

アトミックデザイン
研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies

アニュアルレポート
Vol.4
[平成 28(2016)年度]



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



目次

巻頭言 「調身、調息、調心」	2
平成 28 年度 組織	4
平成 28 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	6
量子機能材料設計分野	10
機能デバイス設計分野	14
表面反応制御設計研究部門	
表面反応設計分野	19
プラズマ物性設計分野	23
プラズマ応用設計分野	26
環境反応設計分野	30
材料・構造・機能設計研究部門	
コンポジット材料設計分野	35
機能分子材料設計分野	39
分子集積設計分野	43
センター関連研究集会・刊行物等	47
研究業績一覧	49
受賞一覧	87
職員名簿	88

「調身、調息、調心」

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）

世の中がたいそう不安定になってくると、その不安を解消する本が良く売れます。枡野俊明著、三笠書房出版の「心配事の9割は起こらない」もその不安解消本としてよく耳にします。禅僧であり大学教授でもある著者が、その本の中で仏教用語の「調身、調息、調心」という言葉を引用し、“姿勢を整える，呼吸を整える，心を整える”ことの重要性を説いています。我々は将来を予見・予測する能力を持つが故に、その不安感が常につきまとうこととなりますが、実はこの書籍のようにほとんどの心配事は起こらず、取り越し苦労に過ぎません。しかし、だからといって、その不安感から開放されるかということ、そうでないことも我々は良く知っています。

研究は常に不安がつきまとう行為の連続で、研究者はその状況が日常的にあり、逆にそれを楽しんでいる側面があります。そのことが解消されてしまうと、さらに積極的に不安を持つような研究行為を繰り返す習性を持っています。我々大学の教員は、そのような職業であると言えます。実験結果や解析結果が最初から十分予測されていれば、誰も研究を真剣にしないでしょ。その先行きが全くわからなくても、限られた情報から最大限に予測し実験や解析を行います。そして、その過程での変化がほとんど平衡状態からのわずかな遷移で、特に大きなゆらぎのない中で発展するのであれば、ほぼ予測した結果が得られます。ただ、そのように予測範囲内の結果はさほどおもしろくなく、やっぱりそうだったね、で終わってしまいます。ということは、先行きが全く予測できない状態、非平衡で大きなゆらぎがある状態、このような不安定で不安がいっぱいの状態ほど、将来に横たわる非常に大きな成果につながる可能性があるということになります。

当センターの研究の柱の一つに、プラズマ応用工学があります。プラズマは電離状態で極めて熱力学的に非平衡状態であるがゆえに、その制御は大変難しい現象になります。しかし、近年その医療分野への応用が精力的に行われ、大変ユニークな研究成果が得られています。非平衡のゆらぎがあることが大変重要な因子であり、最初に記した内容に通じるものがあると感じます。その不安定な状態を持続させて、安定あるいは準安定な平衡状態にたどりつくまで、それに携わる研究者も「調身、調息、調心」でなければ乗り切れないように思います。

世の中が不安定になればなるほど日常生活においてその気持ちを常に持ち、そして大き

な研究成果の得られることを期待して不安定な日々を過ごす研究者も、「調身、調息、調心」の気持ちを持ちながら楽しい日々を過ごしてほしいと思います。

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 29 年 3 月末日



 **アトミックデザイン研究センター**
センター長 渋谷陽二教授

センター運営委員会

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

 **量子設計研究部門**

量子表面構造設計分野

芝原 正彦 教授(兼任)	平原 佳織 准教授
Wilson Agerico Tan Diño 准教授(兼任)	

量子機能材料設計分野

荒木 秀樹 教授	水野 正隆 准教授	杉田 一樹 助教
----------	-----------	----------

機能デバイス設計分野

尾崎 雅則 教授(兼任)	今出 完 准教授(兼任)	今西 正幸 助教
--------------	--------------	----------

 **表面反応制御設計研究部門**

表面反応設計分野

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

プラズマ物性設計分野

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

プラズマ応用設計分野

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

環境反応設計分野

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

 **材料・構造・機能設計研究部門**

コンポジット材料設計分野

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

機能分子材料設計分野

神戸 宣明 教授(兼任)	小西 彬仁 助教
--------------	----------

分子集積設計分野

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



平成 28 年度(2016 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などナノカーボン材料一個体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、およびその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、ナノカーボン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などを活かし、ナノメートルレベルの濡れ現象などについて、顕微鏡による直接観察や力計測によってなにがどこまで解明できるのか、機械工学分野において連続体近似に基づいて確立されてきた諸法則と原子・分子レベルの現象の狭間にも挑戦している。本稿では2016年度に実施した研究内容について、いくつか紹介する。

2. カーボンナノチューブ・ヤモリテープの水中接着

ヤモリの足裏は微細繊維が高密度(5000本/mm²)に生えている。個々の繊維が被着面の凹凸に良く追従しながらVan der Waals力が働くことにより55 N/cm²という驚異的なせん断接着力を示す。この接着機構を模倣した人工粘着テープ(ヤモリテープ)は、高分子粘着剤を使用しないために温度や湿度の影響を受けにくく、クリーンなテープとして着目されている。なかでも、垂直配向成長させたカーボンナノチューブ(CNT, 図1)を用いて作製したヤモリテープは、実際のヤモリ並みの高せん断接着力を実現している。また、CNT本来の性質から耐熱性や熱伝導性等の機能も付与でき、従来の粘着テープには適用できなかった分野での活躍が期待される。しかしながら、その用途開拓はまだ十分でなく、現時点では、粘着テープとしての基本動作、すなわち押しつけによる

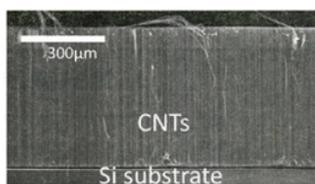
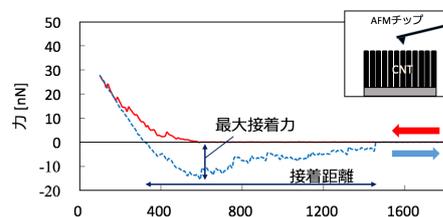


図1. Si基板から垂直配向成長したCNT.

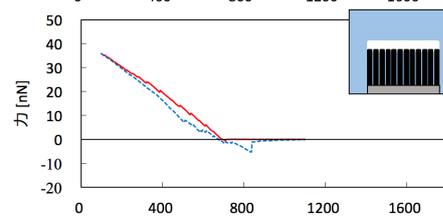
接着と引きはがしという一連の行程に関する基礎的な特性は調べられているものの、まだ解明すべき点も多い。本研究室ではCNTヤモリテープのさらなる用途開拓・高性能

化を目指して基礎研究を進めてきた。2016年度は、従来の粘着テープでは適用できない水中での接着について、CNTヤモリテープの可能性を調べた。ヤモリテープの接着はVan der Waals力が支配的なことを考えればそのままでは水中での接着は難しい。しかしながら、CNTは撥水性のため、CNTヤモリテープを水に浸けると、無数のCNT先端からなるテープ接着面には空気膜や気泡が形成され、個々のCNT先端が空気を担持した状態を有する。このことが水中でのCNTヤモリテープの接着特性に与える影響を調べることを目的とし、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、水中で配向CNT表面のフォースカーブ計測を行った。その結果を図2に示す。当初は、配向CNTが空気膜で覆われていれば、すなわちハムシの足の水中接着機構を再現すれば、被着面と局所的に大気中と同様な接着機構を示すと予測していた。しかしながら、得られた結果からは、空気膜の存在下では、粘着テープ特性の重要な要素である最大接着力と接着距離

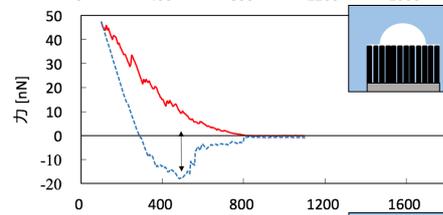
i. 大気中



ii. 水中, 空気膜が張った状態



iii. 水中, 直径数百 μm の気泡が形成



iv. 水中, iiiの気泡を除去後

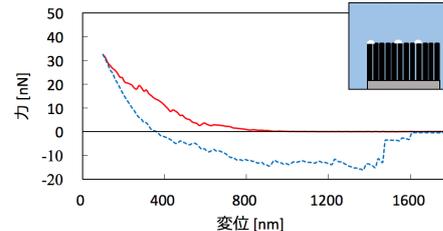


図2. 水中で計測したCNTヤモリテープのフォースカーブ。赤実線: アプローチ(接着), 青点線は引き離し過程。

離の双方の値が低減した(図2 ii)。また、空気膜が凝集して大きな気泡が形成されたときには、接着力は回復するものの、接着距離は低減したままであった(図2 iii)。これらの結果は、個々のCNTが空気-水界面のなすメニスカスにより拘束され、本来の柔軟な挙動が抑制されたことによると推察される。一方、この気泡を除去すると、水中でも大気中と同等の接着特性を示すことが示された(図2 iv)。これまでの結果から、CNT表面にはナノメートルレベルの微細な気泡を担持できることが示唆されていることから、そのような気泡がCNT-被着物間に無数に架橋することにより凝着力が生じ、この水中接着に寄与している可能性がある。この点について今後検討していき、水中でもクリーンに使えるテープの開拓に繋げていきたい。

3. 表面ナノバブルのピンニング現象の理解

固液界面に存在するナノバブル(表面ナノバブル)は、数日間安定に存在できたり、マクロスケールの気泡に比べて接触角が大きくなるなど、独特の性質を示す²³⁾。これらは固体表面の欠陥などが固気液界面(三相接触線)の移動に対する抗力となる(接触線ピンニング)というモデルによって議論がなされているが、未解明な点も多い。厳密にサイズ制御された表面ナノバブルの形態の実測が難しいことにより実験の見地からの評価が十分でないことが、その一因に挙げられる。一方、本研究では昨年度までに、樹脂に埋め込まれたCNTを電気分解電極に用いることにより、樹脂表面の選択的位置に気泡をサイズ制御しながら繰り返し発生させられる機構を開発し、実際に気泡1個の発生、成長を捉えられるようになってきている(図3 (a),(b))。2016年度からは、このデバイスを実際に気泡1個レベルの特性計測に活かす取り組みとして、AFMを用いて気泡1個レベルの成長、収縮過程のリアルタイム観察を行い、表面ナノバブルにおけるピンニング現象を捉えた。電極上に成長した気泡1個に対する観察結果からは10時間以上かけて徐々に収縮し、このときの断面形状変化から

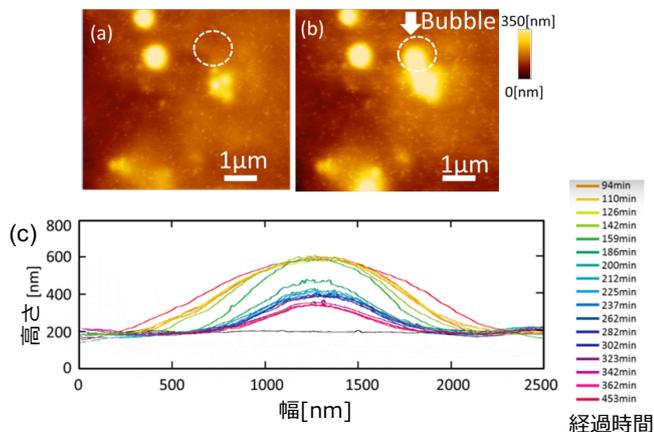


図3 (a)(b) PDMS-CNT 樹脂電極上での気泡の発生。(c)気泡1個の収縮過程における形状変化。

は、ある時間から、高さのみが徐々に小さくなることを見て取れ、これは三相接触線が電極表面上に拘束される、ピンニング現象独特の変化といえる (Fig.2(図3(c))。また、実際にはある程度収縮したところでピンニングが外れて横幅が急に小さくなり、再度ピンニングが生じた状態で高さを減ずる現象も見られた。この一連の過程において計測した接触角変化をもとにピンニングに要する力を見積もることができた。従来議論のなされてきたピンニングモデルは、このピンニングに要する力が無限大であるという前提であったが、本研究で実験により得られた知見は、このピンニング現象のメカニズムや表面ナノバブルの長寿命化に関してより詳細な理解に繋がると考えられる。

4. ナノ液滴の濡れの温度依存性

表面力が特に支配的となるマイクロ・ナノメートルレベルの微小領域における固体表面の濡れ現象に関して、まだ未解明な点が多い。本研究では実験の見地からより詳細に理解することを目的として、力計測や電子顕微鏡観察を主体とした研究を進めている。2016年度は、比較的安定に真空中で観察でき、低融点金属であるガリウムの液滴を用いて、ナノメートルレベルの液滴の接触角が温度により受ける影響を調べた。バルク Ga においては温度上昇による表面張力の減少が知られているが⁵⁾、今回の透過電子顕微鏡観察からは 100°C から 200°C への変化においても一致する結果を得た。ただし、ナノメートル領域では液滴サイズに依存して接触角が変化するという報告もある⁶⁾。実際に本研究で観察した液滴は、温度変化に伴い粒径が変化している。個々の液滴についてこれらのことを検討した結果、少なくとも粒径 6nm 以上の領域では、粒径変化よりも温度変化の方が接触角変化に対してより支配的であることを実証した。今後より詳細を明らかにしていきたい。

参考文献

[1] Y. Maeno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 012103 (2009). [2] X. Zhang *et al.* Langmuir, **29**(4), 1017 (2013). [3] D. Li *et al.* Coll. Surf. A **459**, 128 (2014). [4] Peng, H. *et al.* Adv. Colloid Interface Sci., **222** (2015) 573. [5] S. C. Hardy, J. Cryst. Growth **71**, pp. 602–606 (1985). [6] M. Jo, *et al.*, J. Cryst. Growth **378**, pp. 5–7 (2013).

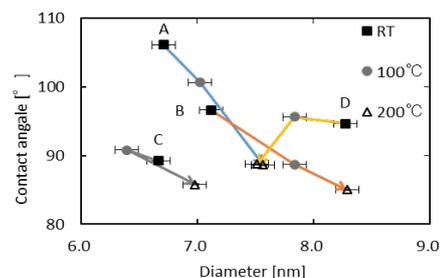


図4. 4個のガリウム液滴 A~D に対する、接触角および粒径変化の温度依存性。

Surface as a Foundation to Realizing Designer Materials

- Some Insights from Simple Models -

Wilson Agerico Diño

1. Introduction

In the film adaptation of Frank Herbert's 1965 novel *Dune*, Baron Vladimir Harkonnen declared, "... *He who controls the spice controls the Universe ...*" In the "New World of Designer Materials", where materials drive science and technology, "... *Whoever controls complex materials controls science and technology ...*" is a fitting paraphrase [1,2]. Complex materials exhibit startling properties and reveal new and unexpected insights (cf., e.g., [3-20]). How do we synthesize and manipulate increasingly complex materials? Development of methods and models to synthesize and simulate complex systems would prove to be extremely useful. However, this comes with caveats and problems. There looms a possibility of falling into the trap of developing sophisticated experimental and theoretical techniques becoming an end in itself: one better measurement, one better calculation [1]. Remember Ockham's Razor? Or, as Philip W. Anderson puts it, "...*Very often a simplified model throws more light on the real workings of nature than any number of ab initio calculations of individual situations, which, even where correct, often contain so much detail as to conceal rather than reveal reality. It can be a disadvantage rather than an advantage to be able to compute or measure too accurately, since often one measures or computes is irrelevant in terms of mechanism. After all, the perfect computation simple reproduces Nature, it does not explain her. ...*" [1]. With this in mind, we introduce some insights gained from recent studies we have made in our quest to Realize Designer Materials utilizing Surface as a Foundation.

2. How does alloying protect a material from corrosion? (cf., e.g, [22] and references therein)

The answer to this question lies in some fundamental thermodynamic and elemental composition issues at the

surface of metallic alloys. Let us consider a binary (AB) alloy, a two-component thermodynamic system for which the surface composition need not be identical to the bulk composition. By definition, the system is at equilibrium when the corresponding free energy is a minimum with respect to small variations in concentrations of bulk and surface A and B atoms, subject to the constraint that the total number of A and B atoms is fixed. Following some simple thermodynamic derivations found in textbooks (cf., e.g., [23-24] and references therein), we arrive at a relation that specifies the surface composition of the alloy in terms of the bulk composition. Thus, we may find enrichment of one alloy component relative to its bulk concentration, i.e., surface segregation. What does this have to do with alloying as a means to protect a material from corrosion? If we alloy two elements with different *surface tension* (surface energy), the species with the lower elemental surface tension will enrich the alloy surface! Following the above argument Au, having a lower elemental surface tension than Cu (cf., e.g., Fig. 1.4 in [23]), will segregate to the surface of a CuAu alloy. And thus Au, being less reactive (less susceptible) to oxidation, forms a protective layer that prevents further oxidation into the CuAu bulk [22]!

3. How to design a material/polymer membrane that could eventually outperform Nafion[®]? (cf., [25] and references therein)

The answer to this question lies in some fundamental quantum mechanical concept, i.e., tunneling, and the realization that the presence of water facilitates proton diffusion. Let us consider a proton conductor (a polymer membrane). Proton transport entails the accommodation and release of protons from one (ionic) site of the conducting medium to the next. This entails

a fair amount of energy, which manifests as a distribution of diffusion barriers. Proton transport also depends on water content. After following some simple procedures to determine the proton diffusion barrier (cf., e.g., [23,24] and references therein) and the corresponding tunneling probability (cf., e.g., [26,27]), and compensating for the water in the medium. We arrive at a relation that specifies the membrane conductivity in terms of average proton diffusion distance and the hydration level (number of water molecules per ionic site), both experimentally measurable material specific properties. Membrane conductivities of Nafion[®]117 and self-fabricated sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) membranes calculated using this relation [25] and corresponding measurements differ by less than 3%!

4. Summary

As a final note, I should mention that the segregation phenomenon introduced in Sec. 2 [22] can be controlled by the surrounding environment. For example, subjected to the right amount of gas pressure, one could vary the ratio of the binary alloy components at each layer. Similarly, using the relation introduced in Sec. 3 [25], one could design polymer membranes with the desired conductivity. Simple ways by which we can *tweak* reactivity to yield the desired product by controlling the morphology (also, cf., eg., [28,29] and references therein). The Quest Continues!

5. References

- [1] E.W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A.V. Melechko, J. Zhang, *Progress in Surface Science* **67** (2001) 17.
- [2] E.W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A.V. Melechko, J.P. Pierce, J. Zhang, *Surface Science* **500** (202) 1.
- [3] Biomaterials, *Science* **338** (12 November 2012).
- [4] Superconductivity, *Science* **332** (04 April 2011).
- [5] Materials for Electronics, *Science* **327** (26 March 2010).
- [6] Challenges in Theoretical Chemistry, *Science* **321** (08 August 2008).
- [7] Quantum Matter, *Science* **319** (29 February 2008).
- [8] Materials Science: Composites, *Science* **314** (17 November 2006).
- [9] Materials and Biology, *Science* **310** (18 November 2005)
- [10] Metals: Impacts on Health and the Environment, *Science* **300** (09 May 2003).
- [11] Materials Science: Soft Surfaces, *Science* **297** (09 August 2002).
- [12] Green Chemistry, *Science* **297** (02 August 2002).
- [13] Magnetism and Materials, *Science* **294** (16 November 2001).
- [14] Issues in Nanotechnology, *Science* **290** (24 November 2000).
- [15] Correlated Electron Systems, *Science* **288** (21 April 2000).
- [16] Complex Systems, *Science* **284** (02 April 1999).
- [17] Frontiers in Materials Science: Control and Use of Defects in Materials, *Science* **281** (14 August 1998).
- [18] Reaction Dynamics, *Science* **279** (20 March 1998).
- [19] Frontiers in Materials Science: Microstructural Engineering of Materials, *Science* **277** (29 August 1997).
- [20] Thin Films, *Science* **273** (16 August 1996).
- [21] P.W. Anderson, "Local Moments and Localized State", *Nobel Lecture* (9 December 1977).
- [22] M. Okada, Y. Tsuda, K. Oka, K. Kojima, W.A. Diño, A. Yoshigoe. H. Kasai, *Scientific Reports* **6** (2016) 311101.
- [23] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [24] M.-C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [25] J.X. Leong, W.A. Diño, A. Ahmad, W.R.W. Daud, H. Kasai, *Journal of the Physical Society of Japan* **85** (2016) 094803.
- [26] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics* (Wiley, 1977).
- [27] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* 2nd ed. (Pearson Education Ltd., 2014).
- [28] S. Amino, E. Arguelles, W.A. Diño, M. Okada, H. Kasai, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18** (2016) 23621.
- [29] G. Shukri, W.A. Diño, H.K. Dipojono, M.K. Agusta, H. Kasai, *RSC Advances* **6** (2016) 92241.

高エントロピー合金における結合状態と 原子空孔の安定性に関する研究

荒木秀樹、水野正隆、杉田一樹

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種類以上の元素がそれぞれ 5~35 at.%の組成で構成される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⁽¹⁾。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があるが、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、高靱性、優れた高温特性などが期待されている。

HEA の特徴である低拡散性や大格子ひずみが優れた高温特性の起源になっていると考えられており、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。本研究では、代表的な高エントロピー合金である CrMnFeCoNi 合金を題材にし、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。Special Quasi Random Structure (SQS)^(2,3) を欠陥構造に適したモデルに拡張することにより、網羅的に空孔形成エネルギーの計算を行い、導入される原子空孔の構造を明らかにすることにより、拡散の活性化エネルギーや導入されるひずみを定量的に評価し、HEA の特性の要因の解明につなげる。本年度はまず、CrMnFeCoNi 合金から1元素を抜いた各4元系合金について108原子の立方体のセルでSQSのモデルを作成し、完全結晶における結合状態およびCrFeCoNi合金における空孔形成エネルギーの計算を行った。

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 AB2 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 α_j により次のように表される。

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

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 $\alpha_j = 0$ となる。すなわち、 α_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。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。そこで本研究では 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、4元系合金の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。その結果、得られたSQSモデルにおける近接原子の分布状態は、最近接原子に関しては固溶体合金からのずれが最大1.24%、第2~7近接原子に関しては最大3.70%であった。また、Fe原子などスピン分極を示す原子が含まれているため、スピン分極を考慮した計算

が必要になるが、熱平衡空孔が導入される温度域ではスピンの向きが乱れた常磁性状態になっていると考えられる。そこで、同じく 108 原子のスーパーセルを用いて作成した 2 元系の SQS モデルを用いて、初期のスピン配置として up と down をランダムな状態で配置した。

第一原理計算には平面波擬ポテンシャル基底を用いたプログラムである VASP コード^(4,5)を利用し、交換相関ポテンシャルには Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)⁽⁶⁾を用いた。各原子のポテンシャルには全電子計算の手法である Bloch の PAW 法⁽⁷⁾を用いて、平面波のカットオフ・エネルギー 350 eV、k 点のメッシュ 3×3×3 で計算を行った。

4 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。

$$E_v^A = E_{tot}(N_A - 1, N_B, N_C, N_D) - E_{tot}(N_A, N_B, N_C, N_D) + \mu_A \quad (2)$$

ここで、 E_{tot} は全エネルギー、 N はそれぞれの原子数、 μ_A 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 0.1 eV 程度である。

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)
Cr	標準状態	-9.5108
	CrFeCoNi-MnFeCo	-9.4060
Fe	標準状態	-8.3149
	CrFeCoNi-CrCoNi	-8.2302
Co	標準状態	-7.1123
	CrFeCoNi-CrFeNi	-7.0111
Ni	標準状態	-5.5741
	CrFeCoNi-CrFeCo	-5.5711

3. 計算結果および考察

3.1 完全結晶における結合状態

高エントロピー合金中では構成元素の原子半径差に起因するひずみ、すなわち理想的な FCC 格子点からのずれが生じており、その格子ひずみが高エントロピー合金の高強度や低拡散能の一因であると考えられている。図 1 に 4 元系合金の完全結晶における各原子種についての理想的な FCC 格子点に対する平均二乗変位を示す。各合金における元素の組み合わせにかかわらず、同様の傾向を示しており、各原子種の平均二乗変位は原子番号の増加とともに小さくなっている。各原子種の標準状態から見積もった原子半径は、標準状態の結晶構造や価電子密度が異なるため、このような系統的な変化は示さないが、高エントロピー合金中では結晶構造、近接原子の配位環境、価電子密度が同一であるため、原子番号の増加に対する各原子種の電子状態の違いがより明確に表れると考えられる。すなわち、原子番号の増加に伴い 3d 軌道に対する原子核の引力的な相互作用が増加するため、3d 軌道の広がり小さくなり、原子半径が小さくなるためであると考えられる。

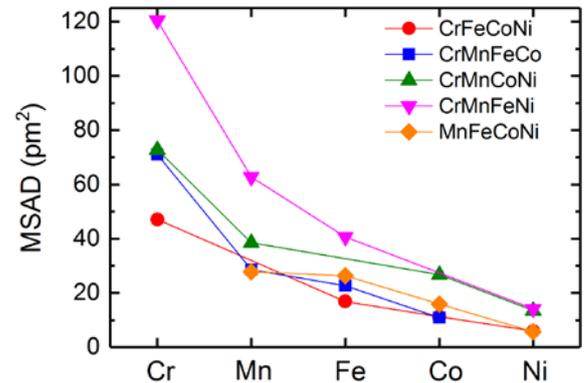


図 1 4 元系合金における各原子種の平均二乗変位

次に各原子種における平均結合距離を結合種ごとにまとめたものを図 2 に示す。各原子種の平均二乗変位を反映して、Cr の近接原子との結合距離は原子種による変化が大きく、Mn から Ni にかけてその変化は小さくなる。変化の大きい Cr と近接原子との結合距離に注目すると、Cr-Co 結合までは原子番号の増加とともに結合距離は減少するが、Cr-Ni 結合では平均二乗変位の傾向とは異なり、結合距離はやや増加する傾向がみられる。これは図 3 に示した CrFeCoNi 合金の状態密度図にみられるように、原子番号の増加に伴う 3d 軌道成分の低下により、反結合軌道成分の寄与が増加することに起因していると考えられる。また、Co と近接原子との

結合距離については、Co-Cr 結合から反結合軌道成分の寄与があるため、原子番号の増加とともに結合距離が増加する傾向が表れていると考えられる。一方、Ni と近接原子との結合距離は原子番号とともに再び減少する傾向が表れているが、これは結合に寄与している 3d 軌道成分が占有されて 4s, 4p 軌道成分の寄与が増加しているためであると考えられる。

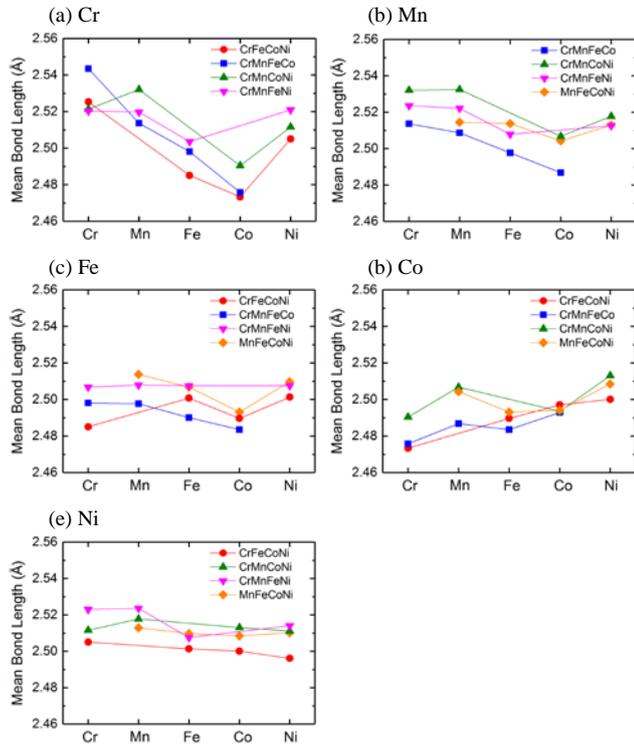


図2 4元系合金における各原子種の平均結合距離

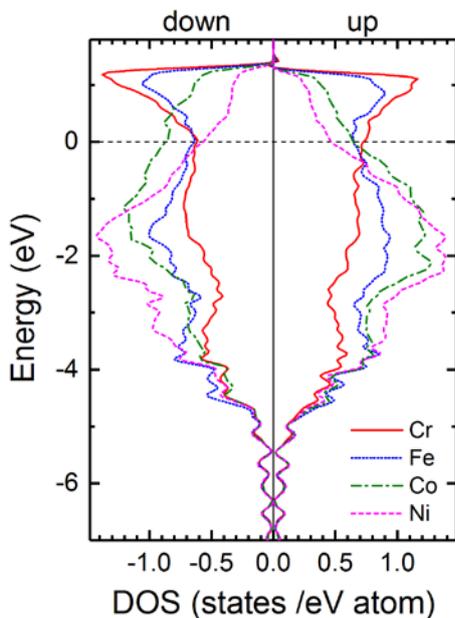


図3 CrFeCoNi における状態密度図

3.2 CrFeCoNi 合金における空孔形成エネルギー

図4にCrFeCoNi合金における各原子種の空孔形成エネルギーを示す。108原子のスーパーセルを利用しているので、1原子種あたり27サイト存在するが、Fe、Co、Niについては現在計算中であり、計算が終了している15サイトのみ表示している。Crのみサイト数が多い影響もあるが、Crの空孔形成エネルギーは1.60~2.57 eVと約1.0 eVの分布幅を持っているのに対して原子番号の増加とともに分布幅は小さくなる傾向がみられる。これは、Crの平均二乗変位および近接原子との結合距離の分布幅が大きいことに起因していると考えられる。純金属では空孔形成エネルギーは融点に比例して大きくなるのが知られており、CrFeCoNi合金の構成原子種の融点はCrが1907℃で最も高く、原子番号が増えるとともに低くなり、Niで1455℃となっている。報告されている空孔形成エネルギーの実験値や理論計算値もおおよそこの傾向に従っているが、図3に示したCrFeCoNi合金の空孔形成エネルギーの平均値は、原子番号の増加とともに高くなっており、純金属とは逆の傾向を示している。Crで最も融点や空孔形成エネルギーが高いのは、Cr-Cr結合において結合軌道が占有された状態で反結合軌道成分の寄与は小さいためであり、原子番号の増加とともに反結合軌道成分の寄与が大きくなるのが融点や空孔形成エネルギーの低下の原因となっている。CrFeCoNi合金の価電子密度は8.25であり、CrとNiの間の値となっている。CrFeCoNi合金におけるCrと近接原子との結合は、Cr中のCr-Cr結合と比較すると3d軌道はエネルギー的に深い位置にあり、価電子密度も増加していることから、反結合軌道成分の寄与が大きくなっているため、空孔形成エネルギーが低下していると考えられる。一方、CrFeCoNi合金におけるNiと近接原子との結合については、逆に反結合軌道成分の寄与が低下し、空孔形成エネルギーが

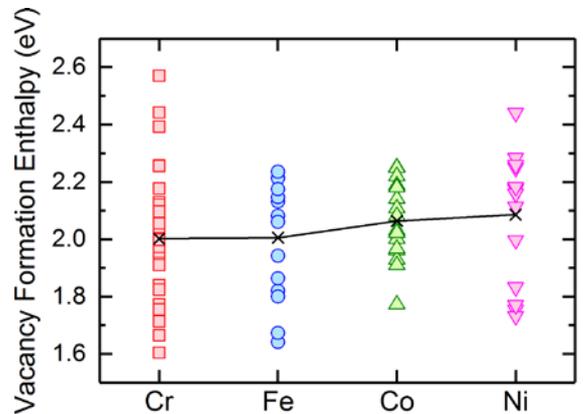


図4 CrFeCoNi における各原子種の空孔形成エネルギー

上昇していると考えられる。

現在、陽電子寿命測定を利用した空孔形成エネルギーの測定を行っており CrFeCoNi 合金については 1.7 eV という値が得られている。空孔形成エネルギーの低いサイトが観測されていると考え、図 3 に示すように現在得られている空孔形成エネルギーは 1.6 eV から分布が始まっており、実験値ともよい一致を示していると考えられる。

4. まとめ

本研究では SQS モデルと第一原理計算により 4 元系合金の完全結晶における結合状態と CrFeCoNi 合金における空孔形成エネルギーの計算を行った。CrFeCoNi 合金では原子番号の増加とともに空孔形成エネルギーが増加するという純金属とは逆の傾向を示す結果となったことから、第一原理計算を利用した計算科学的手法による取り組みが重要であることが明らかとなった。今後は 5 元系についての計算を行うことにより、構成原子種の増加、すなわち高エントロピー化が原子空孔の安定性に与える影響を明らかにし、高エントロピー合金の特徴である低拡散能の解明につなげていく予定である。

参考文献

- (1) 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.
- (2) A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- (3) K. A. Mäder, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 10462.
- (4) G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- (5) 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.
- (6) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- (7) P.E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- (8) I. A. Abrikosov, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* 47 (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、(4) 螺旋周期構造を有するキラル液晶のフォトニクス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、(4) の液晶の特性を生かしたキラルデバイスについて述べる。

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般的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、まだまだ尽きない可能性を持っている。ここでは、その応用可能性の一つとして、自己組織的にナノ周期構造を形成するキラル液晶のフォトニクスデバイス応用について報告する。

2. キラル液晶の螺旋周期ナノ構造

系内にキラリティをもつ液晶、すなわちキラル液晶は、分子がお互いにねじれた螺旋周期構造を形成する。例として、ネマチック液晶をベースとしたコレステリック液晶やスメクチック C 相を示す液晶からなるキラルスメクチック液晶がある。いずれの場合にも、キラリティが強い場合に螺旋周期がサブ μm 以下になり、その中を伝搬する光と興味深い相互作用を示す¹⁾。

コレステリック液晶などのキラル液晶の特徴的な光学的性質の一つに選択反射がある。すなわち、螺旋周期に対応する波長帯の光が入射したとき、螺旋構造の符号と同じ符号の円偏光のみが選

択的に反射される性質であり、螺旋周期が温度依存性を持つことから温度センサーとして古くから利用されてきた。我々は、その選択反射バンドを一次元フォトニックバンドギャップとしてとらえ、そのバンド端での群速度異常を利用したレーザー発振などをこれまで提案してきた^{2,5)}。このレーザー発振波長は、温度や電界により制御可能であり、きわめて簡便な構造の波長可変レーザーを実現してきた^{4,5)}。さらに、螺旋周期構造の規則性を乱すような「欠陥」の導入により、光の局在が起こるねじれ欠陥準位の存在と、それを利用したレーザー発振も提案、実証してきた^{6,7)}。近年では、その選択反射の位相が、螺旋の方位角に依存することを利用した反射波面制御デバイスを提案しており^{8,9)}、次でその詳細を紹介する。

3. 自己組織型メタサーフェス

ガラスなど周囲に比べて屈折率の高い媒質中を光が部分的に伝搬するとき、光は周囲に比べて位相差が生じる。レンズやプリズムなどの光学素子では、その位相変化量に空間的な分布を与えることによって、透過光の波面を制御し、その結果、光の集光、拡散、回折などが可能となる。一般に、これらの光学素子は、数～数十 mm の厚さを必要とし、しかもその厚さに分布を作る必要がある。近年、数ミクロン以下の薄膜平板において位相変調を与えて波面等を制御する、いわゆる Flat Optics が注目されている。なかでも、不連続に光の位相変化を与える方法として、金属や誘電体の微細共振器構造を面上に配置した Meta surface が用いられ、新しい光学の学問分野を形成している。

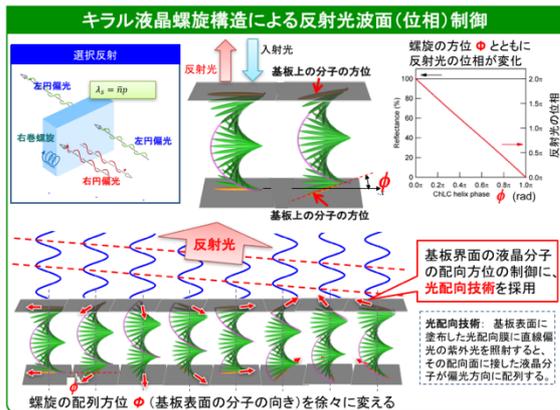


図1 キラル液晶の螺旋の方位を制御することによる反射光の波面を制御。基板上の分子の配向方向(螺旋方位)により反射光の位相が変化することを利用。

Meta surface は極めて魅力的であるが、空間的に方位制御した波長サイズの微細共振構造を大面積上に配列させる必要があり、特に可視光や紫外光に対応した構造を作ることは容易ではない。そこで、我々は、コレステリック液晶などのキラル液晶が自己組織的に形成する螺旋周期構造からの反射光が、その螺旋構造の方位に依存して位相が変化する現象に着目し、キラル液晶の螺旋方位をパターンニングすることによる反射型の Flat Optics を考案した (図1) 8)。つまり、キラル液晶の自己組織的螺旋構造を用いた新概念のボトムアップ型の Meta surface である。

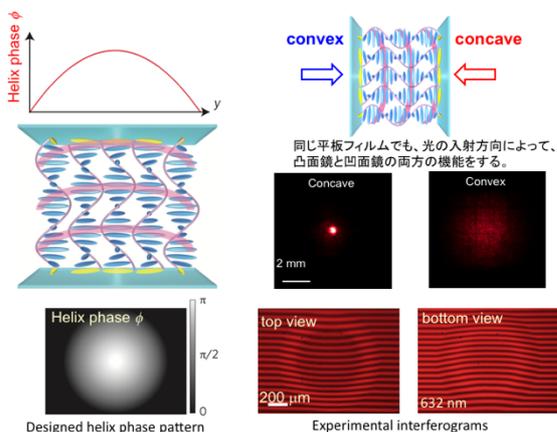


図2 螺旋位相(方位)に分布を持たせて集光/発散光学素子を実現した例。厚さ数ミクロンのフラットなフィルムで、光の入射方向に依存して凹面/凸面のいずれにも機能する鏡が実現できた。

図2にその例を示す。光配向技術を用いて表面上の液晶分子の配向方位をパターン化した二枚のガラス基板内にコレステリック液晶を封入し、

面内で螺旋方位(位相)の分布を持たせた素子を作製する。反射光の位相が螺旋位相に依存することから、配向方位パターンに従って反射光の波面が変形される。

この応用例として光渦生成素子を図3に示す。円周上に沿って徐々に螺旋位相を変えることにより、光渦を反射する素子を実現できている 9)。一般に、光渦生成素子は、単一波長でのみ機能するが、この場合は、選択反射バンド内の波長範囲の光で光渦が生成できる。

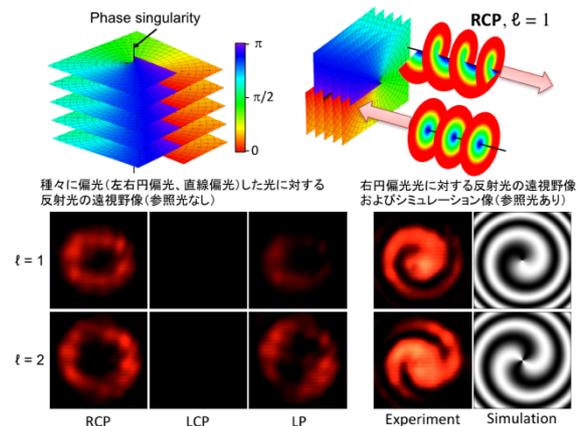


図3 円周状の螺旋位相分布による光渦生素子の概念図と、右円偏光のみが選択的に光渦になっていることをしめす反射光遠視野像。

3. まとめ

ここでは、螺旋位相の制御による反射光の波面制御の可能性を示し、自己組織化メタサーフェスを紹介した。このほかにも液晶の自己組織性と外場応答性を利用することにより、ディスプレイに限らない様々な応用が期待できる。

参考文献

- 1) M. Ozaki, *et al.*, Phys. Status Solidi A, **204** (2007) 3777.
- 2) M. Ozaki, *et al.*, Adv. Mater., **14** (2002) 306.
- 3) M. Ozaki, *et al.*, Adv. Mater., **15** (2003) 974.
- 4) K. Funamoto, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L1523
- 5) Y. Inoue, *et al.*, Appl. Phys. Express, **3** (2010) 102702
- 6) R. Ozaki, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L669.
- 7) H. Yoshida, *et al.*, Adv. Mater., **19** (2007) 1187.
- 8) J. Kobashi, H. Yoshida and M. Ozaki, Nature Photonics, **101** (2016) 389.
- 9) J. Kobashi, H. Yoshida and M. Ozaki, Phys. Rev. Lett. **116** (2016) 253903.

Na フラックス法を用いた自立 GaN 結晶成長技術の開発

今西正幸, 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、結晶育成技術が未成熟なため、青色発光デバイスとして実用化されるにとどまっておき、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の実現が可能となる。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。

本研究者は、液相成長法である Na フラックス法を用い、高品質かつ大口径 GaN ウエハの実現を目指している⁽⁴⁻¹²⁾。本稿では、GaN ウエハの大口径化を促進するため、新たに取り組んだサファイア溶解技術について述べる。

2. サファイア溶解技術によるクラックの抑制

GaN 結晶はサファイアやガリウムヒ素といった異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長により作製するため、冷却過程における熱応力でクラックが発生することが問題であった(図 1(a))。近年、異種基板及び GaN 界面剥離層を形成し、熱応力により GaN 結晶を自立化する試みが行われているが、大口径化するほど熱応力が増大し、剥離以前に GaN 結晶中にクラックが発生することが問題となっている(図 1(b))。クラックが原因で、大口径(4 インチ以上)の GaN 基板を安定的に供給することは困難とされるのに加え、剥離層の形成過程も GaN 基板低コスト化の妨げとなることから、その簡略化も必要であった。

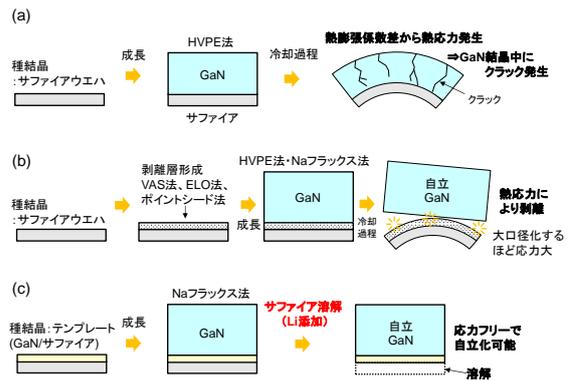


図 1 サファイア基板上 GaN ヘテロエピタキシャル成長の模式図: (a)従来のサファイア上 HVPE 成長, (b)成長界面に剥離層を導入した自立化手法, (c)サファイア溶解を利用した自立化手法。

そこで、筆者はサファイアを熱応力で剥離させるのではなく、冷却過程前に溶解することで熱応力を根本的に無くすことはできないかと考えた(図 1(c))。以前より、Na フラックス法において Li を添加するとサファイア増殖が腐食されるという現象が見られた。本現象より、Li を GaN 結晶成長終了後に添加することで、下地サファイアのみを選択的に溶解可能なのではないかと予想した(図 2)。当初、高温高圧環境下で Li を GaN 結晶成長後に添加する手段が無かったが、筆者らは近年フラックス中へ物質の後入れを可能にする「ディッピング法」を確立した⁽¹³⁾。

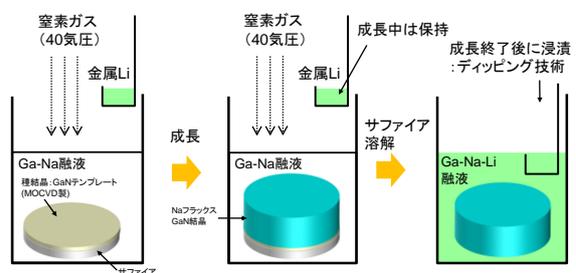


図 2 ディッピング技術を用いた Li 添加によるサファイア溶解の模式図。結晶成長中はサファイア溶解剤である Li を気相中に保持し、成長終了後に添加する。サファイアのみが選択的に溶解し、自立化した GaN ウエハが得られる。

当該手法を用い Li を結晶成長後に添加した結果、下地サファイアの溶解及び GaN 結晶のクラックフリーでの自立化に成功した(図 3)⁽¹⁴⁾。本手法は、異種基板上成長において冷却過程前に下地を選択的に溶解し、熱応力フリーで自立 GaN 結晶を得るといった新しい自立化技術である。

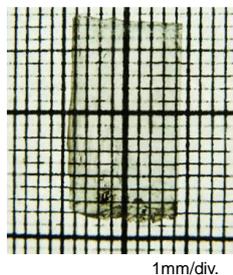


図 3 サファイアを溶解により得られた自立 GaN ウエハ像 (両面研磨後)

3. サファイア溶解メカニズムの解明

Liによりサファイアを溶解し、自立 GaN 結晶成長に成功したが、Li が GaN を溶解せず、サファイアのみを選択的に溶解させるメカニズムについては明らかになっていなかった。そこでまず、サファイアと Li の反応物を明らかにするため、サファイア溶解後に坩堝内に残留している物質を X 線回折 (XRD) により評価した。残留物質像及び XRD における $2\theta/\theta$ スキャンの結果を図 4 に示す。 2θ のピーク位置から反応によって析出している物質は LiAlO_2 (リチウムアルミナート) であることが分かり、当該物質の形成過程でサファイアの腐食が進んでいることが明らかになった。一方、Li は Na フラックス中への窒素溶解量を増大させる効果があると報告されており⁽¹⁵⁾、GaN にとっては過飽和環境となる結果、GaN は溶解せず、サファイアのみが選択的に反応する環境を実現可能となったと考えている。

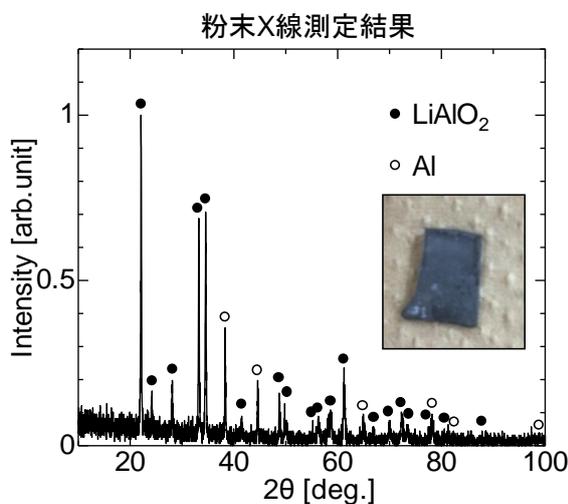


図 4 サファイア溶解後に坩堝内に残留していた物質像とその XRD プロファイル

4. 自立 GaN 結晶の低反り化

サファイア溶解技術により自立 GaN ウエハを得ることに成功したが、ウエハが Concave 状 (c 軸の方向に凹) の反り (曲率半径: 2, 3 m 程度) を有しており、その低減が課題となっていた。HVPE 法においても結晶成長中に反りが増大することは報告されており⁽¹⁶⁾、成長終了直後の反り状態が保存されていると予想される。そこで結晶成長中の反りを低減するため、ウエハ全体の断面二次モーメントを増大させる (同じ応力でも湾変形量を低減させる) 試みを行った。断面二次モーメントの因子となるサファイア厚と GaN ウエハ曲率半径の相関を調査したところ (図 5)、厚いサファイアのテンプレートを用いるほど GaN ウエハの反りが小さくなり、1 mm 厚のサファイアを用いることで曲率半径 100 m 以上の結晶を得ることに達成した。上記のサファイア厚は今回種結晶として用いた 10 mm × 20 mm のテンプレートに適した厚さであり、今後は 2 インチ以上の口径においても、同様のサファイア厚最適化を行い、大口徑 GaN 結晶の自立・低反り化検討を行う予定である。

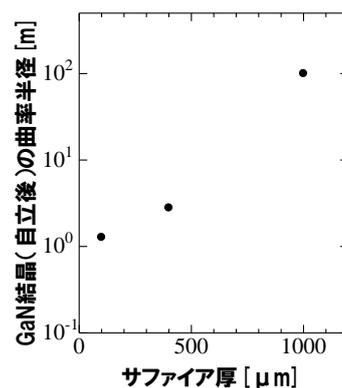


図 5 自立化した GaN ウエハ及びテンプレート (種結晶) におけるサファイア厚の関係

5. まとめ

本稿では、サファイア溶解技術による結晶クラックの抑制、及びサファイア厚検討による低反り化について報告した。結晶成長終了後に Li を添加することで結晶裏面のサファイアが腐食され (LiAlO_2 の形成)、除去されることを発見し、クラックフリーで自立化した GaN ウエハの取得に成功した。Li の添加されたフラックスは GaN 結晶にとっては過飽和環境となり、GaN を溶解せずサファイアのみを選択的に除去可能である。自立化後の GaN 結晶は曲率半径 2, 3 m 程度の反りを有していたが、種結晶サファイア厚を大きくすることで、100 m 以上の低反り化に成功した。今後、当該サファイア溶解技術により 2 インチ以上の口径を有するクラックフリー GaN ウエハの実現に取り組む予定である。

参考文献

- (1) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1998 (1991).
- (2) W. Saito, Y. Takada, M. Kuraguchi, K. Tsuda, I. Omura, T. Ogura, and H. Ohashi, *IEEE Trans. Electron Devices* 50, 2528 (2003).
- (3) S. Tomiya, H. Nakajima, K. Funato, T. Miyajima, K. Kobayashi, T. Hino, S. Kijima, T. Asano, and M. Ikeda, *Phys. Status Solidi A* 188, 69 (2001).
- (4) T. 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) 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).
- (11) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 01AD01-1 (2016).
- (12) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Opt. Mater.* 65, 38 (2017).
- (13) T. Sato, K. Nakamura, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 105501 (2015).
- (14) T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express* 9, 071002 (2016).
- (15) M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* 284, 91 (2005).
- (16) T. Paskova, L. Becker, T. Böttcher, D. Hommel, P. P. Paskov, and B. Monemar, *J. Appl. Phys.* 102, 123507 (2007).

プラズマおよびプラズマ表面相互作用解析

浜口 智志、唐橋一浩、木内正人、Uwe Czarnetzki

吉村 智、幾世和将、磯部 倫郎、伊藤 智子、李虎

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. 一酸化炭素プラズマによるニッケルエッチングの分子動力学シミュレーション

磁性体抵抗メモリ (MRAM) は、低電力で高速動作が可能であることから、次世代の記憶媒体として期待されている。しかし MRAM デバイスの量産と高集積化のためには、磁性体材料薄膜に対する選択性の高いエッチング技術の確立が必要不可欠である。本研究では、磁性体薄膜の反応性プラズマのエッチングメカニズムを明らかにするため、磁性体として Ni を例にとり、分子動力学シミュレーション (MD) を用いて Ni のエッチング特性を解析した。

本研究では、酸素イオン (O^+)、炭素イオン (C^+)、一酸化炭素イオン (CO^+) を入射した際の Ni 表面の炭化や酸化によるエッチング反応を調べるために Ni、C、O 間の原子間ポテンシャルの開発を行った。金属間の相互作用は EAM (原子挿入法) ポテンシャルによってモデル化されているが、ほとんどの金属において既存の EAM ポテンシャルは高エネルギー粒子の入射に伴う現象に対応していないため、ポテンシャル関数の改良が必要である。本研究では、Stillinger-Weber 型のポテンシャル関数に基づいた酸素および炭素の原子間ポテンシャルと Ni の EAM ポテンシャルを組み合わせ、第一原理量子力学シミュレーション (QM) から得られたポテンシャルエネルギーデータに基づいて、原子間ポテンシャル関数の最適化を行い、新しく得たポテンシャル関数を用いて、Ni エッチングの MD シミュレーションを行い、得られたシミュレーションデータをイオンビーム実験データと比較した [1]。

3. 透明電極材料のエッチングにおける He^+ イオン照射効果

ITO (tin doped indium oxide) や ZnO (Zinc oxide) 等金属

酸化物の微細加工は光電子デバイスのみならず、太陽電池等様々な分野において重要な課題となる。その要求に応じる微細加工技術を確立するためには、エッチング反応機構の解明が必要となる。ITO や ZnO のエッチングにおいて、 CH_x 有機系反応性プラズマを用いるで、高速かつ高選択比が期待される [2,3]。

本研究では、ZnO と ITO 基板に対し水素イオンを照射することにより、水素含有層である変質層の形成とともにエッチング反応が促進されることが明らかにした。また、 He^+ イオンを照射し、その変質層のエッチング特性を定量的に評価した。

質量分離イオンビーム装置を用いて、 He^+ 、 Ne^+ イオンのみをそれぞれ取り出し、ZnO および ITO 表面に照射した。 H^+ イオンの入射エネルギーは 500eV、照射量は $1 \times 10^{17}/cm^2$ とした。同様に、 He^+ イオンの入射エネルギーも 500eV、照射量は $1 \times 10^{17}/cm^2$ 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た。 H^+ および He^+ イオンを予め照射した表面と未照射の表面に Ne^+ イオン照射によるエッチング率を測定することで、これらのイオン照射によるエッチング促進効果について調べた。

H^+ イオン未照射および H^+ イオン照射後の ZnO あるいは ITO 表面における、 Ne^+ イオン照射による物理的スパッタリングイールドを、ビーム実験を用いて評価し、実際に、水素イオン照射後の ZnO および ITO 表面の物理的スパッタリングイールドが増加することを確認した。本実験における H^+ イオン照射条件では、表面近傍において水素が 6% 程度含まれることを SIMS によって確認している。したがって、水素含有および H^+ イオン照射によるダメージ形成により膜質が変化し、その物理的スパッタリングイールドが増加したことが示されている。

次に、水素含有効果とダメージ生成効果の影響をわけて観測するため、化学反応性のない He^+ イオン照射によって生ずる膜質変化による物理的スパッタリングイールドへの影響を確認した。図 1 は Ne^+ イオン照射による He^+ イオン未照射表面および He^+ イオン照射表面におけるエッチングイールドを示す。ZnO の He^+ イオン照射表面に対し、エッチングのイールドは増加がみられる。ITO の基板に対して同様の結果が得られた。更に、TEM による He^+ イオン照射による変質層の形成も

確認した。したがって、ダメージ形成による物理的スパッタリング効果の影響は、極めて大きいと考えられる。

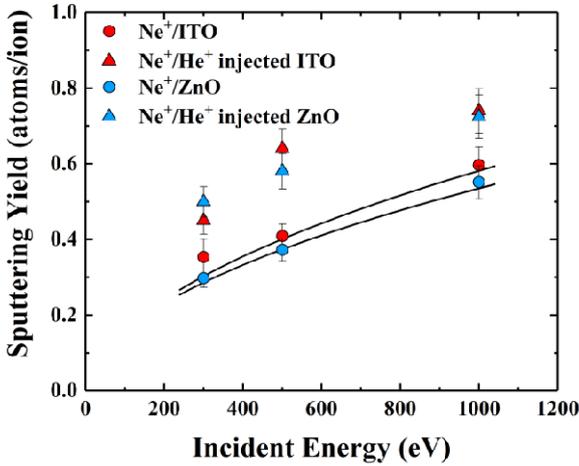


図 1: He⁺照射による ZnO および ITO の物理スパッタリングイールドの促進効果

4. 第一原理計算による透明電極材料のエッチングにおける水素効果の解明

ITO や ZnO のエッチング反応機構の解明に関して、我々の過去のビーム実験により、CH_x 系有機ガスを用いる ITO と ZnO のエッチングにおいて、CH_x に含まれる水素は炭素の堆積を防ぎ、エッチング反応を促進する効果が明らかになっている [2,3]。本研究では、水素含有層の形成とエッチングメカニズムの理解を目指し、第一原理計算を行うことにより、透明電極材料のエッチングにおける水素効果を定量的に評価した。

本研究では、Turbomole を用いて、Embedded Cluster 法を導入し密度汎関数法に基づく計算を行った。水素を含んだ ZnO (In₂O₃) クラスタモデルを構築し、水素イオン照射による水素含有層を再現し、その水素含有層に対して各原子の脱離過程におけるエネルギー変化を比較した。

表 1 は、水素含有の有無に対し ZnO 表面の各原子の Vacancy エネルギーを表している。水素が入ることにより、Vacancy エネルギーが減少した。更に、水素は酸素と結合し、OH を形成することにより、Zn と O の結合が弱くなる、または切れる結果が得られた。これらの結果から ZnO の水素含有層がよりスパッタされやすくなることが分かる。本研究では、In₂O₃ に対しても、同様な計算を行った。

表 1. 水素含有の有無に対する Vacancy 生成エネルギーの変化

ZnO		水素含有 ZnO	
Vacancy 生成エネルギー(eV)			
Zn	O	Zn	O
7.1	6.6	3.6	4.8

5. フッ素およびフロロカーボンイオン (F⁺, CF⁺, CF₃⁺) によるアモルファスカーボン膜 (ACL) に対するエッチング特性

アモルファスカーボン膜(ACL) は 3D-NAND 等の微細加工においてマスク材料として利用されている。しかしながら、シリコン酸化膜エッチングで広く使用されているフロロカーボンプラズマ等に対するエッチング特性の理解されていない。今回、我々は ACL に対する不活性ガスイオンによる物理的スパッタリング特性およびフロロカーボンに含まれる F⁺ および CF⁺, CF₃⁺ 等の反応性イオンによるエッチング特性を評価した[4]。

質量分離イオンビーム装置を用いて、Ne⁺, Ar⁺, F⁺, CF⁺, および CF₃⁺ のみをそれぞれ取り出し、ACL 表面に照射した。入射イオンエネルギーは 300 - 2000 eV、照射量は 2×10¹⁷/cm² とした。イオン照射後の膜厚変化を触診式段差計で測定し、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算出することで、エッチングイールドを求めた。図 3 にエッチングイールドのイオン入射エネルギー依存性を示す。F⁺, CF₃⁺ のエッチングイールドは Ne⁺, Ar⁺ の物理的にスパッタリングされた値に比べて大きく、化学的效果によりエッチング反応が促進されていることを示す。しかし、CF⁺ を照射した場合は、エッチングではなく、a-C:F 膜堆する。これらの結果は、F⁺, CF⁺, および CF₃⁺ 照射による反応は化学的效果によるため、イオン種に大きく依存することを示唆している。

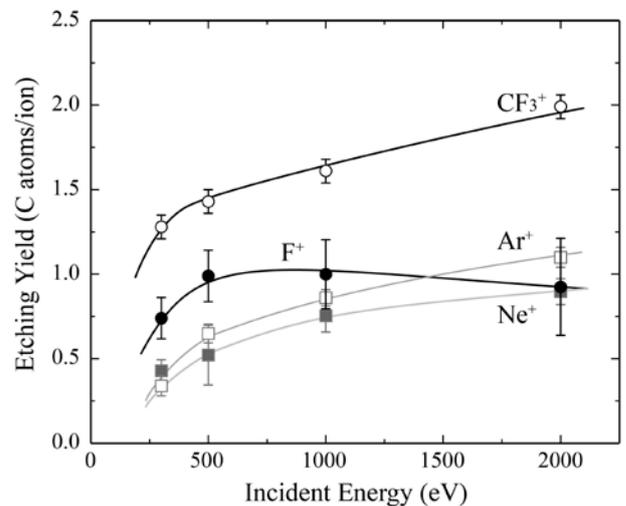


図 3: アモルファスカーボンのエッチングイールドのイオン入射エネルギー依存性

6. プラズマ照射によるポリスチレン細胞培養皿表面表面のアミノ基修飾

ポリスチレンは、細胞培養プレート用材料として広く用いられている。細胞培養において、培養皿の表面形状や化学修飾等の表面状態は、培養細胞の接着性・増殖性に大きく影響を与えることが知られている。本

研究の目的は、効率的な細胞培養を目指し、培養皿にプラズマ表面処理を施すことで、アミノ基やカルボキシル基等特定の官能基を培養皿表面上に高い濃度で効率的に生成することにある。今回、高電圧低周波パルス電圧を平行平板電極に印可するインバータープラズマと、RF 周波数の低い電圧を平行版電極に印加する RF プラズマを用いて、そのプラズマ生成法の違いがポリスチレン表面の官能基生成に与える影響の関係を調べた。具体的には、インバータープラズマ装置および RF プラズマ装置を用いて、ポリスチレン培養皿にプラズマ照射を行い、それぞれのプラズマ表面処理を施した細胞培養用ポリスチレンプレートに対して、X 線光電子分光法(XPS)や誘導体化法等により、表面分析を行った。

インバータープラズマ装置および RF プラズマ装置により、それぞれ N_2/H_2 プラズマを生成し、市販のポリスチレン培養皿にプラズマ照射を行った。プラズマ照射後のポリスチレン表面は、誘導体化試薬 TFBA(4-(トリフルオロメチル)-ベンズアルデヒド)を用いて試料表面の誘導体化を行い、その後 XPS により表面分析を行うことで、 N_2/H_2 プラズマ照射によりポリスチレン表面に生成されたアミノ基の同定を行った。図 4 に、インバータープラズマおよび RF プラズマ照射後のポリスチレンサンプル上に生成された炭素 1 原子あたりの第一級アミン修飾率 (NH_2/C) を示す。

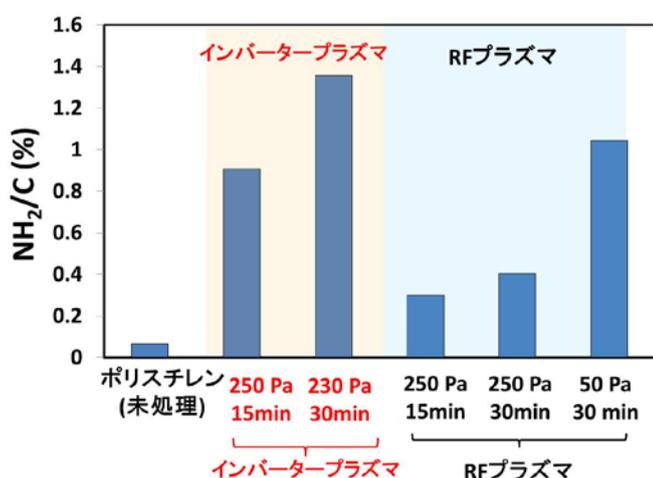


図 4：第一級アミン修飾率 (NH_2/C)

未照射のポリスチレン試料と比較して、プラズマ照射を行った試料は、アミン基の修飾率が高く、更にインバータープラズマを照射した場合の方が、アミン基修飾率が高いことが明らかとなった。これは、N 原子の高エネルギーの入射で、基板中に蓄積される窒素量が増えたことに起因すると考えられる。

7. 水面へのプラズマ照射による気液界面水和電子生成シミュレーション

大気圧の気相中に生成されたプラズマから液面へ電子が供給された際の現象について、プラズマの医療応用や微粒子形成などの様々な観点から注目が集まっている。今回、特に液中のスキャベンジャーや液面に形成される電場などの存在が液中水和電子分布に及ぼす影響について、気液界面の非常に微細な領域に注目し、シミュレーションを行った。

シミュレーションは、液中の各化学種について、次の反応拡散移流方程式を数値的に解くことによって行った。

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D_i \nabla n_i + \mu_i n_i \vec{E}) - (\nu \cdot \nabla) n_i + \tilde{R}_i$$

ここで、 n_i は化学種 i の液中濃度であり、 t は時間、 D_i は拡散係数、 μ_i は易動度、 \vec{E} は液中のイオンによって形成される電場、 ν は深さ方向への移流速度である。また、 \tilde{R}_i は化学反応による化学種 i の生成・消滅を示しており、反応速度式に基づいて計算される化学反応項である。

電子に対するスキャベンジャーとして、大気にさらされた水中では、溶存酸素や水素イオンが主なものである。計算結果の一例として、液中酸素濃度 ($[O_2]$) が電子の侵入深さへ与える影響を図 5 に示す。ここでは、液中水和電子濃度が液面の 10 分の 1 となる距離を侵入深さ λ としてプロットした。また、横軸は 1 気圧の大気と平衡な液中酸素濃度 $[O_2]_{eq}$ ($[O_2]_{eq} = 2.7 \times 10^{-4} M$) で規格化してある。図中の線は、 $[O_2] = [O_2]_{eq}$ のときの λ を λ_{eq} として、

$$\lambda = \lambda_{eq} \cdot \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{eq}} \right)^{-0.5}$$

であり、スキャベンジャー濃度 ($[O_2]$) が高い領域では、その 2 乗根に反比例して電子の侵入深さが短くなっていることが分かる。

8. ヘキサメチルジシランの解離フラグメントの低エネルギーイオンビーム生成

シリコン基板上へのシリコンカーバイド (SiC) 成膜の研究が、様々な方法で広く行われている。これらの研究では、シラン、メチルシラン、ジメチルシランなどを原料として SiC 成膜を行なっているが、これらはいずれも爆発性を持つ危険なガスである。本研究では、可燃性はあるが比較的安全に扱うことのできるヘキサメチルジシランを原料として用いて、SiC 成膜を試みた [5-7]。

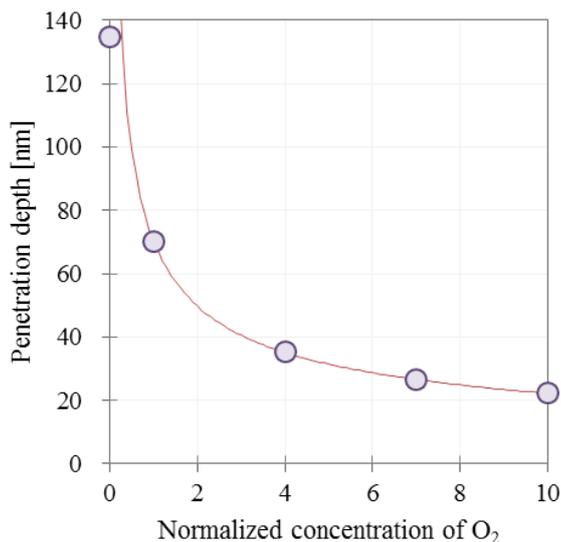


図 5：液中酸素濃度と電子侵入深さの関係

実験は、低エネルギー質量分離イオンビーム装置を用いて行った。このイオンビーム装置は、フリーマン型イオン源、イオン引き出し電極、高精度質量分離器、減速電極、成膜室から構成されている。本実験では、ヘキサメチルジシランをネオンガスによりバブリングし、ネオンとヘキサメチルジシランの混合ガスを 3ccm の流量でフリーマン型イオン源に導入した。この混合ガスのプラズマを立てることによりヘキサメチルジシランを解離し、フラグメントイオンを生成する。生成されたフラグメントは、電極に印加した高電圧によってイオン源より引き出される。次に、質量分離器により、多数のフラグメントの中から所望のフラグメント種のみを選別する。この質量分離されたイオンビームは減速されて低エネルギーイオンビームとなって成膜室に導かれる。イオンの質量とエネルギーは、Balzers 社のプラズマプロセスモニター PPM-421 により分析される。

はじめに、ヘキサメチルジシランの解離で生成されたフラグメントイオン種の分析を行った。その結果、フラグメントイオンは、 H^+ 、 H_2^+ 、 C^+ 、 CH_3^+ 、 Si^+ 、 $SiCH_4^+$ 、 $SiC_2H_6^+$ 、 $SiC_3H_9^+$ であると分かった。これらのうち、SiC 成膜に特に有用と思われるのは、 $SiCH_4^+$ 、 $SiC_2H_6^+$ 、 $SiC_3H_9^+$ である。まず、100eV の $SiCH_4^+$ イオンビームを生成する実験を行った。次に、このイオンビームを Si(001)基板に照射し、成膜実験を行った。基板温度を 800°C に設定した場合、X 線回折により基板上に 3C-SiC が成膜されていることを確認した。一方、700°C の場合、アモルファスの SiC が成膜された。次に、 $SiC_2H_6^+$ と $SiC_3H_9^+$ のイオンビームを生成した。エネルギーは 100eV とし、基板温度は 800°C とした。 $SiC_2H_6^+$ の場合、基板上に 3C-SiC を確認した。一方、 $SiC_3H_9^+$ の場合、3C-SiC に加えて、ラマン測定によりダイヤモンドライ

クカーボンも確認された。XPS により組成分析を行った結果、この膜では C/Si \sim 2 であった。一方、 $SiCH_4^+$ と $SiC_2H_6^+$ で成膜した場合には、C/Si \sim 1 であった。この結果から、SiC 成膜に適したフラグメントは、 $SiCH_4^+$ または $SiC_2H_6^+$ であることが明らかになった。

なお、ヘキサメチルジシロキサンを原料として、上記と同様の手法により酸化ケイ素膜の作成にも成功している[8]。

謝辞

本研究の遂行において、Lenka Zajickova 准教授 (Masaryk University: チェコ) S. Benkadda 教授 (Aix-Marseille 大学、フランス) 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・タイプ B)、JST 研究成果展開事業マッチングプランナープログラム「企業ニーズ解決試験」、経済産業省中小企業経営支援等対策費補助金 (戦略的基盤技術高度化支援事業:サポイン) 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)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・副学長)、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)、杉本敏司准教授 (大阪大学工学研究科)、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。

参考文献

- [1] A. Kumamoto, *et al.*, AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nov. 6-11, 2017, Nashville, TN, USA) PS1-ThM13.
- [2] H. Li, K. Karahashi, M. Fukusawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2) (2016) 021202 (6pp).
- [3] H. Li, K. Karahashi, M. Fukusawa, K. Nagahata, T. Tatsumi, and S. Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Tech. A* 33(6) (2015) 33, 060606 (5pp).
- [4] K. Karahashi, H. Li, K. Yamada, T. Ito, S. Numazawa, K. Machida, K. Ishikawa, and S. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2017), *in press*.
- [5] S. Yoshimura, M. Kiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 108001, (2015).
- [6] S. Yoshimura, S. Sugimoto, M. Kiuchi, *J. Appl. Phys.* 119, 103302, (2016).
- [7] S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, M. Kiuchi, *AIP Adv.* 6, 125029, (2016).
- [8] S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, M. Kiuchi, *Surf. Coat. Technol.* 313, 402, (2017).

放電プラズマの発生と材料プロセスへの応用

杵本敏司 久保田甲斐 原田純弥 山下大輔

1. はじめに

放電プラズマ(以下単にプラズマ)とは、物質が気体の状態からさらに励起され電子やイオンを含む状態として定義される。物質が様々でその励起状態も様々であるから、プラズマも非常に多様であり把握しにくい現象である。しかし、大枠では、励起のために用いる電源の種類(例えばマイクロ波電源、高周波電源、直流電源など)により、プラズマが分類されている。これは、プラズマ、すなわち荷電粒子の集まりの電氣的な性質が周波数に依存することによると考えられる。一般に周波数の増加にともない高エネルギー(高温・高密度)のプラズマが生成されやすいと言える。

さて、プラズマを発生させる場合、そのプラズマの用途に応じた電源を使用することになる。本研究室では汎用性の高い市販の高周波電源、または低周波パルス波形で励起する専用のインバータ電源を開発しプラズマの発生・制御の研究を行っている¹⁾。後者のインバータ電源プラズマは、これまでの研究から、広い面積に均一に生成しやすく、ナノ炭素材料堆積のプロセス²⁾、あるいは放電による温度上昇が押さえられるため、樹脂フィルムの処理に向く³⁾ことなどが分かってきている。最近では、そのパルスの励起機構に関連して、分子性ガス、特に励起しづらいN₂ガスなどのプラズマの利用に適していると考えられ、今後の研究成果が期待される。

以下に本年度に行った研究について報告する。

2. 樹脂表面の官能基の制御への応用

本研究室では、樹脂表面のプラズマ改質処理、およびプラズマ化学蒸着(PCVD)法により有機薄膜を形成する表面処理法の研究を行っている。このPCVD法は、炭化水素ガスを原料として薄膜を形成するので、アモルファス状の炭化水素膜が得られる。また、膜形成時に他の材料(元素)を混入することも可能である。例えば、酸素は、その混入量に応じて膜質が不透明から透明へ、撥水性から親水性へ変化するため、これを利用して膜質の制御が可能である。

また、被処理物である樹脂(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処理を用いて盛んに進められている。前述のN₂プラズマを用いると、ポリマー表面に窒素を含む官能基(-NH₂基など)が形成される可能性があり、以上より生化学材料の分野の表面機能性材料の開発に有用と考えられている。

本研究では、メタノールPCVD膜の形成プロセスの解明を目的として、1)PCVDプロセスの酸素量と膜の親水性に与える影響の評価を行い、そして樹脂表面の官能基の制御を目的として、2)N₂ガスプラズマプロセスの開発と評価の実験(-NH₂導入実験)を行った⁴⁾。

1)PCVDプロセスによる-OH導入実験

まず、①ではポリスチレン基板試料にインバータプラズマ装置を用いて親水化処理を行った。原料ガスにはCH₄、CH₃OH、H₂Oを組合せ、さらにHeで希釈した混合ガスを用いた。その際、ガスの混合比(酸素/(酸素+炭素))を変えて成膜した。成膜速度はQCM法により測定した。その結果を図1のグラフに示す。横軸を原料ガスの酸素/(炭素+酸素)の原子数比としている。インバータ電源では、酸素50%以上でも成膜できる領域があることが分かった。

また、この条件で接触角50°前後の親水性を長期的に維持できる結果が得られている。これは、発光分光測定(図2)から、RF電源ではメタノールの解離が進んでOHが気相中に生成しており、対してインバータ電源は定常的なエネルギーが小さいために、メタノールの解離が進まず、メタノールラジカルが試料表面にそのまま堆積することで膜への-OHの導入が起こっていると考えられる。

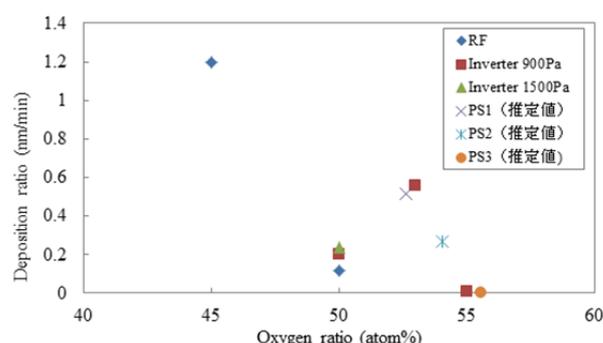


図1 プラズマCVD成膜速度の酸素比率依存性(原料ガスCH₄、CH₃OH、H₂O)

て計算した。

3. 銅粒子の水素プラズマ焼結

近年, 金属粒子を含んだインクと印刷技術を組み合わせたプリンテッド・エレクトロニクス による電子回路製造が注目されている。一般的に, 銅微粒子を配合した銅インクを用いるが, その焼結には 350 °C 以上の還元雰囲気下で熱処理を行う必要がある⁶⁾。実用的には, プリント基板材料に低融点樹脂の使用に対応するため, 銅インクのより簡便かつ低温での焼結が可能な代替プロセスが望まれている。

水素を用いたプラズマプロセスは還元雰囲気下での処理であり, 高い反応性を持つラジカルや高エネルギーの荷電粒子により, 銅粒子の焼結による粒成長を低温でも促すことができると期待される。以上から, 銅粒子の水素プラズマ焼結法の開発を目的として実験を行った⁷⁾。

実験方法について説明する。本研究では銅粒子 (粒径約 5 μm) 2.0 g を 1960 N/cm² で圧粉し, ペレット状 (φ:15 mm, t:2.6 mm) に成形した試料を実験に供した。チャンバー内圧力を 70 Pa に保ち, 試料を Ar, H₂ 混合ガスによる 70 W の RF プラズマで 30 分間処理した。試料の評価は二端子法 (間隔 4.9 mm) による表面の電気抵抗測定および金属顕微鏡による表面観察により行った。またプロセス中の雰囲気の高温度を下部電極上に貼った示温ラベルで測定した。

図 4 に実験結果を示す。プラズマ処理により, H₂ の割合が 30% および 50~80% の時に数 Ω まで電気抵抗が減少した。一方で金属顕微鏡による観察の結果, 実験前後で試料に大きな変化は見られなかった。

焼結が発生すると導電性が向上するため, 図 3 より H₂ が 50~80% の時に効果的に焼結を行うことが出来ると考えられる。また 30% 近傍でも効果的な条件が存在

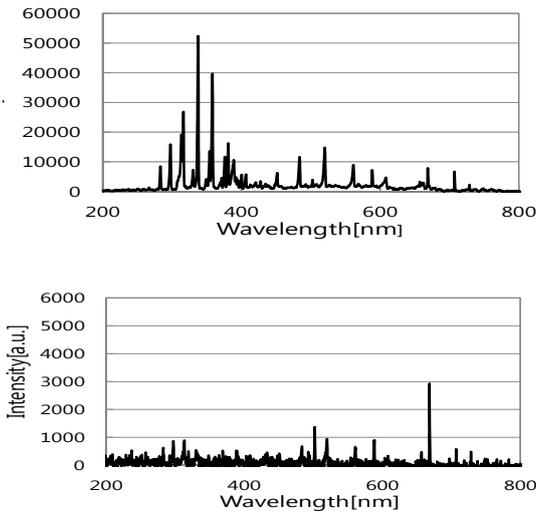


図 2 メタノールガスプラズマの発光分光測定結果
上: RF 電源による励起
下: インバータプラズマによる励起
RF プラズマの方が良く励起されているが, メタノール分子の分解が進み過ぎて CH_x のみ堆積し -OH は取り込まれにくいことが考えられる。

2) プラズマイオン注入による-NH₂ 導入実験

実験手順は以下の通りである。プラズマ発生用の電源としてインバータ電源を用いた。

分析には XPS derivatization 分析法を用いた。分析手順は以下の通りである。1ml の TFBA 試薬をガラス容器中に試料とともに密閉する標識元素の存在量 (≒官能基量) の相対比率として算出し測定結果とした。ここでは, XPS スペクトルの強度比から, プラズマ照射後のポリスチレンサンプル上に生成された炭素 1 原子あたりの第 1 級アミン修飾率 (NH₂/C) を求めた結果を図 3 に示す⁵⁾。感度係数は C1s : 0.296, F1s : 1.000 とし

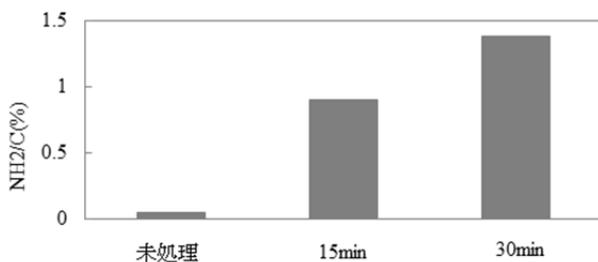


図 3 N₂ ガスプラズマ照射後のポリスチレン試料表面の分析結果 炭素 1 原子あたりの第 1 級アミン修飾率 (-NH₂/C) を示す。

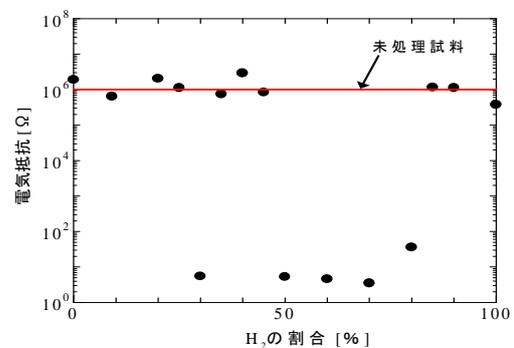


図 4 水素・アルゴン混合ガスプラズマ処理による銅微粒子 (5 μm) ペレットの電気抵抗の H₂ 比依存性

する。一方で金属顕微鏡による表面観察では粒成長を観察できなかった。しかし、抵抗値は低下しているので、粒同士の結合は生じたと考えられ、ただし顕微鏡では観察出来ない僅かな結合と推定される。尚、温度測定結果は全て 90 °C以下であり、このプロセスが低温で行われたことを確認している。

今後の計画として、焼結に有効な水素プラズマの条件を詳細に調べるため、ラングミュアプローブ測定および発光分光測定を予定している。

4. 窒素ガスプラズマの発光分光測定

本研究では、窒素ガスプラズマを用いた窒化処理の効率化を目的として、窒素分子の解離度を推定するための発光分光測定を行った。そして、ポリエチレン試料へのプラズマ処理による効果を確認するためにFT-IRによる表面評価を行った。その際、窒素分子から原子への解離度を向上するために窒素ガスにNeガスを混合する手法を試みた⁸⁾。

実験装置は、プラズマ励起用電源(RF電源、あるいはインバータ電源の2種類)、プラズマ発生用容器、プラズマの発光を受光する光ファイバー、および分光測定部から成る。分光測定部は、f=50 cmの精密な可視分光器、光電子増倍管、SNの向上のためのロックインアンプ等から構成される。発光分光測定では、700~800 nmの波長域で測定した。また、試料へのプラズマ照射時間は10 minとした。

発光分光測定結果を図4に示す。混合ガスのインバータプラズマによる放電では、発光強度比が増大するガス混合比があり、窒素分子の解離度が変化(増加)する可能性があることが分かった。

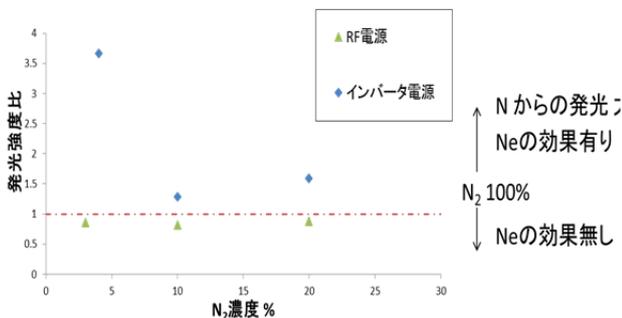


図4 N₂+Ne 混合ガスプラズマの発光分光スペクトル測定.

発光強度比は((窒素原子スペクトル領域の発光強度)/(窒素分子のバンドスペクトルのバンドヘッドの発光強度))により求めた。

5. 共同研究について

共同研究として、低エネルギーイオンビーム装置を用いた SiC, SiO_x 薄膜の形成⁹⁾、高周波減圧プラズマ処理¹⁰⁾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. 文献等

- 1) 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) Satoshi Sugimoto, Yasushi Matsuda and Hideo Mori, J. Plasma Fusion Res. SERIES, Vol. 8, p.522-525, 2009年10月
- 3) "新コーティングのすべて", 杉本敏司, 木内正人, 大藪展榮, 美川昌生, 岩井順一, 織田晴道, 加工技術研究会 編, 2009年10月.
- 4) 久保田 甲斐 修士論文 (大阪大学 2017.2).
- 5) 伊藤智子, 西山一馬, 杉本敏司, 浜口智志, 第64回応物学会春季講演会, 16a-313-1, 2017.3.14-17.
- 6) M. Nakamoto: エレクトロニクス実装学会誌, 11-1 (2008) 93.
- 7) 原田純弥 M1 中間報告 (大阪大学 2017.2).
- 8) 山下大輔 卒業論文 (大阪大学 2017.2).
- 9) Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Kensuke Murai, Masato Kiuchi, Surf. Coat. Technol. **313** (2017) 402-406. 他
- 10) 近畿経産局 H28 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.

プラズマ処理水中の過硝酸を用いた新規殺菌手法

北野勝久

1. プラズマ処理水中のキー殺菌化学種の同定

水にプラズマを照射したプラズマ処理水 (PTW: plasma-treated water) を用いた人体や医療機器の殺菌消毒に関する研究を進めている。菌液に対するプラズマの直接もしくは間接照射 (アフターグロー) において、pH を 4.8 以下に調整する事で D 値が 1/100 と劇的に効果が高まる「低 pH 法」を開発し[1]、その作用機序として $O_2^- \cdot$ と $HOO \cdot$ の酸解離平衡定数 pK_a 4.8 が関与しており、酸性下で電氣的に中性な $HOO \cdot$ が多量に供給されて細胞内部への酸化ストレスにより殺菌が進んでいる事を、各種の実験結果ならび反応速度論に基づく理解から明らかにしてきた[2]。この酸性環境下における殺菌力の向上が PTW でも見られ、殺菌活性の失活は指数関数的で半減時間は温度依存している事が分かっている[3]。しかしながら、 $O_2^- \cdot$ の半減時間が数秒程度であるのに対して、PTW では数分程度と格段に長く、PTW 中での詳細な化学反応を明らかにする必要がある。

水にプラズマを照射する PTW の生成時に、雰囲気ガスならび溶存ガスをそれぞれ O_2 、 N_2 、Air、He に変更して実験を行ったところ、両ガスに N_2 が必須である事が明らかになり、PTW 中のキー活性種は RNS (reactive nitrogen species) だと推察された。反応速度論に基づく実験で得られた PTW の物理化学的特性値からキー活性種は過硝酸 ($HOONO_2$ 、PNA: peroxyntic acid) であると考えた。PNA は亜硝酸と過酸化水素を混合する事で得られ、その過程でペルオキシナイトライト ($HOONO$) を経由している事が知られている[4]。PTW と化学合成した PNA 溶液をイオンクロマトグラフで分析[5]する手法を新しく開発して用いたところ、ピーク位置ならび殺菌活性が一致した。PNA は $HOO \cdot$ と平衡反応にあるが、プラズマにより生成された PNA が $HOO \cdot$ の前駆体として PTW に残存し、酸性環境下で高い殺菌力を発揮していたと言える。以上から、PTW 中のキー殺菌因子は PNA であると帰結する[3]。PNA の酸性環境下での殺菌利用は過去の報告が皆無な新しい手法であり、従来の殺菌剤と比較して低侵襲かつ高殺菌力という優れた特性を持ち、今後の新しい応用展開が期待される。

PTW を用いた殺菌は世界的に着目されている研究であり、これまでに我々のグループでは低 pH 法、ならび低温保存法により関連研究よりも 4 桁以上の高い殺菌

力を実現してきた。このキー活性種が過硝酸であることが明らかにしたことは、関連学術研究に与える影響は大きい。プラズマ医療応用の反応過程を検証する上で新しい化学反応ストーリーが提案できたことは学術的なインパクトも大きい。様々な有意な特性を持つプラズマ処理水と同等の溶液を化学合成で得られることになったのは産業的には価値が非常に高く、コストも桁違いに安くなり大量合成も可能になった。

さらに過硝酸はこれまでにあまり着目されていないということもあり、関係する研究報告は多くなく、上述した様に殺菌に関しての既報が皆無な上だけでなく、バイオ関係でも報告が皆無であるため、生体内フリーラジカルの研究分野に一石を投じる可能性を有しており、今後の研究展開が期待できる。

2. プラズマ処理水中の過硝酸の分解に関する量子化学計算

プラズマ処理水 (PTW) は、酸性下で殺菌力が非常に高まることや (低 pH 法)、殺菌活性は冷却することで保存ができるが体温では秒単位で失活する事から新しい殺菌剤として期待される。これまでに PTW の有効成分が過硝酸 (PNA) であると特定したが、不安定であることからこれまであまり着目されておらず、殺菌への応用は過去に報告例が皆無である。PTW 中の PNA から解離した $HOO \cdot$ が殺菌因子であると考えているが、PNA 分解反応は従来論文の見解もまちまちであり、物理化学特性の評価も不十分であった。今回、PNA の安定性及び分解反応の主生成物を量子化学的な手法を用いて評価することにした。

今回問題となるのが、PNA の分解経路に重要な中間体を示唆する情報がないことである。通常量子化学計算では、実験事実から得た重要中間体を通る反応経路の進行に必要な構造を複数個想定するが、考慮する経路を絞り切れないと何十何百もの構造を考える必要があり、手作業では重要な構造を見落とすことや想定できない経路の構造を見つけられない可能性も生じてくる。そこで我々は前田らの開発した GRRM (Global Reaction Route Mapping) 法[6]を用いて経路探索を行った。安定中間体から、非調和下方ゆがみを探ることで別の中間体に移る有限個の経路を抽出し、さら

に経路の先の中間体でも別の中間体に移る有限個の経路の抽出を芋づる式に繰り返すことで、反応経路を取りこぼすことなく網羅的に探索することができる新しい手法である。得られた構造は、取りうる全中間体と全遷移状態の構造であり、その結果をもとに複数の遷移状態を考慮した上での反応性の定量化を行うことができる。これを PNA の最安定構造に適用し、反応経路の網羅的探索を行った。

原子数が 6 個である PNA に対して全量子化学計算を一般的な手法で行うと、計算時間は天文学的な数字となり現実的では無いが、GRRM を用いる事で効率的な経路探索が可能になり、現実的な計算コストにより全量子化学計算が可能となった。

その結果、存在確率が最も高い最安定構造 EQ1 の次に安定な 4 つの構造群の存在が判明した。そのうちの 1 つの EQ2 からは近傍に NO2 と HOO \cdot への開裂経路があり、近いエネルギー範囲では他の経路が存在しないため、この経路が主要な分解経路と考えられる。本手法により PNA の分解過程等の物理化学的理解が高まり、PTW の実用化へ向けて重要な知見が得られると期待される。

3. 活性酸素種によるアミノ酸残基への酸化反応機構の量子化学計算

プラズマ医療では大気圧低温プラズマを人体に照射して治療効果を期待している。プラズマから供給された活性種が生体内でもたらす化学反応は重要である。これまでプラズマ処理水 (PTW) による殺菌では、PTW 中の過硝酸 (PNA) が有効成分であると特定した。このような化学種と生体分子との反応のうちタンパク質の酸化が最も重要であり、わずかな化学修飾により立体構造が崩れて酵素活性が低下することが分かったが、優先的に低下するタンパク質では酸化感受性の高いアミノ酸残基が酵素活性中心近傍にあることが分かった [7]。アミノ酸混合溶液では選択的な酸化反応が見られ、タンパク質酸化ではアミノ酸残基の酸化感受性の違いが重要であると考えた。今回、量子化学的な手法を用いて評価した。

関連する研究として、首都大学東京の内田准教授のグループが行っている化学反応動力的な量子化学計算手法は [8]、高い運動エネルギーを持つ活性種が生体分子に衝突する様な物理反応が主となる反応ダイナミクスを調べるのに有効である。しかし生体内は凝縮相であり侵入した活性種の運動エネルギーは即座に緩和され基底状態になるため、原子よりも電子のエネルギー状態が重要となる。従って生体内の反応を考える為

には気中の物理反応ではなく液中の化学反応を前提とした精度の高い電子構造計算が必要である。

液中での化学反応は室温程度の熱エネルギーで十分に越えられる活性化エネルギーを持つものしか進行しないとはいえ、膨大な経路が考えられるため、我々は経路探索に MC-AFIR 法 [6] を用いた。ある一定値以下の活性化エネルギーを持つ反応経路を網羅的に探索する方法であり、不必要に高い反応障壁の化学反応の探索を避けることで効率的な反応メカニズム解析を行うことができる。また化学反応は同一だが衝突方向が異なるといった経路も独立に見つけられるため、複数の遷移状態を考慮した反応性の定量化が可能である。今回は、アミノ酸残基の酸化反応を検討するために、活性酸素種によるアミノ酸の酸化反応に関する計算を進めた。計算の結果、実験でも知られるようにアミノ酸の酸化反応は特定の部位が選択的に進行し、また、メチオニンとシステインの酸化では、他のアミノ酸と比べて極めて反応が進行しやすいことが分かった。プラズマ医療分野は臨床的な実験が先行しがちであるが本研究の様な反応素過程からのアプローチも重要であり、活性種と被反応物を変更した評価によりさらなる知見が今後得られると期待できる。

4. 有機夾雑物によるプラズマ処理水の殺菌阻害効果の検証

PTW は酸性環境下で過酸化水素 100% 相当という高い殺菌力を発揮し (低 pH 法)、殺菌活性は冷却することで安定して保存ができるが、室温～体温では数分～秒単位で速やかに失活するという理想的な殺菌剤と期待される。細菌中の生体高分子と殺菌剤との化学反応によって殺菌が進行するが、オゾンや次亜塩素酸等の殺菌剤は有機夾雑物存在下において殺菌効果が著しく低下することが知られている。これは殺菌剤の有効成分と夾雑物との反応速度が高く、殺菌が阻害されるからである。新しい殺菌剤である PTW を現実環境下で利用するためには、このような夾雑物存在下での殺菌効果を検証する必要がある。我々は、PTW の有効成分が過硝酸 (PNA) であることを特定しており、本研究では化学合成した PNA 溶液を用いて夾雑物による殺菌阻害効果の検証を行った。

殺菌剤は細菌と夾雑物と同時に反応するため、殺菌効果の時間変化を測定し反応速度論的に評価することが重要である。菌液から殺菌剤を取り除くのは困難であるため、一定時間後に高濃度の液体培地と混合することで有効成分を瞬時に失活し殺菌効果を停止させた。細菌及び夾雑物との反応速度は温度に依存するため、

アルミブロック恒温槽で液温を 20°C に固定して実験を行った。

夾雑物としてウシ血清アルブミン (BSA) を 0~40mg/mL 添加した枯草菌 (*Bacillus subtilis*) の芽胞菌液 (~10⁵CFU/mL) を対して殺菌実験を行ったところ、夾雑物濃度が高くなるほど生菌数が高くなった。1 桁殺菌するのに必要な時間である D 値の逆数で示される殺菌力は、夾雑物濃度に依存して低下していった。また、次亜塩素酸を用いて同様の実験を行ったところ、夾雑物による殺菌力の低下は相対的により大きい事が分かった。PNA は次亜塩素酸に比べて 30 倍程度の高濃度な有機夾雑物の混合に対しても同程度の殺菌力を実証できており、有機夾雑物存在下での殺菌が好適である事が言え、様々な殺菌応用で有利な特性を有していた。

夾雑物を含まない菌液という理想的な条件下ではなく、生体内や生鮮食品等といった夾雑物が多く含まれる環境下において PTW の殺菌力が有効であると結論づけられる。今後、BSA 以外の夾雑物を用いた研究を進めることで、現実環境下での有効性について知見が高まると考えられる。

5. プラズマ処理水中の活性種とタンパク質との生化学的反応の速度論解析

プラズマ処理水中で殺菌因子となる活性種が過硝酸 (PNA) であることを特定している。殺菌メカニズムの鍵は、細胞膜を透過した活性種と生体分子、特にタンパク質との反応だと考えている [2]。大気圧低温プラズマの直接照射によるタンパク質の不活性化はすでに評価を行っているが [9]、PNA のみによる単純系でのタンパク質へ与える影響は明らかではない。本研究では、化学合成した PNA 溶液を用いて、酵素学的な反応速度論から検証を行った。

モデルタンパク質としてリゾチームを用い、PNA と混合による酵素活性と立体構造の時間変化を評価した。酵素活性は混合から指数関数的に減少しており、その反応速度は温度によって大きく異なった。同様の温度依存特性は殺菌実験でも見られており、擬一次反応による化学反応が支配的であると考えられる。このとき、タンパク質の構造情報を含む円偏光二色性スペクトルのピーク強度が大きく減少しており、酵素活性の減衰と良い相関を示していた。これらの結果から、プラズマ照射と同様に、PNA 混合処理もアミノ酸残基の化学修飾により引き起こされるマクロな立体構造の変化が酵素活性の失活をもたらしていると推察される。さらに優先的に酸化反応が進行するアミノ酸残基が明らかになってきており、生体高分子反応の基礎的なデータが

得られた。

6. 合成プラズマ処理水の農業応用

PTW の特徴として、高い殺菌力を持ちつつも、殺菌活性の半減期は室温で数分程度と、残留性が低いことが挙げられる。これまでの研究で、PTW の有効成分が過硝酸 (PNA) であることが明らかになった。PNA は化学合成により安定・大量生成できることから化学合成液を供試した。本研究では農業分野への応用としてスプラウト食品の殺菌に着目した。スプラウトとは野菜種子を発芽させた生芽であり、主に生食がなされるため微生物食中毒事案が発生しており新しい殺菌技術の開発が望まれている。生鮮食品の殺菌で用いられるオゾンや次亜塩素酸は臭気やトリハロメタンの生成が懸念される事に加え、スプラウトでは殺菌力が限定的とされている。これまで市販のカイワレ大根スプラウトの殺菌効果を検証してきたが、生菌数の減少は限定的であった [10]。原因の一つとして、組織表面の細胞境界部や気孔周囲など、殺菌液が届きにくい部位に繁殖した生菌が残存している可能性が考えられた。今回は発芽前の種子の段階で殺菌処理し付着菌を減らすことで生育後のスプラウトの生菌数の低減を目的としている。

PTW と同濃度の PNA 溶液を化学合成したものを用いてブロッコリー種子の殺菌処理を行い、比較として滅菌水と次亜塩素酸 Na (2400ppm) を用いた。合成 PTW は高い殺菌効果を示し、1 分の処理でほぼ検出限界 (約 10 CFU/g) まで生菌数が減少した。種子の発芽率に与える影響を調べたが、未処理に対し、合成 PTW 処理でも有意な差はなく、殺菌処理による影響は小さいと考えられる。今後、殺菌処理した種子を栽培し、生育後のスプラウトの生菌数を調べる予定である。

種子の段階で殺菌する利点として、PNA は室温で速やかに失活することもあり、比較的高濃度の薬液を用いても収穫段階での薬液残留リスクを低減できると考えられる。特に化学合成法は低コスト化が可能であるため、今後の研究展開が期待できる。

7. 大気圧プラズマ CVD 法を用いた有機物層形成による蛍光イットリアナノ粒子の高機能化

希土類含有酸化イットリウムナノ蛍光体 (Y₂O₃ NPs) は、生体組織への透過性が高い近赤外 (NIR) 光波長域で励起・発光が可能なことから、生体深部の蛍光イメージング用プローブへの応用が期待されている 1)。しかしながら、Y₂O₃ NPs はウェットプロセスの過程や大気保管中において水や二酸化炭素と反応することで、粒子表面に蛍光を示さない炭酸水酸化物 (Y(OH)CO₃)

の不純物層形成が問題となっている[11]。この問題を解決するため、我々はこれまでに、 Y_2O_3 NPs 表面に He-CH₄ 混合ガスの大気圧プラズマで化学蒸着することにより有機物層を形成し、 Y_2O_3 NPs 表面の耐酸性を向上させることに成功している。しかしこの方法では、粒子表面が疎水性のため、親水性の生体機能性高分子による表面修飾が必要となる。そこで、耐酸性が付与された有機物層を有する Y_2O_3 NPs 表面にドライプロセスでアミノ基を導入することができれば、蛍光強度を損なうことなく生体機能性高分子を化学結合で固定し、血中のような生体内環境下での分散安定性の付与が期待できる。本研究では平面基板上への既往方法 3) を参考にし、 Y_2O_3 NPs の表面を He-CH₄ 混合ガスと He-N₂ 混合ガスでプラズマ処理を行うことにより、Y(OH)CO₃ 層の形成を抑制し、さらに生体機能性高分子と化学結合が可能なアミノ基を粒子表面に導入することを目的とした。

均一沈殿法を用いて作製した粒径 80 nm の Y_2O_3 NPs (Yb: 1.0 mol%, Er: 0.75 mol%) を、振動装置付きの DBD プラズマ装置 (20 kV, 10 kHz, 5 ns) により He-CH₄ ガスでプラズマ処理 (60 分) を行った後、He-N₂ ガスでプラズマ処理 (60 分) を行った。また比較対象として、ウェットプロセスによって耐酸性を向上させたポリエチレングリコール (PEG) 修飾 Y_2O_3 NPs を作製した。赤外吸収スペクトルとニンヒドリン反応により粒子表面に形成された物質に含まれる官能基と結合を評価した。さらにプラズマ処理前後の Y_2O_3 NPs の NIR 蛍光 ($\lambda_{ex} = 980$ nm, $\lambda_{em} = 1550$ nm) 強度測定することで、表面修飾による発光強度の変化を評価した。

FT-IR 測定の結果、プラズマ処理によって Y(OH)CO₃ 層の炭酸基や水酸基が減少し、CH₂, CH₃ 基の吸収が増大した。また、ニンヒドリン反応により粒子上へのアミノ基の導入が確認されたことから、 Y_2O_3 NPs にプラズマ処理を行うことで粒子表面の炭酸基や水酸基が除去され、アミノ基を有する有機物層が形成されていることがわかった。さらに各試料の NIR 蛍光を測定したところ、プラズマ処理によって、 Y_2O_3 NPs の発光強度が約 80% 増大することが明らかとなった。

以上の結果から Y_2O_3 NPs に対して He-CH₄ 混合ガスおよび He-N₂ 混合ガスでプラズマ処理を行うことで、アミノ基を有する有機物層を形成し、Y(OH)CO₃ 層の分解によって NIR 蛍光強度が増大したことが明らかになった。さらに今後、 Y_2O_3 NPs に導入したアミノ基に生体機能性高分子を結合させることで、生態環境下でも安定に使用可能な蛍光イメージング用プローブへの応用が期待される。

8. 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、物理化学は神戸大学の谷篤史准教授、量子化学は近畿大学の川下理日人講師、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、バイオイメージングは東京理科大学の曾我公平教授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ている。さらに本稿では紹介しきれなかったが構造生物学の愛媛大学の座古保教授、プラズマ分光学的日本大学の荒巻光利教授などとも共同研究を進めており、本報告に関して間接的な支援があり感謝している。

9. 文献

- [1] S. Ikawa, Plasma Process. Polym., 7, 33 (2010). 特許第 4408957 号.
- [2] E. Takai, S. Ikawa, K. Kitano, J. Kuwabara, K. Shiraki, J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 295402 (2013).
- [3] S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J.Phys.D:Appl.Phys.49,405401(2016). 日本国特許第 6087029 号
- [4] F. Raschig, Angewandte Chemie, 17, 1419 (1904).
- [5] Y. Nakashima, S. Ikawa, A. Tani, K. Kitano, Journal of Chromatography A, 1431, 89 (2016).
- [6] GRRM14, Version 14.01, (2014).
- [7] S. Yoshizawa, S. Ikawa, K. Shiraki, K. Kitano, 6th International conference on plasma medicine, (2016).
- [8] 吉田ら、第 63 回応用物理学会秋季講演会、(2016).
- [9] Plasma Process Polym.9, 77 (2012).
- [10] 北野、井川、増井、横山、友、応用物理学会秋季講演会、新潟、(2016).
- [11] E. Hemmer et al., Nanoscale, 5 (2013) 11339.

溶融酸化物の物性測定

大石佑治、山中伸介

1. はじめに

液体の物性を精密に測定するためには、液体を何らかの方法で保持しなければならない。融点が高い物質や反応性の低い物質の場合は容器を用いれば良いが、融点の高い物質や反応性の高い物質の場合は用いる容器と測定対象の液体とが反応してしまう恐れがあるため、熱物性の測定が極めて困難になる。ウランのようなアクチノイドは高温で活性であり、かつその酸化物の融点は極めて高いために、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のが現状である。アクチノイドは強く局在化した f 電子を有しており、そのような物質が液体になったときにどのように振る舞うのかということは基礎科学という観点から興味深い。また、原子炉溶融事故が起きた際の溶融物の挙動評価という工学的観点からも、アクチノイド融体の熱物性は注目されている。

試料と容器の反応という問題を防ぐ最もシンプルな方法は、試料を浮遊させてしまうことである。これまでに静電浮遊法⁽¹⁾やガス浮遊法など様々な浮遊法が考案されている。静電浮遊法は静電場を利用した浮遊方式であり、一般的に真空雰囲気中で浮遊させ、液滴振動を励起して粘性や表面張力を測定する。真空雰囲気であるため、金属の測定に適しているが酸化物は還元してしまうために浮遊が困難である。これまでに我々のグループでは JAXA との共同研究によって Zr 合金融体の熱物性測定及び本装置の作製に取り組んでいる^(2,3)。

ガス浮遊法はコンカルノズルからガスを流すことで試料を浮遊させる方法であり、雰囲気を制御するために酸化物でも浮遊させることができる。近年、ドイツの DLR (German Aerospace Center) のグループがガス浮遊させた融体を音波で振動させることで粘性を測定に成功した⁽⁴⁾。そこで、DLR の研究グループとの共同研究により、ガス浮遊法を用いた酸化物融体の熱物性測定を行ったのでその成果⁽⁵⁾を報告する。また、大阪大学においてガス浮遊装置の作製にも取り組んでおり、その進捗状況を報告する。

2. 実験方法

測定した試料は、高融点酸化物として良く知られている ZrO_2 と Al_2O_3 の混合物である $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ ($x =$

0.356 and 0.172) である。用いた実験装置の概略を図 1 に示す。試料は直径 2 mm 程度のサイズであり、コンカルノズル上でガス圧によって浮遊する。浮遊した試料に CO_2 レーザーを上下から照射することで試料を加熱溶解させた。試料の温度は単色放射温度計を用いて測定した。溶融した試料の輪郭をハイスピードカメラで撮影し、試料の体積を導出した。密度は試料の体積と重さから計算した。2つのスピーカーからの音波によって液滴振動を励起し、図 2 のように振動の様子を測定した。音波を止めた後の振動の周波数と減衰から液滴振動法によって粘性を計算した。

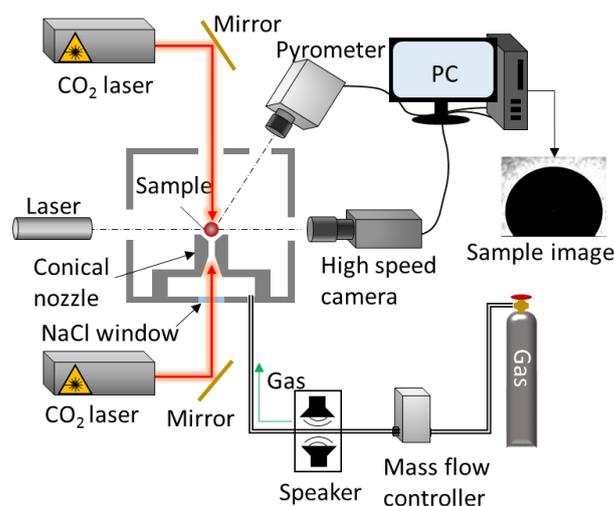


図 1 ガス浮遊装置、液滴振動励起系及び観察系の概略図。

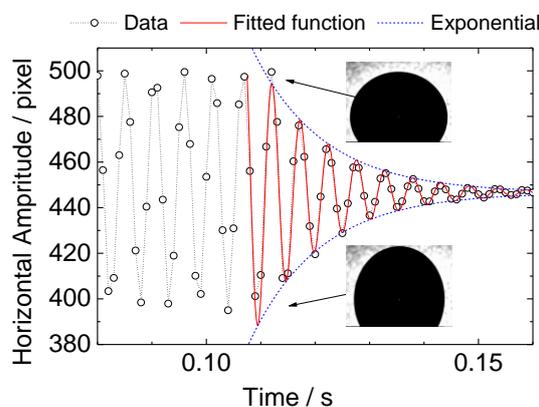


図 2 試料の水平方向のサイズの時間依存性。

3. 実験結果

3-1 (ZrO₂)-(Al₂O₃) 融体の熱物性測定

図3と4に、測定した(ZrO₂)-(Al₂O₃)融体の密度と粘性の温度依存性を示す。Al₂O₃の密度と粘性は文献(4)より、ZrO₂の粘性は文献(6)より取得した。ZrO₂の粘性は分子動力学計算に基づく推定値である。

(ZrO₂)-(Al₂O₃)融体の密度は温度の上昇と共に線形に減少し、ZrO₂組成の増加に伴って増加していることが分かる。また、粘性はAl₂O₃とほぼ同程度であり、組成の変化が粘性へ大きな影響を及ぼすことはないことが明らかとなった。

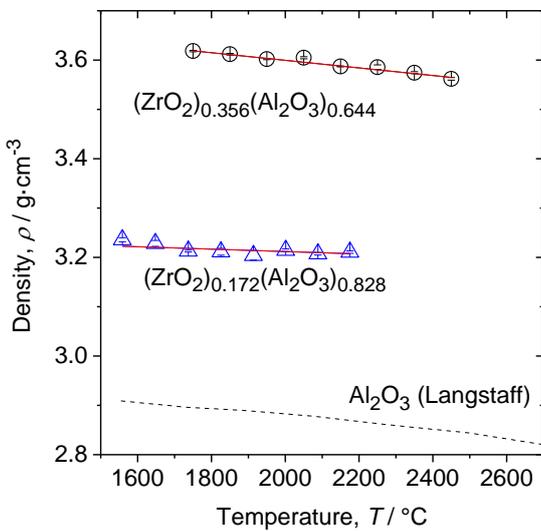


図3 (ZrO₂)-(Al₂O₃)融体の密度の温度依存性。

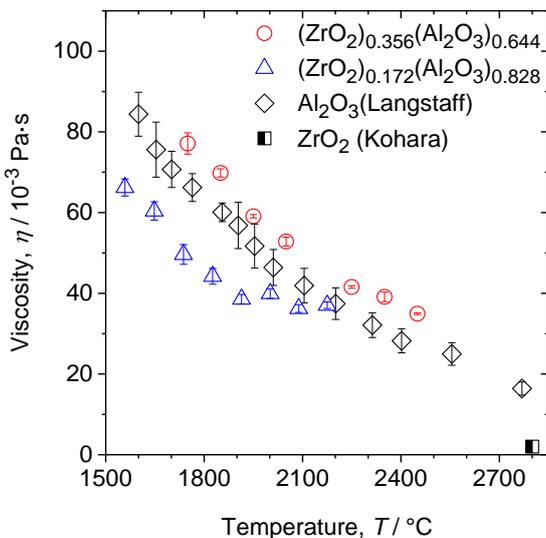


図4 (ZrO₂)-(Al₂O₃)融体の粘性の温度依存性。

3-2 ガス浮遊装置の作製

DLRの研究グループの支援を受け、ガス浮遊装置を大阪大学において作製している。図5に、作製中のガス浮遊装置の外観図と、Al₂O₃を浮遊させてレーザー照射により熔融させたときの試料の様子を示す。今後、液滴振動系および観察系を作製する予定である。

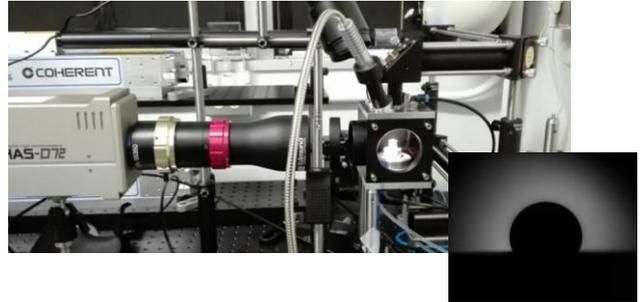


図5 作製中のガス浮遊装置外観と浮遊するAl₂O₃融体。

4. 終わりに

DLRの研究グループとの共同研究の元、(ZrO₂)-(Al₂O₃)融体にガス浮遊法を適用することにより、密度と粘性を測定することに成功した。また、ガス浮遊装置を作製中である。

5. 今後の課題

- (1) ガス浮遊装置の完成。
- (2) アクチノイド酸化物融体の物性測定。
- (3) 放射光を用いた微細構造解析。

6. 文献

- (1) 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) Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, J. T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, and S. Yamanaka, *J. Nucl. Sci. Technol.* 53 (2016) 1943-1950.
- (3) Y. Ohishi, T. Kondo, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Watanabe, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, *J. Nucl. Mater.* 485 (2017) 129-136.
- (4) D. Langstaff, M. Gunn, G.N. Greaves, A. Marsing, F. Kargl, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 124901-1-11.
- (5) Y. Ohishi, F. Kargl, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, *J. Nucl. Mater.* 487 (2017) 121-127.
- (6) S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J.T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe, T. Usuki, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5892R.

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

栗津邦男, 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. 脈硬化プラークの客観的診断に向けた波長 1200 nm 帯マルチスペクトル血管内視鏡システムの開発

心筋梗塞を引き起こす動脈硬化プラークの客観的診断法が求められている。プラークは近赤外波長域に特異的な吸収バンドを有しており、分光分析法を用いた診断手法が盛んに研究されているが、その進行度を客観的に評価するところまで至っていない。本研究では、冠動脈内プラークの客観的診断を目指し、既存の血管内視鏡と分光イメージングを組み合わせた波長 1200 nm マルチスペクトル血管内視鏡システムの開発を行い、動脈硬化病変を客観的・定量的に診断可能かどうか検討を行った。描出した動脈組織の分類画像を図 1 に示す。それぞれの動脈組織を分類してイメージングすることに成功した。実測した吸収係数から低脂質含有および高脂質含有組織の脂質体積分率を算出したところ、脂質体積分率はそれぞれ 28 vol.% および 45 vol.% であった。プラークの破綻は 40 vol.% 以上で好発する

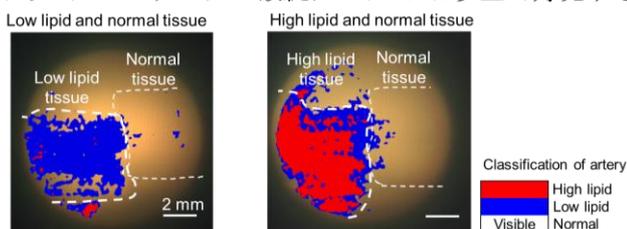


図 1: 波長 1200 nm 帯マルチスペクトル血管内視鏡による動脈組織分類画像

と報告されていることから、マルチスペクトル血管内視鏡は破綻の危険性の高いプラークのみならず、破綻の危険の小さいプラークも客観的に診断できると考えられる。

2-2. 光線力学治療の治療計画用シミュレーションのための光感受性物質の光化学特性の決定

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、さらなる適応拡大が望まれている。PDT を適応拡大するためにはその安全性・有効性の評価を非臨床試験および臨床試験を通じて行う必要があるが、PDT には光感受性物質の投与濃度や照射エネルギー密度など様々な治療パラメータがあるためこれらの至適条件を決定するとなると多くの症例数が必要となり、費用および時間がかかるという問題がある。そのため PDT の適応拡大のためには治療計画の評価手法が必須であるが、一般的に系統だった治療計画に関する方法論は存在しない。PDT の治療効果は主に一重項酸素 (1O_2) によるため、がん組織内の 1O_2 生成濃度計算シミュレーションを用いて治療計画を最適化できると考えられる。 1O_2 濃度は光感受性物質の一重項酸素生成量子収率 (Φ_Δ) などに比例する。そこで本研究では 1O_2 を直接的に検出可能なことから、最も正確な手法であると考えられている、 1O_2 の波長 1270 nm 由来の発光の検出によって、光感受性物質（既存のタラポルフィンナトリウム、次世代のプロトポルフィリン IX (PpIX) と PpIX lipid) の Φ_Δ を決定した。その結果、それぞれの収率はおよそ 0.56, 0.76, および 0.84 であり次世代の光感受性物質は既存のものよりも約 1.5 倍高効率であることがわかった。

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侵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、皮膚組織内における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

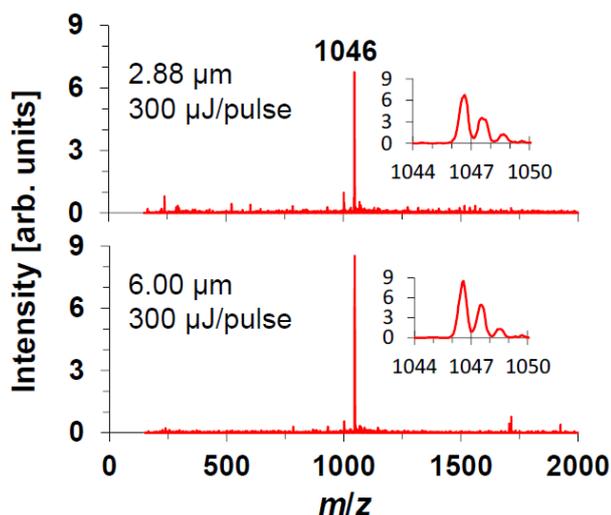


図 2: 波長 2.88 μm、および 6.00 μm のレーザー照射によって得られたペプチド（アンジオテンシン II）の質量スペクトル。

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、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 2 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. 低侵襲な齲蝕治療技術の開発

4-1 はじめに

健全歯質を傷つけることなく齲蝕（虫歯）部のみを選択的に除去する治療法が求められている。初めに、対象である齲蝕歯質の光吸収係数を測定した。その結果、波長 3 μm 帯に特異的な吸収を持つことを計測した

1). その上で、齲蝕模擬試料としてウシ脱灰象牙質を用い、波長 3 μm 帯の波長可変ナノ秒パルスレーザーを用いて脱灰象牙質を選択的に切削可能か評価した。この研究では波長 2.70~3.10 μm において波長を変化させたナノ秒パルスレーザーを湿潤状態にしたウシ象牙質に非注水下で照射し、その切削特性の評価を行った。

4-2 実験方法

サンプルには、ウシ健全および脱灰象牙質を用いた。脱灰象牙質は乳酸水溶液を用いて健全象牙質を人工的に脱灰させ作成した。臨床における口腔内の環境を考慮し、象牙質は湿潤状態とした。光源として 3 μm 帯の

波長可変レーザーである OP0 (Optical Parametric Oscillator) を使用した。OP0 のパルス幅は 10 ns, 繰り返し周波数は 10 Hz であった。波長は 2.70- 3.10 μm において 0.04 μm 刻みで変化させた。平均パワー密度を 30 W/cm² とし, 照射時間を 10 s とした。その後, 共焦点レーザー顕微鏡 (OLS 3000, OLYMPUS) を用いて切削体積の測定を行なった。

4-3 実験結果

図 3 に湿潤状態における健全象牙質および脱灰象牙質の切削体積および算出した吸収係数を示す。脱灰象牙質の切削体積は吸収係数の極大波長の存在する波長 2.94 μm ではなく, 波長 2.78, 2.86 μm において極大値をとった。脱灰象牙質の約 60% を占める水のアブレーションモデルでは, ピークを波長 2.73 μm に取り長波長側に行くほど切削量が下がるため, 今回の結果はこの影響を受けていると考えられる。健全象牙質においては, 波長 2.94 μm よりも短波長側において, 短波長側に行くほどに切削体積が減少する傾向にあった。この切削体積の値は湿潤状態における健全象牙質の吸収係数に沿う傾向にあった。

以上の結果から, 波長 2.78 μm のナノ秒パルスレーザーが最も脱灰象牙質に対して選択的な切削を行える可能性がある。

4-4 結論

本研究の結果, 波長 2.78 μm のナノ秒パルスレーザーを非注水下で用いることで, 脱灰象牙質に対して効率的かつ選択的な切削を行える可能性が判明した。

5. 放射線生態影響評価

放射線リスクの定量評価に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。我々はマウスを人間に近いと考え, 線量-線量率効果係数を算出し, 福島での長期低線量被ばくの影響を評価した。その結果, リスクは対照群のエラーに隠れる程度であることが分かった。¹⁾

6. 文献

(1) Takahiro Wada, Yuichiro Manabe, Issei Nakamura, Yuichi Tsunoyama, Hiroo Nakajima, Masako Bando,

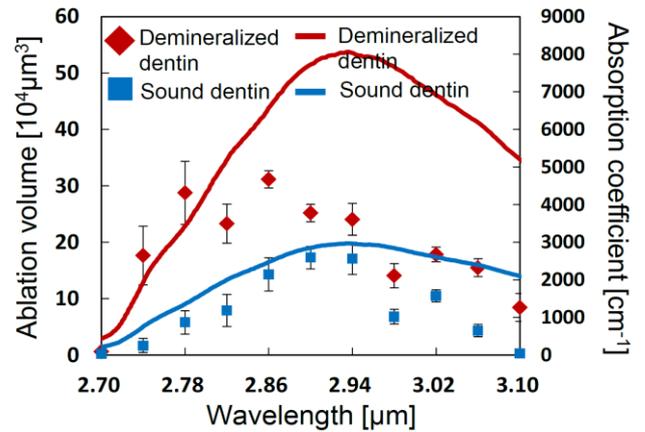


図 3 健全および脱灰象牙質の切削体積と光吸収係数

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⁽¹⁻²⁾の研究を進めている。

我々は、これまでに、マイクロマグネティクス・シミュレーションにより演算素子の構造の設計を行った。さらに、演算素子を作製し、磁気力顕微鏡の磁性プローブを利用することにより、プログラマブル NAND/NOR ゲートとしての動作検証を行った⁽³⁾。さらに、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(磁性情報ダイオード)⁽⁴⁾、情報の移動量を制御するシフトレジスタ⁽⁵⁾、および、情報を分岐するファンアウト機構⁽⁶⁾について、実験的にも動作確認を行っている。本稿では、上記の磁性ダイオード、シフトレジスタについて報告する。

2. 情報を一方向に伝える磁性情報ダイオード

検討した素子の外観を図1に示す。図のように、素子を構成している磁性ドットは左右非対称である。また、材料としては、上述の演算素子と同様に、厚さ 20 nm のパーマロイを用いている。

この素子に、初期状態として、図2(a)に示すように、左から「0, 0, 1, 1, 1」の情報を磁気力顕微鏡で書き込んだ。その後、図2(d)に示すような右上の向きに 28.1 kA/m の高さの磁界を印加した。その後、素子の磁化状態を磁気力顕微鏡で観察したところ、図2(b)に示すように、左から「0, 0, 1, 1, 1」の情報に変化はなかった。さらに、図2(e)に示すような左下の向きに 28.1 kA/m の磁界を印加した。すると、図2(c)のように、情報は左から「0, 0, 0, 0, 0」のようになった。従って、「0」の情報が選択的に右向きに伝播したことがわかる。

上述の情報の変化について考察する。(a)の状態に右上の向きに磁界を印加した場合、左から2番目の磁性ドットの磁化の向きと印加磁界の向きが逆向きであるため、隣接する左から3番目の磁性ドットに印加される合計の磁界は低く、左から3番目の磁性ドットの磁界の向きは変化しない。これに対し、左から3番目の

磁性ドットから漏洩する磁界と印加磁界との合計の磁界は高い。このため、左から2番目の磁性ドットには、比較的高い右向きの磁界が印加されている。しかし、左から2番目の磁性ドットの磁化は反転しない。これは、図1に示すように、磁性ドットの右側の部分は細くなっており、部分的な磁気異方性が高く、磁化反転しにくいことに起因しているものと考えられる。これに対し、磁性ドットの左側の部分は広く、ここに高い磁界が印加されると、磁性ドットは容易に磁化反転する。このため、(b)の状態に、左下向きの磁界を印加すると、左から2番目の磁性ドットの磁化の向きと外部磁界の向きが近くなり、左から3番目以降の磁性ドットの磁化が左向きになったものと考えられる。また、「1」の情報も、(d)に示す磁界を印加した時に、左から右に伝播し、(e)示す磁界を印加した時にも、逆流しないことを確認している。

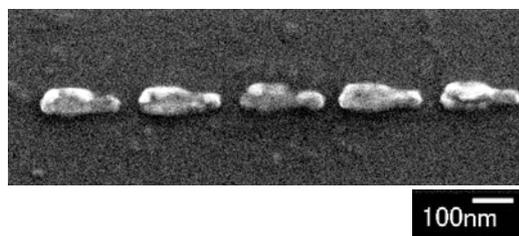


図1 磁性情報ダイオードの構造。

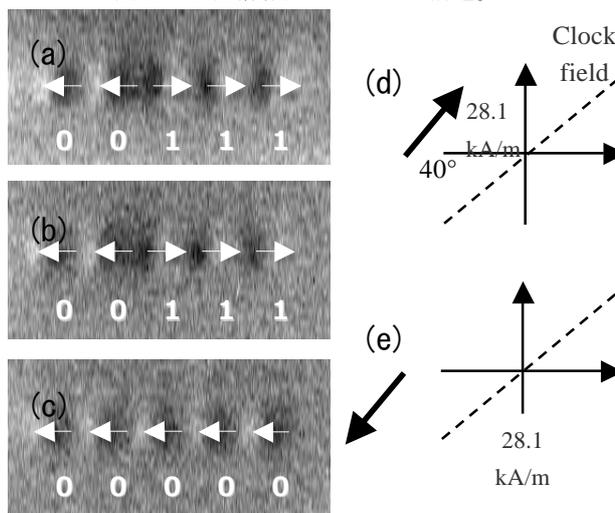


図2 磁性情報ダイオードにおける情報の移動

上記のように、非対称構造とすることにより、情報が左から右へと一方向に伝播する素子を得ることができる。

3. 情報の移動量を制御するシフトレジスタ

図3は検討したシフトレジスタのSEM像である。上段に配列した磁性ドットはデータドットであり、ここを情報が移動する。下段に、配列した磁性ドットはバッファドットである。バッファドットはデータドットの情報を一時、保持し、次のデータドットに受け渡す役目を担う。磁性ドットの材料は、前述の素子と同様に、厚さ 20 nm のパーマロイである。

図4は、情報の移動を磁気力顕微鏡で観察した結果である。(a)のように、まず、初期状態としてデータドットに、「0, 1, 0, 1, 0」の情報を記録した。また、バッファドットには、「0, 0, 1, 0, 1, 0」を記録した。この状態のシフトレジスタに、(d)のように、右上の向きに 28.1 kA/m の高さの磁界を印加した。その後、素子の磁化状態を磁気力顕微鏡で観察したところ、(b)に示すように、バッファドットの情報には変化はない。「1」の情報が一時保存されていたバッファドットの右上にあるデータドットの情報に着目すると、記録されていた「0」の情報が「1」に変化していることがわかる。これは、「1」の情報が一時保存されていたバッファドットの磁化の向きと外部磁界の向きがほぼ同じ向きとなり、バッファドットからの漏洩磁界と外部磁界の合計が当該データドットに印加されたことにより、データドットに記録されていた「0」の情報が「1」に変化したものと考えられる。これに対し、「0」の情報が一時保存されていたバッファドットの右上にあるデータドットに記録されていた情報は変化しない。これは、「0」の情報が一時保存されていたバッファドットの磁化の向きと外部磁界の向きがほぼ反平行であり、バッファドットからの漏洩磁界と外部磁界の合計が低くなり、データドットに記録されていた情報に影響を与えなかったものと考えられる。

さらに、(b)に示す状態に、(e)のように、左下の向きに 28.1 kA/m の高さの磁界を印加した。この場合は、(c)のような磁化状態が観測される。この場合は、「0」の情報が記録されていたバッファドットの磁化の向きと外部磁界の向きがほぼ一致し、合計の磁界が高くなる。このため、「0」の情報が一時保存されていたバッファドットの右上にあるデータドットの情報は「0」になる。「1」の情報が一時保存されていたバッファドットの磁化の向きと外部磁界の向きは、ほぼ反平行であり、「1」の情報が一時保存されていたバッファドットの右上のデータドットの情報には変化はない。結果として、右上、左下のように 1 周期の磁界を印加すると、初期状態(a)では、「0, 1, 0, 1, 0」の情報であったものが、1 ス

テップだけ右に移動し、「0, 0, 1, 0, 1」となった。

上記と同様のプロセスにより、右下、左上という 1 周期の磁界を印加すると、データドットの情報が、データドットの右下にあるバッファドットに移動する。このため、「右上→左下→右下→左上」というシーケンスで磁界を印加すると、データドットに保持された情報が、右に 1 ステップ移動する。

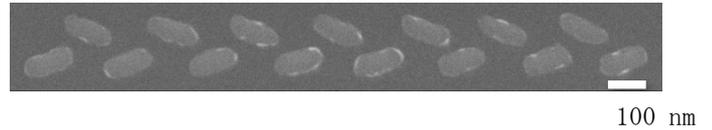


図3 シフトレジスタの構造。

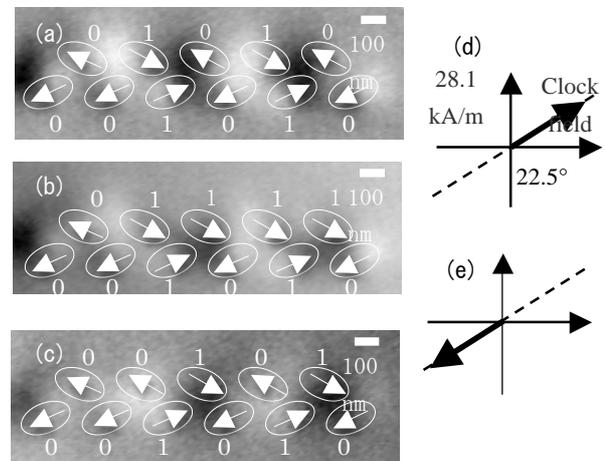


図4 シフトレジスタにおける情報の移動。

4. まとめ

本研究では、磁性論理演算素子の周辺磁気回路について検討を行った。その結果、情報の向きを制御する素子、情報の移動距離を制御する素子の構造を決定することができた。

文献

- (1) S. A. Haque, M. Yamamoto, R. Nakatani and Y. Endo, J. Magn. & Magn. Mater., 282 (2004) 380-384.
- (2) R. Nakatani, H. Nomura and Y. Endo, Journal of Physics: Conference Series, 165 (2009) 012030.
- (3) H. Nomura and R. Nakatani, Applied Physics Express, 4, (2011) 013004.
- (4) H. Nomura, A. Morita, S. Miura, and R. Nakatani, 58th Annual conference on magnetism and magnetic materials, 8th November 2013, Denver USA.
- (5) H. Nomura, S. Miura, A. morita, and R. Nakatani, 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Science, 10th September 2013, Oshamambe, Hokkaido, Japan.

直接通電焼結法による熱電変換材料の高性能化プロセス

井藤幹夫

1. はじめに

パルス通電焼結では通常、カーボン製のダイおよびパンチ棒が用いられている。これまでに、我々のグループでは、導電性を有する粉末のパルス通電焼結において、カーボン製のパンチ棒および絶縁性のダイを用いることにより、試料圧粉体のみに直接パルス電流を印加する高効率焼結プロセスを開発してきた⁽¹⁻³⁾。より低温での緻密化が可能となることによって、得られる焼結体の組織を微細化できることが期待される。廃熱などを直接電気にリサイクル可能な熱電変換材料は、近年、省エネルギーへの関心の高まりと相まって注目されている材料である。その高性能化手法の一つとして、熱伝導率を下げるために、焼結体の結晶粒を微細化することが求められている。本研究では、 β -FeSi₂系材料を対象に直接通電焼結による緻密化を行い、その微細組織化効果および焼結体の熱電性能を評価し、本焼結プロセスの熱電変換材料合成手法としての可能性について検討を行った。

2. 試料合成方法および評価法

β -FeSi₂系粉末には、n型として一般に多く用いられるCoドープ($\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$)のものを使用した。まず市販のFe、Si、Co粉末を所定の比になるよう混合し、アーク溶解により金属相である α -Fe₂Si₅相および ϵ -FeSi相からなるFe-Si合金のインゴットを作製した。これを粗粉碎した後、ステンレス製のポットおよびボールを用いて遊星型ボールミルにより400rpm、15時間メカニカルリング処理した粉末を焼結処理に供した。焼結型には内径10mm、肉厚10mmの丸型ダイを用い、通常のカーボン製のダイおよびパンチ棒に加え、絶縁性のダイを用いる場合には、同形状の石英製ダイを使用した。焼結時の印加圧力は50MPa、昇温速度は100°C/min、真空雰囲気にて焼結処理を行った。焼結時にはパンチ棒の変位や印加電流値、印加電圧値を記録し、カーボンダイおよび石英ダイを用いた場合の焼結挙動などを比較した。

3. 実験結果および考察

$\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ 粉末($\alpha + \epsilon$ 金属相)をカーボンダイおよび石英ダイを用いて焼結したときの緻密化挙動を図1に示す。比較した結果、約500°C過ぎまでは両試料とも緩やかに緻密化が進行するが、石英製のダイを用いた場合の方がやや収縮量大きいことが分かった。一方、それよりも高温領域では石英ダイを用いた試料の

緻密化速度が半導体 β 相の形成に伴い増大する。これは520°C付近でミリング後の $\alpha + \epsilon$ 金属相から β 半導体相へ変態することで試料の電気抵抗率が上昇し、直接通電による粒子接触部での局所加熱効果が増大し、

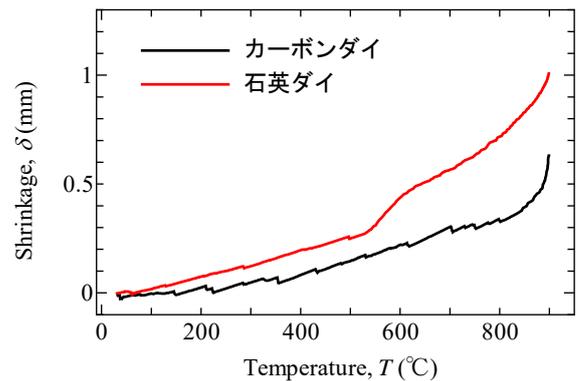


図1 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ 粉末をカーボンダイおよび石英ダイを用いて焼結したときの緻密化挙動。

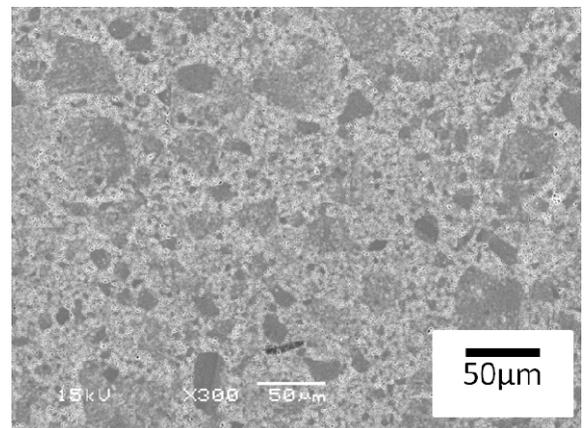
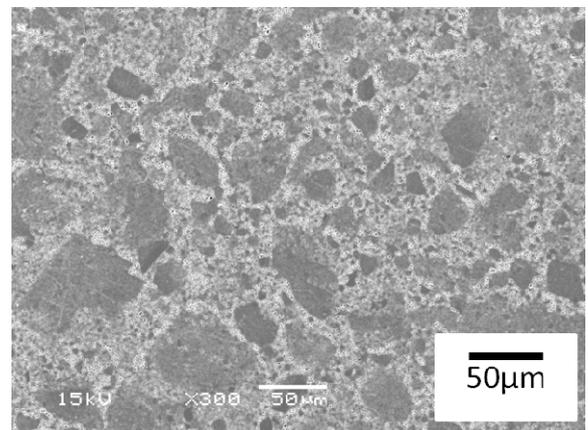


図2 従来法(上)および直接通電焼結法(下)にて作製した焼結体のSEM写真。

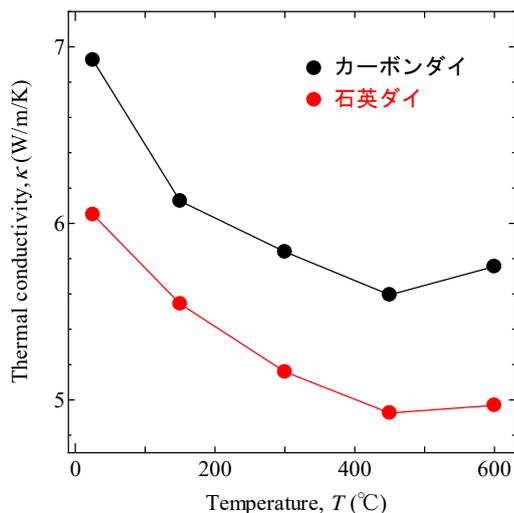


図 3 カーボンダイを用いた従来法及び石英ダイを用いた直接通電焼結法で作製した焼結体の熱伝導率の温度依存性.

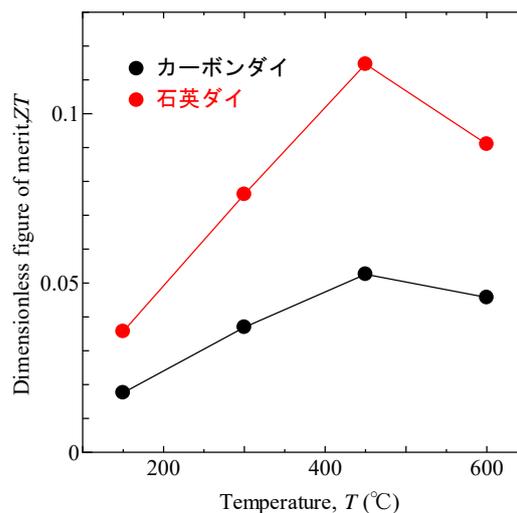


図 4 カーボンダイを用いた従来法及び石英ダイを用いた直接通電焼結法で作製した焼結体の無次元性能指数の温度依存性.

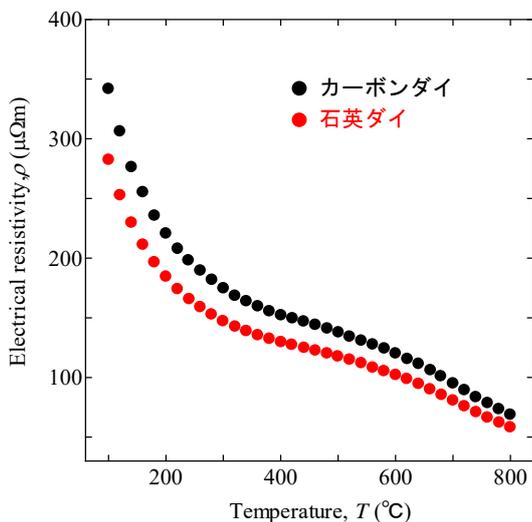


図 3 カーボンダイを用いた従来法及び石英ダイを用いた直接通電焼結法で作製した焼結体の熱伝導率の温度依存性.

ネック形成・成長が促進されたためである。その結果 900°Cまで昇温したときの焼結体の相対密度はカーボンダイを用いた場合の 83.3% (10 分保持) に対し、石英ダイを用いた場合は 91.9% (昇温のみ) と、緻密化が大きく進行していることが分かった。熱電特性を比較するため、同等の焼結体密度が得られる焼結条件を検討した結果、従来法で 935°C10 分の焼結条件で相対密度が 97.3%, および直接通電焼結法で 900°C5 分の条件で 96.9%が得られることが分かった。図 2 にはこれら各試料の SEM 観察結果を示す。従来法試料ではより高温長時間の焼結を施したことで、直接通電焼結法試料に比較して粗大な粒子が多く観察される。一方、直接通電焼結では微細かつより均一な結晶粒となっている。このように、同程度の高密度焼結体を作製する

場合には、直接通電焼結法は従来プロセスに比較して焼結体の微細組織化に有効であることが分かった。パルス通電焼結法は、その他の加熱焼結プロセスに対して比較的低温短時間での緻密化が可能な方法であり、従来より微細組織を有する焼結体の作製方法として知られてきたが、本直接通電焼結プロセスは、微細組織制御プロセスとしてのその可能性をさらに大きく拡大しうるものであることが明らかとなった。以上の結果から、焼結体の熱伝導率は従来法に比較して大きく低減されることが分かった (図 3)。両焼結体の密度はほぼ同等なので、この差は微細組織化によりフォノン散乱が強化された結果と考えられる。また、電気抵抗率もわずかに減少するとともに (図 4)、微細組織化によりゼーベック係数が大きく向上し、図 5 に示すように、無次元性能指数は直接通電焼結法により 2 倍以上に向上した。このように本焼結プロセスが熱電材料合成手法として極めて有効であることが分かった。

4. まとめ

直接通電焼結プロセスにより β -FeSi₂ 熱電変換材料の合成を試みた。本手法を利用した高効率焼結により、従来法では不可能な一層の微細組織化効果により、熱伝導率低減をはじめとした熱電特性の大幅な高性能化が実現され、本プロセスが熱電変換材料の合成プロセスとして極めて有効であることが示された。

5. 文献

- (1) M. Ito, K. Kawahara, K. Araki, Metall. Mater. Trans. A, 45 (2014) 1680-1683.
- (2) M. Ito and K. Kawahara, Mater. Trans., 56 (2015) 2023-2028.
- (3) 井藤幹夫, 材料の科学と工学, 53 (2016) 10-13.

ニッケル触媒によるポリフルオロアレーンの多成分反応

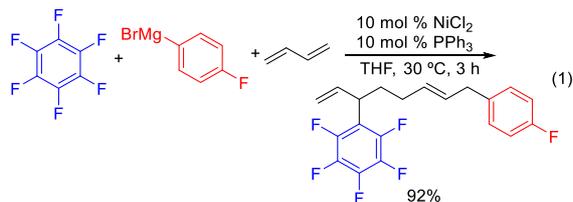
神戸 宣明

1. はじめに

ポリフルオロアレーン類は、芳香族化合物の水素がフッ素に置き換わった化合物群であり、フッ素原子の強力な電子吸引性に由来する特徴的な性質を有する。例えば、ベンゼンは芳香族求電子置換反応を受けるのに対して、ベンゼンのすべての水素をフッ素で置換されたヘキサフルオロベンゼンは芳香族求核置換反応を受ける。このような反応性に着目したヘテロ原子求核剤および有機金属試薬とポリフルオロアレーンとの反応が開発されてきた。しかし、ポリフルオロアレーンを反応基質とする多成分反応は知られていなかった。

2. ジエンの二量化を伴うポリフルオロアレーン、アリールグリニヤール試薬との多成分反応⁽¹⁾

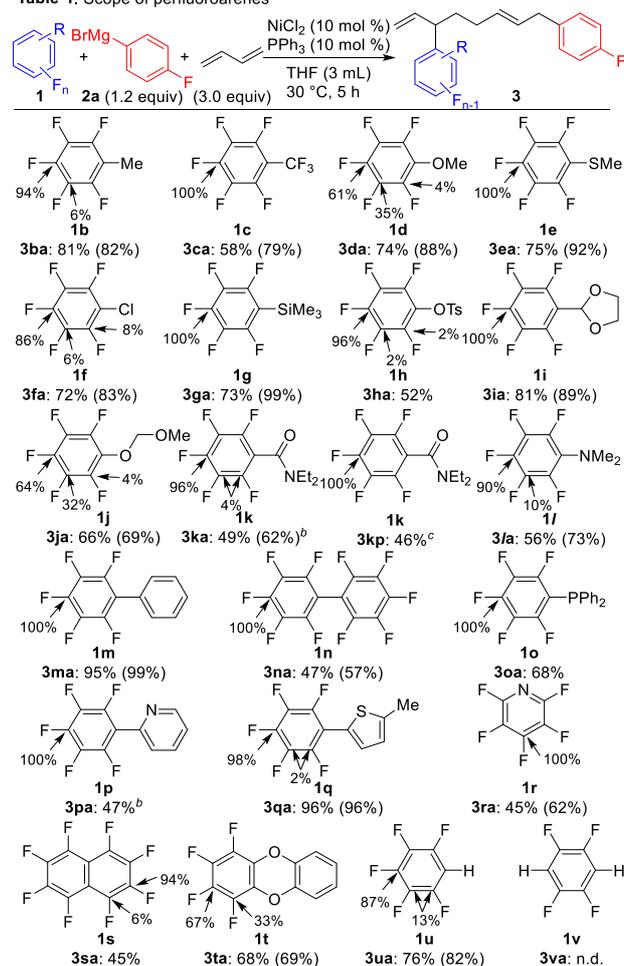
ニッケル触媒存在下、ヘキサフルオロベンゼン、ブタジエンおよびパラフルオロフェニルグリニヤール試薬を作用させると3位にペンタフルオロフェニル基、8位にパラフルオロフェニル基を有する1,6-オクタジエンが位置および立体選択的に生成した(式1)。



本反応におけるポリフルオロアレーン類の基質適用範囲を Table 1 に示した。様々な置換基を有するポリフルオロアレーン類を用いた場合においても反応は進行し、対応する多成分反応生成物を良好な収率で与えた。また、反応は置換基に対してパラ位選択的に進行する特徴を有する。例えば、配位性官能基であるジフェニルホスフィノ基(1o)やピリジル基(1p)を有する場合においてもそれらのパラ位のみで

反応が進行した。一方、メトキシ基(1d)や MOM エーテル基(1j)のように電子的な要因により、位置選択性の若干の低下がみられた。

Table 1. Scope of perfluoroarenes



^aIsolation yields. GC yields are shown in parentheses. Regioselectivities were determined by GC or NMR and are shown in percent. ^bCross-coupling products were formed in 14% (for 1k) and 25% (for 1p) yields. ^c2,6-Dimethylphenyl Grignard reagent was used instead of 2a.

本反応は、Ni(0)種と2分子のブタジエンより生じるビス(π-アリル)ニッケル錯体とグリニヤール試薬との反応によりアニオン性ニッケル錯体が生成し、これがヘキサフルオロベンゼンとの反応の鍵活性種として進行すると考えられる。そこで、本反応の鍵活性種であるアニオン性ニッケル錯体の単離構造決

定を試みた。その結果、グリニヤール試薬にかえて有機リチウム試薬を用いることにより、アニオン性ニッケル錯体の単離およびX線結晶構造解析に成功した(Figure 1)。

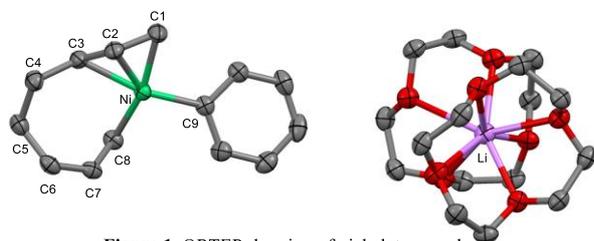
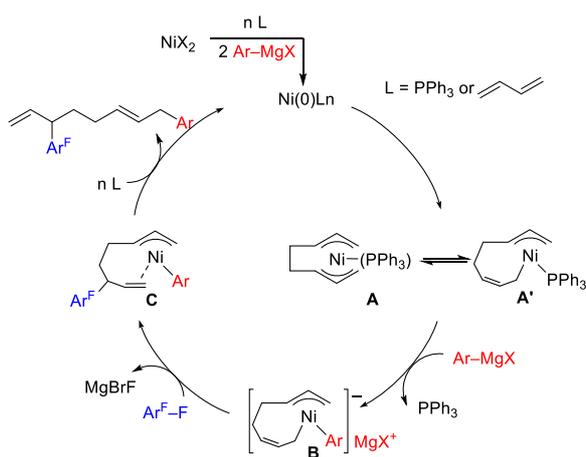


Figure 1. ORTEP drawing of nickelate complex

種々の反応機構研究より、単離したアニオン性ニッケル錯体が本触媒反応におけるヘキサフルオロベンゼンとの反応の鍵活性種であることを明らかにした。想定反応機構を Scheme 1 に示す。系中で生じるNi(0)種上で2分子のブタジエンが酸化的二量化し、ビス(π -アリル)ニッケル錯体 **A** およびその PPh_3 配位錯体 **A'** が生成する。続くグリニヤール試薬との反応により、アニオン性ニッケル錯体 **B** が生成する。生じたアニオン性ニッケル錯体は σ -アリル基の γ -炭素でヘキサフルオロベンゼンと反応し、還元的脱離により生成物を与えるとともにビス(π -アリル)ニッケル錯体を再生する。



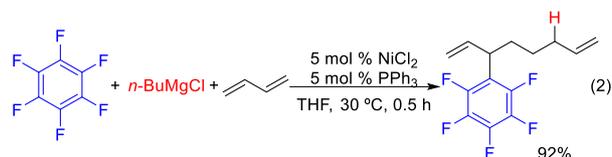
Scheme 1. Proposed mechanism

速度論的検討の結果、アニオン性ニッケル錯体とヘキサフルオロベンゼンとの反応は本反応の律速段階ではないことが明らかとなった。この結果は、フッ化アルキルを求電子剤とする類似の触媒反応⁽²⁾で

はフッ化アルキルとの反応が律速段階であることと対照的である。

3. ジエンの二量化を伴うポリフルオロアレン、アルキルグリニヤール試薬との多成分反応

同様の条件下、アリールグリニヤール試薬にかえてアルキルグリニヤール試薬を用いると、グリニヤール試薬由来の水素とペンタフルオロフェニル基が1,7-オクタジエン骨格に導入された生成物が高収率で得られた(式2)。すなわち、先に示した反応機構(Scheme 1)においてアルキルグリニヤール試薬を用いた場合には錯体 **C** より β 水素脱離を経由してアルキルグリニヤール試薬由来の β 水素が生成物へと導入されたものと考えられる。また、本反応も種々の置換ポリフルオロアレン類に適用可能であった。



4. まとめ

本研究では、パーフルオロアレン類の新規な多成分反応を開発した。本反応の鍵はアニオン性錯体を用いることにある。今後、この反応原理を応用することによりポリフルオロアレン類の新規分子変換反応の開発が期待できる。

研究発表

- (1) “Multicomponent Coupling Reaction of Perfluoroarenes with 1,3-Butadiene and Aryl Grignard Reagents Promoted by an Anionic Ni(II) Complex”, T. Iwasaki, A. Fukuoka, X. Min, W. Yokoyama, H. Kuniyasu, and N. Kambe, *Org. Lett.* **18**, 4868-4871 (2016).
- (2) “Ni-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**, 5550-5554 (2016); Highlighted in Front Cover.

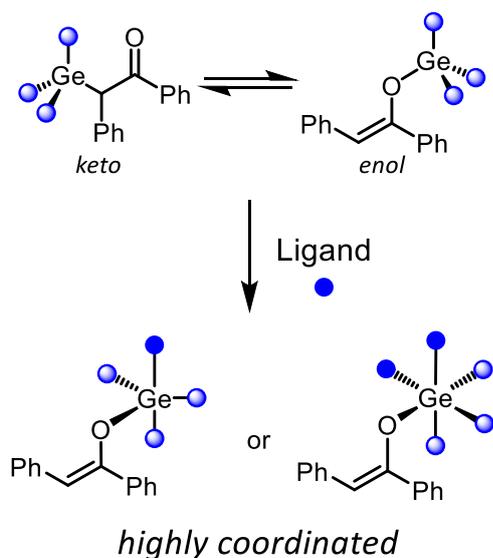
ゲルマニウムエノラートを通じて観る 14 族エノラートの性質 とその高配位種の構造

小西 彬仁

1. はじめに

高周期典型金属元素はその特徴的な化学的性質から様々な有機合成反応に利用されている。中でも、低原子価典型金属種は、その高い反応性に注目が集まっているが、不安定性のため、限定的な検討にとどまっている。しかし、高周期 14 族低原子価種である 2 価ゲルマニウムは高い還元力と安定性を兼ね備えており、合成反応への応用が期待できる。我々は、2 価ゲルマニウムと α -ブロモカルボニル化合物から生じるゲルマニウムエノラートの反応性に注目し研究を行ってきた¹⁾。

ケイ素やスズなどの 14 族エノラートは有機合成における有用性から、その構造や反応性に関して広く研究されている。一方で、同族のゲルマニウムでは、そのエノラート種の明確な構造すら明らかとなっていなかった。14 族エノラートにはケト体とエノール体が存在し、配位子を加えることで金属中心が高配位化され、反応性が大きく変化する。しかし、それらの互変異性の挙動や高配位種の構造の詳細は不明のままであった²⁾。今回、 α -ブロモケトンから生じるゲルマニウムエノラートを用いて互変異性の挙動と高配位種を含むゲルマニウムエノラートの構造を明らかにした。

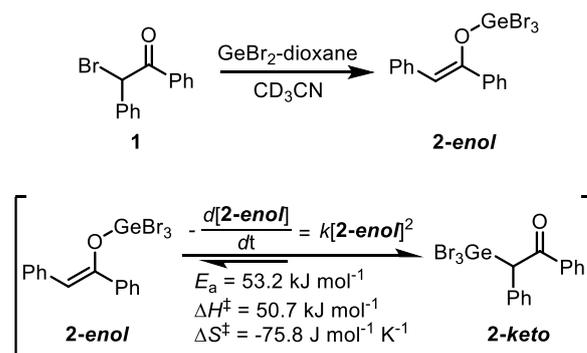


2. ケト-エノール互変異性の挙動観察

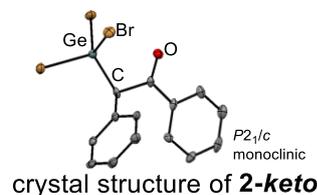
ゲルマニウムエノラートの挙動を ¹H NMR を用いて観察した。

ブロモケトン **1** を室温下 GeBr₂-dioxane で処理すると、速やかに原料 **1** は消失し、エノール体 **2-enol** が発生した。その後、徐々にケト体 **2-keto** へと変化する様子が観察できた。半減期は室温下およそ 30 分であり、発生と同時に一方の異性体に平衡が偏るスズ、ケイ素とは極めて対照的である。

この互変異性を観察することで反応次数は **2-enol** に対して 2 次であり、分子間で会合的な遷移状態を経て互変異性が進行することが示唆された。互変異性速度の温度依存性から、活性化パラメータは $E_a = 53.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 50.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -75.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と決定できた。これは、14 族エノラート種の互変異性に関する活性化パラメータについて実験的にはじめて明らかにした例である。ゲルマニウムエノラートではケト体、エノール体のそれぞれが比較的安定であることが大きな要因であると考えられる。

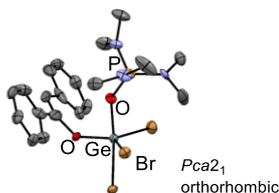
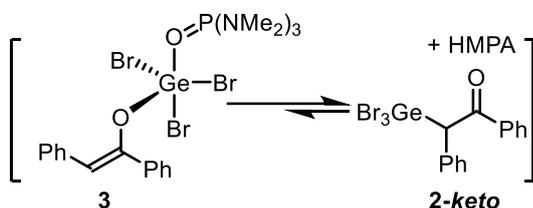
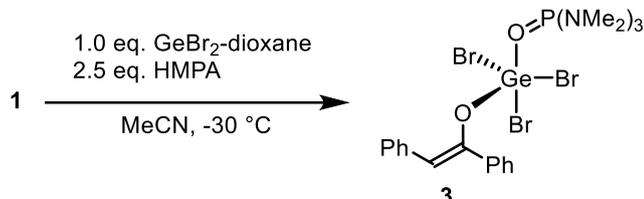


さらに、**2-keto** の X 線結晶構造解析に成功した。ゲルマニウムまわりは、ほぼ理想的な四面体構造であり sp³ 混成をとっていることが示唆された。



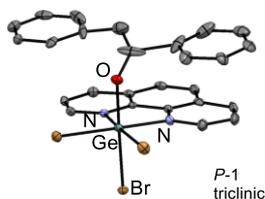
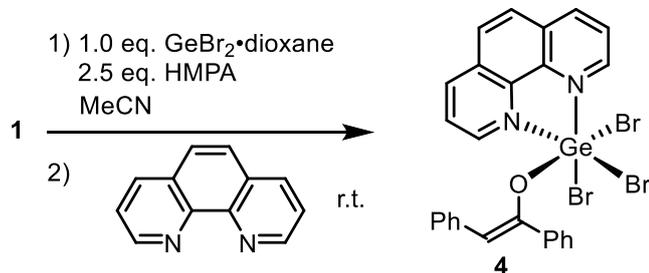
3. 高配位エノラートの構造決定

高配位種の構造決定のため様々な配位子を検討した。配位子として HMPA を用いることで効果的に 5 配位のエノール体が安定化され、互変異性の速度が極端に遅くなった(室温: 1.5 日)。さらに、低温で再結晶を行うことで 5 配位のエノール体 **3** の X 線結晶構造解析に成功した。HMPA の配位が立体的に分子間の接触を妨げ、互変異性を抑制したものと考えられる。



crystal structure of **3**

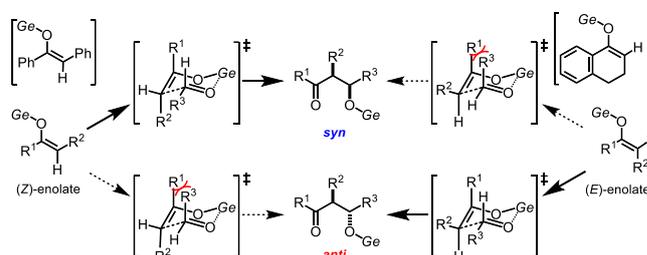
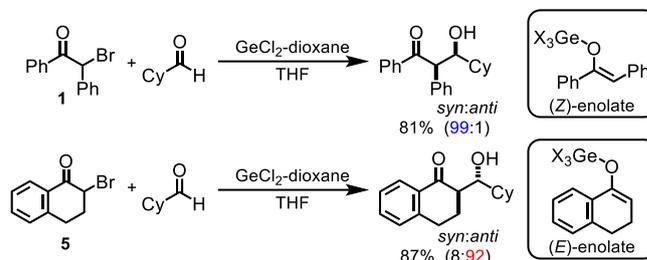
さらに、二座配位子の 1,10-phenanthroline を検討したところ、6 配位のエノール体 **4** の X 線結晶構造解析に成功した。配位子とエノラートの芳香環の面間距離は約 3.25 Å で、 π - π 相互作用がエノール体の安定化に寄与しているものと考えられる。これらは 14 族エノラートの高配位構造を正確に決定した初例である³⁾。



crystal structure of **4**

4. ゲルマニウムエノラートの反応性

ゲルマニウムエノレート類はアルデヒドとクロスアルドール反応を起こす。この際、高いジアステレオ選択性を示す。すなわち、*Z* 体のエノラートを与える基質 **1** では *syn* 体の生成物を、*E* 体のエノラートを与える **5** からは *anti* 体の生成物をそれぞれ与える。



これは、椅子型の 6 員環遷移状態においてアキシアル位の置換基間の立体反発を反映していると考えられる。今後、配位形式が柔軟に変化するゲルマニウムエノラートの特性を活かし、それぞれの配位形式に特有の反応開発を目指し、多様な基質への展開を行ってきたい。

5. 参考文献

- (1) (a) Yasuda, M.; Tanaka, S.; Baba, A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1845. (b) Tanaka, S.; Tagashira, N.; Chiba, K.; Yasuda, M.; Baba, A. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6312. (c) Tanaka, S.; Tagashira, N.; Chiba, K.; Yasuda, M.; Baba, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6620.
- (2) (a) Yasuda, M.; Chiba, K.; Baba, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7549. (b) Denmark, S. E.; Ghosh, S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4759.
- (3) Konishi, A.; Minami, Y.; Hosoi, T.; Chiba, K.; Yasuda, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12688.

アミロイドタンパク質を利用した 金属ナノ粒子-半導体ハイブリッド材料の構築

林 高史

1. はじめに

金ナノ粒子は、特異な電子的・光学的性質を有しており、多彩な機能性材料への応用が期待されている。直径 10-100 nm の金ナノ粒子は、金の原子核に束縛された自由電子の集団振動周波数に相当する光を吸収し、表面プラズモン共鳴 (SPR) と呼ばれる光吸収特性を示す。また、金ナノ粒子は、酸化チタンや酸化タングステンなどの半導体光触媒上に担持した際に、高い触媒活性を示すことも知られている。半導体の光触媒活性は、担持金ナノ粒子の形状や、担体への担持構造が影響を及ぼすことから、より緻密に制御する調製法が探索されてきた。このような背景のもと、我々は、金ナノ粒子を含むハイブリッド材料の構築に、タンパク質などの生体分子間の超分子相互作用を利用した担持金ナノ粒子の形状制御に取り組んできた。これまでに、生体分子-金界面形成により半導体光触媒の緻密な表面改質が可能であることを報告した^{1,2)}。本稿では、強い分子間会合形成が特徴であるアミロイドβペプチドを利用した金ナノ粒子集合体と WO₃ 半導体のハイブリッド材料の構築とその光電変換特性について記す³⁾。

2. アミロイドβ修飾金ナノ粒子の繊維状集合体を担持した酸化タングステン複合体

酸化タングステン (WO₃) は TiO₂ と比較してバンドギャップエネルギーが小さく、より可視光域に近い波長 (λ < 400 nm) を利用できるため、可視光応答触媒として注目されている。金属ナノ粒子-WO₃ 複合体は、担持金属ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収に起因する局所電場増強効果によって、励起効率および触媒活性の増強が報告されている。アミロイドβ (Aβ) は金属ナノ粒子と複合化することにより、特に繊維状の集合体を形成することが知られるタンパク質である。そこで、自己集合化能を示す生体分子として Aβ を採用し、Aβ 修飾金ナノ粒子 (Aβ-AuNP) を担持した WO₃ 複合体 (Aβ-AuNP@WO₃) の表面形状の制御とその光電変換活性について検証した (Figure 1)。

3. AFM によるハイブリッド体の観測

ヒト Aβ の 1-16 残基 C 末端にグリシンとシステインを伸長した Aβ ペプチドを調製した。Aβ ペプチドを 1% ドデシ

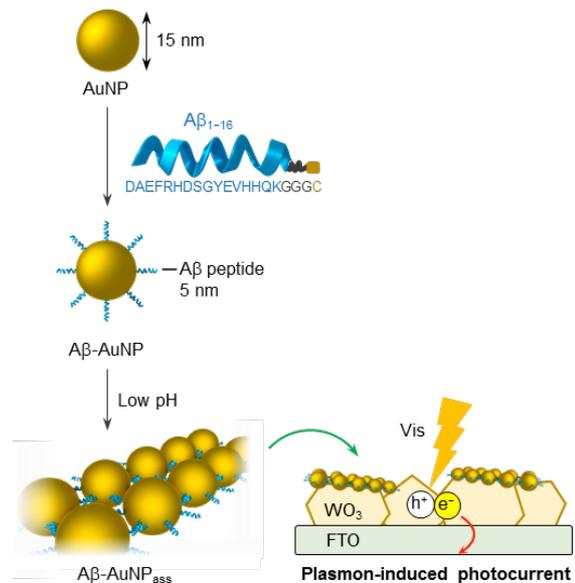


Figure 1. Preparation of a WO₃ composite with fibrous AuNP assembly using amyloid-β.

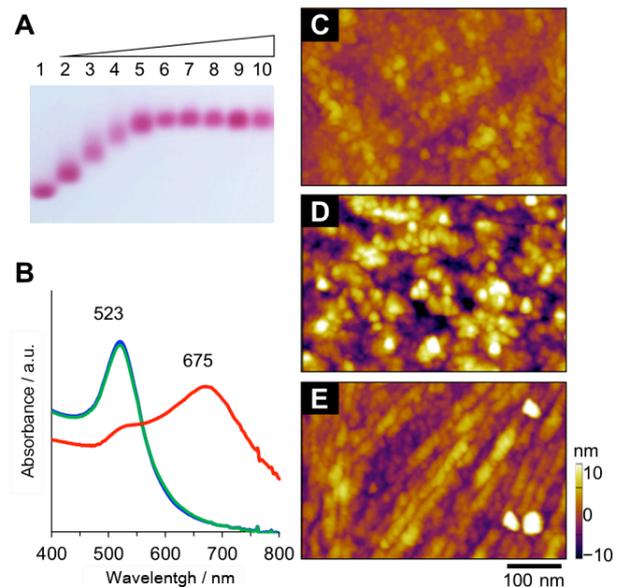


Figure 2. (A) Agarose gel electrophoresis of Aβ-AuNPs: from lane 1 to 10 (0, 80, 160, 240, 320, 390, 470, 550, 630, and 710 eq. Aβ-peptide vs AuNP). (B) UV/vis absorption spectra of Aβ-AuNP at pH 11 (blue), pH 7.0 (green), and pH 4.5 (red) in 10 mM KPi or NaOAc buffer. AFM images of Aβ-AuNP at (C) pH 11, (D) pH 7.0, and (E) pH 4.5.

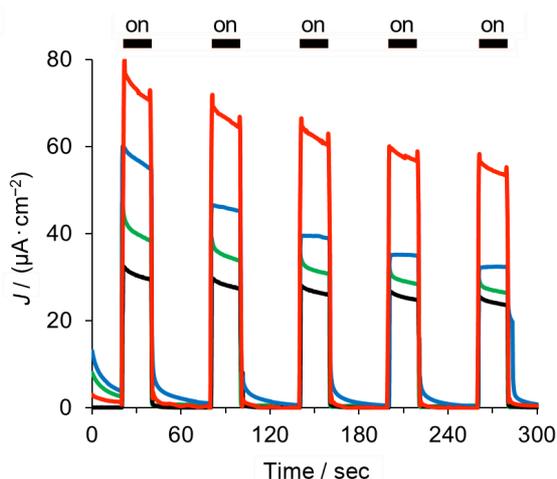


Figure 3. Photocurrent response of WO_3 (black), LA-AuNP@WO_3 (green), $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{dis}}\text{@WO}_3$ (blue), and $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{ass}}\text{@WO}_3$ (red) during on-off cycles of visible light irradiations ($\lambda = 420\text{--}750\text{ nm}$). Photoanodes under constant bias voltage at +300 mV (vs. Ag|AgCl) in 1.0 M KOH with 0.5 M 2-propanol.

ル硫酸ナトリウム界面活性剤の存在下、直径 15 nm のクエン酸保護金ナノ粒子に修飾後、過剰のリポ酸 (LA) を添加して $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ を得た。電気泳動より、約 300 のペプチド鎖が一つの $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ に修飾していること (Figure 2A)、また異なる pH 条件 (pH = 11, 7, 4.5) で $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ 溶液の UV/vis 吸収が、塩基性から中性域で観測された 523 nm から、酸性条件下で 675 nm へと長波長シフトすることから、 $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ は酸性条件下で集合体を形成することが示唆された (Figure 2B)。 $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ をガラス基板に乾固させ原子間力顕微鏡観察したところ、 $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ は pH 11 で分散 ($\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{dis}}$)、pH 4.5 で線維状の集合体 ($\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{ass}}$) を形成する (Figure 2C – 2E)。以上の結果より $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ は pH 依存的に集合構造を変化し、酸性条件下で線維状の集合構造を形成することが示された。

4. 光電変換特性

AuNP 担持形状が異なる WO_3 複合体を FTO 基板上に作製し、その光触媒能を評価した。 WO_3 を焼結した FTO 基板上に、pH 11、あるいは pH 4.5 に調製した $\text{A}\beta\text{-AuNP}$ を吸着させて触媒電極、 $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{dis}}\text{@WO}_3$ 、 $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{ass}}\text{@WO}_3$ をそれぞれ調製した。いずれの基板も 1.2–1.3 Au wt% の同程度の金担持量であることを ICP 発光分光分析より確認した。可視光照射実験において ($420\text{ nm} < \lambda < 750\text{ nm}$)、 $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{ass}}\text{@WO}_3$ は約 $54\ \mu\text{A cm}^{-2}$ の最も大きな光電変換応答を示し、約 $25\ \mu\text{A cm}^{-2}$ を示した LA-AuNP@WO_3 に比べ、大きな活性向上が見られた (Figure 3)。 $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{dis}}\text{@WO}_3$ は

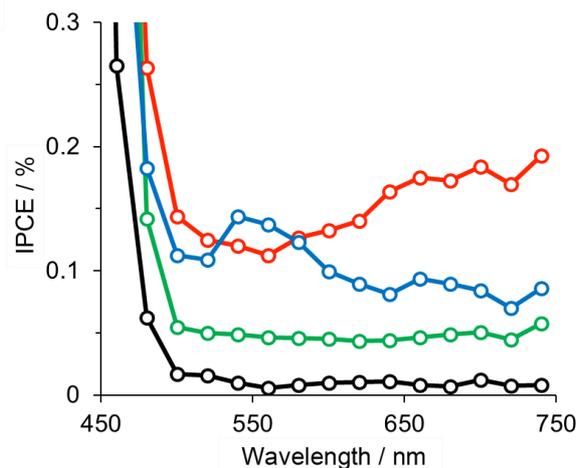


Figure 4. Action spectra of WO_3 (black), AuNP@WO_3 (green), $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{dis}}\text{@WO}_3$ (blue), and $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{ass}}\text{@WO}_3$ (red). IPCE values are averaged through three independent experiments.

約 $25\ \mu\text{A cm}^{-2}$ を示し、分散担持された金ナノ粒子は活性向上にほとんど寄与しないことが示唆された。また、アクションスペクトル測定の結果、 $\text{A}\beta\text{-AuNP}_{\text{ass}}\text{@WO}_3$ は 550 nm 以上の波長域で光電変換効率の向上が見られた (Figure 4)。線維状の集合体形成により、金ナノ粒子が長波長域に吸光特性を獲得したためと考えられる。

5. 総括

本研究では、可視光応答性光触媒である金ナノ粒子- WO_3 複合体において、担持された金ナノ粒子の集合構造を自己集合性 $\text{A}\beta$ ペプチドにより制御し、その光電変換効率を評価した。 $\text{A}\beta$ を修飾した金ナノ粒子は酸性条件下で線維状の金ナノ粒子集合体を形成し、長波長域のプラズモン共鳴吸収を示すとともに WO_3 の光電変換効率を向上に寄与することを明らかにした。

References

- 1) Harada, H.; Onoda, A.; Uematsu, T.; Kuwabata, S.; Hayashi, T. *Langmuir* **2016**, *32*, 6459–6467.
- 2) Harada, H.; Onoda, A.; Moriguchi, S.; Hayashi, T. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5666–5670.
- 3) Onoda, A.; Harada, H.; Uematsu, T.; Kuwabata, S.; Yamanaka, R.; Sakurai, S.; Hayashi, T. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 1089–1092.

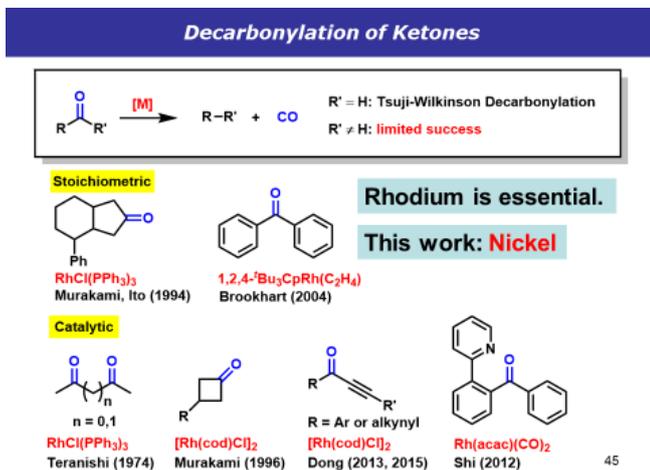
ニッケル錯体を用いる単純ケトンの脱カルボニル化反応

鷹巣 守

1. はじめに

ロジウム錯体によるアルデヒドの脱カルボニル化反応は Tsuji-Wilkinson 反応として知られ、ホルミル基を取り除く手法として広く有機合成に利用されてきた (図 1)。一方、ケトンの脱カルボニル化反応は、アルデヒドに比べて開発が遅れている。というのも、ケトンの脱カルボニル化を進行させるためには、速度論的にも熱力学的にも安定な 2 つの炭素-炭素結合を切断する必要があるからである。1994 年、Ito, Murakami らは化学量論量の Wilkinson 錯体 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ を用いることで、単純脂肪族ケトンの脱カルボニル化が進行する先駆的な例を報告した。¹⁾ 2004 年には Brookhart らにより、別のロジウム錯体を化学量論量用いる芳香族ケトンの脱カルボニル化反応が報告された。²⁾ 触媒反応の例も報告されているが、ひずみのあるシクロブタノンやジケトン、アルキニルケトン、配向基を持つケトンなど、特殊な基質に限定されている (図 1)。量論、触媒を問わず、これまで報告されている単純ケトンの脱カルボニル化反応はすべて、ロジウム錯体を用いることが必須であった。今回、われわれは単純ケトンの脱カルボニル化がニッケル錯体により進行することを見出した。³⁾ この反応は、単純ケトンの脱カルボニル化反応がロジウム以外の金属種的作用により進行した初めての例である。

図 1 : 脱カルボニル化反応

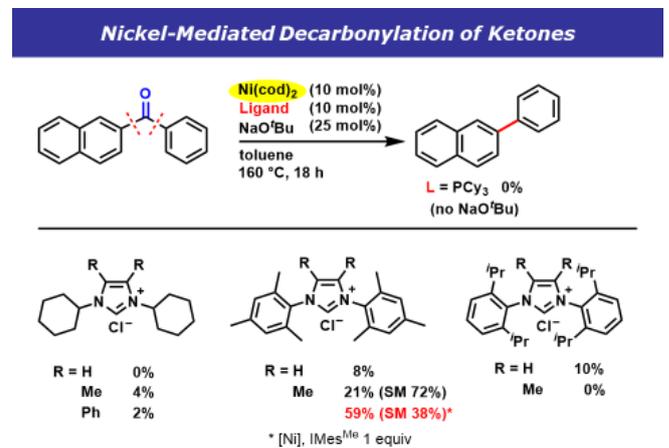


2. ニッケル触媒によるケトンの脱カルボニル化反応

われわれは、これまでに低原子価ニッケル錯体を用いて様々な不活性結合の切断反応を開発してきた。その検討の途上で、N-ヘテロ環カルベン (NHC) 配位子を持つニッケル錯体と芳香族ケトンとを反応させると、脱カルボニル化が進行したビアリール生成物が得られることを見出した。ニッケル錯体として $\text{Ni}(\text{cod})_2$ を 10 mol%, NHC を 10 mol% 用いる条件で、種々の NHC を検討したところ、窒素上にメシチル基を、イミダゾ

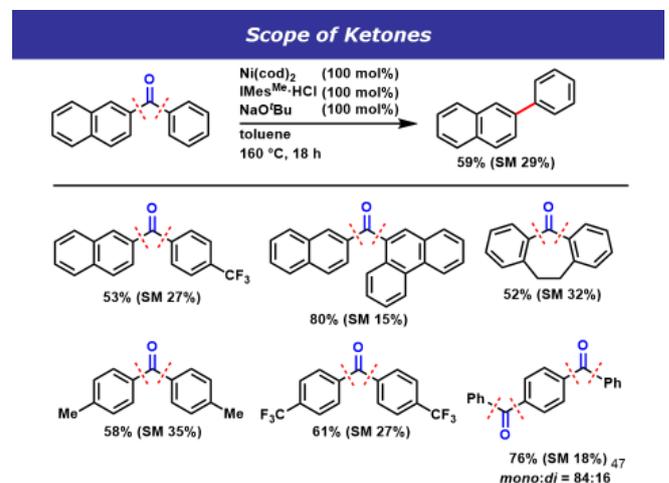
ール環 4,5 位にメチル基を持つ NHC 配位子を用いた時に 21% と最も高い収率で脱カルボニル化体を与えた (図 2)。この時に反応系はきれいで原料は 72% 回収された。用いるニッケル錯体と NHC の量を 100 mol% にまで増やすと生成物の収率は 59% にまで向上した。

図 2 : 配位子の効果



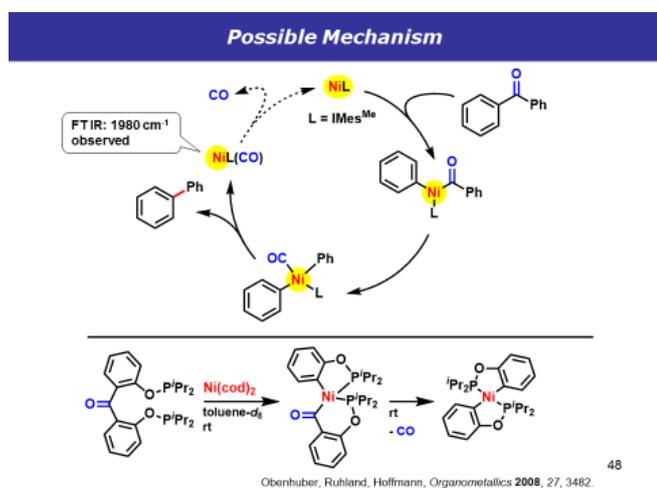
ニッケル錯体を 100 mol% 用いる条件でケトン基質の適用範囲を検討した (図 3)。ナフタレンやフェナントレンのような多環芳香族だけではなく単純なベンゾフェノン誘導体でも、このニッケル錯体による脱カルボニル化反応は進行した。また、環状ケトン为原料にした場合にも、同様に脱カルボニル化が進行し、3 環性のビアリール誘導体を得られた。

図 3 : 単純ケトンの脱カルボニル化



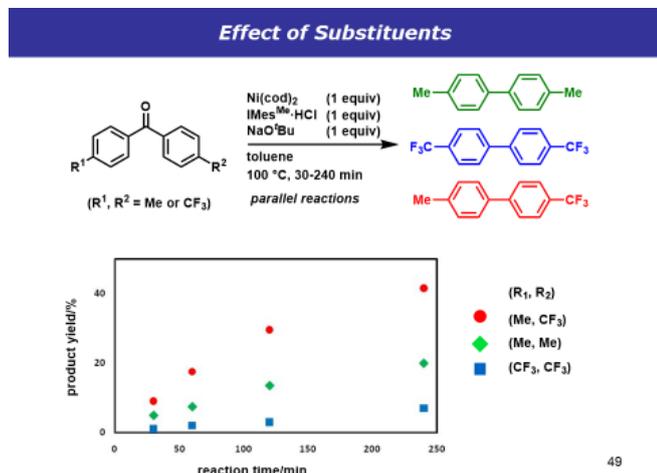
推定反応機構を図4に示した。低原子価のニッケル錯体がケトンのアシル炭素-アレーン炭素結合に酸化的付加して、アシルニッケル錯体を与える。そこから、一酸化炭素の脱離が起こり、ジアリールニッケルカルボニル種を与えたのちに、還元的脱離が起こり、ビアリール生成物を与える。それと同時に、ニッケルカルボニル錯体が脱離する。ここで、ニッケル中心から一酸化炭素が解離すれば、この反応は触媒反応となるが、その過程が困難なために、化学量論量のニッケル錯体が必要であると考えている。実際に、反応後の溶液のIR測定により、カルボニル配位子に特徴的な 1980 cm^{-1} の吸収が観測された。

図4：推定反応機構



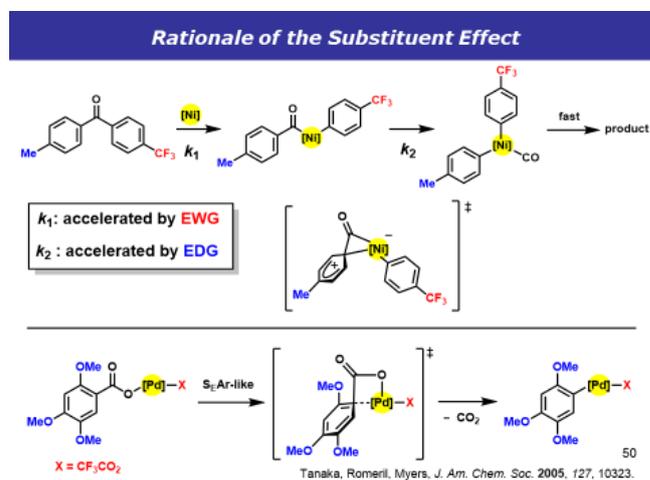
反応機構に関する知見を得るために、置換基効果を検討した。2つの電子供与基 (Me 基)、2つの電子求引基 (CF₃ 基) および電子供与基と電子求引基を一つずつ持つ3種類のベンゾフェノン誘導体の脱カルボニル化反応の初速度を比較した (図5)。その結果、電子求引基と電子供与基を持つ push/pull 型の基質が最も初速度が大きいということが分かった。

図5：置換基効果



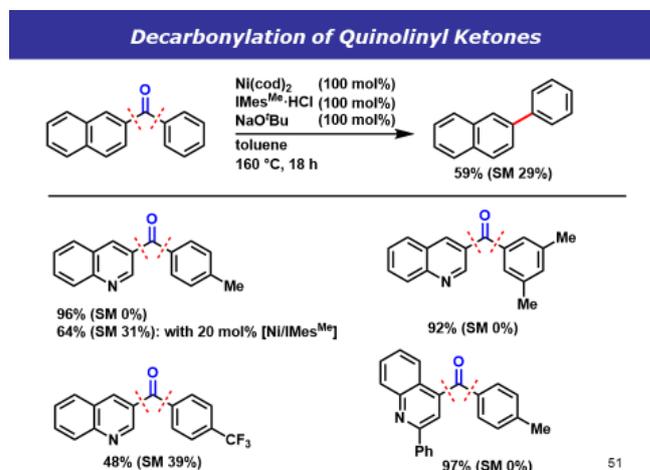
この置換基効果は、最初の酸化的付加が電子求引基により、続く脱カルボニル化が電子供与基により促進されていると仮定すれば説明可能である (図6)。

図6：置換基効果の考察



push/pull の置換基効果による反応加速効果をふまえて、電子供与基を持つキノリルケトンを検討したところ、予想通り効率よく脱カルボニル化が進行した (図7)。

図7：キノリルケトンの脱カルボニル化



参考文献

- Murakami, M.; Amii, H.; Ito, Y. Selective activation of carbon-carbon bonds next to a carbonyl group. *Nature* **1994**, 370, 540.
- Daugulis, O.; Brookhart, M. Decarbonylation of Aryl Ketones Mediated by Bulky Cyclopentadienylrhodium Bis(ethylene) Complexes. *Organometallics* **2004**, 23, 527.
- Morioka, T.; Nishizawa, A.; Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. Nickel-Mediated Decarbonylation of Simple Unstrained Ketones through the Cleavage of Carbon-Carbon Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1416.



工学研究科 材料系アトミックデザイン研究センター・産総研 共同研究シンポジウムの開催

平成 29 年 3 月 3 日(金)に、工学研究科と産業技術総合研究所（以下、産総研と称する）の合同シンポジウムを開催し、67 名の方にご参加いただきました。

大阪大学と産総研は、平成 23 年 3 月 22 日に連携・協力の推進に関する基本協定書を締結して以来、さまざまな分野で学術交流を実施してきました。そして、さらなる研究活動の推進及びその成果の普及とともに、次世代を担う学生の教育研究に関する協力も推し進めることを目的に、平成 28 年 7 月 14 日に教育研究協力に関する覚書を交わし、より緊密な相互協力体制を構築しています。

両者の中で学生を含めた研究者の交流を活発にさせるため、幅広い交流分野のうち、今回は特に材料科学やエネルギー等に関わるテーマについてのシンポジウムを開催しました。産総研とともに期待する研究分野の紹介があり、教員・学生にとって、産総研を知る良い機会となりました。

今回のシンポジウムを機に、より実質的な連携を推進し、共同研究活動や人材育成を進めることを目指していききたいと思います。

主 催：工学研究科，附属アトミックデザイン研究センター，
産総研 関西センター・中部センター

共 催：附属オープンイノベーション教育研究センター

日 時：平成 29 年 3 月 3 日(金)

場 所：大阪大学吹田キャンパス 理工学図書館 西館 3 階 図書館ホール

参加者：企業 11 名、産総研関係者 13 名、大学関係者 20 名、学生 23 名
合計 67 名

◆ プログラム ◆

(司会) 渋谷 陽二 (アトミックデザイン研究センター センター長)

開会の挨拶 田中 敏宏 (工学研究科長)

シンポジウム開催の挨拶 八木 康史 (大阪大学理事・副学長)

産総研の紹介と奨学制度の説明 松原 一郎 (産総研関西センター 所長代理)

◇ 講演第一部 (座長) 井藤 幹夫 (附属アトミックデザイン研究センター)

「磁性材料がつくる未来」

尾崎 公洋 (産総研中部センター)

「陽電子消滅実験と第一原理計算を用いた原子スケールの材料評価」

荒木 秀樹 (附属アトミックデザイン研究センター)

「水素吸蔵合金の高性能化のための局所構造解析」

榊 浩司 (産総研つくばセンター)

◇ 講演第二部 (座長) 勝山 茂 (工学研究科 マテリアル生産科学専攻)

「熱電モジュール作製の要素技術の開発と高性能化」

舟橋 良次 (産総研関西センター)

「プラズマプロセスの最先端：半導体デバイスの原子層精度加工から医療応用まで」

浜口 智志 (附属アトミックデザイン研究センター)

「病理工学連携研究による超 1000nm 近赤外波長域イメージング技術の開発と医用展開」

池原 譲 (産総研つくばセンター)

閉会の挨拶

長谷川 裕夫 (産総研関西センター 所長)

シンポジウム・研究会等

- (1) 第29回コンピューショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ
2016年9月5日(月)~9月9日(金)
大阪大学大学院基礎工学研究科 (豊中キャンパス)
- (2) International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology 2016 (IWAMN 2016)
2016年11月3日(木)~11月5日(土)
Location : Hanoi (Vietnam)
Organizer : VNU University of Science
Co-organizers : ベトナム材料学会
アトミックデザイン研究センター
Chairmen : Nguyen Hoang Luong, VNU University of Science
Yoji Shibutani, Osaka University, Japan
- (3) 第30回コンピューショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ
2017年2月27日(月)~3月3日(金)
大阪大学大学院基礎工学研究科 (豊中キャンパス) 産業科学研究所 (吹田キャンパス)

刊行物

- (1) CAMT Newsletter No.9 2016年4月22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 2016年6月21日発行
- (3) CAMT Newsletter No.10 2016年8月26日発行
- (4) CAMT Newsletter No.11 2016年12月28日発行



量子設計研究部門 量子表面構造設計分野

論文

- (1) “A Molecular Dynamics Study on the Thermal Transport Properties and the Structure of the Solid-Liquid Interfaces between FCC Crystal Planes of Gold in Contact with Linear Alkane Liquids”, A. R. B. Saleman, H. K. Chilukoti, G. Kikugawa, M. Shibahara, T. Ohara, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 105, (2017) pp.168-179.
- (2) “固体壁面近傍の水分子に凝固現象が与える影響に関する分子動力学解析”, 藤原邦夫, 佐々木翔平, 芝原正彦, *Thermal Science and Engineering*, Vol.25, No.1, (2017) pp.9-16.
- (3) “Thermal Conductivity Measurement of Fluoride Molten Salt FLiNaK by Transient Hot-Wire Method”, Y. Ueki, N. Fujita, J. Yagi, M. Shibahara, A. Sagara, *High Temperatures-High Pressures*, (2017) in press.
- (4) “Molecular Dynamics Study on Effects of Nanostructures on Adsorption onto Solid Surface”, T. Suwa, Y. Ueki, M. Shibahara, *Computers and Fluids*, (2017) in press.
- (5) “多層カーボンナノチューブの強度・破壊特性評価と構造欠陥の影響に関する研究”, 玉木格, 白須圭一, 宮崎孝道, 山本剛, Raman Bekarevich, 平原佳織, 島村佳伸, 井上翼, 橋田俊之, *日本機械学会論文集* Vol. 83, No. 847, Article No. 16-00283.
- (6) “Ultra-flexible spiked-shell microparticles of aerographite”, Kaori Hirahara, Koji Hiraishi, Konan Imadate, Zhenzi Xu, Yuichiro Hirota, Norikazu Nishiyama, *Carbon* vol. 118, (2017) pp. 607-614. (published online). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.03.088
- (7) “C₂H₄ adsorption on Cu(210), revisited: bonding nature and coverage effects”, Shuichi Amino, Elvis Flaviano Arguelles, Wilson Agerico Diño, Michio Okada, Hideaki Kasai, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 23621-23627 (10.1039/C6CP02488B).
- (8) “Experimental and Theoretical Studies on Oxidation of Cu-Au Alloy Surfaces: Effect of Bulk Au Concentration”, Michio Okada, Yasutaka Tsuda, Kohei Oka, Kazuki Kojima, Wilson Agerico Diño, Akitaka Yoshigoe, Hideaki Kasai, *Scientific Reports* 6 (2016) 31101-1-8 (10.1038/srep31101).
- (9) “Morphology Effect on Proton Dynamics in Nafion[®] 117 and Sulfonated Polyether Ether Ketone”, Jun Xing Leong, Wilson Agerico Diño, Azizan Ahmad, Wan Ramli Wan Daud, Hideaki Kasai, *Journal of the Physical Society of Japan* 85 (2016) 094803-1-6 (10.7566/JPSJ.85.094803).
- (10) “Enhanced Molecular Adsorption of Ethylene on Reduced Anatase TiO₂(001): Role of Surface O-vacancy”, Ganes Shukri, Wilson Agerico Diño, Hermawan Kresno Dipojono, Mohammad Kemal Augusta, Hideaki Kasai, *RSC Advances* 6 (2016) 92241-92251 (10.1039/C6RA13633H).
- (11) “Orthotropic Laminated Open-cell Frameworks Retaining Strong Auxeticity under Large Uniaxial Loading”, H. Tanaka, K. Suga, N. Iwata, Y. Shibutani, *Scientific Reports*, 7, 39816 (2017)
- (12) “First-principles study of interfacial interaction between carbon nanotube and Al₂O₃ (0001)”, Irfan Dwi Aditya, Daisuke Matsunaka, Yoji Shibutani, Go Yamamoto, *J. Applied Phys.*, Vol. 121, pp.025304-1 (2017)
- (13) “Failure Criteria of Adhesive Joints between Aluminum Circular Pipes under Multiaxial Stress State”, H. Tanaka, M. Kimura, M. Iimori, Y. Shibutani, Y. Liu, *Key Engineering Materials: the Special Issue of "Advances in Engineering Plasticity and its Application XIII"*, Vol.725, pp.383-388 (2016)
- (14) “Dislocation-based Constitutive Model of Crystal Plasticity for the Size Effect of Single Crystalline Micropillar Samples”, Bo Pan, Yoji Shibutani, Hiro Tanaka, *JSME Mechanical Engineering Journal*,

Vol.3, No.4, 15-00602(2016)

- (15) “Switching Between Two Types of Auxetic Behavior of Two-dimensional Periodic Cells with Square Rotation”, Hiro Tanaka, Tofu Nakanishi, Yoji Shibutani, *Physica Status Solidi B*, Vol.253, No.4, pp.718-725(2016)
- (16) “Effect of Surface Energy upon Size-dependent Yield Strength of Single-crystalline Hollow Micro- and Nanopillars”, Bo Pan, Hiro Tanaka, Yoji Shibutani, *Materials Science and Engineering: A*, Vol.659, No.6, pp.22-28(2016)

●国際会議

- (1) “Molecular Dynamics Study of Influence of Nanoparticle Layer on Thermal Resistance at Solid-Liquid Interface”, Y. Miyazaki, M. Shibahara, Y. Ueki, Proc. of the 27th Symposium on Transport Phenomena, Honolulu, USA, September 20-23, (2016).
- (2) “Molecular Dynamics Study on Influences of Nanostructured Surface on Heterogeneous Nucleation of Liquid Droplets”, G. Uno, M. Shibahara, Y. Ueki, Proc. of the 27th Symposium on Transport Phenomena, Honolulu, USA, September 20-23, (2016).
- (3) “Mechanism of Thermal Energy Transfer in Nanoscale Solid-Liquid Systems”, M. Shibahara, G. Kikugawa, H. K. Chilukoti, T. Ohara, Proc. of the 16th International Symposium Advanced Fluid Information, Sendai, Japan, October 10-12, (2016).
- (4) “Molecular Dynamics Study on Influences of Structures at Nanometer Scale on Interfacial Thermal Resistance at Liquid-Solid Interfaces”, M. Shibahara, The 7th International Symposium on Fluid Machinery and Fluid Engineering, Jeju, Korea, October 18- 22, (2016).
- (5) “Molecular Dynamics Study on Effect of Slit Structure at Nanometer Scale on Time and Spatially Resolved Interfacial Thermal Resistance during Condensation”, M. Shibahara, T. Suwa, K. Matsui, Proc. of the 4th International Forum on Heat Transfer, Sendai, Japan, November 2-4, (2016), IFHT2016-1897.
- (6) “Molecular Dynamics Study on Evaporation of a Single Mixture Liquid Droplet”, H. Imori, M. Shibahara, Y. Ueki, Proc. of the 4th International Forum on Heat Transfer, Sendai, Japan, November 2-4, (2016) IFHT2016-1984.
- (7) “Thermal Conductivity Measurement of Molten Salt FLiNaK by Transient Hot-Wire Method”, Y. Ueki, N. Fujita, J. Yagi, M. Shibahara, A. Sagara, Proc. of the 4th International Forum on Heat Transfer, Sendai, Japan, November 2-4, (2016) IFHT2016-1887.
- (8) “Experimental Study of Effect of Nanoparticle Layer at Solid-Liquid Interface on Thermal Resistance”, K. Kurata, Y. Ueki, M. Shibahara, Proc. of the 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, Fukuoka, Japan, March 19-22, (2017) ISMNT-6-2083.
- (9) “Molecular Dynamics Simulation on Evaporation of Single Liquid Droplet Including Mixture Component”, H. Imori, M. Shibahara, Y. Ueki, Proc. of the 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, Fukuoka, Japan, March 19-22, (2017) ISMNT-6-2103.
- (10) “Molecular Dynamics Study on Influence of Nanoparticles on Thermal Resistance over A Solid-Liquid Interface”, M. Shibahara, Y. Miyazaki, Y. Ueki, T. Ohara, Proc. of the First Asian Conference on Thermal Sciences, Jeju Island, Korea, March 26-30, (2017).
- (11) “Ultrasonic Doppler Velocimetry Experiment of High-Temperature Liquid Metal Lead-Lithium”, Y. Ueki, Y. Noguchi, J. Yagi, M. Hirabayashi, M. Shibahara, K. Ara, T. Kunugi, A. Sagara, Proc. of the First Asian Conference on Thermal Sciences, Jeju Island, Korea, March 26-30, (2017).
- (12) “Diameter-dependent Wettability of Carbon Nanotube as Studied by Atomic Force Microscopy”, Jun Konan Imadate, Kaori Hirahara, Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials - NT16, Vienna, Austria, Aug. 7-13 (2016).

- (13) “Evaluation of Tensile Fracture Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Chemical Vapor Deposition”, Itaru Tamaki, Keiichi Shirasu, Go Yamamoto, Raman Bekarevich, Kaori Hirahara, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Tomonaga Okabe, Toshiyuki Hashida, APCFS2016: Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016, Toyama, Japan, Sep. 19-22, (2016).
- (14) “Refilling of carbon nanotube cartridges for additive Nanomanufacturing”, Raman Bekarevich, Masami Toyoda, Shuichi Baba, Kaifeng Zhang, Toshihiko Nakata, Shin-ichi Taniguchi and Kaori Hirahara, Lecturing and workshop: Nanotechnology and Nanomaterial, Sebelas Maret University, Puskdiklat, Indonesia, Nov. 3-4, (2016).
- (15) “Experimental and Theoretical Studies on Oxidation of Cu-Au Alloy Surfaces—Effect of Bulk Au Concentration—”, Wilson Agerico Diño, Michio Okada, Kohei Oka, Kazuki Kojima, Ashitaka Yoshigoe, Hideaki Kasai, 32nd European Conference on Surface Science (ECOSS 32), Grenoble, France, 28 August - 2 September 2016.
- (16) “Ethylene Adsorption on Cu(210), Revisited: Bonding Nature and Coverage Effects”, Wilson Agerico Diño, Shuichi Amino, Elvis Flaviano Arguelles, Michio Okada, Hideaki Kasai, 32nd European Conference on Surface Science (ECOSS 32), Grenoble, France, 28 August- 2 September 2016.
- (17) “Revisiting H₂ Adsorption on Pd(210): Nuclear Spin Species Separation and Conversion”, Elvis Arguelles and Wilson Agerico Diño, 32nd European Conference on Surface Science (ECOSS 32), Grenoble, France, 28 August- 2 Sep 2016.
- (18) “Surface as a playground for studying gas-surface reaction dynamics: increasing the ortho-para H₂ conversion yield via molecular orientation, a case study (invited)”, Elvis Flaviano Arguelles, Ryo Kishida, Kaori Murayama, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Katsuyuki Fukutani, Kousuke Nakayama, Ayako Yajima, Seiji Yamashita, International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology 2016 (IWAMN2016) (2016).
- (19) “Surface as a playground for studying gas-surface reaction dynamics: increasing the ortho-para H₂ conversion yield via molecular orientation, a case study (invited)”, Elvis Flaviano Arguelles, Ryo Kishida, Kaori Murayama, Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Katsuyuki Fukutani, Kousuke Nakayama, Ayako Yajima, Seiji Yamashita, Stereodynamics 2016 (2016).
- (20) “Surface as a playground for studying gas-surface reaction dynamics: increasing the ortho-para H₂ conversion yield via molecular orientation, a case study (invited)”, Wilson Agerico Diño, The 2nd International Symposium on “Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices”) (2017)
- (21) “H₂ Adsorption on Pd(210): Nuclear Spin Species Separation and Conversion”, Elvis Flaviano Arguelles and Wilson Agerico Diño, The 2nd International Symposium on “Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices” (2017).
- (22) “Formation of H₂O on Pt_ML/Pd (110)”, Yasushi Masahiro, Koichi Matsutani, Takeshi Kaieda, Masako Nishizaki, Bhume Chantaramolee, Paulus Himawan Lim, Ryo Kishida, Shinichi Kunikata, Wilson Agerico Diño, The 2nd International Symposium on “Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices” (2017).
- (23) “H₂ Adsorption on Pd(210): Nuclear Spin Species Separation and Conversion”, Elvis Flaviano Arguelles and Wilson Agerico Diño, Symposium on Surface Science & Nanotechnology (SSSN Kansai) (2017).
- (24) “Formation of H₂O on Pt_ML/Pd (110)”, Yasushi Masahiro, Koichi Matsutani, Takeshi Kaieda, Masako Nishizaki, Bhume Chantaramolee, Paulus Himawan Lim, Ryo Kishida, Shinichi Kunikata,

- Wilson Agerico Diño, Symposium on Surface Science & Nanotechnology (SSSN Kansai) (2017).
- (25) “Failure Criteria of Adhesive Joints between Aluminum Circular Pipes under Multiaxial Stress State”, H. Tanaka, M. Kimura, M. Iimori, Y. Shibutani, Y. Liu, 13th Asia-Pacific Symposium on Engineering Plasticity and Its Applications (AEP2016), 4-8 December, 2016 (Hiroshima, Japan)
 - (26) “Localized Rule of Buckling Deformations of Periodic Square Cells Under Equi-biaxial Compression”, H. Tanaka, Y. Shibutani, International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE2016), 11-17 November, 2016 (Phoenix, USA)
 - (27) “Transformation Shift of Periodic Cellular Structure by Controlling Internal Stiffness”, H. Tanaka, T. Nakanishi, Y. Shibutani, 24th International Congress of Theoretical and Applied Mechanics (ICTAM2016), 21-26 August, 2016 (Montreal, Canada)
 - (28) “Elastic constants of 3D simple lattice structures studied by resonant ultrasound spectroscopy”, R. Tarumi and Y. Shibutani, PRICM 9, August 1-5, 2016 (Kyoto, Japan)
 - (29) “Out-of-plane Deformation Characteristic of a Microscopic Layer and Auxetic Behavior of their Laminated Structure”, Hiro Tanaka, Naoki Iwata, Yoji Shibutani, 12th World Congress on Computational Mechanics (WCCM XII) & 6th Asia-Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM VI) , 24-29 July, 2016 (Seoul, Korea)
 - (30) “Defects Mechanics; Three-body Problem of Defects Interaction among Crack, Dislocations and Twin Boundary in Magnesium (Invited)”, Yoji Shibutani, Daisuke Matsunaka, 3rd International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM49/ 8th International Conference on MATERIALS STRUCTURE & MICROMECHANICS OF FRACTURE (MSMF2016), 27 June to 29 June, 2016 (Brno, Czech Republic)
 - (31) “Multiaxial Stress States of Zr-base Bulk Metallic Glasses by Elastic-plastic Finite Element analyses (Invited)”, Yoji Shibutani and Bo Pan, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, (THERMEC’2016), 29 May to 3 June, 2016 (Graz, Austria)

●国内会議

- (1) 「フッ化物溶融塩 FLiNaK の熱伝導率測定」, 植木祥高, 藤田尚之, 八木重郎, 芝原正彦, 相良明男, 第 53 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2016).
- (2) 「固体壁面近傍の水分子に凝固現象が与える影響に関する分子動力学解析」, 藤原邦夫, 佐々木翔平, 芝原正彦, 第 53 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2016).
- (3) 「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に関する分子動力学的研究」, 宇野元気, 芝原正彦, 第 53 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2016).
- (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, 芝原正彦, 植木祥高, 第 53 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2016).
- (5) 「スリット状ナノ構造が凝縮時の界面熱抵抗に及ぼす影響」, 諏訪孝典, 芝原正彦, 第 53 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2016).
- (6) 「単一微小液滴の混合成分が蒸発速度に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」, 伊森大記, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2016 講演論文集(2016).
- (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, 植木祥高, 青木貴嗣, 芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2016 講演論文集(2016).
- (8) 「PbLi 流れの UDV 計測条件に関する基礎的研究」, 野口雄矢, 植木祥高, 八木重郎, 芝原正彦, 相良明男, 日本機械学会関西支部第 92 期定時総会講演会講演論文集, (2017).
- (9) 「ナノ液滴の混合成分が蒸発速度に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」, 伊森大記, 芝原正彦, 植木祥高, 日本機械学会関西支部第 92 期定時総会講演会講演論文集, (2017).
- (10) 「燃焼生成微粒子を含む液体の熱物性変化に関する研究」, 青木貴嗣, 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, (2017).
- (11) 「ナノ構造が凝縮時の界面熱抵抗に与える影響に関する分子動力学的研究」, 松井謙史朗,

- 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, (2017).
- (12) 「CNT 複合樹脂電極を用いた表面ナノバブルの形成と AFM 計測」福田大悟, 平原佳織, 第五回学術総会 マイクロ・ナノバブルの評価と更なる展開, 明治大学駿河台キャンパスリバティタワー, 東京, 2016 年 12 月 17-18 日.
 - (13) 「ヤモリ足裏を模倣した接着機構」平原佳織, 中山喜萬, 日本繊維機械学会第 2 3 回秋期セミナー, 阪大中之島センター, 大阪市, 2016 年 11 月 11 日.
 - (14) 「カーボンナノチューブ・ヤモリテープの水中接着における気泡の影響」辻田康平, 平原佳織, 日本機械学会 関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会, 大阪大学吹田キャンパス, 吹田市, 2017 年 3 月 11 日.
 - (15) 「低融点金属ナノ液滴の透過電子顕微鏡その場観察による接触角評価」大久保諒, 平原佳織 日本機械学会 関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会, 大阪大学吹田キャンパス, 吹田市, 2017 年 3 月 11 日.
 - (16) 「ナノメートル領域の濡れ現象のその場電子顕微鏡観察」平原佳織, 東京理科大学総合研究院ナノカーボン研究部門ワークショップ 2016, 東京理科大, 東京, 2017 年 3 月 13 日.
 - (17) “Pt(110), Pt_{ML}/Pd(110), Pt_ML/Ag(110)表面上における酸素解離反応”, 政広泰, 松谷耕一, 海江田武, 西崎允子, Bhume Chantaramolee, Paulus Himawan Lim, 岸田良, 国方伸一, Wilson Agerico Diño, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016).
 - (18) “Molecular and Dissociative Adsorption of O₂ on Pt(001), PtAg(001), and Pt_{ML}/Ag(001) Surfaces”, Yasushi Masahiro, Koichi Matsutani, Takeshi Kaieda, Masako Nishizaki, Bhume Chantaramolee, Paulus Himawan Lim, Ryo Kishida, Shinichi Kunikata, Wilson Agerico Diño, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016).
 - (19) “Oxygen adsorption on (111) surfaces of Pd, Pt and Pt_{ML}/Pd”, Yasushi Masahiro, Koichi Matsutani, Takeshi Kaieda, Masako Nishizaki, Bhume Chantaramolee, Paulus Himawan Lim, Ryo Kishida, Shinichi Kunikata, Wilson Agerico Diño, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016).
 - (20) “H₂ Hindered Rotation and Ortho-Para Conversion on Pd(210)”, Elvis Flaviano Arguelles, Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会(2017).
 - (21) “ナフィオン(Nafion[®])117 及びスルホン化ポリエーテルエーテルケトン(SPEEK)におけるプロトンダイナミクス・形態学的効果”, Jun Xing Leong, Wilson Agerico Diño, Azizan Ahmad, Wan Ramli Wan Daud, 笠井秀明, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会(2017).
 - (22) “Formation of H₂O on Pt_{ML}/Pd (110)”, 政広泰, 松谷耕一, 海江田武, 西崎允子, Bhume Chantaramolee, Paulus Himawan Lim, 岸田良, 国方伸一, Wilson Agerico Diño, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017).
 - (23) “ナフィオン(Nafion[®])117 及びスルホン化ポリエーテルエーテルケトン(SPEEK)におけるプロトンダイナミクス・形態学的効果”, Jun Xing Leong, Wilson Agerico Diño, Azizan Ahmad, Wan Ramli Wan Daud, 笠井秀明, 日本物理学会第 72 回年次大会 (2017).
 - (24) “Factors Affecting and Processes Related to Adsorption of CO, COH and HCO on CuPd surfaces: A Density Functional Theory Investigation”, Allan Abraham Padama, Anna Patricia Cristobal, Joey Ocon, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, 日本物理学会第 72 回年次大会 (2017).
 - (25) 「Zr 基金属ガラスのマイクロピラー圧縮変形におけるせん断帯形成の臨界サイズ」, 坂口英司, 潘渤, 渋谷陽二, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス ポスターセッション (2016.10.8-10, 神戸大学)
 - (26) 「単結晶マイクロピラーのサイズ効果を考慮した降伏関数」, 中西東風, 潘渤, 渋谷陽二, 田中展, 日本機械学会 M & M2016 材料力学カンファレンス ポスターセッション (2016-10.8-10, 神戸大学)
 - (27) 「二次元カイラル金属構造体の共鳴振動特性解析」, 垂水竜一, 金政敏, 渋谷陽二, 日本金

属学会秋期大会（大阪大学，9/21～23）

- (28) 「非線形弾性体のフォノン振動とカラー対称性」，垂水竜一，渋谷 陽二，日本物理学会秋季大会（金沢大学，9/13～9/16）

●特許

- (1) 「多節環状弾性体」，出願人：大阪大学，発明者：田中 展，岩田 直己，澁谷 陽二，出願日：2017 年 3 月，特願 2015-021350（出願）

●量子設計研究部門 量子機能材料設計分野

●論文

- (1) “Stability of pseudotwins in $D0_3$ -type alloys calculated from first principles”, Masataka Mizuno, Hiroyuki Y. Yasuda, Hideki Araki, Acta Materialia 109 (2016) 82-89.
- (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) “Vacancy clustering behavior in hydrogen-charged martensitic steel AISI 410 under tensile deformation”, Kazuki Sugita, Yasumasa Mutou, Yasuharu Shirai, Journal of Physics: Conference Series 674 (2016) 012006.
- (4) “Effects of Precipitation State on Serrated Flow in Al-Mg(-Zn) Alloys”, Katsushi Matsumoto, Yasuhiro Aruga, Hidemasa Tsuneishi, Hikaru Iwai, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Materials Transactions 57 (2016) 1101-1108.
- (5) 「金属 3D プリント技術によるカスタム照明の開発」，寺西正俊，西田一人，中野貴由，荒木秀樹，田中敏宏，粉体および粉末冶金 63 (2016) 82-84.
- (6) “Effect of silicon content on densification, mechanical and thermal properties of Al-xSi binary alloys fabricated using selective laser melting”, Takahiro Kimura, Takayuki Nakamoto, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Materials Science and Engineering A 682 (2017) 593-602.

●国内会議

- (1) 「Ag、Sn 添加 Al-Mg-Si 系合金の時効過程の陽電子消滅法による解析」，松本克史，宍戸久郎，有賀康博，清水勝士，水野正隆，荒木秀樹，軽金属学会第 130 回春期大会、大阪 (2016/5/28).
- (2) 「レーザ積層造形法を用いて作製した AC4CH アルミニウム合金の組織と機械的性質」，木村貴広，中本貴之，水野正隆，荒木秀樹，軽金属学会第 130 回春期大会、大阪 (2016/5/29).
- (3) 「Fe-Cr-Ni-Co-Mn 系高エントロピー合金の空孔形成エネルギー」，荒木秀樹，中村洋文，水野正隆，第 53 回アイソトープ・放射線研究発表会，東京 (2016/7/7).
- (4) 「BCC 金属における双晶界面の移動過程の第一原理計算」，水野正隆，安田弘行，荒木秀樹，日本金属学会第 159 回秋期講演大会、大阪 (2016/9/22).
- (5) 「V 添加ボルト用鋼の水素吸放出に伴う陽電子寿命変化」，杉田一樹，白井泰治，日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、大阪 (2016/9/23).
- (6) 「レーザ積層造形法により作製した Al - Si 二元合金の造形性および諸特性に及ぼす Si 含有量の影響」，木村貴広，中本貴之，水野正隆，荒木秀樹，粉体粉末冶金協会第 118 回秋季大会、仙台 (2016/11/11).
- (7) 「Sn 添加 Al-Mg-Si 合金の室温時効時の陽電子寿命変化」，清水勝士，杉田一樹，水野正隆，白井泰治，荒木秀樹，松本克史，宍戸久郎，有賀康博，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 (2016/12/2).
- (8) 「陽電子寿命法を用いた Sn 添加 Al-Mg-Si 合金の室温時効挙動評価」，清水勝士，杉田一樹，

水野正隆, 白井泰治, 荒木秀樹, 松本克史, 宍戸久郎, 有賀康博, 軽金属学会関西支部「若手研究者・院生による研究発表会」, 大阪 (2016/12/21)

- (9) 「 $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Mn}_{20}$ 高エントロピー合金の熱平衡空孔濃度の変化」, 山田 豊, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 吉田周平, 辻 伸泰, 白井泰治, 日本金属学会第 160 回春期講演大会、東京 (2017/3/15).

● 特許

- (1) 「アルミニウム合金材のBH性評価方法」, 発明者: 荒木秀樹, 水野正隆, 松本克史, 出願番号: 特願 2016-089764, 出願日: 2016年4月27日

量子設計研究部門 機能デバイス設計分野

● 論文

- (1) “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
- (2) “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.
- (3) “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).
- (4) “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
- (5) “Molecular Packing Structure of Mesogenic Octa-Hexyl Substituted Phthalocyanine Thin Film by X-ray Diffraction Analysis”, Masashi Ohmori, Takuya Higashi, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol.16, No.4 (2016) 3318-3321.
- (6) “Helical pitch dependence of the electro-optic characteristics in polymer/cholesteric liquid crystal nanocomposites”, Hoekyung Kim, Junji Kobashi, Yasutaka Maeda, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, *Optical Materials Express*, Vol. 6, Issue 4 (2016) 1138-1145.
- (7) “Single crystal growth and X-ray structure analysis of non-peripheral octahexyl phthalocyanine”, Masashi Ohmori, Chika Nakano, Tetsuya Miyano, Norimitsu Tohnai, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 445 (2016) 9-14.
- (8) “Planar optics with patterned chiral liquid crystals”, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *Nature Photonics*, Vol. 10, No.6 (2016) 389–392.
- (9) “Ambipolar Carrier Mobility in Binary Blend Thin Film of Non-Peripheral Alkylphthalocyanines”, Akihiko Fujii, Shohei Nakano, Hitoshi Fukui, Takashi Saito, Masashi Ohmori, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 704 (2016) 012006.
- (10) “Uniaxial crystal growth in thin film by utilizing supercooled state of mesogenic phthalocyanine”, Mihary Fiderana Ramanarivo, Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Koichi Sudoh, A. Fujii and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, Vol. 9, No.6 (2016) 061601 (4pages).
- (11) “Improved carrier balance and polarized in-plane light emission at full-channel area in ambipolar heterostructure polymer light-emitting transistors”, Takahiro Ohtomo, Kazuya Hashimoto, Hitoshi Tanaka, Yutaka Ohmori, Masanori Ozaki, Hirotake Kajii, *Organic Electronics*, Vol. 32 (2016)

213–219.

- (12) “Polychromatic Optical Vortex Generation from Patterned Cholesteric Liquid Crystals”, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 116, 22 June (2016) 253903.
- (13) “Crystal structure analysis in solution-processed uniaxially oriented polycrystalline thin film of non-peripheral octahexyl phthalocyanine by grazing incidence wide-angle x-ray scattering techniques”, Masashi Ohmori, Takashi Uno, Mitsuhiro Nakatani, Chika Nakano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 109, Issue 15 (2016) 153302 (5pages)
- (14) “Bragg reflection band width and optical rotatory dispersion of cubic blue phase liquid crystals”, Hiroyuki Yoshida, Konkanok Anucha, Yasuhiro Ogawa, Yuto Kawata, Jun-ichi Fukuda, Hirotsugu Kikuchi and Masanori Ozaki, *Physical Review E*, Vol. 94, No.4 (2016) 042703 (8 pages).
- (15) “Diffusion-based liquid crystal substitution for the improvement of electro-optic properties in polymer/cholesteric liquid crystal composites”, Yasutaka Maeda, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *Optical Materials Express*, Vol. 7, Issue 1 (2017) 85-92.
- (16) “Glass-sandwich-type organic solar cells utilizing liquid crystalline phthalocyanine”, Toshiki Usui, Yuya Nakata, Gilles De Romeo Banoukepa, Kento Fujita, Yuki Nishikawa, Yo Shimizu, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Appl. Phys. Express*, Vol. 10, No.2 (2017) 021602 (4 pages)
- (17) “Efficiency enhancement in perovskite solar cell utilizing solution-processable phthalocyanine hole transport layer with thermal annealing”, Quang-Duy Dao, Akihiko Fujii, Ryotaro Tsuji, Yuko Takeoka and Masanori Ozaki, *Organic Electronics*, Vol. 43 (2017) 156–161.
- (18) “Study on degradation mechanism of perovskite solar cell and their recovering effects by introducing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ layers”, Quang-Duy Dao, Ryotaro Tsuji, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Organic Electronics*, Vol. 43 (2017) 229-234.
- (19) “Enhanced dual-frequency operation of a polymerized liquid crystal microplate by liquid crystal infiltration”, Takayuki Kumagai, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 56, No. 4 (2017) 041601 (4 pages) .
- (20) “Miscibility and carrier transport properties in binary blend system of non-peripherally octa-hexyl-substituted phthalocyanine analogues”, Dai Nakagawa, Chika Nakano, Masashi Ohmori, Hiromichi Itani, Yo Shimizu, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Organic Electronics*, Vol. 44 (2017) 67–73.
- (21) "Increase in the growth rate of GaN crystals by using gaseous methane in the Na flux method", K. Murakami, S. Ogawa, M. Imanishi, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.56 (2017) 055502.
- (22) "Development of GaN substrate with a large diameter and small orientation deviation", T. Yoshida, M. Imanishi, T. Kitamura, K. Otaka, M. Imade, M. Shibata, and Y. Mori, *Physica Status Solidi B*, Vol.254 (2017) 1600671-1.
- (23) "Control of GaN crystal habit by solution stirring in the Na-flux method", K. Murakami, M. Imade, M. Imanishi, M. Honjo, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Nakamura, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.56 (2017) 05FA11.
- (24) "Habit control during growth on GaN point seed crystals by Na-flux method", M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.56 (2016) 01AD01-1.
- (25) "Crack-free GaN substrates grown by the Na-flux method with a sapphire dissolution technique", T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Applied Physics Express*, Vol.9 (2016) 071002-1.

- (1) “High Efficient Perovskite Solar Cell using Solution-Processable Phthalocyanine Hole Transport Layer”, Q.-D. Dao, A. Fujii, R. Tsuji, Y. Takeoka and M. Ozaki, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016)*, M-2-29, Guang Zhou, China, 6/27, 2016
- (2) “Analyses of Crystal Structure and Carrier Mobility in Single Crystalline Thin Film of Mesogenic Phthalocyanine by X-ray Diffraction and Density Functional Theory”, M. Ohmori, T. Uno, C. Nakano, A. Fujii and M. Ozaki, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016)*, M-12-7, Guang Zhou, China, 6/27, 2016
- (3) “Organic Thin-Film Solar Cells Utilizing Liquid Crystalline Semiconductors Based on Alkyl-Substituted Phthalocyanine-Porphyrin Hybrid Macrocycles”, A. Fujii, Q.-D. Dao, M. Ohmori, L. Sosa-Vargas, Y. Shimizu and M. Ozaki, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016)*, Guang Zhou, China, 6/30, 2016
- (4) “Controlling particles and light with patterned liquid crystals”, Hiroyuki Yoshida, Junji Kobashi, Kanta Sunami, Yoshinori Mouri, Koki Imamura, and Masanori Ozaki, *8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop*, Kyoto, Japan, 7/5, 2016.
- (5) “Solution-Processable Bulk-Heterojunction Solar Cells Utilizing Non-Peripherally Alkyl-Substituted Phthalocyanine-Tetrabenzoporphyrin Hybrid Macrocycles”, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9)*, Nanjing, China, 7/5, 2016
- (6) “Fabrication of Single Crystalline Thin Film of Non-Peripheral Hexyl-Substituted Phthalocyanine and Its Crystal Structure Analysis with Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering Method”, M. Ohmori, T. Uno C. Nakano, A. Fujii and M. Ozaki, *International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9)*, S34-P-004, Nanjing, China, 7/5, 2016
- (7) “Elliptical Topological Defects Lines in Nematic Liquid Crystals Generated by Surface Orientation Control”, Kanta Sunami, Koki Imamura, Tomohiro Ohuchi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop*, Kyoto, Japan, 7/6, 2016.
- (8) “Lattice Structure Observation of Cholesteric Blue Phases by Transmission Electron Microscopy”, Takuma Ohkawa, Shu Tanaka, Yuto Kawata, Ryusuke Kuwahara, Ryuji Nishi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop*, Kyoto, Japan, 7/6, 2016.
- (9) “Static and Dynamic Electro-Optic Properties of Liquid Crystal Micro-Particles in a Nematic Liquid Crystal Host”, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop*, Kyoto, Japan, 7/6, 2016.
- (10) “Cholesteric Liquid Crystals with Wide Viewing Angle Based on Random Alignment”, Yoshinori Mohri, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop*, Kyoto, Japan, 7/6, 2016.
- (11) “On the Origin of the High Carrier Mobilities of Non-Peripheral Octa-Hexyl Substituted Phthalocyanine Discogen”, Makoto Yoneya, Ayano Miyamoto, Masashi Ohmori, Yo Shimizu, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, USA, 8/3, 2016.
- (12) “Large Area Molecular Alignment based on Mesogenic Characteristics of Non-peripherally Substituted Phthalocyanine Analogues for Electronic Devices”, Masanori Ozaki, Takuya Higashi, Mihary F. Ramanarivo, Masashi Ohmori, Chika Nakano, Makoto Yoneya, Yo Shimizu, and Akihiko Fujii, *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, USA, 8/3, 2016.
- (13) “Molecular phase control in a binary system of discotic liquid crystalline macrocycles for efficient solution-processed organic solar cells”, Woong Shin, Yumi Higuchi, Kouki Kawano, Hiromichi Itani, Lydia Sosa-Vargas, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Yo Shimizu, *26th International Liquid*

- Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, USA, 8/2, 2016.
- (14) “Optical Vortex Generated from Patterned Cholesteric Liquid Crystals”, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, USA, 8/3, 2016.
 - (15) “Characterization of polymorphs of the liquid-crystalline semiconductor, non-peripheral octa-hexyl Phthalocyanine”, Makoto Yoneya, Ayano Miyamoto, Masashi Ohmori, Yo Shimizu, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, USA, 8/3, 2016.
 - (16) “Large Aperture Tunable Liquid Crystal Lens with Fresnel Structure”, Giichi Shibuya, Hiroyuki Yoshida, Shohei Yamano, and Masanori Ozaki, *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, U.S.A., 8/1, 2016.
 - (17) “Transmission Electron Microscopy of Photopolymerized Blue Phase Liquid Crystals”, Hiroyuki Yoshida, Shu Tanaka, Takuma Ohkawa, Yuto Kawata, Ryusuke Kuwahara, Ryuji Nishi, and Masanori Ozaki, *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, U.S.A., 8/3, 2016.
 - (18) “Reversible Field-Induced Switching of Anisotropic Micro-Particles in Nematic Liquid Crystals”, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, U.S.A., 8/3, 2016.
 - (19) “Tailoring light reflection from cholesteric liquid crystals”, Hiroyuki Yoshida, Junji Kobashi, and Masanori Ozaki *26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016)*, Kent, U.S.A., 8/5, 2016.
 - (20) “Mechanism of Selective Crystal Growth in Non-Peripheral Hexyl-Substituted Phthalocyanine and Tetrabenzotriazaporphyrin”, M. Ohmori, C. Nakano, A. Fujii and M. Ozaki, *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)*, ThP-T08-7, Nagoya, Japan, 8/11, 2016
 - (21) “Single Crystal Preparation and X-ray Structure Analysis of Non-peripherally Alkyl-substituted Phthalocyanine Blends”, C. Nakano, M. Ohmori, N. Tohnai, A. Fujii and M. Ozaki, *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)*, ThP-T08-16, Nagoya, Japan, 8/11, 2016
 - (22) “Chiral beam splitters based on cholesteric blue phase liquid crystals”, Masanori Ozaki, Konkanok Anucha, Yuto Kawata, Shu Tanaka, and Hiroyuki Yoshida, *SPIE Optics and Photonics, Liquid Crystals XX*, San Diego, U.S.A., 8/30, 2016.
 - (23) “Phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin hybrid macrocycles for solar cells”, Q.-D. Dao, A. Fujii, R. Tsuji, Y. Shimizu and M. Ozaki, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016 (KJF-ICOMEPE 2016)*, Y-03, Fukuoka, Japan, 9/7, 2016
 - (24) “Flat optics with spatial phase modulation based on patterned cholesteric helix”, Masanori Ozaki, Junji Kobashi, and Hiroyuki Yoshida, *6th Workshop on Liquid Crystals for Photonics*, Ljubljana, Slovenia, 9/14, 2016.
 - (25) “Flat Optics with Spatial Helix-Phase Modulation based on Patterned Cholesteric Liquid Crystal”, Masanori Ozaki, Junji Kobashi, and Hiroyuki Yoshida, *20th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2016)*, Shanghai, China, 10/20, 2016.
 - (26) “Electrical Switching Behavior of Liquid Crystal Micro-Particles in Nematic Liquid Crystals”, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, *20th International Symposium on Advanced Display Material and Devices (ADMD 2016)*, Shanghai, China, 10/20, 2016.
 - (27) “Reflection wavefront control with cholesteric LCs”, Hiroyuki Yoshida, Junji Kobashi, and Masanori Ozaki, *International Display Workshops 2016 (IDW'16)*, Fukuoka, Japan, 12/7, 2016.
 - (28) “Tunable Optical LC Deflector and Lens with Fresnel Structure”, Giichi Shibuya, Shohei Yamano,

- Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *International Display Workshops 2016 (IDW'16)*, Fukuoka, Japan, 12/9, 2016.
- (29) "Fabrication of Glass-sandwich-type Device Utilizing Liquid Crystalline Phthalocyanine and the Photovoltaic Properties", T. Usui, Y. Nakata, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016)*, P1-25, Kobe, Hyogo, Japan, 12/14, 2016
 - (30) "Thermal Phase Transition and Carrier Transport Properties in Binary Blend System of Non-peripherally Octahexyl-substituted Phthalocyanine Analogues", D. Nakagawa, C. Nakano, M. Ohmori, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016)*, P1-1, Kobe, Hyogo, Japan, 12/14, 2016
 - (31) "Organic Thin-film Solar Cell Utilizing Binary-blended Donor Material of Non-peripheral Octahexylphthalocyanine and its Analogue", K. Fujita, D. Nakagawa, Q.-D. Dao, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *The 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016)*, P1-18, Kobe, Hyogo, Japan, 12/14, 2016
 - (32) "Active liquid-crystal deflector and lens with Fresnel structure", Giichi Shibuya, Syohei Yamano, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *SPIE Photonics West Emerging Liquid Crystal Technologies XII*, San Francisco, U.S.A., 2/1, 2017.
 - (33) "Study on Degradation Mechanism of Perovskite Solar Cell and their Recovering Effects by Introducing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ Layers", Q.-D. Dao, A. Fujii, R. Tsuji and M. Ozaki, *International Conference Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics (AP-HOPV17)*, B2-6, Yokohama, Japan, 2/4, 2017
 - (34) "Creation of defect loops in nematic liquid crystals through surface orientation control", Hiroyuki Yoshida, Kanta Sunami, Tomohiro Ouchi, and Masanori Ozaki, *The 3rd Asian Conference on Liquid Crystals*, Tainan, Taiwan, 2/13, 2017.
 - (35) "Mesogenic semiconductors for large-scale electronics", Masanori Ozaki, *The 3rd Asian Conference on Liquid Crystals (ACLC 2017)*, Tainan, Taiwan, 2/14, 2017 (Plenary).
 - (36) "Field-induced orientation of liquid crystal micro-particles in a dual-frequency liquid crystal host", Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *The 3rd Asian Conference on Liquid Crystals*, Tainan, Taiwan, 2/14, 2017.
 - (37) "Hologram generation using patterned cholesteric liquid crystals", Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *The 3rd Asian Conference on Liquid Crystals*, Tainan, Taiwan, 2/14, 2017 (Poster Award).
 - (38) "Na-Flux Growth on the Tiling HVPE Wafer for the Suppression of V-Shape Valley Formation at the Coalescence Boundary", M. Imanishi, K. Murakami, M. Honjo, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, T. Yoshida, T. Kitamura, M. Shibata, Y. Mori, *International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016)*, (2016) A1.3.05.
 - (39) "Evaluation of Freestanding GaN Substrates by Dissolution of Sapphire Substrates Using Li after the Na-Flux Growth", T. Yamada, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016)*, (2016) A1.3.06.
 - (40) "Enhancement of Lateral Growth of GaN Crystal with Extremely Low Dislocation Density by Na-Flux Point Seed Technique", M. Hayashi, M. Imanishi, T. Yamada, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016)*, (2016) A1.1.09.
 - (41) "Improvement of Crystallinity of (11-22) GaN on Multi Point-Seed by Promotion of Lateral Growth Using the Na Flux Method", D. Kim, M. Imanishi, T. Yamada, M. Honjo, K. Murakami, D. Matsuo,

- H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), (2016) PS1.05.
- (42) "Study of Manufacturing Process for Free-Standing GaN Substrates Grown by HVPE Method with Hybrid Tiling Technique", T. Kitamura, T. Yoshida, K. Otaka, M. Shibata, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), (2016) PS1.04.
- (43) "Fatigue Characteristics by the Current Stress in Vertical GaN p-n Junction Diodes Fabricated on Free-Standing GaN Substrate", F. Horikiri, H. Ohta, Y. Narita, T. Yoshida, T. Kitamura, T. Nakamura, T. Mishimam, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), (2016) PS2.132.
- (44) "Fabrication of crack-free freestanding GaN substrates by dissolution of sapphire substrates using Li after the Na-flux growth", T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) Th1-T01-04.
- (45) "Interface and dislocation structures in Na flux GaN grown on MOCVD-GaN", S. Takeuchi, H. Asazu, Y. Mizuta, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori, A. Sakai, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) Tu2-T09-02.
- (46) "Improvement of crystallinity of semi-polar GaN single crystals by Na-flux point seed method", D.H. Kim, M. Imanishi, T. Yamada, M. Honjo, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) Tu1-G06-08.
- (47) "Suppression of V-shape Valley Formation at the Coalescence Boundary in 4-inch GaN Crystals Grown from Multiple HVPE Wafers by the Na-flux Growth", M. Imanishi, K. Murakami, M. Honjo, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, T. Yoshida, T. Kitamura, M. Shibata, Y. Mori, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) Th1-T01-05.
- (48) "Growth of Bulk GaN Crystals by the Na-Flux Point Seed Technique", M. Imade, M. Imanishi, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) Tu2-T09-01.
- (49) "Effects of Al additives on GaN crystal growth by the Na Flux Method", H. Imabayashi, K. Murakami, H. Takazawa, M. Honjo, M. Imanishi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) ThP-G06-35.
- (50) "Dependence of Flux Composition on Void Formation 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, Y. Mori, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) TuP-T09-16.
- (51) "Enhancement of Lateral Growth of the GaN Crystal with Extremely Low Dislocation Density during the Na-flux Growth on a Point Seed", M. Hayashi, M. Imanishi, T. Yamada, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) Tu2-T09-03.
- (52) "Fabrication of bulk GaN crystals by Na flux method with a necking technique and a coalescence growth", Y. Mori, M. Imanishi, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), (2016) T03.
- (53) "Fabrication of Crack-Free Freestanding GaN Substrates by Dissolution of Sapphire Substrates using Li after the Na-Flux Growth", T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, The 4th

International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications '16 (LEDIA '16), (2016) LED3-2.

- (54) "Transparent GaN Crystal Grown by Na-Flux Method with High Temperature", M. Hayashi, T. Sato, S. Ogawa, M. Imanishi, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, The 4th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications '16 (LEDIA '16), (2016) LEDp4-17.

●国内会議

- (1) 「Non-peripheral型アルキル置換フタロシアニンの単結晶作製とX線構造解析」, 中野知佳, 大森雅志, 宮野哲也, 藤内謙光, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第65回高分子学会年次大会, 1Pf038, 神戸, 2016/5.
- (2) 「1,4,8,11,15,18,22,25-オクタヘキシルフタロシアニン薄膜の光伝導における膜厚依存性」, 白井稔喜, バヌーケパ ジル ドウ ロメオ, 大森雅志, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第65回高分子学会年次大会, 3Pa077, 神戸, 2016/5.
- (3) 「液晶性フタロシアニン類縁体混合材料の混和性とキャリア輸送特性」, 仲川大, 渡辺光一, 藤田健斗, 大森雅志, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 第65回高分子学会年次大会, 3Pa075, 神戸, 2016/5.
- (4) 「液晶性フタロシアニン類縁体混合ドナー材料を用いたバルクヘテロ接合薄膜太陽電池の作製」, 藤田健斗, Dao Quang-Duy, 仲川大, 大森雅志, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 第65回高分子学会年次大会, 3Pd060, 神戸, 2016/5.
- (5) 「二周波駆動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304回電気材料技術懇談会, 304-8, 尼崎, 2016/7.
- (6) 「液晶性有機半導体の混和性とキャリア移動度評価」, 仲川大, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 第304回電気材料技術懇談会, 304-9, 尼崎, 2016/7. (講演奨励賞)
- (7) 「混合ドナー材料を用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池」, 藤田健斗, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 第304回電気材料技術懇談会, 304-10. 尼崎, 2016/7.
- (8) 「液晶科学に基づく塗布型有機太陽電池の開発」, 尾崎雅則, 日本液晶学会小サマースクール (SSS2016), 三浦, 2016/7. (招待講演)
- (9) 「液晶の界面配向制御により誘起されるトポロジカル楕円欠陥の形状制御」, 角南寛太, 今村弘毅, 大内智弘, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年日本液晶学会討論会, PB52, 大阪, 2016/9.
- (10) 「(110)面に配向制御したブルー相液晶の透過電子顕微鏡観察」, 大川拓真, 田中秀, 河田優人, 栗原隆亮, 西竜治, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年日本液晶学会討論会, PB46, 大阪, 2016/9.
- (11) 「フレネル構造を導入した液晶レンズにおける分子配向シミュレーション解析」, 山野翔平, 澁谷義一, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年日本液晶学会討論会, PB41, 大阪, 2016/9.
- (12) 「高分子/コレステリック液晶複合系における液晶置換手法を用いた低閾値電圧化」, 前田恭孝, 小橋淳二, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年日本液晶学会討論会, PA43, 大阪, 2016/9. (虹彩賞受賞)
- (13) 「二周波駆動液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界印加による方位制御」, 今村弘毅, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年日本液晶学会討論会, PA57, 大阪, 2016/9. (虹彩賞受賞)
- (14) 「一軸配向性基板上におけるブルー相液晶の結晶方位角の評価」, 高橋実咲, 大川拓真, 河田優人, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年日本液晶学会討論会, PA07, 大阪, 2016/9. (虹彩賞受賞)
- (15) 「液晶性フタロシアニンフタロシアニンの結晶間相転移挙動と結晶多形形成過程に関する研究」, 大森雅志, 中野知佳, 藤井彰彦, 米谷慎, 清水洋, 尾崎雅則, 2016年液晶討論会, PA61, 大阪, 2016/9.
- (16) 「フタロシアニン類縁体混合液晶における熱相転移挙動とキャリア輸送特性」, 仲川大, 中

- 野知佳, 大森雅志, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 2016年液晶討論会, PB61, 大阪, 2016/9.
- (17) 「non-peripheral型フタロシアニン類縁体の液晶性とキャリア移動特性」, ソーサーヴァルガス リディア, 井谷弘道, ダオ カンデュイ, アンドリュウ キャミッジ, クック マイケル, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 清水洋, 2016年液晶討論会, PB12, 大阪, 2016/9.
- (18) “Self-assembling hetero-junction structures based on perfluoroalkylated phthalocyanine and PCBM attributed to fluorophobic/fluorophilic interactions”, シン ウン, 樋口由美, ソーサーヴァルガス リディア, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 清水洋, 2016年液晶討論会, PA14, 大阪, 2016/9.
- (19) “Columnar arrangements of immiscible blend systems between octahexyl-substituted discotic liquid crystalline phthalocyanine and tetrabenzoporphyrin for organic solar cells”, Shin Woong, 樋口由美, 川野倅暉, Sosa-Vargas Lydia, 井谷弘道, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 清水洋, 2016年液晶討論会, 2B08, 大阪, 2016/9.
- (20) 「光パターン配向させたコレステリック液晶を利用した反射波面制御」, 小橋淳二, 毛利文律, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016年日本液晶学会討論会, 3C08, 大阪, 2016/9.
- (21) 「塗布法によるフタロシアニン配向薄膜の作製および微小角入射広角X線散乱による結晶構造解析」, 大森雅志, 宇野貴志, 中野知佳, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2016年第77回応用物理学会学術講演会, 13p-B5-7, 新潟, 2016/9.
- (22) 「液晶性フタロシアニン類縁体混合ドナー材料を用いたバルクヘテロ接合薄膜太陽電池」, 藤田健斗, 仲川大, Dao Quang-Duy, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 2016年第77回応用物理学会学術講演会, 15a-A41-3, 新潟, 2016/9.
- (23) 「液晶性フタロシアニンを用いたガラスサンドイッチセル型有機太陽電池」, 臼井稔喜, 仲田裕哉, Banoukepa Gilles De Romeo, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 2016年第77回応用物理学会学術講演会, 15a-A41-4, 新潟, 2016/9.
- (24) “High efficient solar cell utilizing phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin hybrid macrocycles”, Quang Duy Dao, Akihiko Fujii, Ryotaro Tsuji, Yuko Takeoka, Yo Shimizu, Masanori Ozaki, 2016年第77回応用物理学会学術講演会, 15a-A41-5, 新潟, 2016/9.
- (25) “Ionization Potential Studies on Self-Assembling Perfluoroalkylated Phthalocyanine and PC61BM affected by Fluorophilic/Fluorophobic Interaction”, Woong Shin, Yumi Higuchi, Lydia Sosa-Vargas, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Yo Shimizu, 2016年第77回応用物理学会学術講演会, 16a-A41-9, 新潟, 2016/9.
- (26) 「光パターン配向させたコレステリック液晶を利用した広帯域光渦生成」, 小橋淳二, 吉田浩之, 尾崎雅則, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-P1-8, 新潟, 2016/9.
- (27) 「真に分子の魅力を生かしたエレクトロニクス材料である液晶とその尽きない可能性」, 尾崎雅則, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会「有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会」, 浜松, 2016/9. (招待講演)
- (28) 「液晶分子のねじれ構造とオプティクス」, 尾崎雅則, 吉田浩之, 電子情報通信学会有機エレクトロニクスデバイス・材料に関する研究討論会, 吹田, 2016/9. (招待講演)
- (29) 「溶液プロセスによるフタロシアニン誘導体配向薄膜の作製と三次元X線結晶構造解析」, 大森雅志, 宇野貴志, 中谷光宏, 中野知佳, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, OME2016-35, 吹田, 2016/9.
- (30) 「テトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体を用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池におけるフタロシアニン添加効果」, 藤田健斗, 仲川大, 中野知佳, Dao Quang-Duy, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 有機エレクトロニクスデバイス・材料に関する研究討論会, P-03, 大阪, 2016/9.
- (31) 「Non-peripheral型アルキル置換フタロシアニン単結晶における異種分子混合効果」, 中野知佳, 大森雅志, 藤井彰彦, 藤内謙光, 尾崎雅則, 有機エレクトロニクスデバイス・材料に関する研究討論会, P-12, 大阪, 2016/9.

- (32) 「パターン配向したネマティック液晶における楕円計上の欠陥線対生成」, 吉田浩之, 角南寛太, 大内智弘, 尾崎雅則, 第6回ソフトマター研究会, PD-09, 北海道大学, 2016/10.
- (33) 「光配向法を用いた配向制御によるコレステリック液晶の反射光拡散」, 毛利文律, 小橋淳二, 吉田浩之, 尾崎雅則, 平成28年電気関係学会関西連合大会, G6-1, 大阪, 2016/11 (連合大会奨励賞受賞)
- (34) 「液晶配向場中における分子配向性マイクロ粒子の電界印加による運動制御」, 今村 弘毅, 吉田 浩之, 尾崎 雅則, 平成28年電気関係学会関西連合大会, P-08, 大阪, 2016/11.
- (35) 「液晶性フタロシアニンを用いたガラスサンドイッチセル型デバイスの作製と太陽電池特性」, 臼井稔喜, 仲田裕哉, Banoukepa Gilles De Romeo, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 平成28年電気関係学会関西支部連合大会, G6-3, 大阪, 2016/11.
- (36) 「液晶性フタロシアニン類縁体混合系の熱相転移観察とキャリア移動度評価」仲川大, 中野知佳, 大森雅志, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 平成28年電気関係学会関西支部連合大会, G6-2, 大阪, 2016/11.
- (37) 「Non-peripheral型アルキル置換フタロシアニン系2成分混晶における分子パッキング構造」, 中野知佳, 大森雅志, 藤井彰彦, 藤内謙光, 尾崎雅則, 第26回日本MRS年次大会, B1-O20-002, 横浜, 2016/12.
- (38) 「液晶性フタロシアニンを用いた単結晶薄膜の作製」, 藤井彰彦, 東 卓也, 大森雅志, 宇野貴志, ラマナナリヴォ ミハリ フィデラナ, 安西佑策, 中谷光宏, 北川貴大, 須藤孝一, 尾崎雅則, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, OME2016-71, 南知多町, 2017/1.
- (39) 「液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池」, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第307回電気材料技術懇談会, 大阪, 2017/1.
- (40) 「液晶性有機半導体と太陽電池応用」, 尾崎雅則, 藤井彰彦, 清水洋, 米谷慎, 日本学術振興会第142委員会(情報処理用有機材料)A部会研究会, 東京, 2017/2. (招待講演)
- (41) 「結晶多形を示すアルキルフタロシアニンの単結晶薄膜成長」, 藤井彰彦, 東卓也, 大森雅志, 宇野貴志, ラマナナリヴォ ミハリ フィデラナ, 安西佑策, 中谷光宏, 北川貴大, 須藤孝一, 尾崎雅則, 2017年第64回応用物理学関係連合講演会, 14p-313-5, 横浜, 2017/3.
- (42) 「溶液媒介多形転移によるフタロシアニン誘導体単結晶薄膜の作製と電気的性質」, 安西佑策, 東卓也, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2017年第64回応用物理学関係連合講演会, 15a-P8-16, 横浜, 2017/3.
- (43) 「バーコート法によるフタロシアニン薄膜の作製と分子配向特性」, 中谷光宏, 大森雅志, 宇野貴志, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2017年第64回応用物理学関係連合講演会, 15a-P8-15, 横浜, 2017/3.
- (44) 「液晶性フタロシアニンのバーコート配向薄膜を用いた電界効果トランジスタの作製と電気的異方性」, 大森雅志, 中谷光宏, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2017年第64回応用物理学関係連合講演会, 16a-302-9, 横浜, 2017/3.
- (45) 「ガラスサンドイッチセル構造を有するバルクヘテロ接合型有機太陽電池」, 仲田裕哉, 臼井稔喜, 清水洋, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2017年第64回応用物理学関係連合講演会, 16p-P6-2, 横浜, 2017/3.
- (46) 「Photo-CELIV法による液晶性フタロシアニン薄膜の正孔移動度評価」, 西川裕己, 池原成拓, 藤田健斗, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2017年第64回応用物理学関係連合講演会, 16p-P6-9, 横浜, 2017/3.
- (47) 「Na フラックスサファイア溶解法において種結晶厚がGaN 結晶反りに与える影響」, 山田拓海, 村上 航介, 中村 幸介, 今林 弘毅, 本城 正智, 垣之内 啓介, 針宮 健太, 北村 智子, 今西 正幸, 今出 完, 吉村 政志, 森 勇介, 第64回応用物理学学会春季学術講演会, (2017) 17p-P3-15.
- (48) 「OVPE法による長時間厚膜GaN成長に向けた多結晶生成の抑制」, 郡司 祥和, 山口 陽平,

- 谷山 雄紀, 北本 啓, 今西 正幸, 今出 完, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第64回応用物理学会春季学術講演会, (2017) 17a-503-6.
- (49) 「Naフラックスポイントシード法における転位密度のマスクパターン依存性」, 澤田 友貴, 山田 拓海, 村上 航介, 本城 正智, 今西 正幸, 今出 完, 吉村 政志, 森 勇介, 第64回応用物理学会春季学術講演会, (2017) 15p-503-11.
- (50) 「Naフラックス法を用いたGaN結晶成長における気体状炭素の添加効果」, 武田 直樹, 今西 正幸, 村上 航介, 林 正俊, 今出 完, 吉村 政志, 森 勇介, 第64回応用物理学会春季学術講演会, (2017) 15p-503-10.
- (51) 「Naフラックス法におけるステップバンチングを活用した転位伝播抑制」, 蔵本 流星, 今西 正幸, 本城 正智, 村上 航介, 今林 弘毅, 今出 完, 吉村 政志, 森 勇介, 第64回応用物理学会春季学術講演会, (2017) 15p-503-9.
- (52) 「Naフラックスポイントシード法におけるGaN単結晶成長速度の向上」, 林 正俊, 今西 正幸, 山田 拓海, 松尾 大輔, 村上 航介, 丸山 美帆子, 今出 完, 吉村 政志, 森 勇介, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, (2016) 15a-A21-3.
- (53) 「Naフラックス法におけるサファイア溶解による低反りGaNウエハの作製」, 山田 拓海, 今西 正幸, 中村 幸介, 村上 航介, 今林 弘毅, 本城 正智, 丸山 美帆子, 今出 完, 吉村 政志, 森 勇介, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, (2016) 15a-A21-2.
- (54) 「X線マイクロ回折による種結晶表面・成長モード制御NaフラックスGaNの微視的結晶構造解析」, 水田 祐貴, 竹内 正太郎, 今西 正幸, 今出 完, 今井 康彦, 木村 滋, 森 勇介, 酒井 朗, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, (2016) 15a-A21-1.
- (55) 「タイリング法による直径7インチGaN自立結晶の作製」, 吉田 丈洋, 今西 正幸, 北村 寿朗, 大高 健治, 柴田 真佐知, 今出 完, 森 勇介, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, (2016) 14p-A21-6.
- (56) 「GaNバルク結晶成長の新展開」, 森 勇介, 今西 正幸, 吉村 政志, 今出 完, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, (2016) 14p-A21-3.
- (57) 「メタンガスを添加したNaフラックス法におけるGaN成長速度の向上」, 今出 完, 小川 翔梧, 今西 正幸, 村上 航介, 今林 弘毅, 松尾 大輔, 本城 正智, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第8回窒化物半導体結晶成長講演会, (2016) Tu-23.
- (58) 「Naフラックス法によるマルチポイントシード上への(11-22)GaN結晶成長」, 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8回窒化物半導体結晶成長講演会, (2016) Tu-22.
- (59) 「Naフラックス法によるマルチポイントシード上への(11-22)GaN結晶成長」, 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8回窒化物半導体結晶成長講演会, (2016) Mo-5.

表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野

論文

- (1) “Effects of Hydrogen Ion Irradiation on Zinc Oxide Etch”, Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Pascal Friederich, Karin Fink, Masanaga Fukasawa, Akiko Hirata, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Tech. A* (2017) *in press*.
- (2) “Etching yields and surface reactions of amorphous carbon by fluorocarbon ion irradiation”, Kazuhiro Karahashi, Hu Li, Kentaro Yamada, Tomoko Ito, Satoshi Numazawa, Ken Machida, Kiyoshi Ishikawa, and Satoshi Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2017), *in press*.
- (3) “Progress and prospects in nanoscale dry processes - How can we control atomic layer reactions?”,

Kenji Ishikawa, Kazuhiro Karahashi, Takanori Ichiki, Jane P. Chang, Steven M. George, W. M. M. Kessels, Hae June Lee, Stefen Tinck, Jung Hwan Um, and Keizo Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2017), *in press*.

- (4) “Low-energy mass-selected ion beam production of fragments produced from hexamethyldisiloxane for the formation of silicon oxide film”, S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, M. Kiuchi, *Surface and Coatings Technology*, 313 (2017) 402-406.
- (5) “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. Pfeiger, 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, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** (2016) 053002 (pp59).
- (6) “Molecular dynamics study on fluorine radical multilayer adsorption mechanism during Si, SiO₂, and Si₃N₄ etching processes”, Satoshi Numazawa, Ken Machida, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 116204 (pp6).
- (7) “Low-energy SiC₂H₆⁺ and SiC₃H₉⁺ ion beam productions by the mass-selection of fragments produced form hexamethyldisilane for SiC film formations”, S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, M. Kiuchi, *AIP Advances*, **6** (2016) 125029 (pp6).

● 国際会議

- (1) “Plasma-Liquid Interaction”, Satoshi Hamaguchi, *Mini-course on low-power atmospheric pressure plasma sources*, the 43rd IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS2016: June 20-24, 2016, The Banff Center, Banff, Alberta, Canada) [invited]
- (2) “Generation and transport of liquid-phase reactive species due to plasma-liquid interaction”, Kazumasa Ikuse, Tomoko Ito, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the 43rd IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS2016: June 20- 24, 2016, The Banff Center, Banff, Alberta, Canada)* 4F-7.
- (3) “Numerical Simulations of Plasma-Generated Reactive Species in Water”, Kazumasa Ikuse, Tomoko Ito, and Satoshi Hamaguchi, Gordon Research Conference (GRC) Plasma Processing Science “*Plasmas with Complex Interactions - Exploiting the Non-Equilibrium*” (July 24-29, 2016, Proctor Academy, Andover, NH, USA).
- (4) “Liquid-Phase Chemically Reactive Species generated by Water Discharges or Atmospheric-Pressure Discharges”, Kazumasa Ikuse, Tomoko Ito, Satoshi Hamaguchi, IVC 20th International Vacuum Congress (IVC-21, Aug. 21-26, 2016, Busan, Korea). [invited]
- (5) “Numerical simulations of plasma-induced metabolic responses of *Escherichia coli*”, K. Ikuse and S. Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of 6th International Conference on Plasma Medicine (ICPM6)* (ed. by K. Hensel, B.Tarabová, K. Kučhrová, Z. Koval’ová Mario Janda, and Z. Machala, September 4-9, 2016, Bratislava, Slovakia) P3-68, p.313.
- (6) “Analyses of surface reactions and damage formation in plasma etching processes: a study based on beam experiments and molecular dynamics simulation”, S. Hamaguchi, H. Li, T. Ito, M. Isobe, and K. Karahashi, The 6th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP2016: Sept. 26-29, 2017: Dream Center, Gyeongju, Korea) [invited]
- (7) “Numerical simulation of the generation of reactive oxygen and nitrogen species (RONS) in water by atmospheric-pressure plasmas and their effects on *Escherichia coli* (*E. coli*)”, Kazumasa Ikuse and Satoshi Hamaguchi, *the Bulletin of the American Physical Society*, **61**, (9), 115 (2016); the 69th Annual Gaseous Electronics Conference (GEC16: Oct. 10-14, 2016, Ruhr University of

- Bochum, Bochum, Germany) SR3-3.
- (8) “Atomic-scale Surface Reaction Mechanisms of Plasma Processing for Modern Semiconductor Devices”, Satoshi Hamaguchi and Kazuhiro Karahashi, *in the book of abstracts of the International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology 2016 (IWAMN 2016: 3-5 November 2016, Ha Noi, Vietnam) A1-I1-1*, p.36 [invited].
 - (9) “Atomic-scale analyses of plasma etching for unconventional materials in microelectronics”, Satoshi Hamaguchi and Kazuhiro Karahashi, *in the Book of Abstracts of the AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nov. 6-11, 2017, Nashville, TN, USA) PS+AS+SS-MoA1* [invited].
 - (10) “Plasma-based Functionalization of Polystyrene Surfaces of Cell Culture Plates”, Kazuma Nishiyama, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Kensaku Gotoh, Michiro Isobe, Mina Okamoto, Akira Myoui, Hideki Yoshikawa, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nov. 6-11, 2017, Nashville, TN, USA) PB+BI+PS-MoA11*.
 - (11) “Molecular Dynamics Simulation of Ni Etching by CO Plasmas”, Akito Kumamoto, Nicolas A. Mauchamp, Michiro Isobe, Kohei Mizotani, Hu Li, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, S. Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nov. 6-11, 2017, Nashville, TN, USA) PS1-ThM13*
 - (12) “Etching Mechanisms of Transparent Conducting Oxides by Hydrocarbon Plasmas”, Hu Li, Pascal Friederich, Karin Fink, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nov. 6-11, 2017, Nashville, TN, USA) PS-ThA8*.
 - (13) “Surface Reactions of Magnetic Materials by CO Cluster Beams”, Kazuhiro Karahashi, Toshio Seki, Jiro Matsuo, Kohei Mizotani, Keizo Kinoshita, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nov. 6-11, 2017, Nashville, TN, USA) PS-ThA11*.
 - (14) “Mechanisms of chemically enhanced etching of ZnO by hydrocarbon plasma”, Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Tetsuya Tatsumi, Pascal Friederich, Karin Fink, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of the 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016) (November 21-22, 2016, Conference Hall, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, Japan) P-12*, pp.67-68.
 - (15) “Surface reactions of amorphous carbon layers by argon and fluorocarbon ion beams”, Kazuhiro Karahashi, Hu Li, Tomoko Ito, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of the 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016) (November 21-22, 2016, Conference Hall, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, Japan) P-24*, pp.89-90.
 - (16) “Molecular dynamics simulation of surface reactions in atomic layer etching of Si₃N₄”, Ryoko Sugano, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *in Proceedings of the 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016) (November 21-22, 2016, Conference Hall, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, Japan) P-29*, pp.99-100.
 - (17) “Atomic Scale Analyses of Plasma Surface Reactions using Molecular Dynamics Simulations and Ion/radical Beam Experiments”, Satoshi Hamaguchi, Hu. Li, Tomoko Ito, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, *in the Book of Abstracts of the 2nd Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings & Interfaces (pacsurf2016, Dec. 11-15,2016, Hapuna Beach Prince Hotel, Kohala Coast, Hawaii) TF-WeM10*, p.86.
 - (18) “Challenges of plasma etching: reactive ion etching of non-conventional materials”, Satoshi Hamaguchi, Hu Li, Tomoko Ito, Michiro Isobe, and Kazuhiro Karahashi, *The 21st Symposium on Application of Plasma Processes (SAPP XXI: Jan. 13-18, 2017, Strbske Pleso, Slovakia)*. [invited]
 - (19) “Plasma processing for biomedical applications”, Satoshi Hamaguchi, Seminar, Department of

Experimental Physics, Comenius University (19 Jan. 2017, Comenius University, Bratislava, Slovakia) [invited].

- (20) “Plasma Etching of Unconventional Materials: Is There Any Systematic Approach?”, Satoshi Hamaguchi, Semicon Korea (Feb. 8 – 10, 2017, COEX, Seoul, Korea) [invited]
- (21) “Analyses of plasma surface interactions with atomic-level numerical simulations and ion/radical beam experiments”, Satoshi Hamaguchi, SPEC (Samsung Plasma Experts Community) Seminar (10 February 2017, Semiconductor R&D Center, Samsung Electronics Co., Ltd., Hwaseong, Gyeonggi, Korea) [invited]

●国内会議

- (1) 「原子層エッチングプロセスの現状と課題」、唐橋一浩、2nd Atomic Layer Process (ALP) Workshop (2016年7月15日、東京大学工学部4号館、東京都文京区) [招待講演]
- (2) 「水面へのプラズマ照射による気液界面水和電子反応シミュレーション」、幾世和将、浜口智志、2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月13日~16日、朱鷺メッセ、新潟県新潟市) 16a-B13-10.
- (3) 「SiN 原子層エッチングにおける表面反応分子動力学シミュレーション」、菅野量子、磯部倫郎、浜口 智志、2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月13日~16日、朱鷺メッセ、新潟県新潟市) 予稿集 13a-B9-4.
- (4) 「ITO 炭化水素プラズマエッチングにおける水素イオン照射の化学的効果」、李虎、唐橋一浩、深沢正永、長畑和典、辰巳哲也、浜口 智志、2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月13日~16日、朱鷺メッセ、新潟県新潟市) 予稿集 13a-B9-72.
- (5) 「一酸化炭素プラズマからのイオン照射によるニッケルスパッタリングの解析」、熊本顕人、Mauchamp A. Nicolas、磯部倫郎、溝谷浩平、李虎、伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志、2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月13日~16日、朱鷺メッセ、新潟県新潟市) 予稿集 13a-B9-8
- (6) 「インジウム担持ゼオライト触媒活性のインジウムドーピング依存性」、吉村智、西本能弘、木内正人、安田誠、第77回応用物理学会秋季学術講演会(2016年9月13-16日、新潟朱鷺メッセ) 13p-P4-2
- (7) 「マルチビーム実験によるプラズマ表面相互作用に関する研究—超高真空環境におけるプラズマエッチングシミュレーション実験」、岡田裕貴、唐橋一浩、浜口智志、SEMICON JAPAN (2017年12月13日-15日、東京ビッグサイト、東京都江東区有明) #1113
- (8) 「分子動力学法による Si および SiO₂ の高エネルギーでのスパッタリングイールドの数値シミュレーション」、岡田裕貴、藤井達也、村上雄一、磯部倫郎、唐橋一浩、浜口智志、SEMICON JAPAN (2017年12月13日-15日、東京ビッグサイト、東京都江東区有明) #1113
- (9) 「プラズマ医療研究の現状と将来展望」、浜口智志、第8回プラズマ医療・健康産業シンポジウム 予稿集(2016年12月22日、(国研)産業技術総合研究所・臨海副都心センター 別館11階)
- (10) 「プラズマ医療: 医療における放電プラズマの活用」、浜口智志、関西広域連合:研究成果企業化促進セミナー、メディカルジャパン 2017大阪 第3回日本医療総合展(2017年2月15日~17日、インテック大阪、大阪府大阪市住之江区) .
- (11) 「プラズマ医療: 医療における放電プラズマ」、伊藤智子、メディカルジャパン 2017大阪 第3回日本医療総合展 関西広域連合ブース(2017年2月15日~17日、インテック大阪、大阪府大阪市住之江区) パネル展示。
- (12) 「ビーム実験によるエッチング反応解析」、唐橋一浩 日立ハイテクノロジーズ・セミナー(2017年3月21日(火)、株式会社日立ハイテクノロジーズ 笠戸事業所、山口県下松市) 招待.
- (13) 「プラズマプロセスの最先端: 半導体デバイスの原子層精度加工から医療応用まで」、浜口

智志、大阪大学大学院工学研究科・産総研合同シンポジウム：工学研究科材料系/アトミックデザイン研究センター・産総研共同研究シンポジウム（2017年3月3日(金)、大阪大学吹田キャンパス理工学図書館西館3階図書館ホール、大阪府吹田市）[招待講演]

- (14) 「プラズマプロセス制御のためのプラズマシミュレーション基礎～表面反応の理解を中心に～」、浜口智志、チュートリアル（2017年3月14日(火)09:00～12:10）：第64回応用物理学会春季学術講演会（2017年3月14日-17日、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市）141-413-1 [招待講演]
- (15) 「プラズマ照射によるポリスチレン細胞培養皿表面のアミノ基修飾」、伊藤智子、西山一馬、杉本敏司、浜口智志、第64回応用物理学会春季学術講演会（2017年3月14日-17日、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市）予稿集16a-313-1
- (16) 「フッ素およびフロロカーボンイオン (F^+ , CF^+ , CF_3^+)によるアモルファスカーボン膜 (a-C) に対するエッチング特性)」、唐橋一浩、李虎、山田健太郎、伊藤智子、沼沢聡志、町田顕、石川清志、浜口智志、第64回応用物理学会春季学術講演会（2017年3月14日-17日、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市）予稿集17a-313-1
- (17) 「透明電極材料のエッチングにおける He^+ イオン照射効果」、李虎、唐橋一浩、深沢正永、長畑和典、辰巳哲也、浜口智志、第64回応用物理学会春季学術講演会（2017年3月14日-17日、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市）予稿集17a-313-7
- (18) 「第一原理計算による透明電極材料のエッチングにおける水素効果の解明」、李虎、Friederich Pascal、Fink Karin、Wenzel Wolfgang、唐橋一浩、深沢正永、長畑和典、辰巳哲也、浜口智志、第64回応用物理学会春季学術講演会（2017年3月14日-17日、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市）予稿集17a-313-8
- (19) 「MDシミュレーションを用いた水素によるSiNエッチングの表面反応解析」、菅野量子、磯部倫郎、浜口智志、第64回応用物理学会春季学術講演会（2017年3月14日-17日、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市）予稿集17a-313-10
- (20) 「ヘキサメチルジシランの解離フラグメントの低エネルギーイオンビーム生成とシリコンカーバイド成膜」、吉村智、杉本敏司、木内正人、第44回応用物理学会春季学術講演会（2017年3月14-17日、パシフィコ横浜）17p-313-1

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) “Photoexcited ZnO nanoparticles with controlled defects as a highly sensitive oxygen sensor”, T. Goto, Y. Shimizu, H. Yasuda, T. Ito, Appl. Phys. Lett. **109**, 023104-1-4 (2016).
- (2) “ZnO nanorods prepared via ablation of Zn with millisecond laser in liquid media”, M. Honda, T. Goto, T. Owashi, A. G. Rozhin, S. Yamaguchi, T. Ito, S. A. Kulinich, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 23628-23637 (2016).
- (3) “Plasma-induced Synthesis of ZnO Spheroidized Particles in Microdroplets”, M. Tsumaki, Y. Shimizu, T. Ito, Proc. of 34th Symposium on Plasma Processing and the 29th Symposium on Plasma Science for Materials (SPP-34/SPSM29), Hokakido, Japan (2 pages) (2016).
- (4) “Low-energy mass-selected ion beam production of fragments produced from hexamethyldisiloxane for the formation of silicon oxide film”, Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Kensuke Murai, Masato Kiuchi, Surf. Coat. Technol. **313** (2017) 402–406.
- (5) “Low-energy $SiC_2H_6^+$ and $SiC_3H_9^+$ ion beam productions by the mass-selection of fragments produced from hexamethyldisilane for SiC film formations”, Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Kensuke Murai, Masato Kiuchi, AIP Advances **6**, 125029 (2016).

● 国際会議

- (1) “Multi-wave coupling and non-linear interactions in DC planar magnetron microdischarges”, N Gascon, C Young, T Ito, M Cappelli, 58th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics, San Jose, CA, USA, Oct. 31-Nov. 4, 2016.
- (2) “Plasma-water systems studied with optical diagnostics including sum-frequency generation spectroscopy”, T. Ito, 69th Annual Gaseous Electronics Conference, Bochum, Germany, Oct. 10-14, 2016. [invited]
- (3) “OH rotational temperature measurements via a two temperature distribution analysis in plasma with water microdroplets”, M. Tsumaki, T. Ito, 69th Annual Gaseous Electronics Conference, Bochum, Germany, Oct. 10-14, 2016.
- (4) “Temporally resolved plasma spectroscopy for analyzing natural gas components”, K Kobayashi, N Tsumaki, T Ito, 69th Annual Gaseous Electronics Conference, Bochum, Germany, Oct. 10-14, 2016.
- (5) “Conversion of high-pressure carbon dioxide by laser-induced plasma”, T Goto, H Suzuki, M Koizumi, T Ito, 69th Annual Gaseous Electronics Conference, Bochum, Germany, Oct. 10-14, 2016.
- (6) “Plasma-based Functionalization of Polystyrene Surfaces of Cell Culture Plates”, Kazuma Nishiyama, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Kensaku Gotoh, Michiro Isobe, Mina Okamoto, Akira Myoui, Hideki Yoshikawa, and Satoshi Hamaguchi, the AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nov. 6-11, 2017, Nashville, TN, USA) PB+BI+PS-MoA11.

● 国内会議

- (1) 「Plasma-induced synthesis of ZnO spheroidized particles in microdroplets」 妻木正尚, 清水禎樹, 伊藤剛仁, 34th Symposium on Plasma Processing and the 29th Symposium on Plasma Science for Materials (SPP-34/SPSM29), 北海道大学, 2017年1月16-18日.
- (2) 「A computational study of photon-enhanced thermionic energy conversion」 T. Ito, H. Takao, K. Kobayashi, T. Miyagaki, M. A. Cappelli, 第26回日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館他, 2016年12月19-22日.
- (3) 「ミストを含む気体におけるプラズマ現象と応用」 伊藤剛仁, 妻木正尚, 清水禎樹, 第33回プラズマ・核融合学会年会, 東北大学, 2016年11月29日-12月2日. [invited]
- (4) 「プラズマ誘起マイクロ液相反応によるナノ粒子合成」 伊藤剛仁, 妻木正尚, 近藤崇博, 清水禎樹, 第32回九州・山口プラズマ研究会, 佐賀大学他, 2016年11月19-20日. [invited]
- (5) 「和周波発生分光によるプラズマ-液相界面の計測」 伊藤剛仁, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 2016年9月13-16日. [invited]
- (6) 「二温度分布を用いたミストプラズマのOH回転温度測定」 妻木正尚, 伊藤剛仁, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 2016年9月13-16日.
- (7) 「金属ターゲットを用いた高圧レーザー誘起プラズマによる二酸化炭素変換」 後藤拓, 小泉仁人, 鈴木裕貴, 近藤 崇博, 伊藤剛仁, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 2016年9月13-16日.
- (8) 「ヘキサメチルジシランの解離フラグメントの低エネルギーイオンビーム生成とシリコンカーバイド成膜」, 吉村 智, 杉本 敏司, 木内 正人, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 16a-313-1, 2017年3月14-17日.
- (9) 「プラズマ照射によるポリスチレン細胞培養皿表面のアミノ基修飾」, 伊藤智子, 西山一馬, 杉本敏司, 浜口智志, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 16a-313-1, 2017年3月14-17日.



表面反応制御設計研究部門 プラズマ応用設計分野

● 論文

- (1) "Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma in Root Canal Disinfection: The Efficacy of Plasma-Treated Water as a Root Canal Irrigant", Kaname Yamamoto, Tomoko Ohshima, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Hiromitsu Yamazaki, Nobuko Maeda, Noriyasu Hosoya, *Asian Pacific Journal of Dentistry*, 17, 23-30 (2017).
- (2) "Plasma-treated Water Eliminates *Streptococcus mutans* in Infected Dentin Model", Tatsuya Tasaki, Tomoko Ohshima, Emi Usui, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Nobuko Maeda, Yasuko Momoi, *Dental Materials Journal* (2017) (in print).
- (3) "Physicochemical properties of bactericidal plasma-treated water", Satoshi Ikawa, Atsushi Tani, Yoichi Nakashima, Katsuhisa Kitano, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49, 4255401 (2016).

● 国際会議

- (1) "Peroxynitric acid: a key chemical species in plasma-treated water with the reduced-pH method for effective and safety disinfection", Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Takashi Yokoyama, Norihito Kawashita, Atsushi Tani, *International Conference on Plasmas with Liquids (ICPL 2017)*, Prague, Czech Republic, (2017/3/5-9). (Invited talk)
- (2) "Facile construction of anti-oxidative cell culture dish by atmospheric plasma", Yutaka Ikeda, Katsuhisa Kitano, Yukio Nagasaki, *MANA International Symposium 2017*, Tsukuba, Japan (2017/2/28-3/3).
- (3) "Bactericidal active ingredient in cryopreserved plasma-treated water with the reduced-pH method for plasma disinfection", Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, Takashi Yokoyama, Tomoko Ohshima, *69th Annual Gaseous Electronics Conference*, Bochum, Germany, (2016/10/10-14).
- (4) "Analysis about oxidation of amino acid residues with $\text{HOO}\cdot$ radical", Yusuke Kawashima, Norihito Kawashita, Tatsuya Takagi, Katsuhisa Kitano, *International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems (MSCRS2016)*, Nagoya University, Japan, (2016/10/10-13).
- (5) "Identification of chemical species for bactericidal effects of cryo-preserved plasma-treated water", Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, Takashi Yokoyama, Tomoko Ohshima, *6th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-6)*, Bratislava, Slovakia, (2016/9/4-9). (Invited talk)
- (6) "Disinfection of infection models using human extracted tooth and porcine skin by plasma-treated water with the reduced-pH method", Takashi Yokoyama, Tatsuya Tasaki, Kaname Yamamoto, Tomohiro Terawaki, Emi Usui, Tomoko Ohshima, Satoshi Ikawa, Nobuko Maeda, Noriyasu Hosoya Yasuko momoi, Katsuhisa Kitano, *6th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-6)*, Bratislava, Slovakia, (2016/9/4-9).
- (7) "Biochemical mechanism of protein inactivation in aqueous solution by low temperature atmospheric plasma jet", Shunsuke Yoshizawa, Satoshi Ikawa, Kentaro Shiraki, Katsuhisa Kitano, *6th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-6)*, Bratislava, Slovakia, (2016/9/4-9).
- (8) "Plasma-treated water disinfected cariogenic bacteria in infected dentin model", Tatsuya Tasaki, Emi Usui, Tomoko Ohshima, Satoshi Ikawa, Nobuko Maeda, Katsuhisa Kitano, Yasuko Momoi, *94th General Session & Exhibition of the IADR*, Seoul, Korea (2016/6/22-25).
- (9) "Efficacy of Plasma-Treated Water in Root Canal Disinfection", Kaname Yamamoto, Tomoko Ohshima, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Hiromitsu Yamazaki, Noriyasu Hosoya, Nobuko Maeda, *94th General Session & Exhibition of the IADR*, Seoul, Korea (2016/6/22-25).

●国内会議

- (1) 「プラズマ処理水中のキー殺菌化学種の同定」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、横山高史、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (2) 「ヒト感染歯モデルでのプラズマ処理水の高度殺菌能の検証」、大島朋子、田崎達也、山本要、寺脇大紘、桃井保子、細矢哲康、前田伸子、井川聡、北野勝久、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (3) 「プラズマ処理水中の過硝酸の分解に関する量子化学計算」、川嶋 裕介、川下理日人、高木達也、井川聡、北野勝久、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (4) 「活性酸素種によるアミノ酸残基への酸化反応機構の量子化学計算」、川嶋 裕介、川下理日人、高木達也、井川聡、北野勝久、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (5) 「プラズマ処理水中の活性種とタンパク質との生化学的反応の速度論解析」、宮武拓未、吉澤俊祐、井川聡、白木賢太郎、北野勝久、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (6) 「有機夾雑物によるプラズマ処理水の殺菌阻害効果の検証」、宮崎慎也、横山高史、井川聡、北野勝久、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (7) 「合成プラズマ処理水を用いたブロッコリー種子の殺菌」、横山高史、友光平、井川聡、増井昭彦、北野勝久、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (8) 「大気圧プラズマ CVD 法を用いた有機物層形成による蛍光イットリアナノ粒子の高機能化」、関谷健太、上村真生、曾我公平、北野勝久、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、(2017/3/14-17)。
- (9) 「プラズマ処理水中のキー殺菌化学種の同定&合成 ～安く大量にドバドバと～」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、大島朋子、バイオメディカルインターフェース、宮古島(2017/3/9-11)。
- (10) 「非平衡大気圧低温プラズマの医療・分析装置への応用」、北野勝久、第 9 回フォトニクスシンポジウム フォトニクスとイノベーション、大手町サンケイプラザ、東京、(2017/1/26)。
- (11) 「高殺菌力と安全性を実現したプラズマ処理水におけるキー殺菌化学種の同定」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、横山高史、電子情報通信学会 四国支部、愛媛大学、(2017/1/20)。(招待講演)
- (12) 「低 pH 法を用いた冷蔵保存可能なプラズマ処理水のキー殺菌化学種」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、横山高史、第 34 回プラズマプロセッシング研究会・第 29 回プラズマ材料科学シンポジウム、北海道大学、(2017/1/16-18)。
- (13) 「大気圧プラズマ CVD 法を用いた有機物層形成による蛍光 Y_2O_3 ナノ粒子の高機能化」、関谷健太、上村真生、北野勝久、曾我公平、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、岡山コンベンションセンター、(2017/1/12,13)。
- (14) 「プラズマ処理水のヒト歯感感染象牙質モデルにおける殺菌効果」、田崎達也、大島朋子、白井エミ、井川聡、北野勝久、前田伸子、桃井保子、鶴見大学歯学会、鶴見大学、(2016/12/17)。
- (15) 「農産物のプラズマ処理水による殺菌」、北野勝久、井川聡、増井昭彦、横山高史、友公平、第 33 回 プラズマ・核融合学会年会、東北大学、(2016/11/29-12/2)。
- (16) 「プラズマ誘起液中化学反応場を用いた先駆的殺菌手法」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、大島朋子、大西直文、川下理日人、静電気学会 放電プラズマによる水処理研究委員会・計測研究委員会 合同委員会、桐生、群馬、(2016/9/28)。(招待講演)
- (17) 「プラズマ誘起液中化学反応における溶液中活性種の診断」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、シンポジウム「プロセスプラズマ診断の最前線 ～大気圧、気液混合プラズマの理解と制御にむけて～」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、新潟、

(2016/9/13-16) . (招待講演)

- (18) 「プラズマ処理水を用いた生鮮野菜の微生物制御」、北野勝久、井川聡、増井昭彦、横山高史、友公平、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、新潟、(2016/9/13-16) .
- (19) 「低 pH 法を用いたプラズマ処理水によるブタ皮表面の殺菌」、横山高史、井川聡、北野勝久、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、新潟、(2016/9/13-16) .
- (20) 「ヒト抜去歯を用いたう蝕感染象牙質モデルのプラズマ処理水による殺菌」、寺脇大紘、横山高史、田崎達也、大島朋子、井川聡、北野勝久、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、新潟、(2016/9/13-16) .
- (21) 「HOO・ラジカルによるアミノ酸残基の酸化反応機構解析」、川嶋裕介、川下理日人、高木達也、北野勝久、反応経路探索シンポジウム (SRPS2016)、京都教育文化センター、(2016/9/12) .
- (22) 「プラズマ処理水を用いた先駆的殺菌技術」、北野勝久、沖縄感染免疫シンポジウム、琉球大学医学部、(2016/6/29) . (招待講演)
- (23) 「大気圧低温プラズマならびプラズマ処理水を用いた先進的消毒技術」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、大島朋子、横山高史、日本医療・環境オゾン学会 21 回研究講演会、日本薬学会館、東京、(2016/4/17) . (特別講演)

● 特許

- (1) 米国特許出願、北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、「Sterilization method, formulation for sterilization use, and device for producing sterilizing liquid」、米国 15/446,155、(2017/3/1) .
- (2) 台湾特許登録、北野勝久、日産化学工業、「Hydrogenation method and hydrogenation apparatus」、I570799、(2017/2/11) .
- (3) 日本国特許登録、北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、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」、日本国 特許第 6087029 号、(2017/2/10) .
- (4) 欧州特許出願、北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、「Sterilization method, formulation for sterilization use, and device for producing sterilizing liquid」、EP 15837245.8、(2017/1/13) .
- (5) 日本国特許登録、北野勝久、井川聡、中島陽一、大阪大学、大阪府立産業技術総合研究所、「殺菌用液体の生成方法および装置」、日本国 特許第 6025083 号 (2016/10/21) .
- (6) 米国特許登録、北野勝久、日産化学工業、「Hydrogenation method and hydrogenation apparatus」、US 9,455,152、(2016/9/27) .
- (7) 日本国出願、品田恵、北野勝久、島津製作所、大阪大学、「誘電体バリア放電イオン化検出器」、特願 2016-175504、(2016/9/8) .
- (8) 日本国出願、品田恵、北野勝久、島津製作所、大阪大学、「誘電体バリア放電イオン化検出器」、特願 2016-175501、(2016/9/8) .

● 表面反応制御設計研究部門 環境反応設計分野

● 論文

- (1) “Thermophysical properties of molten core materials: Zr-Fe alloys measured by electrostatic levitation”, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Junpei T. Okada, Takehiko Ishikawa, Yuki Watanabe, and Shinsuke Yamanaka, J. Nucl. Sci. Technol. Vol. 53, (2016) 1943-1950.
- (2) “Fe₂B の機械的および熱的物性”, 中森 文博, 大石 佑治, 熊谷 将也, 牟田 浩明, 黒崎

- 健, 福元謙一, 山中 伸介, 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 15, (2016) 223-228.
- (3) “Effect of Ba concentration on phase stability and mechanical and thermal properties of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ”, K.M. Ok, Y. Ohishi*, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 37, (2017) 281-288.
 - (4) “Physical properties of molten core materials: Zr-Ni and Zr-Cr alloys measured by electrostatic levitation”, Yuji Ohishi, Toshiki Kondo, Takehiko Ishikawa, Junpei T. Okada, Yuki Watanabe, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, J. Nucl. Mater. Vol. 485, (2017) 129-136.
 - (5) “溶融 Sn-Bi 合金の熱伝導率・電気抵抗率”, 近藤俊樹, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, 熱物性, Vol. 31, (2017) 11-16.
 - (6) “Effect of oxygen defects on thermal conductivity of thorium-cerium dioxide solid solutions”, Hiroaki Muta, Hirohisa Kado, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, J. Nucl. Mater. Vol. 483C (2017) 192.
 - (7) “Physical properties of core-concrete systems: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ molten materials measured by aerodynamic levitation”, Yuji Ohishi, Florian Kargl, Fumihiko Nakamori, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, J. Nucl. Mater. Vol. 487, (2017) 121-127.
 - (8) “Isotope effect and hydrogen content dependence on the heat capacity and thermal conductivity of zirconium hydride and deuteride”, J.K. Kurosaki, N. Fujiura, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka, Nucl. Sci. Technol. Vol. 53, (2016) 508-512.
 - (9) “Improving thermoelectric properties of bulk Si by dispersing VSi_2 nanoparticles”, A. Yusufu, K. Kusosaki, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka, J. J. Appl. Phys. Vol. 55, (2016) 061301.
 - (10) “Enhanced thermoelectric properties of Ga and In Co-added CoSb_3 -based skutterudites with optimized chemical composition and microstructure”, S. Choi, K. Kurosaki, G. Li, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka and S. Maeshima, AIP Advances, Vol. 6, (2016) 125015.
 - (11) 「齶蝕の選択的除去に向けた波長 2.94 および 5.80 μm のナノ秒パルスレーザーによるウシ脱灰象牙質切削特性の比較」, 間久直, 清水公太, 石井克典, 吉川一志, 保尾謙三, 山本一世, 栗津邦男, 日本レーザー歯学会誌, Vol.27, No.2 (2016) 51-55.
 - (12) 「波長 3 および 6 μm 帯赤外レーザーによる大気圧マトリックス支援レーザー脱離イオン化の比較」, 間久直, 岩出彩花, 栗津邦男, Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, Vol.64, No.6 (2016) 237-243.
 - (13) 「ホルモン拮抗ヒト前立腺癌細胞株 PC-3 における新規光感受性物質 porphyrus envelope 細胞内局在の検討」, 稲井瑞穂, 本多典広, 間久直, 中村浩之, 保田英洋, 西川智之, 金田安史, 栗津邦男, 日本レーザー医学会誌, Vol.37, No.4 (2017) 415-420.
 - (14) “Lipid volume fraction in atherosclerotic plaque phantoms classified under saline conditions by multispectral angioscopy at near-infrared wavelengths around 1200 nm”, Daichi Matsui, Katsuhiko Ishii, Kunio Awazu, Lasers in Medical Science, Vol. 31, No. 4 (2016), 619-624.

● 国際会議

- (1) “Enhancement of Thermoelectric Properties of CrSi_2 by Congener Elemental Substitution”, Afiqa Mohamad, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2016), Wuhan, P.R. China, May 29-June 2, (2016).
- (2) “Effect of Dislocation Lines on Thermoelectric Properties in Si-based Nanocomposites Prepared by Liquid-phase Compaction”, Jun Xie, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Aikebaier Yusufu, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2016), Wuhan, P.R. China, May 29-June 2, (2016).
- (3) “Thermophysical properties of Ag-In liquid alloys”, T. Kondo, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, NuMat2016: The Nuclear Materials Conference, Montpellier, France, November 7-10,

- (2016).
- (4) “Thermal conductivity of Zr-Fe liquid alloy”, Y. Daijo, Y. Ohishi, T. Kondo, H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka, NuMat2016: The Nuclear Materials Conference, Montpellier, France, November 7-10, (2016).
 - (5) “Thermophysical Properties of Al₂O₃-ZrO₂ Molten Materials Measured by Aerodynamic Levitation”, Y. Ohishi, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, NuMat2016: The Nuclear Materials Conference, Montpellier, France, November 7-10, (2016).
 - (6) “Mechanical and thermal properties of bulk ZrSiO₄”, F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, NuMat2016: The Nuclear Materials Conference, Montpellier, France, November 7-10, (2016).
 - (7) “Thermal conductivity of Zr-Fe liquid alloy”, Yoshitaka Daijo, Yuji Ohishi, Toshiki Kondo, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference, Yokohama, Japan, October 2-6, (2016).
 - (8) “Thermophysical properties of Ag-In liquid alloys”, Toshiki Kondo, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference, Yokohama, Japan, October 2-6, (2016).
 - (9) “Thermophysical properties of Zr-O liquid alloys measured by electrostatic levitation”, Yuji Ohishi, Fumihiro Nakamori, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Junpei T. Okada, Takehiko Ishikawa, Yuki Watanabe and Shinsuke Yamanaka, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference, Yokohama, Japan, October 2-6, (2016).
 - (10) “Introducing Dislocation Lines for Controlled Conductivity in Si-based Nanocomposites by Liquid-phase Sintering”, Jun XIE, Yuji OHISHI, Aikebaier YUSUFU, Hiroaki MUTA, Ken KUROSAKI, and Shinsuke YAMANAKA, TMS2017 146th Annual Meeting and Exhibition, San Diego, California, February 26-March 2, (2017).
 - (11) “Nanostructure of Si/transition metal silicide composite prepared by a melt spinning method”, Yuji Ohishi, Tomoki Ebata, Jun Xie, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, TMS2017 146th Annual Meeting and Exhibition, San Diego, California, February 26-March 2, (2017).
 - (12) “Thermoelectric properties of nanostructured HMSs/Si eutectic alloy prepared by a melt spinning method”, Saori Wadagaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, TMS2017 146th Annual Meeting and Exhibition, San Diego, California, February 26-March 2, (2017).
 - (13) “Development of a reduced pressure infrared laser ionization source as a novel interface for online LC/MS”, Y. Iguchi, H. Hazama, K. Awazu, 64th ASMS Conference on Mass Spectrometry & Allied Topics, (2016).
 - (14) “Ablation property of demineralized dentin by nanosecond pulsed laser irradiation at wavelengths around 3 μm”, Kota Shimizu, Katsunori Ishii, Keisuke Hashimura, Kazushi Yoshikawa, Kenzo Yasuo, Kazuyo Yamamoto, and Kunio Awazu, The 5th Advanced Lasers and Photon Sources, (2016).
 - (15) “Sensitivity Improvement of Infrared Laser Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry by Synchronizing a Q-TOF Mass Spectrometer and the Laser Pulse”, H. Hashiya, Y. Iguchi, H. Hazama, K. Awazu, The 64th Conference on Mass Spectrometry, (2016).
 - (16) “Singlet oxygen generation quantum yield of PpIX determined by using near-infrared luminescence spectroscopy”, K Hara, N Honda, H Hazama, S Okazaki, K Awazu, The 4th International ALA and Porphyrin Symposium (IAPS4), (2016).
 - (17) “Enhanced imaging of lipid in atherosclerotic tissue-mimicking phantom by multispectral angioscope at wavelengths around 1200 nm”, D. Matsui, K. Ishii, K. Awazu, Biomedical Imaging

and Sensing Conference 2016 (BISC'2016), (2016).

- (18) “Determination of anisotropy factor spectrum for biological tissue based on spectroscopic measurement of scattering angular distributions”, M. Iwamoto, K. Ishii, D. Fukutomi, D. Matsui, K. Awazu, Biomedical Imaging and Sensing Conference 2016 (BISC' 16), (2016).
- (19) “Development of a photosensitizing drug using replication-deficient virus particles and talaporfin sodium for photodynamic therapy of prostate cancer”, Sachiko Saito, Mizuho Inai, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, RIEC International Workshop on Biomedical Optics 2017, (2016).
- (20) “Development of laser ionization techniques using zeolite matrix for imaging multiple drugs administered in cancer cells”, S. Nomura, H. Hazama, Y. Kaneda, T. Fujino, K. Awazu, Research Institute of Electrical Communication (RIEC) International Workshop on Biomedical optics 2017, (2017).
- (21) “Determination of singlet oxygen quantum yield using near-infrared luminescence spectroscopy to improve the accuracy of PDT dosimetry with computer simulation”, Norihiro Honda, Keisuke Hara, Hisanao Hazama, Shigetoshi Okazaki, Kunio Awazu, Photodynamic Therapy and Photodiagnosis update, (2016).
- (22) “Usage of replication-deficient viral particle for photodynamic therapy against prostate cancer allows high cytotoxicity through different pathways”, Norihiro Honda, Mizuho Inai, Tasuku Furuyama, Young Soon Hong, Hisanao Hazama, Hiroyuki Nakamura, Hidehiro Yasuda, Tomoyuki Nishikawa, Yasufumi Kaneda, Kunio Awazu, Photodynamic Therapy and Photodiagnosis update, (2016).
- (23) “T-Opt: A 3D Monte Carlo simulation for light delivery design in photodynamic therapy”, Norihiro Honda, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, Photonics West BiOS 2017, (2017).

●国内会議

- (1) 「Si-シリサイド系における液相焼結による高密度転位組織の導入と熱電特性への影響」, 謝駿, 大石 佑治, 市川 聡, Aikebaier Yusufu, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介, 第 13 回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2016), 東京理科大学 葛飾キャンパス, (2016).
- (2) 「液相焼結による Si-NiSi₂ ナノコンポジットの作製と熱電性能の評価」, 小西 健太, 大石 佑治, 謝駿, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介, 第 13 回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2016), 東京理科大学 葛飾キャンパス, (2016).
- (3) 「液体急冷法による HMSs/Si 共晶合金のナノ構造化と熱電特性の評価」, 和田垣 沙織, 大石 佑治, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介, 第 13 回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2016), 東京理科大学 葛飾キャンパス, (2016).
- (4) 「 α -MoSi₂ の熱的及び機械的性質」, Afiqa Mohamad, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ, (2016).
- (5) 「炉心熔融物の物性評価：(1) 研究概要と実験手法」, 山中伸介, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ, (2016).
- (6) 「炉心熔融物の物性評価：(2) ガス浮遊法を用いて測定した ZrO₂-Al₂O₃ 熔融物の粘性と密度」, 大石佑治, Florian Kargl, 中森文博, 牟田浩明, 黒崎健 山中伸介, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ, (2016).
- (7) 「炉心熔融物の物性評価：(3) 電磁浮遊法を用いて測定した Fe-B 熔融物の密度」, 中森文博 Jürgen Brillo 大石佑治 牟田浩明 黒崎健 山中伸介, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ, (2016).
- (8) 「炉心熔融物の物性評価：(4) 静電浮遊法を用いて測定した Zr-O 溶融合金の熱物性」, 近藤俊樹, 大石佑治, 中森文博, 岡田純平, 石川毅彦, 渡邊勇基, 牟田浩明, 黒崎健, 山中 伸介, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ, (2016).

- (9) 「炉心溶融物の物性評価：(5) Zr-Fe 溶融合金の熱伝導率」, 大乘孔威 大石佑治 近藤俊樹 牟田浩明 黒崎健 山中伸介, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ, (2016).
- (10) 「レーザーを用いた低侵襲な診断・治療技術の開発」, 間久直, 栗津邦男, 第 59 回放射線科学研究会, (2016).
- (11) 「3次元半導体検出器で切り拓く新たな量子イメージングの展開」, 間久直, 本堂敏信, 松岡久典, 青木順, 藤田陽一, 新井康夫, 池辺将之, 河井洋輔, 豊田岐聡, 栗津邦男, 新学術研究領域研究 第 6 回研究会 質量分析を用いた高解像度分子イメージング用半導体検出器 MALPIX の開発, (2016).
- (12) 「中赤外線レーザーの新規医療応用」, 間久直, 栗津邦男, 日本ハイパーサーミア学会第 33 回大会 (2016)
- (13) 「投影型イメージング質量分析用半導体検出器 MALPIX の開発」, 間久直, 本堂敏信, 松岡久典, 青木順, 藤田陽一, 新井康夫, 池辺将之, 河井洋輔, 豊田岐聡, 栗津邦男, 新学術研究領域研究「3次元半導体検出器で切り拓く新たな量子イメージングの展開」第 7 回研究会 (2016.11)
- (14) 「CO₂ レーザーによる次世代の消化器内視鏡治療技術の開発～早期消化管がんに対する安全で容易な ESD を目指して～」森田圭紀, 有吉隆佑, 東健, 石井克典, 間久直, 栗津邦男, 岡上吉秀, 第 37 回日本レーザー医学会総会 (2016)
- (15) 「レーザー光源を用いた可視光像/近赤外光像同時表示顕微鏡システムの応用研究」, 佐藤拓, 鈴木恭一, 佐久間潤, 藤井正純, 村上友太, 高津昇, 菅野哲生, 間久直, 栗津邦男, 齋藤清, 第 37 回日本レーザー医学会総会(2016)
- (16) 「複製能欠損ウイルス粒子を用いた光感受性薬剤の細胞内局在と腫瘍選択性の検討」, 稲井瑞穂, 古山祐, 洪暎淳, 本多典広, 間久直, 布施新一郎, 中村浩之, 金田安史, 栗津邦男, 第 37 回日本レーザー医学会総会 (2016)
- (17) 「膜タンパク質の LC/MS 感度向上に向けた赤外レーザーイオン源の圧力の検討」, 井口泰成, 間久直, 栗津邦男, 第 64 回質量分析総合討論会 (2016)
- (18) 「低侵襲なう蝕治療に向けた波長 3 および 6 μm 帯におけるウシ脱灰象牙質の切削特性比較」, 清水公太, 間久直, 石井克典, 吉川一志, 保尾謙三, 山本一世, 栗津邦男, 第 29 回日本レーザー医学会関西地方会(2016)
- (19) 「大気圧赤外レーザーイオン化法の検出感度向上に向けた、四重極飛行時間型質量分析計とレーザーパルス同期」, 橋谷帆稀, 井口泰成, 間久直, 栗津邦男, 第 64 回質量分析総合討論会(2016)
- (20) 「近赤外発光測定によるタラポルフィンナトリウムの一重項酸素生成量子収率の決定」, 原啓介, 本多典広, 間久直, 岡崎茂俊, 栗津邦男, 第 26 回日本光線力学学会学術講演会 (2016)
- (21) 「プロトポルフィリン IX を用いた音響力学療法的作用機序に関する基礎研究」, 福留未菜, 間久直, 石井琢也, 石塚昌宏, 田中徹, 栗津邦男, 第 37 回 日本レーザー医学会総会「ひかり輝け!!日本のレーザー医療」(2016)
- (22) 「複製能欠損ウイルス粒子とプロトポルフィリン IX 脂質を利用した PDT 過程のタイムラプス撮影による作用機序の検討」, 古山祐, 稲井瑞穂, 本多典広, 間久直, 布施新一郎, 中村浩之, 金田安史, 栗津 邦男, 第 26 回日本光線力学学会学術講演会 (2016)
- (23) 「複製能欠損ウイルス粒子をキャリアとした新規光感受性物質による光線力学治療的作用機序の検討」, 古山祐, 稲井瑞穂, 本多典広, 間久直, 布施新一郎, 中村浩之, 金田安史, 栗津 邦男, レーザー学会学術講演会第 37 回年次大会 (2017)
- (24) 「散乱光角度分布計測に基づいた生体組織の異方性因子スペクトルの算出」, 岩本美沙子, 松井大地, 本多典広, 石井克典, 栗津邦男, 第 29 回日本レーザー医学会関西地方会 (2016)
- (25) 「タラポルフィンナトリウムを封入した複製能欠損ウイルスを用いた効果的な PDT の検

- 討」, 斎藤祥子, 稲井瑞穂, 本多典広, 間久直, 金田安史, 栗津邦男, 第 26 回日本光線力学学会学術講演会「光線力学による診断と治療の新たな展開」(2016)
- (26) 「タラポルフィンナトリウムを封入した複製能欠損ウイルス粒子を用いた光線力学療法の検討」, 斎藤祥子, 稲井瑞穂, 本多典広, 間久直, 金田安史, 栗津邦男, レーザー学会第 493 回研究会「光・レーザーの医学・医療応用」(2016)
- (27) 「投影型イメージング質量分析用レーザー照射光学系の開発」, 鶴本侑万, 間久直, 栗津邦男, 新学術研究領域研究「3次元半導体検出器で切り拓く新たな量子イメージングの展開」第 7 回研究会 (2016)
- (28) 「複数がん治療薬の同時イメージングに向けたゼオライトマトリックスによる MALDI 質量分析手法の開発」, 野村秀成, 間久直, 金田安史, 藤野竜也, 栗津邦男, 第 64 回質量分析総合討論会 (2016)
- (29) 「ゼオライトマトリックスを用いたレーザー脱離イオン化によるがん細胞内複数薬剤のイメージング質量分析」, 野村秀成, 間久直, 金田安史, 藤野竜也, 栗津邦男, 電気学会光・量子デバイス研究会「バイオメディカルフォトンクス応用」(2016)
- (30) 「投影型イメージング質量分析による複数薬剤の同時イメージング」, 野村秀成, 間久直, 金田安史, 藤野竜也, 栗津邦男, 新学術領域研究「3次元半導体検出器で切り拓く新たな量子イメージングの展開」第 7 回研究会 (2016)
- (31) 「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条件の検討」, 洪 暎淳, 稲井 瑞穂, 本多 典広, 間 久直, 布施 新一郎, 中村 浩之, 金田 安史, 栗津 邦男, 第 26 回日本光線力学学会学術講演会, (2016)
- (32) 「抗がん剤耐性前立腺がん細胞への迅速な薬剤輸送に向けた複製能欠損ウイルス粒子への光感受性物質の封入」, 洪 暎淳, 稲井 瑞穂, 古山 祐, 本多 典広, 間 久直, 布施 新一郎, 中村 浩之, 金田 安史, 栗津 邦男, 電気学会 光・量子デバイス研究会 バイオメディカルフォトンクス応用, (2016)
- (33) 「齶蝕の選択的治療に向けた Q スイッチ Er:YAG レーザーによる象牙質切削特性の評価」, 近藤聡太, 間久直, 清水公太, 田中健司, 谷口あや, 関根伸一, 秋山茂久, 栗津邦男, レーザー学会学術講演会 第 37 回年次大会「レーザー医学・生物学」(2017)
- (34) 「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, 本多典広, 間久直, 立川将士, 中村浩之, 金田安史, 栗津邦男, 第 37 回日本レーザー医学会総会(2016)
- (35) 「In silico 解析による PDT 効率の評価」, 本多典広, 間久直, 栗津邦男, 第 37 回日本レーザー医学会総会(2016)
- (36) 「生体組織光学に基づく光線力学医療の基礎と臨床」, 本多典広, 栗津邦男, 電気学会 持続可能な社会と先端技術を支えるレーザープロセッシング技術 調査専門委員会 (2016)
- (37) 「In silico evaluation of photodynamic therapy」, 本多典広, 間久直, 栗津邦男, 第 2 回 PDDT フォーラム (2016)
- (38) 「レーザーの基礎と安全性」, 本多典広, 間久直, 栗津邦男, 日本レーザー獣医学研究会 (2017)

●解説

- (1) 「下肢静脈瘤血管内レーザー焼灼術の計算機シミュレーションモデルによる評価」, 間久直, 吉森優登, 本多典広, 栗津邦男, 日本レーザー医学会誌, Vol.37, No.2 (2016) 175-180.
- (2) 「赤外レーザーを用いた MALDI のマトリックス」, 間久直, 栗津邦男, Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, Vol.64, No.5 (2016) 183-186.
- (3) 「不活性化され複製能を欠損させたセンダイウイルス粒子による光線力学的治療の高効率化」栗津邦男, 本多典広, 稲井瑞穂, 医学のあゆみ, Vol. 258, No.11 (2016) 1063-1067.



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) “Perpendicular exchange bias and its magneto-electric control using $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ thin film”, Yu Shiratsuchi and Ryoichi Nakatani, *Materials Transactions*, 57 (2016) 781-788.
- (2) “Effects of Bimodal and Monomodal SiC Particle 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, Mikio Ito, *Journal of Metallurgical Engineering*, Vol. 5, (2016), 1-12.
- (3) “Effect of Boron Addition on the Thermal Properties of Diamond-Particle-Dispersed Cu-Matrix Composites Fabricated by SPS”, Yukio Makino, Kiyoshi Mizuuchi, Yasuyuki Agari and Mikio Ito, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.63, No.7 (2016), 479-483.
- (4) “Effect of Boron Addition on the Thermal Properties of Diamond-Particle-Dispersed Cu-Matrix Composites Fabricated by SPS”, Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino, Mikio Ito, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, Vol. 4, (2016), 1-16.
- (5) “Thermal Conductivity of Cubic Boron Nitride (cBN) Particle Dispersed Al Matrix Composites Fabricated by SPS”, Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino, Mikio Ito, *Materials Science Forum*, Vol.879, (2016), 2413-2418.

●国際会議

- (1) “Interfacial Spin Reversal Based on Magnetoelectric Effect in Pt/Co/ Cr_2O_3 /Pt Films [Keynote Lecture]”, Ryoichi Nakatani and Yu Shiratsuchi, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, August 1-5, Kyoto (2016).
- (2) “Observation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Domains in Perpendicular Exchange-Biased Cr_2O_3 Thin Film”, Y. Shiratsuchi, Y. Kotani, S. Yoshida, Y. Yoshikawa, K. Toyoki, A. Kobane, R. Nakatani and T. Nakamura, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, August 1-5, Kyoto (2016)
- (3) “Thermal conductivity of cubic boron nitride particle dispersed Al matrix composites fabricated by SPS”, Kiyoshi Mizuuchi, Kanryu Inoue, Yasuyuki Agari, Motohiro Tanaka, Takashi Takeuchi, Jun-ichi Tani, Masakazu Kawahara, Yukio Makino, Mikio Ito, The 8th International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC 2016), Graz, Austria, (2016). (Invited)
- (4) “Synthesis of $\beta\text{-FeSi}_2$ by directly applied current sintering and its thermoelectric properties”, Mikio Ito and Kenta Kawahara, The 8th International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC 2016), Graz, Austria, (2016). (Invited)

●国内会議

- (1) 「Magnetic field dependence of threshold electric field for switching exchange bias polarity」, Thi Van Anh Nguyen, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani, 第40回日本磁気学会学術講演会, 金沢 (2016).
- (2) 「磁性量子セルラオートマタに基づく双方向シフトレジスタ」, 吉岡直倫, 野村 光, 中谷亮一, 第40回日本磁気学会学術講演会, 金沢 (2016).
- (3) 「Pfv 結晶中への Co イオンと Pt イオンの結合」, 吉川靖矩, 白土 優, 中谷亮一, 東浦彰史, 中川 敦史, 日本金属学会 2016 年秋期大会, 豊中 (2016).

- (4) 「磁性論理演算素子の動作条件に及ぼす周辺ドットの影響」, 細田 昌太郎, 野村 光, 中谷亮一, 日本金属学会 2016 年秋期大会, 豊中 (2016).
- (5) 「Ni-Fe/SiO₂/Ni-Fe 積層膜からなる NAND/NOR 論理演算素子の検討」, 楠川裕志, 野村 光, 中谷亮一, 日本金属学会 2016 年秋期大会, 豊中 (2016).
- (6) 「Pt/Co/Au/Cr₂O₃/Pt 垂直交換バイアス膜の磁化緩和過程」白土 優, Thi Van Anh Nguyen, 小谷佳範, 三俣千春, 中谷亮一, 中村哲也, 日本金属学会 2017 年春期大会, 東京 (2017).
- (7) 「Pfv 結晶への Co-Pt ナノ粒子の合成に対する pH 依存性」, 福西亮太, 吉川靖矩, 白土優, 中谷亮一, 東浦彰史, 中川敦史, 日本金属学会 2017 年春期大会, 東京 (2017).
- (8) 「軟 X 線 MCD 顕微鏡による垂直交換バイアス膜の磁化過程観察」, 吉田大哲, 白土 優, 小谷佳範, 豊木研太郎, 中谷亮一, 中村哲也, 日本金属学会・鉄鋼協関西支部, 材料物性工学談話会, 大阪 (2017).
- (9) 「Cr₂O₃ 薄膜の電気磁気効果に基づく交換磁気異方性極性反転条件の磁場依存性」, 渡邊駿介, Thi Van Anh Nyugen, 白土 優, 中谷亮一, 日本金属学会・鉄鋼協関西支部, 材料物性工学談話会, 大阪 (2017).
- (10) 「直接通電焼結法による β-FeSi₂ 熱電材料の合成」, 井藤幹夫, 荒木敬太, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会, 京都, (2016).
- (11) "Synthesis of n-type doping FeSi₂/Si composite by eutectoid decomposition and its thermoelectric properties", Farah Liana Binti Mohd Redzuan, Mikio Ito, Masatoshi Takeda, 第 13 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2016), 東京, (2016).
- (12) 「直接通電焼結法における導電性粉末の緻密化挙動」, 鉄谷尚史, 井藤幹夫, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 大阪, (2016).
- (13) 「SPS 成形したダイヤモンド粒子分散銅基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, 田中基博, 武内 孝, 谷 淳一, 川原正和, 巻野勇喜雄, 井藤幹夫, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 大阪, (2016).
- (14) 「SPS 法における導電性粉末の緻密化挙動に及ぼす直接通電の影響」, 鉄谷尚史, 井藤幹夫, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会, 仙台, (2016).
- (15) 「メカニカルアロイングおよびパルス通電焼結による Ti/MgO 複合材料の作製」, 青木俊憲, 山田和俊, 井藤幹夫, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会, 仙台, (2016).
- (16) "Effects of Fine Si Precipitation on the Thermoelectric Properties of n-type β-FeSi₂/Si Composites", Farah Liana, Mikio Ito, Masatoshi Takeda, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会, 仙台, (2016).
- (17) 「Edge-free SPS を用いた配向性 Ti₃SiC₂ 焼結体の作製」, 井藤幹夫, 西山博基, 第 24 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2016), 東京, (2016).
- (18) 「β-FeSi₂ 熱電材料合成における直接通電の効果」, 井藤幹夫, 第 21 回通電焼結研究会, 仙台, (2016). (招待講演)
- (19) 「SPS を用いた直接通電による導電性粉末焼結体の合成」, 井藤幹夫, フォーラム「MACKIY」2016, 長岡, (2016). (招待講演)
- (20) 「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, フォーラム「MACKIY」2016, 長岡, (2016). (招待講演)
- (21) 「直接通電による高効率焼結プロセスの開発と熱電変換材料合成への応用」, 井藤幹夫, 同志社大学先端複合材料研究センターコロキウム講演, 京都, (2016). (招待講演)

●解説

- (1) 「直接通電焼結法による熱電材料の作製」, 井藤幹夫, 材料の科学と工学, Vol.53, No.2 (2016), 10-13.



● 論文

- (1) “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.
- (2) “Regioselective Phosphorylation of myo-Inositol with BINOL-Derived Phosphoramidites, and Its Application for Protozoan Lysophosphatidylinositol”, Toshihiko Aiba, Masaki Sato, Daichi Umegaki, Takanori Iwasaki, Nobuaki Kambe, Koichi Fukase, and Yukari Fujimoto, *Org. Biomol. Chem.*, Vol. 14, No. 28, (2016), 6672-6675.
- (3) “Fe-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Vinylic Ethers with Aryl Grignard Reagents”, Takanori Iwasaki, Ryo Akimoto, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, *Chem. Asian J.*, Vol. 11, No. 20, (2016), 2834-2837.
- (4) “Multicomponent Coupling Reaction of Perfluoroarenes with 1,3-Butadiene and Aryl Grignard Reagents Promoted by an Anionic Ni(II) Complex”, Takanori Iwasaki, Asuka Fukuoka, Xin Min, Wataru Yokoyama, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, *Org. Lett.*, Vol. 18, No. 19, (2016), 4868-4871.
- (5) “Synthesis of Cyclic Nigerosyl-nigerose (CNN) Bis-Imidazolium Salts”, Susumu Tsuda, Yuya Komatsu, Tohei Minami, Ryoji Ueda, Shin-ichi Fujiwara, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, *Heterocycles*, in press.
- (6) “Ni-Catalyzed C-C Couplings Using Alkyl Electrophiles” Takanori Iwasaki and Nobuaki Kambe, *Top. Curr. Chem.*, Vol. 374, Article 66 (2016).
- (7) 「光を用いてNiの酸化状態を制御する-Ni触媒を用いたクロスカップリング反応の新展開」, 岩崎孝紀, 神戸宣明, *化学*, Vol. 71, No. 6, (2016), 70-71.
- (8) “C₃-Symmetric Boron Lewis Acid with a Cage-Shape for Chiral Molecular Recognition and Asymmetric Catalysis”, Akihito Konishi, Koichi Nakaoka, Hikaru Maruyama, Hideto Nakajima, Tomohiro Eguchi, Akio Baba, and Makoto Yasuda, *Eur. Chem. J.*, 23, 1273-1277, (2017).
- (9) “Synthesis and Characterization of Sterically Crowded Aryloxides: ‘Mitsubishi’-Class of Tetrametallic Aluminum Complexes”, Akihito Konishi, Hideto Nakajima, Hikaru Maruyama, Sachiko Yoshioka, Akio Baba, Makoto Yasuda, *Polyhedron*, 125, 130-134, (2017).
- (10) “Tautomerization and Dimerization of 6,13-Disubstituted Derivatives of Pentacene”, Marc Garcia-Borras, Akihito Konishi, Andreas Waterloo, Yong Liang, Yang Cao, Constantin Hetzer, Dan Lehnher, Frank Hampel, Kendall N. Houk, Rik R. Tykwinski, *Eur. Chem. J.*, DOI: 10.1002/chem.201604099 (2016).
- (11) “First Isolation and Characterization of the Highly Coordinated Group 14 Enolates: Effects of the Coordination Controls on the Geometry and Tautomerization of Germyl Enolates”, Akihito Konishi, Yohei Minami, Takahisa Hosoi, Kouji Chiba, and Makoto Yasuda, *Eur. Chem. J.*, 22, 12688-12691, (2016).

● 国際会議

- (1) “Catalytic C-H Bond Functionalization Using Dichalcogenides and Chalcogenophenes”, Takanori Iwasaki, Vutukuri Prakash Reddy, Renhua Qiu, Nobuaki Kambe, in *Book of Program and Abstracts, The 13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (May 23-27, Gifu)*, Poster P2-17.
- (2) “Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents”, Takanori Iwasaki, Xin Min, Asuka Fukuoka, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki

- Kambe, in Book of Program and Abstracts, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (July 10-15, Kyoto), Poster 1P-098.
- (3) "Synthesis of Fatty Acids Containing Cyclopropane Ring through Ni-catalyzed Cross-coupling Reaction", Shohei Terahigashi, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (July 10-15, Kyoto), Poster 1P-084.
 - (4) "Nickel-Catalyzed Multicomponent Reaction of Perfluoroarenes, Aryl Grignard Reagents, and 1,3-Butadiene through Dimerization of 1,3-Butadiene", Wataru Yokoyama, Asuka Fukuoka, Xin Min, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (July 10-15, Kyoto), Poster 2P-039.
 - (5) "Co-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkyl Fluorides with Tertiary Alkyl Grignard Reagents", Koji Yamashita, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (July 10-15, Kyoto), Poster 2P-083.
 - (6) "Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents", Takanori Iwasaki, Asuka Fukuoka, Xin Min, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, Joint Symposium Aachen-Osaka (September 6, Aachen, Germany), Oral.
 - (7) "C-C Bond Formation Using Anionic Transition Metal Catalysts", Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The 16th National Youth Conference on Catalysis (NYCC-16) (October 24, Changsha, China), Plenary Lecture.
 - (8) "Fe-catalyzed cross-coupling reaction of vinylic ethers with aryl Grignard reagents", Takanori Iwasaki, Ryo Akimoto, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, International Symposium on C-O Activation (ISCO 2016) (October 25-27, Hyogo), Oral OP-4.
 - (9) "Nickel-catalyzed multicomponent reaction of perfluoroarenes, aryl Grignard reagents, and two molecules of 1,3-butadiene", Wataru Yokoyama, Asuka Fukuoka, Xin Min, Takanori Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, International Symposium on C-O Activation (ISCO 2016) (October 25-27, Hyogo), Poster PPB-14.
 - (10) "Co-catalyzed cross-coupling reaction of alkyl fluorides with alkyl Grignard reagents", Koji Yamashita, Iwasaki, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, International Symposium on C-O Activation (ISCO 2016) (October 25-27, Hyogo), Poster PPA-11.
 - (11) "Transition Metal Catalyzed Alkylation Reactions Using Fluoroalkanes", Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016) (November 11, Taipei, Taiwan), Invited Lecture.
 - (12) "Nickel-Catalyzed Multicomponent Coupling Reaction of 1,3-Dienes", Takanori Iwasaki, Xin Min, Asuka Fukuoka, Wataru Yokoyama, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10) (November 18-19, Hyogo), Poster P-50.
 - (13) "Fe-catalyzed cross-coupling reaction of vinylic ethers with aryl Grignard reagents", Takanori Iwasaki, Ryo Akimoto, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, in Book of Program and Abstracts, Biotechnology and Chemistry for Green Growth (March 6-7, Awajishima, Hyogo), Invited speaker.
 - (14) "Syntheses, Structures and Optical Properties of Phenanthrene Derivatives", Poster presentation 2P-087, Akihito Konishi, Atsushi Morinaga, and Makoto Yasuda, International Symposium on Homogeneous Catalysis (20th ISHC), 2016, 20160711-15, Kyoto, Japan.
 - (15) "First Characterization of Highly Coordinated Group 14 Enolates and Tautomeric Behavior of Germyl Enolates", Poster presentation, Akihito Konishi, Yohei Minami, and Makoto Yasuda, The

10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10), 2016, 20161118-19, Awaji-island, Japan.

●国内会議

- (1) 「遷移金属アニオン錯体がおもしろい」, 神戸宣明、セミナー (2016年5月18日、三井化学 (千葉県袖ヶ浦市))
- (2) 「遷移金属触媒を用いる飽和炭素鎖およびヘテロ原子団の導入反応」, 神戸宣明, 石油学会第65回年会 (2016年5月23日、タワーホテル船橋 (東京)), 受賞講演
- (3) 「ブタジエンの α -オレフィンへの触媒的変換手法の開発」, 岩崎孝紀、神戸宣明, 第5回 JACI/GSC シンポジウム (2016年6月8-9日、兵庫(ANA クラウンプラザホテル神戸)), ポスター発表 A-42 (6月8日).
- (4) 「酸フルオリドをフッ素源とするエポキシドの触媒的フッ素化反応」, 塩崎大悟、国安均、中崎雅人、岩崎孝紀、神戸宣明, 第5回 JACI/GSC シンポジウム (2016年6月8-9日、兵庫(ANA クラウンプラザホテル神戸)), ポスター発表 C-074 (6月3日).
- (5) 「ニッケル触媒による二量化を伴った 1,3-ジエンのアルキルアリアル化反応」, 岩崎孝紀、関欣、福岡明日香、国安均、神戸宣明, 第109回有機合成シンポジウム (2016年6月8-9日、東京(東京工業大学大岡山キャンパス)), 口頭発表 1-14 (6月8日).
- (6) 「ニッケル触媒によるフッ化アルキルおよびアリアルグリニャール試薬によるジエンの二量化を伴ったアルキルアリアル化反応」, 岩崎孝紀、関欣、福岡明日香、国安均、神戸宣明, 第63回有機金属化学討論会 (2016年9月14-16日、東京(早稲田大学西早稲田キャンパス)), 口頭発表 O3-08 (9月16日).
- (7) 「ニッケル触媒による 1,3-ブタジエンの二量化を伴ったパーフルオロアレーン、アリアルグリニャール試薬、1,3-ブタジエンとの多成分反応」, 横山航、福岡明日香、関欣、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明, 第63回有機金属化学討論会 (2016年9月14-16日、東京(早稲田大学西早稲田キャンパス)), ポスター発表 P3-23 (9月16日).
- (8) 「酸フルオリドをフッ素源とするエポキシドの触媒的アロイルフッ素化反応」, 塩崎大悟、国安均、中崎雅人、岩崎孝紀、神戸宣明, 第63回有機金属化学討論会 (2016年9月14-16日、東京(早稲田大学西早稲田キャンパス)), ポスター発表 P2-45 (9月15日).
- (9) 「遷移金属触媒を用いる C-F 結合の C-C 結合への変換反応」, 神戸宣明, フッ素化学研究講演会 (2016年10月6日、名古屋大学).
- (10) 「酸フルオリドをフッ素源とするエポキシドの触媒的アロイルフッ素化反応」, 塩崎大悟、国安均、中崎雅人、岩崎孝紀、神戸宣明, 第6回 CSJ 化学フェスタ 2016 (2016年11月14-16日、東京 (タワーホール船堀)), ポスター発表 P9-023 (11月16日).
- (11) 「アルキル-アルキルカップリング反応を基盤とするシクロプロパン含有脂肪酸の合成」, 寺東祥平、国安均、岩崎孝紀、神戸宣明, 第6回 CSJ 化学フェスタ 2016 (2016年11月14-16日、東京 (タワーホール船堀)), ポスター発表 P8-037 (11月16日).
- (12) 「ニッケル触媒によるパーフルオロアレーン、アリアルグリニャール試薬、1,3-ブタジエンとの多成分反応」, 横山航、福岡明日香、関欣、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明, 第25回石油学会関西支部第61回日本エネルギー学会関西支部合同研究発表会 (2016年12月9日、京都(京都大学桂キャンパス)), ポスター発表 P15.
- (13) 「ハロゲン化アルキルによるアレン類のアルキル化反応」, 佐々木惟莉亜、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明, 第25回石油学会関西支部第61回日本エネルギー学会関西支部合同研究発表会 (2016年12月9日、京都(京都大学桂キャンパス)), ポスター発表 P14.
- (14) 「シクロデキストリンを環状テンプレートとして利用したピラー[n]アレーン(n = 6, 7, 8)のサイズ選択的合成」, 倉田周弥、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明, 日本化学会第97春季年会 (2017年3月16-19日、神奈川県横浜市 (慶應義塾大学 日吉キャンパス)), 口頭 A 講演 1E6-02 (3月16日).

- (15) 「ニッケル触媒を用いたパーフルオロアレーン、アリールグリニャール試薬、1,3-ブタジエンの多成分反応とその機構研究」, 横山航、福岡明日香、関欣、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明、日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 16-19 日、神奈川県横浜市 (慶應義塾大学 日吉キャンパス)), 口頭 A 講演 1D4-19 (3 月 16 日).
- (16) 「アルキル-アルキルクロスカップリング反応を利用したミコール酸類の合成研究」, 寺東祥平、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明、日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 16-19 日、神奈川県横浜市 (慶應義塾大学 日吉キャンパス)), 口頭 A 講演 3C6-42 (3 月 18 日).
- (17) 「Multicomponent Coupling Reaction of Alkyl Halides, Aryl Grignard Reagents, and Two Molecules of 1,3-Dienes Catalyzed by an Anionic Ni Complex」, Takanori Iwasaki, Xin Min, Asuka Fukuoka, Wataru Yokoyama, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, 日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 16-19 日、神奈川県横浜市 (慶應義塾大学 日吉キャンパス)), 口頭 B 講演 3G2-42 (3 月 18 日).
- (18) 「コバルト触媒によるフッ化アルキルとアルキルグリニャール試薬とのクロスカップリング反応」, 山下晃司、岩崎孝紀、国安均、神戸宣明、日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 16-19 日、神奈川県横浜市 (慶應義塾大学 日吉キャンパス)), 口頭 A 講演 1E2-51 (3 月 16 日).
- (19) 「銅およびニッケル触媒による 1,3-ジエン類の位置選択的アルキル化反応」, 岩崎孝紀、清水良平、今西怜子、福岡明日香、関欣、国安均、神戸宣明、日本薬学会第 137 年会 (2017 年 3 月 24-27 日、仙台市 (仙台国際センター他)), 口頭発表 26T-pm06 (3 月 26 日).
- (20) 「ゲルミルエノラートの構造と互変異性の機構」, 小西 彬仁、南 陽平、安田 誠, 第 63 回有機金属化学討論会 P3-55, 早稲田大学
- (21) 「近接したフェニル基を有するエチニルフェナントレン誘導体の合成と物性」, 小西 彬仁、森永充志、安田 誠, 第 27 回基礎有機化学討論会 1P007, 広島国際会議場
- (22) 「インジウム塩による炭素 - 炭素結合形成反応を利用した as-ジベンゾペンタレンの合成」, 小西 彬仁、岡田 優衣、安田 誠, 第 27 回基礎有機化学討論会 2P048, 広島国際会議場
- (23) 「カゴ型構造規制によるアルミニウムのルイス酸性制御と基質選択的なルイス酸触媒反応への展開」, 小西 彬仁、西村 聡汰、安田 誠, 第 6 回 CSJ フェスタ 2016 P3-076, タワーホール船堀
- (24) “Diastereoselective Aldol Reaction of Cyclic Germanium Enolates from α,β -Unsaturated Ketones with Ge(II) Salt and its Application to Synthesis of Functionalized Compounds”, KONISHI, Akihito; MINAMI, Yohei; YASUDA, Makoto, The 97th CSJ Annual Meeting, 2E2-02, Keio University
- (25) 「集積四置換フェナントレン誘導体の合成と物性およびその反応性」, 小西 彬仁、森永 充志、安田 誠, 日本化学会第 97 春季年会 3F7-33, 慶應義塾大学
- (26) 「ジベンゾ[a,f]ペンタレンの合成と物性」, 小西 彬仁、岡田 優衣、中野 元裕、杉崎 研司、佐藤 和信、工位 武治、安田 誠, 日本化学会第 97 春季年会 4F7-39, 慶應義塾大学
- (27) 「ジナフト[a,f]ペンタレンの合成と物性」, 小西 彬仁、岡田 優衣、安田 誠, 日本化学会第 97 春季年会 4F7-40, 慶應義塾大学

● 新聞報道

- (1) 「触媒の使い分けで有機分子の反応を制御」科学新聞 2016 年 4 月 15 日付 4 面



材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

● 論文

- (1) “Intraprotein Transmethylation via a $\text{CH}_3\text{-Co(III)}$ 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 (2016). Open Access. Front Cover
- (2) “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, Takashi Hayashi, *J. Inorg. Biochem.*, **2016**, *158*, 55–61.
- (3) “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.
- (4) “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, Inside Front Cover.
- (5) “Artificial Diels–Alderase based on the transmembrane protein FhuA” Hassan Osseili, Daniel F. Sauer, Klaus Beckerle, Marcus Arlt, Tomoki Himiyama, Tino Polen, Akira Onoda, Ulrich Schwaneberg, Takashi Hayashi, Jun Okuda, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2016**, *12*, 1314–1321.
- (6) “Photocatalytic Properties of TiO_2 Composites Immobilized with Gold Nanoparticle Assemblies Using the Streptavidin–Biotin Interaction” Hirofumi Harada, Akira Onoda, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata, Takashi Hayashi, *Langmuir*, **2016**, *32*, 6459–6467.
- (7) “Cofactor-specific covalent anchoring of cytochrome b_{562} on a single-walled carbon nanotube by click chemistry”, Akira Onoda, Nozomu Inoue, Stéphane Campidelli, Takashi Hayashi, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 65936–65940.
- (8) “Anchoring Cytochrome b_{562} on a Gold Nanoparticle by a Heme–Heme Pocket Interaction”, Akira Onoda, Tomoaki Taniguchi, Nozomu Inoue, Ayumi Kamii, Takashi Hayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *6*, 3454–3459.
- (9) “*In Situ* Observation of Enhanced Photoinduced Charge Separation in a Gold Nanoparticle Assembly Immobilized on TiO_2 ”, Hirofumi Harada, Akira Onoda, Shiho Moriguchi Takashi Hayashi, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 5666–5670, **Back Cover**.
- (10) “Enhanced visible light response of a WO_3 photoelectrode with an immobilized fibrous gold nanoparticle assembly using an amyloid- β peptide” Akira Onoda, Hirofumi Harada, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata, Ryo Yamanaka, Shinichi Sakurai, Takashi Hayashi, *RSC Adv.*, **2017**, *1*, 1089–1097.
- (11) “Redox Potentials of Cobalt Corrinoids with Axial Ligands Correlate with Heterolytic Co–C Bond Dissociation Energies”, Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, Akiyoshi Sawada, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Takashi Hayashi, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 1950–1955.
- (12) “Iridium/N-heterocyclic carbene-catalyzed C–H borylation of arenes by diisopropylaminoborane”, Mamoru Tobisu, Takuya Igarashi, and Naoto Chatani, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 654–661.
- (13) “Nickel-Catalyzed Alkylative Cross-Coupling of Anisoles with Grignard reagents via C–O Bond Activation”, Mamoru Tobisu, Tsuyoshi Takahira, Toshifumi Morioka and Naoto Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6711–6714.
- (14) “Nickel-Catalyzed Borylation of Aryl and Benzyl 2-Pyridyl Ethers: A Method for Converting a Robust ortho-Directing Group”, Mamoru Tobisu, Jiangning Zhao, Hirotaka Kinuta, Takayuki Furukawa, Takuya Igarashi and Naoto Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2417–2421.
- (15) “Palladium-Catalyzed Synthesis of 2,3-Disubstituted Benzothiophenes via the Annulation of Aryl

- Sulfides with Alkynes”, Yoshihiro Masuya, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4312–4315.
- (16) “Nickel-catalyzed Ring-opening Cross-coupling of Cyclic Alkenyl Ethers with Arylboronic Esters via Carbon-Oxygen Bond Cleavage”, Akimichi Ohtsuki, Shun Sakurai, Mamoru Tobisu and Naoto Chatani, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1277–1279.
- (17) “Nickel/N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Suzuki-Miyaura Type Cross-Coupling of Aryl Carbamates”, Akimichi Ohtsuki, Kousuke Yanagisawa, Takayuki Furukawa, Mamoru Tobisu and Naoto Chatani, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9409–9414.
- (18) “C-O Activation by a Rhodium Bis(N-Heterocyclic Carbene) Catalyst: Aryl Carbamates as Arylating Reagents in Directed C-H Arylation”, Mamoru Tobisu, Kousuke Yasui, Yoshinori Aihara and Naoto Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1877–1880.
- (19) “C-H Borylation by Platinum Catalysis”, Takayuki Furukawa, Mamoru Tobisu and Naoto Chatani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 332–342.
- (20) “Catalytic Double Carbon-Boron Bond Formation for the Synthesis of Cyclic Diarylborinic Acids as Versatile Building Blocks for π -Extended Heteroarenes”, Takuya Igarashi, Mamoru Tobisu and Naoto Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2069–2073.
- (21) “Nickel-Mediated Decarbonylation of Simple Unstrained Ketones through the Cleavage of Carbon–Carbon Bonds”, Toshifumi Morioka, Akihiro Nishizawa, Takayuki Furukawa, Mamoru Tobisu, and Naoto Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1416–1419.

● 国際会議（招待講演のみ）

- (1) “Construction of Hemoprotein Assembly via Heme–heme Pocket Interaction and its Photochemical Property”, Takaashi Hayashi, Tsuyoshi Mashima, Shota Hirayama, Koji Oohora, 229th ECS Meeting, San Diego, USA, June 2016.
- (2) “Hybrid Model of Cobalamin-Binding Domain in Methionine Synthase: Myoglobin Reconstituted with a Tetrahydrocorrin Cobalt Complex”, Takashi Hayashi, Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, ICPP9, Nanking, China, July 2016.
- (3) “Myoglobin Reconstituted with Cobalt Corrin Derivatives: A Functional Model of Methionine Synthase”, Takashi Hayashi, Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, ICC42, Brest, France, July 2016.
- (4) “Heme Enzyme Models by Myoglobin with Artificial Metalloporphyrinoid”, Takashi Hayashi, EuroBIC13, Budapest, Hungary, August 2016.
- (5) “Preparation, Characterization and Reactivity of Myoglobin Reconstituted with Artificial Metalloporphyrinoids”, Takashi Hayashi, Bioanorganisches Symposium 2016, Aachen, Germany, September 2016.
- (6) “A Heme Pocket is an Attractive Scaffold for Constructing a Hybrid Catalyst, Selega Workshop on Biohybrid Catalysts”, Takashi Hayashi, Aachen, Germany, September 2016.
- (7) “Heme Enzyme Model by Myoglobin with Artificial Metalloporphyrinoids”, Takashi Hayashi, ACS Southeastern Regional Meeting 2016, Colombia, USA, October 2016.
- (8) “Preparation, Characterization and Photochemical Properties of Supramolecular Hemoprotein Assemblies”, Takashi Hayashi, Koji Oohora, BIONANO2016, Krakow, Poland, November 2016.
- (9) “Biohybrid Catalysts with Organometallic Complexes”, Takashi Hayashi, Akira Onoda, Koji Oohora, ASBIC8, Auckland, New Zealand, December 2016.
- (10) “Myoglobin Reconstituted with Artificial Metalloporphyrinoids as an Enzyme Model”, Takashi Hayashi, Koji Oohora, SABIC5, Kolkata, India, January 2017.
- (11) “Cross-Coupling Reactions of Anisoles through C–O Activation”, Mamoru Tobisu, International Symposium on C-O Activation, Himeji, Japan, October 2016.
- (12) “Cross-Coupling of Inert Phenol Derivatives via C–O Activation”, Mamoru Tobisu, the International

Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016, Taipei, Taiwan, November, 2016.

● 国内会議（招待講演のみ）

- (1) “Biohybrid Catalysts with a Protein Scaffold, an Asymmetric Second Coordination Sphere”, 林高史、日本化学会第97春季年会特別企画、横浜、2017/3/19 招待講演(Guest/Special Lecturer)

● 著書・解説等

- (1) “Reactions via Cleavage of Carbon-Carbon Bonds of Ketones and Nitriles”, Mamoru Tobisu, In *Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals*; Murakami, M., Chatani, N. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2016; pp 193-220.
- (2) “Cross-coupling Reactions via the Cleavage of Strong σ -Bonds”, Mamoru Tobisu, *The Chemical Times*, **2016**, *240*, 8-14.
- (3) “Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Unreactive Phenolic Electrophiles via C-O Bond Activation”, Mamoru Tobisu, Naoto Chatani, In *Ni- and Fe-Based Cross-Coupling Reactions*; Correa, A. Ed.; Springer: Cham, 2017; pp 129-156.



受賞一覧

- (1) 一般社団法人 粉体粉末冶金協会 平成 27 年度新技術・新製品賞「金属 3D プリンタ技術によるカスタム照明の開発」、寺西正俊, 西田一人, 中野貴由, 荒木秀樹, 田中敏宏 (平成 28 年 5 月)
- (2) 公益社団法人石油学会 平成 27 年度石油学会賞「遷移金属触媒による有機分子への飽和炭素鎖およびカルコゲン原子団の新規導入手法の開発」、神戸宣明 (平成 28 年 5 月)
- (3) 電気材料技術懇談会 発表奨励賞, 「液晶性有機半導体の混和性とキャリア移動度評価」, 仲川大, 藤井彰彦, 清水洋, 尾崎雅則, 2016/7
- (4) トムソン・ロイター第 4 回リサーチフロントアワード, 「エーテルの触媒的クロスカップリング反応」, 茶谷 直人, 蔦巢 守 (平成 28 年 7 月)
- (5) 日本液晶学会虹彩賞, 「高分子/コレステリック液晶複合系における液晶置換手法を用いた低閾値電圧化」, 前田恭孝, 小橋淳二, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016/9
- (6) 日本液晶学会虹彩賞, 「二周波駆動液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界印加による方位制御」, 今村弘毅, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016/9
- (7) 日本液晶学会虹彩賞, 「一軸配向性基板上におけるブルー相液晶の結晶方位角の評価」, 高橋実咲, 大川拓真, 河田優人, 吉田 浩之, 尾崎雅則, 2016/9
- (8) 日本磁気学会業績賞, 「電子スピンを用いた新規磁気デバイスの創生」, 中谷亮一, 2016.9.
- (9) 日本機械学会 平成 28 年度材料力学部門業績賞「マルチスケールな材料と構造のサイズ効果に関する先駆的研究」、渋谷 陽二 (平成 28 年 10 月)
- (10) 一般社団法人 軽金属学会 平成 28 年度軽金属論文賞「Al- Mg (- Zn) 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 (平成 28 年 10 月)
- (11) 日本レーザー医学会平成 28 年度論文賞, 「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 典広, 間 久直, 立川 将士, 中村 浩之, 金田 安史, 粟津 邦男 (平成 28 年 10 月)
- (12) Satoshi Hamaguchi, Plasma Prize, AVS Plasma Science and Technology Division (Nov. 6, 2016).
- (13) 平成 28 年電気関係学会関西連合大会奨励賞, 「光配向法を用いた配向制御によるコレステリック液晶の反射光拡散」, 毛利文律, 小橋淳二, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2016/11
- (14) The 3rd Asian Conference on Liquid Crystals (ACLIC2017) Best Poster Award, “Hologram generation using patterned cholesteric liquid crystals”, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, 2017/2.
- (15) TMS2017 Best Poster Competition First Place Prize, 「Thermoelectric properties of nanostructured HMSs/Si eutectic alloy prepared by a melt spinning method」, Saori Wadagaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka (2017).
- (16) Uwe Czarnetzki, von Engel and Franklin prize for International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG) 2017 (March 15, 2017).
- (17) Ming Chien Kao Awards, Laser Therapy, “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 (May, 2017)



職員名簿(専任・兼任教員以外)

特任教授	唐橋 一浩
特任教授	木内 正人
特任教授	CZARNETZKI Uwe
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
日本学術振興会特任研究員	李 虎
特任研究員	吉田 実加
特任研究員	大舩 彰道
招へい教授	大島 朋子
招へい准教授	CHEN Longwei
招へい准教授	木下 啓藏
招へい准教授	荒巻 光利
外国人招へい研究員	Nicolas Mauchamp
客員教授	Sadruddin. Benkadda
特例嘱託技術職員	矢野 美一
事務嘱託職員	美作 美幸
事務補佐員	長尾 文
技術補佐員	矢野 公子

アトミックデザイン研究センター
アニュアルレポート Vol.4
平成 28(2016)年度

平成 29 年 5 月発行

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



工学研究科附属

アトミックデザイン 研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies