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.6
［平成 30（2018）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　「思いつき」 2

平成 30 年度 組織 3

平成 30 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 12

機能デバイス設計分野 16

表面反応制御設計研究部門

表面反応設計分野 22

プラズマ物性設計分野 26

プラズマ応用設計分野 28

環境反応設計分野 32

材料・構造・機能設計研究部門

コンポジット材料設計分野 34

機能分子材料設計分野 38

分子集積設計分野 42

センター関連研究集会・刊行物等 46

研究業績一覧 47

受賞一覧 78

職員名簿 79

「思いつき」

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）

今年は平成の時代に幕が落とされ，新たに令和が始まる節目の年になります．当センターも開設してから６年が経過し，この節目の年に自らを見つめ直す良い機会かもしれません．マックス・ウェーバー（Max Weber，1864～1920）というドイツの社会学者がいます．その著書「職業としての学問」※ はよく新聞や雑誌に取り上げられていますが，その中に「思いつき」に関する記述があります（中山　元の訳本では「霊感の大切さ」と中見出しがついている箇所に記載されています）．最近の朝日新聞「折々のことば」（2019 年 3 月 16 日朝日新聞朝刊）の欄でも取り上げられていました．学者が，その専門分野について深く研究をすることは職業として当然かもしれません．日々取り組んでいる課題や問題に対して，その答えを導くことができるかもしれないし，生涯できないかもしれない．大半は答えを見出すことができず，後続する研究者へと引き継がれていくことになります．その引き継ぎの役目を担っているのが学術論文です．答えを導く「思いつき」（三浦　展の訳本では「ひらめき」と訳されています）が訪れるかどうかは偶然であり，答えを見出すことは偶然の産物であることを学者は自然に受け入れていると書かれています．ただ，ウェーバーが言っているのは，その過程が重要で，情熱を持って探求している人にのみそれが訪れるのだと主張しています．従来では，その途方もない地道な過程に自ら手を下して行っていたことが，現在ではコンピュータという機械が代わりに行い，その間，インターネットで他の業務や趣味に関わる情報を閲覧していることが日常茶飯事になりました．すなわち，日々その課題に取り組んでいると言いながら，その問題に費やしている実質的な時間はほんのわずかな状況になっていることに気づきます．そのような状況が，はたしてウェーバーが言っている「思いつき」という偶然の産物を与えてくれるだけの十分な過程になっているのか，甚だ疑問に感じます．日本の研究力の低下が昨今新聞等で大きく報道され，論文数や研究費に対する論文生産性等が大きく取り上げられています．そのような結果を導く過程には，実は学者が日々行っている研究活動に関わる行動規範の変化といった，よりもっと根深い論点があるように思います．

令和元年を迎えるにあたって，自らを見つめ直す良い年にしたいと思います．

平成 31 年 4 月末日

※訳本としてはいくつかあります．例えば，「職業としての学問」；尾高　邦雄訳，岩波文庫（1936 年 7 月 15 日初版発行），「職業としての政治　職業としての学問」；中山　元訳，日経 BP 社（2009 年 2 月 23 日初版発行），「現代訳　職業としての学問　危機に立つ現代に「働く意味」はあるのか」；三浦　展訳，プレジデント社（2009 年 9 月 28 日初版発行）．

平成 30 年度　組織

アトミックデザイン研究センター
センター長　渋谷陽二教授

センター運営委員会
渋谷 陽二 教授　荒木 秀樹 教授　浜口 智志 教授　粟津 邦男 教授
尾﨑 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

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(兼任)
Wilson Agerico Tan Diño 准教授(兼任)　藤原 邦夫 助教
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
尾﨑 雅則 教授(兼任)　松岡 俊匡 准教授　今西 正幸 助教(兼任)

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
プラズマ応用設計分野
渋谷 陽二 教授(兼任)　北野 勝久 准教授
(センター長併任)
環境反応設計分野
粟津 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)　阿野 勇介 助教

平成 30 年度（2018 年度）
アトミックデザイン研究センター研究成果

量子設計研究部門　量子表面構造設計分野

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 2018 年度に実施した研究内容について，いくつか紹介する.

2. CNT に閉じ込められた液体の濡れの可視化

CNT 内部には，直径ナノメートルオーダーの円筒状の中空空間が存在する。この空間に液体が閉じ込められたとき，この空間を形成する内壁の曲率に由来する界面張力の変調が考えられるが，それに加えて，分子サイズと同等なスケールのきわめて狭い空間に閉じ込められることそのものが，液体の示す濡れ性に影響するとも考えられる。CNT の内径が内径 2nm 以下になるとそのような閉じ込めによる影響が発現し得るとされているが，これまでにそのような系で接触角を実測した報告はない。その理由は，1 本の CNT に閉じ込めた液体を，液体状態で観察し，接触角が計測できる方法論が未確立であったことに加え，観察対象とする狙った 1 本の CNT に確実に液体を閉じ込める技術の困難さにあった。本研究室では，これまでの研究で，内径 5nm 程度かそれ以上の太めの多層 CNT に対しては，TEM 内でマニピュレータを用いた通電加熱によりその先端を開端し，白金(Pt)ナノ粒子を近づけて充填できることが示されていたが，それより細い CNT へは適用が難しかった。そこで，CNT 内部へ Pt を充填する新たな方法を確立し，CNT 内で融解させた Pt を TEM 観察することにより，極小空間における濡れの可視化に成功した。

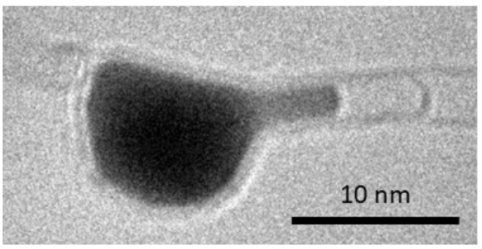


Fig. 1. CNT に内包された Pt の TEM 像.

実際に，新たに開発した方法では，まず，二層からなる CNT の側壁に，Pt 充填口としての空孔を，親水化処理装置を用いた酸素プラズマ処理によりあらかじめ形成した。その上に，スパッタリング蒸着により Pt ナノ粒子を担持した状態を形成し，これを TEM 内で通電加熱した。1 本の CNT の温度を上昇させると，側壁に蒸着された Pt 粒子が融解し，空孔から浸入する過程を観察できた。結果として，この方法を用いることにより，内径が最小 1.7nm の CNT へ Pt ナノ粒子を充填でき，通電加熱下で観察することにより，このナノ粒子が融解した状態，すなわち液滴として観察することに成功した。

本研究での観察では，通電加熱により Pt を融解して液体状態としているが，内径 1.7 nm～4.8 nm の CNT へ充填する過程，また，3.8 nm～7.5 nm の CNT への充填後のさらなる通電加熱により蒸発もしくは昇華が生じている過程，の 2 つの状況において液体 Pt が内壁となす接触角を計測できた。その結果，接触角の計測誤差が最大で 20° と大きいものの，前者では内径の減少に伴い接触角が減少したのに対し，内径 3.8nm 以上の CNT では接触角は一定値を示すという，異なる傾向が見られた。双方に差異が生じた要因については，それぞれの現象が観察された温度が異なる可能性があること，前進接触角と後退接触角の差に相当する可能性があること，観察された CNT 直径分布が異なることなど，議論の余地がある。ただし，少なくとも充填時には接触角の大きさが内径に依存する結果を得ており，これは液体分子が狭い空間に閉じ込められるという幾何学的な制約に影響を受けていることを示唆する。

3. CNT ヤモリテープの微小粒子に対する接着特性

ヤモリテープは，ヤモリ足裏の微細繊維構造を模倣した人工粘着テープである。テープを押し付けると個々

の繊維先端が被着面の凸凹に柔軟に追従してファンデルワールス力により接着し，押しつけた力(予荷重)の大きさに依存した接着力が得られる。配向成長させたCNTからなるヤモリテープは，炭素単体からなること，高温下・極低温下や真空中など様々な特殊環境下でも使用できることなどから,種々の試料分析における微粒子固定基材としての応用が期待できる。ただし，脆い微粒子試料を破壊しないためには，小さな予荷重による十分な接着力の発現が求められる。2018年度は，CNT上に粒子をそっと載せる程度の予荷重における接着力を，原子間力顕微鏡(AFM)を用いたフォースカーブ計測により調べた。粒径 20μm~145μm のポリエチレン粒子１個１個に対して，密度や直径分布の異なる配向CNTの接着特性を調べ，接着力向上の指針となる知見を得ることとした。

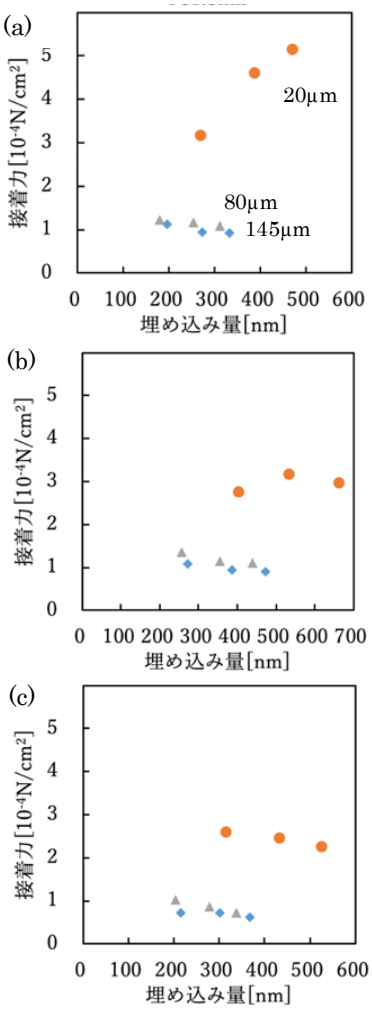


Fig. 2. (a)Fe触媒膜厚 1.5nm で合成した配向CNT，(b) Fe触媒膜厚 2nm で合成したCNT, (c)市販（大陽日酸製）配向CNT の３種類の配向CNTの，ポリエチレン粒子に対する接着力。オレンジ，グレー，青のプロットはそれぞれ粒径20, 80, 145μm のポリエチレン粒子について得られた。[2]

Fig. 2 に，３種類の配向CNTについて得られた単位面積あたり接着力を，横軸に埋め込み量をとって示した。いずれのグラフも，接着対象とする粒子の粒径が20μmのときのみ他と大きく異なることが分かる。ひとつは，接着力の大きさである。粒径 20μm の粒子では80, 145μm の粒子に比べて 2～5 倍の接着力を示した。この差については，個々のCNTが粒子に接触して座屈した際の，湾曲角度が異なることが，要因のひとつとしてあげられる。すなわち，粒径の大きな粒子の接触界面では多くのCNTが 90° に近い角度で湾曲しているのに対し，20μmの粒子に接触するCNTは，粒子表面の曲率の違いにより，大きく折れ曲がることなく側面を接触させるものが比較的多くなる。この折れ曲がり角は，実際に粒子をCNTから剥離させる際の剥離角に相当し，CNTを固体表面から引き剥がすときの最大接着力は，この剥離角に依存するという計算結果が報告されている[1]。本研究で得られた結果もそれに矛盾していない。

また，粒径 80μm, 145μm の粒子では単位面積あたりの接着力がほぼ変わらず，CNTへの埋め込み深さにも依存しない。このことは深くまで押しつけても単位面積あたりのCNT接触本数や個々のCNTの接触面積，すなわち真実接触面積が稼げる訳ではないことを意味する。これに対し，粒径 20μm の粒子では，Fig. 2(a)のみ，押しつけるに従って単位面積あたりの接着力が増大する結果を得た。この実験で用いられたCNTの形態を比較すると，Fig. 2(a)で示したデータの計測に用いた配向CNTは他の２種類のCNTに比べて平均直径が小さく，層数が少なめであり，かつ本数密度も高めである。細く，層数が少ないことは，より座屈しやすいことを意味し，個々の CNT が被着物に最初に先端接触したあと，さらなる押しつけによってより柔軟に表面形状に追随して折れ曲がり，CNT側壁部の接触面積を増大させることができる。ただし，この効果が粒径 20μm の粒子に対してのみ顕著に現れた要因についてはさらなる検討が必要であり，CNT１本レベル，μm オーダーの凝集体としての力学特性の双方の観点からより詳細な接着機構を調べることにより，解き明かしていきたい。総じて，被着物を大きく押しつけない系では，被着物のラフネスや表面曲率に応じて，CNT先端の生えそろった配向 CNT 表面の形状を工夫することでより強固な接着力が得られる可能性があり，今後より追究することでヤモリテープの微粒子固定支持材としてのさらなる応用技術を確立していきたいと考えている。

参考文献

[1] H. E. Jeong et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **106**, pp. 5639-5644 (2009).

[2] 加納弘嗣, 平原佳織, 日本機械学会関西支部 関西学生会 2018年度学生員卒業研究発表講演会, (2019).

量子設計研究部門　量子表面構造設計分野

Surface as a Foundation for Realizing Designer Materials

- Science or Magic -

Wilson Agerico Diño

1. Introduction

What is the difference between Science and Magic? Both methods were devised to *understand* the natural world. Both incorporate a *small* collection of general principles (*first principles*) which can be adopted to specific situations. Both rely on the concepts of *Cause* and *Effect* (principle of causality). But, faced with the same problem, e.g., obtaining an abundant harvest, a scientist (science practitioner) and a wizard/warlock/witch/… (magic practitioner) would solve the same problem differently. A scientist would, in general, apply some principles, e.g., agriculture or whatever they may be. The magic practitioner would apply some other principles and conclude that it would be, e.g., necessary to offer some sacrifice. Now suppose that, despite their efforts, both the scientist and the magic practitioner end up with a scarce harvest. Their responses would also differ. The scientist would revisit his general principles (of agriculture), conclude that something is wrong with the principles, or that the principles are incomplete and one extra element had to be controlled. The magic practitioner would not even think of doing anything like that. Instead, he would conclude that the sacrifice was not worthy nor sufficient. Science exalts experimental results over abstract principles. Magic exalts abstract principles over experimental results.

So, how do you do distinguish Science from Magic?

Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic.

- Clarke's Third Law [1]

Very simple. You see a phenomenon that you cannot (scientifically) explain, that is Magic. With this in mind, we introduce some insights gained from recent studies we have made in our quest to understand some of the *Magics* happening around.

2. Spin and Reactivity (cf., e.g, [2,3] and references therein)

In textbook discussions, it would be customary to initially neglect the spin degree-of-freedom and insert them back in whenever necessary. In practice, the spin degree-of-freedom plays an important role, esp., in surface reactions, and it simply would not do to insert them later, as an afterthought. Of particular interest are those that involve molecular hydrogen (H_2) and molecular oxygen (O_2). As a consequence of Pauli's Exclusion Principle, H_2 and O_2 exhibit unique characters and features.

H_2 occurs in two nuclear-spin isomeric forms, viz., *ortho*- H_2 (*o*-H_2) and *para*-H_2 (*p*-H_2) with antiparallel ($I = 0$) and parallel ($I = 1$) proton spins, respectively (I: the total nuclear spin quantum number). Due to symmetry restrictions, we can only find *o*-H_2 in odd quantum rotational J states and *p*-H_2 in even J states. In the gas phase, interconversion between these two isomeric species occurs with negligible probability. This allows us to treat them as if they were different molecules. (As to when it the two H atoms decide to pair up and be an *o*-H_2 or a *p*-H_2, that is the Magic.)

Recently, using rotational-state selective temperature-programmed desorption (RS-TPD) measurements and theoretical calculations, we were able to observe fast *o*-*p* H_2 conversion on Pd(210) [2], which is ca. 1 s. Note that this would normally never occur in the gas phase, as we have previously mentioned. The H_2-Pd(210) interaction manifest as a strongly anisotropic potential confining and inducing rotational modifications in H_2. This account for, not only the *o*-*p* H_2 conversion on Pd(210), but also the higher H_2 ($J = 1$, i.e., an *o*-H_2) desorption energy as compared to H_2 ($J = 0$, i.e., a *p*-H_2).

Triplet oxygen ($^3O_2$) refers to the $S = 1$ electronic *ground* state of O_2 (dioxygen), with two unpaired electrons. Recently, we reported spin-dependent O_2 binding to hemoglobin [3]. During the O_2-hemoglobin reaction, spin transitions from triplet to quintet to singlet mediates the O_2 binding process, and this accelerates the reaction. We found that these spin excitations during the reaction determine the activation energy barrier, and thus important in

obtaining the minimum energy pathway of the O_2 binding process.

3. **Structure and Reactivity** (cf., [4,5] and references therein)

"Despite its importance in oxidation catalysis, the active phase of Pt remains uncertain, even for the Pt(111) single-crystal surface…" [6]. We find several such borderline Magic in common use. Here we mention two, viz., the direct process (aka Rochow process, Müller-Rochow process) (cf., e.g., [4]), and the cessiation effect in the Dudnikov type Penning source (cf., e.g., [5,7]).

The Rochow process is the most common technology used to prepare organosilicon compounds on an industrial scale, and yet the mechanism is still not well understood. It involves the reaction of methyl chloride (CH_3Cl) with silicon, catalyzed by copper. How copper catalyzes the reaction? There lies the Magic. To understand the elementary steps of the reaction involved, we studied the molecular adsorption of CH_3Cl/Cu(410) at 100 K and its complete desorption at higher temperatures, 100 K < T_D < 200 K [4]. We found two CH_3Cl desorption peaks. We can attribute the low temperature TPD peak ($T_D \approx$ 120 K) to CH_3Cl desorbing from both step-edges and terraces and the high temperature TPD peak ($T_D \approx$ 160 K) to CH_3Cl desorbing from the step-edges. We also found (using infrared reflection−absorption spectra (IRAS)) that at low CH_3Cl coverage (Θ = 0.06 ML), CH_3Cl adsorbs with its molecular axis (Cl−C bond) aligned either parallel or perpendicular to [001]. At high CH_3Cl coverage ($\Theta \geq$ 0.09 ML), CH_3Cl adsorbs with its molecular axis aligned perpendicular to [001]. This give us some insight into how copper catalyzes the reaction.

The cesiation effect, a significant enhancement of negative ion emission from a gas discharge with decrease of co-extracted electron current below negative ion current, was observed for the first time on 1 July 1971 by placing into the discharge a compound with one milligram of cesium at the Institute of Nuclear Physics (INP), Novosibirsk, Russia [7]. Cesiation has since become indispensable for high intense high brightness negative ion beam production in nuclear fusion reactors (cf., e.g., [7]). But, not without its problems. Cs depletion necessitates for frequent replenishment, which in turn cause wall contamination and other side effects. We studied the adsorption of H on Cs/W(110) to determine the influence of H on Cs stability on the surface [5]. For reference, we also independently examined the adsorption of H and Cs on clean W(110). We found that the adsorption energies of both H and Cs decrease in the presence of the other. H adsorbs more strongly in H/W(110) as compared to the coadsorbed system H/Cs/W(110). We observe the same trend for Cs adsorption in Cs/W(110) and H/Cs/W(110) systems. Due to the greater electronegativity of H as compared to Cs, increasing the H coverage further weakens Cs adsorption on the W surface. The results suggest that the presence of H could lead to the desorption of Cs from the surface and thus, it is necessary to reevaluate the designs of Cs/W systems used in negative hydrogen production applications.

4. Summary

As a final note, I would like to reiterate that we are not completely dismissing Magic. Make no mistake, Magic is an important stepping stone to Science. And the Adventure … Continues!

5. **References**

[1] Arthur C. Clarke, *Profiles of the Future: An Inquiry into the Limits of the Possible* (Henry Holt & Co., 1984).

[2] S. Ohno, D. Ivanov, M. Wilde, E.F. Arguelles, W.A. Diño, H. Kasai, K. Fukutani, *Physical Review* B **97** (2018) 085436.

[3] D. Kurokawa, J.S. Gueriba, W.A. Diño, *ACS Omega* **9** (2018) 9241.

[4] T. Makino, S. Zulaeha, J.S. Gueriba, W.A. Diño, M. Okada, *Journal of Physical Chemistry* C **122** (2018) 11825.

[5] A.A.B. Padama, W.A. Diño, M. Wada, K. Tsumori, M. Kisaki, H. Kasai, H. Nakanishi, M. Sasao, N. Tanaka, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **16** (2018) 391.

[6] M.A. van Spronsen, J.W.M. Frenken, I.M.N. Groot, *Nature Communications* **8** (2017) 429.

[7] V. Dudnikov, *AIP Conference Proceedings* **1869** (2017) 030044; V. Dudnikov, *The Method for Negative Ion Production*, SU patent, C1.H013/04, No 411542, Appl. 3/10/72.

量子設計研究部門　量子表面構造設計分野

原子スケールの固液界面における熱輸送に関する研究

藤原邦夫

1.　はじめに

界面を通して熱が輸送される場合，界面において温度ジャンプが生じ，熱抵抗が生じる．界面熱抵抗は，界面における温度ジャンプ ΔT と界面を通過する熱流束 j を用いて以下の式で定義される[1]．

$$R = \Delta T / j \qquad (1)$$

まずマクロスケールの観点から，界面における熱輸送の概念を図１において示す．図１において，物質１と物質２は界面を通じて接続しており，物質１の一部の温度が物質２の一部の温度と比較して高温であると仮定する．この場合，温度勾配における高温側から低温側に熱エネルギーが輸送されることになり，この際に界面において温度ジャンプが生じる．

界面における熱抵抗は Kapitza が 1941 年に報告して以来，理論・数値解析・実験において，幅広く研究がなされてきた．界面における熱輸送現象は自然界だけでなく工業的な場面でも多く見られ，界面熱抵抗の詳細な発生メカニズムの解明と精密な制御は，界面において律速を受ける熱エネルギーの輸送をさらに効率よく制御することにつながり，省エネルギー社会において重要である．

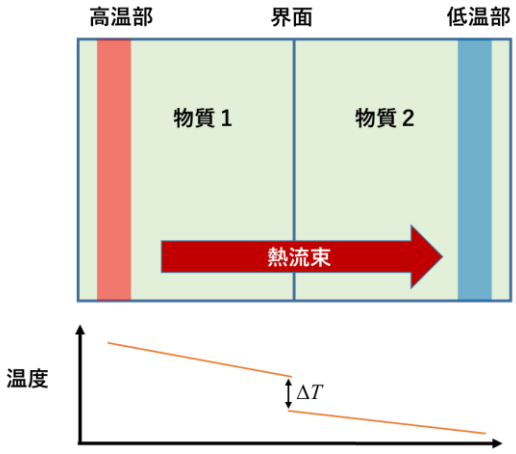


図１　界面における温度ジャンプと界面熱抵抗の概念

次に，ミクロスケール（原子スケール）の観点から，界面の描像と界面熱抵抗の概念を図２で示す．図２は，固体と液体の接する界面を原子スケールで示したもので，原子・分子の瞬間的な配置は離散的であることが理解できる．特に液相に関しては，固体原子表面に多くの分子が集まり層状の分布を形成している描像となっている．このような描像に関しては，分子動力学に基づく従来の研究でも確認されている．

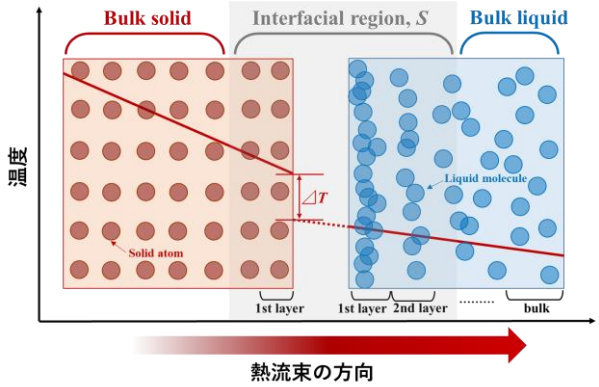


図２　原子スケールにおける固液界面と界面熱抵抗

しかし，これまでの界面熱抵抗の研究は，図２のような原子・分子の配置（１原子スケールの空間分解能）に依存する観点からは着目されておらず，もっぱら overall の界面熱抵抗（温度ジャンプと，界面を通過する熱流を界面面積で除したもので定義）に限られていた．

本研究では，界面熱抵抗の発生機構の解明と界面熱輸送の精密な制御を目指して，図２で示したような原子スケールにおいて，１原子スケール以下の空間分解能の局所で熱流を検出することで，固液界面を通過する熱流の新しい描像を明らかにした[2]．手法としては，原子・分子の時間依存の挙動を把握可能な分子動力学法を用いた．１原子以下のスケールの空間分解能の局所において，熱輸送量を算出する解析技術を新たに構築した．

2.　計算方法

計算系は，12-6 Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル関数で相互作用する粒子で構成され，固体壁面間に流体分子が液体として充填されている系を用いた（図３）．ここで，液体，固体はそれぞれ Ar 分子，Pt 原子で構成

され，物理量は Ar 分子の代表長さ（σ_{ff} = 3.40×10^{-10} m），エネルギー（ε_{ff} = 1.67×10^{-21} J），質量の値を用いて無次元化を行った．本研究では流体－固体間の相互作用では，σ_{fs} = 0.87 とし，ε_{fs} の値は濡れ性のパラメータとして計算条件によって値を変更した．計算系内において，界面に対して法線方向を z 方向，接線方向を x,y 方向と定義している．本研究では計算系内の z 方向上部に位置する壁面の温度を低温，下部に位置する壁面を高温になるようにLangevin法で制御することで系内に熱流束を生じさせた．系内の下部に位置する固体壁面において，最上部に位置する固体原子層の位置を z = 0.00 としている．また，本研究では，下壁面近傍の固液界面に着目し，固液界面内領域の 1 原子以下のスケールの分解能で定義される局所領域において，分子動力学に基づき熱流束を算出した．

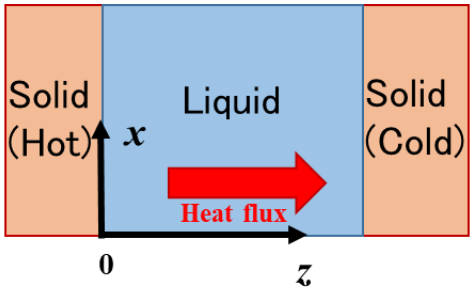
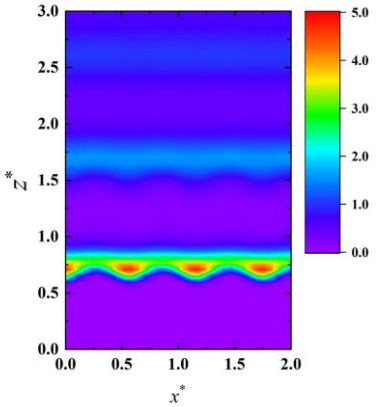
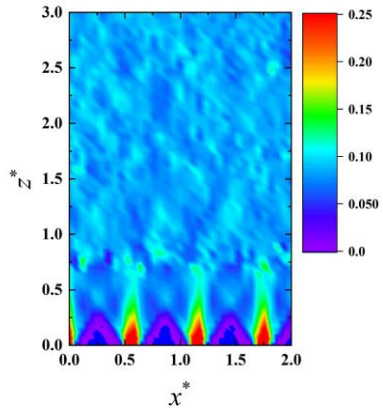


図３　計算モデル



(a)液体密度



(b)熱流束分布

図４　計算結果

3. 結果

図４に固液界面における液体分子の密度(a)と熱流束の分布(b)を示す．ε_{fs} の値は 1.0 を用いた．まず図4(a)の結果より，固体壁面近接の液体密度が確認でき，壁面近傍で液体が構造化していることが分かる．また，図 4(b)においては，液相部で熱流束が正の値であることから下側の固相から上側の液相へ巨視的な熱流が生じていることが確認できるが，最表面の固体原子層(z=0.0)から特に指向性のある熱流束が形成されていることが分かる．また，熱流は固体近傍では顕著な分布が確認できるが，界面から離れ液相側に向かうに従い，その効果が減少していることが分かる．また別の計算において，濡れ性がよい場合の方が熱流束の指向性が強い傾向があることが明らかとなり，濡れ性がよい場合に熱抵抗が低減されることに密接に関係があると考えられる．このように，原子スケールにおいて微視的な観点から熱流を算出した結果，界面近傍の数 nm の範囲において，温度勾配方向に対して，熱流の非一様性が観測され，今後さらなる調査が望まれる．

4. 終わりに

本研究では，原子スケールの固液界面における熱輸送の新しい描像を明らかにすることを目的として，固液界面内の 1 原子以下のスケールの空間分解の局所において熱流を分子動力学により算出した．その結果，巨視的な温度勾配方向に対して熱流の非一様性が観測され，固液界面の熱抵抗が従来の観点よりもさらに精密に解釈可能であることを示した．今後はこの結果に基づき，さらにパラメータを変更した解析や分子種を変更した場合の解析を行うとともに，局所的な熱流と界面熱抵抗との関係性を明らかにしていく予定である．

謝辞

本研究は JSPS 科研費 17H06836 の助成を受けて実施された．

参考文献

(1) P. L. Kapitza, J. Phys.(USSR), 4 (1941) 181.

(2) K. Fujiwara and M. Shibahara, Appl. Phys. Lett., 114 (2019) 011601.

量子設計研究部門　量子機能材料設計分野

高エントロピー合金 CrMnFeCoNi における 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であるが、HEA は元素の種類を増やすことによる高エントロピー効果により固溶体合金を得るというものであり、大格子ひずみ、低拡散性、元素のカクテル効果によって、高強度、高靭性、優れた高温特性などが期待されている。

HEA 中の拡散については、Tsai らは拡散の活性化エネルギーQ を融点 Tm で規格化した Q/Tm が HEA では純金属や従来の固溶体合金と比較して有意に高いこと[2]を報告しており、低拡散性の論拠になっている。一方で活性化エネルギーや拡散係数を直接比較した場合は大きな差が見られないことが指摘されており[3]、HEA 中の原子拡散については議論の余地がある．本研究では、拡散の活性化エネルギーにおける空孔形成エンタルピーの寄与を明らかにするため、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）[4,5] を欠陥構造に適したモデルに拡張することにより、空孔形成エンタルピーの計算を行った。

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 *AB* 2 元系合金を考えた場合、*j* 番目の近接距離の規則度は Warren-Cowley パラメータ α_j により次のように表される。

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

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。従来の SQS のモデルの多くは、なるべく少ない原子数で固溶体合金のバルクの特性を計算することを目的として作成されているため、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いく、欠陥の分布を等方向にするため、スーパーセルの形状も等方的なものがよい。また、SQS は全てのサイトの近接原子種の割合の平均が、構成原子の組成比と同様の値になるモデルであるが、個々のサイトがどのような近接原子の分布を持つのかは考慮されない。原子空孔は局所的な構造の影響を強く受けるので、なるべく色々な近接原子の分布を取り入れるという点からも、スーパーセルのサイズはある程度大きい方が望ましい。そこで本研究では FCC 構造の Primitive Cell を各方向に 5 倍した 125 原子からなるスーパーセルを元にして、5 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結合種の分布状態は、最近接原子に関しては固溶体合金からのずれが最大 0.133 %、第 2～7 近接原子に関しては最大 0.533 %であった。また、最近接原子の 3 体と 4 体の結合種の分布のずれは最大 0.933 %と 2.080 %であった。

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 125 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疑ポテンシャル基底を用いたプログラムである VASP コード[6,7]を利用し、交換相関ポテンシャルには Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [8]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[9]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。

N 元系合金における *A* サイトの空孔形成エンタルピーは次のように求めることができる。

$$E_A^{Vac} = E_{tot}(n_A - 1, n_B, \cdots, n_N) - E_{tot}(n_A, n_B, \cdots, n_N) + \mu_A \quad (2)$$

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、5 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 4 元系と 5 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。4 元系の化学ポテンシャルは FCC 構造の単位格子を各方向に 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 のモデルを作成して計算を行った。

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 5 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、すなわち原子核の電荷の増加の影響がより明確に表れると考えられる。図 2 に示した CrMnFeCoNi 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い 3*d* 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、3*d* 軌道成分のエネルギーが低下し、軌道の広がりが小さくなるため、平均二乗変位が小さくなると考えられる。常磁性状態の計算であるため全体の up スピンと down スピンの差は小さいが、個々の原子のスピン分極の大きさは、状態密度図にも表れているように原子種によって異なり、Cr から Fe にかけてスピン分極の大きさは増加し、Fe から Ni にかけて減少する。特に Ni では標準状態の FCC Ni とは異なり、ほとんどスピン分極を示さない。

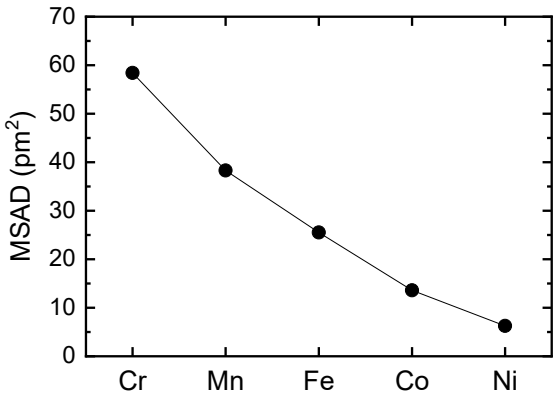


図 1　CrMnFeCoNi 合金における平均二乗変位

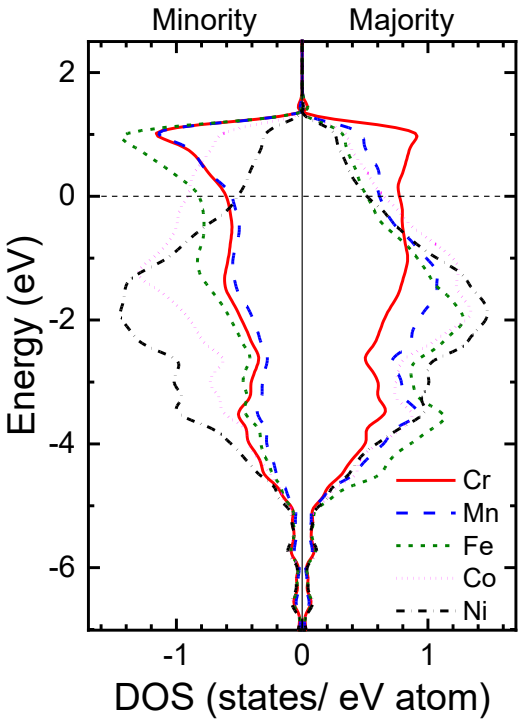


図 2　CrMnFeCoNi 合金における状態密度図

表 1 に各結合種の磁気モーメントの積を示す。初期配置は SQS モデルを用いて up と down をランダムに配置しているため平行と反平行が同数分布した状態であるが、Cr は他の原子種とスピン分極が反平行の関係になる傾向が強いことが分かる。また、Mn-Mn の結合もスピン分極が反平行になる傾向が強い。一方、Fe と Co 間の結合種はスピン分極が平行になる傾向が強い。これらのように近接原子と平行もしくは反平行になる傾向が強い場合、空孔形成により近接原子のスピン分極の状態に影響を与えるため、スピン分極の状態の変化が空孔形成エンタルピーに影響を与える可能性がある。

表 1　CoCrFeMnNi 合金における各結合種の磁気モーメントの積

	磁気モーメントの積（$\mu_B \times \mu_B$）	
	平行	反平行
Cr-Cr	8.33	8.63
Cr-Mn	19.62	64.51
Cr-Fe	19.06	50.43
Cr-Co	8.63	17.12
Cr-Ni	2.79	3.13
Mn-Mn	36.79	82.63
Mn-Fe	86.97	105.53
Mn-Co	30.33	32.96
Mn-Ni	6.02	4.93
Fe-Fe	60.05	36.41
Fe-Co	50.49	10.59
Fe-Ni	10.11	2.42
Co-Co	10.19	1.24
Co-Ni	4.30	0.38
Ni-Ni	0.36	0.05

3.2 空孔形成エンタルピー

表 2 に各原子種の空孔形成エンタルピーを示す。純金属では空孔形成エンタルピーは融点に比例して大きくなることが知られており、CrMnFeCoNi 合金の構成原子の融点は 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ンタルピ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、CrMnFeCoNi 合金では各元素の空孔形成エンタルピーの平均値は 2.00～2.04 eV とほぼ一定の値を示している。空孔形成エンタルピーの分布幅は Ni が 0.32 eV と最も小さく、Cr が 0.79 eV と最も大きくなっている。表 1 に示したように Ni はスピン分極が小さいため、空孔形成エンタルピーの分布は主に近接原子種の分布により生じていると考えられる。一方，Cr は表 2 に示したようにスピンが近接原子と反平行になる傾向があり、空孔形成時に周辺のスピン分極に影響を与えるため、より大きな空孔形成エンタルピーの分布幅を持つと考えられる。Fe も同様に分布幅が広くなっているが、これは Fe-Fe-や Fe-Co のスピン分極が平行になる傾向が強いのに加え、Fe のスピン分極が大きいことに起因していると考えられる。

表 2　CoCrFeMnNi 合金における空孔形成エンタルピー

	空孔形成エンタルピー（eV）		
	分布範囲	平均値	標準偏差
Cr	1.62 – 2.41	2.01	0.204
Mn	1.81– 2.38	2.03	0.146
Fe	1.65 – 2.29	2.00	0.199
Co	1.69 – 2.25	2.00	0.142
Ni	1.90 – 2.22	2.04	0.096

空孔形成エンタルピーと近接原子との関係を調べるため、空孔の最近接原子における各元素の数と空孔形成エンタルピーの関係を図 3 に示す。SQS モデルでは全サイトの近接原子の分布の平均が完全なランダムな状態と一致するように作成しているため、各元素の平均配位数は 12 / 5 = 2.4 配位であるが、それぞれのサイトにおける近接原子の分布には幅があるため、それぞ

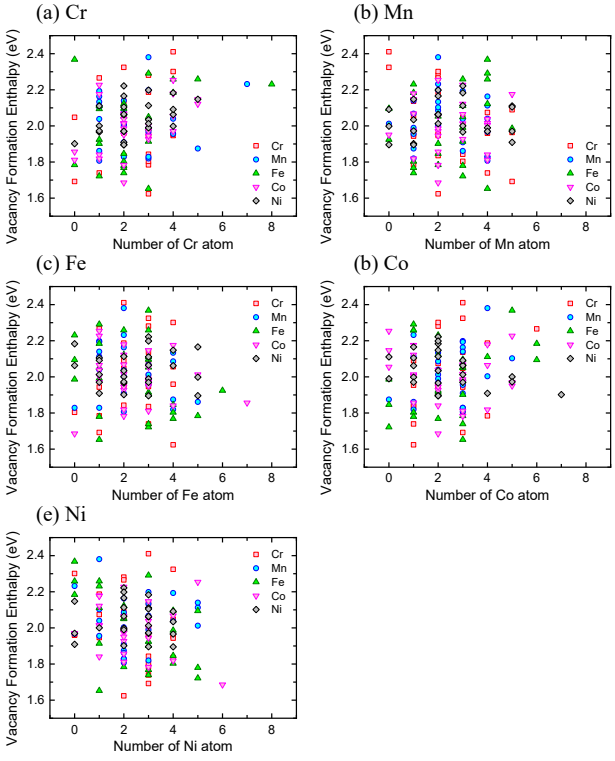


図 3　空孔形成エンタルピーと近接原子数の関係

れのサイトにおける近接原子数と空孔形成エンタルピーとの関係を調べることにより、各元素の空孔形成エンタルピーへの影響を調べることが可能である。前述の通り空孔形成によるスピン分極の変化の影響もあるため、空孔形成エンタルピーと特定の近接原子種との間に強い相関は見られないが、線形回帰で定量的に評価すると、Mn, Fe, Co は各元素の空孔形成エンタルピーに対して、正の相関を持つ場合と負の相関を持つ場合があるのに対して、Cr はいずれの元素の空孔形成エンタルピーに対して正の相関を持ち、Ni は同様に負の相関を持っている。3*d* 軌道の広がりと反結合軌道成分の寄与を考えると、Cr は最も結合的に働く元素であり、逆に Ni は最も結合力が小さい元素であるため、この結合性の違いが弱いながらも空孔形成エンタルピーへの影響の差として表れ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代表的な高エントロピー合金である CrMnFeCoNi 合金の完全結晶における結合状態と空孔形成エンタルピーの計算を行った。各元素の空孔形成エンタルピーの平均値は 2.00～2.04 eV とほぼ一定の値を示していることから、拡散の活性化エネルギーに対する空孔形成エンタルピーの寄与は各元素で同程度であると考えられる。今後は移動エンタルピーの寄与を明らかにしていく必要があるが、今回空孔形成エンタルピーの計算に用いた 125 種類のスーパーセルに、原子が隣接する空孔へ移動する経路の始点と終点になる組み合わせが 150 経路存在するので、それらの経路について NEB 法を用いて原子の空孔への移動に伴うエネルギー変化を求め、移動エンタルピーを計算していく予定である。

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) K. Y. Tsai, M. H. Tsai and J. W. Yeh: Acta Mater. 61 (2013) 4887.

(3) M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. S. Murty, G. Wilde and S. V. Divinski: Acta Mater. 146 (2018) 211.

(4) A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353.

(5) K. A. Mäder, A. Zunger A, Phy. Rev. B 51 (1995) 10462.

(6) G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.

(7) 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.

(8) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

(9) P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.

量子設計研究部門　機能デバイス設計分野

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）液晶の配向秩序の乱れであるトポリジカル欠陥の制御と機能応用の探索、（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、（1）のなかでも液晶性フタロシアニンキャリア輸送特性評価と配向薄膜の作製について述べる。

1. MIS-CELIV 法によるキャリア移動度評価

Octaalkylphthalocyanine ($CnPcH_2$)は塗布型有機薄膜太陽電池のドナー材料として用いられなど薄膜電子デバイスへの応用が期待されているが [1-3]、$CnPcH_2$ 薄膜中のキャリア輸送については未解明である。様々な移動度評価方法のなかでもデバイス動作時を想定した $CnPcH_2$ 薄膜のキャリア移動度評価には電荷分離層を導入した素子に対する Photo-CELIV 測定が有効である [4]。しかしながら、$CnPcH_2$ は置換基長が長い場合にはHOMO準位が高く電荷分離効率が低下するため、電子移動度評価を行うことが困難であった。そこで我々は、金属／絶縁体／半導体構造の素子を用いる MIS-CELIV 法 [5]により、$CnPcH_2$ 薄膜中の両極性キャリア移動度評価を行い、キャリア輸送について検討した [6]。

評価に用いた試料として、ITO 電極付きガラス基板上に絶縁層として MgF_2 を 100 nm 真空蒸着し、その上に $CnPcH_2$（n=5, 6, 7）を 150 nm 程度の膜厚でスピンコートしたものを用いた。さらに、正孔の注入電極として MoO_3/Au、電子の注入電極として Mg をそれぞれ真空蒸着し、順バイアスのオフセット電圧を 0~5 V 印加した後、逆バイアスの三角波電圧を印加した際の過渡電流を測定しキャリア移動度の評価を行なった。

$C5PcH_2$ 薄膜の過渡電流波形を図 1 に示す。オフセット電圧が 0 V の場合は試料のキャパシタンスに由来する電流信号のみが観測されたが、1~5 V の場合はキャリアの取り出しに由来する電流信号が得られた。オフセット電圧により MgF_2-$C5PcH_2$ 界面に蓄積されたキャリアが電極から取り出されたと考えられる。正孔移動度を算出した結果、1.2×10^{-3} cm^2/Vs であった。$CnPcH_2$ 薄膜中のキャリア移動度の置換基長依存性を図 2 に示す。正孔移動度および電子移動度は置換基長の増加に伴い単調に減少した。スピンコート薄膜中ではカラム軸が基板に平行であることから正孔はカラム間をホッピング伝導しており、カラム間隔の増大に伴うホッピング距離の増加により移動度が減少したものと解釈できる。

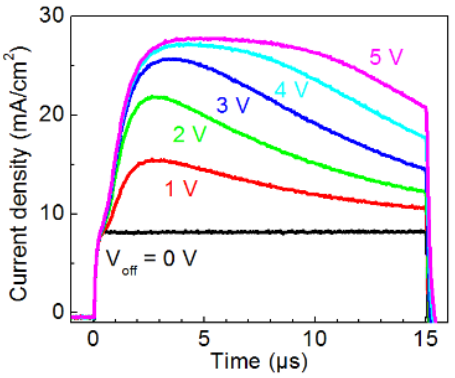


図 1. $C5PcH_2$ 薄膜の MIS-CELIV 電流波形

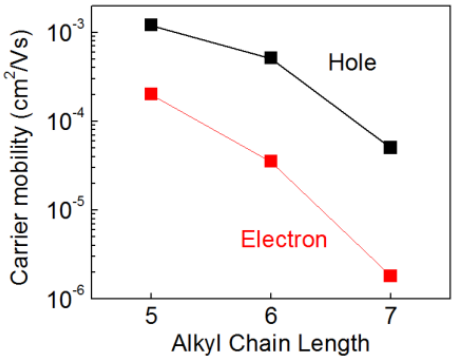


図 2. $CnPcH_2$ 薄膜の移動度の側鎖長依存性

2. 接種凍結法による配向薄膜選択的作製

フタロシアニン誘導体 $C6PcH_2$ やその類縁体である $C6TBTAPH_2$ は接種凍結に伴い一軸配向薄膜が得られることをこれまで報告してきた [7,8]。一方、バーコート法による配向薄膜の作製において、種結晶を添加することで異なる結晶構造の薄膜を選択的に作製できる [9]。そこで我々は、種結晶を用いて接種凍結を施した $C6TBTAPH_2$ 配向薄膜を作製し、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) により結晶構造解析を行った [10]。

$C6TBTAPH_2$ の薄膜をスピンコート法により作製し、薄膜を液晶相まで加熱した後、過冷却液晶状態まで冷却した。過冷却液晶状態において $C6TBTAPH_2$ もしくは $C6PcH_2$ の種結晶を薄膜に接触させて接種凍結を誘発させ、結晶相の薄膜を得た。

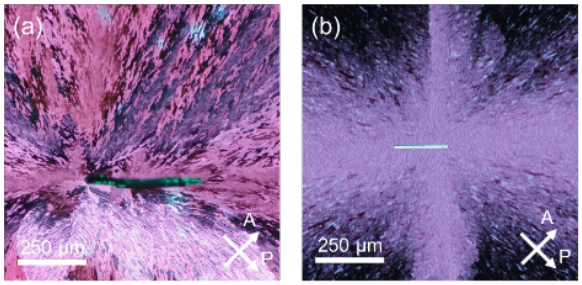


図３. (a) $C6TBTAPH_2$ および (b) $C6PcH_2$ を種結晶として作製した $C6TBTAPH_2$ 薄膜の偏光顕微鏡写真

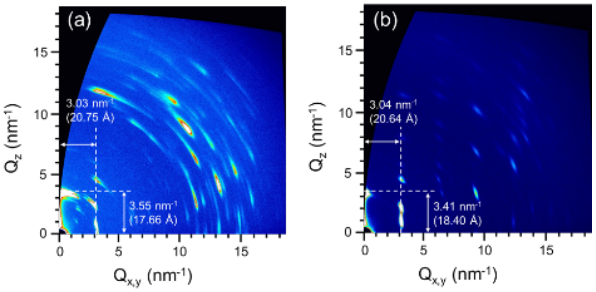


図４. (a) $C6TBTAPH_2$ および (b) $C6PcH_2$ を種結晶として作製した $C6TBTAPH_2$ 薄膜の X 線回折像

図３に作製した薄膜の偏光顕微鏡像を示す。どちらの種結晶を接触させた場合においても、分子配向薄膜が得られたが、種結晶の違いにより異なるテクスチャが観察された。GIWAXS 測定により得られた X 線回折像を図４に示す。$C6TBTAPH_2$ の種結晶を接触させて作製した薄膜では、$Q_{x,y} = 3.03\ nm^{-1}$ (20.75 Å)、$Q_z = 3.55\ nm^{-1}$ (17.66 Å) に回折ピークを検出した。これらのピークは $C6TBTAPH_2$ の β 型単結晶構造に対応しており、(011) 面が基板面外方向に向いていることが明らかになった。$C6PcH_2$ の種結晶を接触させて作製した薄膜では、$Q_{x,y} = 3.04\ nm^{-1}$ (20.64 Å)、$Q_z = 3.41\ nm^{-1}$ (18.40 Å) に回折ピークを検出した。これらのピークは、報告されている $C6TBTAPH_2$ の結晶構造と一致せず、未知の結晶多形の存在が示唆された。

3. まとめ

プリンタブルエレクトロニクスで用いられる可溶な有機半導体の分子設計は、液晶性発現の考え方と同じである。すなわち、強い分子間相互作用で密にパッキングして優れた電気的特性を示すような分子を溶媒に可溶にするためには、柔軟な側鎖を導入するなどして分子間相互作用を弱めてやる必要がある。このようにして結晶と液体との中間的な分子間相互作用を実現したものが液晶状態である。この液晶状態は、加熱によって発現するだけでなく、溶媒に溶かすことによっても実現できる。この溶液濃度が適度になったときに、分子配列に長距離秩序が発現し分子配列制御に利用できる。

参考文献

1) Y. Miyake, Y. Shiraiwa, K. Okada, H. Monobe, T. Hori, N. Yamasaki, H. Yoshida, M. J. Cook, A. Fujii, M. Ozaki, Y. Shimizu, *Appl. Phys. Express*, **4** (2011) 021604.
2) T. Hori, Y. Miyake, N. Yamasaki, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **3** (2010) 101602.
3) Q. -D. Dao, L. Sosa-Vargas, T. Higashi, M. Ohmori, H. Itani, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *Organic Electron.*, **23** (2015) 44.
4) G. Juska, K. Arlauskas, and M. Viliunas, J. Kocka, *Phys.Rev.Lett.*, **84** (2000) 4946.
5) G. Juska, N. Nekrasas and K. Genevicius, *J. Non-Cryst. Solids*, **358** (2012) 748.
6) Y. Nishikawa, Y. Nakata, S. Ikehara, A. Fujii, and M. Ozaki, *J. Photonics for Energy*, **8** (2018) 032214.
7) M. F. Ramananarivo, T. Higashi, M. Ohmori, K. Sudoh, A. Fujii and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **9** (2016) 061601.
8) T. Kitagawa, M. F. Ramananarivo, A. Fujii, and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57** (2018) 04FL09.
9) M. Nakatani, M. Ohmori, S. Nagano, A. Fujii, M. Ozaki, *Organic Electronics*, **62** (2018) 241.
10) T. Kitagawa, M. Fujisaki, S. Nagano, N. Tohnai, A. Fujii, M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **12** (2019) 051011.

量子設計研究部門　機能デバイス設計分野

機械学習による誤差補正機能を搭載した A/D 変換器の開発

松岡俊匡

1. はじめに

CMOS プロセスの微細化と低電源電圧化によって、電子機器の小型化、低消費電力化が進んでいる。IoT 機器やウェアラブル機器はその代表的なものである。このような技術動向において、デジタル回路だけでなく、RF/アナログ回路についても 0.5V 程度までは低下する可能性がある[(1)]。しかし、雑音や素子特性ばらつきの影響は大きくなり、原子レベルの製造ばらつきでさえ回路の精度に影響する。結果、A/D 変換器では、これらを低減する従来の手法では、ダイナミックレンジの確保が困難となっている。

そこで、雑音や相対的な素子特性ばらつきの平均、標準偏差などの統計性に関しては、十分予測できること[(2)]を活用することで、雑音レベル以下の微弱信号でも検出できる確率的 A/D 変換器（Stochastic Flash A/D Converter, SF-ADC）が研究されている[(3,4)]。今回、代表的な低消費電力の A/D 変換器である逐次比較型 A/D 変換器（Successive Approximation Register A/D Converter, SAR-ADC)にこの技術と機械学習を適用し、心電(100μV～10mV)、脳波(1μV～100μV)、筋電(1μV～10mV)などの微小な生体信号を取得するための高精度 A/D 変換器を開発した[(5,6,7)]。

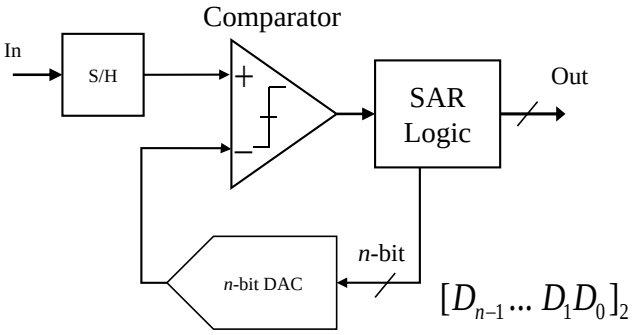


図 1 SAR-ADC の構成

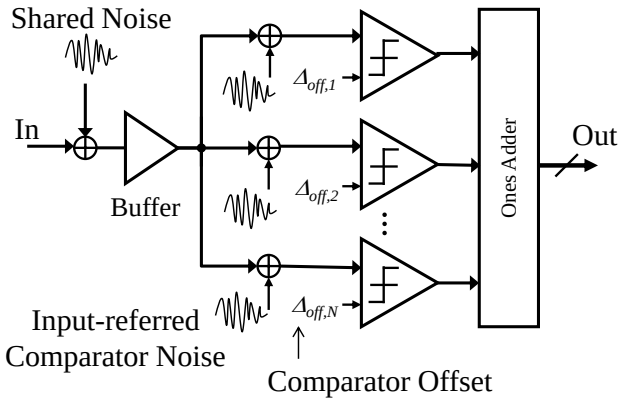


図 2 SF-ADC の構成

2. SF-ADC と機械学習の併用による新規 A/D 変換

図 1 は、SAR-ADC の構成の簡易図である。この方式では D/A 変換器(DAC)と比較器を繰り返し使用し、二分探索アルゴリズムに基づいて最上位ビットから順に判定を行う．本方式では、複雑なアナログ回路を必要としないことから、比較的低電源電圧化に適している。しかし、目標とする高精度 A/D 変換器については、SAR-ADC だけでは比較器での雑音などの影響もあり、低電源電圧動作での実現は難しい。そこで、SF-ADC と併用することとした。つまり、SAR-ADC の逐次比較終了後、比較器入力端子間電圧に、サンプリングされたアナログ電圧と DAC 出力電圧の差が残留するが、これをさらに SF-ADC により高精度に A/D 変換して、逐次比較の結果と加算することで高分解能 A/D 変換を行うこととした。

この SAR-ADC での残差を A/D 変換する SF-ADC の簡略図を図 2 に示す。SF-ADC は、ザリガニの尾の有毛細胞における刺激応答など、自然界の生物の感覚器が行っている微弱信号検出方法に見られる非線形現象、いわゆる確率共鳴を利用したものである。図 2 に示すように、SF-ADC では多数の比較器のアレイおよび加算器からなる。加算器は 1 を出力した比較器の合計数をバイナリコードで出力する。各々の比較器は、入力換算したオフセット電圧や雑音電圧を閾値としている点が特徴である。これら閾値の平均値や標準偏差は予測可能なものであり、累積ガウス分布に従った入出力特性を実現できる。ここで、並列化した回路では各々の内部付加雑音が無相関となることも利用している．なお、入出力特性については、適切な設定による再量子化により線形性を改善できることも実証されている[8)]。

ところで、図 1 のサンプル・ホールド(S/H)回路と D/A 変換器には通常、多数の容量を用いた回路が用いられる。この際、各容量比率の相対誤差や非理想性などが、SAR-ADC の分解能を制限する。容量の相対誤差は容量を大きくすることで低減できるが、集積回路上の占有面

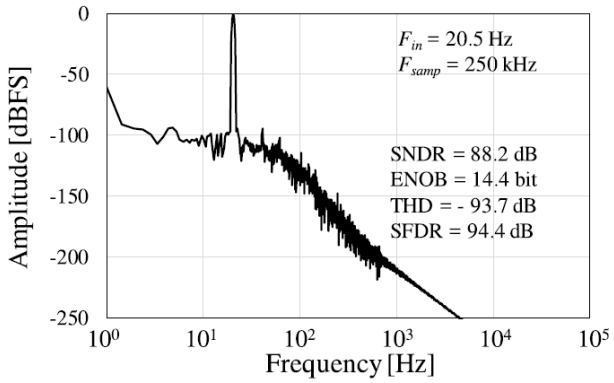


図3　試作ICの出力信号スペクトル(フルレンジ入力，誤差補正とデジタル・フィルタ処理済)

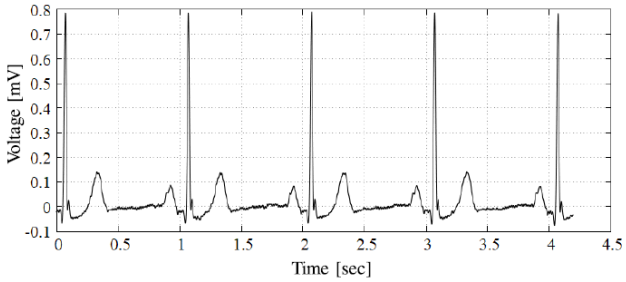


図 4 試作 IC による心電波形測定例

積が増大し製造コストが増大する。そこで、小面積、低消費電力、かつ高分解能な ADC の実現のため、上述の誤差要因に対応するパラメータを持つ簡易誤差モデルを導入し、機械学習のアプローチを用いて実測によりパラメータ値を推定し、ソフトウェアレベルで A/D 変換出力誤差を補正する技術を開発した[6,7]。具体的には、理想出力コードに対応するアナログ入力を A/D 変換器に加えた時の実際の出力コードを取得し、この組を訓練データとして多数用意することで、誤差パラメータを推定する。本研究において、この誤差補正で上述の SF-ADC 部の線形性改善の再量子化も行っている。

3. 試作 IC の評価結果

前節で紹介した独自 A/D 変換器を用いた生体信号計測アナログ・フロント・エンド IC を 130nm CMOS プロセスで試作した。外部より電源電圧 1.2V を供給し、典型的な消費電力は 5.48mW である。なお、SF-ADC 部の比較器には 0.5V 程度の電源電圧を使用し、A/D 変換器の入力信号振幅を低減しつつ分解能を確保できるようにした。また、様々な生体信号計測を想定して、サンプリング周波数は 250 kHz とした。図 3 に評価結果例を示すが、有効ビット数 14.4bit が得られた。これは、機械学習による誤差補正とデジタル・フィルタ処理の効果が大きい。図 4 に、この IC を用いて取得した心電波形を示す。このように、独自 A/D 変換器は、生体信号計測用途に適用可能な性能を有している。

4. 終わりに

低電源電圧動作でも生体信号計測可能なダイナミックレンジを有する独自 A/D 変換器を開発した。この方式は、複雑なアナログ回路の使用を極力避け、デジタル技術を活用することで実現している。この特長は、より先端の微細加工技術でも適用可能であるだけでなく、製造技術の変更の容易性もあり、今後の Society 5.0 への対応にも通じるものと考える。

5. 文献

(1) T. Matsuoka, J. Wang, T. Kihara, H. Ham, and K. Taniguchi, “Low-Voltage Wireless Analog CMOS Circuits toward 0.5 V Operation,” IEICE Trans. Fundamentals, E93-A (2010) 356-366.

(2) 清水由幸，中村光男，松岡俊匡，谷口研二，“MOSFET のマッチング特性の高精度評価のためのテスト回路”，電子情報通信学会論文誌 C，J86-C（2003）726-733.

(3) H. Ham, T. Matsuoka, and K. Taniguchi, “Application of Noise-Enhanced Detection of Subthreshold Signals for Communication Systems,” IEICE Trans. Fundamentals, E92-A (2009) 1012-1018.

(4) ハム　ヒョンジュ，松岡俊匡，王軍，谷口研二，“素子特性ミスマッチを用いた並列型確率 A-D コンバータ”，電気学会論文誌 C，131-C（2011）1848-1857.

(5) 松岡俊匡，生駒京子，“機械学習機能を搭載した高精度ウェアラブル生体情報センサの開発”，生産と技術，68-3（2016）35-41.

(6) S. Tani, T. Matsuoka, Y. Hirai, T. Kurata, K. Tatsumi, T. Asano, M. Ueda, and T. Kamata, “Behavior-level Analysis of a Successive Stochastic Approximation Analog-to-Digital Conversion System for Multi-channel Biomedical Data Acquisition,” IEICE Trans. Fundamentals, E100-A (2017) 2073-2085.

(7) Y. Hirai, T. Matsuoka, S. Tani, S. Isami, K. Tatsumi, M. Ueda, and T. Kamata, “A Biomedical Sensor System with Stochastic A/D Conversion and Error Correction by Machine Learning,” IEEE Access, 7 (2019) 21990-22001.

(8) T. Asano, Y. Hirai, S. Tani, S. Yano, I. Jo, and T. Matsuoka, “An offset distribution modification technique of stochastic flash ADC,” IEICE Electronics Express, 13 (2016) 20160115.

Na フラックスポイントシード法による高品質 GaN 結晶の大口径化

今西正幸

1. はじめに

GaN 系窒化物半導体は，半導体材料の中では最も優れた光・電子特性を有しているものの，結晶育成技術が未完成なため，青色発光デバイスとして実用化されるにとどまっており，GaN 系窒化物半導体材料の優れた潜在能力をほとんど引き出せずにいる[1-3]．大口径・高品質 GaN バルク結晶・ウエハ作製技術が確立すると，電力損失が Si の 1/6 以下のパワーデバイスをはじめ，携帯電話の 1,000 倍の速度・通信容量を実現する超高速動作トランジスタが実現する．次世代パワーデバイス材料として開発されている SiC と比較しても，理論的に GaN の方がキャリア移動度，電子飽和速度の値が大きく，絶縁破壊電圧も高いため，高品質 GaN ウエハにより，SiC よりも効率が優れたパワーデバイス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．

本研究者らは，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]．Na フラックス法では高品質 GaN 結晶が得られる一方、成長速度が 30 μm/h と遅く、工業的な観点から厚膜成長は困難であった．そこで、近年では Na フラックス法で作製した高品質 GaN 結晶を種結晶とし、2 mm/h 以上の高速成長を実現している気相成長法（HVPE 法）による厚膜成長を試みている[13]．しかしながら、本研究室で開発したポイントシード技術により得られた GaN 結晶上に HVPE 成長を実施したところ、クラックの発生、転位の増加といった品質悪化が見られた。品質の悪化はポイントシード上結晶で顕著にみられる、{10-11}面において酸素不純物濃度が高いことが原因であった。そこで、2017 年度の研究において、Flux Film Coated （FFC）技術を用いることにより {10-11}面成長を抑制し、酸素不純物濃度の小さい c 面で構成された結晶を作製することに成功した[14,15]．当該結晶の曲率半径は 30m 以上と反りが小さく、転位密度も 10^3～10^5 cm^{-2} 台と極めて品質が良いことも明らかになった。2018 年では当該技術を発展させ、従来の φ 60mm 口径から 80mm 口径に拡大する試みを行った。

2. FFC 法を用いた c 面 GaN 結晶の大型化

今年度は、GaN 結晶の大型化に取り組んだ。従来では、3 インチ口径サファイア上のポイントシードを種結晶としており、内径 φ 60mm の六角形上の GaN 結晶が得られていた。今年度は 4 インチ口径のサファイアを用い、内径 φ 80mm 程度の GaN 結晶作製を試みた。得られた GaN 結晶像を図 1 に示している。従来の GaN 結晶（図 1 は研磨後結晶像）に比べ、大口径の GaN 結晶を得ることに成功した。結晶の曲率半径及び転位密度をそれぞれ GaN(002)X 線ロッキングカーブ（XRC）及び多光子励起 PL を用いて評価した。結晶 a 軸方向平行に-45mm 位置から、+45mm 位置まで、5mm 間隔で測定した XRC を図 2 に示している。いずれの XRC も単一ピークであり、半値幅も約 30 arcsec と全面で均一、かつ良好な結晶性であることが分かった。各 XRC ピークシフトから算出した曲率半径も 30 m 程度と反りも小さく、φ 60 mm GaN 結晶と同等のスペックを有する GaN 結晶が得られていることが分かった。

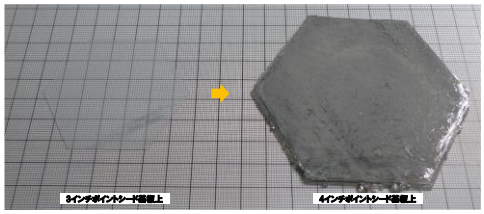


図 1　従来サイズ及 4 インチサイズ GaN 結晶像

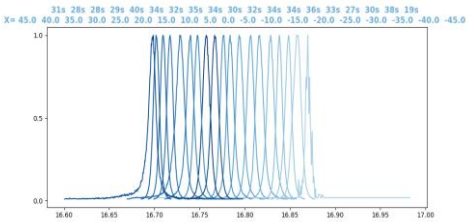


図 2　4 インチ GaN 結晶における XRC

3. まとめ

今年度は FFC 技術を用いた GaN 結晶の大型化に取り組んだ。大口径基板においても従来の口径と同等のスペックを有する結晶が得られており、FFC 技術は 6 インチ口径以上の大口径化にも適用可能であることが示唆された。

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. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima: Phys. Stat. Sol. C 8 (2011) 2110.
(14) M. Imanishi, T. Yoshida, T. Kitamura, K. Murakami, M. Imade, M. Yoshimura, M. Shibata, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori, Cryst. Growth & Des. 17, 3806 (2017).
(15) M. Imanishi, K. Murakami, T. Yamada, K. Kakinouchi, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Okumura, M. Yoshimura, and Y. Mori, Appl. Phys. Express 12, 045508 (2019).

表面反応制御設計研究部門　表面反応設計分野

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、Zoltán Donkó, 吉村 智、
Lenka Zajíčková, 幾世 和将、磯部 倫郎、伊藤 智子

1. はじめに

イオン、電子および中性粒子の混合気体であるプラズマは、それらの持つ高い運動エネルギーや、高い化学反応性のために、様々な産業分野で幅広く活用されている。本研究室では、このようなプラズマの挙動を解明するために、実験と理論・シミュレーションを連携させ、幅広いプラズマ科学の研究を行っている。具体的には、現在、大きく分けて、半導体製造過程や材料表面に改質の用いられるプラズマとそのプロセスに関するテーマと、プラズマの医療・バイオ応用に関するテーマを中心に研究を行っている。

半導体プロセスの研究に関しては、最先端半導体デバイスの製造工程の中で現在大きな技術的な問題になっており、その解決に向けた基礎研究の価値が高いと考えられている次のテーマに関して研究を行った。すなわち、高アスペクト比深堀エッチング、プラズマ支援原子層エッチング（ALE)、難エッチング材料として知られる金属の熱 ALE、プラズマ対向壁材料の劣化である。これらのプロセスにおける表面反応解析を、ビーム実験、分子動力学（MD）シミュレーション、第一原理量子シミュレーションを用いて行った。また、これらの研究と並行し、機械学習を応用した材料およびプロセスのスクリーニングに関する研究も行った。これは、近年、半導体デバイスに導入される材料の種類が増えており、これらの微細加工や薄膜堆積に用いられるプロセスに関与する気体種や化学反応の種類も格段に増えていることにより、多様な材料や多種のプロセスに関する系統的なスクリーニングの技術が求められているためである。機械学習においては、多様な物質や反応に関するデータを活用するが、実際には、十分なデータが存在しないうえ、実験的にそれらを求めることも困難である。このため、数値シミュレーションによるデータ生成の手法に関する研究も進めている。

プラズマの医療・バイオ応用に関しては、多孔質ハイドロキシアパタイト人工骨の表面にアミノ基を修飾し、その生体親和性および骨再生能を実験的に調べるとともに、ハイドロキシアパタイト上へのアミノ基形成過程を数値シミュレーションにより解析し、表面改質機構の解明を目指した研究を行っている。また治療機器や滅菌機器として用いられる低温大気圧プラズマは、生体に液体を通して作用することが多いため、プラズマと液体の相互作用に関する理論的研究も並行して行っている。

本稿では、紙面の都合で、これらのすべての研究を紹介することができないため、その一部の研究に関して、本年度に得られた成果を紹介する。

2. フッ素原子を多く含む分子イオンによるエッチング反応

プラズマを用いたエッチング反応は半導体微細加工技術として応用され、半導体素子の微細化・高集積化に大きく寄与してきた。特に、シリコンフッ化物は揮発が高いため、F_2, $C_xH_yF_z$, NF_3, SF_6 等のフッ素を含んだ分子によるプラズマを用いた Si, SiO_2 および SiN 薄膜の微細加工に利用されてきた。近年、より高密度に集積化された 3D 構造のデバイス開発のため、高アスペクト比加工が求められてきているが、パターン底でのエッチング速度の低下は深刻な課題となっている。イオンはラジカルに比べて高アスペクト比パターン底へ効率的に輸送されることから、そのエッチング反応を明らかにすることおよび高効率なエッチャントとなるイオンを探索することが不可欠となっている。今回、我々は、質量分離イオンビーム装置を用いて $C_3F_5^+$, および SF_5^+ イオンの照射によって引き起こされるエッチング反応を評価した。

図 1 に、F^+, CF_3^+, $C_2F_5^+$, および SF_5^+イオンによるエッチングイールドを示す。Si および SiO_2 に対する $C_2F_5^+$ および SF_5^+イオンのエッチングイールドは F^+イオンに比べて大きく増加している。特に Si の場合、CF_3^+イオンでは C 原子によるエッチング抑制効果のため F^+イオンのイールドと同程度であるが、$C_2F_5^+$イオン照射では 1000 eV 以上で、エッチングイールドが大きく増加していることがわかる。これは、CF_3^+場合とは異なりフッ素原子によって引き起こされるエッチング反応が独立していないことを示す。つまり、$C_2F_5^+$および SF_5^+イオンのように多くのフッ素を含む分子イオンが個々の原子に分裂した原子によって引き起こす衝突連鎖は互いに独立ではなく、エッチングが進行すると考えられる。したがって、多数の原子を含む分子イオンに照射では、衝突連鎖の重なりによって効率的にエッチングを促進させることが可能であることを示唆する。（図２）

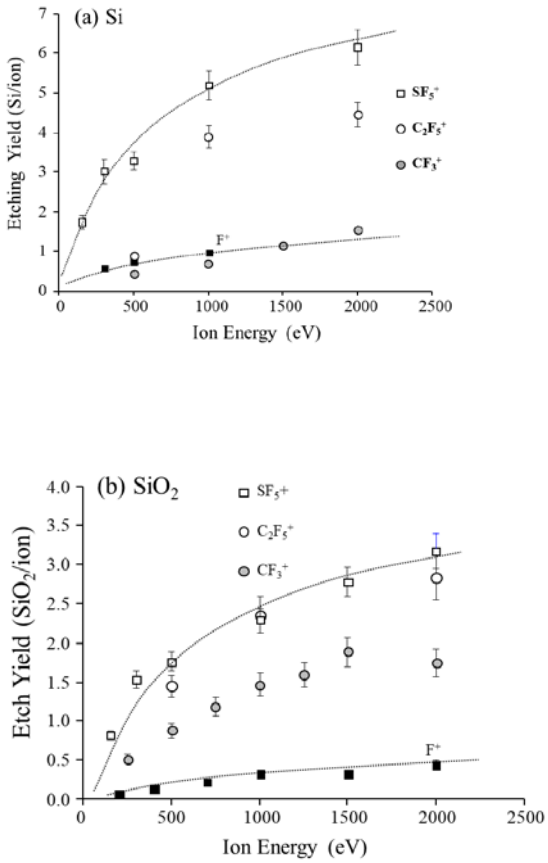


図 1: SF_5^+, $C_2F_5^+$ によるエッチングイールド
(a) Si、(b) SiO_2

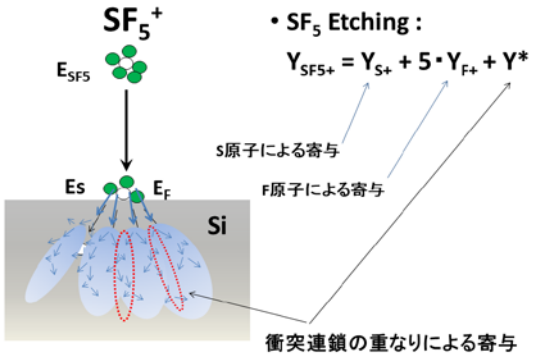


図２：フッ素を含むイオンによるエッチング反応

3. イットリアおよびアルミナに対するフッ素イオンの反応

プラズマを用いた半導体製造装置において、イットリア（Y_2O_3）およびアルミナ（Al_2O_3）などの絶縁セラミック材料は基板保持治具や防着板など種々に部品に用いられている。これらの部品はプラズマに曝されるため、プロセス安定に対して様々な影響を与えており、プラズマ活性種による表面反応層の制御は重要な課題となっている。今回、我々は、質量分離イオンビーム装置を用いて F^+イオンの照射によって引き起こされる Y_2O_3 および Al_2O_3 表面層の変化を X 線光電子分光法（XPS）およびラザフォード後方散乱分光法（RBS）を用いて評価した。

図 3 は Al_2O_3 表面に F^+イオンを照射した場合の表面 XPS 測定の結果である。Y 原子および Al 原子が酸素原子だけでなくフッ素原子と結合していることがわかる。したがって、F^+イオン照射による表面がフッ化されていることを示す。同様な計測は、Y_2O_3 膜についても行った。また、データはここに掲載していないが、ラザフォード後方散乱分析（RBS）による F^+イオンを照射後の Y_2O_3 膜の原子組成比の深さ分布も計測した。試料はアモルファスカーボンの上に Y_2O_3 を堆積しておこなった。この計測結果から、フッ素原子の侵入長と表面フッ化層の形成が明らかになった。

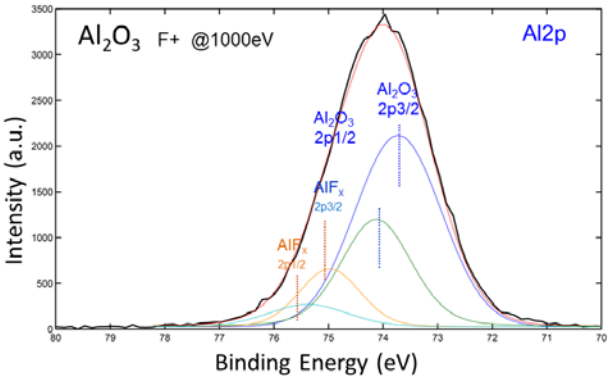


図３: F^+イオン照射後の XPS スペクトル(b) Al_2O_3

4. Co 材料に対するヘキサフルオロアセチルアセトンガスによるサーマルエッチング反応

近年、ALE 反応は、高精度かつ低ダメージエッチングを両立させるプロセスとして期待されており、ハロゲン系のガスを用いた ALE は、シリコン加工プロセスに応用されつつある。しかしながら、遷移金属材料については、ハロゲン化合物の揮発性が低く ALE が困難であることから、ジケトン分子による揮発性の高い金属

錯体の形成によるエッチング反応が期待されている。これまでに我々は、室温でヘキサフルオロアセチルアセトン(Hexafluoroacetylacetone: hfac)が酸素吸着 Ni および Cu 表面において、hfac 分子の C＝O 結合や C-F 結合を切断することなく飽和吸着することを明らかにした。今後、遷移金属における ALE プロセス開発にあたって、有機ガスおよび金属材料毎のエッチング特性の解明が必要であり、本年度は、Co に対して hfac ガスを用いたサーマルエッチング反応に関して評価を行った結果を報告する。

本研究では、原子層プロセス（ALP）表面反応解析装置を用い hfac 曝露実験を行った。本装置は、反応性ガスおよびイオンを交互に供給可能な ALP 室、質量分析器の接続されたイオン・ラジカル・クラスター照射室および表面反応層を分析する X 線光電子分光装置から構成されており、様々な反応分子の吸着した表面に吸着状態および活性種照射および熱励起にともなう脱離物（エッチング生成物）を測定することが可能となっている。本実験では、ALP 反応室にて、ステンレスマスクを置いた金属試料に対し、試料加熱を行い、酸素曝露、窒素パージ、hfac 曝露、窒素パージを 1 サイクルとして、200～600 サイクルのプロセスを繰り返し行った。尚、試料温度制御は、試料ホルダー背面のセラミックヒータで行い、K タイプ熱電対でプロセス中の試料温度のモニタリングを行っている。プロセス後の試料は、触針式段差計測装置を用いてエッチング深さの算出を行った。

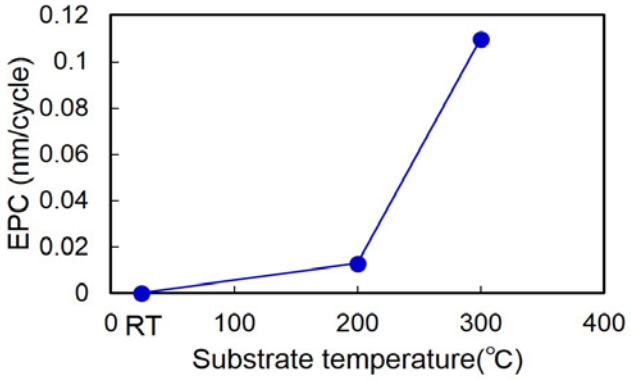


図 4: コバルトに対する EPC 温度依存性

図 4 に、コバルトにおける Etched Thickness per Cycle（EPC）の試料温度依存性を示す。室温において、コバルトはエッチングされないが、200℃および 300℃の試料温度では、Co 表面はエッチングされることが明らかとなり、Co において hfac によるサーマル ALE 反応の可能性を示した。

5. 機械学習によるスパッタ率予測

プラズマを用いた微細加工において、プラズマと基板との相互作用を理解するために重要なパラメータにスパッタ率がある。しかしながら、様々な基板やプラズマ中のイオン種などの組み合わせについて、必要な照射エネルギー範囲におけるスパッタ率を実験的に調べることは、新規プロセス開発の過程において、極めて高いコストを伴う。そこで、機械学習を用いて既知のスパッタ率データから予測モデルを作成し、これら新規プロセス開発の効率化を目指した。

予測モデルの作成には、ノンパラメトリック回帰である Gaussian process regression を用いた。スパッタ率のデータセットは文献[1]から収集し、基板原子の質量、原子番号、融点と、照射イオン種の質量、原子番号、照射エネルギーとを記述子として回帰を行った。総データ点数は、5548 点である。

作成したモデルによるスパッタ率予測結果を図 5 に示す。グラフの横軸は照射エネルギーを示しており、縦軸はスパッタ率を示している。緑色のプロットは実験データであり、青色の線は文献[1]に示されている式によるスパッタ率である。橙色の線が今回作成したモデルによる予測であり、その周囲の広がりは予測の標準偏差を示している。前提となる知識などを入れずデータのみから予測モデルを作成したにもかかわらず、実験値と予測はよく一致しており、高い精度の予測モデルを作成した。

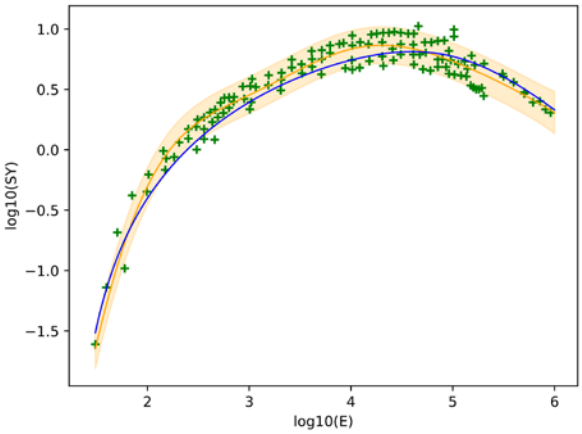


図 5: スパッタ率予測結果

6. 解離フラグメントによる有機金属イオンビームの生成とストイキオメトリ結晶成長

シリコンを含有する材料の成膜においては、通常はシランを主原料として用いる。シランは自己発火性をもつ危険性の高いガスであるため、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たシリコンカーバイド（SiC）成膜、ヘキサメチルジシロキサンやオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）を用いた酸化ケイ素成膜、ヘキサメチルジシラザンを用いた窒化ケイ素成膜、がしばしば行われている。本研究では、これらを原料として用いて、低エネルギーイオンビームを生成し、これをシリコン基板に照射することにより、成膜を試みた。また、ストイキオメトリ条件を満たしたイオンを照射した場合と満たしていないイオンを照射した場合の成膜結果の比較を行った。

実験は、低エネルギー質量分離イオンビーム装置（ULVAC製）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、液体原料をネオンガスによりバブリングし、ネオンと原料の混合ガスを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原料を解離し、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。

まず、原料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。はじめに、ヘキサメチルジシランについて分析した。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。次に、$SiCH_4^+$と$SiC_3H_9^+$のイオンビームを生成し、基板に照射した。エネルギーは 100eV とし、基板温度は 800℃とした。$SiCH_4^+$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、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～2 であった。一方、$SiCH_4^+$で成膜した場合には、C/Si~1 であった。この結果から、SiC 成膜には、ストイキオメトリ条件を満たしたフラグメントイオンが適していることが分かった。

同様に、ヘキサメチルジシロキサンのフラグメントイオンは、H^+, H_2^+, H_3^+, C^+, CH_3^+, O^+, Si^+, $C_3H_3^+$, SiO^+, SiC_2^+, $SiOCH_2^+$, $SiC_3H_9^+$, $Si_2OCH_3^+$, $Si_2OC_2H_7^+$, $Si_2OC_3H_9^+$, $Si_2OC_4H_{11}^+$, $Si_2OC_5H_{15}^+$であった。一方、TEOSのフラグメントイオンはC^{2+}, C^+, CH_2^+, O^+, H_2O^+, Si^+, SiC^+, SiO^+, $SiO_2H_3^+$, $SiO_3H_3^+$, $SiO_3CH_3^+$, $SiO_4CH_3^+$, $SiO_4C_2H_3^+$, $SiO_4C_3H_7^+$, $SiO_4C_4H_9^+$, $SiO_4C_5H_{11}^+$であった。次に、ヘキサメチルジシロキサンから生成したSiO^+イオンビーム、TEOSから生成した$SiO_3H_3^+$イオンビームをそれぞれシリコン基板に照射し、成膜実験を行った。イオンビームのエネルギーは、50eVとした。基板温度は、ヘキサメチルジシロキサンでは室温、TEOSでは320℃とした。分析の結果、HMDSでは組成比$SiO_{1.45}$、TEOSではSiO_2の酸化ケイ素膜が生成されていることを確認した。

ヘキサメチルジシラザンのフラグメントイオンは、C^+, N^+, CH_3^+, CH_4^+, Si^+, $SiCH_5^+$, $SiC_2H_6^+$, $SiC_3H_9^+$, $Si_2NCH_4^+$, $Si_2NC_2H_7^+$, $Si_2NC_3H_{10}^+$, $Si_2NC_4H_{12}^+$, $Si_2NC_5H_{16}^+$であった。生成した$SiCH_5^+$イオンビームをシリコン基板に照射し、成膜実験を行った。イオンビームのエネルギーは、100eVとした。基板温度は800℃とした。分析の結果、窒素を含有するSiCが生成されていることを確認した。$SiCH_5^+$と質量数が同じ$SiNH_3^+$が混入していたと思われる。こうした窒素含有SiCは、フレキシブルメディアの被覆膜、低誘電率材料、パッシベーション層材料として一部で注目されている。

謝辞

本研究の遂行において、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 A・タイプ B)、科学研究費基盤研究（S)、（B)、挑戦的研究（萌芽)、若手研究、JST 研究成果展開事業地域産学バリュープログラム、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)、計算物質科学人材育成コンソーシアム（PCoMS）イノベーション創出人材育成(IPD)プログラムのほか、アズビル（株)、(株）サムスン日本研究所、ソニー（株)、東京エレクトロン（株)、東芝メモリ（株)、(株）日立製作所、Samsung Electronics Co., Ltd.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木野日織博士（物質・材料研究機構)、吉川秀樹教授（大阪大学医学系研究科・副学長)、海渡貴司助教（大阪大学医学系研究科)、名井陽准教授、岡本美奈助教（大阪大学付属病院)、森川良忠教授、濱田幾太郎准教授、Wilson Diño 准教授、杉本敏司准教授（大阪大学工学研究科)、笠井秀明教授（明石工業高等専門学・校長)、Uwe Czarnetzki 教授（Ruhr Univerity Bochum:ドイツ）、Sadruddin Benkadda（Aix-Marseille University:フランス)、Wofgang Wenzel 教授（Karlsruhe Institute of Technology:ドイツ)、Marjan Krstic 博士（Karlsruhe Institute of Technology:ドイツ)、Kinga Kutasi 博士（Hungarian Academy of Sciences：ハンガリー)、Magdaleno Vasquez Jr. 助教（Univerity of Philippines, Diliman: Philippinens)、および、それぞれの研究チームメンバーの方々に、心より謝意を表する。

参考文献

[1] Y. Yamamura and H. Tawara: Atomic Data and Nuclear Data Tables 62, 149-253 (1996).

放電プラズマの研究

枚本敏司　大野一平　梅木陽介　多田剛志

1. はじめに

プラズマは「物質の第 4 の状態」と言われ，気体よりさらに高いエネルギーを持つ状態にあり，全体としては電気的な中性を保つ状態と定義される．プラズマ中では，常温では起こりにくい化学反応が速やかに進み，これを利用したプラズマプロセスは，最新の表面処理・加工技術には無くてはならないものとなっている．

本研究室では，プラズマ発生に関する基礎研究とその応用について研究している．ここで，プラズマ発生には，特にインバーター(両極性パルス)式の電源を独自に考案して使用している．応用研究は，高密着性膜付け，炭素ナノチューブの形成などの分野で成果がある．以下に本年度に行った研究について報告する．

2. バイオ材料の表面改質

本研究室では，これまでにプラズマを用いた高分子材料表面の改質処理，およびプラズマ支援化学蒸着(PCVD) 法により機能性の薄膜を形成する表面処理法の研究を行ってきている．後者の PCVD 法は，炭化水素ガスを原料としてアモルファス状の有機薄膜を形成して試料を覆う．このプロセスをベースとし，膜厚や膜質はコントロール可能である．さらに，膜形成時に他の材料(元素)を混入することもできる． たとえば，N_2 ガスを混入すると，有機薄膜の表面に N を含む官能基(-NH_2 基など)が形成されることから，医療や生化学分野の材料の開発に有用と期待される．

本研究では，人工骨に使用されるハイドロキシアパタイト(HA)材料の生体親和性の向上を目的として，PCVD 法により HA 試料表面に官能基を修飾する表面処理実験を行った．試料の生体親和性は，水の接触角測定，XPS 分析，続いて細胞増殖・分化実験により評価した．

表面処理実験に用いたインバータプラズマ処理装置を図 1 に示す．試料には，HA 緻密体，HA 多孔体，Si 基板(膜質モニター用)を用いた．各試料は，まず Ar プラズマで前処理クリーニングを行い，続いて CH_4，および N_2 の混合ガスをチャンバーに導入してプラズマ照射による膜付け処理を 30 分間行った．

図 2 に試作した HA 多孔体試料の膜中の N の原子組成割合について XPS 分析から得た結果を示す．処理後に膜

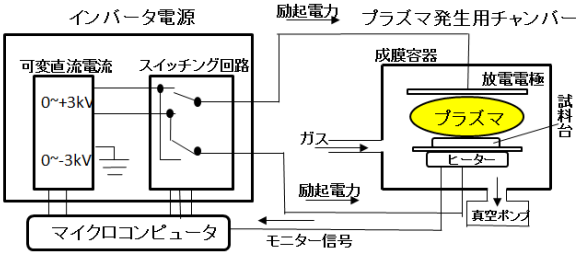


図 1 インバータプラズマ発生装置を用いた PCVD による成膜実験

質がゆっくりと変化することが確認されたため，40～60 日後まで測定した．その結果，経時変化も含めて，接触角は，N を含まない純粋な炭化水素膜(84°)と比較すると成膜試料は 10～20° 低下，すなわちかなり親水化した．また，膜中の N の割合は 13～17% (H を除く膜の全元素との比)であった． ただし，XPS 分析からは，N がどのように結合しているかは分からない．そこで，特定の基に結び付く試薬，ここでは TFBA 試薬を用いた誘導体化 XPS 法と呼ばれる分析方法により HA 試料表面のアミノ基(-NH_2)の定量測定を行った．その結果，処理直後に N に対する割合として 6～7%の -NH_2 が存在することが分かった．

次に，PCVD 処理した HA 試料に対して，マウス骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1 cell line を用いた ALP 染色実験を行い 8 日目の結果を図 3 に示す．プラズマ処理無し群でも ALP 染色が確認されるが，下段のプラズマ処理群で明らかに強

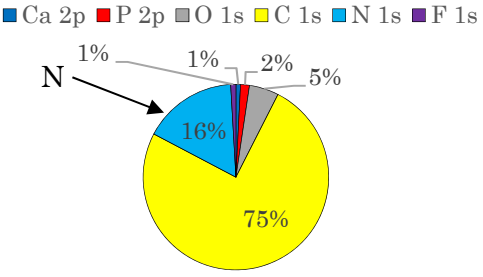
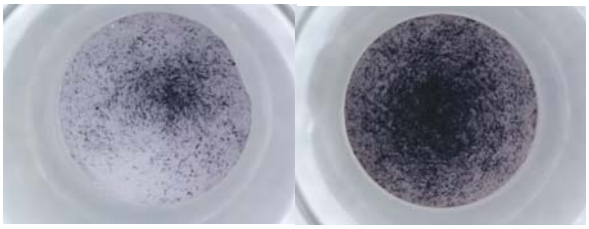


図 2 作成した成膜試料(HA)の表面付近の原子組成百分率 (主に C:75%， N:16 %， O:5%)

い ALP 染色が認められ，PCVD 処理による骨芽細胞増殖・分化の促進が認められた．



(a)　　(b)

図 3 HA 試料の細胞培養実験(ALP 染色 8 日目)
(a) プラズマ処理無し群の例
(b) プラズマ処理群(アミノ基修飾膜)の例

3. RF 銅粒子焼結プロセスにおける基板温度の測定

これまでに，水素ガス還元性プラズマを用いた銅ナノ粒子焼結法の開発を目的として研究を行い，焼結温度の低温化においてプラズマプロセス法の有用性を示す成果があった．ただし，本焼結実験における焼結温度は，試料の直接の温度ではなく，近接する電極温度の測定で代用しており，基板あるいは焼結体自身の温度をより正確に測定したいという要望があった．

本研究は，このような銅粒子焼結プロセスにおける高周波プラズマ中の基板の加熱モデルを構築し，プロセス中の基板温度の推定を目標とするものである．

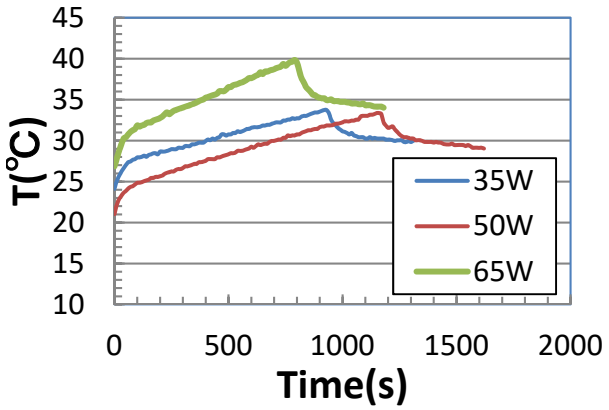


図 4 RF プラズマ中における基板温度の測定実験の結果例

加熱モデルの構築では，試料に流出入するエネルギーフロー，材料間の熱伝達係数等の諸パラメータが必要になる．本研究では，実際に高周波プラズマ中で試料温度の測定実験(図 4)を行い，そのデータを基にして諸パラメータを決定した．その際，焼結プロセス中の基板と焼結体は，物理定数が既知のアクリル板と複数種類の金属箔に置き換えて測定実験を行った．これは，実際の焼結用基板は柔軟で薄く，また焼結体は焼結中に物性値が時々刻々と変化し，正確な測定が困難と考えられたためである．

以上の結果を用いて，先行研究の実験で用いられた高周波プラズマ下の焼結プロセスを想定し，基板温度の推定を試みる予定である．

4. パルス放電プラズマの画像計測

同軸アークプラズマ成膜(CAPD)法での金属蒸気プラズマの生成や特性について新たな知見を得る研究の基礎段階として，本研究では，パルス放電プラズマの画像計測における画像入力・処理法を開発することを目的とした．パルス放電プラズマのアーク成長は数 μ s 程度で進み，その観察には 100ns 以下のシャッター幅が必要のため，機械シャッターや通常の CCD カメラは対応できない．そこで，光増倍型の iCCD と呼ばれるカメラを使用した．この iCCD カメラは高速ゲート動作かつ高感度であり，アークの成長過程を捉える発光画像の撮影が可能になる．実際に測定系を構築して取得した画像を図 5 に示す．今後，本来の CAPD アークの画像測定・解析を試みる予定である．

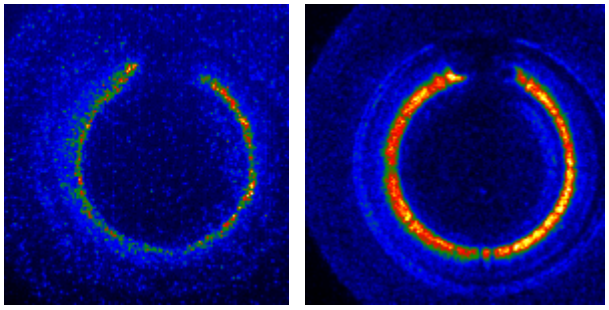


図 5 ダミー光源(Xe フラッシュランプ)の撮影画像(疑似カラー像)．いずれの画像も，トリガー後 20 μ s 経過後に，シャッター開口時間 100ns での撮影．

5. 共同研究について

・質量分離低エネルギーイオンビームの応用

低エネルギイオンビーム装置を用いた SiC, GeC 薄膜の形成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，本センター北野研究室，本学医学研究科，(独)産総研 関西センターとの共同研究の成果を含む．

表面反応制御設計研究部門　プラズマ応用設計分野

過硝酸を用いた新しい殺菌手法
ウルトラピュアプラズマによる大気圧プラズマの深化

北野勝久

1. プラズマ誘起液中化学反応場の反応速度論的な理解

大気圧低温プラズマの医療・バイオ応用の研究が着目されている。プラズマを直接照射することや、プラズマを照射した液体を用いて様々な臨床的な結果が得られており、一部は分子生物学的な評価も行われている。しかしながら、プラズマが液中に作り出す化学反応場に関する理解は十分に進んでいるとは言えない状況である。様々なプラズマ医療応用がなされているものの、キーとなる化学種を同定しなければ、その応用が真に価値があるのか判断ができないのみならず、プラズマ源の最適化も進まない。半導体産業において化学種を作るツールとしてのプラズマの理解が進む事で様々なプロセスが進展したのと同様に、様々な化学種が供給される反応場を理解することは必須である。我々は、生体環境はウェットであることを鑑み、プラズマ誘起液中化学反応場というコンセプトを持って、長年、様々な化学種が液中に作り出す化学反応場の理解を進めて来た[1]。化学反応速度論に基づく評価が重要であると考えており、その一般的な理解を進めつつ、本研究室では過硝酸を用いた新規殺菌手法の研究を独自に進めてきた。

プラズマが溶液中に作り出す反応場を考える上で、一般的な化学反応場と異なり、化学種に濃度勾配、つまり時間・空間な分布を持つという認識が重要である。液中には様々な化学種が供給されるものの、多くの化学種は半減時間が短く、気液界面の 1um 程度の極薄いレイヤーのみに存在する。供給された化学種は主に濃度勾配により拡散するが、反応場の空間スケールへ十分に拡散する前に、不均化反応等の化学反応により失活してしまう[2]。mm 程度の深さまで浸透するためには、少なくとも秒オーダーの半減時間が必要であるが、プラズマにより生成された化学種のうち、その様な長い寿命を持つ化学種は少ない。また、半減時間にも関与する化学反応速度は温度や pH により影響を受ける。プラズマの直接照射ではなくプラズマ処理水（PTW: plasma-treated water）を利用する場合もあるが、速度論的な観点から言えば、プラズマ照射してから利用するまでの時間オーダーよりも長寿命な化学種の利用であり、拡散に十分な時間があるために、最終的な化学種の空間分布は無い。

PTW の殺菌力は pH<4.8 で高まり、過硝酸（$HOONO_2$）が PTW 中に生成･保存されていることが判明している[3-5]。過硝酸は pH がほぼゼロという極端な酸性環境下で、亜硝酸と過酸化水素から効率良く合成されることが知られている[6]。プラズマと液体の界面近傍では硝酸濃度が高く、その様な極端な酸性条件となっており、さらに過酸化水素と亜硝酸も同時に供給されることから、過硝酸がこの空間・時間領域で合成されていると考えられる。ここで、半減時間が照射時間よりも十分に長くなるように水温を下げることで、過硝酸濃度が高く、殺菌力が高い PTW が得られる。しかしながら PTW の生成を室温で行うと、利用前に過硝酸が失活し、高い殺菌効果は得られない。

このように化学反応速度論を用いる事で、反応場の理解ならび有効活用が進み、ほとんどがブラックボックスのまま進んでいるプラズマ医療応用研究に対して一石を投じることが可能である。

2. 過硝酸溶液を用いた殺菌

水にプラズマを照射したプラズマ処理水（PTW）を用いた殺菌の研究を進めている。菌液に対するプラズマ照射で、pH を 4.8 以下にする事で D 値（生菌数を一桁落とすのに必要な時間）が 1/100 と劇的に効果が高まる低 pH 法を開発し)、作用機序として O_2^-・と HOO・の酸解離平衡定数 pK_a 4.8 が関与しており、電気的に中性な HOO･が細胞内酸化ストレスを与えている事を明らかにした[7]。同様の殺菌力の向上が 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た[4]。PTW の研究を進め、過硝酸がキー活性種であり、ラジカル解離により HOO･が生成されている事を明らかにした[8]。過硝酸の殺菌利用は過去に報告が皆無であり、世界初の殺菌手法である[9]。

過硝酸は亜硝酸と過酸化水素を混合する事で得られる事が知られており[6]、現在はプラズマに代わり高濃度、低コストで生成可能な化学合成法により得られた過硝酸溶液を用いた研究を進めている。1M 程度の過硝酸溶液が化学合成で得られるが､100 倍以上の希釈液で細菌芽胞（*Bacillus subtilis*）に対する D 値が 1 秒程度であり、段階希釈による殺菌実験から求めた CT 値から、おおよそ過酸化水素 10,000%、次亜塩素酸ナトリウ

ム 2,100%、過酢酸 50%相当の殺菌能を有していると判明した。オキシドール相当の薬液を 1 トン生成する原材料コストは 300 円以下であり、製造装置のコストも低く大量利用する産業応用が期待される。

過硝酸は、室温で数分、体温で数秒程度の半減時間であり、冷蔵することで殺菌活性を保持できる不安定な物質である。従来の殺菌剤と異なり体温程度の温度で速やかに消去されるため、低侵襲であると考えられる。実際に、OECD テストガイドラインに従い動物実験による安全性試験（経口毒性、皮膚刺激性）を行ったところ、過酸化水素 1,000%相当の過硝酸でも問題が無かった。高い殺菌力と安全性を同時に実現可能であり、対象物の表層における殺菌応用が好適である。歯科分野ではヒト抜去歯を用いたう蝕、根管モデルの無菌化に成功している。ブロッコリースプラウト種子の無菌化に成功し、殺菌処理後の発芽率には影響が無く、生育後も無菌であった。カット野菜等の農作物などへの応用も進めている。酸化ストレスを与えることにより殺菌を行っているが、生体高分子に対する選択性が高く、有機夾雑物による殺菌力低下は次亜塩素酸と比べて 1/40 程度であった。

現在、産官学で 100 人以上の共同研究者が参加する過硝酸応用研究開発コンソーシアムを組織しており、画期的な特徴を持つ過硝酸溶液の殺菌剤としての応用研究を基礎研究と共に進めている。過硝酸溶液は様々な応用分野が想定され、応用先が異なる複数の企業が同時に参画し、共通課題に対して情報共有を行うなどで連携することで実用化が加速すると考える。

3. 過硝酸とアミノ酸の反応性の速度論的評価

大気圧低温プラズマを用いた液相中の殺菌に関する研究が広く行われている。本研究室では、菌懸濁液の pH を酸性に調整することで、中性条件と比較し、プラズマ照射の殺菌効果を 100 倍以上に高める低 pH 法を開発した。速度論に基づく殺菌速度の解析などにより、低 pH 法の殺菌因子は細胞内に侵入した HOO ラジカルであること、プラズマを照射した純水の分析から、HOO ラジカルの前駆体として過硝酸が関わっていることを明らかにしてきた。また、細胞内に侵入した活性種は生体高分子と反応すると考えられており、これまで、プラズマ照射が酵素やアミノ酸に与える影響を評価してきた。その結果、プラズマ照射によって酸化された酵素の立体構造が変化し、酵素活性が低下していることや[10]、アミノ酸（残基）の種類によってプラズマ照射による化学修飾の受けやすさが異なっており、20 種類の天然アミノ酸のうち、メチオニン(Met)、システイン(Cys)、トリプトファン(Trp)、フェニルアラニン(Phe)、チロシン(Tyr)が特に酸化されやすいことを明らかにしてきた[11]。しかしながら、プラズマ照射によって過硝酸以外に、オゾンや過酸化水素、OH ラジカル、ペルオキシナイトライトなど、様々な活性種が同時に液中に供給されるため、殺菌に直接関与する活性種の影響だけを評価することは困難であった。

そこで本研究では、化学合成した過硝酸を用いることで、他の活性種の持ち込みを低減し、過硝酸とアミノ酸に限定した反応系を構築し、反応速度論的な解析をすることで、低 pH 法を用いたプラズマ照射による殺菌メカニズムの解明を試みた。化学反応を速度論的に解析するため、過硝酸にアミノ酸を添加した際の過硝酸の減少速度を定量的に評価した。過硝酸の定量は、実験に用いたアミノ酸の物性に応じて、吸光度による測定と発色試薬による比色法を使い分けた。その結果、4 種類のアミノ酸（Met、Cys、Trp、Tyr）と過硝酸の反応が確認されたが、Phe を含むその他のアミノ酸は過硝酸とほとんど反応しなかった。このことから、低 pH 法における殺菌ではタンパク質のアミノ酸残基の酸化は上記 4 種類のアミノ酸のいずれかと考えられた。

さらに改善した測定方法を利用することで、Met と過硝酸の反応性は他のアミノ酸と比べて 100 倍以上大きいことが明らかとなった。このことから、有機夾雑物のうち、上記 4 種類のアミノ酸、特に Met を多く含むタンパク質汚れによって、過硝酸の殺菌は阻害されやすいことが示唆された。今後、反応速度論に基づいてアミノ酸の酸化と殺菌の解析を行い、より詳細な低 pH 法の殺菌の機序について調べていく。

4. 過硝酸によるウイルス不活化

大気圧低温プラズマを水に照射したプラズマ処理水を用いた殺菌が注目されている。これまでに我々は、殺菌有効成分が過硝酸(PNA)であることを明らかにし、PNA による殺菌という世界初の技術の開発に至った。PNA は非常に高い殺菌力を有していることが明らかになっているが、ウイルスに対する効果は不明であったため、PNA によるノロウイルスモデルの不活化を試みた。

ノロウイルスは感染者の糞便・吐瀉物およびこれらに汚染された物品類、食品類を媒介として直接的、間接的に感染することが知られており、流行性胃腸炎や食中毒の主な原因である。そのため、その制御は環境衛生対策上の重要な課題となっている。ノロウイルスはエンベロープを持たないウイルスであるため、薬剤等への耐性が高く、不活化が困難である。それゆえ、有用な消毒剤の開発が望まれている。本研究では、PNA

がノロウイルスに対しても有効かを、ノロウイルスのモデルとして一般的に用いられるネコカリシウイルス(FCV)を用いて評価した。

酸性条件下において過酸化水素と亜硝酸より PNA を合成した。PNA の半減時間および反応速度（殺菌力）は温度と pH に依存するため、FCV を不活化する際の溶液は 25℃、pH3.0 に固定した。またウイルス液から PNA を取り除くのは困難であるため、一定時間経過後、高濃度のタンパク質を含む培地と混合することで PNA を瞬時に失活させ、不活化効果を停止させた。FCV の感染価は、50%の細胞が FCV 感染による形態変化を起こすウイルス濃度を求める 50% Tissue Culture Infectious Dose 法にて算出した。PNA の 108uM の溶液で FCV を不活化処理したところ、10 秒間で感染価を 4 桁減少させることができた。さらに FCV 不活化効果の経時変化及び PNA 濃度依存性(10.8～108uM)を調査し、反応速度論的に評価した。その結果、FCV の感染価減少曲線は 1 次反応と近似することが出来、各濃度における反応速度から FCV 不活化は PNA に起因することが示された[12]。

5. 医療器具消毒を目的とした過硝酸による血液汚染モデルの殺菌

本研究では、手術器具や内視鏡をはじめとする医療器具の消毒を目的とし、過硝酸による汚染材料表面の殺菌に取り組んだ。これらの医療器具は使用後、血液をはじめとする体液によって汚染されており、これらの比較的高濃度のタンパク質を有する汚染物質は器具表面の殺菌を困難にすると考えられる。そこで、本実験では 96 well-plate（プラスチック製）を脱繊維羊血液と腸球菌（*Enterococcus faecuim*）の菌懸濁液で汚染・乾燥することで血液汚染モデルを構築し、血液汚染モデルに対する過硝酸の殺菌効果の評価を試みた。しかしながら、血液汚染モデルを 11mM の過硝酸溶液で 15min 処理しても無菌化には至らなかった。血液を含まない菌懸濁液の殺菌実験から、11mM の過硝酸溶液は血液汚染モデルと同程度の菌体数の *E. faecuim* 懸濁液を計算上 0.6 sec で無菌化できることが分かっており、血液汚染による殺菌阻害は非常に大きいことが明らかになった。また、前処理として、滅菌水で汚染モデルの血液成分を洗浄・除去し、同様の殺菌処理を行ったところ、処理時間 10sec で無菌化できたことから、材料表面の殺菌消毒では血液成分の除去が重要であることが示された。

6. ウルトラピュア大気圧 He プラズマ中の He 準安定原子の寿命測定

He ガス中の不純物濃度を ppb オーダーまで低下させて生成したプラズマを我々はウルトラピュアプラズマと称している。これまでほとんど考慮されることがなかった大気圧プラズマ生成における極微量不純物の影響について研究を進めており、すでにいくつもの新規現象が発見されている。また、ウルトラピュア大気圧プラズマを利用した、ガスクロマトグラフ用プラズマ検出器の製品化を島津製作所と行っているが[13]、実用化の研究としても価値が高い。

今回は、純化装置によりガス中の不純物量を減少させる過程で測定した He 準安定原子の寿命と不純物量について報告する。実験装置を Fig. 1 に示す。石英管(内径 2mm，外径 4mm，長さ 1m)の外側に銅箔を巻き，高電圧(10kV，17kHz)を印加することで、大気圧プラズマを生成した。純化装置を作動させると徐々に He 中の不純物濃度が低下し、ウルトラピュアプラズマへと遷移するが、遷移過程で小型 CCD 分光器を用いて発光分光法および 1083nm の狭帯域波長可変 DFB レーザーを用いて He 準安定原子のレーザー吸収分光法による測定を行った。

事前に配管を He で 30 分間パージしてから、純化装置を 120 分間動作させて吸収分光測定及び発光分光測定を行った。測定した吸収波形をモデル式でフィッテングをし、He 準安定原子の寿命の時間変化を算出した。

放電開始後の 30 分間は、配管のガスパージ中であり、準安定ヘリウム原子の寿命が徐々に増加している。純化装置の動作後 30 分間は He 準安定原子の寿命が減少し、その後増加し、120 分後は 3.5μs となり放電開始時に対して 150%増加した。He 準安定原子の消滅過程として以下の三つを検討した。一つ目は He ダイマーの生成による消費で、この放電条件での減衰時間は 8.7μs と見積もられた。二つ目は拡散による石英管内壁との衝突で、減衰時間は 2 ms と見積もられた。三つ目は不純物との衝突による脱励起で、減衰時間は不純物濃度に依存している。実験結果から求められた He 準安定

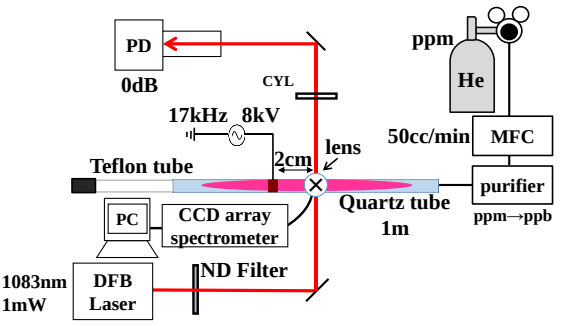


Fig.1 Experimental setup.

原子の 3.5 μs という寿命は He ダイマー生成や石英管内壁での脱励起によって決まる減衰時間よりも明らかに短く、He 準安定原子は不純物との衝突により消滅していると考えた。従って，He 準安定原子の寿命から不純物濃度を見積もることができる。純化装置を作動させて 120 分後には不純物濃度が 57 ppm まで減少したことが分かった[14]。今後は，さらに不純物濃度を低下させて、放電の変化について調べる予定である。

7. 謝辞

本研究は物理学の範囲を超えており、本研究グループのみでは遂行困難であり、100 人を越える多くの共同研究者の協力に感謝する。特に、分子生物学は大阪産業技術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、歯学は鶴見大学歯学部の大島朋子学内教授、医学は国立がん研究センター東病院の矢野友規科長、構造生物学の愛媛大学の座古保教授、プラズマ分光学の日本大学の荒巻光利教授、バイオイメージングは東京理科大学の曽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。

8. 文献

[1] 北野勝久、青木裕紀、浜口智志、応用物理学会秋期講演会、(2005/9).
[2] 大西直文、北野勝久、谷篤史、井川聡、応用物理学会春期講演会、(2010/3).
[3] K. Kitano, 6th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-6), invited talk, Slovakia, (2016/9).
[4] S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J.Phys. D:Appl.Phys.405401(2016).
[5] 特許第 6087029 号.
[6] F. Raschig, Angewandte Chemie, 17, 1419 (1904).
[7] S. Ikawa, K. Kitano, S. Hamaguchi, Plasma Process. Polym., 7, 33 (2010). 特許第 4408957 号.
[8] Y. Nakashima, S. Ikawa, A. Tani, K. Kitano, Journal of Chromatography A, 1431, 89 (2016).
[9] 北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、日本国特許第 6087029 号.
[10] E. Takai, et. al., Plasma Process. Polym., 9, pp.77 (2012).
[11] E. Takai, et. al., J. Phys. D: Appl. Phys., 47, 285 403 (2014).
[12] 小豆澤友希、愛媛大学修士論文、(2019/3).
[13] http://www.shimadzu.co.jp/news/press/n00kbc0000000nxb.html. 品田ら，島津評論，69，255 (2013).
[14] 羽田拓未、日本大学修士論文、(2019/3).

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，真鍋勇一郎，西村隆宏

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. タンパク質の迅速な液体クロマトグラフィー質量分析に向けた赤外レーザーによる脱離支援エレクトロスプレーイオン化法の開発

2-1. はじめに

タンパク質の解析には liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) が広く用いられている。しかし、LC/MS のイオン化法として用いられている electrospray ionization (ESI) 法は試料調製時に添加する物質によってイオン化が抑制され、一部のタンパク質の解析が困難となる問題を抱えている。本研究では infrared laser-assisted desorption electrospray ionization (LADESI) を開発し、試料調製時に添加する物質を含むタンパク質試料の測定を行い ESI 法との測定結果と比較し、添加物への耐性の評価を行った。

2-2. 実験方法

市販の質量分析装置 (Q-TOF Ultima API, micromass, UK) の ESI イオン源を改造し、LADESI イオン源を作製した。試料は濃度 10 pmol/μL (μM) のタンパク質 cytochrome c 溶液に濃度 2 mM の界面活性剤 n-Dodecyl-β-D-maltoside (DDM)、50 mM の tris-HCl 緩衝液、300 mM の NaCl を添加したものを用いた。試料の溶媒はメタノールと 0.1 % ギ酸を含んだ水を 1:1(v/v)で混合した溶液である。ステンレス多孔質プレート(frit)に 5 μL/min で送液した。赤外レーザーは光パラメトリック発振方式のレーザー (IR Opolette, OPOTEK, USA) を用い、波長 2.94 μm、繰り返し周波数 20 Hz、パルス幅 10 ns、フルエンス 1.5～1.6J/cm2 で frit 上の試料に照射した。エレクトロスプレーノズルで、メタノールと 0.1 % ギ酸を含んだ水を 1:1(v/v)で混合した溶液を 1 μL/min の流速で赤外レーザーによって脱離された試料に噴霧し、3 分間測定を行った。ESI 法においても試料を 5 μL/min で送液し、3 分間の測定を行った。

2-3. 実験結果

図 1(a) に LADESI 法、(b)に ESI 法で得られた質量スペクトルを示す。(a)では cytochroem c に 16 個のプロトン(H+)が付加した [M+16H]16+ イオンが検出されていることがわかる。

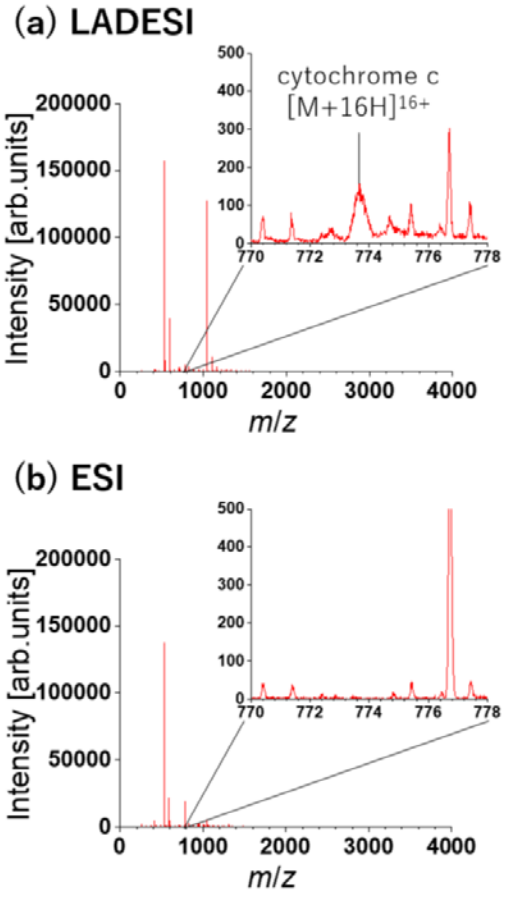


図 1 2 mM DDM、50 mM tris-HCl、300 mM NaCl を含む cytochrome c 溶液の質量スペクトル (a) LADESI、 (b) ESI

他にも［M+13H］13+−［M+15H］15+イオンも検出された。一方、(b)では cytochromec のイオンが検出されていなかった。よって、LADESI 法では ESI 法と比較して試料調製時に用いる添加物によるイオン化抑制が起こりにくく、タンパク質の信号強度が低下しにくいことが示された。

2-4. 結論

開発した LADESI イオン源で試料調製時に用いる添加物を含むタンパク質試料の測定を行った。従来法である ESI 法と比較して、添加物によるタンパク質のイオン化抑制が起こりにくく、添加物への耐性がある可能性が示された。今後、LC/MS の新たなイオン化法として解析が困難とされる膜タンパク質などの解析が期待できる。

3. 低侵襲な齲蝕治療技術の開発

3-1 はじめに

現在、マイクロ秒パルスの Er:YAG レーザーが齲蝕治療用レーザーとして日本で唯一薬事承認され、臨床で使用されている。発振波長 2.94μm は水に対して非常に強く吸収され、歯表面の水分を蒸散させることで歯を切削する。低振動および低騒音のため小児や障がい者に効果的な治療である一方、熱影響によって齲蝕除去後の修復物であるレジンの接着強度がドリル治療と比較して低下することが問題となっている。本研究では、レジン接着強度の向上を目的として、熱閉じ込め条件を満たし熱影響の緩和が期待されるナノ秒パルスの Q スイッチ Er:YAG レーザーを用いて、健全歯と齲蝕の水分量の違いに伴う光吸収の差を利用した齲蝕選択的な切削が可能な非注水下において、象牙質に対するレジン接着強度を評価し、従来型 Er:YAG レーザーと比較した。

3-2 実験方法

サンプルには10×10×4 mm3 に切り出したウシ健全象牙質を用いた。まず、サンプル全面に Q スイッチ Er:YAG レーザーまたは Er:YAG レーザーを照射した。Q スイッチ Er:YAG レーザーの照射条件は、パルス幅 80- 130 ns、パルス繰り返し周波数 10 Hz、各点の照射時間 1 s、照射エネルギー7.2、14.4 mJ/pulse、非注水とした。Er:YAG レーザーの照射条件は、パルス幅~200 μs、パルス繰り返し周波数 10 Hz、各点の照射時間 1 s、照射エネルギー100 mJ/pulse、注水 2 ml/min の臨床条件とした。その後、2 step のセルフエッチング型ボンディングシステムを用い、照射面にコンポジットレジン(クリアフィル マジェスティ ES フロー LOW A3, クラレノリタケ) を充填した。0 ヶ月および6 ヶ月の水中保存後、サンプルを 0.7×0.7×8 mm3 に切り出し、小型卓上試験機（Ez-test, 島津製作所）を用いて引張試験を行った。

3-3 実験結果

図 2 に各照射条件の健全象牙質に対するレジン接着強度を示す。全条件において、水中保存期間 6 ヶ月後のレジン接着強度に有意な変化は観測されず、接着強度は維持された。Q スイッチ Er:YAG レーザーの平均パワー密度 20 W/cm2 では、非注水下にもかかわらず、従来型 Er:YAG レーザーの臨床条件と比較して向上し、一般的なドリル治療を模擬した非照射条件と同等の接着強度が観測された。

3-4 結論

Q スイッチ Er:YAG レーザー照射象牙質に対するレジン接着強度試験の結果、平均パワー密度 20 W/cm2 において従来型を上回る接着強度が観測され、非注水下における齲蝕選択的な切削および象牙質に対するレジン接着強度の向上が示唆された。

4. 放射線生態影響評価

放射線が生体に与える影響は総線量が同じでも損傷と回復効果のため、線量率によって異なることが知られている。本研究ではそれらを考慮した WAM モデルを用いてラッセルのメガマウスプロジェクトの実験データを詳細解析しパラメータを決定し、放射線照射と突然変異率の関係を考察した。WAM モデルを用いて突然変異発生率を計算し、さらに放射線照射停止から交配までの日数を考慮したところすべての計算結果がエラーバーの範囲内に収まった。

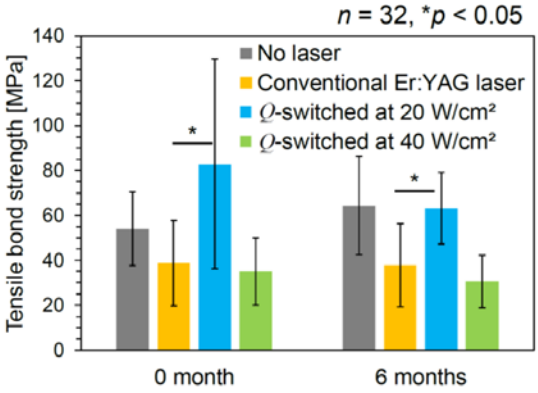


図 2 各照射条件の健全象牙質に対するレジン接着強度。左は 0 ヶ月、右は数注保存期間 6 ヵ月後の結果。

磁性コンピューティングの研究

中谷亮一、野村　光、辻本知輝

1. はじめに

地球は、地球磁場（地磁気）および大気により、太陽風から守られている。地球磁場がなければ、地球が生物の住める環境ではなくなることは、サイズが小さいために早い時期に冷え、磁場を失った火星の現在の環境を見れば明白である。火星は、元は生物の住める環境であったものが、磁場を失った結果、太陽風の影響を受け、大気をほとんど失ってしまった可能性があると、最近の学説では言われている。そのことに関して、ここでは議論しないが、地球磁場の効果の小さくなる宇宙空間において、太陽風や、もっと規模の大きいコロナ質量放出の影響は無視できない。特に、地球の磁気圏を離れると、銀河放射線の影響も受ける。これらの荷電粒子、放射線は、生体に対しても問題であるが、電子機器に関しても大きな問題となる。近年、宇宙線による原子のはじき出し効果に耐性のある SiC 半導体[1]の研究が盛んに行われているが、そのような対策のみで上記の問題を回避できるかは疑問である。

我々は、現在、本質的に放射線に対する耐性の高い磁性デバイスについて検討を行っている。既に、磁性ランダムアクセスメモリ（Magnetic Random Access Memory, MRAM）[2-3]は実用化されている。メモリに対しては、近年、消費電力の大幅な低減をめざした研究[4-8]が盛んに行われている。それでは、次に、演算素子に関して、半導体素子を磁性デバイスに置き換えることはできないだろうか。それが行えれば、全部とは言えないが、多くの機能を磁性デバイスにより行う磁性コンピュータが実現できるのではないか。磁性コンピュータは、宇宙線などの放射線に耐性の高いコンピュータになるはずで、人類がさらに宇宙空間に進出するために必要な技術なのではないかと考えている。

2018 年度は、2×10 個の磁性ドットからなる磁性ドットアレイによるリザーバーコンピューティングをマクロスピンシミュレーションを用い、シミュレートした[9]。リザーバーコンピューティング[10-13]は，ニューラルネットワークの一種である．入力情報には 0 または 1 を用い、入力情報に応じて磁性ドットの磁化の向きを設定した。磁気異方性を制御することで情報を伝達させ，ランダウ・リフシッツ・ギルバート方程式を解くことで磁化の安定状態を計算し、それをリザーバーコンピューティングの状態として用いた．また，教師関数には非線形な演算が必要とされる排他的論理和（XOR）を用いた。その結果、この素子は有効数字 3 桁で磁化を読み取ることで、3 個前までの入力情報と XOR 演算を実行できた。

2. リザーバーコンピューティング

リザーバーコンピューティングの概略図を図 1 に示す。リザーバーコンピューティングでは，入力情報をリザーバーが受け取り、情報を処理する。リザーバーではノードが情報を保持し、ノード間の相互作用により情報が処理される。リザーバーが情報を処理した後、リザーバーが持つ情報に重み付けを行い、出力情報を得る。また、入力情報に対し、理想の出力を返す関数を教師関数といい、その出力を教師データという。リザーバーの出力が教師データに近づくように出力の重み付けのみをトレーニングする。リザーバーコンピューティングでは出力時以外の重みが固定であるため、物理現象を用いやすい。

図 2 に本シミュレーションで用いた磁性ドットアレイの構造を示す。磁性ドットアレイは 2×10 の磁性ドットから構成され、磁性ドットの半径は 20 nm、厚さは 10 nm で、磁性ドットの間隔は縦・横共に 40 nm である。入力には左下の単一の磁性ドットを用い、リザーバーのノードとして全ての磁性ドットを利用した。用いたマクロスピンシミュレーションと手法に関しては、別稿[9]を参照していただきたい。

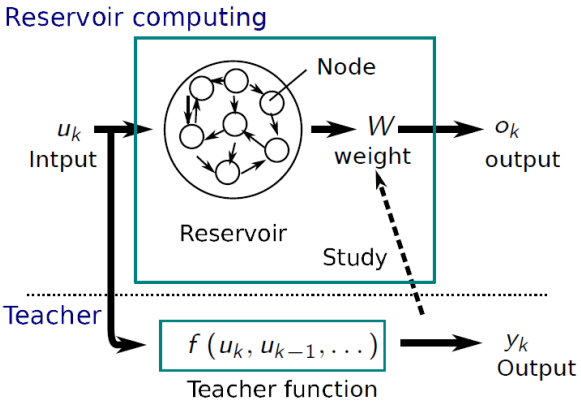


図 1　リザーバーコンピューティングの概略図。

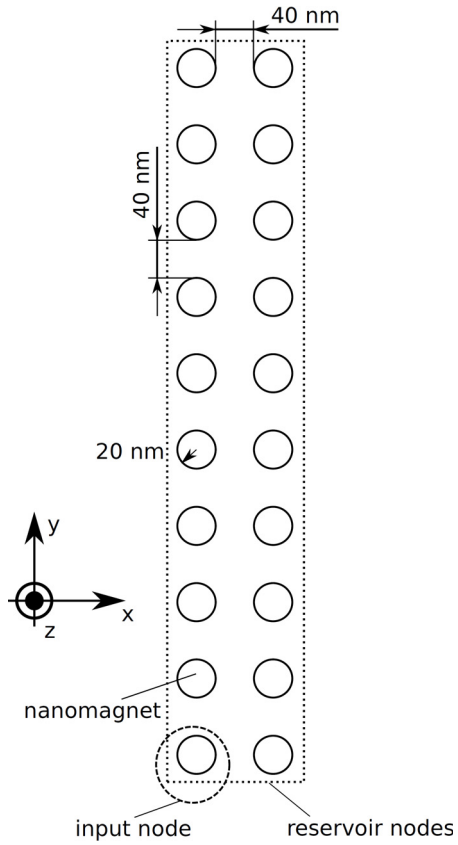


図２　磁性ドットアレイの上面図。

入力情報には，ランダムに生成された 0 または 1 を使用し、入力情報に応じて。図 2 の磁性ドットの磁化の向きを設定した。磁化の向きは、膜面垂直方向において、上向きか下向きである。

図３に示す AND，OR，XOR タスクに対して、300 ステップ、トレーニングを行った。教師関数と，トレーニングされた磁性リザーバーコンピューティングの出力の比較を行い、エラーレートの評価を行った。エラーレートを、遅延量、磁化読み取りの有効数字を変更しながら、1000 ステップのデータ 4 セットで測定したところ、遅延量が 3 以下で、有効数字が 3 桁以上のとき、エラーレートはほぼ 0 になることがわかった。一方、遅延量が 4 以上、または有効数字が 2 桁以下のときは、エラーレートは 0 でない値となった。従って、本素子は有効数字 3 桁以上で磁化を読み取ることで、遅延量３までの XOR 演算を実行できることがわかった。

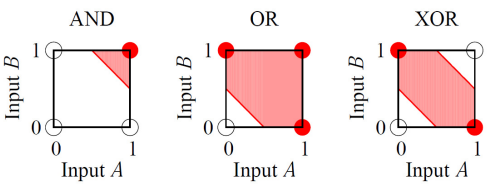


図３　AND/OR/XOR の出力分類。

3. まとめ

本研究では、磁性ドットアレイによるリザーバーコンピューティングの非線形性を調査した。図 2 に示す素子は，有効数字 3 桁以上で磁化を読み取ることで、3 ステップ前までの入力情報と非線形演算を実行できることがわかった。本素子は情報の不揮発性を有することから，近年その需要が高まっている IoT デバイスと人工知能とを組み合わせた素子として広く利用されることを期待している。

文献

(1) I. Nashiyama, *OYOBUTURI*, **59** (1990) 933-936.
(2) S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi and M. DeHerrera, *IEEE Trans. Magn*., **35** (1999) 2814-2819.
(3) S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, and R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner and W. J. Gallagher, *J. Appl. Phys*., **85** (1999) 5828-5833.
(4) K. Toyoki, Y. Shiratsuchi, A. Kobane, C. Mitsumata, Y. Kotani, T. Nakamura and R. Nakatani, *Appl. Phys. Lett*., **106** (2015) 162404.
(5) S. Fukami, T. Anekawa, C. Zhang and H. Ohno, *Nature Nanotechnology*, **11** (2016) 621.
(6) S. Miwa, K. Matsuda, K. Tanaka, Y. Kotani, M. Goto, T. Nakamura and Y. Suzuki, *Appl. Phys. Lett*, **107** (2015) 162402.
(7) Y. Shiratsuchi, H. Oikawa, S. Kawahara, Y. Takechi, T. Fujita and R. Nakatani, "Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy at Co(111)/a-Cr_2O_3(0001) Interface", Applied Physics Express, 5 (2012) 043004.
(8) Y. Shiratsuchi, K. Wakatsu, T. Nakamura, H. Oikawa, S. Maenou, Y. Narumi, K. Tazoe, C. Mitsumata, T. Kinoshita, H. Nojiri and R. Nakatani, "Isothermal Switching of Perpendicular Exchange Bias by Pulsed High Magnetic Field", Applied Physics Letters, 100 (2012) 262413.
(9) 辻本知輝、野村 光、古田大志、鈴木義茂、中谷亮一、電子情報通信学会技術研究報告、ITE42-15, (2018) 11-14.
(10) H. Jaeger, GMD Report (2001) 148.
(11) W. Maass, T. Natschläger and H. Markram, Neural Computation, 14 (2017) 2531-2560.
(12) H. Jaeger, Science, 304 (2004) 78-80.
(13) D. Verstraeten, B. schrauwen, M. D'Haene and D.Stroobandt, Neural Networks, 20 (2007) 391-403.

P ドープした β-$FeSi_2$/Si コンポジット材料の熱電特性

井藤幹夫

1. はじめに

β-$FeSi_2$ 系熱電変換材料は，原料が豊富で安価，耐酸化性に優れるなど多くの実用上の利点を有している一方，他の材料に比較して熱電性能が低いことから，実用化へ向けた高性能化手法の開発が強く望まれている．

これまで数多く報告されてきた β-$FeSi_2$ 系単相試料を対象とした研究のほかに，近年 α-Fe_2Si_5 相からの共析分解を利用した β-$FeSi_2$/Si コンポジット材料の開発が進められている．共析分解により β 相マトリックス中に Si 相を微細分散させ，これによる熱伝導率の低減が期待され，新たな高性能化手法として注目されている．一方 Si 相自体の電気抵抗率が高いことがコンポジット材の高性能化における課題となっていた(1)．

本研究ではコンポジット材料の熱電特性を向上させることを目的に，Si 相の電気抵抗率を低減させる手法として複合体への P ドーピングを試み，その微細組織，電気および熱特性に及ぼす影響を調査した．

2. 試料合成方法および評価法

β-$FeSi_2$ 系粉末には，n 型として一般に多く用いられる Co ドープ（$Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$）のものを使用した．まず市販の Fe，Si，Co，P 粉末を β-$FeSi_2$/Si 組成の Si に対して 2，4，6at.%置換するように，$Fe_{28.49}Co_{0.59}Si_{70.5-x}P_x$（x=0，1.41，2.82，4.23）の組成比になるよう混合し，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 300rpm，5 時間メカニカルミリング処理した粉末を焼結処理に供した．焼結時の印加圧力は 50MPa，昇温速度は 100℃/min，真空雰囲気にて 1000℃，10min 焼結処理を行い，α-Fe_2Si_5 相からなる焼結体を作製した．その後焼結体を 800℃にて 4 時間の熱処理を行い，共析分解により β-$FeSi_2$/Si コンポジット材料を得た．これら得られた焼結体に対し，XRD による相同定，SEM による微細組織観察，EDX および AES による元素分析を行うとともに，ゼーベック係数，電気抵抗率，熱伝導率などの熱電特性を評価した．

3. 実験結果および考察

1000℃で 10min の焼結処理を行った試料はおおむね高温相である α-Fe_2Si_5 相からなっていたが，P 量の増加に伴い，わずかに Fe リッチである ε-FeSi 相のピークが成長する様子が見られた．これは P 添加量に伴い Si 量が減少したことに対応しているが，その後熱処理した試料ではすべての試料で β-$FeSi_2$/Si コンポジット相が形成されていることが確認された．図 1 には熱処理後の x=0 および 4.23 の各試料の SEM 写真を示す．β-$FeSi_2$ マトリックス相中に濃い灰色の Si 粒子が均一分散している様子が確認できる．P 無添加試料では Si 粒子のサイズは約 100nm であるのに対し，P をドープするに従

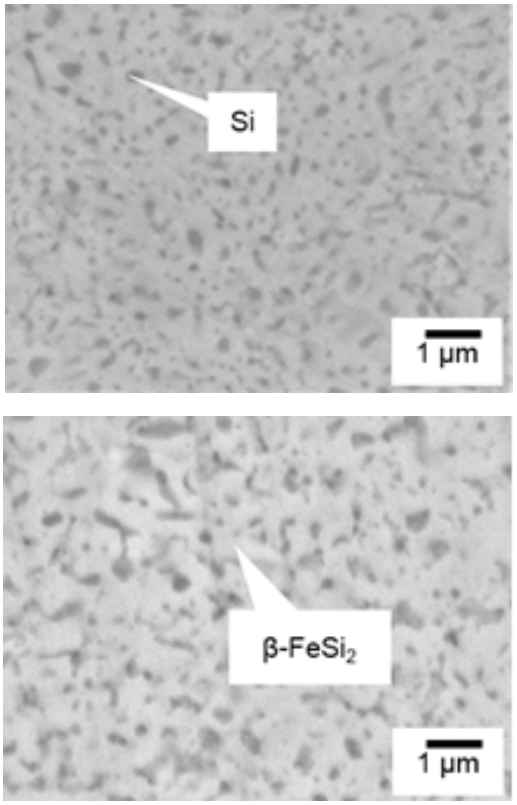


図 1　熱処理後試料の SEM 写真．（上）x=0，（下）x=4.23．

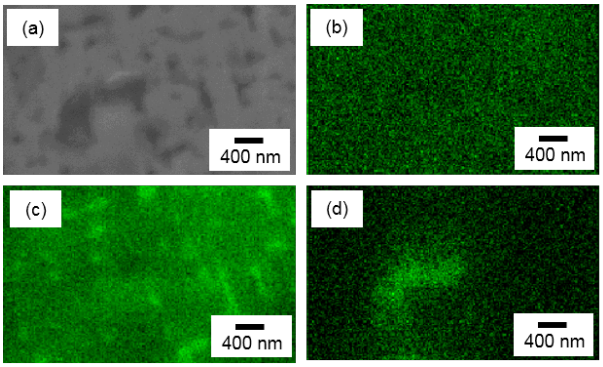


図 2　熱処理後試料（x=4.23）における AES 分析結果．(a)SEM 写真，(b)Fe 元素マッピング，(c)Si 元素マッピング，(d)P 元素マッピング．

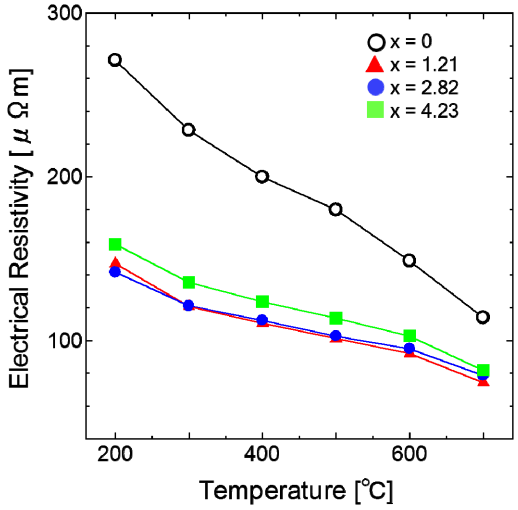


図 3　熱処理後試料の電気抵抗率の温度依存性.

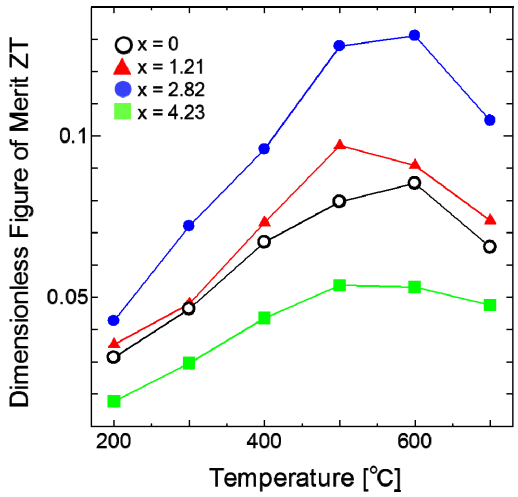


図 4　熱処理後試料の無次元性能指数の温度依存性.

い Si 粒子が粗大化することが分かった．このことは P が主に Si 相に固溶し，Si 相の粒成長を促進した可能性が考えられる[2]．熱処理後試料（x=4.23）の P の分布について AES を用いて分析した結果を図 2 に示す．上記の通り，Si は β-$FeSi_2$ マトリックス相中に粒子状に分散していることが分かる．一方，P は Si 粒子中に均一に固溶しておらず，偏った分布をしていることが確認された．P が多く含まれる Si 相はそうでない Si 相よりも粒子径が大きくなっており，図 1 で示された Si の粗大化が P の固溶によるものであることを支持する結果となった．β-$FeSi_2$ 単相試料に P を添加した場合，P は β 相中に固溶することが報告されているが[3]，EDX および AES 分析結果から，β-$FeSi_2$/Si コンポジット相では P はほとんど β-$FeSi_2$ マトリックス相中には固溶していないことが確認され，Si 相との共存状態では P はより容易に Si 相中へ固溶するものと考えられる．

図 3 には各熱処理後試料の電気抵抗率の温度依存性を示す．P をドープすることにより測定全温度域において著しく電気抵抗率が低減されることが分かる．これは不均一ながらも P が Si 相に固溶し，キャリア濃度が増加したためと考えられる．一方 P 量の増加に伴う電気抵抗率のさらなる低減はみられなかった．これは P 添加量の増大に伴い試料の焼結性が低下し，焼結体密度が低くなったことが原因と考えられる．ゼーベック係数の絶対値については P 添加により無添加試料よりも小さくなり，これは上述のキャリア濃度増加に起因していると考えられる．しかしながら電気特性トータルとしては x=1.41，2.82 において P 無添加試料に対して出力因子が増大し，電気抵抗率低減の効果が勝っていることが分かった．

熱伝導率は x=2.82 の P ドープ材で無添加試料を下回るものの，x=4.23 では再び増加し，無添加試料と同程度となった．熱伝導率は P の固溶効果やキャリア濃度など様々な要因が関連しており，今後ドープ量の最適化が必要である．図 4 にはこれらの値から算出した無次元性能指数を示す．通常電気抵抗率と熱伝導率はトレードオフの関係にあり，これらを同時に低減させることは困難であるが，今回 x=2.82 の試料において，通電気抵抗率および熱伝導率を同時低減できたことから，無添加試料に比較して大きく性能指数が向上しており，β-$FeSi_2$/Si コンポジット材料の高性能化に P ドープが有効であることが明らかとなった．

4. まとめ

本研究では β-$FeSi_2$/Si コンポジット材料における Si 相の高い電気抵抗率を低減させる目的で P ドープを試みた．P は主に β 相マトリックスではなく Si 相に不均一ではあるものの固溶しており，Si 粒子を粗大化させることが分かった．一方 P ドープによりコンポジット材料の電気抵抗率を大きく低減できることが明らかとなった．ゼーベック係数は P ドープにより低下するものの電気抵抗率と同時に熱伝導率の減少が見られた x=2.82 では性能指数が向上し，今後ドープ量の最適化が必要であるが，P 添加により β-$FeSi_2$/Si コンポジット材料の高性能化が可能であることを明らかにした．

5. 文献

(1) F.L.B.M. Redzuan, M. Ito, M. Takeda, ‘Synthesis of Co doped β-$FeSi_2$/Si composites through eutectoid decomposition and its thermoelectric properties’, published in the Journal of Materials Science, 53 (2017) 7683-7690.
(2) Y. Wada, S. Nishimatsu, “Grain Growth Mechanism of Heavily Phosphorus-Implanted Polycrystalline Silicon”, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1499-1504.
(3) Ito M, Nagai H, Oda E et al., “Effects of P doping on the thermoelectric properties of β-$FeSi_2$”. J. Appl. Phys., 91 (2002) 2138–2142.

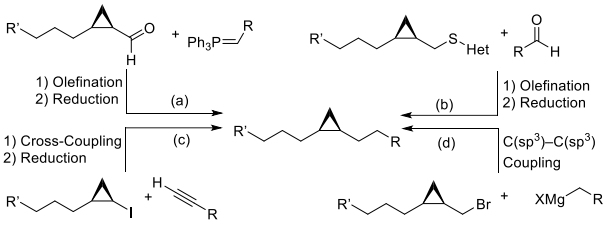
材料・構造・機能設計研究部門　機能分子材料設計分野

シクロプロパン含有脂肪酸類の合成手法の開発

神戸　宣明

1.　はじめに

シクロプロパン環は、その剛直な立体構造と化学安定性ならびに炭素―炭素二重結合と類似した結合角のため、シスおよびトランス二重結合の生物学的等価体として注目されている。また、天然にもシス二重結合の代わりにシスシクロプロパン構造を有する脂肪酸類縁体が知られており、その生物学的機能に興味が持たれる。一方で、シクロプロパン含有脂肪酸類の化学合成には今なお、解決すべき問題が残されている。すなわち、シクロプロパン環が sp^3 混成炭素からなることより鏡像異性体が生じ得るためその立体制御および飽和炭素鎖の構築とシクロプロパン環の導入を効率よく行う合成手法の開発が切望されている。これまでに報告されているシクロプロパン含有脂肪酸類の合成には、sp^2 混成もしくは sp 混成炭素上での結合形成反応が利用されてきた。しかしながら、結合形成に続く不飽和結合の還元が必要であるなど改善の余地が残されていた（Scheme 1a-c）。

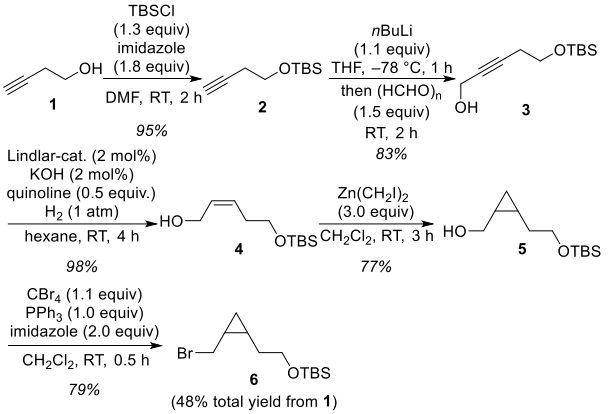


Scheme 1.　従来のシクロプロパン含有飽和炭素鎖の構築手法(a)-(c)と本手法(d)

この様な背景のもと、sp^3 混成炭素間のクロスカップリング反応を活用したシクロプロパン含有脂肪酸類の合成手法（Scheme 1d）の開拓に着手した。

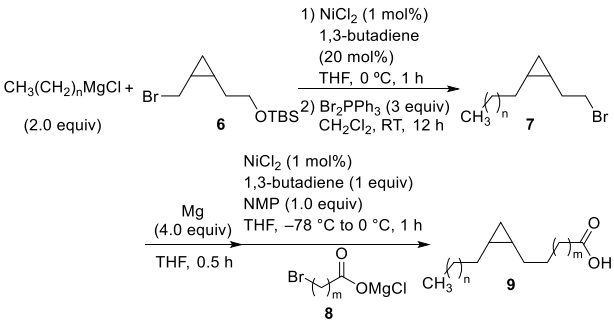
２．シクロプロパン含有脂肪酸類の合成

シクロプロパンの立体選択的な導入を可能とする二官能性ビルディングブロックとしてシクロプロパン環にブロモメチル基とシロキシエチル基を有する新規ビルディングブロック **6** を設計した。このビルディングブロックは市販のホモプロパルギルアルコール **1** より５段階で合成可能である。また、不斉シクロプロパン化反応を利用することにより、シクロプロパン環の立体選択的な構築も可能である。

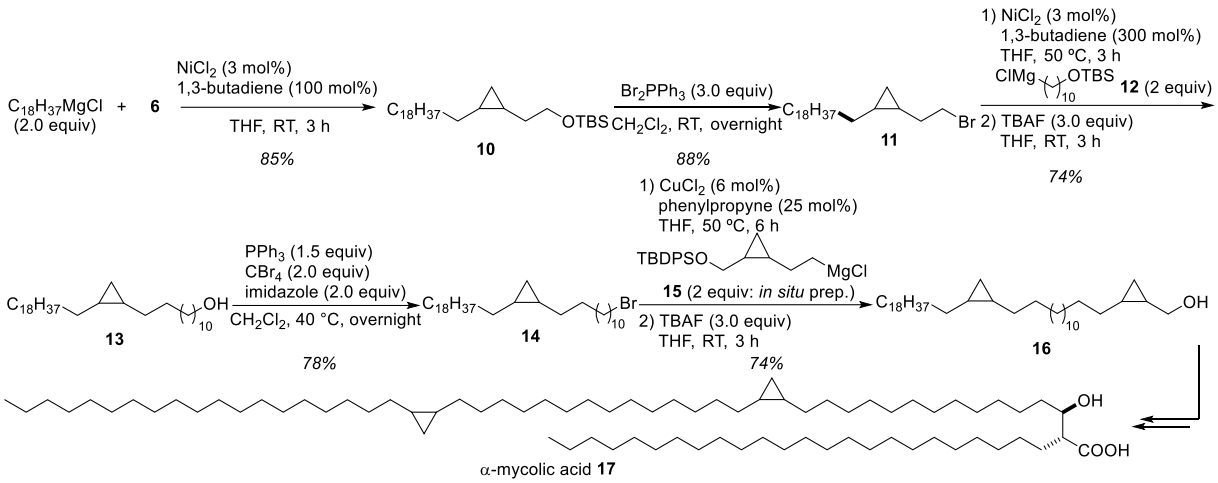


Scheme 2. シクロプロパン含有ビルディングブロック **6** の合成

Table 1. シクロプロパン含有脂肪酸 **9** の合成



Entry	n	m	Yield of **7** (%)	Yield of **9** (%)
1	1	10	59	51
2	2	9	57	52
3	3	8	70	63
4	4	7	69	55
5	5	6	93	56
6	6	5	75	55
7	7	4	61	59
8	8	3	72	58
9	6	3	75	64
10	6	7	75	54



Scheme 3. α―ミコール酸の形式全合成

合成したビルディングブロック **6** に対する逐次的なクロスカップリング反応を用いたアルキル鎖導入によるシクロプロパン含有脂肪酸 **9** の合成を検討した。**6** と種々の鎖長のアルキルグリニャール試薬とのニッケル触媒によるクロスカップリング反応と続くシロキシ基の臭素基への変換により、臭化物 **7** を中程度から良好な収率で得た。次に、これをグリニャール試薬へと変換したのちにブロモアルカン酸のマグネシウム塩 **8** とのクロスカップリング反応に付すことにより、種々の鎖長およびシクロプロパンの導入位置の異なる異性体の網羅的な合成が可能であることを明らかにした(Table 1)。

また、不斉シクロプロパン化反応により合成した光学活性ビルディングブロック **6** を用いて同様の検討を行ったところ、光学純度を損なうことなく対応するカップリング生成物が得られることも明らかにした。

３．α―ミコール酸の形式全合成

α―ミコール酸は結核菌の菌体最外部に存在する超長鎖脂肪酸であり、シクロプロパン環を二つ有する特徴的な構造を有する。そこで、本手法によりミコール酸類の合成を検討した。ビルディングブロック **6** に対してオクタデシルグリニャール試薬をニッケル触媒により連結し、続く、臭素基への変換、10 炭素増炭により、炭素数 33 からなる化合物 **14** を良好な収率で得た。次に、これに対する二つ目のシクロプロパン環導入を検討した。ニッケル触媒によるクロスカップリング反応では化合物 **14** の溶解性が低いため低収率にとどまったが、銅触媒を用い反応温度を 50 °C に昇温することにより良好な収率で対応するカップリング生成物 **16** が得られた。化合物 **16** は、Baird らの α―ミコール酸 **17** の全合成の鍵中間体である。

４．まとめ

sp^3 混成炭素どうしのクロスカップリング反応を利用することにより、シクロプロパン含有脂肪酸類の効率的な合成手法を開発した。本手法を利用することにより、超長鎖脂肪酸の一種である α―ミコール酸の形式全合成を達成した。

研究発表

(1) “Synthesis of Cyclopropane Fatty Acids by C(sp^3)–C(sp^3) Cross-coupling Reaction and Formal Synthesis of α-Mycolic Acid”, Takanori Iwasaki, Yufei Wang, Shohei Terahigashi, Arisa Tanaka, Hanqing Zhao, Yukari Fujimoto, Koichi Fukase, and Nobuaki Kambe, *Adv. Synth. Catal.*, **360**, 3810-3817 (2018).

混みあった置換基による非平面フェナントレンの合成および非交互炭化水素への合成展開

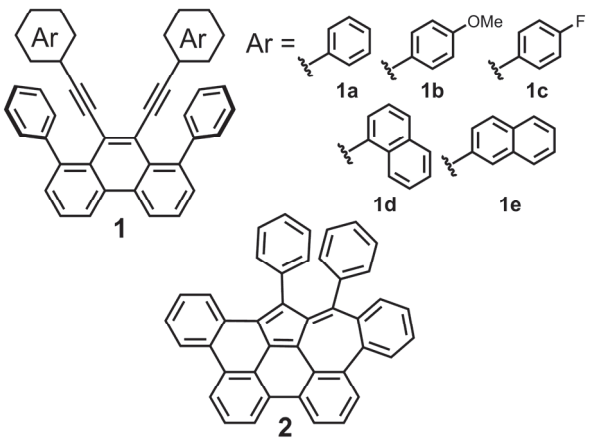
小西　彬仁

1.　はじめに

縮合多環芳香族炭化水素化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)は多数のベンゼン環が縮環した特徴的な構造を有する。これらの化合物群は、機能性材料として電界効果トランジスタや有機発光ダイオードに用いられており、分子構造に由来する様々な物性の発現を指向した数多くの PAHs の合成がおこなわれている。

なかでも、一般に平面である PAHs を非平面化することは、特異な集積構造やキラリティーなど平面 PAHs とは異なる性質を発現させることができ、近年注目を集めている。6 員環構造からなる PAHs に置換基および螺旋構造の導入や[1) 2)]、7 員環等の奇数員環の組み込みによって非平面構造が構築される[3)]。本研究では、単純な PAHs であるフェナントレンに着目し、1,8,9,10 位に近接して置換基を導入した誘導体 **1a–e** を設計・合成した。**1** は、混み合った置換基間の反発により、大きくゆがんだ構造を有していた。また、これらの近接する置換基間を酸化的に渡環させることで、5 員環、7 員環構造を有する化合物 **2** へと導くことができ、奇数員環に由来する両性酸化還元特性を見出した(Figure 1)。

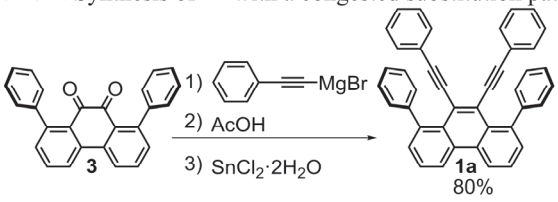
Figure 1. Target compounds of this work



2. 近接した置換基を有する非平面フェナントレン 1 の合成と構造

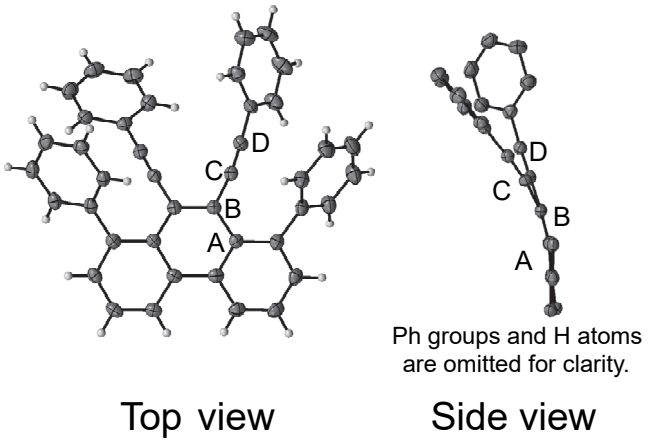
1,8-ジフェニルフェナントレンキノン **3** にフェニルアセチリドを作用させ、9,10 位にフェニルエチニル基を導入した。酸処理によって得られるジオール体を $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ で還元的に芳香環化し目的化合物 **1a** を得た(Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of **1a** with a congested substitution pattern



X 線単結晶構造解析から、**1a** はフェニルエチニル基がフェナントレン骨格に対してそりあがった非平面構造を有していることが明らかとなった(Figure 2)。

Figure 2. Ortep drawings of 1a

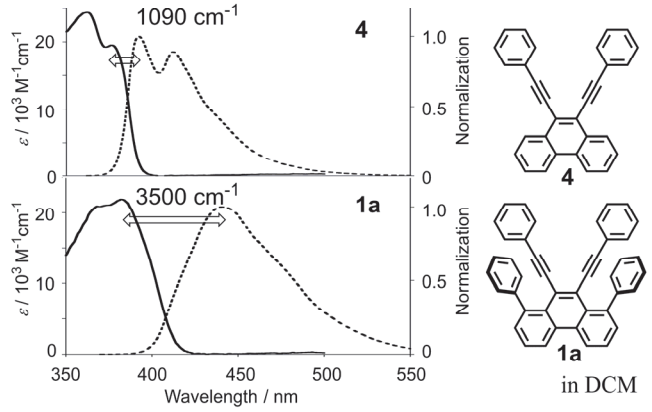


3. 非平面フェナントレン 1 の光学物性

非平面構造に由来する性質を明らかにするため、**1a** の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した。1,8 位に置換基のない参照化合物 **4** と比較する

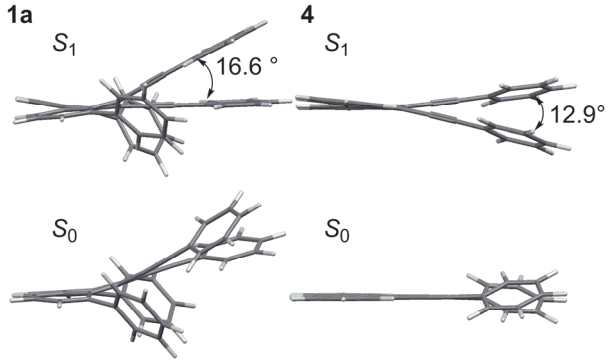
と、互いによく似た最長吸収波長を与えた(**1a**: λ_{max} = 382 nm, **4**: λ_{max} = 376 nm)が、蛍光スペクトルにおいて **1a** の顕著な長波長シフトが観測された(Figure 3)。

Figure 3. Absorption and emission spectra of **1a** and **4**



量子化学計算を用いて、基底状態(S_0)/第一励起状態(S_1)の最安定構造を比較した。**1a** の励起状態では、1,8 位のフェニル基によって挟み込まれている 9,10 位のフェニルエチニル基間の立体反発が強まるために、その夾角が **4** に比べ大きく広がり(**1a**: 16.6 º, **4**: 12.9 º)、分子骨格全体での構造緩和が誘発されると考えられる [4] (Figure 4)。

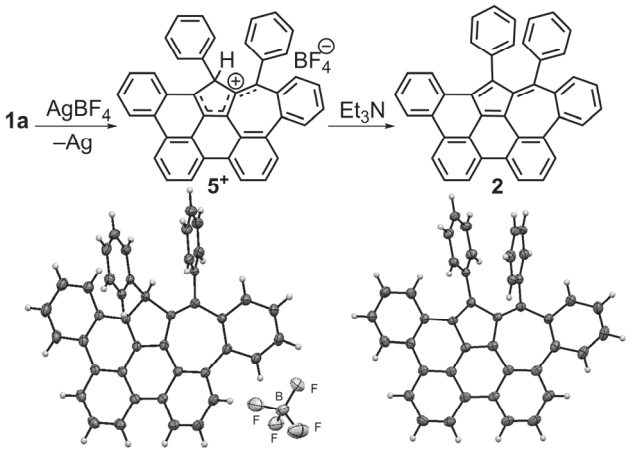
Figure 4. Calculated structures of **1a** and **4** in S_0 and S_1



4. 置換基間の渡環反応による非交互炭化水素化合物 2 の合成と物性評価

フェナントレン **1a** に対して $AgBF_4$ を作用させると置換基間で渡環反応が進行し、カチオン **5**$^+$を得た。つづくトリエチルアミンの処理によって縮環化合物 **2** を合成した(Scheme 2)。X 線単結晶構造解析から、**2** はアズレン骨格を含む構造をしていることが明らかとなった。**2** は長波長部に非交互炭化水素化合物の構造に由来する弱い吸収(λ_{max} = 593 nm)を示した。電気化学測定からは、可逆な酸化還元波を示し両性の酸化還元系であることが明らかとなった [5]。

Scheme 2. Synthesis and Ortep drawings of **5**$^+$ and **2**



5. 参考文献

(1) (a) J. Lu, D. Ho, N. Vogelaar, C. Kraml, R. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11168. (b) S. Choudhary, C. Gozalvez, A. Higelin, I. Krossing, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 1525.

(2) (a) T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7763. (b) K. Mori, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6847.

(3) J. Luo, X. Xu, R. Mao, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 13796.

(4) A. Konishi, A. Morinaga, G. Fukuhara, M. Nishijima, T. Mori, T. Kida, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6625.

(5) A. Konishi, A. Morinaga, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8548.

周期構造を形成するヘムタンパク質超分子集合体

林　高史

1．はじめに

近年、天然に存在するタンパク質多量体にインスパイアされた人工的なタンパク質集合体が盛んに研究されており、複数の研究グループが様々な手法でその構築法を報告している。その手法は、遺伝子工学的にタンパク質を組み替える生化学的な発想に基づく手法と超分子化学的な戦略によるホスト・ゲスト相互作用等によりタンパク質を連結する手法の二つに大まかに分類することが可能である。我々のグループでは、後者に基づき、ヘム（鉄ポルフィリン錯体）とヘムタンパク質におけるヘム結合部位（ヘムポケット）との相互作用を利用した一連の超分子ヘムタンパク質集合体について報告している [1]。この系の一例として、生体内で電子移動に関係するヘムタンパク質であるシトクロム b_{562} のアポ体の外部表面（ヘムポケットと反対側）に Cys 残基とマレイミド基の特異的な反応を利用し合成ヘムを共有結合的に修飾したモノマーユニットが連続的なヘムとヘムポケットの相互作用により連結し、超分子集合化が挙げられる。化学的に制御された集合体が得られるが、その一方で、この方法ではタンパク質表面とヘムの間にリンカー分子を挟む必要があり、どうしても連結されたユニットは自由回転し、集合体に一義的な構造を与えることは難しい。一義的な構造を取らせるにはヘムとヘムポケットの相互作用に加えて、二次的な相互作用をユニット間に導入する必要がある。これを実現するために、タンパク質の表面電荷に注目して、ヘムを固定化する Cys の導入位置を最適化した。本稿では、超分子ヘムタンパク質集合体の高次構造制御について成果を記す [2]。

2．周期構造を有するヘムタンパク質超分子集合体の調製とその構造評価

以前の我々の報告ではシトクロム b_{562} の 63 番目の His を反応点として機能する Cys に変異した H63C 変異体を用いたが、本稿での研究において、80 番目の Asn を Cys に置換した N80C 変異体を用いた。これはヘムポケット周辺のタンパク質表面における電荷の偏りに注目して設計を実施し、集合体が形成された際に静電相互作用や水素結合が誘起されることを期待した（Figure 1）。大腸菌を用いて発現した N80C 変異体に対して、ヘム誘導体 **1** を反応させ、その後ヘムを除去し、モノマーユニットとなる **1**-N80C を得た。集合体の形成はまず、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて評価した。結果として、モノマーであるシトクロム b_{562} よりも明らかに大きな成

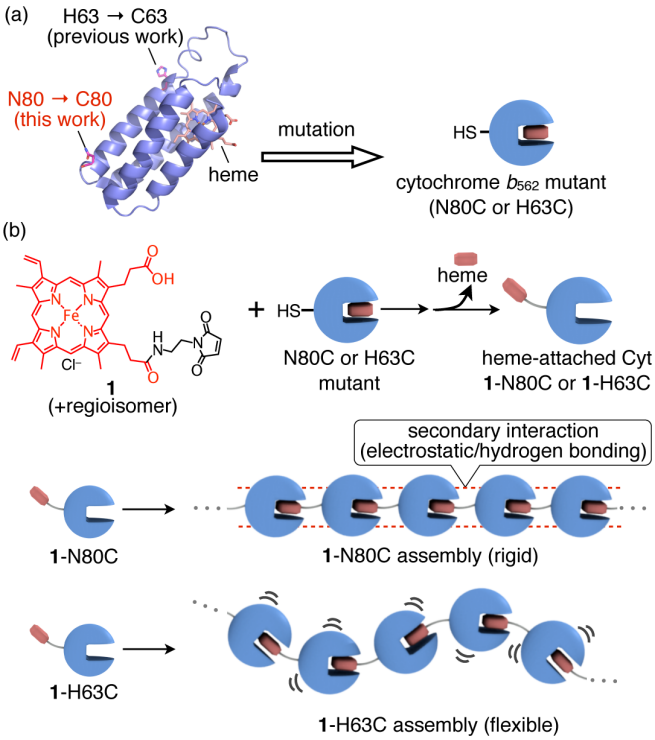


Figure 1. (a) Structure of cytochrome b_{562} (PDB ID: 1QPU) and mutation sites for surface modification. (b) Schematic representation for preparation of **1**-N80C and **1**-H63C assemblies.

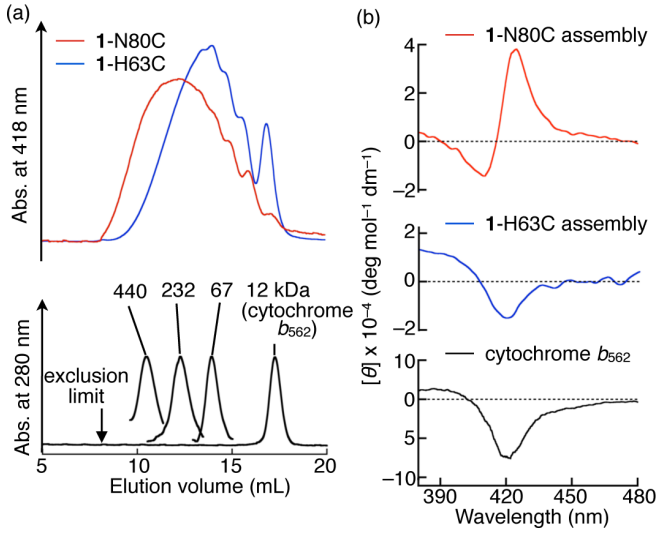


Figure 2. (a) Size exclusion chromatography traces of **1**-N80C and **1**-H63C assemblies (top) and authentic samples (bottom). (b) CD spectra of **1**-N80C assembly, **1**-H63C assembly and cytochrome b_{562}.

分を含んでいることが明らかになった（Figure 2a）。また従来の系である **1**-H63C よりも **1**-N80C は大きな集合体を形成することが明らかとなり、タンパク質表面の間に期待して相互作用が誘起されていることが示唆された。次に、分光学的な評価を行なったところ非常に興味深い結果が、円二色性（CD）スペクトルにおいて確認された(Figure 2b)。ヘムは色素として特徴的な吸収を示す。CD スペクトルではこの吸収波長域において、そのキラルな環境に基づくシグナルが観測される。通常のシトクロム b_{562} はキラルな環境にヘムを保持しており、それに伴う負のシグナルが得られ、柔軟な構造である **1**-H63C の集合体でも同様のスペクトルが得られた。一方で、**1**-N80C の集合体では、その吸収域において正と負に分裂したシグナルが観測された。これは二つの色素がキラルな環境で固定された際に見られる特徴的なものであり、集合体において、ヘム同士が特定の配向で固定されていることを意味し、周期的な構造を溶液中で形成していることを示している。次に詳細な構造の予測を行うために、分子動力学計算（MD）を用いた二量体モデルの構造最適化を実施した(Figure 3a)。複数の初期構造の二量体モデルの計算を実施したが、そのうちの一つのモデルは実験的な CD スペクトルをよく再現するものであることが明らかになった(Figure 3b)。このモデルにおける相互作用を模式的に表したものが Figure 3c であり、水素結合の形成が確認された。この結果の妥当性を評価するために、相互作用している残基をそれぞれ Ala に置換した集合体の変異体、**1**-N80C/R98A および **1**-N80C/D73A の集合体を調製した。CD スペクトルにおいて、この 2 つの変異体は柔軟な構造を示す負のシグナルのみを与え、MD のモデルがもっともらしいことを示した(Figure 3d)。さらに直接的な構造評価を行うために高速原子間力顕微鏡（AFM）を用いた構造観察を実施したところ、数十～数百 nm の繊維状の構造体が観察された。Figures 3e はその拡大図であり、周期的なパターンが確認され、らせん状構造の形成を示した。AFM 像における、この繊維に沿った高さ断面図において、3 nm の間隔での山が確認され(Figures 3f and g)、この間隔が MD の二量体モデルから構築した集合体の AFM シミュレーション像における間隔とよく一致することが明らかになった。以上のように直接的な構造観察においても、定義された周期構造が形成していることが明らかになった。

３．総括

ヘムタンパク質の超分子集合体において、ヘムの修飾位置を変えるだけで、大きく構造の異なる集合体が得られることを明らかにし、本系では周期的ならせん状のタンパク質集合体が得られることを、種々の構造評価法を用いて示した。本集合体を基盤にして、一部を亜鉛ポルフィリンに置換した集合体では、集合体内における光移動電子反応が起こることを確認している [3]。また細胞取込能を示すタグペプチドを担持すると、集合体において多価効果が確認され、単量体の場合よりも効率的に細胞内に取り込まれることも確認している [4]。それぞれ新しいデバイス材料やバイオ材料への展開を意味しており、本研究における集合体は、様々な分野における応用が期待される。

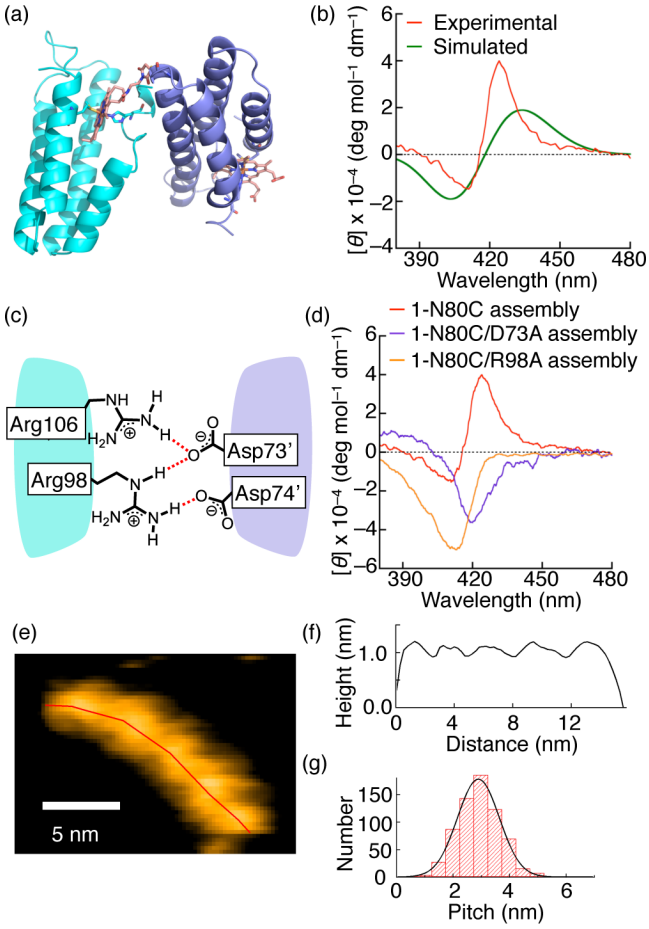


Figure 3. (a) MD-optimized dimer model. (b) Experimental CD spectrum of **1**-N80C assembly and simulated CD spectrum of the dimer model. (c) Schematic representation of protein interface in the dimer model. (d) CD spectra of **1**-N80C assembly and its mutants. (e) AFM image of **1**-N80C assembly. (f) Height profile along a red line in (e). (f) Histogram of pitches of height peaks.

References

1) Oohora, K.; Onoda, A.; Hayashi, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11714−11726.

2) Oohora, K.; Fujimaki, N.; Kajihara, R.; Watanabe, H.; Uchihashi, T.; HayashiT. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10145–10148.

3) Kajihara, R.; Oohora, K.; Hayashi, T. *J. Inorg. Biochem.* **2019**, *193*, 42–51.

4) Oohora, K.; Kajihara, R.; Jiromaru, M.; Kitagishi, H.; Hayashi, T. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 295–298.

ニッケル触媒を用いた芳香族アミドおよび含窒素複素環化合物とアルキンの酸化的環化付加反応

阿野　勇介

1.　はじめに

炭素－水素（C–H）結合は有機化合物に普遍的に存在する化学結合であり、これを切断して炭素－炭素（C–C）結合を形成する手法は、効率的な炭素骨格構築が可能となることから、有機合成化学において現在最も盛んに研究されている手法の 1 つである。近年、パラジウムやルテニウム、ロジウムなどの高価な遷移金属触媒だけでなく、ニッケルや銅、鉄、コバルトなどの安価な金属を触媒とする C–H 結合の変換反応の開発が進んでいる。

われわれのグループでは、ニッケル触媒を用いた芳香族アミドの C–H 結合の変換反応を報告しており、その一例として芳香族アミドとアルキンの酸化的環化付加反応がある（図 1a）[1]。本反応ではニッケル触媒に対して二座配位可能な配向基を利用することが鍵であり、反応剤であるアルキンが水素捕捉剤としても作用することで効率よくイソキノロン類が得られる。しかし、窒素上の配向性置換基の除去が難しく、厳しい反応条件を必要とすることから、より単純な芳香族アミドに対して適用できる触媒系の開発が課題であった。これに対してわれわれは、アミドの窒素－水素（N–H）結合の脱プロトンを鍵とする、高活性なアニオン性のニッケル中間体を反応系中で発生させることで、C–H 結合の切断が効率よく進行すると予想した（図 1b）。本稿ではこの作業仮説に基づいた研究成果について報告する。

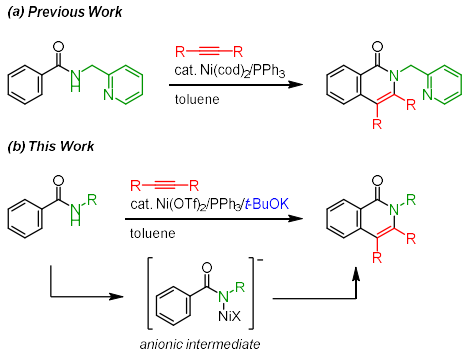


図 1　ニッケル触媒を用いた酸化的環化付加反応によるイソキノロン合成

2. ニッケル触媒を用いた芳香族アミドとアルキンの酸化的環化付加反応 [2),3)]

前述の作業仮説に従い、芳香族アミド **1** とアルキン **2** との反応を種々のニッケル触媒と配位子、および添加剤を用いて検討した。その結果、10 mol%の $Ni(OTf)_2$ と 20 mol%のトリフェニルホスフィン存在下、*m*－キシレン中 160 °C、14 時間反応させる条件において、20 mol%の *t*-BuOK を添加した場合に、目的とする環化付加生成物 **3** を NMR 収率 63%で得た。本反応の進行には触媒量の強塩基の添加が必須である。さらに、アルキンの当量数を増やすことで **3** の収率は 89%に向上した（図 2a）。さらに、本反応は高い官能基許容性を示し、アミン、エーテル、ニトリルなどの官能基を有する芳香族アミドが適用可能である。また、アミド窒素上の芳香環の電子状態は反応にほとんど影響を及ぼさないが、アルキル置換基を有するアミドを用いると低収率にとどまった（図 2b）さらに、本触媒反応にはアルキル基が置換した対称アルキンも適用可能であるとともに、フェニル基とアルキル基が置換した非対称アルキンを用いた場合には、アミド窒素のα位に芳香環を有する位置異性体が選択的に得られることがわかった（図 2c）。

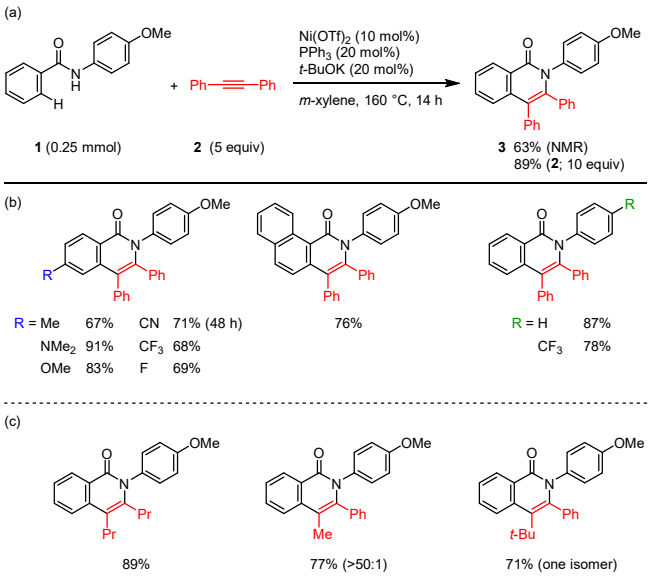


図 2　*N*-アリール芳香族アミドとアルキンの酸化的環化付加反応

以前の報告と同様に、本反応で副生する水素は、過剰に存在するアルキンによって捕捉されている。実際に、副生成物として対応するアルケン類を NMR および GC にて観測している（図 3）。

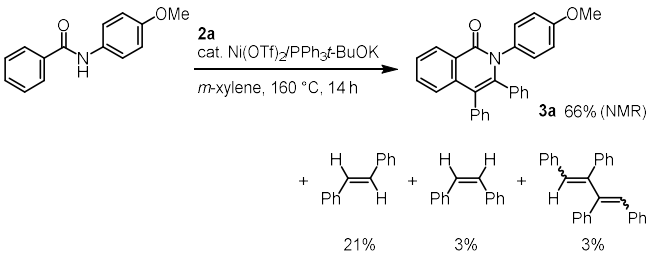


図 3　アルキンによる水素の捕捉

本反応において推定される反応機構を図 4 に示す。本反応は二価のニッケル錯体が触媒として作用する経路（Initial Path）と、それにより生成する 0 価のニッケル錯体が触媒として作用する経路（Main Catalytic Cycle）の 2 つを経由して進行すると考えられる。これらの反応機構に関する DFT 計算の結果、それぞれの経路における C–H 結合の切断機構が異なることが明らかになった。すなわち、Initial Path においては、ニッケル錯体上の配位子が芳香族アミドのオルト位 C–H 結合を協奏的に脱プロトン化する機構（Concerted Metalation-Deprtonation, CMD）を経て進行する。一方、0 価ニッケル錯体が触媒活性種として作用する Main Catalytic Cycle においては、ニッケルとそれに配位したアルキンが協奏的に C–H 結合を切断する機構（Ligand to Ligand Hydrogen Transfer, LLHT）を経て進行する。

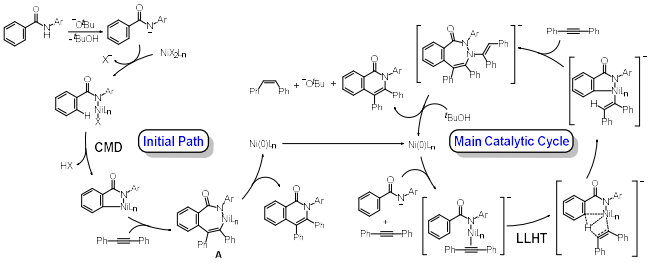


図 4　推定反応機構

3. ニッケル触媒を用いた含窒素複素環化合物とアルキンの酸化的環化付加反応 [4)]

強塩基による脱プロトン化を鍵とする本手法は、酸性度の高い N–H 結合を有する他の基質への適用が期待できる。そこで様々な基質を検討した結果、2-アリールベンゾイミダゾール **4** に対して有効であることが明らかになった。すなわち、触媒量の酢酸ニッケルとビピリジン配位子（dtbbpy）および *t*-BuOK 存在下、トルエン中 160 °C、20 時間の条件で、**4** と **2** を反応させると対応する酸化的環化付加生成物 **5** が単離収率 95%で得られた（図 5a）。本触媒系はピラゾール誘導体に対しても適用可能である。また、インドールやピロールなどの電子豊富な含窒素複素環化合物に対しては、$Ni(OTf)_2$ を触媒前駆体に用いることで酸化的環化付加生成物が得られた（図 5b）。

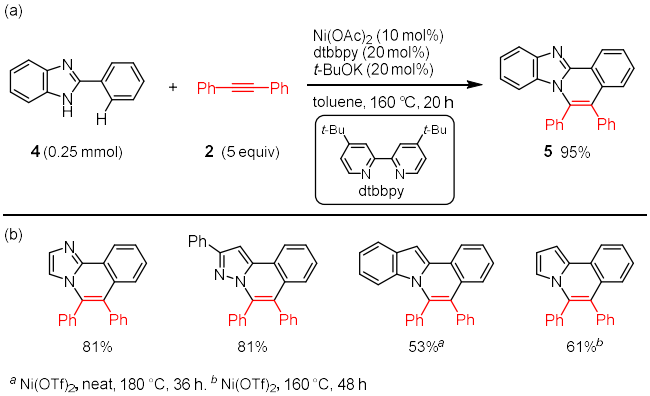


図 5　Ni(II)触媒を用いた含窒素複素環化合物とアルキンの酸化的環化付加反応

また、興味深いことに、本反応は 0 価の $Ni(cod)_2$ 錯体を触媒前駆体に用いると塩基を添加しなくとも効率よく反応が進行することが明らかになった（図 6）。DFT 計算により、ベンゾイミダゾールの水素を持たない窒素原子がニッケル触媒に配位し、2 位のフェニル基のオルト位 C–H 結合が LLHT 機構によって切断されることが支持された。

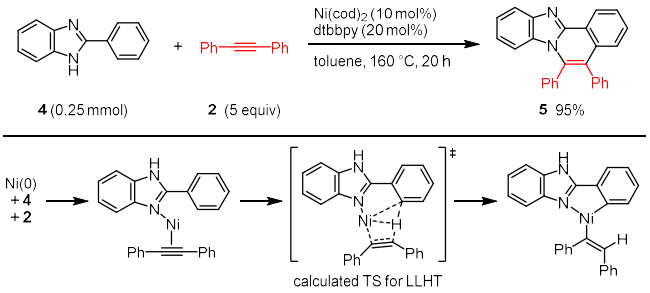


図 6　Ni(0)触媒を用いた含窒素複素環化合物とアルキンの酸化的環化付加反応

4. 総括

ニッケル触媒を用いた芳香族アミドおよび含窒素複素環化合物とアルキンの酸化的環化付加反応を開発した。DFT 計算による反応機構解析により、ニッケル中心の価数が異なる 2 つの触媒活性種が触媒サイクルに関与すること、さらにその違いによって C–H 結合の切断機構が異なることを明らかにした。

参考文献

1) Shiota, H.; Ano, Y.; Aihara, Y.; Fukumoto, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14952–14955.

2) Obata, A.; Ano, Y.; Chatani, N. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 6650–6655.

3) Yamazaki, K.; Obata, A.; Sasagawa, A.; Ano, Y.; Chatani, N. *Organometallics* **2019**, *38*, 248−255.

4) Obata, A.; Sasagawa, A.; Yamazaki, K.; Ano, Y.; Chatani, N. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3242–3248.

センター関連研究集会・刊行物等

シンポジウム・研究会等

(1) 第 33 回コンピュテーショナル・マテリアルズ・デザイン（CMD®）ワーク ショップ
2018 年 9 月 3 日(月)～9 月 7 日(金)
大阪大学大学院基礎工学研究科（豊中キャンパス）

(2) The 9th International Conference on Multiscale Materials Modeling
2018 年 10 月 28 日(日) ～ 11 月 2 日(金)
Location：Osaka International Convention Center, Osaka, Japan
Co-Chairs：YOJI SHIBUTANI (Osaka University), SHIGENOBU OGATA (Osaka University)

(3) Computational materials Design for rechargeable ion batteries and early lung cancer detectors
2018 年 11 月 7 日(水)
大阪大学大学院工学研究科 機械系 M1 棟 7 階セミナー室
講演者：Dr. Dinh Van An (JICA 長期派遣専門家，日越大学招へい教員)

(4) 第 34 回コンピュテーショナル・マテリアルズ・デザイン（CMD®）ワーク ショップ
2019 年 2 月 18 日(月)～2 月 22 日(金)
大阪大学大学院基礎工学研究科（豊中キャンパス）

刊行物

(1) アトミックデザイン研究センター アニュアルレポート 2018 年 5 月 16 日発行
(2) CAMT Newsletter No.15 2018 年 5 月 30 日発行
(3) CAMT Newsletter No.16 2018 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) “Detection of heat flux at single-atoms scale in a liquid-solid interfacial region based on classical molecular dynamics”, K. Fujiwara and M. Shibahara, Applied Physics Letters, 114, 011601 (2019).

(2) “Thermal conductivity of suspension fluids of fine carbon particles: Influence of sedimentation and aggregation diameter”, Y. Ueki, K. Ueda, M. Shibahara, International Journal of Heat and Mass Transfer, 127, 138-144 (2018).

(3) “Molten salt thermal conductivity enhancement by mixing nanoparticles”, Y. Ueki, N. Fujita, M. Kawai, M. Shibahara, Fusion Engineering and Design, 136, 1295-129 (2018).

(4) “Molecular dynamics study of thermal resistance of solid-liquid interface in contact with single layer of nanoparticles”, Y. Ueki, Y. Miyazaki, M. Shibahara, T. Ohara, International Journal of Heat and Mass Transfer, 120, 608-623 (2018).

(5) “Experimental determination of the diameter-dependent wettability of carbon nanotubes as studied using atomic force microscopy”, Konan Imadate, Kaori Hirahara, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 20, (2018) 26979-26958.

(6) “Rotational state modification and fast ortho-para conversion of H_2 trapped within the highly anisotropic potential of Pd(210)”, Satoshi Ohno, Dmitry Ivanov, Markus Wilde, Elvis Flaviano Arguelles, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Katsuyuki Fukutani, Physical Review B 97 (2018) 085436-1-5 (10.1103/PhysRevB.97.085436).

(7) “CH_3Cl/Cu(410): Interaction and Adsorption Geometry”, Takamasa Makino, Siti Zulaeha, Jessiel Siaron Gueriba, Wilson Agerico Diño, Michio Okada, Journal of Physical Chemistry C 122 (2018) 11825-11831 (10.1021/acs.jpcc.8b01296).

(8) “Spin-Dependent O_2 Binding to Hemoglobin”, Daiichi Kurokawa, Jessiel Siaron Gueriba, Wilson Agerico Diño, ACS Omega 9 (2018) 9241-9245 (10.1021/acsomega.8b00879).

(9) “Adsorption of H on Cs/W(110): Impact of H on the Stability of Cs on the Surface”, Allan Abraham Bustria Padama, Wilson Agerico Diño, Motoi Wada, Katsuyoshi Tsumori, Masashi Kisaki, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Mamiko Sasao, Nozomi Tanaka, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 16 (2018) 391-395 (10.1380/ejssnt.2018.391).

(10) “Effects of substitutional Mo and Cr on site occupation and diffusion of hydrogen in the β‐phase vanadium hydride by first principles calculations”, Thi Viet Bac Phung, Hiroshi Ogawa, Van An Dinh, Oanh Hoang Nguyen, Yoji Shibutan, Kohta Asano, Yumiko Nakamura, and Etsuo Akiba, Theoretical Chemistry Accounts (Jan 2019) 138:16

(11) “不変量破損則に基づく多軸応力場での接着界面形状最適化”, 飯森 理人, 渋谷 陽二, 田中 展, 劉 陽, 日本機械学会論文集, Vol. 85, 18-00409, 2019 年 01 月

(12) “Interfacial Interaction between Carbon Nanotube and Stoichio and Nonstoichiometric Ceramic Surfaces by Ab-Initio Calculations”, Irfan Dwi Aditya, Daisuke Matsunaka, Yoji Shibutani, and Suprijadi, Materials Transactions, Vol. 59, No. 11, pp. 1684-1690 (Nov 2018)

(13) “Diffusion mechanism of Na ion-polaron complex in potential cathode materials $NaVOPO_4$ and $VOPO_4$ for rechargeable sodium-ion batteries”, Huu Duc Luong, Thi Dung Pham, Yoshitada Morikawa, Yoji Shibutani, and Van An Dinh, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, Vol. 20, 23625-23634 (Aug 2018)

(14) “Macroscopic out-of-plane auxetic features of a laminated open-cell structure with in-plane negative Poisson's ratios induced by bridging beam components”, K. Suga, H. Tanaka, D. Okumura, Y.

Shibutani, Smart Materials and Structures, Vol.27, 085011 (Jul 2018)

(15) “Transition mechanism for a periodic bar-and-joint framework with limited degrees of freedom controlled by uniaxial load and internal stiffness”, H. Tanaka, K. Hamada, Y. Shibutani, Royal Society Open Science, Vol.5, 180139 (Jun 2018)

(16) “Development of Fe-C interatomic potential for carbon impurities in α-iron”, Tien Quang Nguyen, Kazunori Sato, Yoji Shibutani, Computational Materials Science, Vol.150, 510-516 (July 2018)

(17) “First-Principles Study of BCC/FCC Phase Transition Promoted by Interstitial Carbon in Iron”, Tien Quang Nguyen, Kazunori Sato, Yoji Shibutani, Materials Transactions, M2018014 (April 2018)

●国際会議

(1) “Molecular dynamics study on effects of structure on nucleation of water droplets”, Proceedings of the 16th International Heat Transfer Conference (IHTC-16), K. Matsui, K. Fujiwara, Y. Ueki, and M. Shibahara, (2018) IHTC16-23792.

(2) “Thermal resistance of nanoparticle layer deposited solid-liquid interface”, Y. Ueki, T. Oyabu, M. Shibahara, Proceedings of the 16th International Heat Transfer Conference (IHTC-16), (2018) IHTC16-22135.

(3) “Molecular dynamics study on influences of nanoparticles on energy transport in liquid”, M. Shibahara, M. Daimo, The 9th Taiwan-Japan Workshop on Mechanical and Aerospace Engineering, (2018).

(4) “Mechanism of Thermal Energy Transfer in Nanoscale Solid-Liquid Systems”, M. Shibahara, G. Kikugawa, T. Ohara, The 18th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI-2018), (2018) CRF-61.

(5) “Wettability of the outer and inner surfaces of carbon nanotubes evaluated by single-nanotube-level force measurement and in-situ observation”, Konan Imadate, Kaori Hirahara, International microscopy congress (IMC2019), Sydney, Sep. 9-14 (2018).

(6) “Determination of temperature gradient on a carbon nanotube by in-situ transmission electron microscopy”, Michihiro Hashimoto, Kaori Hirahara, Workshop on Thermal and Charge Transport across Flexible Nano-Interfaces (TCTFN2018 Workshop), Tokyo, Nov. 11-12 (2018).

(7) “Hydrogen Atom Interaction with W(110) and Cs/W(110) Surfaces: Revisited (invited talk)”, Wilson Agerico Diño, International Workshop on Negative Ion Based Neutral Beam Injection (NNBI) Systems for ITER and Beyond, Doshisha University, Kyoto, Japan, 7-8 June 2018.

(8) “Increasing the Proton Conductivity of Sulfonate Polyether Ether Ketone by Incorporating Graphene Oxide: Morphology effect on Proton Dynamics”, Jun Xing Leong, Wilson Agerico Diño, Ahmad Azizan, Daud Wan Ramli Wan, Hideaki Kasai, 34th European Conference on Surface Science (ECOSS 34), Aarhus, Denmark, Szeged, Hungary, 26-31 August 2018.

(9) “Elastic and viscoelastic transition responses of specific repetitive structural systems subjected to uniaxial compressive loading”, H. Tanaka, K. Hamada, G. Yamanokuchi, Y. Shibutani, International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE2018), November 9-15 (2018) (Pittsburgh, USA)

(10) “Switching of coordinate transformations of a repetitive bar-and-joint framework under uniaxial compression”, H. Tanaka, K. Hamada, Y. Shibutani, 9th International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2018), Oct 28-Nov 2, 2018 (Osaka, Japan)

(11) “Homogenized linear and nonlinear elastic properties of a type of laminated open-cell structures with negative Poisson's ratios”, K. Suga, H. Tanaka, D. Okumura, Y. Shibutani, 15th International Symposium on Functionally Graded Materials (ISFGMs2018), 5-8 August, 2018 (Kitakyushu, Japan).

(12) “Tangle deformation of elastic loop-structures with multiple revolute hinges under uniform

compression in a circumferential direction", H. Tanaka, T. Nanjo, Y. Shibutani, 15th International Symposium on Functionally Graded Materials (ISFGMs2018), 5-8 August, 2018 (Kitakyushu, Japan)

(13) "Conformation of an elastic loop structure connected with multiple revolute hinges and its measurement", Hiro Tanaka, Takamasa Nanjo, Yoji Shibutani, 10th European Solid Mechanics Conference (ESMC2018), July 2-6, 2018 (Bologna, Italy)

国内会議

(1) 「ナノ構造が液体エネルギー輸送に与える影響に関する分子動力学的研究」，芝原正彦，植木祥高，藤原邦夫，日本伝熱学会関西支部・第 25 期 第 1 回講演討論会， (2018).

(2) 「古典分子動力学法で算出される局所熱流束に基づく固液界面の描像」，藤原邦夫，芝原正彦，第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，(2018) G314.

(3) 「固体壁面近傍における水の凝固過程と微粒子の相互作用に関する分子動力学解析」，内田翔太, 藤原邦夫, 吉田順一, 芝原正彦, 第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2018) G323.

(4) 「ナノ粒子による液体の熱伝導率変化に関する分子動力学的研究」，大茂昌史，藤原邦夫，植木祥高，芝原正彦，小原拓，第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，(2018) P1420.

(5) 「耐凍結性を有する表面微細構造に関する分子動力学的研究」，植木祥高，松尾聡志，芝原正彦，第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，(2018)G321.

(6) 「スリット構造内液体の蒸発過程における局所エネルギー輸送に関する分子動力学解析」，藤原邦夫，芝原正彦，日本流体力学会年会 2018 講演論文集，(2018) 228.

(7) 「原子スケールの固液界面領域内の三次元局所空間における熱流束の算出」，藤原邦夫，芝原正彦，日本機械学会２０１８年度年次大会講演論文集，(2018) J0530404.

(8) 「平行平板間の架橋液の蒸発に関する分子動力学的研究」, 植木祥高, 村島秀明, 芝原正彦, 日本機械学会２０１８年度年次大会講演論文集，(2018)J0530306.

(9) 「スペクトル解析に基づく固液界面熱抵抗に関する分子動力学的研究」，中田尚吾，藤原邦夫，芝原正彦，日本機械学会２０１８年度年次大会講演論文集，(2018) J0530402.

(10) 「凝固界面と微粒子の相互作用に関する分子動力学的研究」，宮本智也，藤原邦夫，芝原正彦，日本機械学会熱工学コンファレンス 2018，(2018) E212.

(11) 「固液界面内における局所熱流束に関する分子動力学解析」，藤原邦夫，芝原正彦，日本機械学会熱工学コンファレンス 2018，(2018) E214.

(12) 「ナノノスケール微細構造における熱交換機構に関する分子動力学解析」，SURBLYS Donatas，川越吉晃，芝原正彦，小原拓，第 32 回数値流体力学シンポジウム，(2018)E07-1.

(13) 「凝固・融解現象に起因するナノ構造への作用力に関する非平衡分子動力学解析」，北岡知大，藤原邦夫，植木祥高，芝原正彦，日本機械学会 関西学生会 2018 年度学生員卒業研究発表講演会，(2019) 2P23.

(14) 「固液界面における熱輸送機構と熱流スペクトルの関係性に関する分子動力学解析」，坂本遼介，藤原邦夫，植木祥高，芝原正彦，日本機械学会 関西学生会 2018 年度学生員卒業研究発表講演会，(2019) 3P14.

(15) 「ナノ粒子多孔質層の熱輸送機構に関する分子動力学的研究」，山本幸宏，藤原邦夫，植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会 関西学生会 2018 年度学生員卒業研究発表講演会, (2019) 3A23.

(16) 「表面構造を付与したナノ材料の固液界面熱抵抗に関する分子動力学的研究」，木曽絢太，植木祥高，藤原邦夫，芝原正彦，日本機械学会 関西学生会 2018 年度学生員卒業研究発表講演会，(2019) 2A25.

(17) 「ナノ粒子混合塩の熱物性に関する実験的研究」，福田恭之，植木祥高，藤原邦夫，芝原正彦，日本機械学会 関西学生会 2018 年度学生員卒業研究発表講演会，(2019) 3A22.

(18) 「Development of carbon nanotube probe tips for scanning probe microscopy（カーボンナノチューブ SPM 探針の加工と応用）」，平原佳織，金沢大学ナノ生命化学研究所（NanoLSI）公開

セミナー，金沢，2018/5/23.

(19) 「カーボンナノチューブの濡れと力学的バランスに関する分子動力学解析」，今立呼南，今泉優太，平原佳織，山口康隆，第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (DVD)，札幌，2018/5/29 - 2018/5/31.

(20) 「ナノスケールの固体円柱に働くキャピラリー力に与える濡れ性と曲率の影響に関する分子動力学解析」，今泉優太，今立呼南，平原佳織，山口康隆，第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (DVD)，札幌，2018/5/29 - 2018/5/31.

(21) 「TEM 観察による CNT 1 本レベルの温度分布解析」，平原佳織，第 55 回フラーレン･ナノチューブ･グラフェン総合シンポジウム，仙台，2018/9/12.

(22) 「分子スケールの曲率を有するカーボンナノチューブの濡れ」，今立呼南，東京理科大学ナノカーボン研究部門 2018 年度成果報告会&電気通信大学ナノトライボロジー研究センター合同研究会，東京，2019/3/1.

(23) 「低融点金属を用いたナノスケールの濡れ現象の電子顕微鏡観察」，秋山勝紀，平原佳織，日本機械学会関西学生会　平成 30 年度卒業研究発表講演会，草津，2019/3/10.

(24) 「カーボンナノチューブ・ヤモリテープの微小粒子に対する接着特性」，加納弘嗣，平原佳織，日本機械学会関西学生会　平成 30 年度卒業研究発表講演会，草津，2019/3/10.

(25) “Cu 合金単結晶清浄表面の構造と組成”，津田泰孝，Jessiel Siaron Gueriba，牧野隆正，Siti Zulaehah，吉越章隆, Wilson Agerico Diño，岡田美智雄，第 79 回応用物理学会秋季学術講演会，名古屋国際会議場, 2018 年 9 月.

(26) “H-Adsorption on Cs/W(110): H-Induced Cs Desorption”, Allan Abraham Austria Padama, Wilson Agerico Diño，和田元，津守克嘉，木崎雅志，笠井秀明，中西寛，笹尾真実子，田中のぞみ，(2019 年)第６６回応用物理学会春季学術講演会，東京工業大学・大岡山キャンパス, 2019 年 3 月.

(27) “H-Adsorption on Cs/W(110): Effect of H on Cs Adsorption on W(110) ”, Allan Abraham Austria Padama, Wilson Agerico Diño，和田元，津守克嘉，木崎雅志，笠井秀明，中西寛，笹尾真実子，田中のぞみ，日本物理学会第 74 回年次大会(2019 年)，九州大学・伊都キャンパス, 2019 年 3 月.

(28) 「酸化物表面の散乱による分子の量子状態選択」，武安光太郎、清水康司、小倉正平、Wilson Agerico Diño、福谷克之，日本物理学会第 74 回年次大会(2019 年)，九州大学・伊都キャンパス, 2019 年 3 月.

(29) 「研削用試料の表面粗さパワースペクトルとタイヤゴムの摩耗・摩擦の関係」、田中 展，松尾 勇汰，奥井 健太，奥 祐樹，竹澤 宏典，渋谷 陽二、日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス (2018.12.22-24，福井大学).

(30) 「周期構造システムの変形パターンの切り替えと負荷速度依存性」、田中 展，山之口 岳杜，浜田 一駿，渋谷 陽二、日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス (2018.12.22-24，福井大学).

(31) 「単軸引張変形下において負のポアソン比を示す積層セル構造体の面外力学応答のモデル化」、田中 展，須賀 海斗，奥村 大，渋谷 陽二、日本機械学会 第 31 回計算力学講演会 (2018.11.23-25，徳島大学).

解説

(1) 「走査型電子線誘起熱音響波動顕微鏡による非破壊観察」、渋谷陽二、まてりあ，第 57 巻，第 12 号, pp.597 (Dec 2018).

量子設計研究部門　量子機能材料設計分野

論文

(1) “Origin of pseudoelasticity by twinning in $D0_3$-type Fe_3Ga”, Masataka Mizuno, Hiroyuki Y. Yasuda, Hideki Araki, Computational Materials Science 145 (2018) 154-162.

(2) “High-temperature In-situ Measurements of Thermal Vacancies in a TiAl Intermetallic Compound using a Desktop Positron Beam”, Atsushi Yabuuchi, Shigeru Sakai, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, JJAP Conference Proceedings 7 (2018) 011102.

(3) 「第一原理計算による Al 合金中の空孔－溶質原子クラスターの構造解明」, 水野正隆, 杉田一樹, 荒木秀樹, 白井泰治, 陽電子科学 10 (2018) 13-19.

(4) 「陽電子寿命測定と第一原理計算から視えてきたハイエントロピー合金 CoCrFeMnNi 中の空孔形成と移動のエンタルピー」, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, まてりあ 57 (2018) 323-327.

(5) 「低合金マルテンサイト鋼の水素チャージ下での引張変形における空孔凝集挙動」, 大村朋彦, 富松宏太, 崎山裕嗣, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 鉄と鋼 104 (2018) 43-51.

国際会議

(1) “Effects of Si content on densification and properties of Al-Si alloys processed by selective laser melting”, Takahiro Kimura, Takayuki Nakamoto, Kazuki Sugita, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Euro PM 2018, 13-17 October 2018, Bilbao, Spain

国内会議

(1) 「Ag 添加 Al-Mg-Si 合金の室温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, 尾崎政徳, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 軽金属学会第 134 回春期大会、熊本 (2018/5/27).

(2) 「レーザ積層造形により作製した Al-Si-Mg 合金の機械的および熱的性質に及ぼす Mg 量の影響」, 木村貴広, 尾﨑友厚, 中本貴之, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 軽金属学会第 134 回春期大会、熊本 (2018/5/27).

(3) 「電子線照射した SUS430 ステンレス鋼の水素トラップ挙動」, 来山雄太, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 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 (2018/12/7).

(4) 「陽電子消滅法を用いたハイエントロピー合金 CoCrFeMnNi 中の空孔濃度評価」, 松岡直希, 山田 豊, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 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 (2018/12/7).

(5) 「Al-Mg-Si 合金における空孔-溶質クラスタの安定性に及ぼす Sn および Ag 添加の影響」, 大久保寛治, 水野正隆, 杉田一樹, 荒木秀樹, 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 (2019/1/16).

(6) 「陽電子消滅法を用いた Sn 添加 Al-Mg-Si 合金の室温時効過程の研究」, 尾崎政徳, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 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 (2019/1/16).

量子設計研究部門　機能デバイス設計分野

論文

(1) “Polymer blend effect on molecular alignment induced by contact freezing of mesogenic phthalocyanine”, Takahiro Kitagawa, Mihary Fiderana Ramananarivo, Akihiko Fujii, and Masanori

Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.**57**, No.4S (2018) 04FL09 (5 pages).

(2) “Ambipolar carrier transport properties and molecular packing structure of octahexyl-substituted copper phthalocyanine”, Ken Watanabe, Koichi Watanabe, Norimitsu Tohnai, Hiromichi Itani, Yo Shimizu, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.**57**, No.4S (2018) 04FL01 (4 pages).

(3) “Triphenylamine–thienothiophene organic charge-transport molecular materials: Effect of substitution pattern on their thermal, photoelectrochemical, and photovoltaic properties”, Thi Huong Le, Quang-Duy Dao, Mai-Phuong Nghiêm, Sébastien Péralta, Regis Guillot, Quoc Nghi Pham, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Fabrice Goubard, and Thanh-Tuân Bui, *Chemistry An Asian Journal*, Vol.**13**, Issue 10 (2018) pp.1302-1311.

(4) “Evaluation of ambipolar carrier mobility in alkyl-substituted phthalocyanine thin film”, Yuki Nishikawa, Yuya Nakata, Shigehiro Ikehara, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Journal of Photonics for Energy*, Vol.**8**, No.3, (2018) 032214 (9 pages).

(5) “Single-crystalline thin-film growth via solution-mediated polymorphic transformation of octahexyl-substituted phthalocyanine and its optical anisotropy”, Yusaku Anzai, Takuya Higashi, Hirotake Kajii, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Organic Electronics*, Vol.**60** (2018) pp.16-21.

(6) “Homeotropic alignment of non-peripheral octahexyl phthalocyanine in thin film and its photovoltaic properties”, Masashi Ohmori, Yuki Nishikawa, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.**57**, No.8S3 (2018) 08RE02 (6 pages).

(7) “Selective crystal growth in bar-coating process of polymorphic pentyl-substituted phthalocyanine thin film”, Mitsuhiro Nakatani, Masashi Ohmori, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *Organic Electronics*, Vol.**62** (2018) pp.241-247.

(8) “Carrier transport and device applications of the organic semiconductor based on liquid crystalline non-peripheral octaalkyl phthalocyanine”, Masanori Ozaki, Makoto Yoneya, Yo Shimizu and Akihiko Fujii, *Liquid Crystals*, Vol.**45**, Issue 13-15 (2018) pp.2376-2389.

(9) “High-order Laguerre-Gauss polychromatic beams from Bragg-Berry flat optics”, Mikaël Ghadimi Nassiri, Seong-Yong Cho, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, and Etienne Brasselet, *Physical Review A*, Vol.**98**, Issue 6 (2018) 063834 (8 pages).

(10) “Highly fluorescent liquid crystals from excited-state intramolecular proton transfer molecules”, Wanying Zhang, Tsuneaki Sakurai, Mika Aotani, Go Watanabe, Hiroyuki Yoshida, Vikas S. Padalkar, Yusuke Tsutsui, Daisuke Sakamaki, Masanori Ozaki, and Shu Seki, *Advanced Optical Materials*, **7**, Issue 2 (2019) 1801349 (pages 12).

(11) “Giant light deflection via electro-mechanical modulation of liquid crystals”, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *Applied Physics Letters*, Vol.114, Issue 6, (2019) 061901 (5 pages).

(12) “Doubling the geometric phase of reflective Pancharatnam–Berry diffractive waveplates”, Masaru Ono, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *Journal of Optical Society of America B*, **36**, Issue 5 (2019) pp.D20-D27.

(13) “A Biomedical Sensor System with Stochastic A/D Conversion and Error Correction by Machine Learning”, Yusaku Hirai, Toshimasa Matsuoka, Sadahiro Tani, Shodai Isami, Keiji Tatsumi, Masayuki Ueda, Takatsugu Kamata, IEEE Access, Vol. 7, 1 (2019) 21990-22001.

(14) “A Software Level Calibration Based on Bayesian Regression for a Successive Stochastic Approximation Analog-to-Digital Converter System”, Keiji Tatsumi, Toshimasa Matsuoka, IEEE Trans. Cybernetics, Vol. 49, 4 (2019) 1200-1211.

(15) “Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method”, M. Imanishi, K. Murakami, T. Yamada, K. Kakinouchi, K. Nakamura, T.

Kitamura, K. Okumura, M. Yoshimura, and Y. Mori, Applied Physics Express Vol.12, 045508-1/5 (2019)

(16) “Identification of dislocation characteristics in Na-flux-grown GaN substrates using bright-field X-ray topography under multiple-diffraction conditions”, Y. Tsusaka, H. Mizuochi, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori, and J. Matsui, Journal of Applied Physics Vol.125, 125105-1/7 (2019)

(17) “Large-scale crystallization of acetaminophen trihydrate by a novel stirring technique”, R. Fujimoto, M. Maruyama, S. Okada, H. Adachi, H. Y. Yoshikawa, K. Takano, M. Imanishi, K. Tsukamoto, M. Yoshimura and Y. Mori, Applied Physics Express Vol.12, No.4, 045503-1/5 (2019)

(18) “Crystallization of aspirin form II by femtosecond laser irradiation”, Y. Tsuri, Mihoko Maruyama, R. Fujimoto, S. Okada, H. Adachi, H. Y. Yoshikawa, K. Takano, S. Murakami, H. Matsumura, T. Inoue, K. Tsukamoto, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Yusuke Mori, Applied Physics Express, Vol.12, No.1, 015507-1/4 (2018)

(19) “Growth of high-quality transparent SrB_4O_7 single crystals with high degradation resistance for DUV laser application”, Y. Tanaka, K. Shikata, R. Murai, Y. Takahashi, M. Imanishi, T. Sugita, Y. Mori, and M. Yoshimura, Applied Physics Express, Vol.11, No.12, 125501-1/3 (2018)

(20) “Thermal conductivity of GaN single crystals: Influence of impurities incorporated in different growth processes”, R. Rounds, B. Sarkar, T. Sochacki, M. Bockowski, M. Imanishi, Y. Mori, R. Kirste, R. Collazo, and Z. Sitar, Journal of Applied Physics, Vol.124, No.10, 105106-1/7 (2018)

(21) “Growth of high-quality metastable crystal of acetaminophen using solution- mediated phase transformation at low supersaturation”, R. Fujimoto, M. Maruyama, Yo. Mori, S. Okada, H. Adachi, H. Y. Yoshikawa, K. Takano, S. Murakami, H. Matsumura, T. Inoue, M. Imanishi, K. Tsukamoto, M. Yoshimura, and Y. Mori, Journal of Crystal Growth, Vol.502, pp.76-82 (2018)

国際会議

(1) “Single-crystalline thin-film fabrication and optical anisotropy of alkyl-substituted phthalocyanines”, Akihiko Fujii, Takahiro Kitagawa, Yusaku Anzai, Mitsuhiro Nakatani, Yuki Nishikawa, Masashi Ohmori, and Masanori Ozaki, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018 (ICSM2018)*, Busan, Korea, July 1-6, 2018.

(2) “Concealed holograms based on cholesteric liquid crystals”, Hiroyuki Yoshida, Seong-Yong Cho, Masaru Ono, and Masanori Ozaki, *The 25th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD18)*, Kyoto, Japan, July 3 - 6, 2018. (Invited talk).

(3) “Reversible switching of cholesteric liquid crystal microparticles in a nematic liquid crystal”, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, July 22 - 27, 2018.

(4) “Translational motion of liquid crystal microparticles in a nonuniformly twisted nematic liquid crystal”, Yuto Iwata, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(5) “Effect of electric field on azimuthal orientation of blue phases on unidirectionally orienting surfaces”, Misaki Takahashi, Takuma Ohkawa, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(6) “Enhancing the Pancharatnam-Berry phase effect in cholesteric reflectors”, Masaru Ono, Junji Kobashi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(7) “Fully transparent hologram with photo-patterned cholesteric liquid crystals”, SeongYong Cho, Masaru Ono, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(8) “Improvement of phase contrast in liquid crystal fresnel lens with segmented structure”, Sunri Lee,

Giichi Shibuya, Akiko Tamaki, Shohei Yamano, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(9) "Single-crystalline thin film growth utilizing supercooled liquid crystalline state of alkyl-substituted phthalocyanine", Takahiro Kitagawa, Mihary Fiderana Ramananarivo, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(10) "Solution-mediated polymorphic transformation and optical anisotropy in alkyl-substituted phthalocyanine thin film", Yusaku Anzai, Ryo Ishiura, Yuta Yabuuchi, Takuya Higashi, Hirotake Kajii, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(11) "Selective crystal growth in bar-coated thin film of polymorphic alkyl-substituted phthalocyanine", Mitsuhiro Nakatani, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Masashi Ohmori, Genya Uzurano, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(12) "High performance Perovskite solar cell utilizing dopant-free hole transport layer of alkyl-substituted phthalocyanine", Quang-Duy Dao, Meigen Gi, Akihiko Fujii, Ryotaro Tsuji, Yuko Takeoka, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(13) "Homeotropic alignment and carrier transport in non-peripherally hexyl-substituted phthalocyanine thin film", Yuki Nishikawa, Masashi Ohmori, Masaya Kurokawa, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(14) "Effect of alkylated ruthenium complex doping in the electro-optic properties of nematic liquid crystals", Kensuke Matsui, Takuma Ohkawa, Misaki Takahashi, Jun Yoshida, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(15) "Surface-stabilized non-singular wall defects in nematic liquid crystals", Tomohiro Ouchi, Kanta Sunami, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(16) "Dependence of the transmittance on birefringence in nematic liquid crystal disclinations", Tomohiro Nishikawa, Tomohiro Ouchi, Kanta Sunami, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(17) "Experimental observation of the transition from point defects to disclinations in a hybrid nematic cell", Taiga Hiroshima, Kanta Sunami, Tomohiro Ouchi, Hiroyuki Yoshida, Paolo Pasini, Cesare Chiccoli, Claudio Zannoni, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(18) "Stable disclination loops generated in liquid crystals by surface patterning", Hiroyuki Yoshida, Kanta Sunami, Koki Imamura, Tomohiro Ouchi, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(19) "Image quality evaluation and improvement of large aperture liquid crystal fresnel lens", Giichi Shibuya, Sunri Lee, Shohei Yamano, Hisashi Abe, Akiko Tamaki, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(20) "Liquid crystalline phase transitions and carrier mobility for non-peripheral type of mesogenic phthalocyanine analogues : from phthalocyanine to benzoporphyrin", Lydia Sosa-Vargas, Hiromichi Itani, Quang-Duy Dao, Andrew N. Cammidge, Michael J. Cook, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and

Yo Shimizu, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(21) "Ambipolar carrier transport of liquid crystalline phthalocyanine copper complex", Ken Watanabe, Woo-Jin Kim, Masataka Fujisaki, Norimitsu Tohnai, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(22) "Sandwich-cell-type organic solar cells utilizing columnar liquid crystalline phthalocyanine", Akihiko Fujii, Yuya Nakata, Toshiki Usui, Gilles De Romeo Banoukepa, Yuki Nishikawa, Fabien Nekelson, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki, *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, Kyoto, Japan, 22 - 27, July, 2018.

(23) "Three-dimensional crystal orientation of blue phase liquid crystals on surfaces", Hiroyuki Yoshida, Misaki Takahashi, Takuma Ohkawa, and Masanori Ozaki, *22nd Liquid Crystal Conference (LCXXII), 2018 SPIE Annual Symposium on Optics and Photonics*, San Diego, U.S.A., August 19-23, 2018 (Invited talk).

(24) "Transparent holographic optical element with visible playback using cholesteric liquid crystals", Hiroyuki Yoshida, Seong-Yong Cho, Masaru Ono, and Masanori Ozaki, *18th International Meeting on Information Display (IMID2018)*, Busan, Korea, Aug. 28-31, 2018. (Invited talk).

(25) "Transparent holographic optical elements using cholesteric liquid crystals", Masanori Ozaki, Seong-Yong Cho, Masaru Ono, and Hiroyuki Yoshida, *XXII Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications (CLC'2018)*, Jastrzębia Góra, POLAND 17-21 September, 2018 (Invited talk).

(26) "Transparent and functional hologram based on patterned cholesteric liquid crystal", Masanori Ozaki, Seong-Yong Cho, Junji Kobashi and Hiroyuki Yoshida, *7th Workshop on Liquid Crystals for Photonics (WLCP 2018)*, Jastrzębia Góra, POLAND, 17-21 September, 2018.

(27) "Electro-optic properties of polymerized cholesteric liquid crystal microparticles in liquid crystal hosts", Koki Imamura, Yuto Iwata, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *7th Workshop on Liquid Crystals for Photonics (WLCP 2018)*, Jastrzębia Góra, POLAND, 17-21 September, 2018 (Distinguished Student Presentation).

(28) "Carrier transport and device applications of liquid-crystalline non-peripheral octaalkylphthalocyanine", Masanori Ozaki and Akihiko Fujii, *International School of Liquid Crystals 25th Course, "A Scientific Journey in the World of Liquid Crystals and Beyond"*, Erice, Italy, 7-10 October, 2018 (Invited talk).

(29) "Solution-process fabrication and anisotropic properties of uniaxially oriented thin film utilizing polymorphic alkyl-substituted phthalocyanines", Akihiko Fujii, Takahiro Kitagawa, Mitsuhiro Nakatani, Yusaku Anzai, Masashi Ohmori, Hirotake Kajii, and Masanori Ozaki, *India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation-2018*, New Dehli, India, December 6 - 9, 2018.

(30) "Metasurface based on self-organized helical nano-structure with patterned helix phase", Masanori Ozaki and Hiroyuki Yoshida, *Global Nanophotonics 2018 (GNP2018)*, Mumbai, India, 9-12, December 2018 (Invited talk).

(31) "Studies on dopant-free hole transport materials and bar- coating fabrication process of organic-inorganic hybrid Perovskite solar cell", Meigen Gi, Quang-Duy Dao, Masashi Murata Akihiko Fujii, Ryotaro Tsuji, Yuko Takeoka, and Masanori Ozaki, *Global Nanophotonics 2018 (GNP2018)*, Mumbai, India, 9-12, December 2018.

(32) "Cholesteric liquid crystas as solution-procesable holograhpic optical elements", Hiroyuki Yoshida, Masaru Ono, Yuto Tsuboi, Zijian Fan, and Masanori Ozaki, *The 25th International Display Workshops (IDW 2018)*, Nagoya, Japan, December 12 - 14, 2018 (Invited talk).

(33) “Electro-mechanical modulation of light in liquid crystals”, Hiroyuki Yoshida, Koki Imamura, Yuto Iwata and Masanori Ozaki, *4th Asian Conference on Liquid Crystals (ACLC 2019)*, Shenzhen, China, January 17-18, 2019.

(34) “Translational and rotational motion of liquid crystal microparticles in a nonuniformly aligned nematic host”, Koki Imamura, Yuto Iwata, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *4th Asian Conference on Liquid Crystals (ACLC 2019)*, Shenzhen, China, January 17-18, 2019.

(35) “Stabilization of wall defects through orientation control in a nematic liquid crystal”, Hiroyuki Yoshida, Tomohiro Ouchi, Koki Imamura, and Masanori Ozaki, *4th Asian Conference on Liquid Crystals (ACLC 2019)*, Shenzhen, China, January 17-18, 2019.

(36) “Fabrication of large-diameter GaN substrate with low curvature using the sapphire dissolution technique in the Na-flux growth”, T. Yamada, M. Imanishi, K. Murakami, K. Nakamura, M. Yoshimura, and Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) GR4-6, 11/13

(37) “GaN crystal growth by Na-flux point seed method”, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) GR4- 11/13

(38) “Quantitative analysis of lattice plane microstructure in the growth direction of a modified Na-flux GaN crystal using nanobeam X-ray diffraction”, K. Shida, N. Yamamoto, T. Tohei, M. Imanishi, Y. Mori, K. Sumitani, Y. Imai, S. Kimura, and A. Sakai, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) CR5-3, 11/13

(39) “Local electrical and structural analysis for threading dislocations in the modified Na-flux GaN bulk single crystals”, T. Hamachi, T. Tohei, M. Imanishi, Y. Mori, and S. Akira, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) CR7-2, 11/13

(40) “Evaluation of dislocations under the electrodes of GaN pn diodes by X-ray topography”, M. Kanechika, S. Yamaguchi, M. Imanishi, and Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) LN1-5 - Late News -, 11/15

(41) “First-principles analysis of oxygen adsorption on kinked GaN(0001) surface”, H. Takeda, T. Kawamura, Akira Kitamoto, M. Imanishi, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Morikawa, Y. Kangawa, and K. Kakimoto, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) ThP-GR-28, 11/15

(42) “Effect of Methane Additive on GaN Growth using OVPE Method”, A. Kitamoto, M. Kamiyama, S. Tsuno, K. Ishibashi, Y. Gunji, M. Imanishi, J. Takino, T. Sumi, Y. Okayama, M. Nobuoka, M. Isemura, M. Yoshimura, and Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) GR15-6, 11/16

(43) “Development of 2-inch GaN wafer by using OVPE method”, J. Takino, T. Sumi, Y. Okayama, M. Nobuoka, A. Kitamoto, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2018), (2018) GR15-7 11/16

(44) “Laser-Induced Crystallization of Metastable Phase of Pharmaceutical Compound Aspirin”, Y. Tsuri, M. Maruyama, S. Okada, H. Adachi, H. Y. Yoshikawa, K. Takano, S. Murakami, H. Matsumura, T. Inoue, M. Imanishi, K. Tsukamoto, M. Yoshimura, and Y. Mori, The 10th International Conference on Photonics and Applications (ICPA-10), (2018) A-18, 11/13

(45) “Crystal Growth and Optical Properties Evaluation of Strontium Tetraborate SrB_4O_7”, Y. Tanaka, R. Murai, Y. Takahashi, M. Imanishi, Y. Mori, T. Sugita, and M. Yoshimura, The 10th International Conference on Photonics and Applications (ICPA-10), (2018) B-09, 11/12

(46) “Acceleration of lateral growth rate in the GaN crystal grown on a point seed with Na-flux method by using thin flux level”, T. Nakajima, T. Yamada, K. Endo, K. Murakami, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, 37th Electronic Materials Symposium (EMS-37), (2018) Th2-14, 10/11

(47) “Reduction of the bunched steps in GaN crystals using flux-film-coating technique in Na-flux method”, K. Endo, T. Yamada, K. Murakami, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, 37 th Electronic Materials Symposium(EMS-37), (2018) Th2-15, 10/11

(48) “Fabrication of GaN Crystals with Low Resistivity Grown with the Na - flux Point Seed Technique”, K. Endo, T. Yamada, H. Kubo, K. Murakami, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, The 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-7), (2018) Tu1.3, 8/7

(49) “Reduction of Li impurity in the Freestanding GaN Substrate Fabricated by the Na - Flux Sapphire Dissolution Technique”, T. Yamada, M. Imanishi, K. Murakami, K. Nakamura, M. Yoshimura, and Y. Mori, The 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-7), (2018) Tu1.4, 8/7

(50) “The effect of undissolved carbon on GaN crystal growth in Na flux method”, N. Takeda, T. Yamada, K. Murakami, K. Kakinouchi, M. Imanishi, and Y. Mori, The 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides(ISGN-7), (2018) Tu1.5, 8/7

(51) “Recent Progress of GaN Growth by Na-flux Method”, Y. Mori, M. Imanishi, and M. Yoshimura, The 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-7), (2018) PS3.1, 8/8

(52) “Nanobeam X-ray Diffraction Analysis of Local Lattice Distortions”, K. Shida, S. Takeuchi, T. Tohei, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori, K. Sumitani, Y. Imai, S. Kimura, and A. Sakai, The 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-7), (2018) We1.6, 8/8

(53) “Leakage current analysis for Individual dislocations in the modified Na-flux GaN bulk single crystal”, T. Hamachi, S. Takeuchi, T. Tohei, M. Imanishi, Y. Mori, and A. Sakai, The 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides(ISGN-7), (2018) Fr.2., 8/10

(54) “Growth of low Threading Dislocation Density GaN single crystal during the Na-flux Point Seed Method at low supersaturation”, Y. Sawada, T. Yamada, K. Murakami, K. Kakinouchi, k. Nakamura, K. Okumura, T. Kitamura, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, The 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-7), (2018) Po29, 8/10

(55) “Growth and characterization of a strontium tetraborate SrB_4O_7 for application of deep-ultraviolet optical components”, Y. Tanaka, k. Shikata, Y. Takahashi, R. Murai, M. Imanishi, Y. Mori, and M. Yoshimura, The 11th Asia-Pacific Laser Symposium (APLS 2018), (2018) K5, 2018.05.30

(56) “Crystal growth and UV laser-induced damage resistance of a strontium tetraborate”, T Y. Tanaka, k. Shikata, Y. Takahashi, R. Murai, M. Imanishi, Y. Mori, and M. Yoshimura, Pacific Rim Laser Damage 2018 (PLD2018), (2018) PLD8p-10, 4/27

(57) “Effect of the Oxygen Concentration on Electrical Properties of GaN Crystals Growth with the Na-flux Point Seed Method”, K. Endo, T. Yamada, H. Kubo, K. Murakami, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, The 6th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications 2018 (LEDIA2018), (2018) LEDIAp2-13, 4/26

(58) “The Effect Of Nitrogen Pressure On Threading Dislocation Density During The Na-flux GaN Growth Using Point Seed Technique”, Y. Sawada, T. Yamada, K. Murakami, K. Kakinouchi, K. Nakamura, K. Okumura, T. Kitamura, M. Imanishi, M. Yoshimura, and M. Yusuke, The 6th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications 2018(LEDIA2018), (2018) LEDIAp2-14, 4/26

(59) “Reduction of Li Impurity in the Freestanding Gan Substrate Fabricated Using the Sapphire Dissolution Technique in the Na-Flux Growth”, T. Yamada, M. Imanishi, K. Murakami, K. Nakamura, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, The 6th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications 2018(LEDIA2018), (2018) LEDIAp2-15, 4/26

国内会議

(1) 「ネマティック液晶中に生じるウォール欠陥の生成と安定化に関する研究」，大内智弘，今

村弘毅，角南寛太，吉田浩之，尾崎雅則，第 315 回電気材料技術懇談会，315-16，関西電力，尼崎，2018/7/8.

(2) 「ネマティック液晶中における光反射性コレステリックマイクロ粒子の電界駆動」，今村弘毅，岩田悠人，吉田浩之，尾崎雅則，2018 年日本液晶学会討論会，1B02，岐阜大学，岐阜，2018/9/4.

(3) 「界面配向制御によりネマティック液晶中に生じるウォール欠陥の生成と安定化」，大内智弘，今村弘毅，角南寛太，吉田浩之，尾崎雅則，2018 年日本液晶学会討論会，PA51，岐阜大学，岐阜，2018/9/4.

(4) 「液晶配向パターンを利用したネマティック粒子の並進運動」，岩田悠人，今村弘毅，吉田浩之，尾崎雅則，2018 年日本液晶学会討論会，PA52，岐阜大学，岐阜，2018/9/4.

(5) 「ネマティック液晶中の欠陥における光の透過率と複屈折の関係性」，西川朋紘，大内智弘，吉田浩之，尾崎雅則，2018 年日本液晶学会討論会，PB50，岐阜大学，岐阜，2018/9/4.

(6) 「液晶積層構造による Bragg-Berry 偏向素子の偏向角度増大に関する研究」，小野優，趙成龍，小橋淳二，吉田浩之，尾崎雅則，2018 年日本液晶学会討論会，2C05，岐阜大学，岐阜，2018/9/5.

(7) 「電界印加による螺旋解消状態から発現したブルー相の格子配向に関する研究」，高橋実咲，大川拓真，吉田浩之，尾崎雅則，2018 年日本液晶学会討論会，2A08，岐阜大学，岐阜，2018/9/5.

(8) 「Angular Dependence of the Bragg Reflection Band of Blue Phase Liquid Crystals」，SeongYong Cho, Takahashi Misaki, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki，2018 年日本液晶学会討論会，PB09，岐阜大学，岐阜，2018/9/4.

(9) 「界面配向制御を用いたウォール欠陥の生成と安定化」，大内智弘，今村弘毅，角南寛太，吉田浩之，尾崎雅則，第 79 回応用物理学会秋季学術講演会，20a-232-4，名古屋国際会議場，名古屋，2018/9/20.

(10) 「立体障害位にアルキル基を有するフタロシアニンの両極性キャリア輸送とバーコート製膜における結晶多形選択性」，藤井彰彦，渡辺健，中谷光宏，安西佑策，北川貴大，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，OME2018-31，じばさんビル，姫路，2018/11/28 (招待講演).

(11) 「バーコート法によるチオフェン系π共役高分子の一軸分子配向薄膜の作製」，籔内湧太，鶉野弦也，中谷光宏，藤井彰彦，尾崎雅則，平成 30 年電気関係学会関西連合大会，G6-25，大阪工業大学大宮キャンパス，大阪，2018/12/2.

(12) 「バーコート法による有機無機ハイブリッドハライドペロブスカイト薄膜の作製」，魏銘源，村田将司，Quang-Duy Dao，辻良太郎，藤井彰彦，尾崎雅則，平成 30 年電気関係学会関西連合大会，G6-4，大阪工業大学大宮キャンパス，大阪，2018/12/1.

(13) 「Photo-CELIV 法による Non-peripheral 型オクタヘキシルフタロシアニン配向薄膜の両極性キャリア移動度解析」，西川裕己，仲田裕哉，池原成拓，藤井彰彦，尾崎雅則，第 28 回日本 MRS 年次大会，F5-O18-004，北九州国際会議場，北九州，2018/12/18.

(14) 「液晶性フタロシアニン類縁体混合系の基礎物性と太陽電池応用」，藤井彰彦，中野知佳，仲川大，藤田健斗，藤内謙光，清水洋，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，OME2018-38，アイランドホテル浦島，南知多町，2019/1/22.

(15) 「接種凍結法によるテトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体の配向薄膜作製における種結晶添加効果」，北川貴大，藤崎雅隆，永野修作，藤井彰彦，尾崎雅則，2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会，11p-M111-17，東京工業大学大岡山キャンパス，東京，2019/3/1.

(16) 「バーコート法により作製したπ共役系高分子一軸配向薄膜における光学的・電気的異方性の評価」，籔内湧太，鶉野弦也，中谷光宏，永野修作，藤井彰彦，尾崎雅則，2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会，11p-M111-4，東京工業大学大岡山キャンパス，東京，

2019/3/11.

(17) 「MIS-CELIV 法によるアルキルフタロシアニン塗布薄膜の両極性キャリア移動度評価」，西川裕己，金宇鎮，中山祐介，北川貴大，藤井彰彦，尾崎雅則，2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会，10a-W810-7，東京工業大学大岡山キャンパス，東京，2019/3/10.

(18) 「バーコート法による *tert*-butyl 置換フタロシアニン配向薄膜の作製」，鶉野弦也，籔内湧太，米谷慎，藤井彰彦，尾崎雅則，2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会，9p-PB3-2，東京工業大学大岡山キャンパス，東京，2019/3/9.

(19) 「コレステリック Bragg-Berry 偏向素子のストップバンドの解析」，尾崎良太郎，橋村俊祐，弓達新治，門脇一則，吉田浩之，尾崎雅則，2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会，10a-M136-9，東京工業大学大岡山キャンパス，東京，2019/3/10.

(20) 「非線形光学結晶 $CsLiB_6O_{10}$ の高品質・大型化の検討」，安藤 豪，高橋 義典，村井 良太，加藤 康作，中嶋 誠，今西 正幸，森 勇介，吉村 政志，第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 9a-S422-6.

(21) 「Naフラックスサファイア溶解法における溶液Li濃度とGaN結晶中Li濃度の関係」，山田 拓海，今西 正幸，村上 航介，中村 幸介，吉村 政志，森 勇介，第66回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 11a-PB4-9.

(22) 「キンクおよびステップ構造を持つGaN極性表面におけるO不純物の脱離エネルギーの解析」，河村 貴宏，竹田 浩基，北本 啓，今西 正幸，吉村 政志，森 勇介，森川 良忠，寒川 義裕，柿本 浩一，第66回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 12a-W541-6.

(23) 「OVPE法によるCH_4を用いた高速成長条件での厚膜・自立GaN結晶の作製」，神山 将大，郡司 祥和，小林 大也，大芝 啓嘉，北本 啓，今西 正幸，吉村 政志，伊勢村 雅士，隅 智亮，滝野 淳一，岡山 芳央，信岡 政樹，森 勇介，第66回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 12a-W541-7.

(24) 「OVPE法によるホモエピタキシャルGaN厚膜の欠陥構造評価」，真鍋 海希，藤平 哲也，滝野 淳一，隅 智亮，今西 正幸，森 勇介，酒井 朗，第66回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 12a-W541-8.

(25) 「NaフラックスにおけるLi添加を用いた微小径ポイントシードGaN結合成長」，濱田 和真，澤田 友貴，山田 拓海，村上 航介，今西 正幸，吉村 政志，森 勇介，第66回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 12a-W541-9.

(26) 「NaフラックスGaNバルク単結晶の単独転位における漏れ電流特性とバーガースベクトルの解析」，濱地 威明，藤平 哲也，今西 正幸，森 勇介，酒井 朗，第66回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 12a-W541-10.

(27) 「Naフラックス法における4端子法抵抗測定を用いた窒素溶解量のモニタリング」，Ricksen Tandryo，村上 航介，山田 拓海，北村 智子，今西 正幸，吉村 政志，森 勇介，第66回応用物理学会春季学術講演会 (JSAP2019), (2019) 12a-W541-11.

(28) 「Naフラックス法における薄液成長技術を用いたGaN結晶のステップバンチング抑制」，遠藤 清人，山田 拓海，村上 航介，今西 正幸，吉村 政志，森 勇介，第47回結晶成長国内会議 (JCCG-47), (2018) 31a-B04.

(29) 「ホウ酸系光学材料SrB_4O_7の結晶育成及び光学特性評価」，田中 康教，杉田 剛，村井 良多，高橋 義典，今西 正幸，森 勇介，吉村 政志，第47回結晶成長国内会議 (JCCG-47), (2018) 31a-D02.

(30) 「Naフラックス法におけるオフ角サファイア上GaNを種基板とした低転位GaN結晶育成」，武田 直樹 ，山田 拓海 ，今西 正幸 ，森 勇介，第47回結晶成長国内会議 (JCCG-47), (2018) 01p-P34.

(31) 「レーザー誘起結晶化技術によるアスピリンの多形晶出と相移転のその場観察」，釣 優香，丸山 美帆子，藤本 吏輝，岡田 詩乃，安達 宏昭，吉川 洋史，高野 和文，村上 聡，松村 浩

由，井上 豪，今西 正幸，塚本 勝男，吉村 政志，森 勇介，第47回結晶成長国内会議 (JCCG-47), (2018) 01a-C02.

(32) 「繰り返しパルス照射による石英ガラスのレーザー損傷の温度依存性」，小川 遼 ，本越 伸二 ，吉村 政志，實野 孝久 ，藤岡 加奈 ，今西 正幸 ，森 勇介，第79回応用物理学会秋季学術講演会, (2018) 19p-431B-13.

(33) 「Naフラックスサファイア溶解法における大口径・低反りGaN結晶の作製」，山田 拓海，今西 正幸，村上 航介，中村 幸介，吉村 政志 ，森 勇介，第79回応用物理学会秋季学術講演会, (2018) 21p-146-5.

(34) 「ナノビームX線回折法による改良型NaフラックスGaNバルク単結晶の深さ不幸結晶構造解析」，志田 和己，山本 望，藤平 哲也，今西 正幸，森 勇介，隅谷 和嗣，今井 康彦 ，木村 滋，酒井 朗，第79回応用物理学会秋季学術講演会, (2018) 21p-146-7.

(35) 「単点Naフラックス法GaN基板中転位」，水落 博之，津坂 佳幸，松井 純爾，今西 正幸，森 勇介，第79回応用物理学会秋季学術講演会, (2018) 21p-146-8.

(36) 「Naフラックスポイントシード法を用いたGaN結晶成長における転位発生原因の調査」，澤田 友貴，山田 拓海，今西 正幸，吉村 政志，森 勇介，第 10 回 ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, (2018) Fr-P3.

解説

(1) 「Na フラックス法による高品質バルク GaN 結晶育成」，1. 今西正幸，森勇介，CERAMICS JAPAN，Vol.53，No.12，p.846-848 (2018.12.1 発行)

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 excitation voltage pulse shape on the characteristics of atmospheric-pressure nanosecond discharges,” Zoltan Donko, Satoshi Hamaguchi, and Timo Gans, *submitted to* Plasma Sources Sci. Technol. (2019).

(2) “Determination of optimum ion energy for SiC film formation using low-energy $SiCH_3^+$ beam,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, *submitted to* Thin Solid Films.

(3) “The future for plasma science and technology,” Klaus-Dieter Weltmann, Juergen F. Kolb, Marcin Holub, Dirk Uhrlandt, Milan Šimek, Kostya (Ken) Ostrikov, Satoshi Hamaguchi, Uroš Cvelbar, Mirko Černák, Bruce Locke, Alexander Fridman, Pietro Favia, Kurt Becker, Plasma Process Polym. **16** (2018) 197001 (pp. 29). DOI: 10.1002/ppap.201800118

(4) “Ion energy and angular distributions in low-pressure capacitive oxygen RF discharges driven by tailored voltage waveforms,” Zoltán Donkó, Aranka Derzsi, Máté Vass, Julian Schulze, Edmund Schuengel, and Satoshi Hamaguchi, Plasma Sources Sci. Technol. **27** (2018) 104008 (pp.20). DOI: 10.1088/1361-6595/aae5c3

(5) “The effect of photoemission on nanosecond helium microdischarges at atmospheric pressure,” Zoltán Donkó, Satoshi Hamaguchi, Timo Gans, Plasma Sources Sci. Technol.**27** (2018) 054001 (pp. 14). DOI:10.1088/1361-6595/aac301

(6) “Cyclic etching of ITO using H-induced modified-layer,” Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, Kazunori Nagahata, Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, and Tetsuya Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 06JB02 (pp. 5). DOI: 10.7567/JJAP.57.06JB02

(7) “Effects of Hydrogen on the Chemically Enhanced Etching of Tin-doped Indium Oxide (ITO),” Hu Li, Kazuhiro Karahashi, Pascal Friederich, Karin Fink, Masanaga Fukasawa, Akiko Hirata, Kazunori

Nagahata, Tetsuya Tatsumi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 06JC05 (pp. 8). DOI: 10.7567/JJAP.57.06JC05

(8) “Impact of non-thermal plasma surface modification on porous calcium hydroxyapatite ceramics for bone regeneration,” Yu Moriguchi, Dae-Sung Lee, Ryota Chijimatsu, Khair Thamina, Kazuto Masuda, Dai Itsuki, Hideki Yoshikawa, Satoshi Hamaguchi, Akira Myoui, PLOS ONE 13 (2018) e0194303 (pp. 18). DOI: 10.1371/journal.pone.0194303

(9) “Progress in nanoscale dry processes of high-aspect-ratio features: How can we control critical dimension uniformity at the bottom? ,” Kenji Ishikawa, Kazuhiro Karahashi, Tatsuo Ishijima, Sung Il Cho, Simon Elliott, Dennis Hausmann, Dan Mocuta, Aaron Wilson, and Keizo Kinoshita, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 06JA01 (p. 18). DOI: 10.7567/JJAP.57.06JA01

(10) “Injected ion energy dependence of SiC film deposited by low-energy $SiC_3H_9^+$ ion beam produced from hexamethyldisilane,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 420 (2018) 6-11.

(11) “Low-energy mass-selected ion beam production of fragments from tetraethylorthosilicate for the formation of silicon dioxide film,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Thin Solid Films 655 (2018) 22-26.

(12) “Deposition of indium nanoparticles on powdered material by pulse arc plasma to synthesize catalysts for Friedel-Crafts alkylation,” S. Yoshimura, Y. Nishimoto, S. Sugimoto, M. Kiuchi, M. Yasuda, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 16 (2018) 105-110.

(13) “Identification of fragment ions produced from hexamethyldisilazane and production of low-energy mass-selected fragment ion beam,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 430 (2018) 1-5.

(14) “Identification of fragment ions produced from hexamethyldigermane and the production of low-energy beam of fragment ion possessing Ge-C bond,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, AIP Advances 9 (2019) 025008 (pp. 5).

国際会議

(1) “Modeling and Numerical Simulation of Liquid Chemical Reactions, Surface Modification of Biomaterials, and Some Biological Reactions used in Plasma Medicine,” Satoshi Hamaguchi, Kazumasa Ikuse, and Michiro Isobe, *in the Book of Abstracts of* the 7th International Conference on Plasma Medicine (ICPM7) (June 17-22, 2018, Drexel University, Philadelphia, USA). I-15 [invited]

(2) “Plasma Modeling and Simulation,” Satoshi Hamaguchi, Summer School, 7th International Conference on Plasma Medicine (ICPM7) (June 17-22, 2018, Drexel University, Philadelphia, USA). [invited]

(3) “Challenges for the development of plasma-based atomic layer processing − numerical and experimental analyses of plasma-exposed surface reactions at the atomic level,” Satoshi Hamaguchi and Kazuhiro Karahashi, 45th Conference on Plasma Physics, European Physical Society (EPS) (July 2-6, 2018, Žofín Palace, Prague, Czech Republic). I1.301 [invited]

(4) “Surface reactions mechanisms of atomic layer etching for SiO_2, SiN, and metal films,” Satoshi Hamaguchi, Yuki Okada, Michiro Isobe, Tomoko Ito, and Kazuhiro Karahashi, *in the Book of Abstracts of* RUB Japan Science Days 2018 : *Society 5.0, Chance and Risks of Digital Transformation and the Responsibility of Universities* (5-7 July, 2018, Rhuh-Univarsität Bochum, Bochum, Germany) p.20. [invited]

(5) “Physical etching of surfaces made of Lennard-Jones particles: analyses by molecular dynamics simulations,” Nicolas Mauchamp, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* RUB Japan Science Days 2018: *Society 5.0, Chance and Risks of Digital Transformation and the Responsibility of Universities* (5-7 July, 2018, Rhuh-Univarsität Bochum, Bochum, Germany) P.21.

(6) “Current Status and Future Challenges in Modeling and Numerical Simulation for Plasma Medicine,” Satoshi Hamaguchi, Kazumasa Ikuse, Michiro Isobe, Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, and Lenka Zajíčková, 7th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP 2018), Joint International Conference on ICMAP 2018, 14th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST 2018), and 8th International Symposium of Plasma Biosciences (ISPB 2018) (July 24-28, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea.) FB1-3 [invited]

(7) “Investigation of Strong Cell Adhesion to Amine-Rich Plasma Polymers,” Lenka Zajickova, Jirina Medalova, Petra Cernochova, Miroslav Michlicek, Satoshi Hamaguchi, and David Necas, 7th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP 2018), Joint International Conference on ICMAP 2018, 14th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST 2018), and 8th International Symposium of Plasma Biosciences (ISPB 2018) (July 24-28, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea.) SB1-3 [invited]

(8) “Surface Reaction Mechanisms of Hexafluoroacetylacetone (HFAC) on a Nickel or Nickel Oxide Surface for Atomic-Layer Etching (ALE) ,” Abdulrahman Basher, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Masato Kiuchi, Takae Takeuchi, and Satoshi Hamaguchi, Joint International Conference of 7th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP 2018), 14th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST 2018), and 8th International Symposium of Plasma Biosciences (ISPB 2018) (July 24-28, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea.) FC2-2.

(9) “Molecular Dynamics Simulation of Nanometer-Scale Hole Etching,” Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, Joint International Conference of 7th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP 2018), 14th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST 2018), and 8th International Symposium of Plasma Biosciences (ISPB 2018) (July 24-28, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea) TP-064.

(10) “Molecular dynamics simulation of SiO_2 atomic-layer etching (ALE) by fluorocarbon and argon plasmas,” Yuki Okada, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2018) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2018) (July 29-August 1, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea) ALE1-MoA06.

(11) “Interaction of hexafluoroacetylacetone (HFAC) molecules with nickel or nickel oxide film surfaces for atomic-layer etching (ALE) applications,” Abdulrahman Basher, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2018) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2018) (July 29-August 1, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea). ALE-MoP07.

(12) “Reactions of Hexafluoroacetylacetone (hfac) and Metal Surfaces under Low-energy Ion Irradiation,” Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2018) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2018) (July 29-August 1, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea) ALE1-MoA8.

(13) “Etching Reactions of Halogenated Layers Induced by Irradiation of Low-energy Ions and Gas-clusters,” Kazuhiro Karahashi, Tomoko Ito, Satoshi Hamaguchi, AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2018) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2018) (July 29-August 1, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea) ALE2-MoA14.

(14) “Physical Damage Analysis of Atomic Layer Etching of Silicon using Molecular Dynamic

Simulation," Ryoko Sugano, Masaru Kurihara, Kenichi Kuwahara, Satoshi Hamaguchi, AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2018) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2018) (July 29-August 1, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea) ALE2-TuM14.

(15) "Numerical Simulation of Reactions and Transport of Chemical Species in Water Exposed to Atmospheric-Pressure Plasma," Kazumasa Ikuse and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 22nd International Conference on Gas Discharges and Their Applications (Sept. 2-7, 2018, Master Congress Center, Novi-Sad, Serbia) Vol. 2, WS2-1, 634-637. [invited]

(16) "Surface Reaction Analysis by Molecular Dynamics (MD) Simulation for SiO_2 Atomic Layer Etching (ALE)," Satoshi Hamaguchi, Yuki Okada, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahash, AVS 65th International Symposium & Exhibition (Oct. 21-26, 2018, Long Beach Convention Center, Long-Beach, CA, USA) PS+Fr-M06.

(17) "Atomic-Scale Numerical Simulation of a Nanometer-Scale Hole Etching of SiO_2 with a Carbon Mask," Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, American Vacuum Society (AVS) 65th International Symposium & Exhibition (Oct. 21-26, 2018, Long Beach Convention Center, Long-Beach, CA, USA.) PS+AS+EM+SS –MoM01

(18) "Atomic-Layer Etching (ALE) of Nickel or Nickel Oxide Films by Hexafluoroacetylacetone (HFAC) Molecules," Abdulrahman Basher, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Masato Kiuchi, Takae Takeuchi, and Satoshi Hamaguchi, AVS 65th International Symposium & Exhibition (Oct. 21-26, 2018, Long Beach Convention Center, Long-Beach, CA, USA) PS+EM+TF -ThA01

(19) "Mechanisms for Atomic Layer Etching of Metal Films by the Formation of Beta-diketonate Metal Complexes," Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, AVS 65th International Symposium & Exhibition (Oct. 21-26, 2018, Long Beach Convention Center, Long-Beach, CA, USA) PS+EM+TM-ThM4.

(20) "Effects of Light Ion Beam Irradiation in Plasma Etching Processes," Kazuhiro Karahashi, Tomoko Ito, Hu Li, Michiro Isobe, Kohei Mizotani, Shunpei Shigeno, Masanaga Fukasawa, Akiko Hirata, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi AVS 65th International Symposium & Exhibition (Oct. 21-26, 2018, Long Beach Convention Center, Long-Beach, CA, USA) PS+EM+NS+SS-TuA12.

(21) "Molecular Dynamics Study on Collision Cascade Dynamics for Sputtering of Lennard-Jones Particles," Nicolas Mauchamp, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, AVS 65th International Symposium & Exhibition (Oct. 21-26, 2018, Long Beach Convention Center, Long-Beach, CA, USA)PS-FrM05

(22) "Atomistic simulations of plasma-surface interaction for ALD and ALE processes," Satoshi Hamaguchi, Yuki Okada, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, High Performance Computing for Plasma Applications Workshop, 71st Annual Gaseous Electronics Conference (GEC) (Nov. 5-9, Oregon Convention Center, Portland, Oregon, USA) BM4.00005 [invited].

(23) "Etching reactions by polyatomic ion containing fluorine atoms," Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Takuya Hirohashi, Junichi Hashimoto, Mitsuhiro Omura, Hisataka Hayashi, Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 40th international symposium on dry process DPS2018 (Nov. 13-15, 2018, Toyoda Auditorium, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan) P-3, pp.57-58.

(24) "Molecular Dynamics Simulation of Nanometer-Scale Hole Etching of SiO_2 with Carbon Masks," Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Takuya Hirohashi, Junichi Hashimoto, Mitsuhiro Omura, Hisataka Hayashi, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 40th International Symposium on Dry Process DPS2018 (Nov. 13-15, 2018, Toyoda Auditorium, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan) P-11. pp. 73-74.

(25) "Role of F ions on high-speed etching of Si-based substrates," Erin Joy Tinacba, Koichiro Ueda,

Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 40th international symposium on dry process DPS2018 (Nov. 13-15, 2018, Toyoda Auditorium, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan) P-15, pp.81-82.

(26) "General scaling of sputtering yields; molecular dynamics study of Lennard-Jones systems," Nicolas Mauchamp, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 40th international symposium on dry process DPS2018 (Nov. 13-15, 2018, Toyoda Auditorium, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan) P-31, pp.113-114.

(27) "The mechanism of hexafluoroacetylacetone (HFAC) interaction with Ni and NiO surfaces in atomic layer etching (ALE) of magnetic films by organic molecules," Abdulrahman Basher, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Masato Kiuchi, Takae Takeuchi, Kazuhiro Karahashi, Ikutaro Hamada, Yoshitada Morikawa, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 40th international symposium on dry process DPS2018 (Nov. 13-15, 2018, Toyoda Auditorium, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan) G2, pp. 287-288.

(28) "Plasma Surface Functionalization of Biocompatible Materials," Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Satoshi Hamaguchi, 3rd CEITEC Nano User Meeting, Brno, Czech Republic.

(29) "Particle Simulation of Atmospheric Pressure transient discharges including VUV Photon Transport," Zoltan Donko, Satoshi Hamaguchi, Timo Gans, *in the Proceedings of* the 22nd Symposium on Applications of Plasma Processes (SAPP XXII) and the 11th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (Jan. 18-24, 2019, Hotel Sorea TRIGAN, Štrbské Pleso, Slovakia) TL-01 pp.78-82.

(30) "Surface reactions of atomic layer etching processes," Satoshi Hamaguchi, Yuki Okada, Shunpei Shigeno, Michiro Isobe, Tomoko Ito, and Kazuhiro Karahashi, *in the Proceedings of* the 22nd Symposium on Applications of Plasma Processes (SAPP XXII) and the 11th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (Jan. 18-24, 2019, Hotel Sorea TRIGAN, Štrbské Pleso, Slovakia) TL-06, pp. 100-103.

(31) "The interaction between hexafluoroacetylacetone (hfac) with nickel and nickel oxide surfaces for atomic layer etching (ALE) applications," Abdulrahman Basher, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Masato Kiuchi, Takae Takeuchi, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 22nd Symposium on Applications of Plasma Processes (SAPP XXII) and the 11th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (Jan. 18-24, 2019, Hotel Sorea TRIGAN, Štrbské Pleso, Slovakia) TL-11. pp. 122-125.

(32) "Development of osteogenic artificial bone with plasma technology," Joe Kodama, Ryota Chijimatsu, Yuichiro Ukon, Junichi Kushioka, Kunihiko Hashimoto, Hiroyuki Ishiguro, Rintaro Okada, Daisuke Tateiwa, Hiroyuki Tsukazaki, Takashi Kamatani, Shota Takenaka, Takahiro Makino, Yusuke Sakai, Satoshi Hamaguchi, and Takashi Kaito, Orthopaedic Research Society (ORS) Annual Meeting (Feb, 2-5, 2019, Austin Convention Center, Austin, TX) P-2189.

国内会議

(1) 「アトミックレイヤーエッチングにおける表面反応解析」，唐橋一浩、浜口智志，CVD 反応分科会主催第 28 回シンポジウム「アトミックレイヤープロセッシングの基礎と最新技術動向」（2018 年 6 月 4 日，東京大学　弥生キャンパス弥生講堂一条ホール）[招待講演]

(2) 「医療におけるプラズマプロセスの開発」，伊藤智子，「量子ビームによるナノ構造形成とその医療・バイオ応用技術」 調査専門委員会第 5 回委員会（2018 年 6 月 11 日，大阪大学工学研究科オープンイノベーションオフィス，大阪府）[招待講演]

(3) 「SFx^+イオンによる SiO_2 および Si エッチング反応」，唐橋一浩、伊藤智子、橋本惇一、大村光広、林 久貴、浜口智志，第 78 回応用物理学会秋季学術講演会（2018 年 9 月 18-21 日，

名古屋国際会議場、愛知県名古屋市）20p-438-8.

(4) 「オープニング：本シンポジウムのねらい」，浜口智志，シンポジウム: プラズマ・インフォマティクス ～ ビッグデータ解析の活用によるプラズマ科学の発展 ～、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会（2018 年 9 月 18-21 日,名古屋国際会議場、愛知県名古屋市）19p-141-1.

(5) 「アトミックレイヤーエッチング：その科学と技術」，浜口智志、伊藤智子、磯部倫郎、唐橋一浩，シンポジウム:アトミックレイヤープロセスの現状と展望、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会（2018 年 9 月 18-21 日,名古屋国際会議場、愛知県名古屋市）20p-223-6. [招待講演]

(6) 「金属原子層エッチングプロセスにおける錯体形成表面反応解析」，伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志，シンポジウム:アトミックレイヤープロセスの現状と展望、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会（2018 年 9 月 18-21 日,名古屋国際会議場、愛知県名古屋市）20p-223-11.

(7) 「ヘキサメチルジシラザンの解離フラグメントによる低エネルギーケイ素分子イオンビームの生成」，吉村智、杉本敏司、竹内孝江、村井健介、木内正人，第 79 回応用物理学会秋季学術講演会（2018 年 9 月 18-21 日，名古屋国際会議場） 20a-PA1-10

(8) “Atomic-layer etching (ALE) of magnetic films by Hexafluoroacetylacetone (HFAC) molecules,” Abdulrahman Basher, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Masato Kiuchi, Takae Takeuchi, Ikutaro Hamada, Yoshitada Morikawa and Satoshi Hamaguchi, the 79th JSAP Autumn Meeting 2018 (Sep. 18-21, 2018, Venue Nagoya Congress Center, Nagoya, Aichi, Japan) 20p-438-3.

(9) “Molecular Dynamics Simulation of Hole Etching in SiO_2 by Energetic Fluorocarbon Ion Injection,” Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Takuya Hirohashi, Junichi Hashimoto, Mitsuhiro Omura, Hisataka Hayashi, and Satoshi Hamaguchi, 79th JSAP Autumn Meeting 2018 (Sep. 18-21, 2018, Venue Nagoya Congress Center, Nagoya, Aichi, Japan) 20p-438-11.

(10) “Physical etching of surfaces made of Lennard-Jones atoms: a Molecular Dynamics study Nicolas Mauchamp,” Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, The 79th JSAP Autumn Meeting 2018 (Sep. 18-21, 2018, Venue Nagoya Congress Center, Nagoya, Aichi, Japan) 20p-438-10

(11) 「ナノデバイス作製のためのプラズマ制御」，浜口智志，日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会」平成３０年度第５回研究会（2018 年 11 月 22 日、大阪大学中之島センター、大阪府大阪市） [招待講演]

(12) 「最先端プラズマプロセスのシミュレーション」，浜口智志，第 29 回プラズマエレクトロニクス講習会 ~プラズマプロセスの基礎と先端分野への応用~ （2018 年 11 月 20 日、東京大学武田先端知ビル「武田ホール」、東京都文京区）[招待講演]

(13) 「まとめ」，浜口智志，シンポジウム４「データ駆動プラズマ科学 – インフォマティクスで発見を加速する」 プラズマ核融合学会第３５回年会（2018 年 12 月 3 日-6 日、大阪大学コンベンションセンター、大阪府吹田市）

(14) 「遷移金属に対する β-ジケトンによる吸着表面反応の解明」，伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志，第 35 回プラズマ・核融合学会年会(2018 年 12 月 2-6，大阪大学吹田キャンパス、大阪府) 3P08.

(15) 「低エネルギーイオンによるフッ化物層のエッチング反応」，唐橋一浩、伊藤智子、浜口智志，第 35 回プラズマ・核融合学会年会(2018 年 12 月 2-6，大阪大学吹田キャンパス、大阪府) 3P09.

(16) 「解離フラグメントによる有機金属イオンビームの生成とストイキオメトリ結晶成長」，吉村智、杉本敏司、竹内孝江、村井健介、木内正人，プラズマ・核融合学会 第 35 回年会（2018 年 12 月 3-6 日，大阪大学吹田キャンパス内コンベンションセンター） 6Cp05.

(17) 「オープニング・トーク」「総括」，浜口智志，第 10 回プラズマ医療・健康産業シンポジウム、第 2 回病理・法医学教育イノベーションハブの構築シンポジウム/文部科学省・基礎研

究医養成活性化プログラム、第 31 回プラズマ新領域研究会/（公社）応用物理学会・プラズマエレクトロニクス分科会合同開催　（2018 年 12 月 7 日、イイノホール&カンファレンスセンター、東京都千代田区）

(18) 「フッ素を含む分子イオンによるエッチング反応」，唐橋一浩，応用物理学会/シリコンテクノロジー分科会 第 215 回研究集会：（2019 年 2 月 8 日，東京大学，本郷キャンパス）抄録 pp 2-7.　[基調講演]

(19) 「Atomic-Scale Numerical Simulation of a Nanometer-Scale Hole Etching of SiO_2 with a Carbon Mask」，Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi，応用物理学会/シリコンテクノロジー分科会 第 215 回研究集会：（2019 年 2 月 8 日，東京大学，本郷キャンパス）　抄録 pp 25-27. [招待講演]

(20) 「機械学習を用いたスパッタ率予測」，幾世和将、木野日織、浜口智志，第 66 回応用物理学会春季学術講演会（2019 年 3 月 9-19 日，東京工業大学大岡山キャンパス，東京都目黒区）11p-W641-6.

(21) “The Amino Group Effect of Plasma Irradiation for Surface Treatment on Hydroxyapatite (HA) Artificial Bone,” Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Joe Kodama, Takashi Kaito, Chieko Asamori, Miroslav Michlicek, David Necas, Lenka Zajickova, Satoshi Hamaguchi, 66th JSAP Spring Meeting 2019 (March 9 – 12, 2019, Tokyo Institute of Technology, Ookayama Campus, Tokyo, Japan) 9p-W241-9.

(22) “Molecular Dynamics Simulation of SiO_2 Etching by Energetic Fluorocarbon Ions,” Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, 66th JSAP Spring Meeting 2019 (March 9 – 12, 2019, Tokyo Institute of Technology, Ookayama Campus, Tokyo, Japan) 11p-W641-5.

(23) “Molecular dynamics simulation of SiO_2 etching by NF_2^+ and $C_2F_5^+$ ions,” Erin Joy Tinacba , Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, 66th JSAP Spring Meeting, 2019 (March 9 – 12, 2019, Tokyo Institute of Technology, Ookayama Campus, Tokyo, Japan) 10a-W934-5.

(24) 「ヘキサフルオロアセチルアセトンによる遷移金属(Ni, Co)におけるサーマルエッチング反応解析」，伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志，第 66 回応用物理学会春季学術講演会（2019 年 3 月 9-19 日，東京工業大学大岡山キャンパス，東京都目黒区）11p-W641-8.

(25) 「フッ素原子を含むイオンによるエッチング反応」，唐橋一浩、伊藤智子、橋本 惇一、大村光広、林久貴、浜口智志，（2019 年 3 月 9-19 日，東京工業大学大岡山キャンパス，東京都目黒区）11p-W641-9

(26) 「プラズマ原子層プロセシングにおけるアセチルアセトン-酸化ニッケル表面反応の ab initio DFT 計算」，中村花菜、伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志、竹内孝江，日本化学会第９９春季年会　（2019 年甲南大学岡本キャンパス、兵庫県神戸市）1PA-167.

著書・解説

(1) “Simulation of Reactive Species: Kinetics in Aqueous Phase,” Kazumasa Ikuse and Satoshi Hamaguchi, Chap. 2.9, *Plasma Medical Science* (*ed.* Shinya Toyokuni, Masaru Hori, Yuzuru Ikehara, and Fumitaka Kikkawa, Academic Press, Elsevier, London 2018) pp. 100 - 107.

(2) “Molecular Dissection of Biological Effects for Mouse Embryonic Stem Cells Differentiation Treated by Low-Temperature Atmospheric-Pressure Plasma (APP),” Shoko Nishihara and Satoshi Hamaguchi, Chap. 6.6, *Plasma Medical Science* (*ed.* Shinya Toyokuni, Masaru Hori, Yuzuru Ikehara, and Fumitaka Kikkawa, Academic Press, Elsevier, London 2018). pp. 353-359.

(3) 「特集解説 : プラズマ液体相互作用の理論・数値シミュレーション」，浜口智志、幾世和将，静電気学会誌　42 巻 3 号 (2018) pp. 118-123.

(4) 「最先端プラズマプロセスのシミュレーション」，浜口智志，第 29 回プラズマエレクトロニクス講習会 ~プラズマプロセスの基礎と先端分野への応用~　テキスト　(2018) pp. 35-55.

（応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会編、応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会、東京）

特許

(1) 特願 2018-150717「人工骨、及び人工骨の製造方法」(出願日：2018 年 8 月 9 日) 出願人：大阪大学、株式会社 Aimedic MMT 発明者：浜口智志、出口智子、枡本敏司、吉川秀樹、海渡貴司、朝森千永子

(2) 特願 2019-003234 「酸化物半導体膜のエッチング方法」（出願日：2019 年 1 月 11 日）出願人：ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社、発明者：平田瑛子、辰巳哲也、深沢正永、浜口智志、唐橋一浩

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) “Low-energy mass-selected ion beam production of fragments from tetraethylorthosilicate for the formation of silicon dioxide film”, S. Yoshimura, S. Sugimoto, T, Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Thin Solid Films 655 (2018) 22-26.

(2) “Identification of fragment ions produced from hexamethyldisilazane and production of low-energy mass-selected fragment ion beam”, S. Yoshimura, S. Sugimoto, T, Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 430 (2018) 1-5.

国内会議

(1) 「ヘキサメチルジシラザンの解離フラグメントによる低エネルギーケイ素分子イオンビームの生成」，吉村智，杉本敏司，竹内孝江，村井健介， 木内正人， 第 79 回応用物理学会秋期学術講演会, 20a-PA1-10, 2018 年 9 月 20 日.

(2) 「プラズマ表面処理を用いた官能基修飾によるバイオマテリアルの生体親和性向上」，大野一平，杉本敏司，伊藤智子，Anjar A.H.，小玉 城，千々松良太，海渡貴司，朝森千永子，浜口智志， 第 35 回プラズマ・核融合学会年会，5Ca03, 2018 年 12 月 5 日.

(3) 「The Amino Group Effect of Plasma Irradiation for Surface Treatment on Hydroxyapatite (HA) Artificial Bone」，Anjar A. H.，Tomoko Ito，Satoshi Sugimoto，Joe Kodama，Takashi Kaito，Chieko Asamori，Miroslav Michlicek，David Necas，Lenka Zajickova，Satoshi Hamaguchi， 第 66 回応用物理学会春期学術講演会, 9p-W241-9, 2019 年 3 月 9 日.

特許

(1) 「人工骨、及び人工骨の製造方法」，出願番号：2018-15071，発明者：浜口智志、出口智子、杉本敏司、海渡貴司、吉川秀樹、朝森千永子.

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) “A Proposal of Remedies for Oral Diseases Caused by Candida: A MiniReview”, Tomoko Ohshima, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Nobuko Maeda, Front. Microbiol., Vol. 9, 1522 (2018).

(2) “Investigation of a novel sterilization method for biofilms formed on titanium surfaces”, Rei Nagao, Daisuke Esaki, Yukie Shibata, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Yasunori Ayukawa, Yasuyuki

Matsushita, Masaaki Matsuzaki, Kiyoshi Koyano, Dental Materials Journal, (2019). (in publish)

(3) “Propagation of plasma bullet in impurity-controlled working gas: from standard to ultrapure atmospheric pressure plasma”, Takumi Hada, Toshiki Ikeda, Mika Yoshida, Katsuhisa Kitano, Kei Shinada, Mitsutoshi Aramaki, Plasma and Fusion Research, Vol. 14, 3406068 (2019). (in publish)

(4) “Plasma disinfection via the reduced-pH method using an ex vivo porcine contaminated skin model”, Takashi Yokoyama, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Journal of Physics D: Applied Physics, (2019). (accepted)

国際会議

(1) “Peroxynitric acid ($HOONO_2$) is the most valuable chemical species in plasma-treated water for effective and safe disinfection”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, The 7th International Conference on Advanced Plasma Technologies (ICAPT-7), Hue, Vietnam, Feb. 24- Mar. 1 (2019). (Invited talk)

(2) “Chemical kinetics of the sterilization by peroxynitric acid ($HOONO_2$) in plasma-treated water”, K. Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, Y. Kawashima, T. Yokoyama, A. Tani, The 71st Gaseous Electronics Conference (GEC), Portland, USA, Nov. 5-9 (2018)

(3) “Propagation of plasma bullet in impurity-controlled working gas: from standard to ultrapure atmospheric pressure plasma”, Takumi Hada, Toshiki Ikeda, Mika Yoshida, Katsuhisa Kitano, Kei Shinada, Mitsutoshi Aramaki, The 27th International Toki Conference on Plasma and Fusion Research & The 13th Asia Pacific Plasma Theory Conference, Ceratopia Toki, Gifu, Japan, Nov. 19-22 (2018).

(4) “Bactericidal property of peroxynitric acid ($HOONO_2$) in cryo-preserved plasma-treated water with the reduced-pH method for effective and safety disinfection”, K. Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, Y. Kawashima, A. Tani, 7th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-7), Drexel University, Philadelphia, USA, June 17-22 (2018).

(5) “Effective and safe plasma disinfection on contaminated skin model using porcine skin tissue by the reduced-pH method”, T. Yokoyama, S. Ikawa, K. Kitano, 7th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-7), Drexel University, Philadelphia, USA, June 17-22 (2018).

国内会議

(1) 「プラズマ誘起液中化学反応場の反応速度論的な理解」、北野勝久、井川聡、中島陽一、横山高史、谷篤史、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、（2019/3/9-12）.

(2) 「プラズマ殺菌のメカニズム解析を目的とした過硝酸とアミノ酸の反応性の速度論的評価」、横山高史、宮崎慎也、井川聡、北野勝久、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、（2019/3/9-12）.

(3) 「過硝酸溶液を用いたすんごい殺菌技術　～プラズマ 2.0～」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、横山高史、大島朋子、座古保、10th バイオメディカルインターフェースワークショップ、久米島、沖縄、（2018/3/2-5）.

(4) 「医療器具消毒を目的とした過硝酸による血液汚染モデルの殺菌」、横山高史、宮崎慎也、井川聡、北野勝久、10th バイオメディカルインターフェースワークショップ、久米島、沖縄、（2018/3/2-5）.

(5) 「過硝酸によるウイルス不活化およびそのメカニズム」、小豆澤友希、井川聡、北野勝久、座古保、10th バイオメディカルインターフェースワークショップ、久米島、沖縄、（2018/3/2-5）.

(6) 「プラズマ処理水による生体消毒と生体安全性」、北野勝久、井川聡、横山高史、大島朋子、桃井保子、第３５回プラズマ・核融合学会年会、大阪大学（2018/12/3-6）.

(7) 「低 pH 法を用いた大気圧低温プラズマによる汚染皮膚モデルの殺菌」、横山 高史、井川聡、北野勝久、第３５回プラズマ・核融合学会年会、大阪大学（2018/12/3-6）.
(8) 「大気圧低温プラズマ処理がスプラウト種子の吸水と発芽に与える影響」、友光平、横山高史、井川聡、吉村信次、北野勝久、第３５回プラズマ・核融合学会年会、大阪大学（2018/12/3-6）.
(9) 「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３５回プラズマ・核融合学会年会、大阪大学（2018/12/3-6）.
(10) 「ウルトラピュア大気圧 He プラズマ中の He 準安定原子の寿命測定」、池田隼輝、羽田拓実、吉田実加、品田恵、北野勝久、荒巻光利、第３５回プラズマ・核融合学会年会、大阪大学（2018/12/3-6）.
(11) “Application of peroxynitric acid in plasma-treated water for safe and effective disinfection”, K. Kitano, S. Ikawa Y. Nakashima, T. Ohshima, A. Tani, 第 28 回日本 MRS 年次大会、北九州国際会議場、福岡（2018/12/18-20）.（招待講演）
(12) 「過硝酸溶液を利用した世界初の殺菌手法」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、日本防菌防黴学会 第 45 回年次大会（平成 30 年度）、タワーホール船堀、東（2018/11/13）.（招待講演）
(13) 「リポソームを用いたプラズマ処理水による細胞内酸化ストレスの化学反応速度論的評価」、北野勝久、寺脇大紘、横山高史、井川聡、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、（2017/9/21）.
(14) 「過硝酸溶液による機器滅菌と生体消毒が可能な殺菌技術」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、イノベーションジャパン２０１８、東京ビッグサイト（2018/8/30-31）.
(15) 「不純物制御によるウルトラピュア大気圧プラズマジェット中のプラズマビュレットの伝播特性の変化」、羽田拓実、池田隼輝、吉田実加、北野勝久、品田恵、荒巻光利、プラズマ科学のフロンティア 2018 研究会、核融合科学研究所、岐阜（2018/8/29-8/31）.
(16) 「ウルトラピュア大気圧 He プラズマ中の極微量不純物の He 準安定原子への影響」、池田隼輝、羽田拓実、吉田実加、北野勝久、品田恵、荒巻光利、プラズマ科学のフロンティア 2018 研究会、核融合科学研究所、岐阜（2018/8/29-8/31）.
(17) 「過硝酸を用いたウイルスの新規不活化法」、小豆澤友希、井川聡、北野勝久、座古保、2018 年日本化学会中国四国支部大会、愛媛大学、愛媛、（2017/11/17-18）.
(18) 「新規殺菌剤過硝酸を用いたノロウイルスモデルの不活化」、小豆澤友希、井川聡、北野勝久、座古保、第７０回日本生物工学会大会、関西大学、大阪（2018-9/5-7）.
(19) 「過硝酸溶液の濃度が根面う蝕モデル歯の殺菌効果に及ぼす影響」、岩木達哉、田﨑達也、大島朋子、井川聡、北野勝久、前田伸子、桃井保子、第１４９回日本歯科保存学会２０１８年度秋季学術大会、みやこめっせ、京都（2018/11/1-2）.

特許

(1) 日本国出願 (特願 2018-225975、「過硝酸の濃度検出方法および装置、並びに殺菌用過硝酸の生成装置」、出願人：大阪産業技術研究所、大阪大学、発明者：中島陽一、井川聡、北野勝久).

表面反応制御設計研究部門　環境反応設計分野

論文

(1) “Development of a Computer Simulation Modelof Intravascular Laser-Tissue Thermal Interaction for Endovenous Laser Ablation”, Saki Nozoe1, Hisanao Hazama1, Kunio Awazu, Nippon Laser Igakkaishi, 39(4), 293-302 (2019).

(2) “Medical applications of reflectance spectroscopy in the diffusive and sub-diffusive regimes”, S Akter, MG Hossain, I Nishidate, H Hazama, K Awazu, Journal of Near Infrared Spectroscopy 26 (6), 337-350(2018).
(3) “Determination of optical properties of human brain tumor tissues from 350 to 1000 nm to investigate the cause of false negatives in fluorescence-guided resection with 5-aminolevulinic acid”, Norihiro Honda; Katsunori Ishii; Yoshinaga Kajimoto; Toshihiko Kuroiwa; Kunio Awazu, Journal of biomedical optics 23 (7), 075006(2018).
(4) 「LED 光源光音響イメージングにおける信号増幅器の増幅度が光音響信号の SNR に及ぼす影響」, 阿賀野 俊孝, 粟津 邦男, 日本レーザー医学会誌, 39(4), 315-323 (2019)
(5) 「LED 光源光音響イメージングによるヒトリンパ系の in vivo リアルタイム画像化」, 阿賀野 俊孝, 佐藤 直人, 繁田 裕介, 上村 哲司, 粟津 邦男, 日本レーザー医学会誌, 39(1), 11-16 (2018)

国際会議

(1) “Fluorescence imaging of photosensitizers in biological tissues for photodynamic diagnosis during interstitial photodynamic therapy”, Takahiro Nishimura, Kunio Awazu, SPIE. PHOTONICS WEST (2019.2.2-7, The Moscone Center, San Francisco, USA)
(2) “Influence of excitation light pulse characteristics to image quality in LED-based photoacoutic imaging system”, Toshitaka Agano, Naoto Sato, Kunio Awazu, SPIE. PHOTONICS WEST (2019.2.2-7, The Moscone Center, San Francisco, USA)
(3) “Comparison of a Continuous Flow Infrared Laser Desorption Electrospray Ionization and ESI in Measurement of Peptide Solution Containing Detergent or buffer”, Koichi Kimura, Hisanao Hazama, Kunio Awazu, 65th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics (2018.6.3-7, San Diego Convention Center, San Diego, CA)
(4) “One Micrometer Spatial Resolution Imaging MS of Intracellular Molecules Using Atmospheric Pressure Laser Ionization with a Transmission Geometry Optical System”, Hayato KAWAI, Hisanao Hazama, Kunio AWAZU, 65th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics (2018.6.3-7, San Diego Convention Center, San Diego, CA)

国内会議

(1) 「ピコ秒レーザー治療機器に対する計算的評価手法の開発」, 下条裕、西村隆宏、粟津邦男, レーザー学会学術講演会第 39 回年次大会(2019.1.12-14, 東海大学高輪キャンパス)
(2) 「PDT 治療計画支援に向けた計算機シミュレータの開発」, 伊豆元敦貴、西村孝宏、間久直、粟津邦男, 第 5 回先端 PDDT フォーラム(2018.12.22, 橿原コンベンションルーム 奈良)
(3) 「未分化型粘膜内胃癌に対する PDD に向けた励起波長の検討」, 井原大祐, 野口拓真, 西村隆宏, 間久直, 粟津邦男, 第 5 回先端 PDDT フォーラム(2018.12.22, 橿原コンベンションルーム 奈良)
(4) 「ピコ秒レーザー治療における正常皮膚組織に対する熱損傷の in silico 評価」, 下条裕、西村隆宏、粟津邦男, LASER WEEK in Tokyo（2018.11.1-2, 京王プラザホテル　東京都新宿区）
(5) 「悪性脳腫瘍に対する刺入型光線力学療法の治療効果シミュレーション」, 伊豆元敦貴、西村隆宏、間久直、池田直兼、梶本宜永、黒岩敏彦、粟津邦男, LASER WEEK in Tokyo（2018.11.1-2, 京王プラザホテル　東京都新宿区）
(6) 「Q スイッチ Er:YAG レーザー照射象牙質に対するレジン接着のメカニズムに関する研究」, 近藤　聡太・間　久直・谷口　あや・関根　伸一・田中　健司・秋山　茂久・粟津　邦男, 第 30 回記念 日本レーザー歯学会総会・学術大会（2018.10.20-21, 日本歯科大学生命歯学部 富士見ホール, 東京都千代田区）
(7) 「レーザー歯学 30 年～来し方・行く末～」, 粟津邦男, 第 30 回記念 日本レーザー歯学会

総会・学術大会（2018.10.20-21，日本歯科大学生命歯学部 富士見ホール，東京都千代田区）

(8) 「炭酸ガスレーザーを用いた内視鏡的粘膜下層剥離術におけるヒト大腸に対する安全性評価」，野口拓真，間久直，森田圭紀，粟津邦男，第 31 回日本レーザー医学会関西地方会（2018.7.21，高知市文化プラザ，高知県高知市）

(9) 「大気圧連続流赤外レーザーエレクトロスプレーイオン化法を用いた緩衝液または塩を含んだペプチド試料の測定および ESI 法との比較」，木村公一 間久直 粟津邦男，Mass Spectrometry and Proteomics 2018 (MSP2018)(2018.5.15-18，ホテル阪急エキスポパーク，大阪府吹田市)

(10) 「細胞内分子イメージングに向けた大気圧レーザーイオン化質量分析のための透過照射光学系の開発」，川井颯人、間久直、粟津邦男，Mass Spectrometry and Proteomics 2018 (MSP2018)(2018.5.15-18，ホテル阪急エキスポパーク，大阪府吹田市)

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) “Energy condition of isothermal magnetoelectric switching of perpendicular exchange bias in Pt/Co/Au/Cr_2O_3/Pt stacked film”, Thi Van Anh Nguyen, Yu Shiratsuchi, Shogo Yonemura, Tatsuo Shibata, and Ryoichi Nakatani, Journal of Applied Physics 124 (2018) 233902.

(2) “Determination of specific ion positions of Cr^{3+} and O^{2-} in Cr_2O_3 thin films and their relationship to exchange anisotropy at Co/Cr_2O_3 interfaces”, Yu Shiratsuchi, Yuuta Nakano, Nobuhito Inami, Tetsuro Ueno, Kanta Ono, Reiji Kumai, Ryoko Sagayama, and Ryoichi Nakatani, Journal of Applied Physics 123, (2018) 103903.

(3) 「磁性ドットアレイによるリザーバーコンピューティングにおける非線形性」，辻本 知輝，野村 光，古田 大志，鈴木 義茂，中谷 亮一，電子情報通信学会技術研究報告，ITE42-15, (2018) 11-14.

(4) “Antiferromagnetic domain wall creep driven by magnetoelectric effect”, Yu Shiratsuchi, Hiroaki Yoshida, Yoshinori Kotani, Kentaro Toyoki, Thi Van Anh Nguyen, Tetsuya Nakamura and Ryoichi Nakatani, APL Materials, 6 (2018) 121104.

(5) “Observation of the magnetoelectric reversal process of the antiferromagnetic domain”, Yu Shiratsuchi, Shunsuke Watanabe, Hiroaki Yoshida, Noriaki Kishida, Ryoichi Nakatani, Yoshinori Kotani, Kentaro Toyoki and Tetsuya Nakamura, Applied Physics Letters, 113 (2018) 241103.

(6) “Frustration and relaxation of antiferromagnetic domains reversed by magneto-electric field cooling in a Pt/Co/Au/Cr_2O_3/Pt-stacked film”, Y. Shiratsuchi, S. Watanabe, S. Yonemura, T. Shibata and R. Nakatani, AIP Advances 8 (2018) 125313.

(7) “Magnetoelectric control of antiferromagnetic domain state of Cr_2O_3 thin film toward spintronic application”, Yu Shiratsuchi, Thi Van Anh Nguyen and Ryoichi Nakatani, Journal of Magnetics Society of Japan, Vol. 42, No. 6 (2018) 119-126.

(8) “Synthesis of Co-doped β-$FeSi_2$/Si composites through eutectoid decomposition and its thermoelectric properties”, Farah Liana Binti Mohd Redzuan, Mikio Ito, Masatoshi Takeda, Journal of Materials Science, Vol.53, (2018), 7683-7690.

(9) “Phosphorus doping in n-type β-$FeSi_2$/Si composites and its effects on thermoelectric properties”, Farah Liana Binti Mohd Redzuan, Mikio Ito, Masatoshi Takeda, Intermetallics, (2019) in press.

国際会議

(1) “Thermoelectric performance of heterogeneous β-$FeSi_2$/Si composites synthesized by eutectoid

decomposition", Mikio Ito, The Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018), Kitakyusyu City, Japan, 2018 年 4 月 10-13 日. (Invited Speaker)

(2) "Effects of P doping on the thermoelectric performance of heterogeneous β-$FeSi_2$/Si composites", Mikio Ito, Farah Liana, Masatoshi Takeda, International Conference on PROCESSIMG & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC 2018), Paris, France, 2018 年 7 月 9-13 日. (Invited Speaker)

(3) "Influence of Cu addition to Si precipitations in n-type β-$FeSi_2$/Si composites and its thermoelectric properties", Farah Liana Binti Mohd Redzuan, Mikio Ito, Masatoshi Takeda, 5th International Conference on Material Science & Smart Materials (MSSM 2018), Paisley, UK, 2018 年 8 月 7-10 日.

(4) "Sintering of electrically conductive powders by directly applied current heating", Mikio Ito, 2018 The International Conference on Nanostructures, Nanomaterials and Nanoengineering (ICNNN 2018), Hokkaido, Japan, 2018 年 10 月 26-29 日. (Keynote Speaker)

(5) "Rapid and energy-saving sintering of electrically conductive powders by directly applied current heating", Mikio Ito, 2019 4th International Conference on Smart Materials Applications (ICSMA 2019), Tokyo, Japan, 2019 年 1 月 19-21 日. (Plenary Speaker)

国内会議

(1) 「ナノマグネット・リカレントニューラルネットワークおける短期記憶能力と非線形演算能力」, 鍬開雄規, 野村　光, 古田大志, 鈴木義茂, 中谷亮一, 第 42 回日本磁気学会学術講演会, 東京, (2018).

(2) 「Pt/Co/Au/Cr_2O_3/Pt 積層膜における電気磁気冷却による垂直交換バイアス反転過程 」, 白土 優, 渡邊駿介, 米村祥吾, 中谷亮一, 第 42 回日本磁気学会学術講演会, 東京, (2018).

(3) 「Ir/Spacer (=Au, Cu, Ti)/Cr_2O_3 積層膜における非線形ホール効果」, 青野 晃, 白土　優, 森山貴広, 飯野達也, 小野輝男, 中谷亮一, 日本金属学会 2018 年秋期大会, 仙台, (2018).

(4) 「Co- Pt ナノ粒子を合成した PfV 結晶の磁気特性評価」, 福西亮太, 白土　優, 岸田憲明, 中谷亮一, 東浦彰史, 田口英次, 保田英洋, 日本金属学会 2018 年秋期大会, 仙台, (2018).

(5) 「(Pt, Ir)/spacer/Cr_2O_3 薄膜における非線形ホール効果」, 青野 晃, 白土 優, 飯野卓也, 森山貴広, 小野輝男, 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, (2019).

(6) 「Pt/Co/Au/Cr_2O_3/Pt 積層膜における垂直交換バイアスの高温再発現現象」, 徳永大将, 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, (2019).

(7) 「規則的に配置した 2×10 個の磁性ドットによるリザーバーコンピューティングにおける非線形演算」, 鍬開雄規, 野村 光, 古田大志, 辻本 知輝, 鈴木義茂, 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, (2019).

(8) "Two-bit input binary task with reservoir computing using nanomagnet array", 辻本知輝, 野村光, 古田大志, 鍬開雄規, 中谷亮一, 鈴木義茂, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, (2019).

(9) 「Pt/Co/Au/Cr_2O_3/Pt 積層膜における垂直交換バイアスの高温再発現現象」, 白土　優, 徳永大将, 中谷亮一, 日本金属学会 2019 年春期大会, 東京, (2019).

(10) 「直接通電焼結における緻密化挙動に及ぼす加熱速度の影響」, 吉田優太郎, 井藤幹夫, 粉体粉末冶金協会平成 30 年春期大会, 5 月 14 日, 京都, (2019).

(11) 「SPS 成形したダイヤモンド粒子分散 Cu 基複合材料の放熱特性に及ぼす B 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, 第 23 回通電焼結研究会, 12 月 6 日, 長岡, (2018). （招待講演）

著書・解説

(1) 「熱電セラミックス粉末粉末の焼結挙動に及ぼす直接通電加熱の効果」，井藤幹夫，セラミックス，Vol.53, No.9 (2018), 619-621.

材料・構造・機能設計研究部門　機能分子材料設計分野

論文

(1) “Cross-Coupling Reaction of Alkyl Halides with Alkyl Grignard Reagents Catalyzed by Cp-Iron Complexes in the Presence of 1,3-Butadiene”, Takanori Iwasaki, Ryohei Shimizu, Reiko Imanishi, Hitoshi Kuniyasu, and Nobuaki Kambe, Chem. Lett., Vol. 47, No. 6, (2018), 763-766.

(2) “Ni-catalyzed Dimerization and Hydroperfluoroarylation of 1,3-Dienes”, Takanori Iwasaki, Xin Min, Asuka Fukuoka, Longzhi Zhu, Renhua Qiu, Tao Yang, Masahiro Ehara, Arumugam Sudalai, and Nobuaki Kambe, J. Org. Chem., Vol. 86, No. 16, (2018), 9267-9277.

(3) “Synthesis of Cyclopropane Fatty Acids by C(sp^3)–C(sp^3) Cross-coupling Reaction and Formal Synthesis of α-Mycolic Acid”, Takanori Iwasaki, Shohei Terahigashi, Yufei Wang, Arisa Tanaka, Hanqing Zhao, Yukari Fujimoto, Koichi Fukase, and Nobuaki Kambe, Adv. Synth. Catal., Vol. 360, No. 19, (2018), 3810-3817.

(4) “Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[*a*,*f*]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[*a*]naphtho[2,1-*f*]pentalene and Dinaphtho[2,1-*a*,*f*]pentalene”, Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, and Makoto Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 560-571.

(5) “Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,O-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction”, Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, *Organic Letters* **2018**, *20*, 4148-4152.

(6) “Construction of Polycyclic π-Conjugated Systems Incorporating an Azulene Unit Following the Oxidation of 1,8-Diphenyl-9,10-bis(phenylethynyl)phenanthrene”, Akihito Konishi, Atsushi Morinaga, Makoto Yasuda, *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24* 8548-8552.

(7) “1,8-Diphenyl-9,10-Bis(arylethynyl)phenanthrenes: Synthesis, Distorted Structure, and Optical Properties”, Akihito Konishi, Atsushi Morinaga, Gaku Fukuhara, Masaki Nishijima, Tadashi Mori, Toshiyuki Kida, Makoto Yasuda, *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24*, 6625-6631.

国際会議

(1) “Synthesis and Characterization of π-Extended Non-alternant Hydrocarbons” KONISHI, Akihito; Morinaga, Atsushi; YASUDA, Makoto, the 14th Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019), 8th, February, 2019, Bangkok.

(2) “Diastereoselective Synthesis of Triols Bearing Four Stereocenters: Reactivity of Chelated Germyl Enolates from α,β-Unsaturated Ketones and Ge(II) Salt” Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, The International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry 14 (IKCOC 14) PA(C)-26, 13th November, 2018, Kyoto.

(3) “Synthesis and Characterization of a Polycyclic π-Conjugated System Incorporating an Azulene Unit” KONISHI, Akihito; Morinaga, Atsushi; YASUDA, Makoto, ICPAC Langkawi 2018, 31st October, 2018, Langkawi.

(4) “Highly Diastereoselective Aldol Reaction by Chelated Germyl Enolates and Transformation into Functionalized Triols Bearing Multi-Stereocenters” Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, ICPAC Langkawi 2018, 31st October, 2018, Langkawi.

(5) “Synthesis and Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Planarized Seven Membered

Rings” Akihito Konishi, Koki Horii, Makoto Yasuda, JGP Workshop: Sustainability-Oriented Organic Synthesis P2-6, September, 2018, Kyoto.

(6) “The Electronic Effects of Aryl Groups around the Boron Atom on the Catalytic Activity of Cage-Shaped Borates” Akihito Konishi, Daiki Tanaka, and Makoto Yasuda, International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis P03, August, 2018, Kyoto.

国内会議

(1) 「ニッケル触媒によるパーフルオロアレーン、ジエン、グリニャール試薬の多成分反応」, 岩﨑孝紀、福岡明日香、関　欣、横山　航、国安 均、神戸宣明, 第16回次世代を担う有機化学シンポジウム（2018年5月18-19日、大阪(大阪大学吹田キャンパス)）口頭発表1-01 (5月18日)

(2) 「クロスカップリング反応による光学活性第二級アルコールの合成と不斉認識に関する研究」, 西尾美保、岩﨑孝紀、神戸宣明, 新学術領域研究 「反応集積化が導く中分子戦略：高次生物機能分子の創製」第6回成果報告会（2018年6月1-2日、東京(早稲田大学国際会議場)）ポスター発表A2-15 (6月1日)

(3) 「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―フッ素の特性を活かしたLate-Stageアルキル化」, 岩﨑孝紀, 山下晃司、国安均、神戸宣明, 第113回有機合成シンポジウム（2018年6月6-7日、愛知(名古屋大学坂田・平田ホール)）, 口頭発表B-4 (6月6日)

(4) 「Rh-catalyzed cross-coupling reaction of cyclic ethers with Grignard reagents via site-selective C-O bond cleavage」, 石賀渉、岩﨑孝紀、神戸宣明, 第 65 回有機金属化学討論会（2018 年 9 月 19-21 日、同志社大学今出川キャンパス）, ポスター発表 P2-67 (9 月 20 日)

(5) 「Rh-catalyzed cross-coupling reaction of vinylic ethers with aryl Grignard reagents via C-O bond cleavage: improvement of catalytic efficiency based on mechanistic study」, 岩﨑孝紀、赤星百映、神戸宣明, 第 65 回有機金属化学討論会（2018 年 9 月 19-21 日、同志社大学今出川キャンパス）, ポスター発表 P2-66 (9 月 20 日)

(6) 「Synthesis of an anionic diaryliridium(I) complex bearing COD ligand and its structure」, 赤岩寿一、岩﨑孝紀、神戸宣明, 第 65 回有機金属化学討論会（2018 年 9 月 19-21 日、同志社大学今出川キャンパス）, ポスター発表 P2-74 (9 月 20 日)

(7) “クムレン構造が複数連結された分子の合成とその性質”, 小西彬仁･佐竹将弥･安田　誠, 日本化学会第 99 春季年会 1H2-03, 甲南大学, 2019 年 3 月 16-19 日(口頭 A 講演).

(8) “*N*-置換 2-アザフェナレニルの合成と物性”, 片山幸二・掘井康稀・小西彬仁・西田純一・北村千寿･安田 誠･川瀬　毅, 日本化学会第 99 春季年会 1H2-10, 甲南大学, 2019 年 3 月 16-19 日(口頭 A 講演).

(9) “Synthesis and Properties of Bisfluorenoheptalene: Topological Control of Electronic Structure of PAH”, HORII, Koki; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto, The 99th CSJ Annual Meeting, 1H2-11, Konan University (Oral A).

(10) “Functionalization of Organogermanium Compounds: Stereoselective Synthesis of Triols and Regioselective Synthesis of dienes”, MINAMI, Yohei; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto, The 99th CSJ Annual Meeting, 2H4-27, Konan University (Oral B).

(11) “Electronic and Steric Controls of Catalytic Activity of Cage-Shaped Borates by Various Aryl Groups Surrounding the Boron Center”, TANAKA, Daiki; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto, The 99th CSJ Annual Meeting, 3D1-09, Konan University (Oral A).

(12) “アリルゲルマニウムを用いた高周期 14 族アリル金属化合物の構造決定とアリル化反応の機構解明”, 南　陽平･西田健人･小西彬仁･安田　誠, 日本化学会第 99 春季年会 3D1-31, 甲南大学, 2019 年 3 月 16-19 日(口頭 A 講演).

(13) “縮環制御に基づいた非交互炭化水素類の合成と物性”, 小西　彬仁, パイスター分子制御による未来型物質変換研究拠点 2018 年度公開シンポジウム　2018 年 12 月 15 日(招待講演)
(14) “アリルゲルマニウムを用いた高周期 14 族アリル化合物の構造とアリル化反応の機構解明” 南　陽平、西田健人、小西彬仁、安田　誠, 第 45 回有機典型元素化学討論会 P-49, 朱鷺メッセ：新潟コンベンションセンター, 2018 年 12 月 13-15 日(ポスター発表).
(15) “平面七員環構造を有するビスフルオレノヘプタレンの合成と物性”, 小西彬仁・掘井康稀・安田　誠, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 P8-24, タワーホール船堀, 2018 年 10 月 23-25 日日(ポスター発表).
(16) “キレート型ゲルミルエノラートによる多点立体中心の構築：高ジアステレオ選択的アルドール反応と官能性化合物への変換”, 南 陽平・小西 彬仁・安田 誠, 第 65 回有機金属化学討論会 O1-11, 同志社大学,　2018 年 9 月 19-21 日(口頭発表).
(17) “ルイス酸触媒の高機能化を指向したホウ素周囲の反応場制御：芳香族置換基の電子的および立体的効果”, 小西彬仁・田中大貴・安田　誠, 第 29 回基礎有機化学討論会 2P056, 東京工業大学, 2018 年 9 月 6-8 日(ポスター発表).
(18) “ビスブタトリエン誘導体の合成とそのクムレン結合間の反応に関する研究”, 小西彬仁・佐竹将弥・安田　誠, 第 29 回基礎有機化学討論会 2P028, 東京工業大学, 2018 年 9 月 6-8 日(ポスター発表).
(19) “カゴ型ホスファイトの合成と不斉配位子への展開”, 小西彬仁・富田和馬・安田　誠, 第 29 回基礎有機化学討論会 1P063, 東京工業大学, 2018 年 9 月 6-8 日(ポスター発表).
(20) “平面なヘプタレン構造を持つ縮合多環炭化水素の合成と物性”, 小西彬仁・掘井康稀・安田誠, 第 29 回基礎有機化学討論会 1P020, 東京工業大学, 2018 年 9 月 6-8 日(ポスター発表).
(21) “アリルゲルマニウムの構造と反応性の解明”, 南 陽平・西田健人・小西彬仁・安田　誠, 第 38 回有機合成若手セミナー P-25, 関西学院大学, 2018 年 8 月 7 日(ポスター発表).

材料・構造・機能設計研究部門　分子集積設計分野

論文

(1) “Light Triggers Molecular Shuttling in Rotaxanes: Control over Proximity and Charge Recombination”, Maximilian Wolf, Ayumu Ogawa, Mareike Bechtold, Maxime Vonesch, Jennifer A. Wytko, Koji Oohora, Stéphane Campidelli, Takashi Hayashi, Dirk M. Guldi, and Jean Weiss, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 3846–3853.
(2) “Arginine Residues Provide a Multivalent Effect for Cellular Uptake of a Hemoprotein Assembly”, Koji Oohora, Ryota Kajihara, Misa Jiromaru, Hiroaki Kitagishi and Takashi Hayashi, *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 295–298.
(3) “Photoinduced electron transfer within supramolecular hemoprotein co-assemblies and heterodimers containing Fe and Zn porphyrins”, Ryota Kajihara, Koji Oohora, and Takashi Hayashi, *J. Inorg. Chem.*, **2019**, *193*, 42–51.
(4) “A ring-shaped hemoprotein trimer thermodynamically controlled by the supramolecular heme–heme pocket interaction”, Koji Oohora, Ryota Kajihara, Nishiki Fujimaki, Takayuki Uchihashi and Takashi Hayashi, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 1544–1547.
(5) “Electrochemical CO_2 reduction by a cobalt bipyricorrole complex: decrease of an overpotential value derived from monoanionic ligand character of the porphyrinoid species”, Ayumu Ogawa, Koji Oohora, Wenting Gu and Takashi Hayashi, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 493–496.
(6) “Synthesis and Characterization of *meso*-Substituted Cobalt Tetradehydrocorrin and Evaluation of Its Electrocatalytic Behavior Toward CO_2 Reduction and H_2 Evolution”, Ayumu Ogawa, Koji

Oohora and Takashi Hayashi, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 14644–14652.

(7) “A Heterogeneous Hydrogen-Evolution Catalyst Based on a Mesoporous Organosilica with a Diiron Catalytic Center Modelling [FeFe]-Hydrogenase”, Tomoki Himiyama, Minoru Waki, Dolores Esquivel, Akira Onoda, Takashi Hayashi, Pascal Van Der Voort, and Shinji Inagaki, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 4894–4899.

(8) “Supramolecular Hemoprotein Assembly with a Periodic Structure Showing Heme–Heme Exciton Coupling”, Koji Oohora, Nishiki Fujimaki, Ryota Kajihara, Hiroki Watanabe, Takayuki Uchihashi, and Takashi Hayashi, *J. Am. Chem. Soc*., **2018**, *140*, 10145–10148.

(9) “Computational Mechanistic Study on the Nickel-Catalyzed C–H/N–H Oxidative Annulation of Aromatic Amides with Alkynes: The Role of the Nickel(0) Ate Complex”, Yamazaki, Ken, Atsushi Obata, Yusuke Ano, and Naoto Chatani, *Organometallics* **2019**, *38*, 248–255.

(10) “A computational study of cobalt-catalyzed C–H iodination reactions using a bidentate directing group with molecular iodine”, Yamazaki Ken, Yadagiri, Kommagalla, Yusuke Ano, and Naoto Chatani, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 537–543.

(11) “Nickel-Catalyzed Oxidative C-H/N-H Annulation of N-Heteroaromatic Compounds with Alkynes”, Atsushi Obata, Akane Sasagawa, Ken Yamazaki, Yusuke Ano, and Naoto Chatani, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3242–3248.

国際会議（招待講演のみ）

(1) “Preparation and Photochemical Properties of Supramoelcular Hemoprotein Assemblies” Takashi Hayashi and Koji Oohora, 223rd Electrochemical Society Meeting (223rd ESC Meeting), Seattle, USA, May 2018.

(2) “An Artficially Created Biohybrid Catalyst Promoting Diels-Alder Reaction in the Presence of Cu(II) Ion”, Takashi Hayashi, Tomoki Himiyama and Akira Onoda, Copper Bioinorganic Chemistry Symposium 2018 (CuBICS 2018), Marseille, France, May 2018.

(3) “Hemoproteins Reconstituted with Iron and Manganese Porphycene Complexes” Takashi Hayashi and Koji Oohora, 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP10), Munich, Germany, July 2018.

(4) “Bioorganometallic Reactions in Protein Matrices Obtained from Hemoproteins”, Takashi Hayashi, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICPP43), Sendai, July 2018.

(5) “A New Trend in Bioinorganic Chemistry: A Biohyrid Catalyst toward an Artificial Metalloenzyme” Takashi Hayashi, 2018 Frontiesrs in Chemical Biology, Yilan, Taiwan, August 2018.

(6) “Biohybrid Catalyst: A Model of [FeFe]-Hydrogenase Using a Diiron Cluster Linked in a b-Barrel Protein” Takashi Hayashi, 14th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EuroBIC14), Birmingham, UK, Auguest 2018.

(7) “Supramolecular Hemorpotein Assemblies” Takashi Hayashi, BIONANO2018, Krakow, Poland, September 2018.

(8) “Biohybrid Catalysts Using Apohemoprotein Scaffolds” Takashi Hayashi, Final Aachen–Osaka Symposium “Selectivity in Chemo- and Biocatalysis”, Aachen, Germany, November 2018.

(9) “Myoglobin Reconstituted with a Corrinoid Metal Complex” Takashi Hayashi, 9th Asian Symposium on Biological Inorganic Chemistry (AsBIC9), Singapore, December 2018.

国内会議（招待講演のみ）

(1) 「ヘムタンパク質を素材とする機能性超分子の創製」、林　高史、第１６回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、野田、６月、2018.

(2) 「炭素–水素結合の活性化をめざした人工生体触媒の創製」、林　高史、日本化学会第９９春季年会中長期テーマシンポジウム、神戸、３月, 2019.

著書・解説等

(1) “Artificial Created Metalloenzyme Consisting of an Organometallic Complex Immobilized to a Protein Matrix” Daniel Sauer, Takashi Matsuo, Akira Onoda, Jun Okuda and Takashi Hayashi, *Adv. Bioorganomet. Chem.*, **2019**, 307–328.

(2) “Olefin Metathesis Catalysts Embedded in b-barrel Proteins: Creating Artificial Metalloproteins for Olefin Metathesis”, Daniel F. Sauer, Johannes Schiffels, Takashi Hayashi, Ulrich Schwaneberg and Jun Okuda, Beilstein, *J. Org. Chem.*, **2018**, *14*, 2861–1871.

(3) “Myoglobin Derivatives Reconstituted with Modified Metal Porphyrinoids as Structural and Funcitonal Modelts of the Cytochrome P450 Enzymes”, Takashi Hayashi and Koji Oohora, In *Dioxygen-dependent Heme Enzymes*, Eds. Masao Ikeda-Saito and Emma Raven, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2018, 63–78.

受賞一覧

(1) 船井情報科学振興財団　船井研究奨励賞，「低欠陥・大口径・厚膜 GaN 結晶を実現するハイブリット成長法の開発」，今西正幸　(2018 年 4 月)
(2) 日本化学会 第 98 春季年会 優秀講演賞，「π 拡張ジベンゾ[a,f]ペンタレン類の合成と物性：縮環が開殻性と反芳香族性に及ぼす効果について」，小西彬仁　(2018 年 4 月)
(3) The Best Student Paper Award, 2018, “Effective and safe plasma disinfection on contaminated skin model using porcine skin tissue by the reduced-pH method”, T. Yokoyama, S. Ikawa, K. Kitano, 7th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-7), Drexel University, Philadelphia, USA, June 17-22 (2018).
(4) *27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018)*, ILCC-Kyoto Poster Award, “Selective crystal growth in bar-coated thin film of polymorphic alkyl-substituted phthalocyanine”, Mitsuhiro Nakatani, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Masashi Ohmori, Genya Uzurano, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, 2018/7.
(5) JACM Computational Mechanics Award，Yoji Shibutani, (2018.07.25)
(6) ベストポスター賞：7th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP 2018; 24-28 July, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea.), C.M.D. Cagomoc (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), 2018/7/28
(7) ベストポスター・最終選考者賞：5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2018: July 29-August 1, 2018, Songdo Convensia, Incheon, Korea), A. H. Basher (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), 2018/8/1
(8) DV-Xα 研究協会　第 12 回功績賞，「新版はじめての電子状態計算」の出版と講習会による DV-Xα 法の普及活動，水野正隆（2018 年 8 月 8 日）.
(9) 日本液晶学会論文賞 A 部門（a 分野），“Planar optics with patterned chiral liquid crystals”，小橋淳二，吉田浩之，尾崎雅則，2018/9.
(10) *7th Workshop on Liquid Crystals for Photonics (WLCP2018)*, Distinguished Student Presentation Award, “Electro-optic properties of polymerized cholesteric liquid crystal microparticles in liquid crystal hosts”, Koki Imamura, Yuto Iwata, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, 2018/9.
(11) ベストポスター賞：3rd CEITEC Nano User Meeting (29 Nov. 2019, CEITEC, Brno, Czech Republic), A. A. Harumningtyas (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), 2018/11/29.
(12) 第 31 回日本機械学会計算力学講演会 優秀講演賞，「均質化 Micromorphich 体のはり近似における局所・非局所の関係性」，渋谷 陽二 (2019.02.20)
(13) 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award，「プラズマ誘起液中化学反応場の反応速度論的な理解」，北野勝久、井川聡、中島陽一、横山高史、谷篤史，（2019/3/9-12）

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	Donko, Zoltan
特任准教授	Zajíčková, Lenka
特任研究員	幾世　和将
特任研究員	礒部　倫郎
特任研究員	伊藤　智子
特任研究員	吉田　実加
特任研究員	高光　麻代
特任技術職員	赤木　裕子
招へい教授	大島　朋子
招へい教授	荒巻　光利
招へい准教授	谷　篤史
招へい研究員	Kutasi, Kinga
招へい研究員	Vasquez, Magdaleno R. Jr.
招へい研究員	Dinh, Van An
招へい研究員	Slot, Wouter
特例嘱託技術職員	矢野　美一
派遣職員	美作　美幸
事務補佐員	長尾　文
事務補佐員	梅村　優子
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.6
平成 30（2018）年度

令和元年 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