熱用レーザーを 照射することで溶融できる。本手法は他の浮遊法とは 異なり、浮遊した液滴は真球に近い形状となるため、 熱膨張率、表面張力及び粘性係数等の熱物性の正確な 測定が可能である。すなわち、静電浮遊法を用いれば U-Zr-Fe 合金融体の正確な熱物性を測定できると考え られる。静電浮遊法は、日本では JAXA のグループが中 心となって研究を進めている<sup>(2)</sup>。

このような背景のもと、本研究では静電浮遊法を U を含む融体に適用し、アクチノイド融体である U-Zr-Fe

# 大石佑治、山中伸介

合金融体の熱物性を正確に評価することによって、ア クチノイド融体の一種である U-Zr-Fe 合金融体の熱物 性を総合的に理解することを目的とする。Zr-Fe 溶融合 金については JAXA の研究グループと共同研究を行い、 JAXA の静電浮遊装置を用いて熱物性を測定する。また、 核燃料の取扱いが可能である大阪大学において静電浮 遊装置を作製し、Uを含むアクチノイド融体の熱物性を 測定する。



図1 静電浮遊装置の概略図と、浮遊している試料の 写真。

#### 2. 実験方法

Zr-Fe は共晶組成 Zr<sub>0.76</sub>Fe<sub>0.24</sub> における共晶温度は 928 ℃であり、Zr の融点 1855 ℃や Fe の融点 1536 ℃ と比べて非常に低い温度で溶融する。そこで、共晶組 成を含む Zr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> (x = 0.12, 0.24, and 0.50)の組成 の直径 2mm 程度の大きさの試料をアーク溶解法によっ て作製し、静電浮遊実験に使用した。作製した試料の 外観図を図 2 に示す。

静電浮遊法装置内で浮遊溶融した試料をカメラで撮

影して体積を求め、試料の重量と体積から 溶融合金の密度を得た。また、溶融合金の 粘性と表面張力は液 滴振動法<sup>(2)</sup>によって測 定した。



図2 試料の外観図。

### 3. 実験結果

# 3-1 Zr-Fe 溶融合金の熱物性測定

図3に、測定した Zr-Fe 溶融合金の密度、粘性、表面張力の温度依存性を溶融 Zr, Fe の文献値<sup>(2), (3)</sup>と共に示す。溶融合金の密度は組成の変化に伴いほぼ線形に変化し、粘性は共晶組成のx = 0.24のときに極大となる。また、溶融合金の表面張力は Zr とほぼ同程度であることが分かった<sup>(4)</sup>。



図 3 Zr-Fe 溶融合金の(a)密度、(b)粘性、(c)表面張力 の温度依存性。

# 3-2 静電浮遊装置の作製

Zr-Fe 溶融合金の熱物性測定を通して得られた知見 を元に、JAXA の研究グループの支援を受け、静電浮遊 装置を大阪大学において作製した。図4に、大阪大学 で作製した静電浮遊装置の外観図と、浮遊している A1 の球の様子を示す。A1の球を安定的に浮遊させること に既に成功している。



図4 静電浮遊装置外観と浮遊する Al 球の様子。

# 4. 終わりに

Zr-Fe 合金融体に静電浮遊法を適用することにより、 Zr-Fe 合金融体の密度、粘性、及び表面張力を測定する ことに成功した。また、静電浮遊装置を大阪大学にお いて作製した。

### 5. 今後の課題

- (1) U-Zr-Fe 合金融体の物性測定。
- (2) 放射光を用いた微細構造解析。

### 6. 文献

- W. K. Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man,
   G. Gutt, A. Rulison, R. E. Spjut. Rev. Sci. Instrum.,
   64 (1993) 2961- 2970.
- (2) T. Ishikawa, P. -F. Paradis, J. T. Okada, and Y. Watanabe, Meas. Sci. Technol., 23 (2012) 025305.
- (3) T. Iida, RIL. Guthrie, The Physical Properties of Liquid Metals. Oxford: Oxford Univ Press; 1988.
- (4) Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, J. T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, and S. Yamanaka, J. Nucl. Sci. Technol., DOI: 10.1080/00223131.2016.1174626 (2016).
# 量子ビームと生体及び超分子等との相互作用、物性解析、 生体物質の分析に関する研究

粟津邦男,間久直,石井克典,真鍋勇一郎,本多典広

#### 1. はじめに

レーザーや量子ビームは発見以来の発展は目覚しく、 医療への応用が進んでいる。本研究室では医用光学、 光生物学、保健物理学などを基礎とし、レーザーをは じめとする量子ビームと生体及び超分子等との相互 作用、物性解析、生体物質の分析に関する研究を行っ ており、これらの基礎(光生体相互作用,放射線生体影 響)から応用(臨床に利用できる技術開発)および装 置開発(開発技術のシステム化)に至る一貫した医工 融合研究を推進し、新しい医療光技術の産業・臨床応 用を目指している。以下に、本年度の研究活動概要を 述べる。

#### 2. レーザー診断・治療技術

# 2-1. 定量的な光診断シミュレーションの開発に向けた 生体組織の正確な光学特性値の決定

定量的な光医療を実施するためには対象組織の光学 特性値(吸収係数 $\mu_a$ 、散乱係数 $\mu_s$ 、異方性因子g、およ び屈折率n)を用いて光伝搬シミュレーションを行う必 要がある。光学特性値の計測に用いられる代表的な手 法は積分球光学系と逆モンテカルロ(inverse Monte Carlo: iMC)法を用いたものであるが、iMC 法を用いた 計算ではgの値が $\mu_s$ に強い影響を与える。また、生体



図 1: 実測した異方性因子 g を用いてトリ胸肉の 散乱スペクトルを計測した結果 (measured g),お よびgを一定の値として計測した結果 (g=0.9) と の比較。

組織のgは 0.9 程度と知られている一方で、吸収、およ び波長への依存性も報告されている。本年度の研究で はgの実測値に基づいた正確な $\mu_s$ の決定を目的として、 波長 600~900 nm における生体模擬試料および生体組 織のgを測定し、gの実測値を用いて光学特性値を算出 した。

実測した g の値を用いて光学特性値を算出すること により μ<sub>s</sub>の値が変化した(図 1)。吸収、および波長へ の依存性を考慮した g の値を用いて μ<sub>s</sub>を決定すること によって定量的な光医療の実現に貢献できる。

# 2-2. 動脈硬化プラークの強調観察に向けた波長 1200 nm 帯マルチスペクトル血管内視鏡の開発

動脈硬化症診断において、急性冠症候群を引き起こ す要因となる不安定プラークを同定する手法が求めら れており、分光分析などを用いたプラークの組成を評 価する診断技術が盛んに研究されている。診断技術の ーつである近赤外マルチスペクトルイメージング (near-infrared multispectral imaging: NIR-MSI) は、血管 内視鏡とのマルチモダリティにより、プラークの形態 情報および分光情報の同時取得が可能であると考えら れる。本年度の研究では、波長 1200 nm 帯マルチスペ クトル血管内視鏡の開発を目的とし、動脈硬化プラー クファントムを用いてその有効性について検討を行っ た。

血管内視鏡を用いた不安定プラークファントムの可 視光観察像(図2(a))ではプラーク模擬部の判別が困



図 2: 波長 1200 nm 帯マルチスペクトル血管内視 鏡による不安定プラークファントムの観察. (a) 血管内視鏡の可視画像, (b) スペクトルアングル マッパー法によるマルチスペクトル画像. 難であったのに比べ、マルチスペクトル画像(図2(b)) ではプラーク模擬部を明瞭に観察することができた。

# 2-3. 迅速な薬剤輸送に向けた複製能欠損センダイウイ ルス粒子への光感受性物質の封入

光線力学的治療法(photodynamic therapy: PDT)は光 感受性物質と光照射による光化学反応を利用したがん 治療法である。肺がん、胃がん、および悪性脳腫瘍な どに有効な治療法であるが、光感受性物質が体内に残 存することで生じる副作用の防止のための術後の遮光 期間、光感受性物質を投与後、光照射を行うまでの待 機時間の短縮、また、がん組織への光感受性物質の集 積性の向上が求められている。そこで、標的細胞と迅 速に融合する hemagglutinating virus of Japan envelope

(HVJ-E)に光感受性物質である protoporphyrin IX
 (PpIX) 脂質を封入した新規光感受性薬剤 porphyrus
 envelope (PE)を開発し、PE を含んだ培地に抗がん剤
 耐性前立腺がん (PC-3)を通常の PDT よりも遥かに短い 10 min だけ浸漬させた場合の PDT 効果を検討した。

図 3 に、波長 405 nm のレーザーをパワー密度 100 mW/cm<sup>2</sup> で 60 s 照射した 24 h 後の PC-3 細胞の細胞生存 率を示す。HVJ-E への PpIX 脂質の封入量が 5.5~9.5 pmol/HAU である場合、封入量の増加に伴って細胞生存 率が低下した。封入量 9.5 pmol/HAU において,細胞生 存率が約 10%まで低下し,十分な PDT 効果が得られる ことが示された。

HVJ-E の迅速な薬剤輸送に着目し、抗がん剤耐性前 立腺がんに対する短時間浸漬でのPDTを検討した結果、 PEを用いた PDT は浸漬時間 10 min でも十分な殺細胞 効果を誘起することが示された.



Enclosure rate of PpIX lipid [pmol/HAU]

図 3: HVJ-E への PpIX 脂質の封入量を 0.35~9.5 pmol/HAU とした PE を用いた PDT 後の PC-3 細胞の生存率。

#### 3. レーザーイオン化質量分析

## 3-1. 経皮投与型薬剤のイメージング質量分析

新規ワクチン接種方法として注射によるワクチン投 与方法と比べ低浸襲である経皮ワクチンが注目されて いる。注射投与の場合では、ワクチン抗原と併用する ことでその効果を増強させる免疫賦活剤(アジュバン ト)が用いられているが、現状の経皮ワクチンと併用 可能なアジュバントが見つかっていない。そこで、本 研究では非標識での測定が可能である、MALDI

(matrix-assisted laser desorption ionization)を用いたイ メージング質量分析を用いた皮膚組織内におけるアジ ュバントの分布の測定を目的として、イオン化に適切 なイオン化補助剤(マトリックス)の検討を行い、皮 膚組織内のアジュバントの検出を試みた。

蒸留水を用いて濃度 100 ng/μL のアジュバント (imiquimod) 溶液を作製し、5.0 μL をマウスの皮膚組 織表面に滴下した。滴下後、親水性ゲルパッチを表面 に貼り付け、24 h後に皮膚組織を摘出した。摘出した 皮膚組織を厚さ5 μm に薄切し、indium tin oxide (ITO) による導電性コーティングが施されたスライドガラス に貼り付け、真空下で乾燥させた。乾燥後、0.1%トリ フルオロ酢酸水溶液とエタノールを1:1 (v/v) で混合し た溶媒を用いて濃度 10 mg/mL のマトリックス (α-シア ノ-4-ヒドロキシケイ皮酸)の溶液を作製し、スプレー で塗布した。再度乾燥させた後、MALDI 飛行時間型質



0 1000

図 4: アジュバントを経皮吸収させた皮膚組織 切片の光学画像、およびイオン像。 量分析計によりイメージング質量分析を行った。

24 h後に摘出した皮膚組織切片の光学画像、および アジュバントのイオン像を図 4 に示す。アジュバント のプロトン付加イオン、およびナトリウム付加イオン が皮膚組織表面、および内部から検出され、これらの イオンは同一サンプルスポット上で検出された。これ より、アジュバントが投与から 24 h後までに皮膚組織 表面から内部へと浸透している可能性が示された。

# 3-2. 中赤外レーザーを用いた大気圧イオン化質量分析 法の検討

生体高分子の網羅的な解析において質量分析は極め て広く用いられており、イオン化法は重要な技術基盤 である。創薬などにおける分析で代表的に用いられて いる ESI (electrospray ionization) は、不揮発性緩衝剤 や過剰な有機溶媒といったタンパク質の試料調製の過 程で試料溶媒に含有される成分がイオン化を阻害する ことが知られている。本研究では、中赤外レーザーを 用いた大気圧イオン化質量分析に注目し、水が吸収ピ ークを持つ波長 3,および 6 μm 帯においてペプチド を効率良くイオン化できる条件の検討を行った。

中赤外レーザーとして,波長 3 µm 帯では光パラメ トリック発振方式の,波長 6 µm 帯では差周波発生方 式の波長可変レーザーを用いた。測定試料にはペプチ ド(アンジオテンシン II)を用い、0.1%トリフルオロ 酢酸水溶液を溶媒として濃度 10 pmol/µL の溶液を作製 した。同溶液を,波長 2.70~3.10 µm, 5.80~6.38 µm のレーザーによりイオン化させて質量スペクトルを測 定した結果、波長 3 µm 帯、および 6 µm 帯において、



図 5: 波長 2.88 µm、および 6.00 µm のレーザー 照射によって得られたペプチド (アンジオテンシ ン II) の質量スペクトル。

それぞれ、波長 2.88 μm、および 6.00 μm で最もペプチ ドのイオン信号強度が高くなった。図4に、波長 2.88 μm、 および 6.00 μm の中赤外レーザーを照射して得られた 質量スペクトルを示す。ペプチド(アンジオテンシン II)のプロトン付加イオンが検出されていることがわか る。また、波長 3、および 6 μm 帯いずれの波長におい ても同程度のイオン信号強度が得られた。波長 3 μm 帯 における水の吸収係数は、波長 6 μm 帯におけるそれよ りも約 5 倍大きいにもかかわらず、イオン信号強度が 両波長域でのレーザーでほぼ同程度であったことから、 イオン化効率は溶媒の吸収係数以外の要因にも依存す ることが明らかとなった。

# 4. 生体組織の光学特性・光伝播シミュレーション 4-1 はじめに

定量的な光医療を実施するためには対象組織の光学 特性値(吸収係数; $\mu$ a,散乱係数; $\mu$ s,異方性因子; g,屈折率;n)を用いて光伝搬シミュレーションを行 う必要がある.光学特性値の算出は一般的に積分球光 学系と逆モンテカルロ(iMC)法を用いて行われるが, iMC 法を用いた計算ではgが $\mu$ s に強い影響を与える. また生体組織のgは 0.9 程度と知られている一方で, 吸収・波長依存性も報告されている.本研究ではgの 実測に基づいた正確な $\mu$ sの決定を目的として,生体模 擬試料および生体組織のgを波長 600<sup>~</sup>900 nm の範囲で 測定した.またgスペクトルを考慮して光学特性値を 算出した.

#### 4-2 実験方法

トリ胸肉を厚さ5 µm に薄切し、2 枚のカバーガラス と厚さ5 µm のスペーサーを用いて保持した.光源には ハロゲンランプを使用し、回転台の中央に設置した試 料に対して垂直にビームを照射した.光軸を 0°として 180°までの範囲において回転台に固定したコア径 400 µm のマルチモードファイバーを回転させ、各角度にお ける散乱光強度スペクトルを分散型分光器を用いて測 定し、g スペクトルを算出した 1).光学特性値の算出 ではトリ胸肉の n として 1.38 を iMC 法に入力した.g スペクトルはノイズの除去を行った後に g の分解能を 0.005 として 0.97 から 0.98 の間で離散化し、iMC 法に 入力した

#### 4-3 実験結果

図 6 にトリ胸切片の g スペクトルを示す.g は波長  $600^{7}00 \text{ nm}$  にかけて増加した.また一般的な値として 知られている 0.9 と比べて全波長において g が大きか った.図 7 に実測した g および一般的な値である 0.9 を用いて算出した $\mu$ s スペクトルを示す.実測した g

を用いるとµsは全波長において増加した.また短波長 側ではgスペクトルの形状の影響を受けてスペクトル に歪みが生じた.µsが増加すると,光子のフルエンス は生体組織に入射した直後に急激に減衰する.したが ってgを0.9で一定とした場合は光伝搬が過大に評価 されると考えられる.

## 4-4 結論

実測した g を用いて光学特性値を算出することによ  $9 \mu s$ の値およびスペクトル形状が変化した.  $\mu s$ の変 化は光伝搬に影響を与えるため, 波長・吸収依存性を 考慮した g を用いて $\mu s$ を決定することによって定量 的な光医療の実現に貢献できる.

#### 5. 放射線生態影響評価

放射線リスクの定量評価ついては総線量をパラメー タとする線形閾値無し(LNT)仮説が根底にあり、現在 の放射線防護の基礎や実験結果の理解に利用されてい るが、リスクの過大評価、実験結果の理解が不正確に なる等の欠点がある。問題を解消するためには線量率 効果の考慮が重要であることを示唆する実験があった が、長年数理モデルが存在しなかった。我々は線量率 効果を考慮した統一的な理論的枠組を持った数理モデ ル(Whack-A-Mole(WAM)モデル)を開発した。これま でマウスの放射線による誘発された遺伝的突然変異し か適用出来ていなかったが、今年度あらたにショウジ ョウバエ、トウモロコシ、トウモロコシ、ムラサキツ ユクサ、キクの放射線誘発突然変異の実験データに適 用出来る事が分かった<sup>(1)</sup>。

#### 6. 文献

(1) Y. Manabe, T. Wada, Y. Tsunoyama, H. Nakajima, I. Nakamura, M. Bando, J. Phys. Soc. Jpn., 84(2015), 044002.



# 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 (図1参照)。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(図2 参照)<sup>(3)</sup>。さらに、磁性論理演算素子が駆動するために 必要な、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について、実 験的にも動作確認を行った。

今までの磁性論理演算素子は、全て、2次元に配列 したものであるが、構造的には3次元配列も考えられ る<sup>(5)</sup>。3次元配列を行うと、単位面積当たりの素子数が 増やせるだけではなく、さらに複雑な論理演算も可能 となる。しかし、その反面、素子の動作条件が狭くな ることが予想される。

本研究では、3次元配列を行った磁性論理演算素子 に関して、その構造と動作可能かどうかの基礎検討を 行った。

#### 2.3次元素子の構造

図3に、従来、研究を行ってきた2次元配列の素子 と3次元配列の素子の例を示す。(a)のように、2次元 素子では、x-y平面内において、Input A(情報入力ドッ トA)、Input B(情報入力ドットB)、Input C(情報入力 ドット C)に挟まれる位置にOutput Z(情報出力ドット Z)が配置される。Input A と Output Z、Input B と Output Z、Input C と Output Z との間には、それぞれ、磁気的 な相互作用が生じているため、それらの相互作用下で 最もエネルギーの低くなる磁化状態に遷移する。遷移 後のOutput Z の磁化の向きが演算結果となる。

これに対し、3次元配列の素子では、Output Z と同 一平面内にあるのは Input A のみで、Input B と Input C は、Output Z の上下にある。このような素子におい ても、Output Z は、他の3つの入力ドットと磁気的な 相互作用を有するため、2次元配列の素子と同様に動 作するはずである。しかし、磁気的な相互作用を介す る磁力線の向き、配置などが異なるため、動作するた めの配置に工夫が必要である。

そこで、本研究では、若干の検討により動作可能な ことを見出した、図4に示す。3次元構造に関して、 マイクロマグネティクス・シミュレーションを行い、 演算とその可能な外部磁場範囲について検討した。



図1 磁性論理演算素子の模式図と演算結果。



図2 情報を入力した時の磁化状態と演算後の磁化状態。



#### 3.3次元素子の動作

図4に示した構造の素子に対して、マイクロマグネ ティクス・シミュレーションを行った結果を図5に示 す。図5(a)に示す初期状態には、全ての情報入力ドッ トには"0"を入力しておく。Output Zには、あらか じめ"0"を入力した。この状態から、60.5 kA/mのク ロック磁場を入力して演算を行ったところ、(b)のよう に、Output Z は"1"となった。これは、図1に示す NOR 演算が行われたことを示す。さらに高いクロック磁 場を印加すると、Input C の情報も"1"となってしま い、入力した情報が変化してしまった。従って、演算 が行われ、かつ、入力した情報が変化しない磁場の範 囲が、素子として正しく動作する範囲となる。

また、図6に示すように、全ての情報入力ドットに は"0"を入力しておき、Output Z に"1"を入力した 状態から、60.5 kA/mのクロック磁場を入力して演算を 行ったところ、(b)に示すように、Output Z の情報 は"1"のままであり、図5および6の結果から、 Output Z の情報にかかわらず、NOR 演算が行われるこ とがわかる。

全ての、情報の組み合わせについて、同様に検討を 行ったところ、図7に示すように、全ての演算が」 く行われる磁場領域が存在し、その範囲は、57.8-( kA/mであった。

### 3. まとめ

本研究では、磁性論理演算素子を高集積化し、高機 能化するための方法である、3次元配列構造を有する 磁性論理演算素子について検討を行った。その結果、 全ての情報入力状態から演算を行った時、磁性論理演



図4 3次元素子における構造。

算素子として、正常に動作するクロック磁場の範囲が 存在した。現在、実験的にも本演算の一部を確認して おり、今後、全ての演算に関して実験的に確認する予 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) 岩城圭亮、若狭凌生、野村 光、中谷亮一、電子情報通信学会技術研究報告、115 巻(2015) 19-22.







図 6 (a) (Input A, Input B, Input C, Output Z) = (0, 0, 0, 1) の状態の素子に(b)クロック磁場 60.5 kA/m、(c) ク ロック磁場 72.9 kA/m を印加した時の磁化状態。 (d)磁化の向き表すカラーコード。



正常動作範囲。

# Edge-free SPS による Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> セラミックスの高配向化

井藤幹夫

# 1. はじめに

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>は MAX 相と呼ばれる一連の化合物セラミッ クスの一種であり,高い電気伝導性および熱伝導性を 有するとともに, 高弾性率や耐酸化性を示すなど, 金 属的な特性とセラミックス的な特性をあわせもつユニ ークな材料であることから注目されている. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> は その結晶構造から物理的・機械的性質に異方性を有し ており, 配向性を有する多結晶焼結体の合成も試みら れている. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>や同じ MAX 相である Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>におい て、12T の強磁場中スリップキャストにより各粉末粒 子の結晶方向をそろえ、その後 SPS することにより高 い配向性を有する多結晶焼結体の合成が可能であるこ とが報告されている(1,2).一方,層状構造を有する熱電 酸化物として知られている Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>に対し, SPS にお いて, ダイ内での焼結体の自由変形を利用した "edge-free SPS"により配向性を有する Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>焼結体 の合成が可能であることも報告されている(3).またよく 知られているように、Nd-Fe-B 系磁石においても熱間 加工により微細結晶粒の c 軸をそろえた異方性磁石材 料が作製されている. このように、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>においても いわゆるホットフォージにより、微細組織からなる各 結晶粒の方向をそろえた異方性を有する焼結体の合成 が期待される、そこで本研究では、メカニカルミリン グおよび SPS により作製した 10mm oの円柱状の Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>焼結体に対し, 内径 20mm  $\phi$  の黒鉛ダイを用い, SPS 装置を使用して焼結体を自由変形させ、配向性を 有する Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>多結晶焼結体を合成することを試みた.

#### 2. 試料合成方法および評価法

Ti, Si, TiC 粉末を 1:1:2 のモル比にて 10g 秤量し, 遊星型ボールミルを用いて 150rpm, 1h 湿式ミリングを 行った. 得られた混合粉末 5g を SPS により 100℃/min



図1 変形前焼結体(左)および1300℃自由変形後焼 結体(右)の外観写真.

の昇温速度で加熱, 1250℃で 30min, 真空中にて熱処 理し, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>相を合成した. 作製された Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>粉末を 再度遊星型ボールミルを用いて 150rpm, 5h の湿式ミリ ングを行った. このミリング粉末 1.5g に対し, 内径 10mm  $\phi$  の黒鉛ダイを用い, 1300℃で 5min, 真空中 50MPa の加圧下で SPS することにより焼結体を得た. 次に, この 10mm  $\phi$  の円柱状焼結体を, 内径 20mm  $\phi$  の 黒鉛ダイを用いて, SPS により真空中雰囲気下, 昇温 速度 50℃/min, 1150℃から 1300℃まで 50℃おきの各温 度で 12min 保持し, 自由変形させた. 加圧力は昇温時 40MPa, 温度保持中は 50MPa とした. 得られた各種試 料に対し, Lotgering 法を用いた配向度の評価, SEM 微 細組織観察, XRD による相同定や密度測定のほか, マ イクロビッカースによる硬度試験を行った.

## 3. 実験結果および考察

SPS 法により作製された自由変形前の焼結体は、わずかに TiC 相や TiSi<sub>2</sub>相を含むものの、ほぼ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>相から構成されていることが確認された.焼結した後の状態では、焼結体はほとんど配向しておらず、



図 2 各保持温度で得られた配向体の XRD パターン および Lotgering 因子 F.



図 3 1250℃で自由変形させた焼結体の破面(上下方向 がプレス方向).

Lotgering 法による配向度は 0.16 程度と低い値であった. その後内径 20mm φの黒鉛ダイ内で 1300℃にて SPS 処 理された試料は、図1に示すように円盤状の焼結体と なっており、外周周辺部にわずかに亀裂がみられるも のの、おおむね良好に自由変形されていることが分か った. 図2の自由変形後の XRD パターンからわかるよ うに、変形後は(00ℓ)面に相当するピークが自由変形前 に比較して著しく成長していることが確認された. 1300℃で自由変形された図1の円盤状焼結体の配向度 を評価した結果, Lotgering 値は約 0.84 と高い値となっ ており、本手法により Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>セラミックスの高配向化 が可能となることが分かった.また,自由変形時の温 度を変化させた場合では、1250℃までは温度とともに 配向度が上昇し、最大値約 0.94 と高い値が得られた. 図3に1250℃で自由変形させた焼結体の破面をSEMに より観察した結果を示す. これからも, 数 µm の板状 結晶粒がプレス方向である上下方向に対し垂直方向に そろっている様子が確認され、配向性を有する多結晶 焼結体が合成できていることが分かる.

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 配向体のプレス方向およびそれに平行な断面 でビッカース硬度を測定した結果,図4に示すように, 自由変形時の保持温度に関わりなくプレス面における 硬さの方が高い値を示し,これは結晶構造から予想さ れる硬さの異方性に一致していた.

図5には1250℃配向体のプレス方向に平行な断面に おける圧痕のSEM写真を示す.プレス面の圧痕は正方 形に近い形状をしていたのに対し,プレス方向に傾向 な断面では,プレス方向に伸張したような圧痕となっ ており,また上下方向にのみ割れを生じていた.この ような圧痕形状も,各結晶粒のc軸がプレス方向にそ ろっていることを示唆しており,得られた焼結体が高 い配向性を有していることを示していると考えられる.

## 4. まとめ

ダイ内での焼結体の自由変形を利用した "edge-free



図 4 1200℃および 1250℃配向体のプレス面およびプレ ス方向に平行な断面のビッカース硬度



図 5 1250℃配向体のプレス方向に平行な断面における 圧痕の SEM 写真.

SPS"により、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>セラミックスの配向化を試みた. 本手法により結晶構造の異方性を反映した板状結晶が 配列した高配向を有する焼結体が可能であり、1250℃ の自由変形により、Lotgering 因子約 0.94 という高い配 向度が得られた.これらの結果から本プロセスが MAX 相の高配向化に有効であることが明らかとなった.

#### 5. 文献

- C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, T. Suzuki, H. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011) 742-748.
- (2) H. B. Zhang, C. F. Hu, K. Sato, S. Grasso, M. Estili, S. Q. Guo, K. Morita, H. Yoshida, T. Nishimura, T. S. Suzuki, M. W. Barsoum, B. N. Kim, Y. Sakka, J. Eur. Ceram. Soc., 35 (2015) 393-397.
- (3) J. G. Noudem, D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina, Scripta Mater. 66 (2012) 258-260.

# ブタジエンのアルキル化反応

#### 神戸 宣明

#### 1. はじめに

α-オレフィン(末端アルケン)は、ポリマー原料、合 成原料として最も重要な基幹原料の一つである。本 研究ではブタジエンを安価な C4 炭素資源として利 活用し、ブタジエンの一方の二重結合を選択的に官 能基化することにより、種々のα-オレフィンへと導 く触媒的合成手法の開拓を目的とした。すなわち、 ブタジエンは共役した二重結合を有するため、付加 反応を企図した際、3種類の位置異性体の生成が考 えられる(Figure 1)。これらの中で、両末端炭素に付 加する 1,4-付加(Figure 1, top) は多くの例が存在し、 内部オレフィンの合成手法として利用価値が高い。 一方、α-オレフィンを与える 1,2-付加反応(Figure 1, middle and bottom) の例は限られている。



**Figure 1.** Possible regioselectivities on the addition reaction toward 1,3-butadiene.

とくに、アルキル基をブタジエンへと選択的に 1,2-付加させる一般性の高い手法はこれまで知られ ていない。これは、既存の方法がアルキルラジカル の共役ジエンへの付加を経る機構で進行するため、 より安定なアリルラジカルの生成を駆動力とし、末 端炭素へとアルキル基が導入されるためである。そ こで、アルキル基をブタジエンの内部炭素へと選択 的に導入する新規手法として、遷移金属触媒を用い、 アニオン性錯体を鍵活性種とすることにより、ブタ ジエン由来のアリル炭素を求核的に活性化し、ハロ ゲン化アルキルにより捕捉することにより、内部炭 素選択的なアルキル化反応が達成できるとの作業仮 説のもと、研究を推進し、銅触媒を用いたブタジエ ンの内部炭素選択的なアルキル化反応およびニッケ ル触媒を用いたブタジエンの二量化を伴ったアルキ ル化反応を開発した。

# a) 銅触媒によるブタジエンのヒドロアルキル化反応

ブタジエン存在下、塩化銅をエチルグリニャール 試薬により 50 °C で数分処理することにより、黒色 の懸濁液が生成する。ここに、フッ化アルキルを加 え、反応させることにより、ブタジエンの末端炭素 にグリニャール試薬由来の水素が、内部炭素にアル キル基が導入された分岐構造を有する α-オレフィン が位置選択的に得られた(eq 1)。

Et-MgCl + 
$$5 \text{ mol } \% \text{ CuCl}_2 \xrightarrow{n-\text{Oct}-F} H$$
 (1)  
THF, 50 °C, 10 min 50 °C, 24 h

本反応では、基質の加える順番と前処理が重要で ある。触媒活性種の詳細は明らかではないが、前処 理により銅の還元と凝集により新たな触媒活性種が 生成しているものと考えている。重水素標識実験に より末端炭素に導入される水素源が、アルキルグリ ニャール試薬のβ水素であることを確認した。

本反応は、アルキル銅種のβ水素脱離により生じ る銅ヒドリド錯体のブタジエンへの付加と続くフッ 化アルキルとの反応により生成物を与えると考えら れる。そこで、別途調製した銅ヒドリド錯体を用い てジエンとの反応を検討した。しかし、銅ヒドリド 錯体とジエンとの反応により生成すると考えられる 還元体は全く観測されなかった。一方、等量のグリ ニャール試薬を添加すると、還元反応が円滑に進行 した(eq 2)。



また、別途調製した中性のブテニル銅錯体は、フ ッ化アルキルに対して不活性であり、グリニャール 試薬を添加することによりフッ化アルキルとの反応 が進行したことも併せて、本反応が、アニオン性の 銅ヒドリド種およびアリル銅種を経由していること が示唆された。

# 3. ニッケル触媒によるブタジエンの二量化を伴っ たアルキルアリール化反応

ニッケル触媒存在下、グリニャール試薬として o-トリルグリニャール試薬を用いると、ブタジエンの 二量化を伴った反応が進行し、ブタジエン 2 量体の 3 位および 8 位にアルキル基とアリール基がそれぞ れ導入された生成物が単一の位置異性体として得ら れた(eq 3)。ここでは一方のブタジエンが 1,2-付加、 もう一方が 1,4-付加型の反応により 1,6-オクタジエ ン構造が選択的に形成される。



本反応ではグリニャール試薬のオルト位置換基が 重要であり、無置換のものではフッ化アルキルとの 直接カップリング生成物が生成する。

本反応の反応機構を Scheme 1 に示す。系中で生じ た Ni(0)種がブタジエンとπ-配位錯体を生成する。続 く、ブタジエンの酸化的二量化反応により錯体 A が 生成し、グリニャール試薬と反応することによりア ニオン性錯体 B を生成する。錯体 B は、ニッケル中 心、アリール基のイプソ炭素およびアリル基の a 位 および γ 位の 4 つの求核中心を有するが、グリニャ ール試薬のオルト位置換基の立体効果によりアリル 基の γ 位で選択的にフッ化アルキルと反応し、錯体 C を与える。最後に還元的脱離により生成物を与え 触媒サイクルが完結する。 反応機構研究の結果、本反応の律速段階はフッ化 アルキルと錯体 B との反応過程であることを明らか にした。さらに、錯体 B の単離、構造決定に成功し、 錯体 B が触媒として機能することを確認した。



Scheme 1. A possible catalytic cycle

#### 4. まとめ

本研究では、ブタジエンを安価な C4 炭素源とす る、位置選択的なアルキル化反応の開発に成功した。 アニオン性遷移金属錯体を鍵活性種とし、ブタジエ ン由来の有機基を求核的に活性化し、アルキル求電 子剤と反応させることにより、従来のアルキルラジ カルをブタジエンへと付加させる反応と異なる位置 選択性を達成した。また、触媒を使い分けることに より、生成物を作り分けられることを見出した。得 られる生成物はいずれも合成化学的に利用価値の高 い α-オレフィンである。今後、導入できる有機基を 拡張することにより、安価なブタジエンから高付加 価値分子へと変換する新たな手法の開発が期待でき る。

#### 研究発表

- "Cu-Catalyzed Regioselective Hydroalkylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Grignard Reagents", T. Iwasaki, R. Shimizu, R. Imanishi, H. Kuniyasu, and N. Kambe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (32), 9347-9350 (2015).
- (2) "Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents", T. Iwasaki, X. Min, A. Fukuoka, H. Kuniyasu, and N. Kambe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, (18), 5550-5554 (2016). Highlighted as Front Cover.

# 材料・構造・機能設計研究部門 機能分子材料設計分野

# ベンゾフランを組み込んだ光活性型カゴ型ルイス酸の合成と その触媒反応

小西 彬仁

## 1. はじめに

ルイス酸は種々の有機合成反応において有用な触媒 であり、そのルイス酸性を緻密に制御することは非常 に重要な課題である。なかでも、ホウ素・アルミニウ ムといった13族元素は高いルイス酸性を示すとともに、 資源量も豊富であり、その有効活用が望まれる。

しかし、これらの元素の触媒的利用は容易ではない。 たとえば、ホウ素化合物1は通常触媒として機能しな い。これは、1は平面構造であるが故に、ホウ素-酸素 原子間の共役が強く働きそのルイス酸性が弱められて いるためと考えられる。そこで、我々は1の触媒的利 用を目指し、カゴ型ホウ素錯体2を設計・合成した<sup>1)</sup> カゴ型の構造規制<sup>2)</sup>はホウ素-酸素原子間の共役を弱め、 2に高い触媒能を発現させることができた。さらに、置 換基Rの導入や連結部位X-Yを様々に変化させること によるルイス酸性の緻密な制御も可能となった<sup>3)</sup>。

本研究では、カゴ型ホウ素錯体の骨格にベンゾフラ ンを組み込んだ錯体3を設計・合成した (Figure 1)。ベ ンゾフランが生来有している双極子モーメントや複素 環骨格導入による π 拡張が、カゴ型ホウ素錯体にどの ような影響を与えるのか、3の構造・ルイス酸性・反応 性から検討した<sup>4)</sup>。



### 2. ルイス酸性と反応性

今回合成したベンゾフラン骨格を組み込んだ錯体 3 のルイス酸性を単結晶 X 線構造解析、NMR、IR から見積もった。

中心のホウ素原子と配位溶媒である THF の酸素原子 間距離に注目すると、3·THF では、1.575(4) Å と、従来 のカゴ型ホウ素錯体、2a·THF (R = H, X-Y = C-H)よりも やや短いことがわかる。これは THF の酸素原子がルイ ス塩基として作用し、ルイス酸性を示すホウ素原子との間の相互作用の程度を示していると考えられる。短い B-O 結合長から、3 のほうがルイス酸性が向上したことが示唆された (Figure 2)。





**3**のルイス酸性は  $\gamma$ -ピロン **4** との錯形成から、より明 確に見積もることができた。<sup>13</sup>C NMR 測定における C3 位における化学シフトの差  $\Delta\delta(^{13}C)$ と IR 測定における C=O 伸縮振動の差  $\Delta v(C=O)$ を求めたところ、いずれも **3**は **4** と強く錯形成していることが見積もられ、ルイス 酸性は錯体 **2a** より錯体 **3**のほうが高いことが見出され た。**3** は典型的なホウ素の強ルイス酸である BBr<sub>3</sub> と弱 ルイス酸である B(OPh)<sub>3</sub> (1)の間に位置している。(Table 1)。

Table 1. Estimation of Lewis acidity of boron compounds

$B \text{ compound } + \underbrace{\begin{smallmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \\ 1 & 0 \\ 4 & 0 \\ 4 & 0 \\ B & 0 $			
B compound	$\Delta\delta(^{13}C)$ of C3/ ppm	$\Delta v$ (C=O)	/ cm <sup>-1</sup>
BBr <sub>3</sub>	-	25.07	介 high
BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	8.71	-	Lowis
3·THF	6.82	13.90	acidity
2a · THF	6.78	13.69	
B(OPh) <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	0.77	2.89	low

続いて、3.THF の触媒能を検討した。ルイス酸触媒 として向山アルドール反応に用いたところ、短時間で 反応が進行し、従来の2a.THFよりも高い収率を示した (Table 2)。実験的に見積もられたルイス酸性の向上を反 映して、3は高い触媒回転数と触媒活性を示すことが明 らかとなった。 Table 2. Catalytic reactivity of 3. THF



#### 3. 理論計算

今回の錯体3の高いルイス酸性は理論計算によって も支持された。実際の活性種である三配位錯体につい て DFT 計算を行った (Figure 3)。

ルイス酸として作用する next-LUMO について注目す ると、ベンゾフラン錯体3は従来のカゴ型ホウ素錯体 2a よりも低い軌道順位を有していることが見積もられ た。これは、2a ではホウ素上に軌道が局在化している のに対し、3はベンゾフラン骨格と有効にπ共役し軌道 の安定化をもたらしたためと考えられる。

一方、ピリジンをルイス塩基とし錯形成の安定化エ ネルギーΔE 見積もったところ、3 は 2a とほぼ同程度の 値となった。

従来のカゴ型ホウ素錯体では next-LUMO の軌道順位 が低くなれば錯形成安定化エネルギーΔE も同様に負 に大きくなる傾向が見られていた。今回の3では、低 い LUMO 準位を示すにも関わらず、ΔE は 2a と同様の 値となっており、その特異な性質を示唆する結果とな った。この特異な電子構造が、先に示した高いルイス 酸性と高回転の触媒活性の一因と考えられる。

さらに、3では2aと比較して1.5倍も大きい双極子モ ーメントを有していることも見積もられた。ベンゾフ ラン骨格が生来有する双極子がカゴ構造に固定される ことで増強されたことがうかがえた。



#### Figure 3. Theoretical calculations

#### 4. 触媒反応の機構解明

高いルイス酸性・触媒活性を示すことが明らかとな った3であるが、より詳細な機構解明を行うために、 配位子交換速度の測定を行った。すると、3は従来の錯 体 2 で見られた単分子での配位子の解離ではなく、分 子間の相互作用を含んだ機構で進行することが見出さ れた。

実際に3のUVスペクトルにおいて、分子間相互作 用に起因する濃度依存性が観測された。これはベンゾ フラン骨格導入に伴う3の大きな双極子モーメントに 由来し (Figure 3)、配位子交換の機構は、他の錯体との 相互作用を含んだ活性化状態を経ると考えられた。3 は分子間の双極子-双極子相互作用によって、配位子の 脱離が促進されるとともに活性な自己会合種を形成す る。反応系中では、この会合種が活性種として高い触 媒活性をもたらしたと示唆される。

#### 5. 光活性型ルイス酸への展開

ブラックライト照射下において触媒的向山アルドー ル反応を行った。2a·THF では照射の有無で収率にほと んど差が見られなかったが、3.THF を用いると光照射 時に 1.7 倍の収率の向上が見られた (Table 3)。これに より、カゴ型ホウ素錯体のルイス酸性が光により制御 できることが示された。ベンゾフラン骨格導入に伴い、 2 より長波長域での光励起が可能となり励起状態が触 媒活性に与える影響をとらえることに成功した。

Table 3. Photo irradiation experiment of borates 2a·THF and 3·THF



## 6. 参考文献

- (1) M. Yasuda, H. Nakajima, R. Takeda, S. Yoshioka, S. Yamasaki, K. Chiba, A. Baba, Chem. Eur. J. 2011, 17, 3856.
- (2) (a) T. Matsuo, H. Kawaguchi, Chem. Lett. 2004, 33, 640; (b) M. B. Dinger, M. J. Scott, Inorg. Chem. 2001, 40, 856.
- (3) H. Nakajima, M. Yasuda, R. Takeda, A. Baba, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 3867.
- (4) A. Konishi, R. Yasunaga, K. Chiba, M. Yasuda, Chem. Commun. 2016, 52, 3348-3351.

# 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

合成高分子とタンパク質のハイブリッド: 酸素結合タンパク質ファイバーの構築

#### 1. はじめに

近年の機器分析の飛躍的進歩により、タンパク質の立体構 造や機能の解明が進み、分子量が1万を超える生体分子も有 機化合物として取り扱える時代が到来している。したがって、 タンパク質においても、以前は単に構造解析や機能解析の研 究にとどまっていたが、今日ではタンパク質を科学者の手で 改変したり、新しく創成することが可能になっている。その 中でも、ある特定の機能を有するタンパク質を人工的な分子 やナノ粒子、電極、樹脂等に修飾したハイブリッドは、両者 の特色を生かした新しい生体材料として注目されている。

我々のグループでは、特にヘムタンパク質の構造と機能に 着目し、触媒やデバイスへの応用を目的として、非天然分子 や材料とのハイブリッドを図っている<sup>14</sup>。ヘムタンパク質は ヘムを補欠分子とするタンパク質であり、生体内で酸素貯 蔵・運搬、酸化・酸素化触媒、電子移動キャリア等の機能を 有している。ヘムには幾つかの種類があるが、その中でもヘ ムb (protoheme IX) と呼ばれる補欠分子は、非共有結合と配 位結合を用いてタンパク質内で安定化されているため、タン パク質を変性させることにより、ヘムを除去したアポタンパ ク質を獲得したり、そのアポタンパク質の溶液にヘムを添加 することにより、同じ機能を示す再構成タンパク質に誘導す ることが可能である。我々のグループでは、この特徴を生か した材料の模索の一つとして、本稿で述べるような合成高分 子とタンパク質のハイブリッド創製を試みた。以下にその成 果を記す。

2. ヘムタンパク質一合成高分子ハイブリッドの合成

今回は図1に示すように、ポリアクリル酸(PA)の側鎖カル ボン酸の一部にヘムを共有結合で修飾し、得られた修飾ポリ マーの溶液にヘムタンパク質のアポ体を加えることにより、 ポリマー上で再構成タンパク質を構築する手法を試みた。具 体的には、まず重合度 70 および 3500 (Mw = 5000, 25000)の 2 種類の PA(PAsk, PA2sk)の側鎖カルボン酸を活性エステルに変 換し、片方のヘムプロピオン酸末端にアミノ基を有するヘム と縮合してヘム修飾 PA を合成した。次に天然のヘムを除去 したアポミオグロビンをヘム修飾 PA と混合させることによ り図2に示すようなミオグロビン(Mb)と PA が結合した Mb-PA ハイブリッドを得た。このハイブリッド体の同定によ って、PAsk, PA2sk それぞれのポリマー上に、タンパク質が2.8

林 高史

個および 7.6 個結合したハイブリッドが得られたことが明ら かとなった。また、そのハイブリッド体の可視吸収スペクト ルを測定すると、ヘムに特徴的な Soret 体の吸収は 408 nm に 現れ、天然の Mb とほぼ一致することから、ポリマー側鎖に 修飾されたヘムが、きちんとアポタンパク質と結合している ことが判明した。



**Figure 1.** Molecular structure of Heme–PA and strategy for the construction of the Mb-PA conjugates



Figure 2. A proposed model structure of Mb/–PA25k

#### 3. AFM によるハイブリッド体の観測

次に、えられた Mb-PA ハイブリッドについて、その構造を 原子間力顕微鏡(AFM)を用いて直接観測することを試みた (図3)。基板として HOPG を用い、大気下で試みたところ、 Mb-PA<sub>5k</sub>の際には、2~3 つのピーク(高さ約3 nm)の計40 nm 程度の繊維状の構造体を検出した。一方、Mb-PA<sub>25k</sub>の場合に は、6~7個のピークと長さ120 nm 程度の構造体が得られ た。ピークの数はポリマー鎖長に依存しており、それぞれの ピーク高と間隔は、Mb が数珠上にポリマー鎖に並んだ状態 の想定と一致する。したがって図3の構造体は、図2に示す ような Mb-PA ハイブリッドの実像をみているものと判断さ れる。



**Figure 3.** (a) AFM image of Mb-PA<sub>25k</sub> deposited on an HOPG substrate. (b) Magnified view.

#### 4. AFM によるハイブリッド体の観測

次に、ヘムを修飾した PA に対して、マテリアルを指向し た研究の一環として、以下に示すようなゲル生成をこころみ た。具体的には、まず Mb の変異体 A125C (Mb の 125 番目 の Ala を Cys に変換したタンパク質)を発現し、Cys の末端 のチオールのジスルフィド結合によって2量化されたミオグ ロビンダイマーを得た。アポ化した2量体ミオグロビン Mb2 を PA<sub>5k</sub>または PA<sub>25k</sub> に添加して、同様にポリマー上でヘムタ ンパク質の再構成を試みた。この場合、Mb2 は、PA の架橋剤 として働くことが期待される(図4a)。実際に、Mb2を PA に添加すると約10分でマイクロゲルが沈殿物として得られ、 SEM でゲル形成を確認した(図4b)。さらにこのマイクロゲ ルも天然のミオグロビンと同様に、酸化還元応答や CO, O2 の結合能力を有し、それぞれの状態に応じた特有の色を呈す ることも合わせて明らかとなった。



**Figure 4.** (a) Preparation of  $Mb_2$ – $PA_{25k}$  and (b) SEM image of xerogel structure of  $Mb_2$ – $PA_{25k}$ .

### 5. 総括

本研究では、ポリマー鎖にタンパク質を修飾する新しい手 法を見出し、さらに再構成されたヘムタンパク質の機能は、 天然の Mb と遜色ないことが示された。また、2量体のタン パク質はポリマーの架橋剤としても働き、新たな材料につな がる機能性マイクロゲルとして期待される。

#### References

- Oohora, K.; Onoda, A.; Hayashi, T. Chem. Commun. 2012, 48, 11714–11726.
- Oohora, K.; Hayashi, T. Curr. Opin. Chem. Biol. 2014, 19, 154–161.
- Oohora, K.; Burazerovic, S.; Onoda, A.; Wilson, Y. M.; Ward, T. R.; Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *51*, 3818–3821.
- Onoda, A.; Kakikura, Y.; Uematsu, T.; Kuwabata, S.; Hayashi, T. Angew. Int. Chem. Ed. 2012, 51, 2628–2631.
- Ono, T.; Hisaoka, Y.; Onoda, A.; Oohora, K.; Hayashi, T. Chem. Asian. J. 2016, 11, 1036–1042.

# 白金触媒による炭素-水素結合のボリル化

#### 鳶巣 守

#### 1. はじめに

有機化合物は、まず例外なく炭素-水素結合を持つ。した がって、炭素-水素結合を切断し、望む置換基を直接導入で きれば、これほど理想的な手法はない。しかし実際には、炭 素-水素結合に選択的に望む置換基を導入する手法は限られ ており、有用物質合成は一般に多段階を経て合成される。近 年、選択的な炭素-水素結合の変換反応を実現すべく、遷移 金属触媒を用いた手法が次々と報告されている。中でも、特 に有用かつ特徴的な反応の一つに、炭素-水素結合のボリル 化反応がある(図1)。<sup>1)</sup>この反応は、他の多くの炭素-水 素結合の変換反応とは異なり以下のような特徴がある。

1) 配向基が必要ない。

多くの炭素-水素結合の変換反応では、基質の反応性向上及 び位置選択性発現のために、金属触媒に配位可能な部位(配 向基)を導入しておく必要がある。しかし、炭素-水素結合 のボリル化では、配向基がなくとも十分な反応性が得られる ため、単純な炭化水素の直接変換が可能である。

2) 立体因子により位置選択性が制御

基質中の最も込み合いの少ない炭素-水素結合が位置選択的 に反応する。基質の反応性が電子的因子に依存しないので、 幅広い基質が適用可能である。

3) ホウ素置換基の高い汎用性

生成物に導入されるホウ素基は、炭素、窒素、酸素、ハロゲンなど多様な置換基へと容易に変換可能である。したがって、 炭素-水素結合に2段階で望む置換基を導入できることになる。

現在、アレーン炭素-水素結合のボリル化反応の最もよい 触媒はイリジウム錯体とビピリジン系の配位子を組み合わせ た系である。本研究では、白金触媒を用いる炭素-水素結合 のボリル化反応を見出した。白金触媒を用いることで、従来 のイリジウム触媒とは異なる反応性、選択性を達成した。

#### 図1:炭素-水素結合のボリル化



#### 2. 白金触媒による炭素-水素結合のボリル化反応

われわれは、これまでにニッケル触媒を用いる初めての炭素-水 素結合のボリル化を報告している。<sup>2)</sup>10族金属の炭素-水素結 合のボリル化反応に対する反応性を系統的に調査するために、 パラジウム、白金について、その触媒能を検討した。その結果、 白金錯体が触媒活性を示すことがわかった(図2)。ニッケルを検 討した際に、N-ヘテロ環カルベン(NHC)配位子が効果的であ ったため、種々の白金-NHC錯体を合成し、ボリル化反応を検 討した。その結果、シクロヘキシル基を持つ NHC 配位子 ICy<sup>3)</sup>を 用いた時に、TON が157と最も高い活性を示した。この反応は、 炭素-水素結合のボリル化が白金触媒により進行した初めての 例である。<sup>4)</sup>

#### 図2:配位子の効果



驚くべきことに、本白金触媒系は、メシチレンのような両オルト 位にメチル基を持つ、極めて立体障害の大きな炭素-水素結合 のボリル化にも有効であることがわかった(図3)。興味深いことに、 このような込み合いの大きな基質の場合は、より立体的に大きな 2,6-ジイソプロピルフェニル基を側鎖に持つ IPr 配位子が有効で あることがわかった。さらに込み合いの大きな1,3,5トリエチルベン ゼンの芳香環をボリル化することもできる。官能基許容性に関して も、エステル、アミン、塩素、フッ素などのハロゲン基が損なわれる ことなく、炭素-水素結合のボリル化が進行する。

従来のイリジウム触媒は、立体障害に敏感である。実際、メシチ レンをイリジウム触媒で反応させると、より込み合いの少ないベン ジル位の炭素-水素結合がボリル化され、ベンゼン環上での反 応は起こらない(図4)。

#### 図3:込み合いの大きい基質のボリル化



### 図4:イリジウム触媒との比較



本白金触媒系は、フルオロベンゼンのオルト位選択的ボリ ル化にも有効であり、これも従来のイリジウム触媒とは異な る特徴的な選択性が発現している(図5) 図5:フルオロベンゼン誘導体のオルト位選択的ボリル化



得られたボリル化生成物は、アルキル化、アリール化、アミノ

化、酸化など多様な変換が可能である(図6)。込み合いの大きい ベンゼン誘導体は、医薬品、不斉触媒、高反応性中間体の立体 保護基など幅広い分野で活用されており(図7)、本反応はそれら に必要な化合物の簡便かつ有用な合成法になり得る。

### 図6:生成物の化学変換



図7:込み合いの大きいベンゼン誘導体の有用性



#### 参考文献

1) Mkhalid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F.: C–H Activation for the Construction of C–B Bonds. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931.

2) Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N.: Nickel-catalyzed borylation of arenes and indoles via C-H bond cleavage. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6508-6511.

3) ニッケル触媒における ICy 配位子の特異な効果について: Tobisu, M.; Chatani, N.: Cross-Couplings Using Aryl Ethers via C–O Bond Activation Enabled by Nickel Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1717-1726.

4) Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N.: C–H Functionalization at Sterically Congested Positions by the Platinum-Catalyzed Borylation of Arenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12211-12214.



# インサートネジの種類と使用方法

#### 矢野 美一

#### 1. はじめに

建築物や構造物の設計時に内装や配線、空調機等を ボルトで固定する場合には、適切な強度と施工の容易 性が確保できるよう、あらかじめインサートを埋め込 む「まえ施工方式」とコンクリート打設後に穴を開け て打ち込む「あと施工方式」の2種類がある。打設後 にアンカーを打ち込む必要が生じてくることがある。 その場合はインサートネジの「あと施工インサート」 を使用することで解決される。今回は主なインサート ネジの「あと施工インサート」種類、使用方法につい て説明を行う。

#### 2. インサートネジ

インサートネジは建築・土木資材と金属・樹脂加工 等の2種類あり、あと施工インサートは建築・土木資 材に属する。分類としては図1のように3種類あり、 金属系アンカーは母材に開けた穴の中で、その拡張部 が開き、穴壁に機械的に固着する。接着系アンカーは カプセル方式、注入方式によって穴に充填した接着剤 が化学反応により硬化し、定着部を物理的に固着する。 その他アンカーは材質、固着方法も多数あり、主な固 着方法は、打ち込み式、ねじ込み式、はさみ固定式な どである。母材としてはコンクリート、ALC,石膏 ボード、ブロック、レンガ等がある。



図1 あと施工アンカー分類

#### 3. インサートネジの種類

#### 3-1 金属系本体打ち込み式

壁や床面がコンクリート、軽量気泡コンクリート(A LC:Autoclaved Lightweight Concrete)等で出来て いるものに使用するアンカーである。

## 3-1-1 オールアンカー(雄ネジタイプ)

正式には「心棒打ち込み式雄ネジタイプ」でコンク リートに下穴を開け、本体を挿入して雄ネジ部上部に 出ているピンをハンマー等で芯棒を叩いて打ち込むこ とによって下部のスリット部を開いて固定する。取付 け後は床面よりネジ部が出ているので注意する必要が ある。図2は外観及び取付け後を示している。



図2 オールアンカー

#### 3-1-2 グリップアンカー (雌ネジタイプ)

正式には「本体打ち込み式雌ネジタイプで、コンク リートに下穴を開け、本体挿入後、専用の打ち込み棒 を使用することで、ネジ山を傷付けずに固定すること が出来る。固定した機材等を取り外した後は床面がフ ラットとなるため、安全性、外見上もメリットがある。 図3は外観及び取付け後を示している。



図3 グリップアンカー

#### 3-1-3 内部コーン打込み式アンカー

所定の深さまで穴を開けてアンカーを挿入して専用 ハンドルホルダーで段部がアンカーの頂部に達するま で打ち込みを行う。メリットは貫通穴にも使用可能で ある。図4は外観図及び内部構造を示す。



図4 内部コーン打込み式アンカー

# 3-1-4 締め付け式オールプラグボルト(ねじ固定式)

ボルト着脱が自在で再作業が可能な、ねじ込み式ラ グボルトで、ボルト締め付けの確実施工、耐食性に優 れるなどが特徴である。制御盤取り付け、洗面器取り 付け、掲示板取り付けなどに適している。図5は外観 図及び内部構造を示す。



図5 締め付け式オールプラグボルト

# 3-1-5 プラグレスアンカー(ねじ固定式)

コンクリート、ブロック等に直接ネジを切るタイプ のため、プラグ不要となり、下穴は小径で済む。図6 のように高く鋭いネジ山と低いネジ山の両機構でしっ かり固着する。

図6 プラグレスアンカー

#### 3-1-6 打込み式プラグ(打込み式)

コンクリート、ブロック等に木ネジを使用する場合 はプラグと言われる軟質プラスチック製のアンカーを 使用する。形状は図7のように先端部が丸くなってい るため、挿入しやすくなっている。穴の深さによって 寸法切りが出来、プラグの色で太さが見分けることが 出来る。(例:グリーン 7 mm, イエロー 6 mm)



図7 打込み式プラグ

#### 3-2 中空壁アンカー

中空壁とは外壁はコンクリートやALC等で内壁は 石膏ボートや木材になっていることで中間部分が空間 になっている壁のことである。内壁に使用するアンカ ーである。

#### 3-2-1 ITハンガー(はさみ固定式)

挟みこみ式ネジ本体とロールプレートが同径である ため、取付け機器類は設置したまま施工が出来るのが 特徴である。安定した保持力を発揮するための施工と しては内壁裏面にプレート長さ以上の空間が必要とな り、壁厚と取付け機器類の厚さを考慮する必要がある。 内壁の裏側にITハンガーを落とすことも有るので注 意する。材質はスチール、ステンレスのため比較的重 量物でも取付けが可能である。図8はITハンガーの 外観及び取付け状態を示す。



図8 ITハンガー外観図

# 3-2-2 トメラ—(はさみ固定式)

樹脂性の挟み込み式固定金具で壁厚に応じたサイズ があり、あらゆる壁面に取付けることが可能である。 取付け方法は開けた下穴にトメラーを通して先端部を 専用ピンで押し広げて木ネジで止める。図9は外観及 び取付けを示す。



図9 トメラー取付け方法

#### 3-2-3 ボードファスナー(はさみ固定式)

内壁が石膏ボードの場合はネジや釘が使用出来ないため、図10にあるボードファスナーを使用して固定する。特徴はネジの取付け、取外しが自在で、ドライバー1本で施工出来る。壁厚に応じたサイズが用意されている。また、先端部のフックも丸型、 L型等があるので、器具などの取付けに適している。

取付け方法は壁に決められたサイズの下穴を開け、 ボードファスナーを差し込んでドライバーでネジが 回らなくなるまで締める。図11のようにアンカーの 脚が開き、固定される。一度、ビスをはずして取付け る物品をセットして再度、ビスで締め付ける。



図10 外観図

図11 取付けた状態

#### 3-2-4 ボードアンカー(ねじ固定式)

取付け母材は石膏ボートでボードアンカーの材質は 樹脂と金属の2種類あり、図12の外観図で分かるよ うにねじ込み式で先端部が尖っているため、正確な位 置決めが出来る。また、他の中空壁アンカーのように 下穴を開ける必要がなく、ドライバーで締め付けるだ けの作業である。室内の装飾品等の取付けに使用され る。材質は金属とプラスチックの2種類がある。図1 3は壁に取付けた状態である。



図12 外観図 図13 取付けた状態

#### 3-2-5 プラグボルト (オールプラグ:打込み式)

取付け方法は穿孔した穴にハンマーで打込むだけで 固定することが出来、ドライバー1本で取り外しが自 在に出来る。図14は外観図と取付け図である。



図14プラグボルト

#### 3-3 接着系アンカー

金属拡張系のアンカーボルトとは異なり、化学反応 を利用した接着剤によって定着部を物理的に固着する 方法でカプセル方式と注入方式がある。カプセル方式 の取付け方法は墨だし等で位置を決めたあと、穿孔を 行い、ブロアー、ブラシ等で切粉の清掃を行い、カプ セルを挿入し、先端部を斜めにカットした全ネジや異 形鋼棒を打ち込む(回転+打撃)ことによって接着剤 が入ったカプセルが破壊され、化学反応が起こり、全 ネジや異形鋼棒が固定される。図15はケミカルアン カー(カプセルタイプ)、図16はアンカー筋(全ネジ タイプ)の外観図である。一般的にケミカルアンカー と呼ばれているが、商品名称である。



図15 ケミカルアンカー 図16 アンカー筋

# 4. アンカー取付け方法

Superland

図17ではグリップアンカー(雌ネジ)の施工手順 について述べる。



[施工手順]

- (1) 位置決めを行った後、ドリルで穿孔する。
- (2) ブロアー、掃除機等で孔内の切粉を除去する。
- (3) グリップアンカーを挿入
- (4)専用の打込み棒でアンカーを打設し、打込みの 手ごたえが変わるまで行い、床面より低くなる ように行う。
- (5) 器具等をボルトで取付け(固定)を行う。

コンクリート面にアンカー等を取付けする場合、図 18に示す振動ドリル又はハンマードリルで行い、刃 先はコンクリート用を用いる。石膏ボード等の場合は 一般的な回転ドリルを使用することが出来、刃先は木 工用ドリルで行う。



図18 振動ドリル、ハンマードリル

#### 5.おわりに

施工作業を安全に行うためには取扱説明書の施工手 順を理解した上で正しく使用すること。

注意点としては

(1) コンクリート片・石膏等が飛散し、失明等の怪
 我をする危険があるので、ヘルメット・保護メ

ガネ・安全靴等の保護具を必ず着用して作業を 行うこと。

- (2) 電動工具の回転・打撃作業で下穴径が変形する 場合があるので注意すること。
- (3) 下穴が床面(壁面)に直角になるように定規等 を利用して精度を出すこと。
- (4) ドリルの間違え、下穴径、下穴深さは指定された寸法を守らないとアンカーボルト等の強度が低下する場合がある。
- (5) 施工後は取付け物の確認を行う。



- シンポジウム・研究会等
- (1) 物理的ストレスによる活性酸素の役割を考える
  一特に大気圧プラズマの生物・化学作用について一
  2015年4月23日(木)
  大阪大学大学院工学研究科(吹田キャンパス)
- (2) 女子高校生のためのオープンキャンパス~工学部で夢をつかんでみませんか?~
  2015 年 8 月 10 日(月)
  大阪大学工学部 OPEN CAMPUS 2015 (吹田キャンパス)
- (3) 第27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8月31日(月)~9月4日(金)
  大阪大学大学院基礎工学研究科(豊中キャンパス)
- (4) 大阪大学「物質・材料科学研究推進機構」総会・講演会
  2015年12月11日(金)
  大阪大学産業科学研究所(吹田キャンパス)
- (5) 第28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 2016年2月29日(月)~3月4日(金) 大阪大学産業科学研究所(吹田キャンパス)

刊行物

- (1) CAMT Newsletter No.6 2015 年 4 月 21 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 2015年7月9日発行
- (3) CAMT Newsletter No.7 2015 年 8 月 28 日発行
- (4) CAMT Newsletter No.8 2015 年 12 月 24 日発行



# 🚫 量子設計研究部門 量子表面構造設計分野

# • 論文

- "Local Thermal Transport of Liquid Alkanes in the Vicinity of α-quartz Solid Surfaces and Thermal Resistance over the Interfaces: A Molecular Dynamics Study", H. K. Chilukoti, G. Kikugawa, M. Shibahara, T. Ohara, Physical Review E 91, (2015), 052404.
- (2) "In Situ Observation of Wetting Ionic Liquid on a Carbon Nanotube", Konan Imadate, Kaori Hirahara, Langmuir vol. 32 (11), (2016) 2675-2678. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b04720.
- (3) "Refilling of Carbon Nanotube Cartridge for 3D Nanomanufacturing", Raman Bekarevich, Masami Toyoda, Shuichi Baba, Toshihiko Nakata, Kaori Hirahara, Nanoscale vol. 8, (2016) 7217-7223. doi:10.1039/C5NR08712K.
- (4) "Flexible electrical probes made of carbon nanotube bundles" Chenghao Deng, Lijun Pan, He Ma, Kaori Hirahara, Yoshikazu Nakayama, Carbon vol. 101, (2016) 331-337. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.001
- (5) "Parameter-free method for the shape optimization of stiffeners on thin-walled structures to minimize stress concentration", Yang Liu, Masatoshi Shimoda, Yoji Shibutani, Journal of Mechanical Science and Technology 29(4)(2015)1383-1390
- (6) "Multiphysically coupled thermal-acoustic axisymmetric wave propagation for electron acoustic nondestructive observations", Yoji Shibutani, Atsuhiro Koyama, Ryuichi Tarumi, Acta Mech, DOI10.1007/s00707-015-1520-2
- (7) "Effect of dislocation pile-up on size-dependent yield strength in finite single-crystal micro-samples", Bo Pan, Yoji Shibutani, Xu Zhang, and Fulin Shang, Journal of Applied Physics, Vol.118, pp.014305 (2015).
- (8) 「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」, 垂水竜一, 渋谷陽二, 鉄と鋼, Vol. 101, No. 8, pp. 435-444 (2015).
- (9) "A predictive model for transferability of plastic deformation through grain boundaries", T.Tsuru, Y.Shibutani, and T.Hirouchi, AIP ADVANCES6,015004 (2016)
- (10) 「分子動力学法を用いたマグネシウムの破壊じん性に関する原子論的解析」,松中大介,渋 谷陽二,大西恭彰,材料, Vol. 65, No. 2 (2015) 141-147.
- (11) "Interface shape design of multi-material structures for delamination strength", Yang Liu, Daisuke Matsunaka, Masatoshi Shimoda, Yoji Shibutani, Mechanical Engineering Journal, Vol. 3, No. 1 (2016) 15-00360-1-13.

## ●国際会議

- "Molecular Dynamics Study on Adhesion of Nanoparticle on Solid-Liquid Interface at Constant Pressure", T. Kanda, Y. Ueki, and M. Shibahara, Proc. of 5th International Symposium on Micro and Nano Technology, Paper number S5-135F, Calgary, Canada, 18-20 May, (2015).
- (2) "Investigation of Dominant Factors on State of a Liquid Film on a Solid Surface by the Molecular Dynamics Method", S. Sasaki, K. Fujiwara and M. Shibahara, Proc. of 5th International Symposium on Micro and Nano Technology, Paper number S5-136F, Calgary, Canada, 18-20 May, (2015).
- (3) "Molecular Dynamics Study on Influence of Layer of Nanoparticles on Liquid-Solid Interfacial Thermal Resistance", Y. Ueki, Y. Miyazaki and M. Shibahara, Proc. of 5th International Symposium on Micro and Nano Technology, Paper number S5-109F, Calgary, Canada, 18-20 May, (2015).
- (4) "Molecular Dynamics Study on Thermal Resistance of Solid-Liquid Interfaces", M. Shibahara, T.

Ohara, G. Kikugawa, Proc. of the 15th International Symposium Advanced Fluid Information, October 27-29, Sendai, Japan(2015).

- (5) "Large Eddy Simulation of Local Time-Mean Entropy Production in Turbulent Heat Transfer Fields", D. Hirota, Y. Oda, K. Fujiwara, M. Shibahara, Proc. of The Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, Busan, Korea, November 22-25, (2015).
- (6) "Molecular Dynamics Study on Effects of Nanostructures on Adsorption onto Solid Surface", T. Suwa, Y. Ueki, M. Shibahara, Proc. of The Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, Busan, Korea, November 22-25, (2015).
- (7) "A Molecular Dynamics Study on Local Pressure Components of a Lennard-Jones Liquid Film in the Vicinity of a Solid Surface with a Slit Pore", K. Fujiwara, M. Shibahara, Proc. of The Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, Busan, Korea, November 22-25, (2015).
- (8) "Molecular Dynamics Study on Influences of Slit Structures on Thermal Resistance and Energy Transport Mechanism at a Liquid-Solid Interface", M. Shibahara, R. Toda, Y. Ueki, T. Ohara, Proc. of the First Pacific Rim Thermal Engineering Conference, Hawaii, USA, March 13-17, (2016) PRTEC-14385.
- (9) "ab initio Study of Surface Structure Effect on Potential Energy of Water Molecule for Wetting Simulation", T. Nakanishi, M. Shibahara, Y. Ueki, T. Zolotoukhina, Proc. of the First Pacific Rim Thermal Engineering Conference, Hawaii, USA, March 13-17, (2016), PRTEC-14609.
- (10) "Depth-resolution imaging of crystalline nano clusters on/in amorphous films using aberration-corrected TEM", Jun Yamasaki, Masayuki Mori, Akihiko Hirata, Yoshihiko Hirotsu, Kaori Hirahara and Nobuo Tanaka, Third conference on frontiers of aberration corrected electron microscopy (PICO2015), Kasteel Vaalsbroek, The Netherlands, Apr. 19-23 (2015).
- (11) "Application of vertically aligned carbon nanotubes-based composite electrodes as a fine bubble generator" D. Fukuda, K. Hirahara, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), Nagoya, Japan, Jun..28-Jul. 3 (2015).
- (12) "abrication and compressive property of aerographite spiky-shell particles", K. Hiraishi, Y. Hirota, N. Nishiyama, K. Hirahara, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), Nagoya, Japan, June.28-July 3 (2015).
- (13) "Depth-Resolution Imaging of Crystalline Nano Clusters on/in Amorphous Films Using Aberration-Corrected TEM", Jun Yamasaki, Akihiko Hirata, Yoshihiko Hirotsu, Kaori Hirahara and Nobuo Tanaka, Microscopy 64, No. S1, i13 (2015), Microscopy and Microanalysis 2015 (M and M 2015), Portland, USA, Aug. 2-6 (2015).
- (14) "In-situ electron microscopy on nanomechanics of nanocarbon and related materials", K. Hirahara, Microscopy (Tokyo) (2015) 64 (suppl 1): i39. 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2), Himeji,Japan, Nov. 24-27 (2015).
- (15) "Depth-Resolution Imaging of Crystalline Nano Clusters Using Aberration-Corrected TEM", Jun Yamasaki, Akihiko Hirata, Yoshihiko Hirotsu, Kaori Hirahara and Nobuo Tanaka, 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2), Himeji, Japan, Nov. 24-27 (2015).
- (16) "Curvature dependent wettability of carbon nanotubes", K. Imadate, K. Hirahara, MRS 2016 Spring meeting, Phoenix, US, Mar. 28-Apr. 1 (2016).
- (17) "Compressive property of aerographite spiky-shell particles as studied by in-situ electron microscopy" K. Hiraishi, K. Hirahara, Y. Hirota, N. Nishiyama. MRS 2016 Spring meeting, Phoenix,USA, Mar. 28-Apr. 1 (2016).
- (18) "Carbon-Based Materials as Foundation to Realize Designer Materials", Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Yousuke Kawahito, 31th European Conference on Surface

Science -ECOSS31-, (2015).

- (19) "New Insights into the O<sub>2</sub>/Al(111) Dissociative Adsorption and Abstraction Dynamics", Koji Shimizu, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, 31th European Conference on Surface Science -ECOSS31-, (2015)
- (20) "Molecular Adsorption and Hindered Rotation of H<sub>2</sub> on SrTiO<sub>3</sub>(001)", Koji Shimizu, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (21) "Spin-dependent Mechanism for O<sub>2</sub> Binding on the Fe-Porphyrin", Daiichi Kurokawa, Susan m Aspera, Wilson Agerico Diño, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (22) "Study of the Negative Ionization of Hydrogen Atoms near Graphite Surfaces", Wataru Kawasaki, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (23) "Analysis of Interband Transition and Mn Dopant Effects on Optical Properties of GaN", Paulus Himawan Lim, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (24) "Effect of Cu(111) Substrates on Magnetic Properties of Co1ML/Ni2ML Multilayers", Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (25) "Adsorption of H<sub>2</sub> on alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface", Kaori Murayama, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (26) "Dynamics of Gas-Surface Reactions From Elementary Dunamical Prosses to Realization Designer Materials", Diño Wilson Agerico Tan, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (27) "Rotational States of H<sub>2</sub> on Pd(210) Surface", Elvis Arguelles, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Wilson Diño, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (28) "Ethylene adsorption and initial decomposition reactions on pristine and defective anatase  $TiO_2$ (001) surface: a DFT-based study", Ganes Shukri, Wilson Agerico Diño, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (29) "Molecular and Dissociative Adsorption of Oxygen on Ptml/Ag(001) Surface", Paulus Himawan Lim, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, (2015).
- (30) "Surface as a Playground for Studying Gas-Surface Reaction Dynamics- From Elementary Dynamical Processes to Directed Materials Design -", Diño Wilson Agerico Tan, Computational Chemistry Symposium-The main symposium of ICCMSE 2016, (2016).
- (31) "Influence of surface energy and dislocation pile-up on the size dependent strength of single-crystalline micro-pillars", Bo Pan, Yoji Shibutani, 12th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials, 10-14 May. 2015(Karlsruhe, Germany)
- (32) "Defects Interaction Between Twin Boundary and Dislocations Emitted from a Crack of Magnesium by Molecular Dynamics Simulations (Invited Lecture)", Yoji Shibutani and Daisuke Matsunaka, The 6th International Conference on Computational Methods (ICCM2015), 14-17, July, 2015 (Auckland, New Zealand)
- (33) "Multiscale Defect Mechanics Turning Defects in Materials to Strengthening of Materials -(KeynoteLecture)", Yoji Shibutani, LS-DYNA & JSTAMP Forum 2015, 5-6 November, 2015

(Tokyo, Japan)

- (34) "Switching of Conventional and Auxetic Deformations of Cellular Structure Due to Boundary Conditions", Hiro Tanaka, Tofu Nakanishi, Yoji Shibutani, The International Symposium on Plasticity, 3-9 January, 2016 (Hawaii, USA), 2015 年
- (35) "A Theoretical Study on the Origin of Mg-based LPSO Structures", Daisuke Matsunaka, Yoji Shibutani, 2016 TMS Annual Meeting & Exhibition, Nashville, USA, Feb. 14-18, 2016.

• 国内会議

- (1) 「スリット状微細構造が固液界面エネルギー輸送に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」,芝原正彦,戸田亮平,植木祥高,小原拓,第52回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2015).
- (2) 「LES における局所的なエントロピー生成の予測手法に関する研究」,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 2015 講演論文集,(2015).
- (3) 「固液界面に付着したナノ粒子層が熱抵抗に及ぼす影響に関する実験的研究」, 倉田晃成, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2015 講演論文集, (2015).
- (4) 「ナノ粒子層が固液界面熱抵抗に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」,宮崎靖広,植木 祥高,芝原正彦,日本機械学会熱工学コンファレンス 2015 講演論文集,(2015).
- (5) 「ナノメートルスケールの壁面微細構造が凝縮核生成に及ぼす影響関る分子動力学的研究」, 宇野元気, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2015 講演論文集, (2015).
- (6) 「スリット状ナノ構造が分子吸着及び固気界面における適応係数に及ぼす影響」, 諏訪孝典, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2015 講演論文集, (2015).
- (7) 「燃焼生成微粒子を混合した液体の熱物性に関する研究」,上田健太,三嶋泰広,植木祥高, 芝原正彦,日本機械学会関西支部第91期定時総会講演会講演論文集,(2016).
- (8) 「燃焼生成微粒子による液体熱物性向上に関する実験的研究」,三嶋泰広,上田健太,植木 祥高,芝原正彦,日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演会論文集,(2016).
- (9) 「高温液体金属 PbLi 流動ループにおける超音波ドップラー流速度分布計測」,野口雄矢, 植木祥高,芝原正彦,他7名,日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演会論文集,(2016).
- (10) 「白金/窒化ホウ素バイメタル型ナノ構造体の熱挙動観察」,元井啓順、平原佳織、中山喜萬, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会発表要旨集 (DVD), (2013).
- (11)「収差補正 TEM による結晶性ナノクラスターの深さ分解能結像」,山崎順,平田秋彦,弘津 禎彦,平原佳織,田中信夫,日本顕微鏡学会第71回学術講演会 要旨集 (DVD),京都国際 会館,2015 年 5/13-15 日.
- (12)「電子線照射によるイオン液体の硬化現象」,山村学,平原佳織,日本顕微鏡学会第 71 回 学術講演会 要旨集(DVD),京都国際会館,2015 年 5 月 13-15 日.
- (13) "カーボンナノチューブの濡れ性における曲率効果 Curvature Effect on Wettability of Carbon Nanotube", 今立呼南, 平原佳織, 第49回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム講演要旨集 p. 81, 北九州国際会議場, 北九州市, 2015年9月7-9日.
- (14) "架橋カーボンナノチューブの通電加熱下における構造変化の多様性 Variety of structural modulations in bridged carbon nanotubes under Joule heating", 荒木祐起, 平原佳織, 第 49 回フ ラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム講演要旨集 p.118, 北九州国際会議場, 北九州市, 2015 年 9 月 7-9 日.
- (15) 「カーボンナノチューブ複合樹脂電極における微 細気泡成長過程の評価」,福田大悟,平 原佳織,日本機械学会 2015 年度年次大会講演論文集,北海道大,札幌キャンパス,札幌市, 2015 年 9/13-16.
- (16) 「凝着力計測によ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 2015 年度年次大会講演論文集,北海道大,札幌キャンパス,札幌市,2015年9月13-16日.

- (17) 「力計測によるカーボンナノチューブ 1 本レベルの濡れ性の評価 -直径の依存性-」,今立
  呼南,平原佳織, Future Technoloies from NIIGATA 「第7回マイクロ・ナノ工学シンポジ
  ウム」要旨集 p.18,朱鷺メッセ,新潟市,2015 年 10 月 28-30 日.
- (18) 「力計測によるカーボンナノチューブ1本レベルの濡れ性評価」,平原佳織,ナノカーボン 研究部門ワークショップ,東京理科大,東京,2016年1月13日.
- (19) "Length-Selective Loading of Gold into the Interior of Carbon Nanotubes", R.V. Bekarevich 1, M. Toyoda 1, S. Baba 2, T. Nakata 2, K. Hirahara, 第 50 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム講演要旨集,東京大学,東京, 2015 年 9 月 7-9 日.
- (20)「配向カーボンナノチューブを用いた繊毛アクチュエータの作製」,岩城和憲,平原佳織, 日本機械学会関西学生会 平成27年度卒業研究発表講演会 前刷集, p. 5-11. 大阪電気通 信大学,寝屋川市,2016年3月11日.
- (21) "固体表面における水素同位体吸着子の量子状態シミュレーション",中西寛, Wilson Agerico Diño, 笠井秀明,日本物理学会第70回年次大会(2015年).
- (22) "SrTiO<sub>3</sub>表面上での水素分子の吸着状態と表面散乱",清水康司,中西寛,Wilson Agerico Diño, 日本物理学会第70回年次大会(2015年).
- (23) "Dynamics of Hydrogen-Surface Reaction: Hydrogen Ionization Dynamics", 清水康司, 川嵜航, Thammada Wiriya, 中西寛, Wilson Agerico Diño, 笠井秀明, 核融合科学研究会 (2015).
- (24) "Dynamics of Hydrogen-Surface Reaction: Electronic Structure", 川嵜航, 清水康司, Thammada Wiriya, 中西寛, Wilson Agerico Diño, 笠井秀明, 核融合科学研究会 (2015).
- (25) "グラフェン、シリセン上に吸着した水素同位体の量子状態計算",中西寛,Wilson Agerico Diño,笠井秀明,日本物理学会第71回年次大会(2016).
- (26) "O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Interaction on Doped Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)", Susan Aspera, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016).
- (27) "Pt および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-表面における NO 吸着構造",太田悠介, Wilson Agerico Diño,中西寛,日本 物理学会第 71 回年次大会 (2016).
- (28) "水素分子の SrTiO<sub>3</sub>(001)表面吸着時における回転状態",清水康司,中西寛, Wilson Agerico Diño,日本物理学会第71回年次大会 (2016).
- (29) "鉄ポルフィリンへの酸素分子吸着における電子スピン依存性",黒川乃一, Wilson Agerico Diño,日本物理学会第71回年次大会(2016).
- (30) "α酸化鉄(0001)表面上での水素分子の吸着状態",村山香, Wilson Agerico Diño,中西寛,日本物理学会第71回年次大会 (2016).
- (31) "Na<sub>x</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> における Na<sup>+</sup>イオンの拡散機構",北子雄大,中西寛, Wilson Agerico Diño, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016).
- (32) "Co/Ni多重層の磁気特性に対する Cu(111)基板の影響",小島一希, Wilson Agerico Diño, 笠井 秀明,日本物理学会第71回年次大会(2016).
- (33) "Possible Molecular and Dissociative Adsorption of Oxygen on PtAg(001) Surface", Paulus Himawan Lim, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016).
- (34) "Nuclear Spin Species Separation of H2 Adsorbed on Pd(210) Surface", Elvis F. Arguelles, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Wilson Diño, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016)
- (35) "Hydrazine Dissociation on NiMo(001) with pre-adsorbed OH", Listra Yehezkiel Ginting, Adhitya G. Saputro, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, 第 63 回応用物理学会春季学術講演回 (2016)
- (36) 「マイクロポーラー弾性理論を用いた二次元周期構造体の共鳴振動解析」, 垂水竜一, 渋谷 陽二, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス(2015.11.21-23, 慶應義塾大学)
- (37) 「弾塑性有限要素解析による金属ガラスマイクロピラーの変形挙動」, 潘渤, 渋谷陽二, 日本材料学会・第1回材料 WEEK (2015.10.13-17, 京都テルサ)
- (38) 「レベルセット法によるコンプライアンス最小化のトポロジー最適化と Michell 最適構造の

ー様強さとの関連性」, 飯森理人, 田中展, 渋谷陽二, 劉陽, 日本機械学会第 25 回設計工 学・システム部門講演会(2015.9.23-25, 信州大学)

- (39) 「転位論に基づいて構成式モデルを用いた単結晶マイクロピラーの塑性流動の解析」, 潘渤, 田中展, 渋谷陽二, 日本機械学会・材料力学部門若手シンポジウム 2015 (2015.8.9-11, 伊勢 市神宮会館)
- (40) 「電子・原子論に基づく Mg 基 LPSO 構造の形成メカニズムに関する検討」,松中大介,渋 谷陽二,日本材料学会第 20 回分子動力学シンポジウム,2015 年.
- (41) 「次世代の材料開発のための電子・原子シミュレーション」,松中大介,日本金属学会・日本鉄鋼協会長野支部平成27年度第1回材料技術講演会,2015年.
- (42) 「Mg 合金における一般化積層欠陥エネルギー曲面の第一原理解析」,松中大介,渋谷陽二, 矢野公子,日本金属学会 2015 年秋期講演大会,2015 年.
- (43) 「Mg 材のき裂-転位-双晶間の原子論的欠陥相互作用」,渋谷陽二,松中大介,杉岡秀平, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会,2015 年.
- (44) 「マグネシウム材におけるき裂と双晶の相互作用に関する解析」,杉岡秀平,松中大介,渋 谷陽二,日本機械学会第28回計算力学講演会,2015年.
- (45) 「インデンテーションにおける凝着接触の効果に関する理論的考察」,松中大介,渋谷陽二, 田中展,日本機械学会第28回計算力学講演会,2015年.
- (46) 「凝着を持つインデンテーションの測定理論の検討」,松中大介,渋谷陽二,田中展,日本 真空学会機能性薄膜部会ナノ・キャラクタリゼイション専門部会第5回研究会,2015年.
- (47)「第一原理計算による Mg の一般化積層欠陥エネルギー解析」,松中大介,渋谷陽二,日本 機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス,2015 年.
- (48)「Mgにおけるき裂と双晶の欠陥間相互作用の MD 解析」,松中大介,渋谷陽二,杉岡秀平, 日本鉄鋼協会北陸信越支部・日本金属学会北陸信越支部平成 27 年度総会・連合講演会,2015 年.
- (49)「一般化積層欠陥エネルギーに基づくマグネシウム合金の異種原子間ポテンシャルの検討」、木村文彦、松中大介、日本機械学会北陸信越支部第45回学生員卒業研究発表講演会、2016年.
- (50) 「第一原理計算を用いたマグネシウム合金の一般化積層欠陥エネルギー解析」,本田龍舞, 松中大介,日本機械学会北陸信越支部第45回学生員卒業研究発表講演会,2016年.
- (51) 「分子動力学法による Mg 合金の原子論的エリクセン試験」,中富健斗,杉岡秀平,渋谷陽 二,松中大介,日本機械学会関西学生会平成 27 年度学生員卒業研究発表講演会,2016年.
- (52)「Mg 材のき裂-転位-双晶の3体欠陥相互作用の原子場・弾性場解析」,杉岡秀平,渋谷 陽二,松中大介,日本機械学会関西支部第91回定時総会講演会,2016年.
- (53) 「分子動力学法による Mg のすべり変形に及ぼす垂直応力の影響の検討」,吉川創,松中大 介,日本金属学会 2016 年(第158回)春期講演大会,2016 年.

## ●著書

 "Carbon Nanocoils" K. Hirahara, The Carbon Nanomaterials Sourcebook: Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, and Nanocomposites, vol. II, Chapter 3, edited by K. Sattler, Taylor & Francis (CRC Press) (2016).

# ☯解説

(1) 「表面・界面に対する第一原理計算の応用」,松中大介,計算数理工学レビュー,No.2016-1 (2016) 21-30.

# 🚫 量子設計研究部門 量子機能材料設計分野



- (1) "Compositional dependence of structures of NiTi martensite from first principles", Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, Acta Materialia 95 (2015) 184-191
- (2) "Theoretical calculation of positron affinities of solute clusters in aluminum alloys", Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, Journal of Physics: Conference Series 674 (2016) 012021
- (3) 「Al-Mg(-Zn)系合金の系合金のセレーション発生挙動に及ぼす析出状態の影響」,松本 克史,有賀康博,常石英雅,岩井 光,水野正隆,荒木秀樹,軽金属 65 (2015) 331-338.

• 国内会議

- 「D03 型金属間化合物における擬双晶の第一原理計算」,水野正隆,安田弘行,荒木秀樹, 日本金属学会秋期大会,福岡 (2015).
- (2) 「Al-Mg-Si 合金のナノクラスタリング時の陽電子寿命変化」,裏垣聡,水野正隆,荒木秀樹, 芹澤愛,里達雄,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 (2015).
- (3) 「Mg/Si 比の異なる Al-Mg-Si 合金のナノクラスタに対する原子空孔を含む構造解析」,芹澤 愛, 吉﨑汐里, 荒木秀樹, 里 達雄, 軽金属学会第 128 回春期大会, 仙台 (2015)
- (4) 「陽電子消滅法を用いた Al-Mg-Si 合金のナノクラスタ形成における原子空孔の寄与の検 討」,河児慎太郎,荒木秀樹,水野正隆,里 達雄,芹澤 愛,軽金属学会第129 回秋期大 会,千葉 (2015).

☯著書・解説

- (1) 「異方性カスタム材質・形状制御について」、中野貴由、石本卓也、萩原幸司、井手拓哉、 中本将嗣、蘇亜拉図、孫世海、荒木秀樹、玉岡秀房、まてりあ 54(2015)502-504.
- (2) 「イノベーションスタイルの構築に向けた取り組みについて」, 荒木秀樹, 中野貴由, 石本 卓也, 萩原幸司, 井手拓哉, 中本将嗣, 玉岡秀房, まてりあ 54 (2015) 519-521.
- (3) 「陽電子を用いた材料評価技術における 50 年間の技術動向と最新技術」, 荒木秀樹, 水野 正隆, 杉田一樹, 白井泰治, 日本学術振興会 将来加工技術 第136 委員会 創設 50 周年 記念誌(2016), 167-170.

# 🚫 量子設計研究部門 機能デバイス設計分野

### • 論文

- "Three-dimensional Positioning and Control of Colloidal Objects Utilizing Engineered Liquid Crystalline Defect Networks", Hiroyuki Yoshida, Keita Asakura, Jun-ichi Fukuda and Masanori Ozaki, Nature Communications, Vol.6 (2015) 7180 (8pages).
- (2) "1,3,5-Tris(phenyl-2-benzimidazole)-benzene Cathode Buffer Layer Thickness Dependence in Solution-processable Organic Solar Cell Based on 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine", Gilles De Romeo Banoukepa, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54, No.4S (2015) 04DK11 (5 pages).
- (3) "Efficiency Enhancement in Solution Processed Small-molecule Based Organic Solar Cells Utilizing Various Phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin Hybrid Macrocyles", Quang-Duy Dao, Lydia Sosa-Vargas, Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Hiromichi Itani, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, Organic Electronics, Vol.23 (2015) pp. 44-52.
- (4) "Effects of Thermal-annealing and Processing-additive Treatment on Crystallization-induced Phase Separation in Organic Solar Cells Utilizing Octapentyl Tetrabenzotriazaporphyrins", Quang-Duy

Dao, Takashi Uno, Masashi Ohmori, Koichi Watanabe, Hiromichi Itani, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.48, No.38 (2015) 385103 (5pages).

- (5) "Pitch-Length Independent Threshold Voltage of Polymer/Cholesteric Liquid Crystal Nano-Composites", Hoekyung Kim, Junji Kobashi, Yasutaka Maeda, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, Crystals, Vol.5, No.3 (2015) pp. 302-311.
- (6) "Electrically Rotatable Polarizer Using One-Dimensional Photonic Crystal with a Nematic Liquid Crystal Defect Layer", Ryotaro Ozaki, Masanori Ozaki and Katsumi Yoshino, Crystals, Vol.5, No.3 (2015) pp. 394-404.
- (7) "High-speed Driving of Liquid Crystal Lens with Weakly Conductive Thin Films and Voltage Booster", Giichi Shibuya, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, Applied Optics, Vol.54, Issue 27 (2015) pp. 8145-8151.
- (8) "Origin of the High Carrier Mobilities of Nonperipheral Octahexyl Substituted Phthalocyanine", Makoto Yoneya, Ayano Miyamoto, Yo Shimizu, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, Journal of Physical Chemistry C, Vol.119, Issue 42 (2015) pp. 23852-23858.
- (9) "Macroscopically Aligned Molecular Stacking Structures in Mesogenic Phthalocyanine Derivative Films Fabricated by Heated Spin-coating Method", Takuya Higashi, Mihary Fiderana Ramananarivo, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, Thin Solid Films, Vol.594, Part A (2015) pp. 1-4.
- (10) "Double-twist Cylinders in Liquid Crystalline Cholesteric Blue Phases Observed by Transmission Electron Microscopy", Shu Tanaka, Hiroyuki Yoshida, Yuto Kawata, Ryusuke Kuwahara, Ryuji Nishi and Masanori Ozaki, Scientific Reports, Vol.5 (2015) 16180 (9 pages)
- (11) "Polarization Independent Submillisecond Phase Modulation Utilizing Polymer/short-pitch Cholesteric Liquid Crystal Composite", Junji Kobashi, Hoekyung Kim, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, Optics Letters, Vol.40, Issue 22 (2015) pp. 5363-5366.
- (12) "Single Crystal Growth in Spin-coated Films of Polymorphic Phthalocyanine Derivative under Solvent Vapor", Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Mihary Fiderana Ramananarivo, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, APL Materials, Vol.3, No.12 (2015) 126107 (6 pages)
- (13) "Reversible Switching of Liquid Crystal Micro-particles in a Nematic Liquid Crystal", Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, Soft Matter, Vol.12, Issue 3 (2016) pp. 750-755
- (14) "Deformation-free Switching of Polymer-stabilized Cholesteric Liquid Crystals by Low Temperature Polymerization", Hoekyung Kim, Yo Inoue, Junji Kobashi, Yasutaka Maeda, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, Optical Materials Express, Vol.6, Issue 3 (2016) pp. 705-710.
- (15) "Fabrication of Tandem Solar Cells with All-solution Processed Multilayer Structure using Non-peripherally Substituted Octahexyl Tetrabenzotriazaporphyrins", Quang-Duy Dao, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55, No.3S2 (2016) 03DB01 (5 pages).
- (16) "Helical Pitch Dependence of the Electro-optic Characteristics in Polymer/cholesteric Liquid Crystal Nanocomposites", Hoekyung Kim, Junji Kobashi, Yasutaka Maeda, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, Optical Materials Express, Vol.6, Issue 4 (2016) pp. 1138-1145
- (17) "Improvement of crystallinity of GaN layers grown using Ga<sub>2</sub>O vapor synthesized from liquid Ga and H<sub>2</sub>O vapor", Y. Yamaguchi, Y. Taniyama, H. Takatsu, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55 (2016) 05FB04.
- (18) "Dependence of polarity inversion on V/III ratio in -c-GaN growth by oxide vapor phase epitaxy", Y. Taniyama, Y. Yamaguchi, H. Takatsu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55 (2016) 05FA11.
- (19) "Mechanism for enhanced single-crystal GaN growth in the C-assisted Na-flux method", T.

Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori and Y. Morikawa, Applied Physics Express, Vol.9 (2016) 015601.

- (20) "Dislocation confiment in the growth of Na flux GaN on metalorganic chemical vapor deposition-GaN", S. Takeuchi, H. Asazu, M. Imanishi, Y. Nakamura, M. Imade, Y. Mori and A. Sakai, Journal of Applied Physics, Vol.118 (2015) 245306.
- (21) "Homoepitaxial growth ofa-plane GaN layers by reaction between Ga<sub>2</sub>O vapor and NH<sub>3</sub> gas", T. Sumi, Y. Taniyama, H. Takatsu, M. Juta, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54 (2015) 065501.

#### ■国際会議

- (1) "Nano-pore Dispersed Liquid-Crystal for Photonics" Masanori Ozaki, *French-Japanese Seminar on* "*Emerging Materials for Optics*", Tokyo, Japan, 2015/6
- (2) "Small Molecule Tandem Solar Cell using All-solution Process", Quang Duy Dao, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), Tokyo, Japan, 2015/6
- (3) "Efficiency Enhancement of Phthalocyanine Based Solution Processable Organic Solar Cell by Controlling Numbers of Aza Links at Meso-position", Quang Duy Dao, Lydia Sosa-Vargas, Koichi Watanabe, Masashi Ohmori, Hiromichi Itani, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, 12th International Symposium on Functional π-Electron Systems (Fπ -12), Seattle, USA, 2015/7
- (4) "Polymer Blend Effects on Mesogenic Phthalocyanine Films Fabricated by Heated Spin-Coating Method", Takuya Higashi, Mihary Fiderana Ramananarivo, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, 12th International Symposium on Functional π-Electron Systems (Fπ -12), Seattle, USA, 2015/7
- (5) "Single Crystal Film Growth of a Phthalocyanine Derivative by Solvent-Vapor Treatments", Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2015), Strasbourg, France, 2015/9
- (6) "A study on High-efficiency Organic Solar Cells Using Hybrid Phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin Macrocycles", Quang Duy Dao, Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7)*, Sakai, Japan, 2015/9
- (7) "A Binary System of Liquid Crystalline Octahexyl Analogues of Phthalocyanine and Tetrabenzo-porphyrin: Phase Behavior and Charge Transport Properties", Yo Shimizu, Yumi Higuchi, Kouki Kawano, Hiromichi Itani, Ltdia Sosa-Vargas, H. Matsumoto, Woong Shin, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7)*, Sakai, Japan, 2015/9
- (8) "Molecular Packing and Crystalline Growth based on Liquid Crystalline Characteristics of Substituted Phthalocyanine with High Carrier Mobility", Masnori Ozaki, Takuya Higashi, Quang-Duy Dao, Masashi Ohmori and Akihiko Fujii, Korea-Japan Joint Forum-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEP 2015), Jeju, Korea, 2015/9
- (9) "Submillisecond, Polarization Independent Phase Modulation Using a Polymer-cholesteric Liquid Crystal Nanocomposite", Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, Hoekyung Kim and Masanori Ozaki, Optics of Liquid Crystals 2015 (OLC2015), Sopot, Poland, 2015/9
- (10) "Controlling Disclination Shapes in Nematic Slabs", Hiroyuki Yoshida, Keita Asakura, Junichi Fukuda and Masanori Ozaki, *Optics of Liquid Crystals 2015 (OLC2015)*, Sopot, Poland, 2015/9
- (11) "Improvement of Electro-optic Characteristics in a Polymer-cholesteric Liquid Crystal Nano-composite by Low Temperature Polymerization", Hoekyung Kim, Yo Inoue, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *Optics of Liquid Crystals 2015 (OLC2015)*, Sopot, Poland,

2015/9

- (12) "Tunable Optical Deflector with Fresnel Type of Liquid Crystal Device", Giichi Shibuya, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *International Display Workshops 2015 (IDW'15)*, Otsu, Japan, 2015/12
- (13) "3D Helix Structure based on Chiral Liquid Crystal for Photonics", Masanori Ozaki, Konkanok Anucha, Yuto Kawata, Shu Tanaka and Hiroyuki Yoshida, Asian Core Symposium "Nanophotonics in Asia 2015", Osaka, Japan, 2015/12
- (14) "Fundamental Properties of Liquid Crystalline Phthalocyanine Analogues and Their Solar Cell Application", Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, India-Japan Expert Group Meeting on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJEGMBE), Fukuoka, Japan, 2015/12
- (15) "Real-space Observation of Cholesteric Blue Phase Structure Carried Out by Transmission Electron Microscopy", Masanori Ozaki, Shu Tanaka, Yuto Kawata, Ryusuke Kuwahara, Ryuji Nishi, Hiroyuki Yoshida, SPIE Photonics West, Emerging Liquid Crystal Technologies XI, San Francisco, USA, 2016/2
- (16) "Thin-Film Solar Cells Utilizing Liquid Crystalline Organic Semiconductors", Akihiko Fujii, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, The 2nd Workshop on Environment and Energy between Indian Institute of Technology, Hyderabad and Japanese Universities, Osaka, Japan, 2016/3
- (17) "Control of GaN crystal morphology by solution stirring in the Na-flux method", K. Murakami, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura and Y. Mori, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, (2016) 07pC08O.
- (18) "Control of growth behavior in the coalescence growth of GaN crystals by the Na-flux method", M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, (2016) 10P44.
- (19) "The growth of transparent bulk GaN crystals by the Na-flux point seed technique", K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, 7th International Symposium on Optical Materials, (2016) P5-072.
- (20) "Homoepitaxial growth of GaN crystals by Na flux with various metals", H. Imabayashi, K. Murakami, H. Takazawa, M. Honjo, M. Imanishi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, 7th International Symposium on Optical Materials, (2016) P5-063.
- (21) "Effects of metal additives on growth of GaN crystals by the Na flux method", H. Imabayashi, K. Murakami, H. Takazawa, M. Honjo, M. Imanishi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, 7th International Symposium on Optical Materials, (2016) P5-059.
- (22) "Effects of flux composition ratio on the coalescence growth of gallium nitride crystals by the Na-flux method", M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Hayashi, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, 7th International Symposium on Optical Materials, (2016) P5-058.
- (23) "High-quality GaN layers grown from Ga<sub>2</sub>O vapor synthesized from liquid Ga and H<sub>2</sub>O", Y. Yamaguchi, Y. Taniyama, H. Takatsu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, (2015) Tu-A41.
- (24) "Dependence of polarity inversiton on V/III ratio in -c-GaN growth by Oxide Vapor Phase Epitaxy", Y. Taniyama, Y. Yamaguchi, H. Takatsu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, (2015) Tu-A40.
- (25) "Bulk GaN crystal grown by the Na-flux method using multi-point seed", Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama and M. Yoshimura, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, (2015)

K-Mo-1.

- (26) "Change of C-N bonding state in carbon-added Na-flux growth of GaN", T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori and Y. Morikawa, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, (2015) Tu-A32.
- (27) "The Effect of Oxygen Impurity on Lattice Constants in GaN Crystals Grown on Point Seeds by the Na-flux method", M. Imanishi, S. Fukuda, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Tsusaka, J. Matsui and Y. Mori, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, (2015) Tu-A31.
- (28) "Morphology Control of GaN Crystals in an Early Stage for the Fabrication of High Quality Crystals with Low Dislocation Density", T. Yamada, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, The Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA'15), (2015) LEDp2-4.
- (29) " Growth of -c-GaN at High Temperature by OVPE", Y. Taniyama, H. Takatsu, M. Juta, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, The Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA'15), (2015) LEDp2-3.
- (30) "Growth of Bulk GaN Crystal by Na Flux and OVPE Method", Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama and M. Yoshimura, The Conference on LED and its Industrial Application (LEDIA'15), (2015) LD&LE1-4.
- (31) "Control of a Growth Habit in the Na-Flux Coalescence Growth Technique", M. Imade, D. Matsuo, Y. Todoroki, K. Nakamura, K. Murakami, M. Imanishi, M. Honjo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Yamada, M. Maruyama, M. Yoshimura and Y. Mori, The Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA'15), (2015) LEDp2-7.

# ●国内会議

- (1) 「液晶性フタロシアニン薄膜の結晶構造におけるアルキル鎖長依存性」,大森雅志,清水 洋,藤井彰彦,尾崎雅則,第299回電気材料技術懇談会,大阪,2015/7
- (2) 「高分子安定化ブルー相液晶における異方的な電気光学カー効果」,河田優人,吉田浩之, 尾崎雅則,第299回電気材料技術懇談会,大阪,2015/7
- (3) 「ネマティック液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界応答機構の解明」, 今村弘毅, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2015年日本液晶学会討論会, 3A01, 神奈川, 2015/9
- (4) 「界面配向制御を通したトポロジカル欠陥の生成と制御」,吉田浩之,角南寛太,福田順一, 尾崎雅則,2015年日本液晶学会討論会,3A12,神奈川,2015/9
- (5) 「焦点距離を可変できるフレネル型液晶レンズ」, 澁谷義一, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2015年日 本液晶学会討論会, 3C15, 神奈川, 2015/9
- (6) 「液晶薄膜を用いた高屈折率SPR測定」,河合春華,宇戸禎仁,吉田浩之,尾崎雅則,2015年 日本液晶学会討論会,PA44,神奈川,2015/9
- (7) 「液晶の多様性と幅広い応用展開の可能性」,尾崎雅則,2015年日本液晶学会討論会,神奈 川,2015/9
- (8) 「A Binary System of Liquid Crystalline Phthalocyanine Bnezoporphyrin with Non-peripherally Attached Hexyl Chains: Phase Behavior and Charge Transport Properties」, Woong Shin, 樋口由美, 川野倖暉, Sosa-Vargas Lydia, 井谷弘道, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 清水 洋, 2015年日本液晶学 会討論会, 3B02, 神奈川, 2015/9
- (9) 「高分子-ネマティック液晶複合材料における電気光学効果のモノマー濃度依存性」,前田 恭孝,小橋淳二,吉田浩之,尾崎雅則,2015年日本液晶学会討論会,PA52,神奈川,2015/9
- (10) 「高分子/コレステリック液晶ナノコンポジットと高分子安定化ブルー相液晶の電気光学 特性の比較」,小橋淳二,吉田浩之,菊池裕嗣,尾崎雅則,2015年日本液晶学会討論会,PB49, 神奈川,2015/9

- (11) 「Effects of thermal-annealing and processing-additive treatment on crystallization-induced phase separation in organic solar cells utilizing octapentyl tetrabenzotriazaporphyrins」, Quang-Duy Dao, Takashi Uno, Masashi Ohmori, Koichi Watanabe, Hiromichi Itani, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, Masanori Ozaki, 2015年第76回応用物理学会学術講演会, 13p-PB9-3, 名古屋, 2015/9
- (12) 「溶媒蒸気処理によるフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長」,東卓也,大森雅志,吉田 浩之,藤井彰彦,尾崎雅則,2015年第76回応用物理学会学術講演会,14p-1E-5,名古屋,2015/9
- (13) 「Non-peripheral位にヘキシル基を有するフタロシアニン誘導体の単結晶作製とX線構造解析」,大森雅志,中野知佳,東卓也,藤内謙光,藤井彰彦,尾崎雅則,2015年第76回応用物理 学会学術講演会,16a-2N-2,名古屋,2015/9
- (14)「Non-peripheral位にヘキシル基を有するフタロシアニン誘導体の単結晶作製とX線構造解析」,田中 秀,吉田浩之,桒原隆亮,西 竜治,尾崎雅則,2015年第76回応用物理学会学術講演会,16a-2N-1,名古屋,2015/9
- (15)「フレネル型液晶光偏向素子による偏向角の拡大」, 澁谷義一, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2015 年第76回応用物理学会学術講演会, 13a-2A-3, 名古屋, 2015/9
- (16)「non-peripheral型オクタへキシル置換フタロシアニン及びベンゾポルフィリン2成分系の液晶性とキャリヤ移動特性」,清水 洋,樋口由美,川野倖暉, Sosa-Vargas Lydia,井谷弘道,Woong Shin,藤井彰彦,尾崎雅則,第64回高分子討論会,2T09,仙台,2015/9
- (17) 「液晶性有機半導体の高次構造制御と太陽電池」尾崎雅則, Dao Quang-Duy, 大森雅志, 東卓也, 藤井彰彦, 第64回高分子討論会, 3C04, 仙台, 2015/9
- (18)「ベンゾトリアザポルフィリン誘導体の基礎物性と太陽電池応用」藤井彰彦, Dao Quang-Duy, 大森雅志, 渡辺光一, 藤田健斗, 仲川 大, 井谷弘道, Sosa-Vargas Lydia, 清水洋, 尾崎雅則, 第64回高分子討論会, 3T13, 仙台, 2015/9
- (19)「Non-Peripheral型へキシルフタロシアニン薄膜の分子パッキング構造と単結晶の多形構造 解析」,大森雅志,中野知佳,東卓也,藤内謙光,藤井彰彦,尾崎雅則,2015年 電子情報通信 学会 有機エレクトロニクス研究会,OME2015-55,大阪,2015/10
- (20) 「薄膜中におけるNon-peripheral型へキシルフタロシアニンの分子パッキング構造の決定」, 大森雅志,中野知佳,東 卓也,藤内謙光,藤井彰彦,尾崎雅則,平成27年電気関係学会 関西支部連合大会, P-12,大阪, 2015/11
- (21) 「薄膜中におけるNon-peripheral型へキシルフタロシアニンの分子パッキング構造の決定」, 今村弘毅,吉田浩之,尾崎雅則,平成27年電気関係学会関西支部連合大会,G6-1,大阪, 2015/11
- (22)「結晶多形を示すフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長」,東 卓也,大森雅志, Mihary Fiderana Ramananarivo,藤井彰彦,尾崎雅則,平成27年電気関係学会関西支部連合大会, G6-9,大阪,2015/11
- (23) 「テトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体の基本特性と太陽電池応用」,藤井彰彦, Dao Quang-Duy, Sosa-Vargas Lydia, 清水 洋, 尾崎雅則, 第25回日本MRS年次大会, E4-O9-005, 横浜市, 2015/12
- (24) 「コレステリックブルー相液晶の微細構造 と電気光学特性」,吉田浩之,河田優人,田中 秀,Konkanok Anucha,大川拓真,高橋美咲,尾崎雅則,電気材料技術懇談会 第302回例会,4, 大阪,2016/3
- (25) 「ネマティック液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界応答特性」, 今村弘毅, 吉田 浩之, 尾崎雅則, 第6回京都若手ソフトマター研究会, 27, 京都, 2016/3
- (26)「銅フタロシアニン-無金属フタロシアニン混合液晶の電荷輸送特性」,渡辺光一,仲川 大,藤井彰彦,清水 洋,尾崎雅則,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会,19a-P3-12, 東京,2016/3
- (27) 「バーコート法による液晶性フタロシアニン分子配向薄膜の作製」, 宇野貴志, 大森雅志,

中谷光宏,藤井彰彦,尾崎雅則, 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 19a-P2-21,東京, 2016/3

- (28) 「Uniaxial crystal growth in thin-film by utilizing supercooled state of mesogenic phthalocyanine」, Mihary Fiderana Ramananarivo, Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Koichi Sudoh, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 20p-W242-12, 東京, 2016/3
- (29) 「Charge Transport Characteristics and Phase Behavior in a Binary Blend of Discotic Liquid Crystalline Materials for Solution-Processed Organic Solar Cells」, Woong Shin, Yumi Higuchi, Kouki Kawano, Lydia Sosa-Vargas, Hiromichi Itani, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Yo Shimizu, 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 20p-W531-12, 東京, 2016/3
- (30) 「液晶性フタロシアニンーテトラベンゾポルフィリン2成分混合系におけるキャリヤ移動 度と膜状態」,川野倖暉,井谷弘道,藤井彰彦,尾崎雅則,清水 洋,2016年第63回応用物理 学会春季学術講演会,20p-W531-13,東京,2016/3
- (31) 「微小角入射広角X線散乱による液晶性フタロシアニン配向薄膜の結晶構造解析」,大森雅志,宇野貴志,中野知佳,藤井彰彦,尾崎雅則,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 22a-W631-3,東京,2016/3
- (32) 「光配向パターニングしたコレステリック液晶を用いた反射型偏向素子」,小橋淳二,吉田 浩之,尾崎雅則,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会,21a-H135-11,東京,2016/3
- (33) 「液晶配向場中における分子配向性マイクロ粒子まわりの面内弾性歪」, 今村弘毅, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 20a-W351-7, 東京, 2016/3
- (34) 「パターン配向制御によるコレステリック液晶からの反射光拡散」,毛利文律,小橋淳二, 吉田浩之,尾崎雅則,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会,21a-H135-12,東京,2016/3
- (35)「ドナー・アクセプタ型フルオレン系共役高分子を用いた積層型高分子発光トランジスタからの多色発光とキャリア伝導」,梶井博武,大友隆弘,尾崎雅則,大森裕,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会,21a-W521-1,東京,2016/3
- (36)「高分子/ネマティック液晶複合材料の電気光学効果に及ぼすモノマー濃度の影響」,前田 赤孝,小橋淳二,吉田浩之,尾崎雅則,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 20a-W351-8,東京,2016/3
- (37)「Liquid Crystalから眺めたSoft Crystalとその電子光デバイス応用の可能性」,尾崎雅則,日本化学会第96回春季年会(2016),京都,2016/3
- (38) 「種結晶GaN表面および成長モードを制御したNaフラックスGaNの欠陥構造解析」,水田 祐貴,竹内 正太郎,今西 正幸,今出 完,森 勇介酒井 朗,第63回応用物理学会春季学術講 演会,(2016)21a-H121-2.
- (39)「炭化水素添加によるGaN単結晶抑制効果の向上」,小川 翔梧,今西 正幸,村上 航介,今 林 弘毅,松尾 大輔,丸山 美帆子,今出 完,吉村 政志森 勇介,第63回応用物理学会春季 学術講演会,(2016)21a-H121-4.
- (40)「Naフラックス法におけるサファイア溶解を用いたクラックフリー自立GaN基板の作製」, 山田 拓海,今西 正幸,中村 幸介,村上 航介,今林 弘毅,松尾 大輔,本城 正智,丸山 美 帆子,今出 完,吉村 政志森 勇介,第63回応用物理学会春季学術講演会,(2016)21a-H121-3.
- (41)「Naフラックス結合成長法におけるc面GaN結晶の低転位化」,今西 正幸,山田 拓海,村上 航介,本城 正智,今林 弘毅,松尾 大輔,丸山 美帆子,今出 完,吉村 政志,津坂 佳幸, 松井 純爾森 勇介,第63回応用物理学会春季学術講演会,(2016)21a-H121-5.
- (42)「Naフラックスポイントシード法による半極性GaN単結晶の結晶性向上」,金 度勲,今西 正幸,山田 拓海,本城 正智,村上 航介,松尾 大輔,今林 弘毅,丸山 美帆子,今出 完, 吉村 政志森 勇介,第63回応用物理学会春季学術講演会,(2016)21a-H121-1.
- (43)「高品質ポイントシード結合Na-flux成長GaN基板へのHVPEホモエピ成長」,吉田 丈洋,今 西 正幸,北村 寿朗,大高 健治,今出 完,森 勇介,第63回応用物理学会春季学術講演会,

(2016) 21a-H121-6.

- (44)「高抵抗GaNの高温における共振超音波スペクトロスコピーの開発と圧電性の評価」,足立 寛太,荻博次,長久保白,中村暢伴,平尾雅彦,今出完,吉村政志森勇介,第63回応 用物理学会春季学術講演会,(2016)20p-S322-15.
- (45)「OVPE法によるGaN成長におけるGaN(0001)表面構造の検討」,河村 貴宏,北本 啓,今出 完,吉村 政志,森 勇介森川 良忠,第63回応用物理学会春季学術講演会,(2016)19a-H121-9.
- (46)「窒化物半導体の成長界面制御と転位挙動-Naフラックス成長GaN結晶を中心に-」,酒井 朗,浅津 宏伝,竹内 正太郎,中村 芳明,今西 正幸,今出 完,森 勇介,第76回応用物理学 会秋季学術講演会,(2015)15p-1D-2.
- (47)「Naフラックス成長GaN結晶における酸素不純物の格子定数に与える影響」,今西 正幸, 福田 修平,村上 航介,今林 弘毅,高澤 秀生,松尾 大輔,丸山 美帆子,今出 完,吉村 政 志,津坂 佳幸,松井 純爾森 勇介,第76回応用物理学会秋季学術講演会,(2015)13p-1D-1.
- (48)「Naフラックス法の高温育成によるバルクGaN単結晶の透明化」,林 正俊,佐藤 太郎,山 田 拓海,小川 翔梧,今西 正幸,村上 航介,松尾 大輔,丸山 美帆子,今出 完,吉村 政志 森 勇介,第76回応用物理学会秋季学術講演会,(2015)14p-PB12-9.
- (49)「非接触共振超音波スペクトロスコピーによる極低温におけるGaNの弾性定数計測と非線 形性の異方性の研究」,足立 寛太,荻 博次,長久保 白,中村 暢伴,平尾 雅彦,今出 完, 吉村 政志森 勇介,第76回応用物理学会秋季学術講演会,(2015) 14a-2K-2.
- (50)「第一原理計算によるGaN(0001)表面へのGa2Oの吸着に関する計算」,河村 貴宏,北本 啓, 今出 完,吉村 政志,森 勇介森川 良忠,第76回応用物理学会秋季学術講演会,(2015) 14p-PB12-8.
- (51)「Ga+H<sub>2</sub>O反応を用いたOVPE法によるGaN結晶性改善」,山口 陽平,谷山 雄紀,高津 啓彰, 隅 智亮,北本 啓,今出 完,吉村 政志,伊勢村 雅士森 勇介,第76回応用物理学会秋季学 術講演会,(2015)13p-1D-10.
- (52)「OVPE法を用いた-c面GaN結晶成長における極性反転の抑制」,谷山 雄紀,高津 啓彰,隅 智亮,北本 啓,今出 完,吉村 政志,伊勢村 雅士森 勇介,第7回窒化物半導体結晶成長講 演会,(2015) Fr-05.
- (53)「Naフラックス法による選択的転位伝播制御」,山田 拓海,今西 正幸,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7回窒化物半導 体結晶成長講演会,(2015) Th-09.
- (54) 「Naフラックス法におけるGaN結晶モルフォロジーのポイントシードパターン依存性」,今 西 正幸,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7回窒化物半導体結晶成長講演会, (2015) Th-08.
- (55) 「Naフラックスポイントシード法によるGaN単結晶育成」, 今出 完, 国際光年記念シンポ ジウム, (2015) 29.

#### ●著書

(1) 「電気電子材料」, 尾崎雅則, オーム社 (2016)

# 表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野

#### ■論文

 "Plasma-Liquid Interactions: A Review and Roadmap", P.J. Bruggeman, M.J. Kushner, B.R. Locke, J.G.E. Gardeniers, W.G. Graham, D.B. Graves, R.C. Hofman-Caris, D. Maric, J.P. Reid, E. Ceriani, D. Fernandez Rivas, J. E. Foster, S.C. Garrick, Y. Gorbanev, S. Hamaguchi, F. Iza, J. Kolb, F. Krcma, P. Lukes, Z. Machala, I. Marinov, D. Mariotti, S. Mededovic Thagard, D. Minakata, E. Neyts, J. Pawlat, Z.Lj. Petrovic, R. Pfieger, S. Reuter, D.C. Schram, S. Schroter, M. Shiraiwa, B. Tarabová, H. Tresp, P. Tsai, J. Verlet, T. von Woedtke, E. Vyhnankova, K.R. Wilson, K. Yasui, and G. Zvereva, *in press* (2016).

- (2) "Mass spectrometry analyses of ions generated by atmospheric-pressure plasma jets in ambient air", Tomoko Ito, Kensaku Gotou, Kanako Sekimoto, and Satoshi Hamaguchi, Plasma Medicine, *in press* (2016).
- (3) "In Focus: Plasma Medicine", David Graves, Satoshi Hamaguchi, and Deborah O'Connell, Biointerphases **10** (2015) 029301.
- (4) "Low-energy mass-selected ion beam production of fragments produced from hexamethyldisilane for SiC film formation", S. Yoshimura, S. Sugimoto, M. Kiuchi, Journal of Applied Physics, 119 (10) (2016) 103302(4pp).
- (5) "Atmospheric-pressure plasma-irradiation inhibits mouse embryonic stem cell differentiation to mesoderm and endoderm but promotes ectoderm differentiation", Taichi Miura, Satoshi Hamaguchi, and Shoko Nishihara, J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016) 165401 (12pp).
- (6) "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. 55 (2) (2016) 021202 (6pp).
- (7) "Fragment ions produced from hexamethyldisilane in a Freeman-type ion source", S. Yoshimura, M. Kiuchi, Japanese Journal of Applied Physics, 54 (10) (2015) 108001(3pp).
- (8) "Indium implantation onto zeolite by pulse arc plasma process for the development of novel catalysts", S. Yoshimura, Y. Nishimoto, M. Kiuchi, M. Yasuda, Chemistry Letters, 44 (10) (2015) 1292-1294.
- (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, M. Kiuchi, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **13** (2015) 174-178.
- (10) "新規反応触媒開発を目指したゼオライトへのインジウム担持の試み",吉村智,木内正人, 西本能弘,安田誠,馬場章夫, 杢野由明,杉本敏司,浜口智志,スマートプロセス学会誌, 4 (2015) 228-233.
- (11) "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 33(5) (2015) 051810 (9pp).
- (12) "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 33(6) (2015) 33, 060606 (5pp).
- (13) "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 10(14) (2015) 1406079 (5pp).

# 国際会議

- (1) "Optimization of Culture Conditions for Directing Osteogenesis Differentiation of Mouse Induced Pluripotent Stem Cells", <u>Satoshi Miyamoto</u>, Akira Myoui, Daisuke Okuzaki, Naohisa Goto, Satoshi Hamaguchi, and Hideki Yoshikawa, *in the Poster Abstract Book of* the Annual Meeting of the International Society for Stem Cell Research (ISSCR 2015) (24-27 June, 2015. Stockholmsmässan Exhibition and Convention Center, Stockholm, Sweden) F-1307, p. 496.
- (2) "Transporters of highly reactive species in water exposed to a low-temperature atmospheric pressure

plasma", Kazumasa Ikuse and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, *in the Book of Abstracts of* The International Forum on Functional Materials (IFFM), 5th International Symposium on Plasma Biosciences (ISPB2015-5), 4th International Symposium on Chemical & Biological Detection (ISCBD-4), 3rd International Symposium on Medical Diagnosis (June 24-26, 2015, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea) p. 166 [invited].

- (3) "Concentration profiles of chemical species in water exposed to an atmospheric-pressure plasma: numerical study", <u>K. Ikuse</u> and S. Hamaguchi, 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (July 5-10 2015, University of Antwerp, Antwerp, Belgium) P-I-3-8.
- (4) "Visualization of quality of atmospheric plasma jet", <u>M. Kiuchi</u>, K. Honjo, T. Ito, S. Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* the 13th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2015) (July8-10, 2015, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan) FS2-9p.
- (5) "Aerospace & Automotive", Satoshi Hamaguchi, *Keynote Lecture, Scientific Session*, Future in Plasma Science (July 12-15, 2015, INP Greifswald, Germany) [invited]
- (6) "Numerical study of chemical reactions and transport in liquid concentration profiles of plasma-generated chemical species-", <u>K. Ikuse</u> and S. Hamaguchi, Future in Plasma Science (July 12-15 2015, INP Greifswald, Germany).
- (7) "Damage formation mechanisms of Si and Ge substrates by ion bombardment", <u>Masaaki</u> <u>Matsukuma</u>, Tamotsu Morimoto, Michiro Isobe, Kasuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in Bulletin of the American Physical Society*, 68th Annual Gaseous Electronics Conference, 9th Annual International Conference on Reactive Plasma, and 33rd Symposium on Plasma Processing, (October 12-16, 2015, Honolulu, Hawaii, USA) 60 (9) (2015) DT2-4, p.16.
- (8) "Enhanced SiN Etching by Hydrogen Radicals during Fluorocarbon/Hydrogen Plasma Etching; Molecular Dynamics Simulation Analyses", <u>Yuichi Murakami</u>, M. Isobe, K. Miyake, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of* American Vacuum Society (AVS) 62nd International Symposium & Exhibition, (Oct. 18-23, 2015, San Jose, California, USA) PS2-TuA4, p.106.
- (9) "Effects of hydrogen on etching processes for transparent conducting films", <u>Hu Li</u>, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, *in Book of Abstracts of* American Vacuum Society (AVS) 62nd International Symposium & Exhibition, (Oct. 18-23, 2015, San Jose, California, USA), PS+AS+SS-WeA8, p.188.
- (10) "Analysis of Amino Group Formation on Polystyrene Surfaces by Nitrogen-Hydrogen-Based Plasma Irradiation", Kensaku Goto, D. Itsuki, M. Isobe, S. Sugimoto, S. Miyamoto, A. Myoui, H. Yoshikwa, S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of* American Vacuum Society (AVS) 62nd International Symposium & Exhibition, (Oct. 18-23, 2015, San Jose, California, USA), SM+AS+BI+PS-ThM12, p.219.
- (11) "Transport of highly reactive oxygen and nitrogen species (RONS) generated by plasma-liquid interaction in water", Kazumasa Ikuse and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, *in the Book of Abstracts of* the 3rd International Symposium on New Plasma and Electrical Discharge Applications and on Dielectric Materials (ISNPEDADM) (October 26-29, 2015, Saint Gilles Les Bains, Réunion Island, France).
- (12) "Effects of hydrogen on etching processes for transparent conducting films", <u>Hu Li</u>, Quantum Engineering Design (QED) Workshop, (Nov. 4 2015, Icho-kaikan, Osaka University, Osaka, Japan)
- (13) "SiO2 and Si3N4 etching characteristics of silicon halide ions (SiClx+, SiBrx+)", <u>Kazuhiro Karahashi</u>, Hu Li, Masaaki Matsukuma, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of the 37th International Symposium on Dry Process (DPS2015)* (November 5-6, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan) B-2, pp.11-12.
- (14) "Molecular dynamics study on fluorine radical multilayer adsorption during Si, SiO2, or Si3N4
etching processes", <u>Satoshi Numazawa</u>, Ken Machida, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, , *in Proceedings of* the 37th International Symposium on Dry Process (DPS2015) (November 5-6, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan) D-2, pp.31-32,

- (15) "Surface modification of transparent conducting oxides by hydrogen during methane-based plasma etching", <u>Hu Li</u>, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of* the 37th International Symposium on Dry Process (DPS2015) (November 5-6, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan) P-4, pp.61-62.
- (16) "Fragment ion production from hexamethyldisilane in a Freeman-type ion source for SiC film formation", <u>S. Yoshimura</u>, and M. Kiuchi, *in the Proceedings of* the 37th International Symposium on Dry Process, (November 5-6, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan), P-64, pp.191-192.
- (17) "Molecular dynamics simulation of Si and SiO2 physical sputtering: sputtering yield evaluation at high energy", Tatsuya Fujii, <u>Yuichi Murakami</u>, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, , *in Proceedings of* the 37th International Symposium on Dry Process (DPS2015) (November 5-6, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan) P-69, pp.109-110.
- (18) "Reactive Potential Design for Si Etching with Halogen Ions", <u>Michiro Isobe</u>, Masaaki Matsukuma, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 37th International Symposium on Dry Process, (November 5-6, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan) P-70, pp.111-112.
- (19) "Surface Modification of Polystyrene Cell Culture Plates by Nitrogen-Hydrogen Plasma Irradiation", <u>Kensaku Gotoh</u>, Dai Itsuki, Michiro Isobe, Satoshi Sugimoto, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 37th International Symposium on Dry Process, (November 5-6, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan) P-71, pp.177-178.
- (20) "Atomic-scale analyses of non-equilibrium surface chemical reactions in dry etching processes for modern semiconductor devices", <u>Satoshi Hamaguchi</u> and Kazuhiro Karahashi, *in Proceedings of the* 1st International Symposium of the Vacuum Society of the Philippines (ISVSP2016) (14-15 January, 2016, Ateneo de Manila University, Quezon City, Philippines) pp. 7-8 [invited].
- (21) "Characteristics of Reactive Ion Etching Processes for ITO and ZnO", <u>Hu Li</u>, Quantum Engineering Design (QED) Workshop, (Feb. 5-6 2015, Icho-kaikan, Osaka University, Osaka, Japan)
- (22) "Aerospace & Automotive", <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Maik Fröhlich, and Johannes Grünwald, Future in Plasma Science II (Feb 15-18, 2015, INP Greifswald, Germany). [invited]
- (23) "Dynamics of reactive oxygen species generated in liquid exposed to gas discharges", Kazumasa Ikuse and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, *in the Book of Abstracts of* International Conference on Electrical Discharges with Liquids (ICEDL 2016), The third annual meeting of COST Action TD1208 "Electrical Discharges with liquids for Future Application" (March 13- 17, 2016, Kocaeli University, Kocaeli, Turkey) p.6 [invited]

#### ■国内会議

- (1) 「表面反応制御による革新的ダメージレス高選択性エッチングプロセスの開発」,<u>浜口智志</u>, (株)半導体理工学研究センター(STARC)研究成果総合報告会 (2015 年 5 月 20 日 友 泉新横浜ビル、横浜市港北区)
- (2) 「環境浄化のためのプラズマジェット利用活性水開発に関する研究」, <u>伊藤智子</u>, 建築研究 開発コンソーシアム研究成果報告会 (2015 年 6 月 25 日、トリトンスクエア・オフィスタ ワーZ、東京都中央区)
- (3) 「強結合ダストプラズマの分子動力学シミュレーション」, 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・2015 年度第1回研究会 "微粒子・非中性プラズマと非平

(2015年9月3日~4日(金) 京都工芸繊維大学、京都市左京区) [招待講演]

- (4) 「CH<sub>4</sub>プラズマによる ZnO エッチングに対する水素ダメージ層効果」, <u>李虎</u>, 唐橋一浩, 深 沢正永, 長畑和典, 辰巳哲也, 浜口智志, 2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015 年 9 月 13 日~16 日、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市) 15a-2Q-9.
- (5) 「液中放電によるオゾン水生成」, <u>伊藤智子</u>, 村上栄造, 松谷輝雄, 浜口智志, 2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015 年 9 月 13 日~16 日、名古屋国際会議場、愛知県名古 屋市) 15p-2Q-12.
- (6) 「ゼオライトへのインジウム担持とその触媒活性」,<u>吉村智</u>,西本能弘,木内正人,安田誠, 第76回応用物理学会秋季学術講演会(2015年9月13-16日,名古屋国際会議場,愛知県名 古屋市)15p-2Q-17
- (7) 「水素ラジカルおよびフロロカーボンイオン(CFx+)同時照射による SiN エッチング機構の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76回応用物理学会秋季学術講演会(2015年9月13-16日,名古屋国際会議場,愛知県名古屋市)15a-2Q-10.
- (8) 「プラズマ・液体相互作用における液中反応境界層形成」,<u>浜口智志</u>,幾世和将,日本物理 学会講演概要集 日本物理学会 2015 年秋季大会 (2015 年 9 月 16-19 日,関西大学千里山キ ャンパス,大阪府吹田市) 17aCN-5.
- (9)「多階層シミュレーションによる新規多様材料プラズマプロセスの量子論的理解」,浜口智志,科学研究費助成事業・基盤研究(S)「多階層シミュレーションによる新規多様材料プラズマプロセスの量子論的理解」共同研究・平成27年度第1回会議 (2015年9月18日、アトミックデザイン研究センター、大阪大学、大阪府吹田市)
- (10)「マルチ(イオン・ラジカル)ビームによるプラズマプロセスにおける表面反応シミュレーション実験」,<u>唐橋一浩</u>,科学研究費助成事業・基盤研究S 「多階層シミュレーションによる新規多様材料プラズマプロセスの量子論的理解」共同研究・平成27年度第1回会議 (2015年9月18日、アトミックデザイン研究センター、大阪大学、大阪府吹田市)
- (11)「透明電極材料(ZnO, ITO)のエッチング反応機構の解明における質量分離イオンビーム装置を用いた実験及び第一原理計算シミュレーション」,<u>李虎</u>,科学研究費助成事業・基盤研究(S)「多階層シミュレーションによる新規多様材料プラズマプロセスの量子論的理解」共同研究・平成27年度第1回会議 (2015年9月18日、アトミックデザイン研究センター、大阪大学、大阪府吹田市)
- (12) "Modification of Ta masks during magnetic materials etching by reactive plasmas", <u>李虎</u>, 唐橋
   一浩, 浜口智志, STARC フォーラム 2015 (2015 年 11 月 27 日、新横浜国際ホテル、横浜市)
   42.
- (13)「プラズマ医療の物理機構:プラズマ照射により溶液中に生成される反応活性種」,<u>浜口智</u> <u>志、</u>プラズマ科学における分光計測の高度化と原子分子過程研究の新展開・原子分子データ 応用フォーラムセミナー 合同研究会 (2016年1月27日~29日、自然科学研究機構・核 融合科学研究所、岐阜県土岐市) [招待講演]
- (14) "Atomic Layer Process Workshop", <u>浜口智志</u>, Atomic Layer Process (ALP) Workshop (2016 年 3 月 4 日、 大阪大学東京オフィス、東京都千代田区)
- (15) "Ab initio calculations for effects of Hydrogen on ZnO Etching", 李虎、浜口智志, 科学研究費助成事業・基盤研究(S) 「多階層シミュレーションによる新規多様材料プラズマプロセスの量子論的理解」共同研究・平成27年度第2回会議 (2016年3月10日、アトミックデザイン研究センター、大阪大学、大阪府吹田市)
- (16)「多能性幹細胞から分化誘導した骨芽細胞系細胞の特性」,<u>宮本諭</u>、濱本秀一、吉田清志、 岡本美奈、奥崎大介、後藤直久、浜口智志、吉川秀樹、名井陽,第15回日本再生医療学会

総会(2016年3月17日~19日、大阪国際会議場、大阪市北区) O-07-6, 日本再生医療学会雑誌"再生医療" Vol, 15. Suppl. P-207

- (17)「He/H<sub>2</sub> プラズマ照射による垂直磁化 CoFeB 膜への磁気ダメージ評価」,<u>佐竹真</u>,山田将 貴,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会(2016年3月19日~22日、東京工業大学 大 岡山キャンパス、東京都目黒区)19P-W621-5.
- (18)「H2/ArプラズマによるITOエッチングに対する水素変質層の効果」, 平田瑛子、深沢正永、 重歳卓志、岡本正喜、長畑和典、李虎、浜口智志、辰巳哲也, 2016 年第 63 回応用物理学会 春季学術講演会(2016 年 3 月 19 日~22 日、東京工業大学大岡山キャンパス、東京都目黒区) 19p-W621-6
- (19)「プラズマによる液中化学種生成とその誘起する代謝応答シミュレーション」,<u>幾世和将</u>, 浜口智志,2016年第63回応用物理学会春季学術講演会(2016年3月19日~22日、東京工業 大学大岡山キャンパス、東京都目黒区)21p-W621-8.
- (20) 「イオン風を利用した大気浮遊粒子の捕集機構解析」,伊藤智子,陈 龙威, 浜口 智志, 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会(2016年3月19日~22日、東京工業大学大岡 山キャンパス、東京都目黒区)21p-P7-9.

☯著書・解説

- 「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) pp.673-683.
- (2) 「プラズマの医療応用と医療材料の表面処理技術」,浜口智志,光技術コンタクト 第 54 巻第4号(2016) pp.9-18.

### ●特許

 (1) 知的財産権:「胚様体を外胚葉へと分化誘導する方法」発明者:西原祥子、三浦太一、浜口 智志:特許出願人 学校法人創価大学、国内出願:特願 2015-231156、出願日 2015 年 11 月 26 日.

# 💮 表面反応制御設計研究部門 プラズマ物性設計分野

### ■論文

- (1) "Size-controlled sub-micrometer spheroidized ZnO particles synthesis via plasma-induced processing in microdroplets," M. Tsumaki, Y. Shimizu, T. Ito, Mater. Lett. 166, 81-84 (2016).
- (2) "Ideal efficiency of photon-enhanced thermionic emission energy converter driven by blackbody radiation," H. Takao, K. Kobayashi, T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 018003-1-3 (2016).
- (3) "Self-Organization in Planar Magnetron Microdischarge Plasmas," T. Ito, C.V. Young, M.A. Cappelli, Appl. Phys. Lett. 106, 254104-1-4 (2015).
- (4) "Defects in ZnO nanoparticles laser-ablated in water-ethanol mixtures at different pressures," T. Goto, M. Honda, S.A. Kulinich, Y. Shimizu, T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 070305-1-4 (2015).
- (5) "Plasma-induced processing in microdroplets for nanoparticles synthesis," M. Tsumaki, Y. Shimizu, T. Ito, Prc. of the 9th International Conference on Reactive Plasmas and 33th Symposium on Plasma Processing (ICRP-9/SPP-33), Hawaii, USA, LW1.00170 (2 pages) (2015).
- (6) "Oxygen sensitivity of zinc oxide nanoparticles produced via laser-ablated plasma in pressurized liquid," T. Goto, Y. Shimizu, T. Ito, Prc. of the 9th International Conference on Reactive Plasmas and 33th Symposium on Plasma Processing (ICRP-9/SPP-33), Hawaii, USA, LW1.00169 (2 pages) (2015).

- (7) "Low-energy mass-selected ion beam production of fragments produced from hexamethyldisilane for SiC film formation", S. Yoshimura, S. Sugimoto, M. Kiuchi, Journal of Applied Physics, Vol.119, (2016) 103302-1-4.
- (8) "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, M. Kiuchi, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol.13, (2015) 174-178.

### • 国際会議

- "Ion dynamics in a DC magnetron microdischarge measured with laserinduced fluorescence" C. Young, N. Gascon, A. L. Fabris, T. Ito, M. Cappelli, 57th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics, Savannah, GA, USA, Nov. 16-20, 2015.
- (2) "Oxygen sensitivity of zinc oxide nanoparticles produced via laser-ablated plasma in pressurized liquid" T. Goto, Y. Shimizu, T. Ito, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, Hawaii, USA, Oct. 12-16, 2015.
- (3) "Plasma-induced processing in microdroplets for nanoparticles synthesis" M. Tsumaki, Y. Shimizu, T. Ito, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, Hawaii, USA, Oct. 12-16, 2015.
- (4) "Laser induced fluorescence measurements of ion velocity in a DC magnetron microdischarge with self-organized drift wave modes propagating in the direction opposite the E x B electron drift velocity" C. Young, N. Gascon, A. L. Fabris, M. Cappelli, T. Ito, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, Hawaii, USA, Oct. 12-16, 2015.
- (5) "Disordering O-H vibrational structure at water surface by reactive species from plasma analyzed by vibrational sum-frequency generation spectroscopy" T. Kondo, T. Ito, The 17th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, Hokkaido, Japan, Sep. 27-Oct. 1, 2015.
- (6) "Sum-frequency generation spectroscopy of water surface influenced by plasma" T. Ito, T. Kondo, The 17th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, Hokkaido, Japan, Sep. 27-Oct. 1, 2015. [invited]

### 国内会議

- (1) 「プラズマ生成反応活性種供給過程における水表面構造の振動和周波発生分光による診断」 近藤崇博, 伊藤剛仁, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016 年 3 月 19-22 日. [講演奨励賞受賞記念講演]
- (2) 「分光学的手法による大気圧ミストプラズマ診断」 妻木正尚,伊藤剛仁,第63回応用物理 学会春季学術講演会,東京工業大学,2016年3月19-22日.
- (3) 「高圧液中レーザーアブレーション法を用いて作製した酸化亜鉛ナノ粒子酸素センサにおける酸素応答モデル」後藤拓,清水禎樹,保田英洋,伊藤剛仁,第63回応用物理学会春季 学術講演会,東京工業大学,2016年3月19-22日.
- (4) 「レーザーアブレーションプラズマ粒子東照射イオン液体法によるシリコンナノ粒子合成」伊藤剛仁,津田哲哉,宗岡均,ビアドコーリー,桑畑進,第63回応用物理学会春季学術講演会,東京工業大学,2016年3月19-22日.
- (5) 「振動和周波発生分光による水表面 O-H 振動構造へのプラズマ由来ラジカル・イオンの効果」 近藤崇博, 伊藤剛仁, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015年9月13-16日.
- (6) 「高圧液中レーザー誘起プラズマ合成された酸化亜鉛ナノ粒子の酸素応答性」 後藤拓,清水 禎樹,伊藤剛仁,第76回応用物理学会秋季学術講演会,名古屋国際会議場,2015年9月

13-16 日.

- (7) 「プラズマによるナノ粒子合成と先進レーザープラズマ計測」 伊藤剛仁, 第6回東海大学 テニュアトラック制度プログラム, 東海大学, 2016年2月23日. [invited]
- (8) 「環境が育む人材~研究活動を通じた人材育成~」伊藤剛仁,平成27年度文部科学省科学技術人材育成費補助事業シンポジウム,科学技術館,2015年12月14日.

# 🎲 表面反応制御設計研究部門 プラズマ応用設計分野

## 論 文

- "Evaluation of fatty acid oxidation by reactive oxygen species induced in liquids using atmospheric-pressure nonthermal plasma jets", Atsushi Tani, Satoshi Fukui, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Journal of Physics D: Applied Physics 48, 424010 (2015).
- (2) "Ion-exchange chromatographic analysis of peroxynitric acid", Yoichi Nakashima, Satoshi Ikawa, Atsushi Tani, Katsuhisa Kitano, Journal of Chromatography A, 1431, 89–93 (2016).

### 国際会議

- "Physicochemical study of plasma sterilization in liquid with the reduced pH method and the plasma-treated water (PTW) for safety and strong disinfection", K. Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, A. Tani, T. Ohshima, 2015 International Workshop on Microplasmas (IWM2015), Newark, USA, (2015/5/11-14). (Invited talk)
- (2) "Extraction of Bactericidal Components in Cryopreserved Plasma-treated Water", K. Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, A. Tani, 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 2015), University of Antwerp, Belgium (2015/7/5-10).
- (3) "Innovative Plasma Disinfection Technique with the Reduced-pH Method and the Plasma-Treated Water (PTW) - Safety and Powerful Disinfection with Cryopreserved PTW -", Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, Takashi Yokoyama, Tomoko Ohshima, 68th Annual Gaseous Electronics Conference held jointly with 9th Annual International Conference on Reactive Plasma & 33rd Symposium on Plasma Processing (ICRP-9/GEC68/SPP-33), Hawaii Convention Center, USA, (2015/10/12-16).
- (4) "Innovative medical technology in plasma disinfection of human body with low-temperature atmospheric-pressure plasmas ~ the reduced-pH method and the plasma-treated water (PTW) ~", K. Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, A. Tani, T. Yokoyama, T. Ohshima, 25th International Toki Conference (ITC-25), Ceratopia Toki, Toki-city, Gifu, JAPAN (2015/11/3-6). (Invited talk)

### ■国内会議

- (1) 「大気圧低温プラズマを用いた分析装置の実用化ならび医療応用展開」、北野勝久、九州大 学リーディングプログラム 分子システムデバイスコース セミナー、九州大学、福岡、 (2015/5/1).(招待講演)
- (2) 「殺菌消毒液としてのプラズマ処理水」、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2015年度 春季学術大会、北九州国際会議場、北九州市、(2015/6/25,26).
- (3)「プラズマ処理水のう蝕感染象牙質に対する殺菌効果 ーヒト抜去歯を用いた感染象牙質 モデルでの検討ー」、田崎達也、臼井エミ、山本 要、大島朋子、井川 聡、北野勝久、前 田伸子、桃井保子、日本歯科保存学会2015年度春季学術大会、北九州国際会議場、北 九州市、(2015/6/25,26).

- (4) 「化学反応速度論に基づくプラズマ医療の理解」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、 大島朋子、未来エネルギー研究協会 第15回若手研究者のためのサマースクール、サンラ イズ淡路、淡路島、(2015/8/11,12). (招待講演)
- (5) 「プラズマ処理水による殺菌機序の解析」、横山高史、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤 史、第 9 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、国立中央青少年交流 の家、静岡県、(2015/9/1-3).
- (6) 「プラズマ直接照射とプラズマ処理水の液中殺菌力の比較」、北野勝久、井川聡、中島陽一、 横山高史、谷篤史、秋季応用物理学会、名古屋国際会議場、(2015/9/13-16).
- (7)「13 種類のタンパク質溶液に対して大気圧低温プラズマを照射した際の酸化部位の推定 と失活機構の検討」、吉澤俊祐、井川聡、白木賢太郎、北野勝久、秋季応用物理学会、名古 屋国際会議場、(2015/9/13-16).
- (8) 「殺菌力のあるプラズマ処理水生成における雰囲気ガスの重要性」、谷篤史、井川聡、中島 陽一、北野勝久、第 54 回 電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2015)、朱鷺メッセ、新潟、 (2015/11/2-4).
- (9)「大気圧低温プラズマを用いた分析装置の実用化ならび医療・バイオ応用展開」、北野勝久、 電子・物理工学専攻セミナー、筑波大学、(2016/1/22).
- (10)「Freezing preservation of the plasma treated water for disinfection treatmentnt in dental and surgical therapies based on the reduced pH method」、北野勝久、横山高史、井川聡、谷篤史、中 島陽一、山崎弘光、大島朋子、金子和弘、伊藤雅昭、桑田健、柳下淳、阪大フォトニクス デイ、大阪大学、(2016/1/27).
- (11)「非平衡プラズマを用いた新規高感度光イオン化検出器の開発」、品田恵、堀池重吉、西本 尚弘、北野勝久、阪大フォトニクスデイ、大阪大学、(2016/1/27).
- (12) 「大気圧低温プラズマを用いて、医療・バイオマテリアル・分析装置の応用へ」、北野勝久、 大阪大学未来戦略機構シンポジウム Opto Osaka 2016、銀杏会館、大阪大学、(2016/1/28).
- (13) 「反応速度論に基づくプラズマ処理水殺菌活性の pH 依存の物理化学機構」、北野勝久、井 川聡、中島陽一、横山高史、谷篤史、春季応用物理学会、東京工業大学、東京、(2016/3/19-22).
- (14) 「低 pH 法を用いた大気圧低温プラズマによるブタ皮表面の殺菌」、横山高史、井川聡、北 野勝久、春季応用物理学会、東京工業大学、東京、(2016/3/19-22).
- (15)「プラズマ処理水で安全に消毒しよう」北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、寺脇大紘、 横山高史、大島朋子、7th バイオメディカルインタフェース・ワークショップ、石垣市商工 会ホール、石垣島、(2016/3/26-29).
- (16)「人体のプラズマ消毒を目的としてモデル組織における殺菌効果の検証」、横山高史、井川 聡、北野勝久、7th バイオメディカルインタフェース・ワークショップ、石垣市商工会ホー ル、石垣島、(2016/3/26-29).

●特許

- 日本国特許登録、北野勝久、谷篤史、「活性種照射装置、活性種照射方法」、特許第 5818176 号(2015/10/9 登録).
- (2) 日本国出願、北野勝久、「殺菌用液体の生成方法および装置」、特願 2015-518085 (2015/9/15 PCT より移行).
- (3) ヨーロッパ出願、北野勝久、「Method and apparatus for producing liquid for sterilization use」、 EP/14800253.8 (2015/11/20 PCT より移行).
- (4) 米国出願、北野勝久、「Method and apparatus for producing liquid for sterilization use」、 US/14/949511 (2015/11/23 PCT より移行).
- (5) PCT 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」、PCT/JP2015/004470 (2015/9/2 国内より移行).

# 💮 表面反応制御設計研究部門 環境反応設計分野

### 論文

- "Isotope effect and hydrogen content dependence on the heat capacity and thermal conductivity of zirconium hydride and deuteride", K. Kurosaki, N. Fujiura, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 53, no. 4, (2015) 508-512.
- (2) "Mechanical and thermal properties of bulk ZrB<sub>2</sub>", F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, and S. Yamanaka, J. Nucl. Mater., vol. 467 (2015) 612-617.
- (3) "Phase State and Thermal and Mechanical Properties of Zr-Er Alloys", K. KUROSAKI, Y. KITANO, Y. OHISHI, H. MUTA, and S. YAMANAKA, Trans. At. Energy Soc. Japan, vol. 14, no. 2, (2015) 123-127.
- (4) "Thermophysical properties of americium-containing barium plutonate", K. Tanaka, I. Sato, T. Hirosawa, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 52, no. 10, (2015) 1285-1289.
- (5) "Thermophysical properties of molten core materials: Zr-Fe alloys measured by electrostatic levitation", Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, J.T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, and S. Yamanaka, J. Nucl. Sci. Technol., (2016) DOI: 10.1080/00223131.2016.1174626.
- (6) 「緑または赤色発光ダイオードによる光線力学治療のシミュレーションでの比較」,間久直, 本多典広,福原秀雄,井上啓史,執印太郎,倉林睦,降幡睦夫,津田雅之,石井琢也,山内視 嗣,村上清隆,井上克司,石塚昌宏,田中徹,粟津邦男,レーザー研究, Vol.44, No.3 (2016) 187-192.
- (7) 「波長 2.94 μm のナノ秒パルスレーザーによる脱灰象牙質の選択的切削」,清水公太,石井 克典,橋村圭亮,吉川一志,保尾謙三,山本一世,粟津邦男,レーザー研究, Vol.44, No.3 (2016)182-186.
- (8) 「抗腫瘍効果を持つ非ウイルスベクターを用いた薬剤耐性前立腺がん細胞に対する高効率 な光線力学療法」,山内将哉,本多典弘,間久直,立川将士,中村浩之,金田安史,粟津邦男, 日本レーザー医学会誌, Vol. 36, No.1 (2015) 18-24.
- (9) "Effective photodynamic therapy in drug-resistant prostate cancer cells utilizing a non-viral antitumor vector", Masaya Yamauchi, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Shoji Tachikawa, Hiroyuki Nakamura, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, Laser Therapy, Vol. 25, No.1 (2016) 55-62(a secondary publication).
- (10) 「前立腺肥大症に対するレーザー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を用いた解析」,高田隼也,本多典広,間久直,庵谷尚正,粟津邦男,日本レーザー医学会誌, Vol. 36, No.4 (2016) 440–449.
- (11) "Optical properties of tumor tissues grown on the chorioallantoic membrane of chicken eggs: tumor model to assay of tumor response to photodynamic therapy", Norihiro Honda, Yoichiro Kariyama, Hisanao Hazama, Takuya Ishii, Chiaki Abe, Katsushi Inoue, Masahiro Ishizuka, Tohru Tanaka, and Kunio Awazu, Journal of Biomedical Optics, Vol. 20, No.12 (2015) 125001.
- (12) "Influence of diffuse reflectance measurement accuracy on the scattering coefficient in determination of optical properties with integrating sphere optics", Takuro Horibe, Katsuhiro Ishii, Daichi Fukutomi, Kunio Awazu, Laser Therapy, Vol. 24, No.4 (2015) 303-310 (a secondary publication).
- (13) "Localization-dependent cell-killing effects of protoporphyrin (PPIX)-lipid micelles and liposomes in photodynamic therapy", Shoji Tachikawa, Shinichi Sato, Hisanao Hazama, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, and Hiroyuki Nakamura, Bioorganic & Medicinal Chemistry, Vol.23, No.24 (2015)

7578-7584.

- (14) "Selective removal of atherosclerotic plaque with a quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii and Kunio Awazu, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, No.11 (2015) 112701.
- (15) "Quantitative evaluation of lipid volume fraction in atherosclerotic plaque phantoms by near-infrared multispectral imaging at wavelengths around 1200 nm", Ryo Nagao, Katsuhiro Ishii, Daichi Matsui, Kunio Awazu, Advanced Biomedical Engineering, Vol.4 (2015)158-163.
- (16) 「動脈硬化プラークの強調観察に向けた波長 1200 nm 帯マルチスペクトル血管内視鏡の開発」,松井大地,石井克典,粟津邦男,日本レーザー医学会誌, Vol.36, No.2 (2015) 216-221.
- (17) " Selective removal of carious human dentin using a nanosecond pulsed laser operating at a wavelength of 5.85 μm", Katsuhiro Ishii, Tetsuya Kita, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kenzo Yamamoto, Kunio Awazu, Journal of Biomedical Optics, Vol.20, No.5 (2015) 051023-1-7.
- (18) "Optimal wavelengths for near-infrared multispectral imaging of atherosclerotic plaque", Ryo Nagao, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Optical Review, Vol.22, No.2 (2015)329-334.
- (19) "In vitro study on selective removal of bovine demineralized dentin using nanosecond pulsed laser at wavelengths around 5.8 μm for realizing less invasive treatment of dental caries", Tetsuya Kita, Katsunori Ishii, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, Kunio Awazu, Lasers in Medical Science, Vol.30, No.3 (2015) 961-967.

### • 国際会議

- "Thermophysical properties of molten Zr-Fe alloys measured by electrostatic levitation", Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Junpei T. Okada, and Takehiko Ishikawa, Asian Zirconium Workshop, Sendai, Oct. 5-9, (2015).
- (2) "Physical Properties of ZrB<sub>2</sub>", F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, and S. Yamanaka, Asian Zirconium Workshop, Sendai, Oct. 5-9, (2015).
- (3) "Thermodynamic assessment of U-Eu-O system", Atsuhiro Yoneda, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Masahiko Osaka, Shuhei Miwa, Akihiro Ishimi, and Kozo Katsuyama, TMS2016 145<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Feb. 14-18, (2016).
- (4) "Thermal and mechanical properties of bulk Fe<sub>2</sub>B", Fumihiro Nakamori, Yuji Ohishi, Masaya Kumagai, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Ken-ichi Fukumoto, and Shinsuke Yamanaka, TMS2016 145<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Feb. 14-18, (2016).
- (5) "Thermophysical properties of molten Zr-Ni alloys measured by electrostatic levitation", Yuji Ohishi, Toshiki Kondo, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, Junpei T. Okada, and Takehiko Ishikawa, TMS2016 145<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Feb. 14-18, (2016).
- (6) "Determination of scattering coefficient considering wavelength and absorption dependence of anisotropy factor measured by polarized beam for biological tissues", Daichi Fukutomi, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Proceedings of SPIE 9792, Biophotonics Japan 2015, (2015) 97920T.
- (7) "Quantitative evaluation of lipid concentration in atherosclerotic plaque phantom by near-infrared multispectral angioscope at wavelengths around 1200 nm", Daichi Matsui, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Proceedings of SPIE 9537, Clinical and Biomedical Spectroscopy and Imaging IV, (2015) 95371C.
- (8) "Selective ablation of atherosclerotic lesion with less thermal effect by the control of pulse structure of a quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range", Keisuke Hashimura, Katsunori Ishii, Kunio Awazu, Proceedings of the 5th Asian and Pacific-Rim Symposium on Biophotonics (APBP'15), (2015) APBP5-3.
- (9) "Effect of the sample thickness on the scattering angular distribution and the anisotropy factor of biological tissue phantom", Katsunori Ishii, Daichi Fukutomi, Kunio Awazu, Proceedings of the 5th

Asian and Pacific-Rim Symposium on Biophotonics (APBP'15) (2015).

- (10) "Hemagglutinating virus of Japan envelope (HVJ-E) allows targeted and efficient delivery of photosensitizer for photodynamic therapy against advanced prostate cancer", Mizuho Inai, Masaya Yamauchi, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Shoji Tachikawa, Hiroyuki Nakamura, Tomoki Nishida, Hidehiro Yasuda, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, Proceedings of the Optical Molecular Probes, Imaging and Drug Delivery 2015(2015).
- (11) "Selective ablation of rabbit atherosclerotic plaque with less thermal effect by the control of pulse structure of a quantum cascade laser in the 5.7 μm wavelength range", Keisuke Hashimura, Katsunori. Ishii, Kunio Awazu, Proceedings of SPIE 9706, Optical Interactions with Tissue and Cells XXXVII, (2016) 97060J.

### •国内会議

- (1) 「静電浮遊法による Zr-Ni 溶融合金の物性計測」,大石 佑治、近藤 俊樹、牟田 浩明、 黒崎 健、山中 伸介、岡田 純平、石川 毅彦,原子力学会 2015 年秋の大会,静岡大学 静岡キャンパス,(2015).
- (2) 「静電浮遊法による Zr-Cr 溶融合金の物性計測」,近藤 俊樹、大石 佑治、牟田 浩明、 黒崎 健、山中 伸介、岡田 純平、石川 毅彦,原子力学会 2015 年秋の大会,静岡大学 静岡キャンパス,(2015).
- (3) 「Fe<sub>2</sub>B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 福元謙一 山中 伸介,原子力学会 2015 年秋の大会,静岡大学 静岡キャンパス,(2015).
- (4) 「U-Eu-O 系の熱力学データベースの構築」,米田 敦洋、大石 佑治、牟田 浩明、黒崎健、山中 伸介、逢坂 正彦、三輪周平、石見明洋、勝山幸三,原子力学会 2015 年秋の大会,静岡大学 静岡キャンパス,(2015).
- (5) 「5-ALA を用いた光線力学的診断法の蛍光強度とヒト脳腫瘍組織の光学特性」、本多典広、 石井克典、梶本宜永、黒岩敏彦、粟津邦男、レーザー学会学術講演会第 36 回年次大会 (2016.1.9-11,名城大学 天白キャンパス、愛知県名古屋市).
- (6) 「異方性因子の波長・吸収依存性を考慮した生体組織の光学特性値算出」, 福富大地, 石井 克典, 粟津邦男, レーザー学会学術講演会第36回年次大会(2016.1.9-11, 名城大学 天白キ ャンパス, 愛知県名古屋市).
- (7) 「波長 5.8 μm 帯量子カスケードレーザーを用いた象牙質の切削特性におけるパルス構造の影響」,松尾優希,石井克典,橋村圭亮,吉川一志,保尾謙三,山本一世,粟津邦男,レ ーザー学会学術講演会 第 36 回年次大会(2016.1.9-11,名城大学 天白キャンパス 愛知県名 古屋市).
- (8) 「波長 1200 nm 帯マルチスペクトル血管内視鏡を用いた生理食塩水下動脈硬化プラークフ アントムの定量観察」,松井大地,石井克典,粟津邦男,レーザー学会学術講演会第 36 回 年次大会(2016.1.9-11,名城大学天白キャンパス,愛知県名古屋市).
- (9) 「緑色発光ダイオードと 5-アミノレブリン酸を用いた膀胱がん PDT の有効性評価」[招待], 間久直,本多典広,石井琢也,井上克司,石塚昌宏,田中徹,福原秀雄,井上啓史,執印太郎, 粟津邦男,第36回日本レーザー医学会総会,「泌尿器科領域における光を用いた診断と治療」 -泌尿器癌に対する 5-アミノレブリン酸を用いた PDD/PDT - 基礎と臨床の橋渡し -(2015.10.25,栃木県総合文化センター,栃木県宇都宮市).
- (10)「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ウサギ動 脈硬化プラークの選択的切削」,橋村圭亮,石井克典,粟津邦男,第 36 回日本レーザー医学 会総会(2015.10.24-25,栃木県総合文化センター,栃木県宇都宮市).
- (11)「波長 1200 nm 帯を利用した近赤外マルチスペクトル血管内視鏡の開発と脂質の強調観察および定量評価」,石井克典,松井大地,粟津邦男,第 36 回日本レーザー医学会総会(2015.10.24-25,栃木県総合文化センター,栃木県宇都宮市).

- (12)「ICG を用いた糖尿病黄斑浮腫の光治療に関する安全性のシミュレーションによる解析」、 本多典広、間 久直、一山悠介、大路正人、粟津邦男、第 36 回日本レーザー医学会総会 (2015.10.24-25,栃木県総合文化センター、栃木県宇都宮市).
- (13) 「パルス構造を改良した波長 5.7 µm 帯量子カスケードレーザーによる動脈硬化病変の低侵 襲かつ選択的な切削」,橋村圭亮,石井克典,粟津邦男,レーザー学会学術講演会第 36 回年 次大会(2016.1.9–11,名城大学天白キャンパス,愛知県名古屋市).
- (14)「波長 5.8 µm 帯量子カスケードレーザーを用いた象牙質の切削特性におけるパルス構造の 影響」,松尾優希,石井克典,橋村圭亮,吉川一志,保尾謙三,山本一世,粟津邦男,レーザ 一学会学術講演会第 36 回年次大会(2016.1.9–11,名城大学天白キャンパス,愛知県名古屋 市).
- (15)「波長 1200nm 帯マルチスペクトル血管内視鏡を用いた動脈硬化プラークの定量評価手法の開発」、松井大地、石井克典、粟津邦男、日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2015 (2015.10.28-30, 筑波大学東京キャンパス文京校舎、東京都文京区).
- (16) 「下肢静脈瘤に対する血管内レーザー焼灼術における光・熱伝搬シミュレーションを用いた血管内温度の推定」,吉森優登,間久直,粟津邦男,第36回日本レーザー医学会総会「光を用いた診断と治療」(2015.10.25,栃木県総合文化センター,栃木県宇都宮市).
- (17)「ナノ秒パルスレーザーを用いた脱灰象牙質の切削における波長 3 µm 帯の評価」,清水公 太,石井克典,吉川一志,保尾謙三,山本一世,粟津邦男,第 36 回日本レーザー医学会総 会「ミニワークショップⅢ 光学特性 組織化学」(2016.10.25,栃木総合文化センター,栃木 県宇都宮市).
- (18)「中赤外レーザーによるリン酸結合切断をメカニズムとした新規分子標的治療の開発」、松本耕祐,石井克典,橋村圭亮,鈴木泰明,粟津邦男,古森孝英,第 60 回公益社団法人日本口腔外科学会総会・学術大会(2015.10.16–18,名古屋国際会議場,愛知県名古屋市).
- (19)「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 IV」,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,本堂敏信,間久直,粟津邦男,青木順,豊田岐聡,日本物理学会 2015 年秋季大会(2015.9.16-19, 関西大学千里山キャンパス,大阪府 吹田市)
- (20)「パルス構造を制御した波長 5.7 μm 帯量子カスケードレーザーによるウサギ動脈硬化病変の選択的切削」,橋村圭亮,石井克典,粟津邦男,第 28 回日本レーザー医学会関西地方会(2015.7.25, TKP ガーデンシティ京都,京都府京都市).
- (21) 「複製能を無くしたウイルス粒子を用いた新規光感受性薬剤の薬剤輸送過程と腫瘍選択性の評価」,稲井瑞穂,本多典広,間久直,中村浩之,金田安史,粟津邦男,第28回日本レーザー医学会 関西地方会 (2015.7.25, TKP ガーデンシティ京都,京都府京都市).
- (22) 「波長 1200 nm 帯マルチスペクトル血管内視鏡を用いた動脈硬化プラークファントムの脂 質体積分率の定量評価」,松井大地,石井克典,粟津邦男,第28回日本レーザー医学会関西 地方(2015.7.25, TKP ガーデンシティ京都,京都市).
- (23) 「波長 1270nm の発光検出による PpIX の一重項酸素生成量子収率の測定」,原啓介,本多典 広,間久直,岡崎茂俊,粟津邦男,第 28 回日本レーザー医学会関西地方会(2015.7.25, TKP ガーデンシティ京都,京都府京都市下京区).
- (24)「NPe6-PDT での一重項酸素による腫瘍内の治療領域および細胞死のメカニズムによるシ ミュレーションを用いた評価」,本多典広,川瀬悠樹,村垣善浩,伊関洋,粟津邦男,第 28 回日本レーザー医学会関西地方会(2015.7.25, TKP ガーデンシティ京都,京都府京都市下京 区).
- (25)「5-ALA および LED を用いた PDT 効率のシミュレーションによる評価」,本多典広,原啓介,間久直,石井琢也,北嶋勇也,井上克司,石塚昌宏,田中徹,粟津邦男,第25回日本光線 力学学会学術講演会(2015.7.10-11,京王プラザホテル,東京都新宿区).

- (26)「一重項酸素シミュレーションを用いた NPe6-PDT での腫瘍内の治療領域および細胞死のメカニズムの評価」、本多典広、川瀬悠樹、村垣善浩、伊関洋、粟津邦男、第 11 回日本脳神経外科光線力学学会(2015.7.11、京王プラザホテル、東京都新宿区).
- (27) 「ポルフィリン脂質リポソームの細胞内局在と PDT 効果」, 立川将士, 佐藤伸一, 間久直, 金田安史, 粟津邦男, 中村浩之, 第 25 回日本光線力学学会学術講演会(2015.7.10-11, 京王プ ラザホテル, 東京都新宿区).
- (28)「不活化ウイルスベクターを用いた新規光感受性薬剤の薬剤輸送過程と腫瘍選択性の検討」,稲井瑞穂,本多典広,間久直,中村浩之,金田安史,粟津邦男,第25回日本光線力学学会学術講演会(2015.7.10-11,京王プラザホテル,東京都新宿区).
- (29) 「近赤外発光検出による PpIX の一重項酸素生成量子収率の測定」,原啓介,本多典広,間久 直,岡崎茂俊,粟津邦男,第25回日本光線力学学会学術講演会(2015.7.10-11,京王プラザホ テル,東京都新宿区).
- (30)「疾患選択的治療に向けた中赤外レーザーと生体組織の相互作用」,石井克典,粟津邦男, レーザー学会 第 14 回「レーザーのカオス・ノイズ・ダイナミクスとその応用」技術専門 委員会(2015.05.29-30, 兵庫県淡路島).
- (31)「5-アミノレブリン酸を用いた光線力学的療法における緑色光の有効性と光源開発」,石井 琢也,北嶋勇也,山内視嗣,村上清隆,井上克司,白銀玲,太田麗,井上啓史,福原秀雄,津 田雅之,倉林睦,降幡睦夫,執印太郎,間久直,岩月幸一,粟津邦男,石塚昌宏,田中徹,第5 回ポルフィリン-ALA 学会年会(2015.4.25-26,早稲田大学 西早稲田キャンパス,東京都新宿 区).
- (32)「In vitro における緑色光を用いた ALA-PDT の有効性評価」,北嶋勇也,石井琢也,山内視嗣,村上清隆,井上克司,白銀玲,太田麗,井上啓史,福原秀雄,津田雅之,倉林睦,降幡睦夫,執印太郎,間久直,岩月幸一,粟津邦男,石塚昌宏,田中徹,第5回ポルフィリン-ALA 学会年会(2015.4.25-26,早稲田大学 西早稲田キャンパス,東京都新宿区).

●解説

- 「レーザー治療技術の現状と国内動向」,石井克典,粟津邦男,レーザー研究, Vol.44, No.3 (2016) 147-151.
- (2) 「波長 5.75 μm のパルスレーザーによる動脈硬化プラークの低侵襲切削技術の開発」,橋村 圭亮,石井克典,栗津邦男,レーザー研究, Vol. 44, No. 3 (2016) 174-178.
- (3) 「レーザー前立腺蒸散術のシミュレーションによる評価」,高田隼也,間久直,本多典広, 粟津邦男,光アライアンス, Vol. 26, No.10 (2015) 39-43.
- (4) 「投影型イメージング質量分析装置の開発動向」,間久直,粟津邦男,オプトニューズ, Vo. 10, No.1 (2015) 2–9.
- (5) 「炭酸ガスレーザーによる内視鏡的粘膜下層剥離術」,石井克典,間久直,小畑大輔,森田 圭紀,東健,粟津邦男,G.I. Research, Vol. 23, No.4 (2015) 282–287.
- (6) 「レーザー治療の現状」, 粟津邦男, 石井克典, 光技術コンタクト, Vo. 53, No.7 (2015) 3-8.
- (7) 「光線力学療法のシミュレーションによる評価」,間久直,矢部仁美,本多典広,粟津邦男, 光アライアンス, Vol.26, No.7 (2015) 28-32.
- (8) 「光線力学治療に利用される半導体レーザーの基礎」, 石井克典, 粟津邦男, 日本レーザー 医学会誌, Vol.36, No.2 (2015) 154-158.

# 🌔 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) "Direct Observations of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Domains in Pt/Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt Perpendicular Exchange Biased Film", Yu Shiratsuchi, Yoshinori Kotani, Saori Yoshida, Yasunori Yoshikawa, Kentaro Toyoki, Atsushi Kobane, Ryoichi Nakatani, and Tetsuya Nakamura, AIMS Materials Science, 2 (2015) 484-496.
- (2) "Magnetoelectric Switching of Perpendicular Exchange Bias in Pt/Co/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt Stacked Films", Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Atsushi Kobane, Chiharu Mitsumata, Yoshinori Kotani, Tetsuya Nakamura, and Ryoichi Nakatani, Applied Physics Letters, 106 (2015) 162404.
- (3) "Switching of Perpendicular Exchange Bias in Pt/Co/Pt/α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt Layered Structure Using Magneto-electric Effect", Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Atsushi Kobane, Shotaro Harimoto, Satoshi Onoue, Hikaru Nomura and Ryoichi Nakatani, Journal of Applied Physics, 117 (2015) 17D902.
- (4) 「直接通電焼結法を用いた反応焼結による Mg<sub>2</sub>Si 系熱電材料の合成」, 井藤幹夫, 川原賢太, 粉体および粉末冶金, 62, (2015), 221-227.
- (5) "Observation and Control of Pore Formation in SPS-synthesized Alumina", Masakazu Kawahara, Tohru Shirosawa, Takuya Yasuno, Mikio Ito, Yukio Makino and Yasuo Kogo, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.62, (2015), 228-233.
- (6) 「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),263-270.
- (7) 「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 Cr 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),357-364.
- (8) "Synthesis of Thermoelectric Mg<sub>2</sub>Si by Reactive Sintering Utilizing Directly Applied Current Sintering", Mikio Ito and Kenta Kawahara, Materials Transactions, Vol.56, (2015), 2023-2028.
- (9) "Effects of TiB<sub>2</sub> addition on spark plasma sintering and thermoelectric performance of Y-doped SrTiO<sub>3</sub> synthesized by polymerized complex process", Mikio Ito and Naoto Ohira, Composites Part B, Vol.88, (2016), 108-113.

### 国際会議

- (1) "Direct Observations of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Domains in Pt/Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt Perpendicular Exchange Biased Film", Yu Shiratsuchi, Yoshinori Kotani, Saori Yoshida, Yasunori Yoshikawa, Ryoichi Nakatani and Tetsuya Nakamura, 2016 MMM-INTERMAG Joint conference, January 11-15, San Diego. U.S.A (2016).
- (2) "Polarity Reversal of Perpendicular Exchange Bias Using Magnetoelectric Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film [INVITED]", Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Kentaro Toyoki, Saori Yoshida, Atsushi Kobane and Ryoichi Nakatani, 25th Annual meeting of MRS-J, December 8-10, Yokohama (2015).
- (3) "Input and Output Methods for Three Dimensional Magnetic Logic Gate with Magnetic Force Microscopy [INVITED]", Hikaru Nomura, Keisuke Iwaki, Ryoki Wakasa, Masashi Kusukawa, Ryoichi Nakatani, The International Symposium on Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, December 4, Osaka (2015).
- (4) "Data Input and Output Method for 3D-MQCA with MFM", Keisuke Iwaki, Ryoki Wakasa, Hikaru Nomura, Ryoichi Nakatani, 20th International Conference on Magnetism, July 7, Barcelona (2015).
- (5) "Hybrid Fan-out Element with Magnetic Quantum Dot Cellular Automata and Domain Wall Logic", H. Nomura, N. Tanigaki, F. Nakamura, S. Miura, R. Nakatani, 20th International Conference on Magnetism, July 7, Barcelona (2015).
- (6) "Densification Behaviors of Electrically Conductive Powders Sintered by Directly Applied Current Heating Process", Mikio Ito, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, PACRIM 11,

Jeju, Korea, (2015). (Invited)

- (7) "Bimodal and Monomodal SiC Particle Effect on the Thermal Properties of SiC-particle-dispersed Al-matrix Composite Fabricated by SPS", Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino and Mikio Ito, The 3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia, APMA2015, Kyoto, (2015).
- (8) "Characterization of Interfaces in Diamond/Metal Composites by Raman Scattering Spectroscopy", Yukio Makino, Kiyoshi Mizuuchi, Yasuyuki Agari and Mikio Ito, The 3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia, APMA2015, Kyoto, (2015).

### ●国内会議

- (1) 「集光軟 X 線ナノビームを用いた Pt/Co/Spacer/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt 薄膜の磁化過程観察」、白土 優,吉田沙織,中谷亮一,小谷佳載,豊木研太郎,中村哲也,三俣千春、日本金属学会 2016 年春期大会、東京 (2016).
- (2) 「PfV 結晶と合成させた Co-Pt ナノ粒子の磁気特性」、吉川靖矩,黒松絵美,白土 優,中谷 亮一,東浦彰史,中川敦史、日本金属学会 2016 年春期大会、東京 (2016).
- (3) 「y-z 断面スキャンを用いた磁性多層膜を有する微小磁性ドットの各磁性層の磁化状態の読み取り」、若狭凌生、野村光、中谷亮一、日本金属学会 2016 年春期大会、東京 (2016).
- (4) 「Dynamical Magnetoelectric Switching of Perpendicular Exchange Bias in Pt/Co/spacer/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt Stacked Films」、Thi Van Ahn Nguyen, Yu Shiratsuchi and Ryoichi Nakatani、第 63 回応用物理学 会春季学術講演会、東京 (2016).
- (5) 「Shift Register Based on Magnetic Quantum Cellular Automata」、吉岡 直倫、野村 光、中谷 亮 一、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京 (2016).
- (6) 「磁性量子セルラオートマタに基づくシフトレジスタ」、吉岡直倫、野村 光、中谷亮一、 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、京都 (2016).
- (7) 「軟X線ナノビームを用いた XMCD 測定に基づく Pt/Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 垂直磁化膜の磁区構造観察」、 吉田沙織,豊木研太郎,小羽根淳志,白土 優,中谷亮一,小谷佳載,中村哲也、日本金 属学会 2015 年秋期講演大会、福岡 (2015).
- (8) 「マイクロマグネティクスシミュレーションを用いた 3D-MQCA NAND/NOR ゲートの提案」、岩城圭亮、野村 光、中谷亮一、第 39 回日本磁気学会学術講演会、名古屋 (2015).
- (9) 「磁性論理演算素子による磁性コンピュータのための基本素子」、野村 光,中谷亮一、応 用物理学会 関西支部 平成27年度 第2回講演会、大阪 (2015).
- (10)「磁気力顕微鏡法による3次元的に配置された磁性ビットへの情報入出力手法の提案」、岩城圭亮、若狭凌生、野村光、中谷亮一、電子情報通信学会、磁気記録・情報ストレージ研究会、大阪 (2015).
- (11)「SPS 成形した Al/cBN 複合材料の熱伝導率に及ぼす cBN のバイモーダルな粒度分布の影響」、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 27 年春期大会、東京、(2015).
- (12) 「ラマン分光法による高熱伝導率ダイヤモンド/Ag 複合体の界面状態の解析」,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 27 年春期大会,東京,(2015).
- (13)「パルス通電焼結による低融点金属添加 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>磁石粉末の固化成形」,井藤幹夫,フォ ーラム「MACKIY」2015,長岡,(2015).(招待講演)
- (14) 「放電プラズマ焼結法による金属系放熱材料の開発」,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,フォーラム 「MACKIY」2015,長岡,(2015).(招待講演)
- (15)「グラファイト粉末を添加したメカニカルミリング及びパルス通電焼結法による Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>磁石の作製」,常深浩,井藤幹夫,粉体粉末冶金協会平成27年秋期大会,京都, (2015).

- (16) 「SPS を用いた自由変形による配向性 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>セラミックスの作製」,井藤幹夫,西山博基, 粉体粉末冶金協会平成 27 年秋期大会,京都,(2015).
- (17)「パルス通電焼結法による MnBi/Sm-Fe-N 複合磁石の作製と磁気特性」,常深浩,井藤幹 夫,第23回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2015),広島,(2015).
- (18)「低融点金属を添加した Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>粉末の低温固化成型プロセス」, 竹本 誠, 井藤幹夫, 第 23 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2015), 広島, (2015).
- (19) 「SPS 成形した Al/cBN 複合材料の熱物性に及ぼす cBN 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,田中基博,武内 孝,谷 淳一,川原正和,巻野勇喜雄, 井藤幹夫,第 23 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2015),広島,(2015).
- (20) 「SPS により成形固化した cBN 粒子分散型 Al 基複合材料の熱伝導率に及ぼす cBN 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,田中基博,武内 孝,谷 淳 一,川原正和,巻野勇喜雄,井藤幹夫,第 20 回通電焼結研究会,仙台,(2015).(招待講演)
- (21) 「SPS 法により作製した傾斜機能材料の状態分析-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti と ZrO<sub>2</sub>(3Y)/SUS410Lの比較-」, 巻野勇喜雄,水内 潔,井藤幹夫,第20回通電焼結研究会,仙台,(2015).(招待講演)
- (22) 「Edge-free SPS による Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> セラミックスの高配向化」, 井藤幹夫, 西山博基, 第 20 回通 電焼結研究会, 仙台, (2015). (招待講演)
- (23) 「SPS を用いた直接通電焼結による導電性粉末の固化成型」,井藤幹夫,日本セラミックス 協会 2016 年年会サテライトプログラム「焼結の科学と技術」,東京,(2016). (招待講演)
- (24) 「パルス通電加熱法を利用したホットフォージングによる Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>焼結体の高配向化プロセス」, 井藤幹夫, 西山博基, 日本金属学会 2016 年春期講演大会, 東京, (2016).
- (25) 「メカニカルアロイングおよびパルス通電焼結による酸化物分散強化 Ti の作製」, 青木俊憲, 井藤幹夫, 日本金属学会 2016 年春期講演大会, 東京, (2016).

#### ●著書

 (1) 「磁気便覧」, 1.2節「磁気モーメント」(pp. 5-9), 丸善出版, 2016年1月27日発刊, ISBN-13: 978-4-621-30014-5, 中谷亮一, 分担執筆.

#### ●解説

(1) 「磁気力顕微鏡法による 3 次元的に配置された磁性ビットへの情報入出力手法の提案」,岩 城圭亮,若狭凌生,野村 光,中谷亮一,電子情報通信学会技術研究報告,115 巻 (2015) 19-22.

## 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

- "Regioselective Cis Insertion of DMAD into Au-P Bonds: Effect of Auxiliary Ligands on the Reaction Mechanism", Hitoshi Kuniyasu, Takuya Nakajima, Takashi Tamaki, Takanori Iwasaki, and Nobuaki Kambe, Organometallics, Vol. 34, No. 7, (2015), 1373-1376.
- (2) "Copper-mediated thiolation of carbazole derivatives and related N-heterocycle compounds", Longzhi Zhu, Xin Cao, Renhua Qiu, Takanori Iwasaki, Vutukuri Prakash Reddy, Xinhua Xu, Shuang-Feng Yin, and Nobuaki Kambe, RSC Adv., Vol. 5, No. 49, (2015), 39358-39365.
- (3) "Nickel-catalyzed synthesis of diarylsulfides and sulfones via C-H bond functionalization of arylamides", Vutukuri Prakash Reddy, Renhua Qiu, Takanori Iwasaki, and Nobuaki Kambe, Org. Biomol. Chem., Vol. 13, No. 24, (2015), 6803-6813.
- (4) "Cu-Catalyzed Regioselective Hydroalkylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Grignard Reagents", Takanori Iwasaki, Ryohei Shimizu, Reiko Imanishi, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki

Kambe, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 54, No. 32, (2015), 9479-9482.

- (5) "Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents", Takanori Iwasaki, Xin Min, Asuka Fukuoka, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, No. 18, (2016), 5550-5554. *Highlighted as Front Cover*, DOI: 10.1002/anie.201602431.
- (6) "Synthesis, Characterization, and Properties of a Benzofuran-based Cage-shaped borate: Photo Activation of Lewis Acid Catalysts", Akihito Konishi, Ryosuke Yasunaga, Kouji Chiba, and Makoto Yasuda, Chem. Commun., 52, 3348-3351, (2016).

●国際会議

- (1) "Nickel-Catalyzed Multi-Component Coupling Reaction of Perfluoroarenes, Alkyl Grignard Reagents, and 1,3-Butadiene", Xin Min, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The Eighth International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-8) (November 15-16, Tokyo, Japan), P-26.
- (2) "Copper-Catalyzed Regioselective Hydroalkylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Grignard Reagents", Takanori Iwasaki, Ryohei Shimizu, Reiko Imanishi, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13) (November 9-13, Kyoto, Japan), PC(D)-03.
- (3) "Ni-catalyzed dimerizative alkylarylation of 1,3-butadiene by alkyl halides and aryl Grignard reagents", Takanori Iwasaki, Asuka Fukuoka, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), ORGN 1055.
- (4) "Nickel-Catalyzed Reaction of Perfluoroarenes with 1,3-Butadiene through Dimerization of 1,3-Butadiene", Xin Min, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), ORGN 381.
- (5) "Cu-catalyzed Hydro- and Alkylperfluoroarylation of 1,3-Butadiene", Kanako Okamoto, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), ORGN 385.
- (6) "The Copper-Catalyzed Hydrofluorination of α,β-Acetylenic Esters and Aroylfluorination of Epoxides Using Benzoyl Fluoride as Fluorine Source", Daigo Shiozaki, Hitoshi Kuniyasu, Masato Nakazaki, Takanori Iwasaki, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), ORGN 912.
- (7) "Synthesis of cyclopentadienyl rhodium complexes bearing a cyclodextrin and their application to catalytic reactions", Hiroki Yamauchi, Susumu Tsuda, Takanori Iwasaki, Shin-ichi Fujiwara, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), ORGN 371.
- (8) "Regioselective cis insertion of DMAD into Au-P bonds: Effect of auxiliary ligands on reaction mechanism", Takuya Nakajima, Hitoshi Kuniyasu, Takashi Tamaki, Takanori Iwasaki, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), ORGN 847.
- (9) "Rhodium-catalyzed arylation of vinyl ethers with Grignard reagents and its mechanistic studies using a flow micro reactor", Takanori Iwasaki, Ryo Akimoto, Yoshinori Miyata, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific

Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), Oral 225.

- (10) "Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Catalyzed by Transition Metal Ate Complexes", Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The 7th Spanish Portuguese Japanese Organic Chemistry Symposium (7th SPJ-OCS) (June 3 – 6, Seville, Spain), Plenary lecture.
- (11) "Anionic Group 9 Transition Metal Complexes: Structure and Reactivities", Takanori Iwasaki, Hiroaki Takagawa, Kanako Okamoto, Suruya Prakash Singh, Yoshinori Miyata, Ryo Akimoto, Yuuki Fujii, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, Biotechnology and Chemistry for Green Growth (March 9-10, Osaka, Japan), Invited lecture.
- (12) "Structural and electronic control of metal complexes by the use of sophisticated πsystems", Akihito Konishi, Ryosuke Yasunaga, and Makoto Yasuda, in Book of Program and Abstracts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) (December 15-20, Honolulu, USA), ORGN1900.

#### ●国内会議

- (1)「ニッケル触媒によるフッ化アルキル、ブタジエン、アリールグリニャール試薬との多成 分反応」,岩崎孝紀、福岡明日香、閔欣、国安均、神戸宣明,第13回次世代を担う有機化 学シンポジウム(2015年5月22-23日,滋賀(立命館大学びわこ・くさつキャンパス))口頭 発表 2-15.
- (2) 「遷移金属触媒による 1,3-ブタジエンのパーフルオロアリール化」,岩崎孝紀、閔欣、岡本 華奈子、福岡明日香、国安 均、神戸宣明,石油学会第 58 回年会第 20 回 JPIJS ポスターセ ッション (2015 年 5 月 26-27 日,東京(タワーホール船堀)),ポスター発表 P-42.
- (3) 「遷移金属触媒による1,3-ブタジエンのアルキル化反応」, 岩﨑孝紀、清水良平、今西怜子、 福岡明日香、国安均、神戸宣明,石油学会第58回年会第64回研究発表会(2015年5月 26-27日,東京(タワーホール船堀)),口頭発表A-12.
- (4) 「銅触媒存在下、ベンゾイルフルオリドをフッ素源とするα,β-アセチレニックエステルの ヒドロフッ素化反応およびエポキシドのベンゾイルフッ素化反応」,塩崎大悟、国安均、中 﨑雅人、岩崎孝紀、神戸宣明,第62回有機金属化学討論会(2015年9月7-9日,大阪(関西 大学千里山キャンパス)),ポスター発表 P2-63.
- (5) 「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,第62回有機金属化学討論会(2015年9月7-9日, 大阪(関西大学千里山キャンパス)),ポスター発表 P3-12.
- (6) 「ニッケル触媒による 1,3-ブタジエンの二量化を伴うパーフルオロアレーンとアルキルグ リニャール試薬との反応」, 閔欣、岩﨑孝紀、国安均、神戸宣明, 第 62 回有機金属化学討 論会(2015年9月7-9日, 大阪(関西大学千里山キャンパス)), ポスター発表 P3-63.
- (7) 「Au-PPh<sub>3</sub>結合間への DMAD のシス挿入反応」,中島拓耶、國安 均、玉置喬士、岩崎孝紀、 神戸宣明, 錯体化学会第 65 回討論会(2015 年 9 月 21-23 日,奈良(奈良女子大学)),ポス ター発表 2PD-11.
- (8) 「ニッケル触媒による二量化を伴った 1,3-ブタジエンのヒドロパーフルオロアリール化反応」, 関欣、岩﨑孝紀、国安均、神戸宣明,第5回CSJ化学フェスタ2015—日本化学会秋季事業—(2015年10月13-15日,東京(タワーホール船堀)),ポスター発表 P2-058.
- (9) 「Pd/Xantphos 触媒存在下、CsF/ArI/18-crown-6を用いるアレン類のアリールフッ素化反応」, 中島拓耶、國安均、若狭崇志、真川敦嗣、岩崎孝紀、神戸宣明,第5回 CSJ 化学フェスタ 2015 —日本化学会秋季事業—(2015年10月13-15日,東京(タワーホール船堀)),ポスタ 一発表 P9-107.
- (10) 「銅触媒による 1,3-ジエンの位置選択的ヒドロアルキル化反応」, 岩﨑孝紀、清水良平、今 西怜子、国安 均、神戸宣明, 第 108 回有機合成シンポジウム (2015 年 11 月 5-6 日, 東京(早 稲田大学国際会議場)), 口頭発表 O-40.

- (11) 「銅触媒を用いた共役ジエン類へのパーフルオロアリール基導入反応」,岡本華奈子、岩﨑 孝紀、国安均、神戸宣明,第42回有機典型元素化学討論会(2015年12月3-5日,愛知(名 古屋大学野依記念学術交流館)),口頭発表 O-16.
- (12)「ニッケル触媒による二量化を伴った 1,3-ブタジエンのヒドロパーフルオロアリール化反応」, 閔欣、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明, 石油学会関西支部 第24回研究発表会(平成25年12月4日, 大阪(大阪大学中之島センター)), 口頭発表 6.
- (13) 「Generation of Highly Coordinated Anionic Reactive Species and Their Application to Organic Synthesis」, Nobuaki Kambe, 日本化学会第 96 春季年会(2016 年 3 月 24~27 日, 京都(同志 社大学京田辺キャンパス)), 受賞講演 2S3-01.
- (14)「銅触媒を用いた共役ジエン類のヒドロ及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,日本化学会第96春季年会(2016年3月24~27日, 京都(同志社大学京田辺キャンパス))、ロ頭A講演1J1-11.
- (15) 「酸フルオリドをフッ素源として用いた銅触媒によるフッ素化反応」,塩崎大悟、国安均、 中崎雅人、岩崎孝紀、神戸宣明,日本化学会第96春季年会(2016年3月24~27日,京都(同 志社大学京田辺キャンパス)),口頭A講演1J1-10.
- (16)「ニッケル触媒を用いた 1,3-ブタジエンの二量化を伴うパーフルオロアレーンとアリール グリニャール試薬との多成分反応」, 欣、福岡明日香、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明, 日本 化学会第96春季年会(2016年3月24~27日, 京都(同志社大学京田辺キャンパス)), 口頭 A 講演 2J1-03.
- (17)「ニッケル触媒によるアルキル-アルキルクロスカップリング反応を利用したシクロプロパン含有脂肪酸の合成」,寺東祥平、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明,日本化学会第96春季年会(2016年3月24~27日,京都(同志社大学京田辺キャンパス))、口頭A講演3H1-31.
- (18)「立体的および電子的規制による 13 族元素のルイス酸性の制御」,小西彬仁,西村聡汰,安永亮佑,安田誠,日本化学会第 96 春季年会(2016 年 3 月 24~27 日,京都(同志社大学京田辺キャンパス)),口頭 A 講演 2H4-45.
- (19) "Sterically Controlled Cage-shaped Phosphite: Synthesis, Characterization, and Applications to Palladium-catalyzed Coupling Reactions", KONISHI, Akihito; IP, Yung Benny; YASUDA, Makoto, The 96th CSJ Annual Meeting, 2H4-46,Doshisha University.
- (20) 「ゲルマニウムエノラートの構造と反応性」,小西彬仁,南陽平,安田誠,(2016 年 3 月 24 ~27 日,京都(同志社大学京田辺キャンパス)), 口頭 A 講演 2J2-47.

#### 新聞報道

(1) 「新しい樹脂作る触媒」日経産業新聞 2015 年 7 月 1 日付朝刊 8 面

# 🌒 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

#### 論文

- "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., 2015, 54, 6227–6230.
- (2) "Energy Migration within Hexameric Hemoprotein Reconstituted with Zn Porphyrinoid Molecules", Koji Oohora, Tsuyoshi Mashima, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, Takashi Hayashi, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 11138–11140.
- (3) "A Highly Active Biohybrid Catalyst for Olefin Metathesis in Water: Impact of a Hydrophobic

Cavity in a β-Barrel Protein", Daniel F. Sauer, Tomoki Himiyama, Kengo Tachikawa, Kazuki Fukumoto, Akira Onoda, Eiichi Mizohata, Tsuyoshi Inoue, Marco Bocola, Ulrich Schwaneberg, Takashi Hayashi, Jun Okuda, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 7519–7522.

- (4) "Intraprotein Transmethylation via a CH<sub>3</sub>-Co(III) Species in Myoglobin Reconstituted with a Cobalt Corrinoid Complex", Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, Akiyoshi Sawada, Kazuki Doitomi, Jun Ohbayashi, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Yoshio Hisaeda, Takashi Hayashi, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 3277–3284.
- (5) "Construction of a Hybrid Biocatalyst Containing a Covalently-linked Terpyridine Metal Complex within a Cavity of Aponitrobindin", Tomoki Himiyama, Daniel F. Sauer, Akira Onoda, Thomas P. Spaniol, Jun Okuda, and Takashi Hayashi, *J. Inorg. Biochem.*, **2016**, *158*, 55–61.
- (6) "Crystal Structures and Coordination Behavior of Aqua- and Cyano-Co(III) Tetradehydrocorrins in the Heme Pocket of Myoglobin", Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, Eiichi Mizohata, Akiyoshi Sawada, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Tsuyoshi Inoue, Takashi Hayashi, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 1287–1295.
- (7) "Oxygen-binding Protein Fiber and Microgel: Supramolecular Myoglobin-Poly(acrylate) Conjugates", Toshikazu Ono, Yasushi Hisaoka, Akira Onoda, Koji Oohora, Takashi Hayashi, *Chem Asian J.*, **2016**, *11*, 1036–1042.
- (8) "Cross-Couplings Using Aryl Ethers via C-O Bond Activation Enabled by Nickel Catalysts" Mamoru Tobisu, Naoto Chatani, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 1717–1726.
- (9) "Nickel-catalyzed reductive cleavage of aryl alkyl ethers to arenes in absence of external reductant" Mamoru Tobisu, Toshifumi Morioka, Akimichi Ohtsuki and Naoto Chatani, *Chem. Sci.* 2015, 6, 3410 – 3414.
- (10) "Rhodium-catalyzed cross-coupling of aryl carbamates with arylboron reagents" Keisuke Nakamura, Kosuke Yasui, Mamoru Tobisu, Naoto Chatani, *Tetrahedron* 2015, 71, 4484 – 4489 (Invited controlbution).
- (11) "Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Anisoles with Alkyl Grignard Reagents via C-O Bond Cleavage", Mamoru Tobisu, Tsuyoshi Takahira, and Naoto Chatani, Org. Lett. 2015, 17, 4352 – 4355.
- (12) "C-H Functionalization at Sterically Congested Positions by the Platinum-Catalyzed Borylation of Arenes", Takayuki Furukawa, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 12211 – 12214.
- (13) "Nickel-catalyzed Cross-coupling of Anisole Derivatives with Trimethylaluminum through the Cleavage of Carbon–Oxygen Bonds", Toshifumi Morioka, Akihiro Nishizawa, Keisuke Nakamura, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1729-1731.
- (14) "Nickel-Catalyzed Formal Homocoupling of Methoxyarenes for the Synthesis of Symmetrical Biaryls via C-O Bond Cleavage", Keisuke Nakamura, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, Org. Lett. 2015, 17, 6142-6145.
- (15) "Palladium(II)-Catalyzed Synthesis of Dibenzothiophene Derivatives via the Cleavage of Carbon-Sulfur and Carbon-Hydrogen Bonds", Mamoru Tobisu, Yoshihiro Masuya, Katsuaki Baba, and Naoto Chatani, *Chem. Sci.* 2016, 7, 2857-2591.

☯国際会議(招待講演のみ)

- "Biohybrid Catalysts Constructed in a Protein Matrix with an Artificial Metal Complex", Takashi Hayashi, Akira Onoda, Koji Oohora, 250th American Chemical Society National Meeting, Boston, USA, August 2015.
- (2) "Myoglobin Reconstituted with Cobalt Tetradehydrocorrin as a Methionine Synthase Model", Takashi Hayashi, Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, IUPAC2015, Busan, Korea, August 2015.

- (3) "Supramolecular Self-Assembly of Hemoproteins via Heme-Heme Pocket Interaction", Takashi Hayashi, Koji Oohora, Beijing, China, July 2015.
- (4) "Modification of Hemoprotein with an Artificially Created Cofactor to Generate a New Biocatalyst", Takashi Hayashi, Galway, Ireland, June 2015.
- (5) "Structure and Physicochemocal Properties of Dibenzoporphycene", Takashi Hayashi, Ayumu Ogawa, Koji Oohora, 227th Electrochemical Society Meeting, Chicago, USA, May 2015.
- (6) "A Structural and Functional Model of Methionine Synthase: Myoglobin with a Tetradehydrocorrin Co Complex", Takashi Hayashi, Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, Parry Sound, Canada, May 2015.
- (7) "Construction of a Biohybrid Catalyst Using an Apo-form of Hemoproteins", Takashi Hayashi, JSPS Japanese-German Graduate Externship International Symposium, Aachen, Germany, September 2015.
- (8) "Artificial Light Harvesting Model by a Hexameric Hemoprotein Reconstituted with Zinc Porphyrinoid", Takashi Hayashi, Tsuyoshi Mashima, Koji Oohora, Pacifichem2015, Honolulu, USA, December 2015.
- (9) "Cross-Couplings via the Activation of Inert C-O Bonds", Mamoru Tobisu, 50th Buergenstock Conference, Brunnen, Switzerland, April 2015.

●国内会議(招待講演のみ)

- (1) 「Cross-Coupling Reactions via the Activation of Inert Carbon-Oxygen Bonds」, 鳶巣守, 触媒学 会ファインケミカル合成触媒研究会セミナー, 京都大学, 5月(2015).
- (2) 「不活性結合の触媒的変換」 鳶巣守, 名古屋大学 Organic Seminar: 反応性と選択制をいかに 制御するか, 名古屋大学, 1月(2016).
- (3) 「不活性結合の変換を可能にする触媒反応」 鳶巣守,有機合成2月セミナー,大阪科学技術センター,2月(2016).



- Student Presentation Award of the 5th Asian and Pacific-Rim Symposium on Biophotonics (APBP '15), "Selective ablation of atherosclerotic lesion with less thermal effect by the control of pulse structure of a quantum cascade laser in the 5.7 µm wavelength range", Keisuke. Hashimura, Katsunori Ishii, Kunio Awazu (平成 27 年 4 月).
- (2) 第 14 回船井学術賞, 「大口径高品質 GaN ウエハを実現する Na フラックスポイントシード 法の開発」,今出 完, 2015/4/18
- (3) 第4回 大阪大学総長顕彰 教育部門,山中伸介(2015年7月)
- (4) 第4回 大阪大学総長顕彰 研究部門, 渋谷陽二(2015年7月)
- (5) 第4回 大阪大学総長奨励賞 教育部門, Diño Wilson Agerico Tan (2015 年 7 月)
- (6) 第4回 大阪大学総長奨励賞 研究部門, 芝原正彦, 北野勝久, 鳶巣守, 平原佳織 (2015 年 7 月)
- (7) 第4回 大阪大学総長による表彰, 今出 完(2015年7月)
- (8) 電気材料技術懇談会 発表奨励賞,「高分子安定化ブルー相液晶における異方的な電気光学カ ー効果」,河田優人,吉田浩之,尾崎雅則,2015/7
- (9) 2015年日本液晶学会 業績賞,「液晶材料における新機能性の探究,およびフォトニクス・ エレクトロニクスへの応用」,尾崎雅則,2015/9
- (10) The 17th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics Poster Award, "Disordering O-H vibrational structure at water surface by reactive species from plasma analyzed by vibrational sum-frequency generation spectroscopy", Takahiro Kondo, Sep. 2015
- (11) John Coburn and Harold Winters Student Award, American Vacuum Society (AVS) 62nd International Symposium & Exhibition, <u>Hu Li</u>, for his work "Effects of hydrogen on etching processes for transparent conducting films", by H. Li, K. Karahashi, M. Fukasawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, *in Book of Abstracts of* American Vacuum Society (AVS) 62nd International Symposium & Exhibition, (Oct. 18-23, 2015, San Jose, California), PS+AS+SS-WeA8, p.179.
- (12) 電気学会 優秀論文発表賞,「液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界による方位ス イッチング」, 今村弘毅, 吉田浩之, 尾崎雅則 2015/11
- (13) 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「磁性量子セル ラオートマタに基づくシフトレジスタ」、吉岡直倫、野村 光、中谷亮一、2016.1.
- (14) Laser Therapy 誌 Ohshiro-Laser Therapy Awards "Good Paper 2015", "Influence of diffuse reflectance measurement accuracy on the scattering coefficient in determination of optical properties with integrating sphere optics", 堀部拓郎、石井克典、福富大地、粟津邦男 (平成 28 年 2 月).
- (15) 応用物理学会講演奨励賞(2015 年秋季), "振動和周波発生分光による水表面 O-H 振動構造へのプラズマ由来ラジカル・イオンの効果",近藤 崇博(2016 年 3 月)
- (16) 公益社団法人日本化学会 第68回日本化学会賞「高配位アニオン性活性種の創製と有機合成への応用」、神戸宣明(平成28年3月)
- (17) 京都若手ソフトマター研究会 ポスター賞,「ネマティック液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界応答特性」,今村弘毅,吉田浩之,尾崎雅則 2016/3



# 職員名簿(専任・兼任教員以外)

特任教授	木内 正人
特任教授	Sadruddin. Benkadda
特任准教授	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	幾世 和将
特任研究員	磯部 倫郎
特任研究員	伊藤 智子
特任研究員	近藤 崇博
特任研究員	吉田 実加
特任研究員	大朏 彰道
招へい准教授	松中 大介
招へい准教授	CHEN Longwei
招へい准教授	大島 朋子
招へい研究員	木下 啓藏
招へい研究員	瀬木 利夫
招へい研究員	松尾 二郎
外国人招へい研究員	Nicolas Mauchamp
外国人招へい研究員	Konev Mikhail
技術専門員	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.3 平成 27(2015)年度

平成28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/



