



# 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.7

[令和元(平成31, 2019)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 「わくらば」 .....      | 2  |
| 令和元年度 組織 .....        | 3  |
| 令和元年度 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 .....      | 27 |
| 環境反応設計分野 .....        | 31 |
| 材料・構造・機能設計研究部門        |    |
| コンポジット材料設計分野 .....    | 33 |
| 機能分子材料設計分野 .....      | 37 |
| 分子集積設計分野 .....        | 41 |
| センター関連研究集会・刊行物等 ..... | 45 |
| 研究業績一覧 .....          | 46 |
| 受賞一覧 .....            | 78 |
| 職員名簿 .....            | 79 |

## 「わくらば」

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）

「わくらば（病葉）」という古語があります。ほとんど聞き慣れない言葉で、俳句の夏の季語になっています。この漢字と夏の季語がなかなか繋がりませんが、三省堂の古語辞典によりますと、夏頃赤く（黄色に）変色した葉、朽ち葉と書かれています。そう言えば、夏の真っ盛りの時に紅葉した葉を見かけることがあります。葉の病気で紅葉のように変色し朽ちた木の葉のことを「わくらば」というそうです。この巻頭言を書いている今は、新型コロナウイルスの感染が世界的に拡大し、日本も感染者数が急増している最中です。令和が始まり、新たな気持ちで日本の学校の学年暦が始まる時期に重なってしまいました。この「わくらば」は、古語の意味合いから、「まれに」や「偶然に」という意味合いで用いられていることもあり、現在の状況を表現しているかもしれません。この状況が一過性で、経済活動のみならず、研究活動も含めたすべての営みに著しい停滞や後退の生じないことを祈るばかりです。

「まれに」とか「偶然に」という意は、決して悪い意味ばかりではありません。将来の展望を開くきっかけとして捉えることで、例えば自宅で勤務するテレワークの習慣は、間違いなく勤務形態の多様性につながります。大学では、これまでの教室中心の講義からメディア講義への移行が急ピッチで進められており、この機会にコンテンツの作成、そして非対面・遠隔講義の実施経験は、大学における講義形態の多様化を急速に促します。物理的に実体のない相手に対する講義の場合、画面を通じた言葉と表情の意思伝達になります。相手となる学生は講義室という物理的に制約のある空間から、自宅等の自由な空間での受講になり、今まで以上に自らを律して集中することが求められます。配信された録画講義を少し聴いてはメールに目を移し、あるいはインターネットを閲覧する。ゲームをしては再び講義の配信を聴き始める。もし、このような細切りの状況で履修してもどの程度の効果があるのか、大変未知で不安な部分があります。一方、時間と空間の制約事項が緩和される分、うまく活用すれば集中力を高める自己力の鍛錬になるかもしれません。学生のみならず、教員もほとんどすべての学会等の学外活動のみならず、学内会議の自粛等で、自宅での滞在時間や机上の作業時間が今まで以上に長くなりました。この機会に、必ずしも大学の研究室に制限されない空間で、実験結果や解析結果を紙面や画面上で分析することにより、想像力、空想力、予知・予見力に磨きをかけ、新たな視点や知見を「偶然に」見出すことを期待したいと思います。

「わくらばに 問ふことあらば 気づきあり」

令和2年4月陽春の候





## 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  
尾崎 雅則 教授  
林 高史 教授

荒木 秀樹 教授  
芝原 正彦 教授  
正岡 重行 教授

浜口 智志 教授  
中谷 亮一 教授  
村田 勲 教授

栗津 邦男 教授  
(令和元年 12 月 31 日まで)



### 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

尾崎 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

栗津 邦男 教授(兼任) 村田 勲 教授(兼任)  
(令和元年 12 月 31 日まで)



### 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

正岡 重行 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





令和元（平成 31, 2019）年度  
アトミックデザイン研究センター研究成果

## カーボンナノ材料の機械科学

平原佳織

## 1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)をはじめとするナノカーボン材料が構造由来の独特な優れた性質を有することは、20 年来の基礎研究よりよく知られている。特性を活かした高機能部材やデバイスなどの開発も多岐にわたり行われているが、実用化を目指せる応用展開には、特性を良く理解した上で、個々のナノ物質を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 CNT をはじめとするナノカーボン材料物質について、個体レベルの力学特性、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。さらに、ナノカーボン研究を通じて、マニピュレーション技術を主体とした電子顕微鏡その場観察研究が、ナノメートル領域での機械現象に関する知の深化にどこまでどのように踏み込めるか、観察技術・計測技術を育てながら模索を続けている。2019 年度は、配向成長させた CNT からなる人工粘着テープ (CNT ヤモリテープ) の基礎特性および接着力向上に関して実施した研究について紹介する。

## 2. CNT ヤモリテープの宇宙応用

ヤモリが壁面や天井に張り付いているのは、足裏に存在する無数の微細な繊維が被着面の凹凸に柔軟に追従し、その個々の先端と被着面の間にファンデルワールス力が働くためである。ヤモリテープは、このヤモリの足裏の構造を模倣して作られた、無数の繊維状物質からなる人工粘着テープである。剥離の際に被着面に汚れを残さない、真空中で使用できるなどの特徴を有する[1]。特に、直径がナノメートルオーダーの炭素繊維材料である CNT を垂直配向成長させて作製したヤモリテープは、実際のヤモリに匹敵するせん断接着力を示し[2]、幅広い温度領域で使用できるなどの利点を有

する。その優れた特徴を活かし、最近では宇宙帰還試料に含まれる微粒子の分析用試料支持体や、大気中や宇宙空間に漂う微粒子の捕集材としての実用化が期待されている [3][4]。地球外試料の解析では地球上の物質で汚染させないことが求められる。さらに、近年の様々な分析装置の精度向上に伴って試料支持体に対する低ノイズ・低汚染度の要求も厳しくなっているなかで、CNT ヤモリテープは、特に不定形固体試料に対して、現存する物質中で最も理想的な支持体になり得る素材といえる。CNT ヤモリテープを使えば、多彩な形態を有する幅広いサイズの固体試料を、加工することなく、任意の向きで、かつ汚染させることなく固定できる。CNT は軽元素である炭素単体であることも、元素分析手法の種類によってはほぼ”透明”と見なせることから利点といえる。実際に、CNT ヤモリテープを試料ホルダに用いた隕石試料の構造解析によりその有用性が実証された (図 1) [3]。

## 3. SUS 球の衝突における接着力の発現

従来、CNT ヤモリテープが強固な接着力を発現するには、被着面へテープを強く押し付ける、すなわち準静的に予荷重を負荷することが必要とされてきた[2]。この予荷重は、接着界面をなす個々の CNT 先端部分を被着物表面へ追従させるために与えられる。しかしながら、同時にテープ全体が圧縮変形され、配向 CNT 中の CNT 同士が接触することにより、除荷後に形状が回復しなくなる。これが、CNT ヤモリテープの接着特性改善を頭打ちにする問題となっている。これに対し、テープ全体を潰さず効率的に CNT 先端へ予荷重を与える新たな方法として、被着面に対して高速でテープ接着面を接触させて接着状態を得る、すなわち撃力による予荷重負荷を検討してきた。先行研究では配向 CNT への撃力負荷時の変形や衝撃吸収特性については調べられているが [5]、それとヤモリテープとしての接着特性の相関は未解明である。昨年度は、まず配向 CNT に SUS 球を衝突させたときの接着特性について、衝突速度依存性を評価した [6]。

シリコン(Si)基板上に垂直配向成長させた CNT に対して直径 0.5~1.5mm の SUS 球の衝突する過程を 960fps のハイスピードカメラで記録した。本研究では、SUS 球の衝突速度を簡単に制御するため、水平な台上の VACNT へ SUS 球を様々な高さから自由落下させた。その結果、特定の範囲の衝突速度において、SUS 球

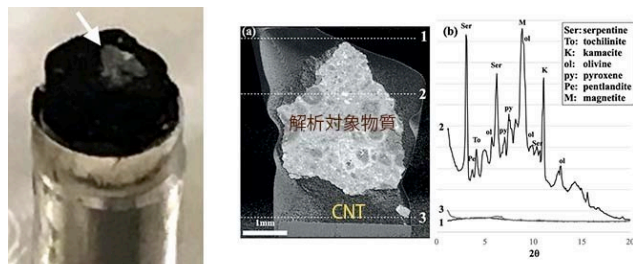
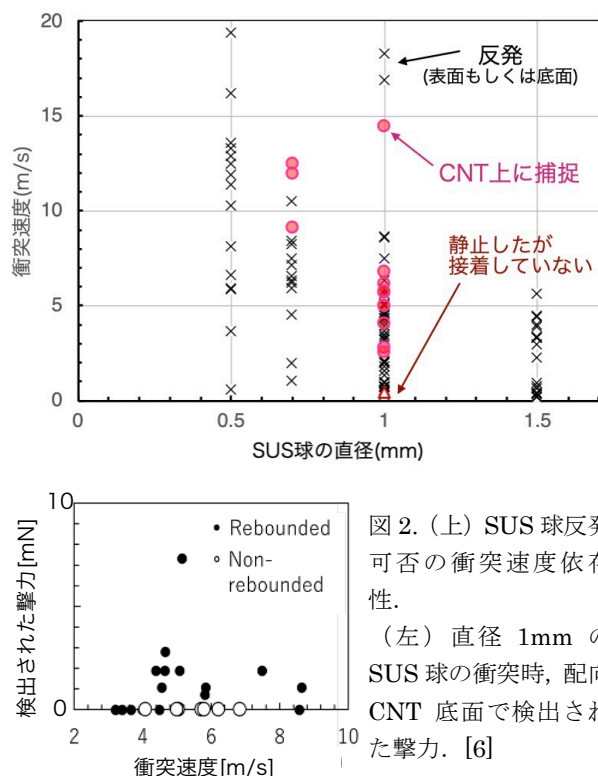


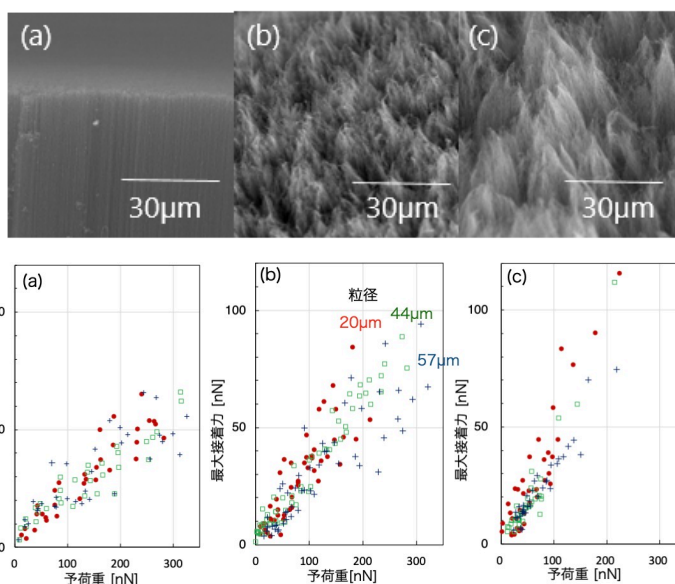
図 1. CNT ヤモリテープからなる試料ホルダの写真 (左) と、担持した試料の解析例 (中, 右) [3]。



が跳ね返らず埋め込まれることで固定される場合が確認された。直径 1mm の場合、2~10m/s の範囲の衝突速度において、約 25% の SUS 球が固定され、それ以上もしくは以下の速度では全ての球が反発した (図 2 上)。2~10m/s での衝突時に配向 CNT を介して Si 基板まで伝わる撃力を計測した結果からは、SUS 球が反発した時には数 mN の撃力が検出されたのに対し、同程度の衝突速度でも、接着した状態が得られたときには配向 CNT が完全に衝撃を吸収していることが確認できた (図 2 下)。さらに、配向 CNT に埋め込まれた SUS 球を CNT から引き離すのに要する力を接着力として計測した結果、撃力による接着は準静的な予荷重負荷時に比べて 2 倍以上の接着力を生じさせることが分かった。衝突痕の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察から、配向 CNT の変形の違いや、CNT のなすネットワーク構造の破断がその要因となっていることが示唆された。今後、衝突時の CNT の変形機構のより深い理解により、撃力を用いた予荷重負荷による新たな接着機構の確立を目指していきたい。

#### 4. 配向 CNT 先端の凝集構造が粒子の接着に与える影響

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 先端の生えそろうた配向 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る。昨年度、10 $\mu$ m オーダーのサイズの粒子に対する CNT ヤモリテープの接着特性が粒径に依存することが示された。今年度は、CNT ヤモリテープの接着面をなす CNT 先端部を水素エッチング処理により制御し、その上にマイクロ粒子 1 個 1



個をそっと置く程度の予荷重負荷により得られる接着力を、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。その結果、配向 CNT 先端が針山状の凝集構造を形成すると接着力が増大し、その程度は粒径と針山のサイズの組み合わせが影響することが経験的に示された (図 3)。しかしながら、粒径に最も敏感だった、エッチング処理 30 分の配向 CNT のなす針山のサイズを見ると、単にその隙間に粒子が入り込んで真実接触面積を稼いでいるのではなく、個々の針山の座屈しやすさや密度なども関係していると推察される。今後、より詳細な検討を重ねて、CNT 構造制御の観点から微粒子に対する接着力向上に取り組んでいきたいと考えている。

#### 謝辞

CNT ヤモリテープへの衝突実験の遂行にあたり宇宙航空研究開発機構矢野創先生、法政大学新井研究室の大泉氏らより助言を受けた。本研究で用いた CNT の合成は、大阪大学研究支援員制度の支援を受けて行った。

#### 参考文献

- [1] W. R. Hansen et al., Proc. Natl. Acad. Sci. **102**, 385 (2005).
- [2] Y. Maeno, Y. Nakayama, Appl. Phys. Lett. **94**, 012103 (2009).
- [3] M. Uesugi, K. Hirahara, et al. Rev. Sci. Instrum. **91**, 035107 (2020).
- [4] N. Shirai et al., Meteoritics & Planetary Science, *accepted*.
- [5] C. Daraio et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 5724 (2004).
- [6] 阿部将大, 平原佳織, 日本機械学会関西支部 関西学生会 2019 年度学生員卒業研究発表講演会, (2020).
- [7] 空木翔吾, 平原佳織, 日本機械学会関西支部 関西学生会 2019 年度学生員卒業研究発表講演会, (2020).



## Surface as a Foundation for Realizing Designer Materials

### - From Magic to Science -

Wilson Agerico Diño

#### 1. Introduction

*Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic.*

- Arthur Clarke's Third Law [1]

What is the difference between Science and Magic? You see a (natural) phenomenon that you cannot (scientifically) explain, that is Magic. Being able to devise methods to *understand* the natural world does now warrant/guarantee (scientific) understanding, i.e., elevation from Magic to Science. Neither does being able to incorporate *small* collections of general principles (*first principles*) which can be adopted to specific situations. Nor does relying on the concepts of *Cause* and *Effect* (principle of causality). The general principles (*first principles*) would be good, only good, until the next exception comes. Then it would be time to revisit these general principles (*first principles*), see what is wrong or lacking, and make the necessary amendments. Failures present opportunities for success and understanding. 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. Structure and Material Property/Reactivity (cf., e.g. [2-6] and references therein)

The Born-Oppenheimer approximation [2,3], or at least its modern/current textbook interpretation, may be the first to emphasize, or at least mention, the importance of structure in determining material properties, in a broad sense. A more detailed exposition [4] reads:

... A slight change in the electronic states making up a solid surface interacting with atoms or molecules gives rise to a slight change in the position of atoms and molecules, which in turn initiates further a marked change in the electronic states. Eventually, the dynamical process of atoms and molecules proceeds on the surface. This is properly regarded as the development of surface dynamics, and could be an essential mechanism behind all kinds of dynamics in complex systems around us, including those concerning various life forms. Thus, in order to deepen our understanding of dynamics in complex systems, it is necessary to clarify the fundamental mechanism behind the dynamics, that

is, to study each elementary process. The most important breakthrough we can achieve towards a thorough understanding of all the dynamics occurring around us would come from an accurate understanding of the elementary processes, in which ... mass ... and ... energy transport[s] play important roles.

Now, we can prepare well characterized solid surfaces ... [T]he solid surface provides us with a stage for studies on the dynamics of complex systems. The close contact between atoms, molecules, and solid surfaces gives rise to elementary processes such as atomic and molecular scattering, adsorption, diffusion, molecular dissociation, atom rearrangements, and product desorption, where state transitions of the corresponding electron system are closely connected with changes of atomic and molecular motion on various scales of magnitude with respect to time, space, and energy. For this reason, it is not only interesting but also necessary and important to study the excited as well as the ground states of the electron system making up a system of interacting surface and atoms and molecules. ...

- Preface,

Dynamical Quantum Processes on Solid Surfaces [4]

#### 3. Some Case Studies; Catalysts and Materials for Energy Conversion, Storage, Transport, Distribution, and Utilization

In the following, we mention some borderline Magic in common use.

##### 3.1. Cu(410) Structure (cf., [5] and references therein):

Industrially relevant catalytically active surfaces exhibit defects. These defects serve as active sites; expose incoming adsorbates to both high and low coordinated surface atoms; determine morphology, reactivity, energetics, and surface relaxation. These, in turn, affect crystal growth, oxidation, catalysis, and corrosion. And yet, we still lack a full understanding of the structures of industrially relevant catalytically active surfaces, e.g., copper (Cu). Systematic experimental analyses of such surface defects pose challenges, esp., when they do not exhibit order. High Miller index surfaces can provide access to these features and information, albeit indirectly. Recently, we showed that with quantitative

low-energy electron diffraction (QLEED) intensity analyses and density functional theory (DFT) calculations, we can visualize the local atomic configuration, the corresponding electron distribution, and local reactivity. The QLEED-determined Cu(410) structure (Pendry reliability factor  $R_p \approx 0.0797$ ) exhibits alternating sequences of expansion (+) and contraction (−) (of the first 16 atomic interlayers) relative to the bulk-truncated interlayer spacing of ca. 0.437 Å. The corresponding electron distribution shows smoothening relative to the bulk-determined structure. These results should aid us to further gain an atomic-scale understanding of the nature of defects in materials.

### 3.2. Defects/Impurities/Dopants (cf., [5,6,7] and references therein)

In semiconductor production, intentionally introducing defects/impurities/dopants allow for controlled modulation of electrical, optical, and structural properties of materials. But we do not find such techniques exclusive to the semiconductor applications.

As part of our effort to realize Direct Hydrazine Fuel Cell (DHFC) applications, we found that controlling the amount of Zn in Ni-based catalysts allows for controlled hydrazine ( $N_2H_4$ ) adsorption, and subsequent reaction with other co-adsorbates [5].

In biodiesel and green diesel applications, we found that introducing dilute amounts of Ni in  $MoS_2$ -based catalysts allows for selective promotion and inhibition of certain reactions involved, e.g., C-O bond cleavage of methyl butanoate [6].

In thermoelectric material applications, we found that the introduction of dilute amounts of Sb and Bi in TiNiSn-based half Heusler alloys allow for increased (Hall) carrier concentration, increased electric conductivity, and sustain low thermal conductivity. All these resulting in ca. 22% increase in the corresponding dimensionless figure-of-merit  $ZT$  [7].

Sustainable nuclear fusion depends on efficient negative hydrogen ion production. 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 [9]. Cesium 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. Recently, we

found an alternative way to enhance negative ion production. Using molecular hydrogen ions instead of atomic ions would allow for more efficient and higher negative hydrogen ion yield [10]. This has to do with the corresponding processes involved in negative ion production starting from these two very different forms of hydrogen.

## 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] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389** (1927) 457-484.
- [3] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, New York, 1954).
- [4] A. Okiji, Y. Murata, K. Makoshi, H. Kasai, *Surface Science* **363** (1996) vii-viii.
- [5] R. Ahmed, T. Makino, J.S. Gueriba, S. Mizuno, W.A. Diño, M. Okada, *Scientific Reports* **9** (2019) 16882-1-8.
- [6] M.K. Augusta, A.G. Saputro, A.Z. Ihsan, R. Krishna, F. Fathurrahman, H.K. Dipojono, W.A. Diño, *Surface Science* **691** (2020) 121505-1-11.
- [7] W.A.E. Prabowo, Subagio, Nugraha, M.K. Augusta, A.G. Saputro, S. Rustad, R. Maezono, W.A. Diño, H.K. Dipojono, *Journal of Physics: Condensed Matter* **31** (2019) 365001-1-12.
- [8] M. Rittirum, A.A.B. Padama, A. Vora-ud, A. Yangthaisong, T. Seetawan, W.A. Diño, *Japanese Journal of Applied Physics* **59** (2020) 035003-1-7.
- [9] 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.
- [10] N. Tanaka, F. Ikemoto, I. Yamada, Y. Shimabukuro, M. Kasaki, W.A. Diño, M. Sasao, M. Wada, H. Yamaoka, *Review of Scientific* **91** (2020) 013313-1-5.

## 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  $\Delta T$  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<sup>(1)</sup>。

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

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。この際、系内に温度勾配が生じ、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。そして、界面において温度ジャンプが生じることとなる。

固体と液体が接す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。

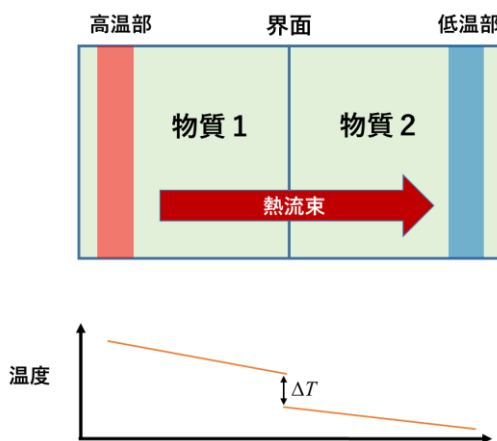


図1 界面における温度ジャンプと界面熱抵抗の概念

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。

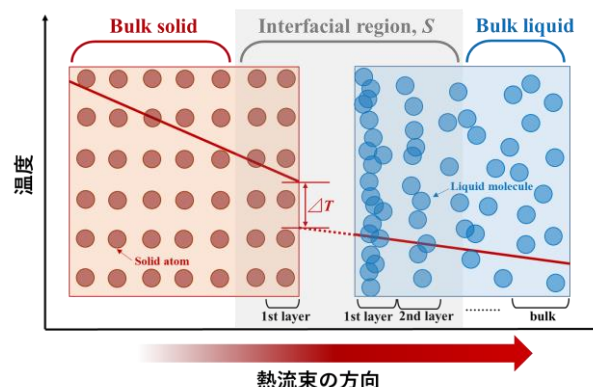


図2 原子スケールにおける固液界面と界面熱抵抗

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束を、界面全面積で空間平均して定義）に限られていた。

これまでの研究で、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、1原子以下のスケールの空間分解能の局所において、熱流束を算出する解析技術を新たに構築した。そして図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し可視化することで、固液界面を通過する熱流の新しい描像を明らかにした<sup>(2)</sup>。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。また最近では、固液界面に存在する単原子の吸着原子に着目し、吸着原子によって固液界面熱輸送がどのように変化し、界面熱輸送をどの程度操作することが可能かに関して単原子スケールの熱流束に基づく調査を行っている<sup>(3)</sup>。本稿では、吸着原子による固液界面熱輸送操作に関連する結果を紹介する。

## 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基礎的な系を用いた。計算系内において、界面に対して法線方向（温度勾配方向）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。また、系内における下壁面上に吸着原子を配置し（図3）、高温側の下壁面からその上部に接している液相側への熱輸送機構に吸着原子が及ぼす影響を調査した。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 ( $\sigma_{ff} = 3.40 \times 10^{-10}$  m)、エネルギー ( $\epsilon_{ff} = 1.67 \times 10^{-21}$  J)、質量の値を用いて無次元化を行っている。本研究では、液相-固相間の濡れ性のパラメータ ( $\epsilon_{fs}$ ) を計算条件によって値を変更して解析を行った。特に、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解析した。

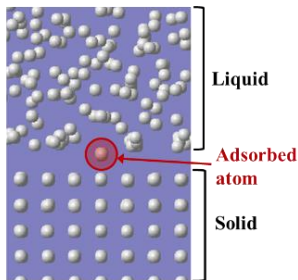


図3 計算モデル

## 3. 結果

図4に、吸着分子を含む固液界面における、固相から液相への熱流束分布の一例を示す。図において、吸着原子は黄色で示してあり、熱流は  $z$  方向下側から上側に生じている。 $\epsilon_{fs}$  の値は、吸着原子-液体分子間が 2.0、吸着原子以外の固体原子-液体分子間が 0.5 の場合であり、吸着原子からの熱流が特に顕著に確認できる場合の結果を示している。結果より、吸着原子近傍から特徴的な指向性を有する強い熱流が単原子スケールにおいて確認することができる。吸着原子からの熱流は、まず3つの方向（上、左右方向）に分岐して液相 ( $z^* > 0.7$ ) に到達し、その後局所的に高い熱流が生じる部分を経由してさらに上方の液相に到達し、温度勾配方向に均一な熱流となることが分かった。また、液相に接しており  $z = 0.0$  に位置する固表面原子からも温度

勾配方向に対して均一でない熱輸送形態を確認することができる。しかし、固体表面原子から液相への熱流と比較して、吸着原子から液相への熱流がより顕著であり、吸着分子近傍の液相の構造化と関連がある複雑な熱輸送特性を明らかにすることができた。また別の計算結果より、この吸着原子の効果が幅広く濡れ性を変化させた場合においても優位に表れることが分かった。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、界面近傍の数 nm の範囲における熱流の非一様性を特定し制御することが、固液界面熱輸送の精密な制御のために重要であると考えられる。

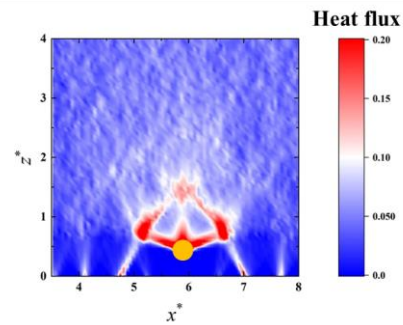


図4 吸着原子近傍の熱流束分布

## 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。特に壁面に単原子である吸着原子が存在する固液界面において解析を行い、吸着原子近傍の単原子スケールにおいて顕著な熱流の存在を明らかにした。このような単原子スケールで指向性を有する熱流の操作が、界面熱輸送の精密な制御において新たな視点となると考えられる。

## 謝辞

本研究は、JST さきがけ JPMJPR19I8, JSPS 科研費 19K14909, 大阪大学大学院工学研究科若手教員専門力アッププロジェクト、の支援を受けた。ここに記し、謝意を表する。

## 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.
- (3) K. Fujiwara and M. Shibahara, Sci. Rep., 9 (2019) 13202.

## 高エントロピー合金 CoCrFeMnNi における 空孔形成エンタルピーの評価

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<sup>(1)</sup>。従来の固溶体合金の考え方は、ある一種類の金属元素を母相とし、そこに少量の合金元素を加えて固溶させるというものであるが、HEA は元素の種類を増やすことによる高エントロピー効果により固溶体合金を得るというものであり、大格子ひずみ、低拡散性、元素のカクテル効果によって、高強度、高靱性、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  $T_m$  で規格化した  $Q/T_m$  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<sup>(2)</sup>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<sup>(3)</sup>、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、原子空孔の観点から原子の拡散挙動に注目し、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、陽電子寿命法と第一原理計算を用いて、代表的な高エントロピー合金である CoCrFeMnNi 合金における空孔形成エンタルピーの評価を行った。

### 2. 陽電子消滅法による空孔形成エンタルピーの評価

#### 2.1 実験方法

純度 99.9%以上の Co, Cr, Fe, Mn, Ni の金属試料を等原子比で添加し、アーク溶融して  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  合金インゴットを作製した後、1373K で 24 時間溶体化した。インゴットから取り出した試料は、X 線回折分析により、単相面心立方体 (fcc) 構造を示すことを確認した。外径 2mm、厚さ 0.3mm、長さ 20mm の管状試料をワイヤーカット放電加工により作製した。その一端を圧着し電気溶接した後に管内に  $3 \times 10^5 \text{ Bq}$  の  $^{22}\text{NaCl}$

陽電子源を滴下した。真空中で管の反対側を圧着・溶接して封止した。高温での陽電子寿命測定は低圧アルゴンガスを封入した石英管内に封入し、外径 46mm の薄型電気炉内に設置した。

各温度での陽電子寿命測定は炉内に保持された試料から放出される 1.275 MeV の生成ガンマ線と 511 keV の消滅ガンマ線の時間差をデジタルオシロスコープシステムにより検出することによって行った。線源成分は 293K で測定した陽電子寿命スペクトルを解析することで相対強度 0.6%、寿命 414ps と決定した。陽電子寿命スペクトルは、線源成分の補正を行った後、一成分または二成分解析により評価することで平均陽電子寿命を決定した。平均陽電子寿命の典型的な誤差は  $\pm 0.6\text{ps}$  であった。

#### 2.2 実験結果および考察

図 1 に CoCrFeMnNi 合金の平均陽電子寿命の温度依存性を示す。293K では 108ps の陽電子寿命が観測され、これは欠陥のない純金属の陽電子寿命<sup>(4)</sup> (Co 107ps, Cr 105ps, Fe 110ps, Mn 109ps, Ni 108ps) とほぼ一致している。293-1073K の温度では、平均陽電子寿命は格子膨張により温度とともに徐々に増加する。1173K 以上では、純金属の高温熱平衡空孔での陽電子消滅でよく見られるように、平均陽電子寿命が温度とともに急激に増加する。しきい温度  $T_i$  は、低温領域と高温領域を表す線の交点を用いて、 $T_i = 1181\text{K}$  と決定された。これは、構成金属である fcc 金属<sup>(5)</sup>で報告されている値と類似している。空孔形成エンタルピー  $H_f$  と  $T_i$  の間には、MacKenzie<sup>(6)</sup>、Nanano<sup>(7)</sup>および Schulte<sup>(8)</sup>によって様々な金属において線形関係あることが報告されている。Schulte らは、様々な純金属について  $H_f$  と  $T_i$  の相関をフィッティングすることで、以下の式を得た<sup>(8)</sup>。

$$H_f = (-0.06 \pm 0.07) + (14.8 \pm 0.9) T_i \times 10^{-4}. \quad (1)$$

陽電子寿命測定により得られた  $T_i$  の実験値を式に代入することで CoCrFeMnNi 合金の空孔形成エンタルピーは  $H_f = 1.69 \pm 0.13 \text{ eV}$  と評価された。この値は構成元素の fcc 金属 ( $\alpha$ -Co, 1.91 eV<sup>(5)</sup>;  $\gamma$ -Fe, 1.71 eV<sup>(9)</sup>; Ni, 1.73 eV<sup>(5)</sup>) の空孔形成エンタルピーと比較して有意な差は

ない。このことから、CoCrFeMnNi 合金の空孔濃度は構成元素の fcc 金属の空孔濃度と大きな差はないことが示唆された。

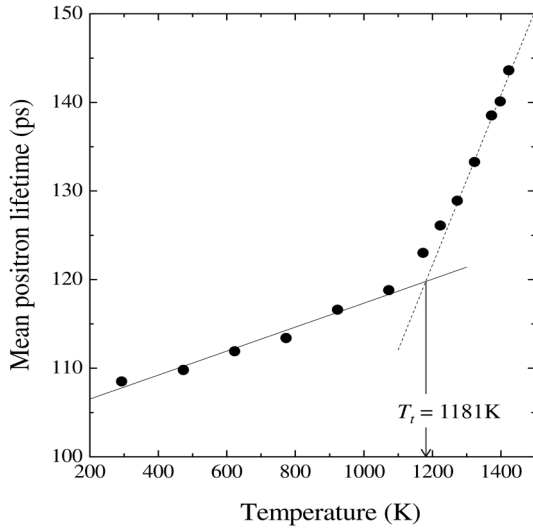


図1 CoCrMnFeCoNi 合金の平均陽電子寿命の温度変化

### 3. 第一原理計算による空孔形成エンタルピーの評価

#### 3.1 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。このような固溶体合金の原子の分布状態をモデル化するため、本研究では限られた原子数の周期的なモデルでランダムな系の原子種の分布状態を再現する手法である。Special Quasi Random Structure (SQS)<sup>(10,11)</sup>を用いた。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  $\alpha_j$  により次のように表される。

$$\alpha_j = 1 - \frac{P_B(j)}{x_B} \quad (2)$$

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、 $\alpha_j$  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。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および  $5 \times 5 \times 6$  倍した 150 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 原子および 150 原子のスーパーセルを用いて作成した 2 元系の SQS モデルを用いて、初期のスピン配置として up と down をランダムな状態で配置した。

第一原理計算には平面波擬ポテンシャル基底を用いたプログラムである VASP コード<sup>(12,13)</sup>を利用し、交換相関ポテンシャルには Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>(14)</sup>を用いた。各原子のポテンシャルには全電子計算の手法である Bloch の PAW 法<sup>(15)</sup>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  $3 \times 3 \times 3$  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。

$$E_A^{Vac} = E_{tot}(n_A - 1, n_B, \dots, n_N) - E_{tot}(n_A, n_B, \dots, n_N) + \mu_A \quad (3)$$

ここで、 $E_{tot}$  は全エネルギー、 $n$  はそれぞれの原子数、 $\mu_A$  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、化学ポテンシャルを求めるべき構成元素の濃度のみを変化させた SQS モデルを作成し、等モル合金からの濃度変化に伴うエネルギー差を用いて化学ポテンシャルを求めた。具体的には 125 原子のスーパーセルを用いて、 $A_{21}B_{26}C_{26}D_{26}E_{26}$  の SQS モデルを作成し等モル合金  $A_{25}B_{25}C_{25}D_{25}E_{25}$  とのエネルギー差から A 原子の化学ポテンシャルを求めた。

#### 3.2 計算結果および考察

図 2 に 125 原子および 150 原子の SQS モデルを用いて求めた各原子種の空孔形成エンタルピーの平均値を示す。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、エラーバーで示した標準偏差をもつ分布が生じる。125 原子の SQS モデルによる Cr の空孔形成エンタルピーが 0.07 eV 程度低い値となっている以外は、どちらの SQS モデルの結果もほぼおなじ傾向を示しており、Cr~Co までか約 1.91 eV で、Ni で 1.97 eV となっている。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、CoCrFeMnNi 合金の構成原子の融点は Cr が 1907 °C で最も高く、原子番号が増えるとともに低くなり、Ni で 1455 °C 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、今回求めた CoCrFeMnNi 合金では、平均値の分布幅は 0.07 eV とほぼ一定の値を示している。125 原子の Cr でやや低い値となったのは、Cr のスピンの周辺原子と反平行になる傾向が強いため<sup>(16)</sup>、空孔形成に伴うスピン分極の変化が 125 原子の SQS モデルではより顕著に起こったためであると考えられる。

図 1 に示した実験結果から得られた空孔形成エンタルピーと比較する場合は、図 2 に示した空孔形成エンタルピーの平均値ではなく、空孔濃度への寄与を考慮した比較が必要である。図 3 に全てのサイトの空孔形成エンタルピーを用いて計算した空孔濃度の温度依存性を示す。図 1 に示した熱平衡空孔の寄与により陽電子寿命が増加するしきい温度である 1181K では、空孔形成エンタルピーが 1.85 eV の場合の空孔濃度と一致しており、陽電子寿命測定で得られた空孔形成エンタルピーは  $1.69 \pm 0.13$  eV と良い一致を示している。

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、150 原子の SQS モデルにおける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

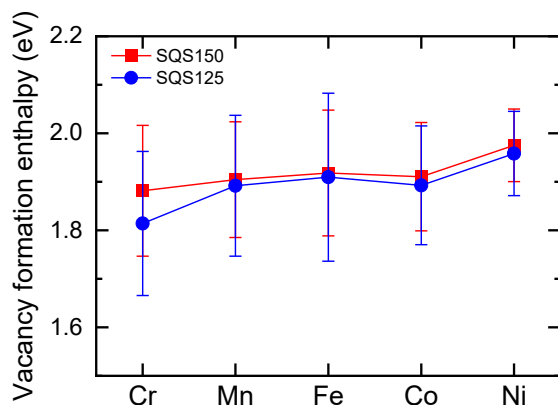


図 2 CoCrMnFeCoNi 合金における空孔形成エンタルピーの理論計算値

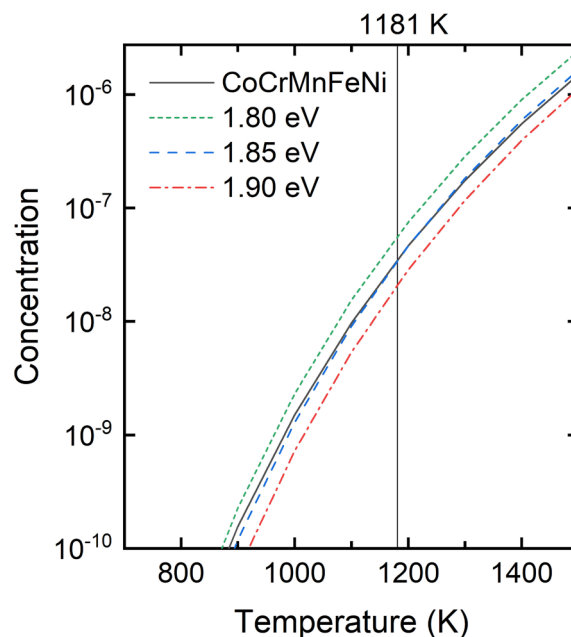


図 3 CoCrMnFeCoNi 合金における空孔濃度の理論計算値

について線形回帰分析を行った場合の傾きの値を図 4 に示す。全体的には原子番号の増加に伴い傾きは小さくなる傾向を示しており、空孔の最近接に Cr 原子が存在すると空孔形成エンタルピーを大きくし、Ni 原子が存在すると小さくする傾向があることを示している。3d 軌道の広がり価電子数の増加と共に原子核との相互作用の増加により小さくなるため、空孔形成エンタルピーの低下は 3d 軌道の重なりが原子番号と共に小さくなっていくことに起因していると考えられる。また、価電子数の増加に伴う反結合軌道成分の増加も、空孔形成エンタルピーが低下する傾向に寄与していると考えられる。

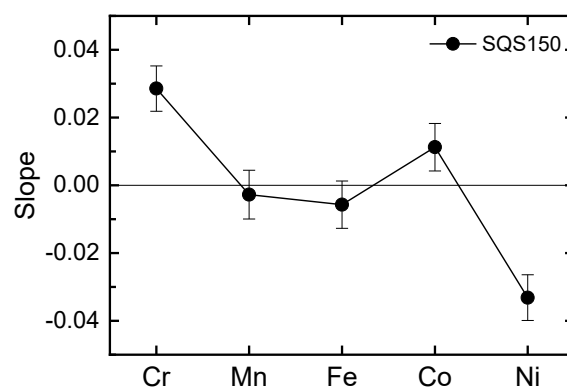


図 4 空孔形成エンタルピーの理論計算値に対する線形回帰分析の傾き

#### 4. まとめ

本研究では陽電子寿命法および第一原理計算を用いて代表的な高エントロピー合金であるCoCrFeMnNi合金における空孔形成エンタルピーの評価を行った。陽電子寿命法により求めたCoCrFeMnNi合金の空孔形成エンタルピーは構成元素の純金属と比較しても顕著な差は見られなかった。第一原理計算による結果では各原子種の平均値は約1.91~1.97 eVとほぼ一定の値となり、原子種による大きな差は見られなかった。一方、近接サイトの空孔形成エンタルピーに与える影響は原子種による差が見られ、Crは空孔形成エンタルピーを大きくし、Niは小さくする傾向が見られた。これらの結果は拡散実験では得られない知見であり本手法の有効性を示している。今後は陽電子寿命法や第一原理計算による4元系合金や3元系合金における空孔形成および移動エンタルピーの評価を行うことにより、各合金元素の原子拡散への影響を明らかにしていく。

#### 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) J. M. C. Robles, E. Ogando, F. Plazaola, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 176222.
- (5) C. W. Schulte, J. L. Campbell, *Appl. Phys.* 19 (1979) 269.
- (6) L. K. MacKenzie, P. C. Lichtenberger, *Appl. Phys.* 9 (1976) 331.
- (7) S. Nanao, K. Kuribayashi, S. Tanigawa, M. Doyama, *J. Phys. F: Met. Phys.* 7 (1977) 1403.
- (8) C. W. Schulte, J. L. Campbell, J. A. Jackman, *Appl. Phys.* 16 (1978) 29.
- (9) S. M. Kim, W. L. Buyers, *J. Phys. F: Met. Phys.* 8 (1978) L103.
- (10) A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- (11) K. A. Mäder, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 10462.
- (12) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- (13) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- (14) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- (15) P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- (16) M. Mizuno, K. Sugita, H. Araki, *Compt. Mater. Sci.* 170 (2019) 109163.

## 印刷で作る有機無機ハイブリッド太陽電池

尾崎雅則

我々のグループでは、有機分子材料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) 分子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) 有機無機ペロブスカイト構造材料の成膜技術の確立と太陽電池応用、(3) 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、(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、(2)について述べる。

## 1. はじめに

近年、有機無機ハイブリッドペロブスカイト<sup>(1)</sup>を活性層に活用した太陽電池が Si 系太陽電池に匹敵する高い光電変換効率を示すことから、新規太陽電池材料として期待されている。有機無機ハイブリッドペロブスカイトは塗布製膜技術が活用可能という特徴があることから、種々の塗布法での薄膜作製が検討されている。基礎研究上は試験的にスピンコート法<sup>(2)</sup>で製膜されるが、実用的には大面積化に適合する手法が必要となる。そこで本研究では、印刷製膜の基盤技術であり、大面積でかつ一様に塗布可能なバーコート法に着目し、代表的な有機無機ハイブリッドペロブスカイトである  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) の薄膜作製を試みた。また、膜質向上のため製膜時に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加を検討すると共に、太陽電池特性の評価を行った。

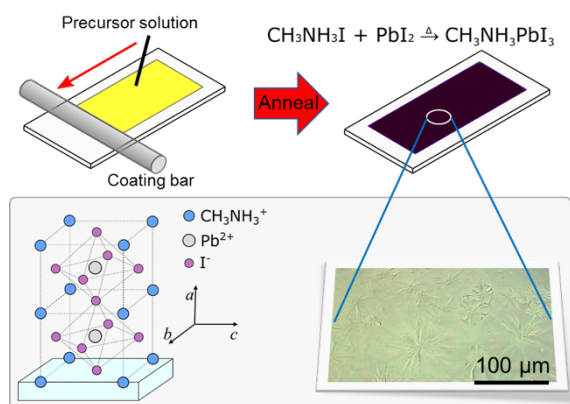


図 1. 製膜方法の概略、顕微鏡像例及び  $\text{MAPbI}_3$  の結晶構造

## 2. バーコート薄膜表面の平滑性

従来のスピンコート薄膜では  $\mu\text{m}$  オーダーの結晶粒で構成されるのに対し、バーコート薄膜では図 1 のように  $100 \mu\text{m}$  オーダーの結晶粒となる。さらに  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加して製膜した場合は、結晶粒界が減少し、平滑な表面となった。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加により、中間体生成を経由した  $\text{MAPbI}_3$  の結晶成長が起こる<sup>(3)</sup>と共に、核生成と成長速度が抑制され、膜質が改善したと考えられる。

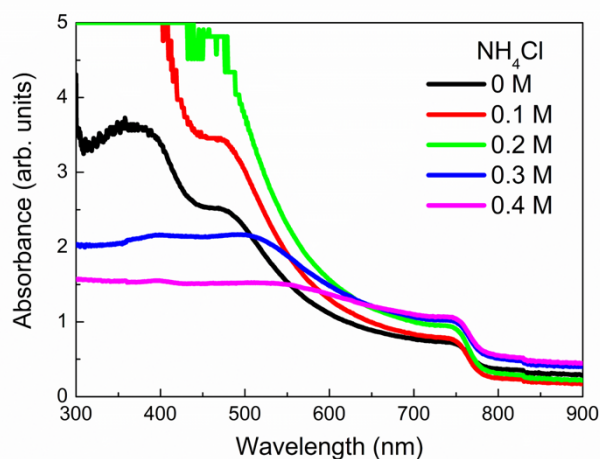


図 2  $\text{MAPbI}_3$  バーコート薄膜の吸収スペクトル

## 3. 面外方向への結晶軸の一様配向

面外 XRD パターンを比較すると、スピンコート薄膜では  $\text{MAPbI}_3$  の単位格子の(110)面等の結晶面由来する様々な回折ピークが観測されるのに対し、バーコート薄膜では  $\text{MAPbI}_3$  の(110)面による回折が抑制され、(100)面の回折が

支配的となった。特に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 0.2M 添加した場合は、図 1 に示すように(100)面が基板面外方向に一様に配向することが分かった。

#### 4. 構成元素評価

光学吸収スペクトル及び XPS 測定による薄膜中の構成元素を評価したところ、図 2 のような典型的な  $\text{MAPbI}_3$  のスペクトルが得られた。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加の場合でも、Cl に由来するシグナルが観測されないことから、 $\text{MAPbI}_3$  の熱反応生成時に Cl は放出されるものと考えられる。

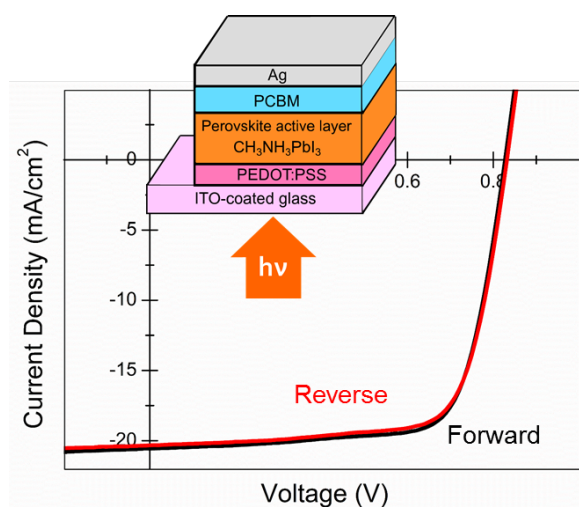


図 3. 太陽電池の素子構造と  $J$ - $V$  特性

#### 5. ヒステリシスフリーの高効率光電変換

ペロブスカイト太陽電池では、印加電圧のスイープ方向に依存する  $J$ - $V$  特性、即ちヒステリシスが問題となるが、本研究における太陽電池では、図 3 のようにヒステリシスのない  $J$ - $V$  特性を示した。特に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 0.2M 添加した場合には  $\text{MAPbI}_3$  に由来する分光感度特性を示すのは勿論、 $J_{sc}=20.6 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc}=0.83 \text{ V}$ 、 $\text{FF}=0.73$  となり、12.5%の光電変換効率が得られた<sup>(4)</sup>。

#### 6. 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。

#### 謝辞

本研究の一部は科学研究補助金（17K18882, 18H04514）、大阪大学フォトンクスセンター及び JSPS 研究拠点形成事業（A. 先端拠点形成型）、文部科学省ナノテクノロジープラットフォームプログラム（分子・材料合成）の援助の下に行われた。

#### 参考文献

- (1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 6050.
- (2) N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu and S. Il Seok, *Nat. Mater.*, **13** (2014) 897.
- (3) Y. Rong, X. Hou, Y. Hu, A. Mei, L. Liu, P. Wang and H. Han., *Nat. Commun.*, **8**, 14555 (2017).
- (4) Q.-D. Dao, A. Fujii, R. Tsuji, Y. Takeoka and M. Ozaki, *Organic Electronics*, **43** (2017) 156. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.01.027
- (5) Q.-D. Dao, R. Tsuji, A. Fujii and M. Ozaki, *Organic Electronics*, **43** (2017) 229. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.01.038
- (6) Q.-D. Dao, A. Fujii, R. Tsuji, and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **12** (2019) 112009. DOI: 10.7567/1882-0786/ab4aa2
- (7) M. Murata, T. Oizumi, M. Gi, R. Tsuji, M. Arita, A. Fujii, and M. Ozaki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **208** (2019) 110409. DOI:10.1016/j.solmat.2020.110409

## FPGA を用いた全デジタル PLL の設計手法に関する研究

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、高性能化が進んでいる。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/アナログ集積回路についても 0.5V 程度まで低下する可能性がある<sup>(1,2)</sup>。この要求に応えるため、デジタル・リッチな RF/アナログ回路の研究開発も活発になっている。

このような状況下で位相同期回路 (Phase locked loop: PLL) では、デジタル・コードによって発振器を制御する完全デジタル PLL (All-digital PLL: ADPLL) が注目されている<sup>(3)</sup>。しかし、このような回路ではシステムが複雑化する傾向にあるため、素子レベルでの検証において数値計算を適用すると処理に時間がかかってしまう。これを克服する手法として、動作レベル・シミュレーション<sup>(4)</sup>もあるが、回路モデルの簡易化により実回路での複雑性を反映するのは困難である。そこで、本研究では再構成可能なデジタル回路である Field Programmable Gate Array (FPGA) 上に ADPLL を実装し、エミュレーションを試みた<sup>(5)</sup>。

## 2. 全デジタル PLL とそのエミュレーション構成

文献<sup>(3,6)</sup>の ADPLL モデルに基づき、Register Transfer Level (RTL) 記述を用いて実現したシステム構成を図 1 に示す。位相比較器 (Phase Frequency Detector: PFD) では回路を簡素化し、FPGA 搭載の専用アキュムレータを使用し高速にサンプリングを行っている。コントローラでは極と零点をそれぞれ一つずつ有しており、これらのパラメータを変えることでシステム全体の挙動を制御している。

今回、デジタル制御発振器 (Digitally-Controlled Oscillator: DCO) では 4 bit の制御コードを有するリング発振器を用いており、3 次の  $\Delta$ - $\Sigma$  変調器を介して時間的に制御コードを変化させることで、実効的に制御コードの小数部を実現している<sup>(4,7)</sup>。本研究のエミュレーションでは、このような量子化誤差が発生する部分等においてもシステム全体を通して検討することができる。

エミュレーションのための ADPLL の実装には

National Instruments 社の myRIO を用いた。計測には LabVIEW の Real-Time モジュールを用いて、同一 FPGA 上のプロセッサから制御を行うことで、実時間動作の ADPLL エミュレーションを実現している。この構成を図 2 に示す。

## 3. 実験結果

まず、DCO の発振周波数を確認したところ、図 3(a) に示すように、制御コード (整数部 4bit, 小数部 7bit) に対して 120~300 MHz の広範囲な出力周波数範囲を示した。また、7bit の小数部制御の導入により、図 3(b) に示すように、整数部 7 において 145 kHz の周波数分解能が実現できている。

ADPLL としての動的な挙動を確認するため、入力側に周波数ステップ信号 (272 kHz から 400 kHz に変化) を入力し、分周比  $N$  を 472 とした時の応答を測定した。図 4 にエミュレーションによる測定結果を示す。この図では、コントローラが DCO に対して生成した制御コードに関して、周波数ステップ前後の中間値を始点とし

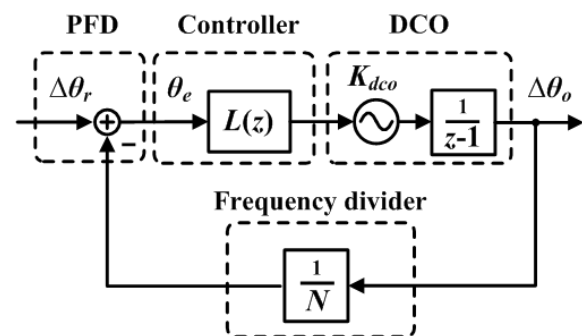


図 1 ADPLL のシステム構成 (z 領域表示)

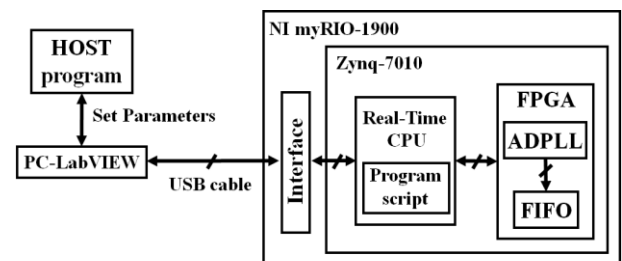
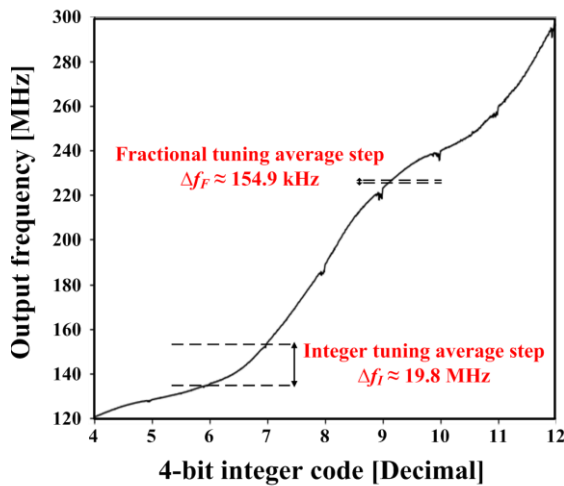
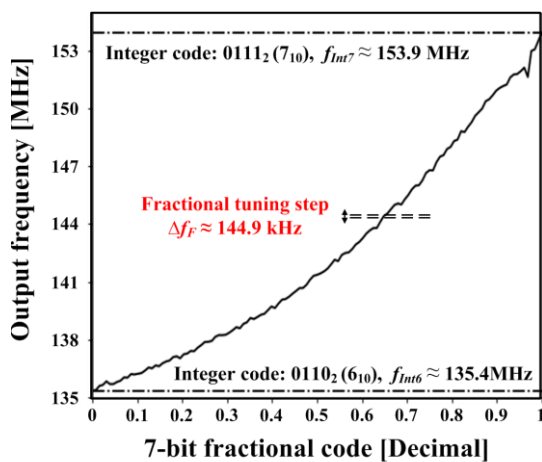


図 2 ADPLL のエミュレーション構成





(a)



(b)

図3 DCOの発振周波数特性

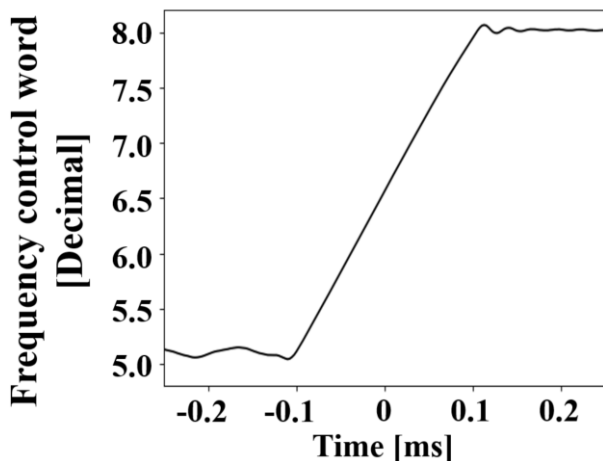


図4 DCO制御コードの過渡応答の一例

てその時間発展を示したものである。なお、このデータは 400 kHz のサンプリング周波数で取得しており、5 点の移動平均を取ってプロットしている。このような測定を行うことで、コントローラ中のパラメータ(極、零点)の調整により、セトリング時間等の調整や動的な

安定性の確認が可能となる。

#### 4. 終わりに

ADPLL における設計効率の向上のため、FPGA によるエミュレーション手法を開発した。DCO には FPGA への搭載容易なリング発振器型としたが、それ以外の LC 発振器型を用いた場合においても ADPLL の動的挙動を解析するには有用ではないかと考える。

デジタル・リッチな RF/アナログ回路は低電源電圧動作に適している一方、素子レベルにおいて大規模、複雑となる傾向がある。しかし、FPGA によるエミュレーションを用いることで、設計効率の向上ができる可能性も有している。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) F. Yamashita, T. Matsuoka, T. Kihara, I. Takobe, H.-J. Park, and K. Taniguchi, "Analytical design of a 0.5V 5GHz CMOS LC-VCO," IEICE Electronics Express, 6 (2009) 1025-1031.
- (3) J. Bae, S. Radhapuram, I. Jo, W. Wang, T. Kihara, and T. Matsuoka, "A Design of 0.7-V 400-MHz All-Digital Phase-Locked Loop for Implantable Biomedical Devices," IEICE Trans. Electron., E99-C (2016) 431-439.
- (4) 鶴山元規, ハム ヒョンジュ, 王軍, 松岡俊匡, 谷口研二, "動作レベル・シミュレーションによるデジタル制御発振器における容量スイッチングの影響の解析", 電子情報通信学会論文誌 A, J94-A (2011) 145-148.
- (5) S. Radhapuram, T. Yoshihara, and T. Matsuoka, "Design and Emulation of All-Digital Phase-Locked Loop on FPGA," Electronics, 8 (2019) 1307.
- (6) S. Radhapuram, J. Bae, I. Jo, W. Wang, and T. Matsuoka, "Analysis of A Controller-Based All-Digital Phase-Locked Loop," Far East J. Electronics and Communications, 15 (2015) 57-73.
- (7) J. Bae, S. Radhapuram, I. Jo, T. Kihara, and T. Matsuoka, "A Design of 0.7-V 400-MHz Digitally-Controlled Oscillator," IEICE Trans. Electron., E98-C (2015) 1179-1186.



## Na フラックスポイントシード法で作製した 大口径 GaN 結晶における転位の対消滅

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ます。GaN 系窒化物半導体材料の優れた潜在能力をほとんど引き出せずにいる<sup>(1-3)</sup>。大口径・高品質 GaN バルク結晶・ウエハ作製技術が確立すると、電力損失が Si の 1/6 以下のパワーデバイスをはじめ、携帯電話の 1,000 倍の速度・通信容量を実現する超高速動作トランジスタが実現する。次世代パワーデバイス材料として開発されている SiC と比較しても、理論的に GaN の方がキャリア移動度、電子飽和速度の値が大きく、絶縁破壊電圧も高いため、高品質 GaN ウエハにより、SiC よりも効率が優れたパワーデバイスの実現が可能となる。光デバイスにおいては、緑色をはじめ、赤～紫外領域の高出力発光ダイオードやレーザーダイオード等の新技術が創出される。太陽電池に活用すれば、現状の最高値が 40%程度と言われている発電効率を一気に 60%以上に引き上げることができる。

本研究者は、液相成長法である Na フラックス法を用い、高品質かつ大口径 GaN ウエハの実現を目指している<sup>(4-12)</sup>。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  $\mu\text{m/h}$  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<sup>(13)</sup>。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<sup>(14)</sup>。品質の悪化はポイントシード上結晶で顕著にみられる、 $\{10\cdot11\}$ 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、Flux Film Coated (FFC) 技術を用いることにより $\{10\cdot11\}$ 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<sup>(15)</sup>。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  $10^3\sim10^5\text{ cm}^{-2}$  台と極めて品質が良いことも明らかになった。2018 年度には大口径化にも取り組み、4 インチスケールの結晶を得ることに

成功した。2019 年度は、これまでに明らかになっていなかった転位の挙動について多光子フォトルミネッセンス (PL) 顕微鏡<sup>(16)</sup>を用いて調査を行った。

### 2. FFC 法で作製した GaN 結晶における転位の挙動

FFC 法では転位密度が  $10^3\sim10^5\text{ cm}^{-2}$  台と高品質の GaN 結晶が得られるが、転位密度が  $10^7\text{ cm}^{-2}$  程度であるポイントシードを用いているにもかかわらず、劇的に転位密度が減少するメカニズムについては明らかになっていなかった。そこで、今年度は多光子 PL を用いて転位伝播挙動について詳細に調査を行った。結果、図 1 に示すように 3 つの結晶が合体した領域 (三重点) での転位密度が最も高いことが明らかになった。領域①のように、当該領域であっても転位密度が  $7.5\times10^4\text{ cm}^{-2}$  と小さい領域も存在する一方、領域③のように転位密度が極めて大きい領域も存在することが分かった。領域によって転位密度の異なる原因としては、合体する際の結晶形状の不均一性が関係していると考えている。結合領域において転位密度  $10^6\text{ cm}^{-2}$  台以上の領域が存在するものの、表面ではこれほど高い転位密度の領域は存在しない。そこで、結晶の合体直後から表面までの間の転位挙動を調査した。図 2 に転位の三次元像を示している。

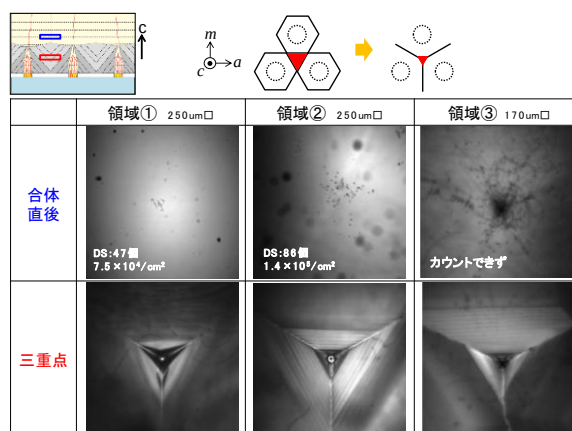


図 1 3 つの結晶が合体する領域 (三重点) における多光子 PL 像。領域によって転位密度が異なり転位密度  $10^6\text{ cm}^{-2}$  台以上の領域も存在する。

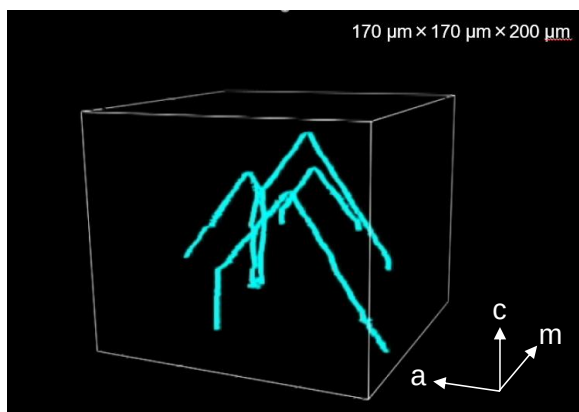


図2 三重点において発生した転位の伝播挙動。多光子PLにおいて暗線に見える領域を青色に変換した後、三次元化した。

50μm 以上離れた2つの転位が、結晶が成長する過程で互いの方向に伝播し、反応した後消滅することが分かった。転位は *m* 面内を伝播していることに加え、X線トポ評価でバーガースベクトルが *a* 方向であることが分かった。このことから、互いに反対符号のバーガースベクトルを持つ刃状転位が同じすべり面を共有し、伝播した後合体する対消滅現象が起きており、当該現象により FFC 法で低転位 GaN 結晶が得られていることが分かった。

### 3. まとめ

今年度は FFC 技術を用いて作製した GaN 結晶における転位伝播挙動を調査した。3つの結晶が合体する三重点において高転位密度領域が発生する一方、成長する過程で対消滅により減少し、最終的には転位密度  $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  台の結晶が得られることが分かった。

### 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).
- (16) T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai, and T. Matsuoka, *Appl. Phys. Express* **11**, 031004 (2018).

## 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、Zoltán Donkó, Yue Kuo, Jong-Shinn Wu, 吉村 智、

Lenka Zajíčková, 幾世 和将、磯部 倫郎、伊藤 智子, Nicolas A. Mauchamp

### 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、各種材料反応性イオンエッチング[1-3]、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) [4,5]、難エッチング材料として知られる金属の熱 ALE [6]、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、およびプラズマ・シミュレーション [7,8] 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上、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およびベータ TCP 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、基板上の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行った。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. $\text{CH}_2\text{F}^+$ イオンによるエッチングにおける温度効果

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、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  等のフルオロカーボン分子のプラズマを用いて Si,  $\text{SiO}_2$  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。高効率なエッチングプロセスの探索が不可欠となっている。近年、基板温度を低温化することによるエッチングプロセスの開発が進んできているが、そのエッチング反応の理解されていない。今回、我々は、質量分離イオンビーム装置において、65K まで冷却した試料表面に  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHF}_2^+$  および  $\text{CH}_2\text{F}^+$  イオンを照射し、引き起こされるエッチング反応を評価した。

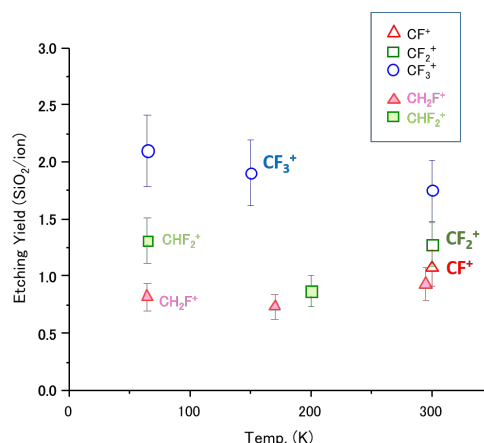


図 1  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHF}_2^+$  および  $\text{CH}_2\text{F}^+$  イオンを照射による  $\text{SiO}_2$  エッチングイールドの試料温度依存性



図1に、イオンによるSiO<sub>2</sub>エッチングイールドを示す。CF<sub>3</sub><sup>+</sup>によるエッチングイールドは試料温度の低下により増加傾向を示しているが、その促進効果は僅かである。また、CHF<sub>2</sub><sup>+</sup>およびCH<sub>2</sub>F<sup>+</sup>イオンによるエッチングイールドは室温におけるCF<sub>2</sub><sup>+</sup>およびCF<sup>+</sup>イオンによるエッチングイールドに同程度であり、試料温度および入射イオンに含まれる水素原子に効果はほとんどない。したがって、低温化によるエッチングの効率化を促すためには、エッチャントとなるラジカル の供給が必要であることが明かになった。

### 3. イットリアに対するフッ素イオンの反応

半導体に微細化に伴いプラズマを用いた半導体製造装置内部の部材にはプラズマ耐性の高い部品が求められており、従来のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に替わってY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の使用されてきている。しかしながら、フッ素等の反応性プラズマに含まれるイオンおよび反応性ラジカルによる材料表面の物理化学的变化は明らかではない。今回、我々は、質量分離イオンビーム装置を用いてF<sup>+</sup>イオンの照射によって引き起こされるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面層の変化をX線光電子分光法(XPS)によって評価した。図2はF<sup>+</sup>イオン(1000eV)を照射したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面におけるXPSによるF1s信号強度のイオン照射量依存性である。5×10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>程度の照射量で飽和傾向を示している。

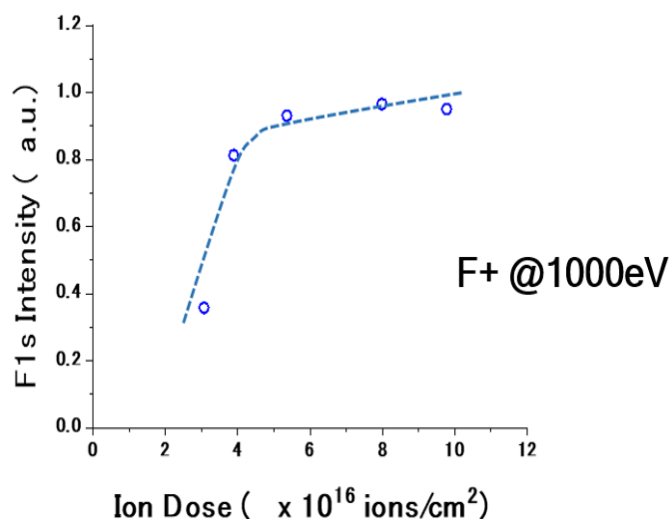


図2 F1s 信号強度のF<sup>+</sup>イオン照射依存性

図3はF<sup>+</sup>イオン照射により形成された変性層に対して、Ar<sup>+</sup>イオン(500eV)によってエッチングすることで測定したXPSスペクトルの変化である。Ar<sup>+</sup>イオン照射量が増加するにしたがい、フッ素濃度が減少し、酸素濃度が増加しY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比に近づいている。表面近傍ではF<sup>+</sup>イオン照射による酸素濃度が優先的に脱離している。図4はイオン照射後の表面のXPSによるY3dピー

クを示す。表面近傍の酸素原子の減少によるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結合に加えて、高エネルギー側にYOxFyおよびYF<sub>3</sub>に起因する結合ピークは現れている。したがって、F<sup>+</sup>イオンの照射によるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面では酸素原子に優先的に脱離し、YOxFyおよびYF<sub>3</sub>を形成していると考えられる。

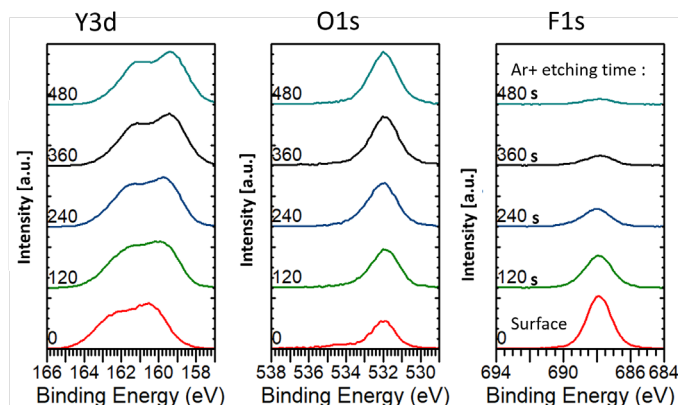


図3 F<sup>+</sup>イオン(1000eV)照射表面におけるXPSスペクトルのAr<sup>+</sup>イオンエッチングによる変化

### 4. アセチルアセトンによるコバルト表面におけるサーマルエッチング反応解析

近年、原子層エッチング(Atomic layer etching reaction: ALE)反応は、高精度、低ダメージエッチングプロセスとしてシリコン加工プロセスに応用されつつある。しかし、従来シリコン加工プロセスで用いられてきたハロゲンガスでは、遷移金属材料の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(hfac)が酸素吸着NiおよびCo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[9]。今後、遷移金属におけるALEプロセス開発にあたって、hfac以外のジケトン類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、今回は、Co, Ni等の遷移金属における(acetylaceton: acac)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。

本研究では、X線光電子分光装置および超高真空環境下で反応性ガスを曝露可能な反応室を有するALP(Atomic Layer Process)表面反応解析装置を用いて反応性ガス(アセチルアセトン: acac)とNiおよびCo試料表面との反応を明らかにした。ALP反応室にて、ALP室上部に設置されている赤外線導入加熱機構により200°Cに試料加熱を行った上で、酸素曝露およびacac曝露を行った後、大気曝露することなく、XPSの分析

室に搬送し、acac 曝露による Co 表面における化学結合状態の検討を行った。

図 4 は、試料温度を 200℃に保持し、酸素を吸着させた後 acac を曝露した場合(赤線)、acac のみを曝露した場合(黒線)それぞれの C1s ピーク波形を示している。acac のみを曝露した場合は、283.2 eV 付近に CoC のピークが観測され、また、酸素を吸着させた後 acac を曝露した場合と比較して、acac のみを曝露した場合、288 eV に現れる C=O の結合ピーク強度が低いことから、acac 分子は、Co 表面で分解していると考えられ、表面上の酸素の存在が acac 分子の吸着に影響を与えることが明らかになった[10]。

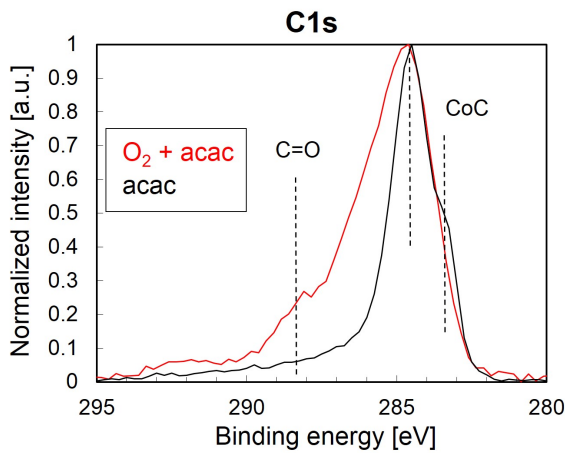


図 4. XPS C1s ピーク波形：酸素を吸着させた後 acac を曝露した場合(赤線)、acac のみを曝露した場合(黒線)。いずれも基板温度は 200℃に保持

## 5. 機械学習によるスパッタ率予測

プラズマを用いた基板表面の微細加工において、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の一つに、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網羅的な実験によって調べることは、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未知のスパッタ率を推定する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[11]から収集した、単原子のイオンを単原子によって構成された基板へ照射した場合のものを用いた。総データ点数は、5548 点である。また、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。

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。グラフの横軸は学習に用いたスパッタ率の実験値(データセット)であり、縦軸はそれに対応する回帰モデルのスパッタ率予測値(a)または文献[11]に示されている式から計算されたスパッタ率(b)である。図中に引かれているオレンジ色の線は、データセットのスパッタ率値と予測値もしくは計算値とが完全に一致した場合(即ち、傾きが 1 である直線)を示している。作成した機械学習による予測モデルの  $R^2$  決定係数は 0.98 であり、文献[11]の式による  $R^2$  決定係数は 0.95 だった。また、平均二乗誤差は、それぞれ 0.13 と 0.25 だった。これらの値に大きな差はなく、スパッタ率の推定において両者の予測能は同程度だと考えられるが、機械学習を用いることにより、理論駆動ではなくデータ駆動によって同程度の予測能を持つモデルを作成できた。

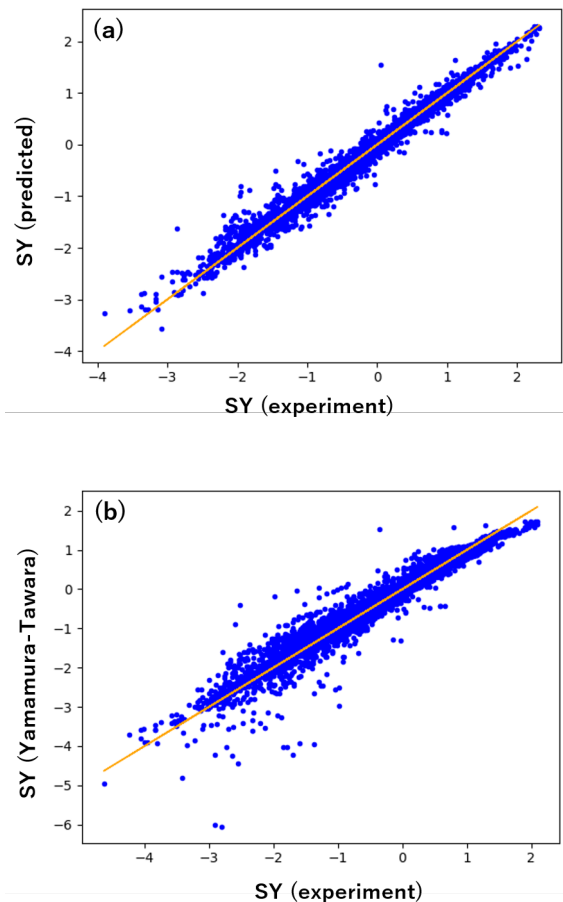


図 5 スパッタ率予測能の比較

## 6. 有機金属分子イオンビーム法のSiCとGeCの成膜へ

## の応用

本研究では、有機金属分子イオンビームを生成し、これを基板に照射することにより、炭化ケイ素 (SiC) や炭化ゲルマニウム(Gec)などの成膜を試みている。

実験は、ULVAC製のイオンビーム装置を用いて行った。この装置は、フリーマン型イオン源、質量分離器、成膜室から構成されている。液体原料をバブリングし、ネオンと原料の混合ガスをイオン源に導入した。イオン源で原料を解離し、生成されたフラグメントから質量分離器により所望のフラグメント種を選別した。この質量分離されたイオンビームは10-200eV程度まで減速されて成膜室に導かれ、基板に照射される。

はじめに、ヘキサメチルジシランから、 $\text{SiCH}_3^+$ のイオンビームを生成し、シリコン基板に照射した。エネルギーは20, 100, 200eVとし、基板温度は800°Cとした。実験終了後に、基板上にできた膜の分析を行ったところ、いずれの場合にも基板上に3C-SiCを確認した。XPSにより組成分析を行った結果、いずれの場合もC/Si $\sim$ 1であった。ただし、200eVの場合のみ、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。また、AFMにより各膜の表面分析を行った結果、100eVの場合に最も平坦であることが分かった[12]。

次に、ヘキサメチルジゲルマンを解離してできるフラグメントイオンを明らかにした[13]。これらのフラグメントのうち、 $\text{GeCH}_x^+$ イオンを抽出し、これを基板に照射することによりGeCの成膜を試みた。イオンビームエネルギーは、10, 20, 30, 100eVとした。また、基板温度は室温とした。その結果、10, 20eVではアモルファスのGeC膜ができるが、30, 100eVの場合、イオンビームが基板に衝突する際にGe-C結合が切れてしまうことが分かった[14]。

これらの実験に加えて、これまでのフリーマン型イオン源に代えてバーナス型イオン源を用いることにより、イオンビームを高輝度化する試みにも取り組んだ[15]。

## 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、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）、大阪大学Innovation Bridge (IB) グラント大型産学共創コンソーシアム組成支援プログラム、科学研究費基盤研究 (S)、(B)、挑戦的研究 (萌芽)、若手研究、日本学術振興会 (JSPS) 拠点形成事業、JSPS 外国人招へい研究者 (短期) 事業のほか、アズビル (株)、キオクシア (旧東芝メモリ) (株)、(株)サムスン日本研究所、ソニー (株)、東京エレクトロン (株)、バンドー化学 (株)、(株)日立製作所、Air Liquide (仏)、Applied Materials Inc. (米国)、Samsung Electronics Co., Ltd. (韓国)、Lam Research Co. Ltd. (米国)、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)、吉川秀樹名誉教授 (大阪大学医学系研究科)、海渡貴司講師 (同)、名井陽教授 (同)、森川良忠教授 (大阪大学工学研究科)、濱田幾太郎准教授 (同)、Wilson Diño 准教授 (同)、杉本敏司准教授 (同)、笠井秀明名誉教授 (同)、竹内孝江准教授 (奈良女子大学)、木内正人博士 (産業技術総合研究所)、Uwe Czarnetzki 教授 (Ruhr University Bochum: ドイツ)、Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille University: フランス)、Aysegul U. Oksuz 教授 (Suleyman Demirel University, トルコ)、Lutfi Oksuz 教授 (同)、Wolfgang Wenzel 教授 (Karlsruhe Institute of Technology: ドイツ)、Marjan Krstic 博士 (同)、Kuan-Lin Chen 博士 (国立交通大学、台湾)、Aranka Derzsi 博士 (Wigner Research Centre for Physics: ハンガリー)、Kinga Kutasi 博士 (同)、Magdaleno Vasquez Jr. 助教 (University of Philippines, Diliman: フィリピン)、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] E. J. C. Tinacba, Surface & Coatings Technology **380** 125032 (2019)
- [2] A. Hirata, *et al.*, Plasma Process Polym. **16**, 1900029 (2019).
- [3] J. Quan, ECS Trans. **92**(5) 39 (2019).
- [4] Hu Li, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59** SJJA01 (2020).
- [5] A. Hirata, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59** SJJC01(2020).
- [6] A. H. Basher, *et al.*, J. Vac. Sci. & Tech. A, **38** 022610 (2020).
- [7] K. L. Chen, *et al.*, “Development of a Massively Parallelized Fluid-based Plasma Simulation Code with a Finite-Volume Method on an Unstructured Grid,” *submitted* (2020).
- [8] Z. Donko, Plasma Sources Sci. Technol. **28** 075004 (2019).
- [9] 伊藤, 唐橋, 浜口: 第 78 回応用物理学会学術講演会, 7a-A402-2 (2017).
- [10] 伊藤, 唐橋, 浜口: 第 80 回応用物理学会学術講演会, 18a-C309-4 (2019).
- [11] Y. Yamamura and H. Tawara: Atomic Data and Nuclear Data Tables **62**, 149-253 (1996).
- [12] S. Yoshimura, *et al.*, Thin Solid Films **685**, 408 (2019).
- [13] S. Yoshimura, *et al.*, AIP Adv. **9**, 025008 (2019).
- [14] S. Yoshimura, *et al.*, Nucl. Instr. Method B **461**, 1 (2019).
- [15] S. Yoshimura, *et al.*, AIP Adv. **9**, 095051 (2019).



## 放電プラズマの研究と応用

杵本敏司 大野一平 梅木陽介 井筒大誠 橋本悠平

### 1. はじめに

本研究室では、放電ガスプラズマに関する基礎とその応用について研究している。プラズマは、一般的な高周波(RF)プラズマの他に、インバータ(両極性パルス)式の電源で発生させる独自のプラズマを考案して使用している。応用研究として、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

医療用材料である人工骨は、骨折治療や歯周組織の再形成において骨移植が行われる際に使用される。人工骨は、自家骨、同種骨と比較し入手が容易であり、倫理的な問題が無いこと、形状調節が可能であるなどのメリットがある。治療においては、人工骨への骨芽細胞の付着性・増殖性などの生体親和性の向上が課題であり、本研究室では、プラズマ支援化学気相堆積(PCVD)法により、人工骨材料に成膜して、官能基を修飾し、その表面の親水性や帯電性の制御を試みている。本研究では、ハイドロキシアパタイト(HA)等の人工骨材料に成膜実験を行い、適正な試料分析法を検討するとともに、細胞培養実験のデータを考慮して、特性(生体親和性、長期保存性等)の向上を図ることを目的とした。

インバータプラズマ装置(図1)を用いて有機膜の形成(図2)を行った。原料ガスは $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $He$ であり、 $N_2$ の割合を変更して実験を行った。試料には、タブレット状の人工骨(HA、 $\beta$ -TCP)とSiウエハ基板を用いた。成膜後の試料は、①水の接触角測定を行った。②有機膜の原子組成はXPS測定で分析した。また、TFBA試薬を用いた誘導体化法により、試料表面のアミノ基( $-NH_2$ )の定量分析を行った。③プラズマ照射試料を本学医学研究科に提供し、マウスの骨芽細胞を用いた細胞接着実験および骨分化実験を行い、生体親和性の向上について評価した。

その結果、①Si基板試料の接触角測定から、 $N_2$ ガスを含むプラズマ照射(成膜)により親水化して、定常状態になることが観察され、XPS法による分析と比較し、低コストな代替分析法となる可能性を示した。②試料

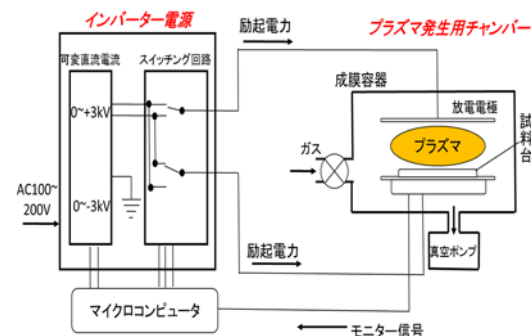


図1 インバータプラズマ発生装置を用いたPCVDによる成膜実験

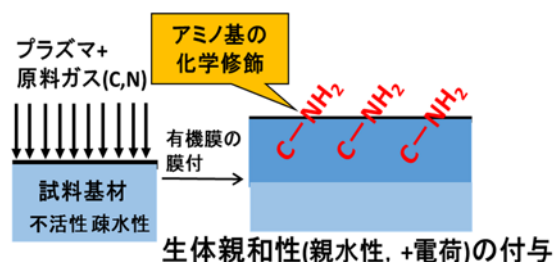


図2 プラズマ照射による有機膜の形成プロセス

の膜中にHを除く原子の10%以上をNが占める成膜条件を見出した。(誘導体化法からは、さらにNに対する割合として、 $-NH_2$ がこれも10%以上)③細胞接着能実験の結果から、プラズマ処理試料は、試料内部まで細胞が分布し(着色部分)、生体親和性の向上を確かめた。以上をもとにして、最適なプラズマ成膜条件を検討した。

### 3. 共同研究について

以上の他に、下記の研究行い成果があった。

- ・質量分離低エネルギーイオンビームの応用
- ・機械学習を考慮したプラズマ計測実験

謝辞：各研究は、本センター浜口研究室、本学医学研究科、(独)産総研 関西センター、プラズマ計測・解析グループ、人工骨開発グループ各社との共同研究の成果を含む。

## 過硝酸応用研究開発コンソーシアム

### 過硝酸を用いた新しい殺菌技術の実用化を目指して

北野勝久

#### 1. 過硝酸応用研究開発コンソーシアム

これまで大気圧低温プラズマ[1]の医療応用の研究を進めてきており、特に殺菌に関するとともに力を入れている。窒素と酸素を多く含む大気雰囲気下で生成したプラズマからは、活性酸素窒素種を含む様々な活性化学種が生成され、それらを利用することで殺菌が可能である。濡れ環境である生体へ適用するためには、溶液中での殺菌が重要であると考え研究を進めてきたが、溶液の pH を 4.8 以下にすることで殺菌力が 100 倍程度に高まる低 pH 法を開発した[2]。さらに、プラズマを照射した液体であるプラズマ処理水による殺菌でも低 pH 法が有効であり、その殺菌活性は低温で長時間残存することを明らかにした[3]。プラズマ照射後に溶液中で残存する化学種の同定[4]を進めたところ、過硝酸 ( $\text{HONO}_2$ ) という化学種であることが判明した。過硝酸そのものは化学反応により合成できることが古くから知られているが[5]、論文や特許の調査を行ったところ、比較的小さな分子であるにも関わらず、過去に殺菌に利用されたことが無い事が判明し、世界初の殺菌剤[6]として応用研究開発を進めている。プラズマは化学種を生成するツールとして利用してきたが、新しい殺菌手法を開発する科学的なツールであったとも言える。実用を考えると化学合成がコスト的に優れている。

過硝酸の殺菌力は非常に高く、化学反応速度論的な手法を用いて殺菌力を評価したところ、化学合成で得られた 1M の過硝酸溶液は過酸化水素 10,000%、次亜塩素酸ナトリウム 2,100%に相当する殺菌力を有しており、モル濃度比で圧倒的に高い殺菌力であった。一般的に、このように高い殺菌力を持つ化学物質は、生体に対して有害である場合が多いが、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 (TG 420 経口毒性、TG 404 皮膚刺激性) を行ったところ[7]、過酸化水素 1,000%相当の 100mM 過硝酸でも問題が無かった。さらに、ヒト皮膚三次元モデルを用いた *in vitro* 皮膚刺激性試験 (TG 439) により、上皮組織に対する刺激を評価したところ、220mM でも問題が無いという結果が得られた。これまでの試験で、全ての濃度で安全性を示すポジティブな結果が得られており、為害性が出る濃度を明らかにするのが今後の課題である。過硝酸は体温下だと 1 分以内に熱失活する物理化学的特性を有しているため、

生体深部へ浸透出来ずに表層のみで活性を短時間保持していると想定しているが、対象物の表層の微生物をターゲットとする殺菌剤として極めて優れた特質を有していると言える。

このように殺菌力と安全性の比に優れた過硝酸は、様々な分野での殺菌剤に利用できると考えている。それぞれの分野での実用化を早期に進めるために、各分野の企業との共同研究を行いつつ、共通課題に関しては連携して研究開発を進める体制を、本学の産学共創本部と協力して構築することになった。本学のオリジナルな共同研究契約制度である協働ユニットという制度を利用し、各企業とはそれぞれのテーマにて共同研究契約を締結し、かつ共通の協働ユニット規約を遵守することで、個別の課題は個々に秘密保持をしながら行い、安全性評価や基本的な殺菌特性の評価などの共通の課題は協働ユニット全体の課題として情報共有しながら問題解決を進める。過硝酸応用研究開発コンソーシアムという名称にて、2019 年度で 4 社目の契約が完了しており、大阪産業技術研究所や愛媛大学にも参加していただいて研究開発を進めている[8]。コンソーシアム自体には国内外から多くのアカデミアにも参画していただいており、さらなる参画を集めているところである。

#### 2. 歯科分野：根面う蝕の消毒

鶴見大歯学部や九州大学歯学研究科と連携し、歯科分野における殺菌消毒の研究を長らく行っている。これまでの成果で、ヒト抜去歯を用いたむし歯 (う蝕) や根管治療モデルを構築し、無菌化に至る十分な殺菌力が得られることを確認してきた[9-13]。歯科分野における新規治療法の開発を目指し、プラズマを直接照射する手法を用いていた時より殺菌応用の研究を行ってきており、さらにプラズマ処理水でも殺菌効果を評価する研究を進め、近年ではプラズマ処理水の殺菌因子であった過硝酸を化学合成により得られたものを利用して研究を進めている。

う蝕には歯冠と歯根にできるものがあり、特に後者は高齢者の露出した歯根に発症し、さらに治療が難しい。これらのう蝕を非侵襲的に治療するには、原因菌を含むバイオフィルムであるプラークを確実に殺菌す

る手法が必要であり、鶴見大学と共同研究を進めた。

過硝酸の消毒効果を歯根象牙質バイオフィームモデルで評価した。さらに殺菌効果だけでなく、組織安全性を確認するため、上皮培養組織モデルを使用して細胞毒性も評価した。

歯根象牙質のバイオフィームモデルでは、う蝕原因菌の *Streptococcus mutans* とバイオフィームを強固かつ複雑にする真菌の *Candida albicans* を3日間共培養して試料を作成した。22mM の過硝酸をバイオフィーム上に60秒間添加した後、微生物代謝活性と生菌数（コロニー形成能）を評価した。対照として、クエン酸緩衝液（pH 3.5）、クロルヘキシジンの溶液を試験した。低水準消毒薬であるクロルヘキシジンは、手指や洗口剤として広く使われており、バイオフィームにある程度の殺菌効果があるとされている。クロルヘキシジンを生体へ利用する場合は、アナフィラキシーショックなどの為害性を生じさせないために、0.01%から0.2%程度の濃度のものが利用される。細胞毒性試験は、表皮刺激試験として *in vitro* で再構築されたヒト表皮モデル（EPI-200SIT）を使用し、国際的な標準プロトコル（OECD TG 439）に従って実施した。

歯根象牙質バイオフィームモデルの試験では、0.2%のクロルヘキシジンでは少々の殺菌効果が得られたのみに留まったので、2.0%の溶液を用いたところ比較的高い殺菌力が得られた。一方で、過硝酸の殺菌処理は2.0%のクロルヘキシジンよりもさらに高い殺菌効果が得られ、生菌数の変化をCFUアッセイにより評価したところ、*S. mutans* は $10^{-5}$ レベル、*C. albicans* で $10^{-4}$ レベルの殺菌効果が見られた。

次に、細胞毒性試験を行ったが、過硝酸は十分な殺菌効果が認められる22mMの10倍濃度の220mMでも毒性を示さなかった。一方、2.0%のCHXは毒性が認められた。

現在、バイオフィームに対しての消毒薬で確実なものはないが、過硝酸は象牙質バイオフィームモデルに高い消毒効果を示した。したがって、過硝酸はバイオフィーム感染部の消毒液としての利用が期待できる。また、生体組織に対しても為害性がないと考えられる。高い生体安全性と殺菌力により、過硝酸は、根面う蝕を治療するための有望な非侵襲的方法であると期待される。

### 3. 生体消毒：汚染皮膚モデルの消毒

上述した様に、殺菌剤として過硝酸の利用を考えた場合、殺菌力当たりの毒性が非常に低いため、従来の消毒薬よりも遥かに高い殺菌効果を生体に対して作用

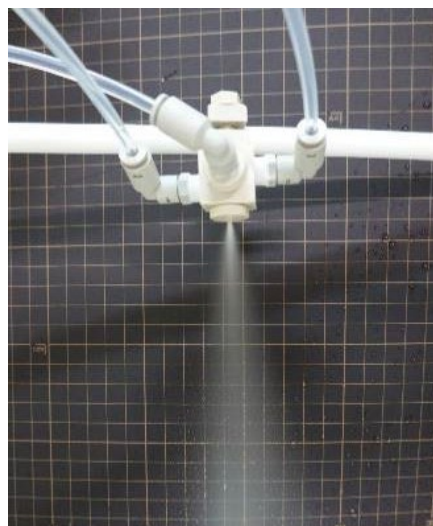


図1 スプレー噴射装置

させることができると考えられる。その様な特性を活かし、皮膚表層の消毒に関する研究を進めている。サージカルサイトインフェクションなど皮膚消毒のニーズはあるが、現在使用されている化学消毒剤は、生体為害性の点から高い濃度の利用はできず、得られる殺菌力には限界がある。COVID-19等の感染症対策で用いられるアルコール消毒は化学殺菌剤ではないが、100%濃度でも為害性はなく、70%濃度が最も高い殺菌力を有しているが、この濃度でも殺菌力は限定的である。

皮膚表層では、殺菌力を阻害する事が多い生体高分子がふんだんに存在し、かつ複雑な微細構造を有する事から、試験管内で得られた *in vitro* の殺菌力が十分に得られないケースが多々ある。一例として、100年以上前より実用化されているオゾン殺菌があるが、有機夾雑物との反応性が非常に高く、速やかに濃度が減少してしまうので、生体消毒に利用されることはほぼない。幸いなことに過硝酸は生体高分子との化学反応速度定数が非常に小さく、皮膚組織存在下の微生物に対しても十分な殺菌力が得られることが期待される。

過硝酸殺菌は皮膚消毒へ汎用的に利用可能な技術であり、現時点では特定疾患を対象にしないために、対象数は非常に多数になる。将来的にはサージカルサイトインフェクション、褥瘡、水虫など特定の分野に対して薬事承認を進める事を考えている。「表面消毒剤の世界市場予測～2022年」(MarketsandMarkets)の報告によると、生体表層に対する殺菌である表面消毒剤の世界市場は、8.3%の年間複合成長率(CAGR)であり、2017年には5億2960万米ドルに、2022年には7億8910万米ドル規模に拡大することが見込まれている。「2015 医療用医薬品データブック」(富士経済)の報告によると、医療用の消毒剤(含嗽剤含む)の日本市場は1

50 億円程度であり、医療用の市場は縮小傾向で推移しているが、保険改定による保険適用外や、一般用医薬品の台頭が理由であり、市場全体としては若干の縮小傾向に留まる。しかしながら、COVID-19 の影響で、今後の市場は大きく拡大すると考えられる。

患部である皮膚へ過硝酸を塗布する方法として、過硝酸溶液は室温では半減時間が短いため、冷蔵保存した過硝酸溶液をスプレー噴射により塗布する装置の開発を「AMED 橋渡し研究戦略的推進プログラム補助事業 異分野融合型研究の推進による自立循環新規医療創出基盤の確立」の支援を受けて進めている。

消毒薬に求められている殺菌効果は、一般的に 2 桁程度の菌数低下であるが、その効果は栄養細胞に限定されており、殺菌が困難な芽胞菌に対してまでの殺菌効果は求められていない。理由としては無理だからという単純なものである。アメリカ疾病管理予防センターの「CDC の医療現場における手指衛生のための CDC ガイドライン」や他の文献でも、皮膚組織上で非侵襲的に殺芽胞能力を有する消毒薬は無いとされている。そのため、芽胞形成菌である炭疽菌によるバイオテロが恐れられているのはよく知られた話である。

ブタ皮を用いた細菌汚染モデルを構築し、過硝酸による殺菌実験を行った。屠殺場で入手したブタ皮を利用しているが、常在細菌叢によりかなり汚染されている。ストマッカーを用いて微生物の洗い出しを行ったところ、真菌や耐熱菌を含む様々な菌が存在していることが分かり、一部は芽胞菌であることが推察された。前述で行った安全性試験により、220mM の過硝酸溶液は生体安全性があるというのが実証されている。それ以下の濃度の過硝酸を用いて、浸漬法によりブタ皮試料の殺菌を試みたところ、生菌数を検出限界以下まですることに成功した。さらに、この無菌化したブタ皮の表面に、芽胞菌液を塗布した芽胞菌汚染モデルを作成し、同様の殺菌実験を行ったところ、無菌化に至る高い実験結果が得られた。このように、安全性試験で検証された濃度以下の過硝酸溶液を用いて、生体表層を模擬したブタ皮の表層に塗布した芽胞菌の無菌化に成功しており、従来の消毒薬では実現不可能な研究成果が得られたと言える。

愛媛大学との共同研究で、*in vitro* の試験管内ではあるものの、ウイルスの不活化実験を行ったところ、栄養細胞と同程度の不活化効果が得られている[14]。一般的に栄養細胞に比べて芽胞菌を不活化するためには 100 倍程度の殺菌剤が必要とされるため、ブタ皮上の芽胞菌を無菌化できたということは、皮膚表層に付着したウイルスを十分に不活化できると考えられる。

現在、世界中で新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) が蔓延しており、皮膚に付着したウイルスを不活化するのに 70%のエタノールが使われている。先述したスプレー噴射装置を用いて、70%エタノールを細菌汚染したブタ皮モデルに噴射して、殺菌力を評価したところ、過硝酸と比べて桁違いに低いレベルの殺菌力しか得られないことがわかった。今後、生体皮膚に付着したウイルスの不活化の実験を進めたいと考えているが、一般的にウイルスよりも 10 倍から 100 倍程度不活化が困難な芽胞菌の殺滅に成功しているので、実験を行えば満足する結果が容易に得られると目算しており、現在、実験モデルを検討しているところである。

#### 4. 農業分野：汚染種子の消毒

過硝酸による殺菌手法は、様々な分野を考えられるが、合成方法がプラズマ処理水から化学合成法へ変化したことで、コストがおおよそ 1/10,000 になり、高コストが許容されやすい医療分野のみならず、低コストが必須とされる農業や食品分野への適用も視野に入ってきた。農業分野でも様々な応用が考えられるが、東ヨーロッパの研究機関より依頼を受けたというもあり、細菌に汚染した種子の殺菌実験を進めた。細菌感染した種子を農地に蒔くと、大きな被害が出るので、種苗用で販売される種子は、基本的に殺菌を施され、細菌検査を経たのもののみが市場に出荷されている。一般的に殺菌剤として次亜塩素酸が使われることが多い。高い殺菌力を得るためには高濃度の殺菌剤が必要になるが、高濃度の殺菌剤は種子にダメージを与えて発芽率を下げるなどの副作用がある。そのため、高濃度に汚染した種子は、殺菌を行っても出荷基準を満たすことのできない場合がある。

東ヨーロッパの共同研究先より、細菌汚染した種子を輸入したが、日本は植物検疫法によりその様な種子の輸入は認められていないため、大臣許可制度を利用することで海外から輸入した[15]。人工的に汚染させた種子ではなく、天然で様々な菌に汚染された種子であるために、実験の再現性を得るのが困難であったが、いくつかの工夫を凝らすことで、種子の発芽に悪影響を与えることなく、十分な殺菌力を得る実験条件の選定に成功しつつあるところであり、現在、詳細な実験を行っているところである。

#### 5. 謝辞

本研究室では物理学の範囲を超えた学際領域的な研究活動を進めており、様々な分野から構成される 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jingは東京理科大学の曾我公平教授の皆様には大変感謝しております。また、ラボのスタッフ・学生の皆様にも繊細な実験を継続して進めて頂き、どの国際会議に出ても引けを取らないデータの取得に協力していただき感謝する。引き続き、皆様の協力を得て本分野の研究を推進していきたいと考えている。

## 6. 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] S. Ikawa, K. Kitano, S. Hamaguchi, Plasma Process. Polym., 7, 33 (2010). 特許第 4408957 号.
- [3] S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J.Phys. D:Appl.Phys.405401(2016).
- [4] Y. Nakashima, S. Ikawa, A. Tani, K. Kitano, Journal of Chromatography A, 1431, 89 (2016).
- [5] F. Raschig, Angewandte Chemie, 17, 1419 (1904).
- [6] 北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、日本国特許第 6087029 号.
- [7] 大阪大学工学研究科動物実験委員会承認番号 29-7-0.
- [8] <http://www.ppl.eng.osaka-u.ac.jp/pna/>
- [9] T. Iwaki, T. Ohshima, T. Tasaki, Y. Momoi, S. Ikawa, K. Kitano, T. Yamamoto, Journal of Oral Biosciences, (2020). (in publish)
- [10] T. Ohshima, S. Ikawa, K. Kitano, N. Maeda, Front. Microbiol., Vol. 9, 1522 (2018).
- [11] K. Yamamoto, T. Ohshima, K. Kitano, S. Ikawa, H. Yamazaki, N. Maeda, N. Hosoya, Asian Pacific Journal of Dentistry, 17, 23-30 (2017).
- [12] T. Tasaki, T. Ohshima, E. Usui, S. Ikawa, K. Kitano, N. Maeda, Y. Momoi, Dental Materials Journal (2017).
- [13] E. Usui, T. Ohshima, H. Yamazaki, S. Ikawa, K. Kitano, N. Maeda, Y. Momoi, The Japanese Journal of Conservative Dentistry Vol.58, No.2,101-108 (2015).
- [14] 小豆澤友希、愛媛大学修士論文、(2019/3).
- [15] 農林水産省指令 元神植第 4 1 4 号.



## 中性子・ガンマ線混在場環境における ガラス線量計のガンマ線応答操作とその実験的検証

村田 勲、佐藤文信、玉置真悟、日下祐江

### 1. はじめに

ホウ素中性子捕捉療法 (Boron Neutron Capture Therapy : BNCT) は、中性子を用いるがんの放射線治療法である。腫瘍細胞に予め  $^{10}\text{B}$  がラベルされた薬剤を蓄積させ、熱もしくは熱外中性子を体外から照射することで、(1)式の核反応を誘起し、腫瘍細胞を破壊する新しい治療法である。



$^{10}\text{B}$  を腫瘍細胞のみに蓄積させることにより、正常細胞を傷つけずに腫瘍細胞のみを死滅させることが可能になる。BNCT では、中性子照射するため、強力な中性子源が必要となる。これまで原子炉が用いられてきたが、加速器を用いた BNCT 用中性子源の開発が現在進められている。著者の研究室でも液体 Li ターゲットを用いた新しい加速器中性子源を開発中であり、BNCT を阪大で実現させるべく研究を進めている<sup>(1)</sup>。

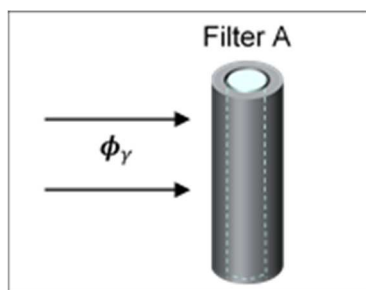


図1 遮へい体フィルターの設置の様子

BNCT では、中性子を用いることから、二次ガンマ線が常に存在することになり、混在場が形成される。しかも、ガンマ線は、(n, γ)反応により生成するため、そのエネルギーは最大 10MeV に達し、それによる被ばくは無視できない。本研究では、BNCT を実施する患者の全身被曝線量を正確に測定するため、中性子とガンマ線の線量の分離測定法の確立を目指している。2つの蛍光ガラス線量計 (Radio-Photoluminescence Glass Dosimeter : RPLGD) を使い、それらを適切な遮蔽材フィルターで覆うことで、放射線に対する応答を制御し、その吸収線量の差から真のガンマ線空間線量を推定する“遮蔽材フィルター法”を提案する。2019年度は、フ

ィルター設計手法の妥当性を検証することを目的とし、1つの RPLGD を遮蔽材フィルターで覆い、応答の制御設計を行った。また、実際に遮へい材フィルターを製作し、照射実験を行った。

### 2. ガンマ線応答操作理論

ガンマ線の空間線量  $D_\gamma$  は、空気カーマ  $\alpha$ <sup>(2)</sup> により次式により求められる。

$$D_\gamma = \int \Phi_\gamma \alpha dE \quad (2)$$

ここで、 $\Phi_\gamma$  は γ 線フラックスである。遮へい体フィルター A を図 1 のように設置し、RPLGD の応答を  $f_A$  とすると、計測される線量  $D_{\gamma A}$  は、(3)式のようにになる。

$$D_{\gamma A} = \int \Phi_\gamma f_A dE \quad (3)$$

$$D_\gamma = D_{\gamma A} \frac{\int \Phi_\gamma \alpha dE}{\int \Phi_\gamma f_A dE} \quad (4)$$

両者の比を取ると、(4)式のようにになり、フィルター A を、 $f_A \propto \alpha$ 、となるように設計することで、線量を知ることができる。具体的には、粒子・重イオン汎用粒子輸送計算コード (Particle and Heavy Ion Transport code System : PHITS)<sup>(3)</sup> を使い、様々な材質の様々な厚さに対する応答関数を求め行列化し、ベイズ推定法により、遮へい材フィルターの応答が空気カーマに等しくなるような厚さ比率の導出を行った。なお、今回は、材質を鉄と仮定して設計を行った。図 2 に遮蔽材フィルターの設計結果を示す。

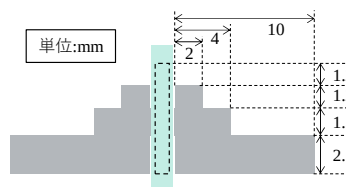


図2 遮へい体フィルター（鉄製）の設計結果

図 3 には、設計で得られた  $f_A$  が、ほぼ 10MeV まで空気カーマ係数とほぼ等しくなっていることが分かる。なお、ここでは、比例定数は無視している。

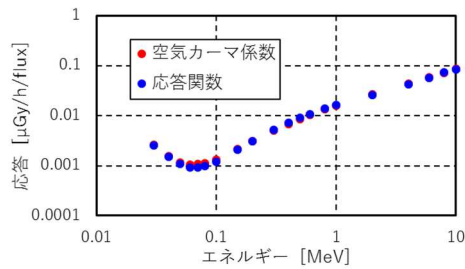


図3 遮へい材フィルターの応答関数

### 3. 照射実験

製作した遮へい材フィルターを図4に示す。次に、実際にフィルターの応答が設計通りであるかを調べるため、照射実験を行った。用いた線源は、ガンマ線の標準線源( $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ )およびOKTAVIAN内の核燃料庫に貯蔵されている天然ウラン(体積線源)である。標準線源は線源から5cm離して設置して行った。核燃料庫前は庫壁から50cmの位置で照射した。それぞれ、実験の様子を図5及び6に示す。



図4 製作した遮へい材フィルター

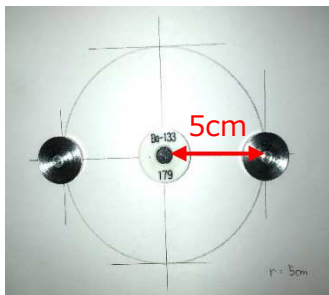


図5 ガンマ線標準線源による照射実験の様子

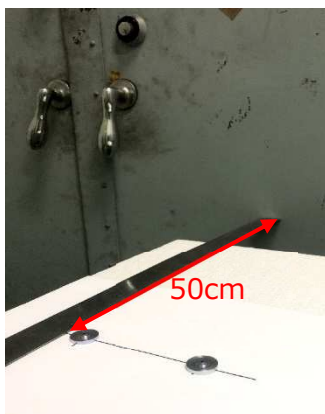


図6 核燃料庫における照射実験の様子

### 4. 実験結果

標準線源による照射実験の結果を図7に示す。 $^{137}\text{Cs}$ および $^{60}\text{Co}$ による照射実験結果はPHITSによる解析値と概ね一致したが、低エネルギーの光子を放出する $^{133}\text{Ba}$ のみ、解析値を約30%下回る結果となった。また、核燃料庫前での照射結果はRPLGDが $7.80(\pm 0.34)[\mu\text{Gy/h}]$ 、サーベイメータが $7.13(\pm 0.37)[\mu\text{Gy/h}]$ となり、RPLGDによる測定値がサーベイメータによる測定値をわずかに上回った。

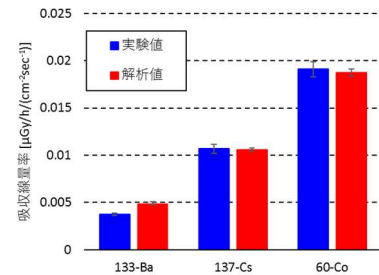


図7 標準線源照射結果

### 5. 結論

RPLGDの応答を空気カーマ係数と等しくなるよう変換する遮へい体フィルターを設計・製作し、照射実験を行った。その結果、低エネルギー領域の過小評価および体積線源による照射での若干の過大評価が明らかとなった。しかしながら、個人線量計としての応用にはほぼ問題が無いことが分かった。

別の実験により、特に低エネルギー領域においてPHITSと実験の応答の差があることが確認されている。今後は、この効果を明らかにし、設計にフィードバックすることを目指す。また、図1のフィルターは形状的に明らかに使い辛いため、複数素材を用いたフィルターの薄肉化を目指していく。

### 6. 文献

- (1) 村田 勲, “大阪大学におけるp-液体Li中性子源を用いたホウ素中性子捕捉療法装置(CSePT)の開発と研究”, *ESI-NEWS*, **33**[6], pp.1-13 (2015).
- (2) “Radiation Dose Conversion Coefficients for Radiation Shielding Calculations : 2010”, AESJ-R002:2010, Atomic Energy Society of Japan (2010).
- (3) Y. Iwamoto, et. al, “Benchmark study of the recent version of the PHITS code”, *J. Nucl. Sci. Technol.* **54**[5], pp.617-635(2017).

## 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、楢開雄規

## 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。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<sup>(1)</sup>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）<sup>(2-3)</sup>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<sup>(4-8)</sup>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と考えている。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、 $2 \times 10$  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<sup>(9)</sup>。リザーバーコンピューティング<sup>(10-13)</sup>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。

昨年度検討した磁性ドットアレイは  $2 \times 10$  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および得られた結果に関しては、別稿<sup>(9)</sup>を参照していただきたい。

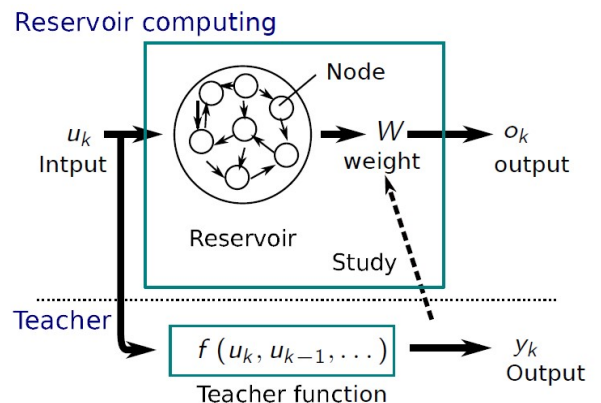


図1 リザーバーコンピューティングの概略図。

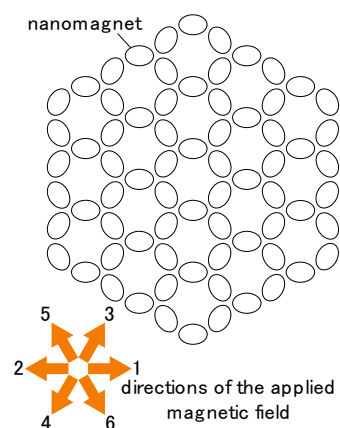


図2 磁性ドットアレイの上面図。

今年度は人工スピナイスに注目した研究を行なった。スピナイスはフラストレーションによって多様な磁化分布を取りうる。磁化の遷移先は直前の磁化の分布に従って変化すると考えられるので、スピナイスを利用したリザーバーは情報の短期記憶と非線型演算能力を持つものと予想できる。そこで、面内磁化膜のナノ磁性ドットをハニカム構造となるように配列した図2に示すスピナイス・リザーバーを提案した。

シミュレーション結果の一つを図3に示した。ここでの **error rate** とは教師関数とリザーバーの出力の差の絶対値と定義した。RC が入力値を無視して常に一定値を出力する場合、AND と OR タスクの **error rate** は0.25 となり、XOR タスクの **error rate** は0.5 となる。しかし、本素子の **error rate** は遅延 2 以下でそれらの値より小さくなった。従って、本素子は遅延 2 までのタスクを計算できたと考えられる。また、同じ入力が続いても一部のドットの磁化は異なる状態に変化したのを確認した。このヒステリシスの存在により、RC の短期記憶が実現されたと考えられる。また、外部磁界の強度がリザーバーの性能に大きな影響を与えることがわかった。今後、本素子の性能を向上させるためには、素子構造やリザーバーの入力・更新方法などを変更し、短期記憶能力を向上させる必要がある。

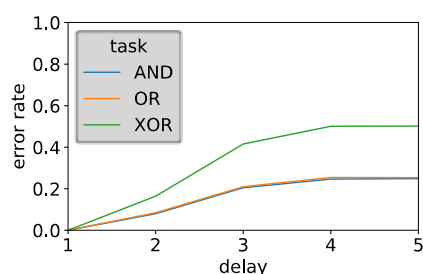


図3 binary task におけるエラーレート。

### 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可能性を調査した。スピナイスはフラストレーションによって多様な磁化分布を取りうることから、リザーバ・コンピューティングにおいて、短期記憶と非線型演算能力を持つ可能性を示すことができた。

### 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(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.



# Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 磁石の固化成型に及ぼす黒鉛粉末添加の効果

井藤幹夫

## 1. はじめに

電気自動車やハイブリッド車の駆動用モーターとして多く用いられている NdFeB 系磁石は、実用温度の 200℃付近で性能が劣化することを防ぐため、Dy や Tb など重希土類元素が添加されており、希少高価なこれら重希土類元素を用いない高性能磁石の開発が望まれている。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 磁石は NdFeB 系磁石に比較して高いキュリー温度を持ち、高温特性が優れていることから NdFeB 系磁石に代わる新しい材料として期待されている<sup>(1,2)</sup>。一方、本磁石は分解温度が 600℃で、それ以下の温度でも酸化により α-Fe を生成し磁気特性が大きく劣化することが知られており<sup>(3,4)</sup>、より低温で緻密に固化成型することが必要である。本研究では、高性能化に有効な Zn を添加した Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 焼結磁石の低温焼結処理における緻密化促進を目指して、粉末成型時並びに加圧焼結時の充填率(密度)を向上させるため、黒鉛粉末を添加し、焼結体密度および焼結磁石の磁気特性に及ぼす影響について検討を行った。

## 2. 試料合成方法および評価法

Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 系粉末には、住友金属鉱山製の市販粉末(粒子径 5μm 以下)を使用した。本粉末の磁気特性は等方性粉末において残留磁化 0.618T、保磁力 11.4kOe である。これに Zn 粉末および黒鉛粉末を添加した。黒鉛粉末は Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>+xC (x=0-2.0) となるように、また Zn 粉末は Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 相の体積分率が 89.2%となるように決定した(表 1)。これら混合粉末に対し遊星型ボールミルを用いて Ar 雰囲気下、300rpm で 12 時間メカニカルミリングを行った。得られた各粉末は SPS 装置を用いて 430℃で 1 時間の焼結処理を行いバルク化した。焼結時の印加圧力は 500 および 800MPa である。得られた粉末・焼結体に対し XRD による相同定および BH カーブトレーサーによる磁気特性の評価を行った。

## 3. 実験結果および考察

図 1 にはメカニカルミリング処理後の各種組成粉末の XRD パターンを示す。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 粉末はメカニカルミリングすることにより歪の蓄積や磁性層の部分的な分解が起こることで XRD ピークがブロード化する<sup>(5)</sup>。一方、図 1 より本研究において黒鉛粉末を添加した試料では、無添加試料に対してピークのブロード化を抑制できていることが分かる。2θ=29.4°における(113)ピークの半価幅 FWHM は x=0, 1, 2 の各試料でそれぞれ 0.35°, 0.39°, 0.45°であり、黒鉛添加により粉末に導

表 1 各黒鉛添加組成 (Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>+xC) に対する Zn 粉末の添加量

| x   | wt% Zn |
|-----|--------|
| 0   | 10.09  |
| 0.5 | 8.85   |
| 1.0 | 7.59   |
| 1.5 | 6.30   |
| 2.0 | 5.00   |

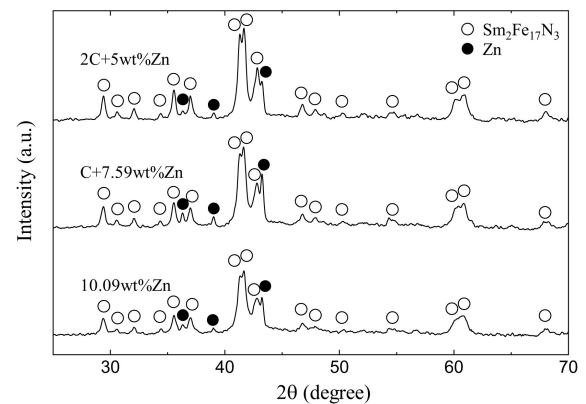


図 1 メカニカルミリングした各種組成粉末の XRD パターン。

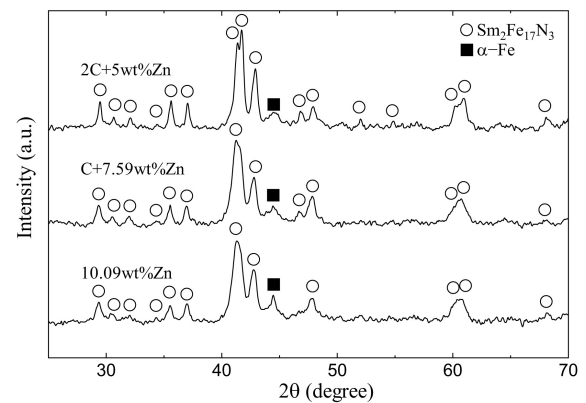


図 2 500MPa において 430℃1 時間 SPS 焼結処理した成型体の XRD パターン。

入される歪を効果的に抑制できていることが分かった。この結果は黒鉛粉末が潤滑剤の役割を果たし、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 粉末同士およびボールやポットとの間に働く衝撃を緩和したことを示している。図 2 にはこれらミリング粉末に対し 500MPa において SPS 焼結処理した成型体の XRD パターンを示す。わずかに α-Fe の析出が見られるが、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 粉末表面の吸着酸素が磁性



相を分解させたためと思われる<sup>(4)</sup>。図に見られるように、ミリング後の黒鉛添加によるピークのブロード化抑制効果は、SPS 焼結処理後にも維持されていることが分かる。図 3 には各組成の圧粉後（焼結前の圧力印加後）および焼結後の成型体の相対密度を示す。圧粉後の相対（充填）密度は黒鉛添加量の増加に伴い、その潤滑効果により増大する傾向を示した。焼結後の相対密度は  $x=1.0$  までは増加し、それ以上では相対密度は減少した。これは黒鉛添加量増加とともに Zn 添加量が減少するため、Zn は焼結処理中に液相焼結を起こし緻密化させる効果があるが、その促進効果が減少することが原因と考えられる。これについては今後緻密化に最適な黒鉛・亜鉛添加量を調査する必要がある。800MPa にて焼結した場合には、高圧力による充填率・緻密化の効果が増大し、焼結体密度が 500MPa に比較して増大、96.3%と高い値が得られることが明らかとなった。

図 4 には各焼結体の磁気ヒステリシスループを、図 5 には残留磁化・保磁力の組成依存性を示す。両図からわかるように残留磁化は黒鉛添加量増加に伴い単調に増加した。これは黒鉛による潤滑効果により  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  相に蓄積される歪量を効果的に抑制できたためである。このことは減磁曲線の第 2 象限における磁化の落ち込みが小さいことから理解できる。一方保磁力は Zn 添加量減少にかかわらず概ね一定となった。今回、黒鉛添加による潤滑効果および粉末凝集抑制効果により、Zn 添加量が少ない試料でも Zn 均一分散化の効果が得られたことが考えられ、黒鉛添加は焼結体の密度向上のみならず、保磁力を低減させることなく残留磁化を向上できる効果があることが明らかとなった。

#### 4. まとめ

Zn 添加  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末に黒鉛粉末を添加してメカニカルミリングを行った。黒鉛の潤滑効果により、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  相への歪蓄積の低減、焼結体密度の向上などが見られ、その結果保磁力の低下を抑えながら残留磁化・減磁曲線の角型性が向上することが分かり、黒鉛粉末添加が焼結体磁石作製において優れた効果を有していることが明らかとなった。

#### 5. 文献

- (1) J. M. D. Coey, H. Sun, J. Magn. Magn. Mater. 87 (1990) L251-L254.
- (2) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. 28 (1992) 2326-2331.
- (3) C. N. Christodoulou, T. Takeshita, J. Alloy. Compd. 202 (1993) 173-182.
- (4) K. Takagi, H. Nakayama, K. Ozaki, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 2336-2341.
- (5) Q. Fang, X. An, F. Wang, Y. Li, J. Du, W. Xia, A. Yan, J. P. Liu, J. Zhang, J. Magn. Magn. Mater. 410 (2016) 116-122.

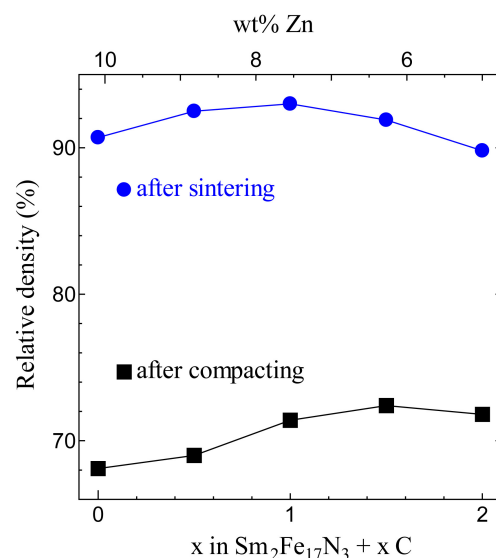


図 3 各種組成試料の圧粉後および焼結後の成型体の相対密度。

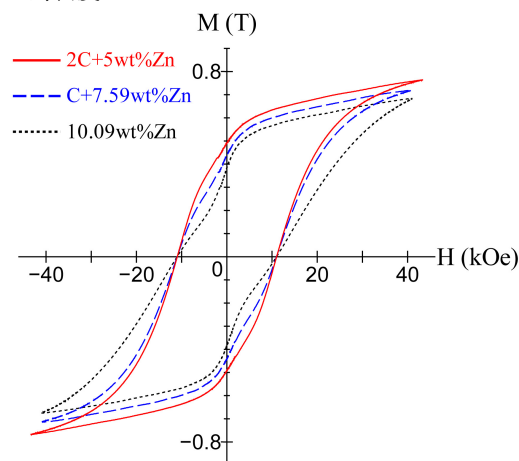


図 4 500MPa で焼結した各種組成試料成型体の磁気ヒステリシス曲線。

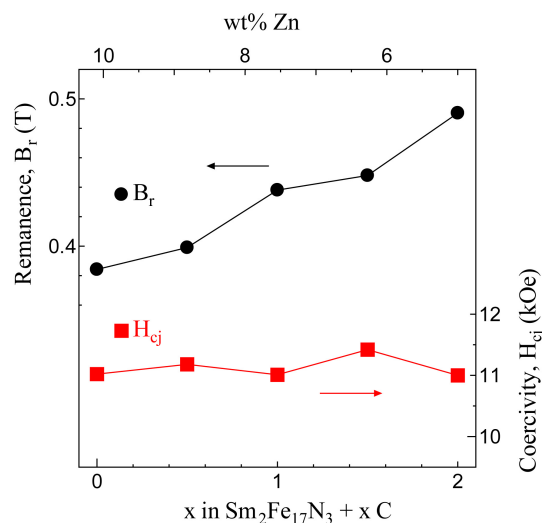


図 5 500MPa で焼結した各種組成試料成型体の残留磁化および保磁力。

## 五核金属錯体における金属イオン置換の触媒活性への影響

正岡重行

## 1. はじめに

光合成における酸素発生錯体やニトロゲナーゼ、カーボンモノオキシドデヒドロゲナーゼなどの金属酵素において、多核金属錯体は多電子移動を必要とする小分子変換反応（小分子の多電子酸化還元）を触媒する活性中心として重要な役割を果たし、これらの反応を常温・常圧下という極めて温和な条件で高効率的に進行させることが知られている。したがって、人工的な小分子の多電子酸化還元触媒分子の開発に当たっても、多核構造の利用は有用な戦略の一つになると期待される。一般に、小分子の多電子酸化還元を達成するにあたっては、(1) 多電子の移動と (2) 共有結合の解離・生成という性質の異なる 2 つの過程がいずれも効率よく進行することが求められる。すなわち、これら 2 つの過程を促進するサイトをその分子骨格中に有した触媒分子を開発することは非常に重要な研究対象である。

我々はこれまでに、五つの鉄イオンと六つの有機配位子から成る鉄五核錯体  $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{bpp})_6]^{3+}$ , **Fe5**,  $\text{Hbpp} = 3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$  が小分子の多電子酸化還元反応の代表例である水の四電子酸化による酸素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) を高効率で触媒することを見出してきた<sup>(1)</sup>。そして、**Fe5** においては、酸化活性な金属イオンを複数有する「多核構造」により優れた多電子移動能が発現し、分子内に存在する「近接した配位不飽和部位」において迅速な O-O 結合形成反応（共有結合形成）が起き、これらの要素が **Fe5** が良好な触媒活性を獲得する上で不可欠であることも明らかとなった。これらの結果は、金属イオンと  $\text{bpp}$  配位子とからなる五核構造が、小分子の多電子酸化還元反応において重要な 2 つのプロセスを促進するサイトを同一分子内に有した分子骨格であることを示している。

上記の成果を受け本研究者は、この五核構造が小分子変換反応の触媒として有用な分子群になると考え、構成要素である金属イオンの置換がその触媒能に与える影響を調査することを目的として研究を行った。特に、優れた還元特性を示すことで知られるコバルトイオンをその骨格中に導入した錯体を新規に合成・設計し、得られた錯体の小分子の多電子還元反応に対する活性を詳細に調査した。

2. 新規コバルト五核錯体 (**Co5**) の合成ならびに同定

**Fe5** の鉄イオンをコバルトイオンに置換したコバルト五核錯体  $[\text{Co}_5\text{OH}(\text{bpp})_6]^{3+}$ , **Co5** の合成は以下の手法により行った。酢酸コバルト四水和物と配位子  $\text{Hbpp}$  をメタノール中、塩基の存在下において  $40^\circ\text{C}$  で 10 分間加熱した。得られた反応溶液に廃止、飽和テトラフルオロホウ酸ナトリウム水溶液を過剰量添加した後、溶液を冷蔵庫で 1 時間静置することで褐色の沈殿が生成した。沈殿を濾過によって回収し水で洗浄した後、真空中で乾燥させた。得られた固体をアセトニトリルに溶解させ、ジエチルエーテルをゆっくりと上記拡散させることで、 $[\text{Co}_5\text{OH}(\text{bpp})_6](\text{BF}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶を得た。得られた結晶については、ESI-TOF-MS・元素分析・単結晶 X 線構造解析によって同定した。

3. **Co5** の単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線構造解析により得られた **Co5** のカチオン部分の構造を図 1 に示す。**Co5** は 2 つの  $[\text{Co}(\mu\text{-bpp})_3]$  により囲まれた三角形のオキソ架橋構造をもつ 5 核構造を有していた。上下に位置する 2 つの金属イオンは、歪んだ正八面体型の 6 配位構造、中央部分の 3 つの金属イオンは、歪んだ三方両錘型の 5 配位構造をとっており、この構造は **Fe5** のものと同一であった。

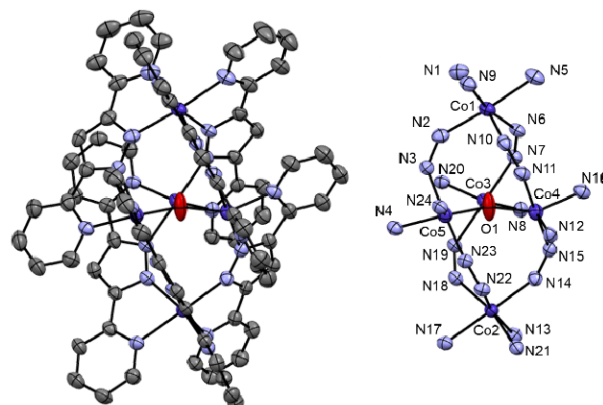


図 1. **Co5**( $\text{BF}_4$ )<sub>3</sub> の(左)カチオン部分ならびに(右)コア部分の ORTEP 図。水素原子は省略。Co, 青; O, 赤; N, 紫; C, 灰色。

#### 4. Co5 の電気化学特性

Fe5 ならびに Co5 のアルゴン雰囲気下でのサイクリックボルタンメトリー測定の結果を図 2a に示す。Fe5 では酸化側に 4 つ、還元側に 1 つの酸化還元波を示したのに対し、Co5 では酸化側に 2 つ (−0.3、−0.1 V (vs. ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>))), 還元側に 3 つ (−1.7、−2.0、−2.2 V) の可逆な酸化還元波を示した (図 2a 青線)。そして、酸化側の 2 つの酸化還元波は上下のコバルトイオンがそれぞれ II 価から III 価へ酸化される過程、還元側の 3 つの酸化還元波は中央部分のコバルトイオンが II 価から I 価へと還元される過程に由来すると帰属した。この Co5 の酸化還元挙動は、酸化側に 4 つ、還元側に 1 つの可逆な酸化還元波を示す Fe5 のもの (図 2a 橙線) とは大きく異なっていた。このことから、Co5 は Fe5 と比較してより多電子還元能に優れていることが示唆された。そこで次に、Co5 の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 雰囲気下でのサイクリックボルタンメトリー測定を行った (図 2b)。その結果、−2.2 V 付近に不可逆な電流の立ち上がり (触媒電流) が観測され、また触媒電流の大きさは、トリフルオロエタノールをプロトン源として加えることで増加することが明らかになった。以上の事実は、Co5 が電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元触媒として機能することを示唆している。

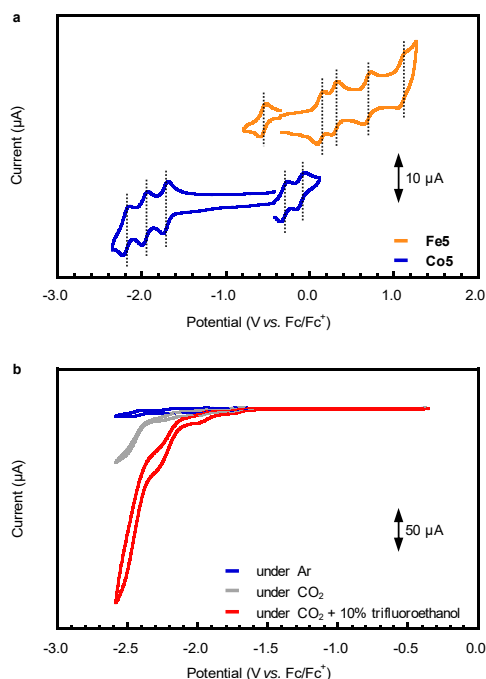


図 2 (a) Fe5 ならびに Co5 のアルゴン雰囲気下でのサイクリックボルタモグラム。(b) Co5 の CO<sub>2</sub> 雰囲気下でのサイクリックボルタモグラム。電解質溶液：0.1 M TBAP-MeCN、錯体濃度：0.2 mM、掃引速度：(a) 100 mVs<sup>-1</sup>、(b) 100 mVs<sup>-1</sup>、作用電極：グラッシーカーボン

#### 5. Co5 の電気化学的・光化学的 CO<sub>2</sub> 還元能

Co5 の電気化学的触媒能を調査する目的で、定電位電解による触媒能の評価を行った。その結果、Co5 存在下でのみ CO<sub>2</sub> 還元反応の生成物である一酸化炭素 (CO) やギ酸の形成が確認された。したがって、Co5 は電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元に対する触媒として機能することが示された。

次に、Co5 の光化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応に対する触媒活性について検討した。光増感剤として Ir(ppy)<sub>3</sub> (Hppy = 2-phenylpyridine)、犠牲還元剤として 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH)、触媒として Co5 を含む *N,N*-dimethylacetamide (DMA) /トリフルオロエタノール (TFA) 溶液に可視光 (青色 LED、420 nm) を照射したところ、CO<sub>2</sub> 還元生成物が生じることが示された (図 3)。加えて、対照実験の結果から、Co5、光増感剤、犠牲還元剤、CO<sub>2</sub>、光のすべての要素が反応の進行に必要であることが示された。更に、同位体ラベリング実験として、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 雰囲気下で反応を行ったところ反応生成物として <sup>13</sup>CO が検出された。これらの結果から、Co5 が触媒として機能し、CO<sub>2</sub> が基質として還元されることが明らかとなった。したがって、Co5 は光化学的 CO<sub>2</sub> 還元における触媒として機能することが示された<sup>(2)</sup>。

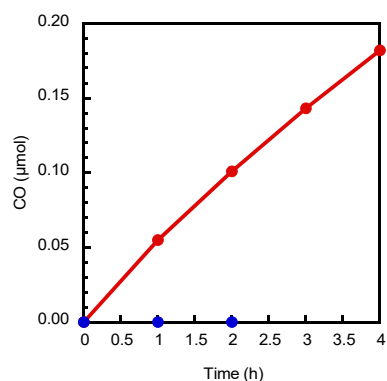


図 3 光化学的 CO 発生量の時間変化。(赤線) Co5 (30 μM) 存在下、(青線) Co5 非存在下。実験条件；Ir(ppy)<sub>3</sub>：150 μM、BIH：0.1 M、溶媒：DMA/TFA (17:3, v/v)。

#### 6. 参考文献

- 1) M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature*, **2016**, 530, 465–468.
- 2) T. Akai, M. Kondo, S. K. Lee, H. Izu, T. Enomoto, M. Okamura, Y. Saga, S. Masaoka, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 1384–1387.

# 共役ビスブタトリエンの合成と性質およびルイス酸触媒を用いた分子内環化によるペンタレン骨格構築

小西 彬仁

## 1. はじめに

クムレンはその特異な構造が示す性質と反応性に興味が持たれ、古くからの研究対象である。ブタトリエン([3]クムレン)は最も単純なクムレンであり、Brand による合成<sup>1</sup>以来、幅広い研究が展開されてきた。クムレンは骨格に含まれる集積 *sp* 炭素により高い不飽和度を有することから、適切な条件下において複雑な骨格への変換が期待される。実際、アルキンやアレンでは、分子内環化を活用し種々の多環式炭化水素類の合成が達成されている<sup>2</sup>。一方で、クムレンはより高い反応性を示すと期待されるが、クムレン間の分子内環化を活用して多環式炭化水素を合成した例は非常に限られている。今回、5 員環をスペーサーとして用いて 2 つのブタトリエン部位を導入したビスブタトリエン誘導体(オクタ-1,2,3,5,6,7-ヘキサエン) **1** を設計した(Figure 1)。**1** のブタトリエン部位は互いに近接し、*s-cis* の配座に固定される。**1** の合成とその性質、および共役したブタトリエンに由来した反応性について検討を行った。

### This Work: Tetraarylbisbutatriene Derivatives (1,1,8,8-tetraarylocta-1,2,3,5,6,7-hexaene)

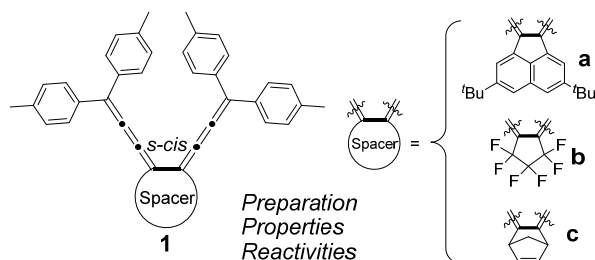
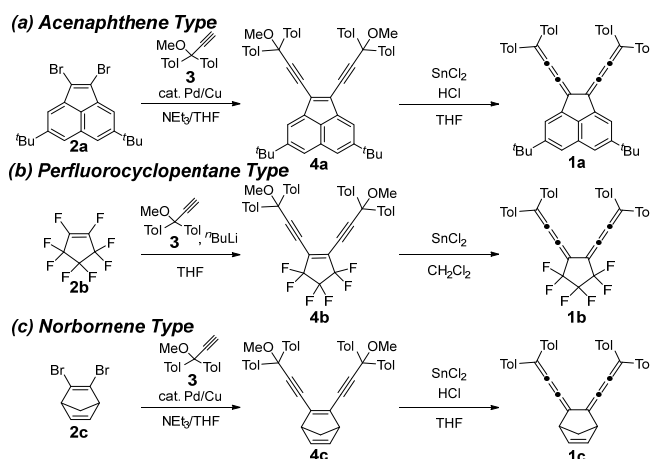


Figure 1. Molecular structures of bisbutatrienes **1**

## 2. ビスブタトリエン **1** の合成・物性

ビスブタトリエン **1** の合成を Scheme 1 に示す。スペーサーとしてアセナフテン(**a**)、パーフルオロシクロペンタン(**b**)、ノルボルネン(**c**)を用いた誘導体をそれぞれ合成した。アセナフテン体 **1a** はジブ

ロモアセナフチレン **2a** に対してプロパルギルアルコール誘導体 **3** を菌頭カップリングの条件下で作用させ、対応するエンジン前駆体 **4a** を得た後に、酸性条件下  $\text{SnCl}_2$  を用いて還元することで合成した。一方、パーフルオロシクロペンタン体 **1b** はパーフルオロシクロペンテン **2b** に対して **3** より発生させたアセチリドを求核攻撃することで前駆体 **4b** を得た後、 $\text{SnCl}_2$  により還元することで合成した。またノルボルネン体 **1c** はジブロモノルボルナジエン **2c** を出発原料として **1a** と同様の手法により合成した。



Scheme 1. Synthesis of bisbutatrienes **1**

ビスブタトリエン **1a** の構造を Figure 2 に示す。2 つのブタトリエン部位は互いに同一平面上に存在する。また、クムレン部位の結合長(1.248(3)–1.355(3) Å)は既知のテトラトリルブタトリエン **8** と同程度であった<sup>3</sup>。一方で、クムレン部位をつなぐ単結合(1.475(2) Å)はアセナフテンやアセナフテンキノンの対応する単結合(それぞれ 1.564(9)、1.53(3) Å)<sup>4</sup>より短く、2 つのブタトリエン間の共役が示唆される。

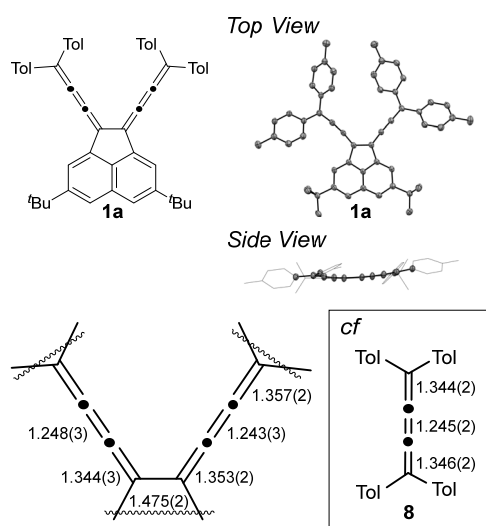


Figure 2. Molecular geometries of **1a**

**1a–1c** の電子吸収スペクトルを Figure 3 に示す。**1a** は 630 nm に最長吸収波長を与え、既知のテトラトリルブタトリエン **8** (432 nm)<sup>3</sup> に比べ長波長シフトした。この結果はブタトリエン部位間での有効な共役を反映したものと考えられる。またクムレン間のスペーサーの効果は大きく、アセナフテン(**1a**)、パーフルオロシクロペンタン(**1b**)、ノルボルネン(**1c**)と変えることでその最長吸収波長は著しく変化した。

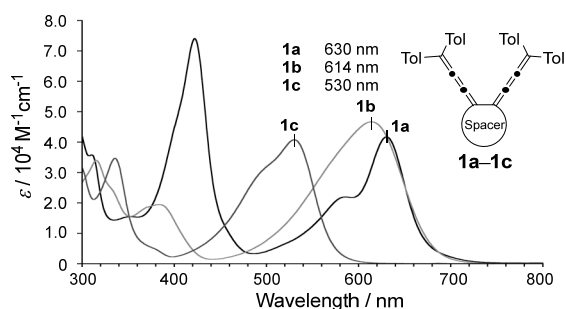


Figure 3. Electron absorption spectra of **1a–1c**

### 3. ビスブタトリエン **1a** の反応性・ペンタレン骨格への誘導化

アルキン類やアレン類の分子内環化において用いられるルイス酸や酸化剤を用いて **1a** の反応性を検討した(Figure 4)。DDQ を作用させると付加・脱離を経て拡張キノジメタン **5a** を与えた。また 1 当量の  $\text{FeCl}_3$  では二量化体 **6a** が生成した。一方、中程度のルイス酸性を有する  $\text{GaI}_3$  を作用させると、触媒的に環化異性化が進行し、 $[a,f]$  の縮環様式を有するペンタレン誘導体 **7a** が得られた。このペン

タレン誘導体 **7a** は長波長領域に弱い吸収( $\lambda_{\text{max}} = 679 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 547 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )を持ち、 $4n\pi$  系の性質を示す。本結果は、アルキン類のルイス酸触媒による分子内環化<sup>2b</sup>において $[a,e]$ 縮環ペンタレン骨格が得られることと極めて対照的である。

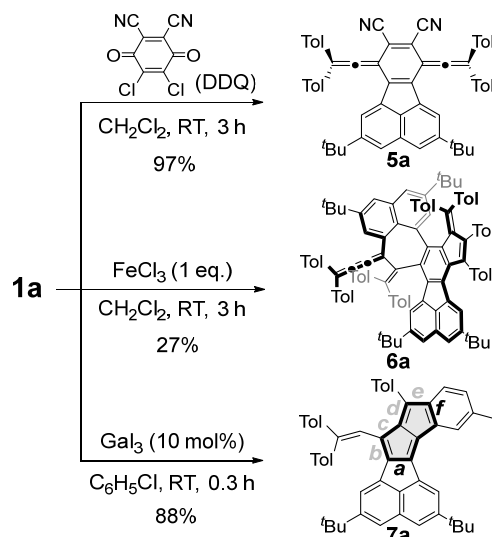


Figure 4. Reactivities of bisbutatriene **1a**

### 4. 参考文献

- (1) K. Brand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A B Series)* **1921**, 54, 1987.
- (2) (a) H. Hopf, G. Markopoulos, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1936. (b) K. Sekine, J. Schulmeister, F. Paulus, K. P. Goetz, F. Rominger, M. Rudolph, J. Zaumseil, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 216. (c) A. Konishi, A. Morinaga, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8548.
- (3) P. Gawel, C. Dengiz, A. D. Finke, N. Tranpp, C. Boudon, D. J. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4341.
- (4) (a) T. C. W. Mak, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 811. (b) A. C. Hazell, R. G. Hazell, L. Nørskov-Lauritsen, C. E. Briant, D. W. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. Commun.* **1986**, 42, 690.



# ヘムタンパク質高次集合体構築に向けて

林 高史

## 1. はじめに

近年、天然に存在するタンパク質複合体にインスパイアされたタンパク質の人工的な超分子化学に注目が増し、多くの研究グループが様々な手法を用いて、タンパク質集合体の構築法の実施している。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、タンパク質表面に非天然の分子間相互作用部位を化学修飾する超分子化学的な戦略に基づく手法の二つに大まかに分類される。我々のグループでは、後者に着目し、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の構築を推進している<sup>1,2)</sup>。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てヘムを共有結合的に修飾し、得られたモノマーユニット（ヘムを表面に有するアポ体）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た線状（1次元）構造のタンパク質超分子集合体を与えることを報告した。さらに、近年、我々は2次元、3次元のタンパク質集合体を構築する目的で、ヘムタンパク質六量体を形成する hexameric tyrosine-coordinated heme protein (HTHP) の化学修飾を行った。この HTHP は、六量体で堅固構造を形成するとともに、熱的にも安定で、さらに補因子ヘムの置換が可能である (Figure 1)。本稿では、HTHP を基盤とするタンパク質の球状集合体の創製への取り組みについての成果を記す<sup>3)</sup>。

## 2. ヘムタンパク質球状集合体の構築と光捕集系への応用

我々は今回、poly(*N*-isopropylacrylamide)、通称 PNIPAAm の熱応答性ポリマーに着目し、このポリマーを HTHP の表面に修飾することを試みた。具体的には、V44 を Cys に変異させた HTHP<sup>V44C</sup> を調製し、PNIPAAm 側は、主鎖末端にマレイミド基を導入した PNIPAAm-MI を合成し、両者を反応させることにより、HTHP と PNIPAAm が共有結合でつながった PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> を得た (Figure 2)。タンパク質表面へのポリマー鎖の化学修飾は SDS-PAGE とサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いて確認した。次に、加熱によって凝集沈殿し、室温に戻すと水に溶解する PNIPAAm の物性特徴が HTHP と結合することにより、どのような挙動を示すかについて、実際に PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> での水溶液の温度を変化さ

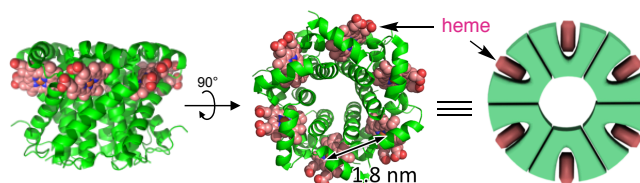


Figure 1. Structure of hexameric tyrosine-coordinated hemoprotein (HTHP). Red and green molecules represent protoporphyrin IX iron complexes (heme *b*) and protein matrices, respectively.

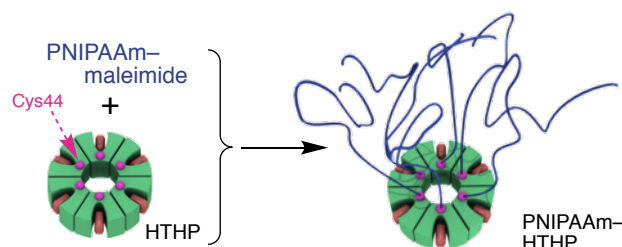


Figure 2. Conjugation of poly(*N*-isopropylacrylamide) with cysteine side chain on the surface of HTHP<sup>V44C</sup> via maleimide linkage to yield PNIPAAm-HTHP. Dark blue lines represent the polymer chain of PNIPAAm.

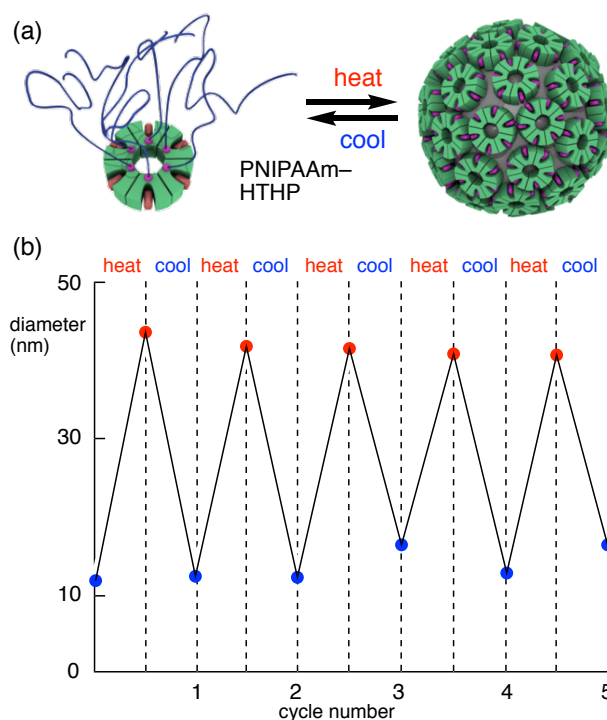


Figure 3. (a) Schematic representation of thermoresponsive transition of PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup>. (b) DLS measurement for the micellar assembly of PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> at 60 °C (red) and at 20 °C (blue) upon cycling between heating and cooling, respectively.

せ、熱応答性と構造の相関を DLC によって観測した。その結果、室温 (20 °C) では、修飾タンパク質の DLS によるサイズは 14 nm を示したが、30 °C 以上に加熱すると、45 nm 程度まで DLS 直径が増加した。また、冷却して室温に戻すと、再び 14 nm 程度にサイズが減少し、この挙動は可逆的であった (Figure 3)。さらに、PNIPAAm のみの場合には、その濃度に依存して、凝集体の直径は変化することが知られているが、PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> の場合には、10  $\mu$ M から 500  $\mu$ M にかけて、DLC 直径はほぼ一定であった。これは、加熱下において PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> が特異的かつ均一な安定構造を形成していることを示唆している。さらに、加熱下でタンパク質の架橋剤であるグルタルアルデヒドを添加することにより、室温でもこの特異的構造体が保持されることも明らかとなった。次に、この状態を高速 AFM で測定した結果、水中で 20 nm の高さのほぼ均一の球状の集合体が認められた (Figure 4)。したがって、PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> の構造は Figure 3(a) で示すような熱応答性を有していることが判明した。

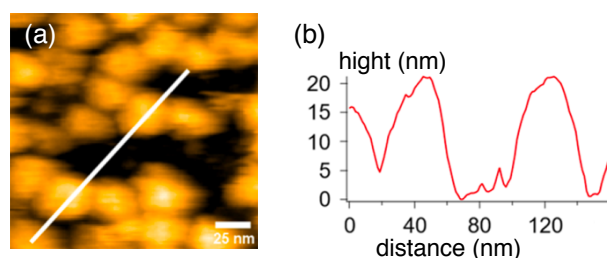


Figure 4. (a) High-speed atomic force microscopy (HS-AFM) image of the cross-linked PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> assembly after the reaction with glutaraldehyde. (b) Height profile along a white line in (a).

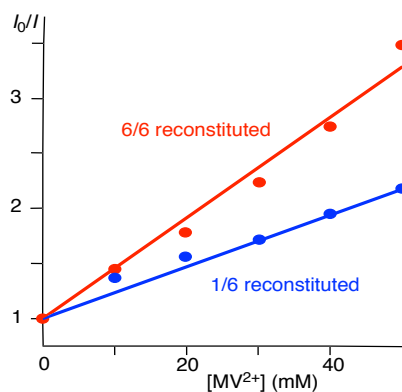


Figure 5. Stern-Volmer plots of steady-state fluorescence for fully reconstituted ZnPP PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> (red) and 1/6 reconstituted ZnPP PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> (blue) assemblies at 60 °C upon addition of methyl viologen ( $MV^{2+}$ ) under an  $N_2$  atmosphere.

次に亜鉛ポルフィリン (ZnPP) または亜鉛クロリン  $e_6$  を含有する HTHP 球状構造体に光照射を施すことにより、集合体内でのエネルギー移動を観測した。特に完全に亜鉛ポルフィリンが HTHP のヘムポケットに結合した球状体と全体の 1/6 だけ亜鉛ポルフィリンが含まれる結合体 (5/6 はアポ HTHP 状態) での Stern-Volmer プロットおよび蛍光消光観測の比較から、集合体内での光駆動型のエネルギー移動が起こっていることを明らかにした<sup>11</sup>。この系は天然の光捕集系に対する新しいモデルとして興味深い。

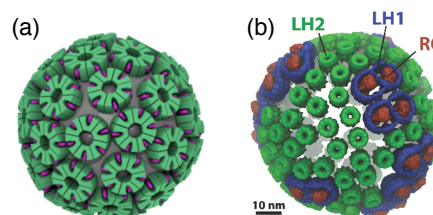


Figure 6. Comparison of protein assembly structures between (a) PNIPAAm-HTHP<sup>V44C</sup> and natural light harvesting system from *Rhodospirillum rubrum* (K. Schulten *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012).

### 3. 総括

ヘムタンパク質の超分子集合体において、今回新たに HTHP を用いることにより、新しい 3 次元構造体構築のバリエーションが広がった<sup>4)</sup>。特に球状型の集合体形成は熱応答性があるだけでなく、補因子のヘムを亜鉛ポルフィリンに置換することにより、植物の光合成光捕集のモデルとして有用であることが示された。今後、さらなる高次集合体形成をめざすと共に、集合化によって得られる機能の追求を実施したい。

### 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.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10145–10148.
- 3) Hirayama, S.; Oohora, K.; Uchihashi, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1822–1831.
- 4) Oohora, K.; Hirayama, S.; Uchihashi, T.; Hayashi, T. *Chem. Lett.* **2020**, 49, 186–190.

# フッ化物イオンを開始剤とするカルボン酸フェニルの求核的トリフルオロメチル化反応

阿野 勇介

## 1. はじめに

有機フッ素化合物は、フッ素原子に固有の物理的・化学的性質に基づく脂溶性、代謝安定性、膜透過性、耐熱性、耐薬品性などの炭化水素化合物とは異なる性質を示すことが知られており、その利用が精力的に研究されている。アルコールの $\alpha$ 炭素上が二つのトリフルオロメチル ( $\text{CF}_3$ ) 基で置換された 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノールおよびその誘導体は、フッ素の含有率が高く、ヒドロキシ基が高い酸性度を示すため、多様な機能性分子としての応用が期待されている。その中でも芳香環が置換した 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-アリールイソプロパノールは、医薬品や高分子材料、分子センサー、金属配位子への利用が報告されている。この化合物の合成法は大きく二つに分けられる。一つはヘキサフルオロアセトンに対してアリール求核反応剤を反応させる方法であり、工業スケールでも利用されている (図 1a, b)<sup>1</sup>。もう一つの方法は、芳香族トリフルオロメチルケトンに対して求核的トリフルオロメチル化剤 ( $\text{CF}_3^-$ ) を反応させる方法である。トリフルオロメチル金属塩は容易に分解してフッ化物イオン ( $\text{F}^-$ ) とジフルオロカルベン ( $:\text{CF}_2$ ) を与えるため、より安定で取り扱いやすい  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  や  $\text{Bu}_3\text{SnCF}_3$  を触媒量の活性化剤 ( $\text{F}^-$ 、アミンなど) とともに用いる方法が広く利用されている (図 1c)<sup>2</sup>。これに関連して、酸ハロゲン化物や酸無水物、活性エステルなどのカルボン酸誘導体を出発原料に用いることで、芳香族トリフルオロメチルケトンを事前調製することなく一段階で 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-アリールイソプロパノールを得ることができる (図 1d)<sup>3</sup>。この場合、 $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  の活性化には化学量論量以上の活性化剤を必要とする。

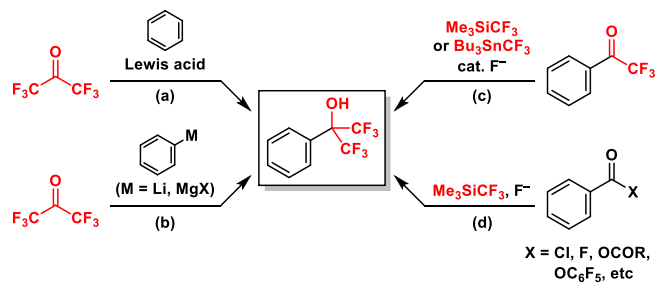


図 1 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-アリールイソプロパノールの合成法

これに対して、われわれはカルボン酸フェニル類を出発原

料に用いることで、触媒量の活性化剤を用いるのみで  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  を用いた求核的トリフルオロメチル化反応が進行し、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール誘導体を効率よく得られることを見出した。本稿ではその詳細について示す。

## 2. カルボン酸フェニルの求核的トリフルオロメチル化反応

酸塩化物や酸無水物に対して  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  を作用させると、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール誘導体得られる。一方、より反応性の低いメチルエステルを用いると、トリフルオロメチル化反応は一段階のみ進行して、対応するトリフルオロメチルケトンが得られることが報告されている<sup>4</sup>。そこで、適切な塩基性を示すアニオンが反応過程で基質から脱離すれば、それが  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  の活性化を担うことができると考えた。実際に、2-ナフトエ酸フェニル **1** と 3 当量の  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  を 1 mol% の  $\text{CsF}$  存在下、1,4-ジオキサン溶媒中室温で 6 時間反応させると、シリルエーテル **2** が 98% の収率で得られた (図 2)。一方、 $\text{CsF}$  に替えて  $\text{KF}$  を用いると **2** はほとんど得られなかったが、 $\text{KF}$  の溶解度の向上させるために 18-クラウン-6 を共存させると、 $\text{CsF}$  と同等の結果が得られた。さらに、 $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  の活性化に有効とされるアミンやホスフィンを用いた場合、**2** はほとんど得られなかった。したがって、カルボン酸フェニルに対して 3 当量の  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  と 1 mol% の  $\text{CsF}$  を用いる条件を最適条件とした。なお、 $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  以外のフルオロアルキルシランは有効ではなかった。

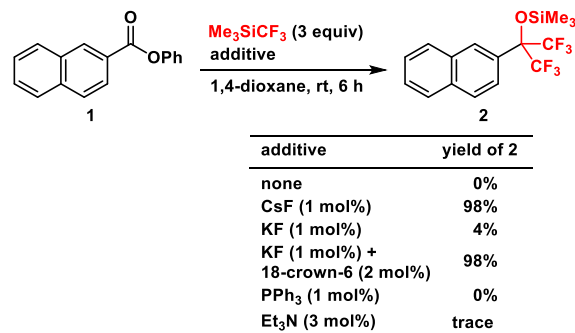


図 2  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  による **1** の求核的トリフルオロメチル化反応

基質の適用範囲に関する検討結果を図 3 に示す。ハロゲン基を持つ基質は本反応に適用可能であり、対応する生成物 (**3**,

4) が良好な収率で得られた。オルト位に置換基を有する基質では、その立体障害のために収率がやや低下した (5)。分子内にエステル基を二つ有する場合、両方のエステル基において反応が進行した (6)。α,β-不飽和エステルはアルケン部位を損なうことなく反応が進行した (7)。さまざまなヘテロ芳香族エステルも本反応に適用可能である (8-10)。

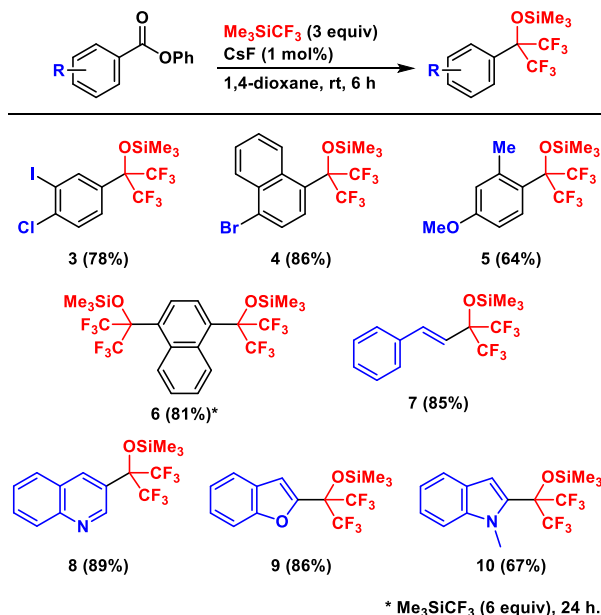


図 3 芳香族カルボン酸フェニルの適用範囲

つづいて、脂肪族カルボン酸フェニルについて検討した。カルボニル基のα位に水素を持たない 11 を反応させると高収率で 12 が得られた (図 4a)。また、第三級のα炭素を有する脂肪族カルボン酸フェニル 13 の場合も同様に 14 が選択的に得られた (図 4b)。しかし、α炭素が第二級であるアルキルカルボン酸フェニル 15 の場合、目的の 16 とともにトリフルオロメチルケトン 17 が得られた (図 4c)。これは反応の過程で生成した 17 が反応系中で生じるアニオン種により脱プロトンされてシリルエノールエーテルとなり、それが精製過程で加水分解されたものであると考えられる。

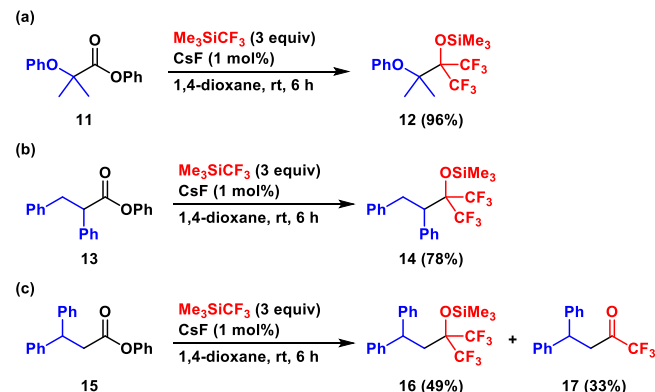


図 4 脂肪族カルボン酸フェニルの適用範囲

本反応において推定される反応機構を図 5 に示す。

$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  とフッ化物イオンが反応して  $\text{Me}_3\text{SiF}$  とともに  $\text{CF}_3^-$  が生成し、これがエステルを求核攻撃する。それによってフェノキシドとトリフルオロメチルケトン **I** が得られる。**I** に対して  $\text{CF}_3^-$  が再度求核攻撃することでアルコキシド **II** が生成する。**II** は  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  と反応して  $\text{CF}_3^-$  とシリルエーテル **III** を与える (図 5a)。また、フェノキシド ( $\text{PhO}^-$ ) も  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  と反応して  $\text{CF}_3^-$  を与えるために、活性化剤として用いる CsF は触媒量でよいと考えられる (図 5b)。なお、触媒量の CsOPh 存在下においても **1** から **2** が得られることを確認している。

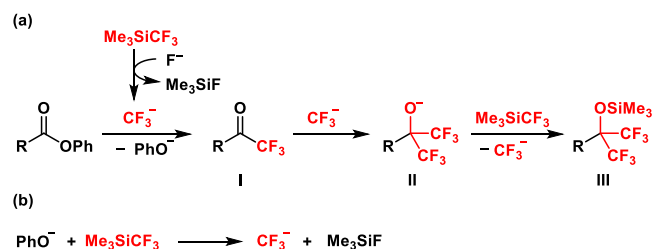


図 5 想定反応機構

本反応はより大きなスケールでの合成にも適用可能であり、**2** のシロキシ基は容易に脱保護できる (図 6)。

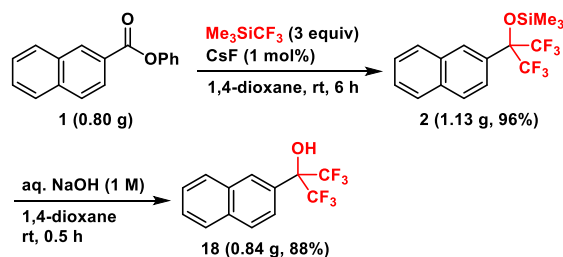


図 6 グラムスケール合成および生成物の脱保護

### 3. 総括

フッ化物イオンを開始剤とするカルボン酸フェニルの求核的トリフルオロメチル化反応による、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール誘導体の合成法を開発した。反応により生成する  $\text{PhO}^-$  が  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  を活性化するために、CsF の添加量を 1 mol% に低減することができた。

### 参考文献

- (a) Farah, B. S.; Gilbert, E. E.; Sibilia, J. P. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 998-1001. (b) Chen, L. S.; Chen, G. J.; Tamvorski, C. J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 281.
- (a) Prakash, G. K. S.; Yudin, A. K. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 757-786. (b) Sanhueza, I. A.; Bonney, K. J.; Nielsen, M. J.; Schoenebeck, F. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7749-7753.
- (a) Babadzhanova, L. A.; Kirij, N. V.; Yagupolski, Y. L.; Tyrre, W.; Naumann, D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1813-1819. (b) Domino, K.; Veryser, C.; Wahlqvist, B. A.; Gaardbo, C.; Neumann, K. T.; Daasbjerg, K.; De Borggraeve, W. M.; Skrydstrup, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6858-6862.
- Wiedemann, J.; Heiner, T.; Mloston, G.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 820-821.



## 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4回 Atomic Layer Process (ALP) Workshop  
2019年6月21日(金)  
大阪大学中之島センター 10階 佐治敬三メモリアルホール
- (2) 3rd International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS)  
2019年7月11日(木)  
銀杏会館 (大阪大学医学部学友会館・医療情報センター)3階 大会議室 (吹田キャンパス)
- (3) 第35回コンピュータショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ  
2019年9月2日(月)~9月6日(金)  
大阪大学大学院基礎工学研究科 (豊中キャンパス)
- (4) WORKSHOP ON NANOTECHNOLOGY-DRIVEN TOPICS  
2019年12月10日(火)  
大阪大学 大学院工学研究科 M4棟 301 (吹田キャンパス)  
Host: Vietnam-Japan University, Nanotechnology Program  
Co-Host: Osaka University, Center for Atomic and Molecular Technologies (CAMT)
- (5) 第36回コンピュータショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワーク ショップ  
2020年2月17日(月)~2月21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 2019年5月24日発行
- (2) CAMT Newsletter No.17 2019年5月31日発行
- (3) CAMT Newsletter No.18 2019年9月27日発行
- (4) CAMT Newsletter No.19 2020年1月31日発行





## 量子設計研究部門 量子表面構造設計分野

## ●論文

- (1) “Atomic-scale thermal manipulation with adsorbed atoms on a solid surface at a liquid-solid interface”, K. Fujiwara and M. Shibahara, Scientific Reports, 9, 13202, (2019).
- (2) “Thermal conductivity of nanofluids: A comparison of EMD and NEMD calculations”, K. Fujiwara, M. Daimo, Y. Ueki, T. Ohara, and M. Shibahara, International Journal of Heat and Mass Transfer, 144, 118695, (2019).
- (3) “Molecular dynamics investigation of surface roughness scale effect on interfacial thermal conductance at solid-liquid interfaces”, D. Surblys, Y. Kawagoe, M. Shibahara, T. Ohara, The Journal of Chemical Physics, 150, 114705, (2019).
- (4) “Development of a sample holder for synchrotron radiation-based computed tomography and diffraction for analysis of extraterrestrial materials”, M. Uesugi, K. Hirahara, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Karouji, N. Shirai, M. Ito, N. Tomioka, T. Ohgashi, A. Yamaguchi, N. Imae, T. Yada, M. Abe, Review of Scientific Instruments, Vol. 91, (2020) 035107.
- (5) “Density functional study of methyl butanoate adsorption and its C-O bonds cleavage on MoS<sub>2</sub>-based catalyst with various loads of Ni promoters”, Wahyu Aji Eko Prabowo, Subagjo, Nugraha, Mohammad Kemal Agusta, Adhitya Gandaryus Saputro, Supriadi Rustad, Ryo Maezono, Wilson Agerico Diño, Hermawan Kresno Dipojono, Journal of Physics: Condensed Matter 31 (2019) 365001-1-12 (10.1088/1361-648X/ab2400).
- (6) “Quantitative Multilayer Cu(410) Structure and Relaxation Determined by QLEED”, Rezwana Ahmed, Takamasa Makino, Jessiel Saron Gueriba, Seigi Mizuno, Wilson Agerico Diño, Michio Okada, Scientific Reports 9 (2019) 16882-1-8 (10.1038/s41598-019-52986-w).
- (7) “Coadsorption of hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) and OH on NiZn surface: A DFT-based study”, Mohammad Kemal Agusta, Adhitya Gandaryus Saputro, Ahmad Zainul Ihsan, Raihan Krishna, Fadjat Fathurrahman, Hermawan Kresno Dipojono, Wilson Agerico Diño, Surface Science 691 (2020) 121505-1-11 (10.1016/j.susc.2019.121505).
- (8) “Positive and negative hydrogen ion reflections of low-energy atomic and molecular hydrogen ion beam from HOPG and Mo surfaces”, Nozomi Tanaka, Fumiya Ikemoto, Ippei Yamada, Yuji Shimabukuro, Masashi Kasaki, Wilson Agerico Diño, Mamiko Sasao, Motoi Wada, Hitoshi Yamaoka, Review of Scientific Instruments 91(1) (2020) 013313-1-5 (10.1063/1.5129576).
- (9) “Dilute concentrations of Sb (Bi) dopants in Sn-site enhance the thermoelectric properties of TiNiSn half-Heusler alloys: a first-principles study”, Meena Rittirum, Allan Abraham B. Padama, Athorn Vora-ud, Anucha Yangthaisong, Tosawat Seetawan, Wilson Agerico Diño, Japanese Journal of Applied Physics 59(3) (2020) 035003-1-7 (10.35848/1347-4065/ab74c8).
- (10) 「Micropolar はりの均質化骨組構造体における巨視的非局所弾性特性」, 渋谷陽二, 浜田一駿, 増田滉也, 田中展, 材料, Vol. 69, No.2, pp. 157-164 (2020), 10.2472/transjime.157-164
- (11) “Primitive rotation mechanism of periodic stellated octahedron units with sharing edges”, H. Tanaka, K. Suga, Y. Shibutani, International Journal of Solids and Structures, Vol. 185-186, pp. 485-499 (Mar 2020), 10.1016/j.ijsolstr.2019.09.013
- (12) “Size-dependent yield function for single crystals with a consideration of defect effects”, Bo Pan, Hiro Tanaka, Chao Ling, Yoji Shibutani, Shufeng Li, Acta Mechanica, Vol. 230, pp. 4259-4271 (2019), 10.1007/s00707-019-02507-7
- (13) “Atomic and effective pair interactions in FeC alloy with point defects: A cluster expansion study”,

Tien Quang Nguyen, Mary Clare Sison Escano, Kazunori Sato, Yoji Shibutani, Tamio Oguchi, Tetsuo Mohri, ISIJ International, 59, 2343, 2019 年 12 月

- (14) “Atomistically kinetic simulations of carbon diffusion in  $\alpha$ -Fe with point defect”, Tien Quang Nguyen, Ngoc Nam Ho, Kazunori Sato, Yoji Shibutani, 計算力学講演会講演論文集, 2019.32, 250

## ●国際会議

- (1) “Interpretation of local mass transport in evaporation process in a slit-like pore based on molecular energy transport mechanism”, K. Fujiwara and M. Shibahara, 4th Thermal and fluids engineering conference (TFEC2019), (2019) 28479.
- (2) “Directional heat flux in a liquid-solid interfacial region based on molecular dynamics”, K. Fujiwara and M. Shibahara, Proceedings of The 7th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT), (2019) A314.
- (3) “Molecular dynamics study on interaction between solidification interface and nanoparticle”, Miyamoto, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Proceedings of The 7th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT), (2019) A215.
- (4) “Molecular dynamics simulation on effects of nanostructure on interfacial thermal resistance during condensation”, A. Fujii, M. Shibahara, K. Fujiwara, and Y. Ueki, Proceedings of The 7th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT), (2019) A313.
- (5) “Molecular dynamics study on time resolved interfacial thermal resistance of nanostructured surface during condensation”, M. Shibahara, K. Matsui, K. Fujiwara, and Y. Ueki, The 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRTEC), (2019) PRTEC-24241.
- (6) “Molecular dynamics study of evaporation in nanoslits”, H. Murashima, Y. Ueki, M. Shibahara, Proceedings of 7th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT 2019), (2019) A111.
- (7) “Numerical modeling of thermal conductivity of nanoparticle-mixed-molten-salt”, Y. Ueki, M. Shibahara, Proceedings of 7th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT 2019), (2019) A225.
- (8) “Thermal Properties of Nanoparticle-Mixed Molten-Salt: Experimental and Molecular Dynamics Study”, Y. Ueki, M. Shibahara, The 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRTEC), (2019) PRTEC-24065.
- (9) “Size-Dependent Adhesion Properties of the Carbon Nanotube Gecko Tapes for Micrometer-Scale Particles”, K. Hirahara, H. Kano, MNC2019, (2019).
- (10) “Preparation for the Analysis of Hayabusa2 Returned Samples”, M. Uesugi, K. Uesugi, M. Ito, N. Tomioka, T. Ohigashi, A. Yamaguchi, N. Imae, Y. Karouji, N. Shirai, T. Yada, M. Abe, K. Hirahara, Y. Kodama and I. Sakurai, 82nd Annual Meeting of The Meteoritical Society 2019, (2019).
- (11) “Measuring the current-voltage characteristics of isolated carbon nanotubes under transient temperature conditions”, K. Hirahara, M. Hashimoto, NT19 – International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, (2019).
- (12) “Hydrogen Induced Caesium Desorption from Caesium Decorated Tungsten (110) Surface”, Allan Abraham B. Padama, Wilson Agerico Diño, Motoi Wada, Katsuyoshi Tsumori, Masashi Kisaki, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Mamiko Sasao, Nozomi Tanaka, IVC-21/ICSS-17/ICN+T 2019/NanoForum 2019, Malmö, Sweden 1-5 July 2019.
- (13) “Hydrogen Induced Caesium Desorption from Caesium Decorated Tungsten (110) Surface”, Wilson Agerico Diño, 5<sup>th</sup> Joint International Symposium on Frontiers in Materials Science and 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nano-materials, Technology, and Applications, 10-12 November 2019, Da Nang, Viet Nam.
- (14) “Surface as a Playground for Exploring Physical Phenomena and a Foundation for Realizing Designer

- Materials, Materials and Process Design”, Wilson Agerico Diño, 1<sup>st</sup> Myanmar International Science and Culture Conference, Myitkyina University, Kachin, Myanmar, 29 November – 1 December 2019.
- (15) “Hydrogen Induced Caesium Desorption from Caesium Decorated Tungsten (110) Surface”, Allan Abraham B. Padama, Wilson Agerico Diño, Motoi Wada, Katsuyoshi Tsumori, Masashi Kisaki, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Mamiko Sasao, Nozomi Tanaka, The Third International Conference on Materials and Environmental Science (ICMES 2019), Agadir, Morocco, 18-20 December 2019.
  - (16) “Nonlinear Tensile Deformation of Periodic Polyhedral Units Induced by Three-dimensional Rotation”, H. Tanaka, K. Suga, Y. Shibutani, 56th Annual Technical Meeting of the Society of Engineering Science (SES2019), October 13-15, 2019 (St. Louis, USA)
  - (17) “Physics of Plasticity from Atomistic Views: Defect Mechanics (Invited talk)”, Yoji Shibutani, 44th Vietnam Conference on Theoretical Physics (VCTP44), July 29, 2019 (Dong Hoi, Viet Nam)
  - (18) “Multiscale Modeling using Microcontinuum Field Theory; Nonlocal Elastic Properties of Homogenized Framework Structures with Micromorphic and Micropolar Beams (Plenary talk)”, Yoji Shibutani, The 6th Korea Multi-Scale Mechanics Symposium 2019 (KMSM2019), July 5, 2019 (Seoul, Korea)
  - (19) “Characteristic Nonlocal Elastic Properties of Homogenized Framework Structures with Micromorphic and Micropolar Beams”, Y. Shibutani, K. Hamada, H. Tanaka, The 6th International Conference on Material Modeling (ICMM6), June 25-June 28, 2019 (Lund, Sweden)
  - (20) “Size and Scale; Locality and Nonlocality in Materials and Structures (Plenary talk)”, Y. Shibutani, Vietnam - Japan Science and Technology Symposium 2019 (VJST2019), May 4 (2019) (Hanoi, Vietnam)

## ●国内会議

- (1) 「半導体洗浄と、分子動力学に基づく熱・物質輸送現象に関する研究」、藤原邦夫、令和元年度第2回熱流体先端技術研究会、(2019)、(招待講演)。
- (2) 「1 原子以下のスケールで検出される熱流に基づく固液界面熱輸送に関する分子動力学解析」、藤原邦夫、芝原正彦、第56回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(2019)、D323。
- (3) 「ナノ粒子が液体のエネルギー輸送機構に与える影響に関する分子動力学的研究」、大茂昌史、藤原邦夫、植木祥高、小原拓、芝原正彦、第56回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(2019)、D324。
- (4) 「ナノ構造を有する固液界面の熱輸送機構に関する局所熱流束のスペクトル解析」、中田尚吾、藤原邦夫、芝原正彦、第56回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(2019)、K1401。
- (5) 「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、芝原正彦、日本機械学会2019年度年次大会講演論文集、(2019)、J05415。
- (6) 「SiO<sub>2</sub> 壁面と水の凝固界面の相互作用に関する分子動力学解析」、内田翔太、藤原邦夫、芝原正彦、日本機械学会2019年度年次大会講演論文集、(2019)、J05416。
- (7) 「単原子スケール界面熱輸送場の分子動力学解析」、藤原邦夫、芝原正彦、日本流体力学会年会2019講演論文集、(2019)、173。
- (8) 「ナノ構造が固液界面熱輸送機構に与える影響に関する熱流束スペクトル解析」、中田尚吾、藤原邦夫、芝原正彦、日本機械学会熱工学コンファレンス2019、(2019)、H213。
- (9) 「ナノ粒子懸濁液のエネルギー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、小原拓、芝原正彦、日本機械学会熱工学コンファレンス2019、(2019)、H212。
- (10) 「固体表面構造が固液界面の局所熱輸送機構に及ぼす影響に関するスペクトル解析」、西健太郎、藤原邦夫、植木祥高、芝原正彦、日本機械学会 関西学生会2019年度学生員卒業研究発表講演会、(2020)、1P23。
- (11) 「表面微細周期構造が蒸発に与える影響」、磯部佑磨、植木祥高、藤原邦夫、芝原正彦、日

本機械学会 関西学生会 2019 年度学生員卒業研究発表講演会, (2020), 1P12.

- (12) 「氷 - 微細構造界面に生じる熱抵抗に関する分子動力学的研究」, 松尾聡志, 植木祥高, 芝原正彦, 第 56 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2019), D311.
- (13) 「微粒子を懸濁した熔融塩の熱物性－実験と分子動力学的研究－」, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2019, (2019), H211.
- (14) 「カーボンナノチューブへの SUS 球の衝突における接着力発現」, 阿部将大, 平原佳織, 日本機械学会関西学生会 2019 年度卒業研究発表講演会, 2020 年 3 月.
- (15) 「カーボンナノチューブ先端近傍の凝集構造がマイクロ粒子への接着に与える影響」, 空木翔吾, 平原佳織, 日本機械学会関西学生会 2019 年度卒業研究発表講演会, 2020 年 3 月.
- (16) 「透過電子顕微鏡を用いたカーボンナノチューブの伝熱の可視化」, 瀧本誠弥, 平原佳織, 日本機械学会関西学生会 2019 年度卒業研究発表講演会, 2020 年 3 月.
- (17) “Size dependent adhesion properties of carbon nanotube gecko tapes for microparticles”, 平原佳織, ナノ学会 2019 年度ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム, 2020 年 2 月.
- (18) 「架橋カーボンナノチューブの通電加熱後の過渡的な温度変化と電気伝導特性の計測」, 平原佳織, ナノ物質を用いた熱制御と環境発電の合同研究会, 国内学会 2019 年 10 月.
- (19) "Effect of Spin Degree of Freedom on the Reaction of O<sub>2</sub> with Hemoglobin", 黒川乃一, Jessiel Sieron Gueriba, Wilson Agerico Diño, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学・札幌キャンパス, 2019 年 9 月 18 日-21 日.
- (20) 「シンプレックス法を用いた噛みしめ時における咀嚼系の最適力学場の探索」, 野口 幸恵, 渋谷 陽二, 日本機械学会 第 32 回バイオエンジニアリング講演会 (2019.12.20-21, 金沢商工会議所会館)
- (21) 「周方向圧縮力を受ける環状弾性体の立体構造と非線形線形挙動」, 田中 展, 南條 隆正, 関 悠治, 渋谷 陽二, 日本機械学会 M&M2019 材料力学カンファレンス (2019.11.2-4, 九州大学)
- (22) 「均質化 Microcontinuum を用いたマルチスケールモデリングの提案」, 渋谷陽二, 増田 滉也, 田中 展, 日本機械学会 第 32 回計算力学講演会(CMD2019) (2019.09.17, 東洋大学)
- (23) 「点欠陥を有する  $\alpha$  鉄の炭素拡散挙動の原子論的解析」, Nguyen Tien Quang, Ho Noc Nam, 佐藤和則, 渋谷陽二, 日本機械学会 第 32 回計算力学講演会(CMD2019) (2019.09.16, 東洋大学)
- (24) 「単軸引張負荷における 4 面体ブロック構造体の膨張効果と特殊変形機構」, 田中 展, 須賀 海斗, 渋谷 陽二, 日本機械学会 2019 年度年次大会 (2019.9.8-11, 秋田大学)



## 量子設計研究部門 量子機能材料設計分野

### ● 論文

- (1) “Defect energetics for diffusion in CrMnFeCoNi high-entropy alloy from first-principles calculations”, Masataka Mizuno, Kazuki Sugita, Hideki Araki, Computational Materials Science 170 (2019) 109163.
- (2) “Microstructural formation and characterization mechanisms of selective laser melted Al-Si-Mg alloys with increasing magnesium content”, Takahiro Kimura, Takayuki Nakamoto, Tomoatsu Ozaki, Kazuki Sugita, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Materials Science and Engineering A 754 (2019) 786-798.
- (3) “Effects of NiAl precipitate microstructure, loading axis and temperature on deformation behavior of Fe-Al-Ni single crystals”, Hiroyuki Y. Yasuda, Taisuke Edahiro, Naoki Takeoka, Takashi Yoshimoto, Masataka Mizuno, Ken Cho, Intermetallics 115 (2019) 106627.
- (4) “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.

- (5) “Vacancy formation enthalpy in CoCrFeMnNi high-entropy alloy”, Kazuki Sugita, Naoki Matsuoka, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Scripta Materialia 176 (2020) 32–35.
- (6) 「オーステナイト系ステンレス鋼およびニッケルクロム合金の水素添加後の引張変形過程における空孔のクラスター化挙動」, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 大村朋彦, 富松宏太, 崎山裕嗣, 鉄と鋼 106 (2020) 20-27.

## ●国際会議

- (1) “Stability of carbon-vacancy complexes in  $\alpha$ -Fe”, Masataka Mizuno, Kazuki Sugita, Hideki Araki, The 7th International Conference on DV-X $\alpha$  method, 1-4 September 2019, Semarang, Indonesia
- (2) “Vacancy migration behavior in a CoCrFeMnNi high entropy alloy”, Kazuki Sugita, Ryusei Ogawa, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Atsushi Yabuuchi, Atsushi Kinomura, MRM2019, 11 December 2019, Yokohama, Japan

## ●国内会議

- (1) 「CrMnFeCoNi ハイエントロピー合金における原子空孔の形成および移動に関する理論計算」, 水野正隆, 杉田一樹, 松岡直希, 小川竜生, 荒木秀樹, 日本金属学会 2019 秋期講演大会, 岡山 (2019/9/12).
- (2) 「鋼中の転位の水素トラップに及ぼす炭素偏析の影響」, 蟹谷 望, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 虻川玄紀, 富松宏太, 大村朋彦, 日本金属学会 2019 秋期講演大会, 岡山 (2019/9/12).
- (3) 「高エントロピー合金 CoCrFeMnNi における熱平衡空孔形成」, 松岡直希, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 日本金属学会 2019 秋期講演大会, 岡山 (2019/9/11).
- (4) 「SQS 法による銅固溶体合金の第一原理計算」, 水野正隆, 杉田一樹, 荒木秀樹, 日本銅学会第 59 回講演大会, 大阪 (2019/10/19).
- (5) 「高エントロピー合金 CoCrFeMnNi 中の原子空孔挙動」, 松岡直希, 小川竜生, 杉田一樹, 水野正隆, 藪内敦, 木野村淳, 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 (2019/12/5).
- (6) 「陽電子消滅法による Al-Mg-Si(-Sn,Ag)合金の室温時効過程における空孔-溶質原子のクラスタリング挙動の解析」, 畠原悠輔, 尾崎政徳, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 松本克史, 穴戸久郎, 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 (2019/12/23)
- (7) 「陽電子消滅法を用いた Al-Zn-Mg 合金の焼き入れ空孔挙動の研究」, 宮本諒, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 三原麻未, 山下賢哉, 吉田英雄, 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 (2019/12/23)
- (8) 「FCC ハイエントロピー合金における原子空孔の形成および移動エネルギーの評価」, 水野正隆, 杉田一樹, 松岡直希, 小川竜生, 荒木秀樹, 日本金属学会 2020 春期講演大会, 東京 (2020/3/18).
- (9) 「低炭素鋼の転位での水素トラップに及ぼす炭素偏析の影響」, 蟹谷望, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 大村朋彦, 富松宏太, 虻川玄紀, 日本鉄鋼協会第 179 回春季講演大会, 東京 (2020/3/19).

## 量子設計研究部門 機能デバイス設計分野



## ●論文

- (1) “Uniaxial orientation of poly(3-hexylthiophene) in thin films fabricated by bar-coating method”, Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Mitsuhiro Nakatani, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.58, No.SB (2019) SBBG04 (5pages). DOI: 10.7567/1347-4065/aafb5d
- (2) “Homo/hetero-epitaxial growth in tetrabenzotriazaporphyrin derivative thin film fabricated by contact freezing method with seed crystal”, Takahiro Kitagawa, Masataka Fujisaki, Shusaku Nagano, Norimitsu Tohnai, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *Applied Physics Express*, Vol.12, No.5 (2019) 051011 (6 pages). DOI: 10.7567/1882-0786/ab15bb
- (3) “Topologically protected generation of stable wall loops in nematic liquid crystals”, Tomohiro Ouchi, Koki Imamura, Kanta Sunami, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *Physical Review Letters*, Vol.123, Issue 9 (2019) 097801 (6 pages). DOI:10.1103/PhysRevLett.123.097801
- (4) “High efficient perovskite solar cell utilizing solution-processable tetrabenzoporphyrin hole transport material with *p*-type dopants”, Quang-Duy Dao, Akihiko Fujii, Ryotaro Tsuji, and Masanori Ozaki, *Applied Physics Express*, Vol.12, No.11 (2019) 112009 (4 pages). DOI: 10.7567/1882-0786/ab4aa2
- (5) “Solution processed uniaxially oriented thin film of tert-butyl-substituted phthalocyanine”, Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.59, No.SD (2019) SDDA05 (5pages). DOI: 10.7567/1347-4065/ab5177
- (6) “Stereoregularity effect on hole mobility in poly(N-vinylcarbazole) thin film evaluated by MIS-CELIV method”, WooJin Kim, Yuki Nishikawa, Hironobu Watanabe, Arihiro Kanazawa, Sadahito Aoshima, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.59, No.SD (2019) SDDA01 (5 pages). DOI: 10.7567/1347-4065/ab554f
- (7) “Coating speed dependence of main chain orientation and aggregation of PBTTT-C16 in the bar-coated thin film”, Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Mitsuhiro Nakatani, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.59, No.SD (2019) SDDA04 (7pages) DOI: 10.7567/1347-4065/ab51a8
- (8) “From point to filament defects in hybrid nematic film”, Cesare Chiccoli, Paolo Pasini, Claudio Zannoni, Gregor Skačej, Hiroyuki Yoshida, Taiga Hiroshima, Kanta Sunami, Tomohiro Ouchi and Masanori Ozaki, *Scientific Reports*, Vol.9, Nov. 29 (2019) 17941. DOI: 10.1038/s41598-019-50948-w
- (9) “Highly miscible hybrid liquid crystal systems containing fluorescent excited-state intramolecular proton transfer molecules”, Wanying Zhang, Satoshi Suzuki, SeongYong Cho, Go Watanabe, Hiroyuki Yoshida, Tsuneaki Sakurai, Mika Aotani, Yusuke Tsutsui, Masanori Ozaki, and Shu Seki, *Langmuir*, Vol.35, Issue 43, Sept 30 (2019) 14031-14041. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02272
- (10) “Optical properties of selective diffraction from Bragg-Berry deflectors using cholesteric liquid crystal”, Ryotaro Ozaki, Shunsuke Hashimura, Shinji Yodate, Kazunori Kadowaki, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *OSA Continuum*, Vol.2, Issue 12 (2019) 3554-3563. DOI: 10.1364/OSAC.2.003554
- (11) “Study on energy level bending at heterojunction of solution-processed phthalocyanine thin film and *n*-Si by Kelvin probe force microscopy”, Ryo Ishiura, Akihiko Fujii, Makoto Arita, Koichi Sudoh and Masanori Ozaki, *Organic Electronics*, Vol.78, March (2020) 105599. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.105599
- (12) “Carrier transport study on triphenylamine-thienothiophene-based hole transport material by MIS-CELIV method”, WooJin Kim, Yuki Nishikawa, Thanh-Tuân Bui, Fabrice Goubard, Quang-Duy Dao, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.59, Number SG, (2020) SGGG01 (6pages). DOI: 10.7567/1347-4065/ab656b

- (13) "A study on solution-processable tetrabenzomonoazaporphyrin hole transport material for pervoskite solar cells", Quang-Duy Dao, Akihiko Fujii, Ryotaro Tsuji and Masanori Ozaki, *Advanced Natural Science: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.11, No.1 (2020) 015007 (6pp) doi:10.1088/2043-6254/ab6c4d
- (14) "Electrically switchable amplified spontaneous emission from liquid crystalline phase of an AIEE-active ESIPT Molecule", Yusuke Tsutsui, Wanying Zhang, Samrat Ghosh, Tsuneaki Sakurai, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, Tomoyuki Akutagawa, and Shu Seki, *Advanced Optical Materials*, Vol.8 (2020) DOI: 10.1002/adom.201902158.
- (15) "Highly (100)-oriented  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin film fabricated by bar-coating method and its additive effect of ammonium chloride", Masashi Murata, Tomohisa Oizumi, Meigen Gi, Ryotaro Tsuji, Makoto Arita, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.208, (2020) 110409. DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110409
- (16) "Design and Emulation of All-Digital Phase-Locked Loop on FPGA", Saichandrateja Radhapuram, Takuya Yoshihara, Toshimasa Matsuoka, *Electronics*, Vol.8, No. 11 (2019) 1307.
- (17) "Fabrication of GaN crystals with low threading dislocation density and low resistivity grown by thin-flux-growth in the Na-flux point seed technique", Kiyoto Endo, Masayuki Imanishi, Hitoshi Kubo, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.59, No.3, (2020) 035501-1/4
- (18) "Temperature dependence of nitrogen dissolution on Na flux growth", Rickson Tandryu, Kosuke Murakami, Kanako Okumura, Takumi Yamada, Tomoko Kitamura, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Journal of Crystal Growth*, Vol.535, 1 April, (2020) 125549-1/5,
- (19) "Influence of GaN/sapphire contact area on bowing of GaN wafer grown by the Na-flux method with a sapphire dissolution process -Spotlights2020-", Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Yoshimura Masashi and Mori Yusuke, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.59, No.2, (2020) 025505-1/5,
- (20) "Growth of GaN layers using  $\text{Ga}_2\text{O}$  vapor synthesized from  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and carbon", Akira Kitamoto, Yohei Yamaguchi, Shintaro Tsuno, Keiju Ishibashi, Yoshikazu Goji, Masayuki Imanishi, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, *Journal of Crystal Growth*, Vol.535, 1 April, (2020) 125524-1/4,
- (21) "Growth of GaN single crystals with high transparency by the Li-added Naflux method", Tatsuhiko Nakajima, Masayuki Imanishi, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Journal of Crystal Growth*, Vol.535, 1 April, (2020) 125478-1/4,
- (22) "Fabrication of a 1.5-inch freestanding GaN substrate by selective dissolution of sapphire using Li after the Na-flux growth", Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Journal of Crystal Growth*, Vol.533, (2019) 125462-1/5,
- (23) "Intergrowth of two aspirin polymorphism observed with Raman spectroscopy", Yuka Tsuru, Mihoko Maruyama, Hiroshi Y. Yoshikawa, Shino Okada, Hiroaki Adachi, Kazufumi Takano, Katsuo Tsukamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, *Journal of Crystal Growth*, Vol.532, 15 February, (2020) 125430,
- (24) "Growth of large and high quality  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  crystals from self-flux solutions for high resistance against UV laser-induced degradation", Ryota Murai, Taishi Fukuhara, Go Ando, Yasunori Tanaka, Yoshinori Takahashi, Kazuhisa Matsumoto, Hiroaki Adachi, Mihoko Maruyama, Masayuki Imanishi, Kosaku Kato, Makoto Nakajima, Yusuke Mori and Masashi Yoshimura, *Applied Physics Express*, Vol.12, No.7, (2019)
- (25) "Evaluation of dislocations under the electrodes of GaN pn diodes by X-ray topography", Masakazu

- Kanechika, Satoshi Yamaguchi, Masayuki Imanishi and Yusuke Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.58, No.SC, (2019) SCCD22-1/4,
- (26) "Monitoring of Ga-Na melt electrical resistance and its correlation with crystal growth on the Na Flux method", Ricksen Tandryo, Kosuke Murakami, Tomoko Kitamura, Masayuki Imanishi and Yusuke Mori, Applied Physics Express, Vol.12, No.6, (2019) 065502-1/5,
  - (27) "Development of a 2-inch GaN wafer by using the oxide vapor phase epitaxy method", Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.58, No.SC, (2019) SC1043-1/6,
  - (28) "Recent progress of Na-flux method for GaN crystal growth", Yusuke Mori, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami and Masashi Yoshimura, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.58, (2019) SC0803-1/10,
  - (29) "Correlation between current leakage and structural properties of threading dislocations in GaN bulk single crystals grown using a Na-flux method", Takeaki Hamachi, Tetsuya Tohei, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Akira Sakai, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.58, No.SC, (2019) SCCB23-1/6,
  - (30) "Effect of methane additive on GaN growth using the OVPE method", Akira Kitamoto, Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Masahiro Kamiyama, Shintaro Tsuno, Keiju Ishibashi, Yoshikazu Gunji, Masayuki Imanishi, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Masashi Isemura, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.58, No.SC, (2019) SC1021-1/5,
  - (31) "Quantitative analysis of lattice plane microstructure in the growth direction of a modified Na-flux GaN crystal using nanobeam X-ray diffraction", Kazuki Shida, Nozomi Yamamoto, Tetsuya Tohei, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Kazushi Sumitani, Yasuhiko Imai, Shigeru Kimura and Akira Sakai, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.58, No.SC, (2019) SCCB16-1/6,
  - (32) "Local current leakage at threading dislocations in GaN bulk single crystals grown by a modified Na-flux method", Takeaki Hamachi, Tetsuya Tohei, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Akira Sakai, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.58, No.5, (2019) 050918-1/4

## ●国際会議

- (1) "Transparent computer-generated hologram based on photo-patterned cholesteric liquid crystals", SeongYong Cho, Masaru Ono, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, Optics & Photonics International Congress 2019 (OPIC 2019), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, April 22-26, 2019.
- (2) "Carrier transport and molecular packing control of organic semiconductors based on liquid-crystalline non-peripheral octaalkylphthalocyanine", Masanori Ozaki and Akihiko Fujii, MRS Spring Meeting, Poenix, Arizona, USA, April 22-25, 2019
- (3) "Epitaxial growth and anisotropic properties of uniaxially oriented thin films utilizing polymorphic alky-substituted phthalocyanines", Akihiko Fujii, Takahiro Kitagawa, Mitsuhiro Nakatani, Shusaku Nagano, and Masanori Ozaki, 14th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -14), Campus Adlershof, Berlin, Germany, June 2 - 7, 2019
- (4) "Triphenylamine-thienothiophene based HTMs: impact of arylamine substitution position on thermal, photoelectrochemical and photovoltaic properties", Thi Huong Le, Quang-Duy Dao, Mai-Phuong Nghiê, Sébastien Péralta, Régis Guillot, Quoc Nghi Pham, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Fabrice Goubard, and Thanh-Tuân Bui, 14th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -14), Campus Adlershof, Berlin, Germany, June 2 - 7, 2019
- (5) "Molecular orientation in  $\pi$ -conjugated polymer thin films fabricated by bar-coating method", Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Mitsuhiro Nakatani, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, 14th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -14), Campus Adlershof, Berlin,

Germany, June 2 - 7, 2019

- (6) “Controlling reflected light based on cholesteric liquid crystals”, Masanori Ozaki and Hiroyuki Yoshida, 41st Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019), University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy, June 17 - 20, 2019
- (7) “Enhanced Pancharatnam-Berry phase in double-layered liquid crystal structures”, Hiroyuki Yoshida, SeongYong Cho, Masaru Ono, Yuto Tsuboi, Zijian Fan, and Masanori Ozaki, 41st Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019), University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy, June 17 - 20, 2019
- (8) “Coating-speed dependence of molecular orientation and surface morphology in bar-coated pBTTT thin film”, Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Mitsuhiro Nakatani, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Kasugano International Forum IRAKA, Nara, Japan, June 25-27, 2019.
- (9) “Uniaxially Oriented Thin Films of tert-Butyl-substituted Phthalocyanine Fabricated by Bar-coating Method”, Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Kasugano International Forum IRAKA, Nara, Japan, June 25-27, 2019.
- (10) “Effect of stereoregularity on carrier transport in poly(N-vinylcarbazole) thin film”, WooJin Kim, Yuki Nishikawa, Hironobu Watanabe, Arihiro Kanazawa, Sadahito Aoshima, 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Nara Kasugano International Forum, Nara, Japan, June 25-27, 2019
- (11) “Metasurface based on Patterned Liquid Crystal”, Masanori Ozaki, 23rd International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2019), July 23~25, 2019
- (12) “Kelvin probe study of energy level bending at interface of solution-processed alkyl-substituted phthalocyanine thin film and n-Si substrate”, R. Ishiura, Akihiko Fujii, Makoto Arita, Koichi Sudoh, and Masanori Ozaki, 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya University, Nagoya, Japan, September 2-5, 2019
- (13) “Thin film fabrication of organo-inorganic halide perovskite by bar-coating method and its blend effect of ammonium chloride”, Masashi Murata, Meigen Gi, Ryotaro Tsuji, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya University, Nagoya, Japan, September 2-5, 2019
- (14) “Epitaxial growth of mesogenic tetrabenzotriazaporphyrin in freezing process from supercooled liquid crystal state”, Akihiko Fujii, Takahiro Kitagawa, Masataka Fujisaki, Shusaku Nagano, Norimitsu Tohnai and Masanori Ozaki, 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya University, Nagoya, Japan, September 2-5, 2019
- (15) “Giant light deflection based on electromechanical modulation of cholesteric liquid crystal micro-disc in nonuniform nematic elastic field”, Masanori Ozaki, Koki Imamura, and Hiroyuki Yoshida, 18th edition of Optics of Liquid Crystals (OLC 2019), Hôtel Château Laurier Québec, Québec, Canada, Sept. 8-13, 2019.
- (16) “Macroscopic orientation and aggregation of  $\pi$ -conjugated polymer induced by bar-coating process depending on coating speed”, Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C, September 17–20, 2019
- (17) “Organic inorganic halide perovskite solar cells fabricated by utilizing bar-coating process”, Masashi Murata, Tomohisa Oizumi, Meigen Gi, Ryotaro Tsuji, Makoto Arita, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Global Nanophotonics 2019, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, December 9-11, 2019
- (18) “Fundamentals and applications of liquid crystal-based, polarization-dependent diffractive

- optics fundamentals and applications of liquid crystal-based, polarization-dependent diffractive optics”, Hiroyuki Yoshida, SeongYong Cho, Yuto Tsuboi, Yuji Tsukamoto and Masanori Ozaki, 26th International Display Workshops (IDW 2019), Sapporo Congress Center, Sapporo, Japan, November 27 - 29, 2019
- (19) “Photo-patterned cholesteric liquid crystals for transparent computer-generated waveguide holography with visible playback capability”, SeongYong Cho, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, 26th International Display Workshops (IDW 2019), Sapporo Congress Center, Sapporo, Japan, November 27 - 29, 2019
- (20) “Transparent computer-generated waveguide hologram based on a photo-patterned cholesteric liquid crystal”, SeongYong Cho, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, Optics & Photonics Japan 2019, Osaka university, Osaka, Japan, Dec. 1-5, 2019
- (21) "Growth of GaN single crystals with low oxygen concentration by Li-added Na-flux methodNa", Tatsuhiko Nakajima, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 38th Electronic Materials Symposium (EMS-38), THE KASHIHARA, Kashihara, Nara, (2019) Th1-11
- (22) "Suppression of the inclusions in GaN crystals using flux-film-coated technique in Na-flux methodNa", Kiyoto Endo, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 38th Electronic Materials Symposium (EMS-38), THE KASHIHARA, Kashihara, Nara, (2019) Th1-13
- (23) "The suppression of change of lattice curvature by addition of CH<sub>4</sub> gas in OVPE growth", Keiju Ishibashi, Ayumu Shimizu, Masahiro Kamiyama, Shintaro Tsuno, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Tomoaki Sumi, Junichi Takino, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Masahiko Hata, Masashi Isemura, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 38th Electronic Materials Symposium (EMS-38), THE KASHIHARA, Kashihara, Nara, (2019) Th1-15
- (24) "Study of Self-Flux Composition for Growing CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> Crystal with High DUV Laser-Induced Degradation Tolerance", Ryota Murai, Taishi Fukuhara, Go Ando, Yasunori Tanaka, Yoshinori Takahashi, Kazuhisa Matsumoto, Mihoko Maruyama, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Masashi Yoshimura, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (25) "Optical Anomaly of GaN and Sic Crystals as Observed by New Optical Main Axis Mapping", Katsuo Tsukamoto, Masayuki Imanishi, Haruhiko Koizumi, Takashi Onuma, Toru Ujihara and Yusuke Mori, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (26) "In-situ Observation of Phase Transition of Aspirin form II", Yuka Tsuru, Mihoko Maruyama, Hiroshi Y. Yoshikawa, Shiho Okada, Hiroaki Adachi, Kazufumi Takano, Katsuo Tsukamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (27) "Growth of High-Quality SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Single Crystal and Its Optical Properties", Yasunori Tanaka, Ryota Murai, Yoshinori Takahashi, Tsuyoshi Sugita, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Sora Aikawa, Yuji Umeda, Yusuke Funamoto, Tomosumi Kamimura and Masashi Yoshimura, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (28) "High-Rate Growth of a Thick Freestanding GaN Crystal with CH<sub>4</sub> by OVPE", Masahiro Kamiyama, Yoshikazu Gunji, Haruya Kobayashi, Takahiro Oshiba, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, Tomoaki Sumi, Junichi Takino, Yoshio Okayama and Yusuke Mori, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, (2019) TuP5.7



- (29) "Selective Sapphire dissolution Technique without Dissolving Gallium Nitride in a Sodium Flux Added Lithium", Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (30) "Suppression of Step Bunching in GaN Crystals During The Na-Flux Method at Low Supersaturation", Kiyoto Endo, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (31) "First-Principles Calculation of Absolute Surface Energies of GaN during Oxide Vapor Phase Epitaxy Growth", Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, Yoshihiro Kangawa and Koichi Kakimoto, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, (2019) MP3.4 7/29
- (32) "Growth of GaN Single Crystals with High Transparency by Li-Added Na-Flux Method", Tatsuhiko Nakajima, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (33) "Temperature Dependence of Nitrogen Dissolution on Sodium Flux Growth", Rickson Tandryu, Kosuke Murakami, Kanako Okumura, Takumi Yamada, Tomoko Kitamura, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, (2019)
- (34) "Crystallization of aspirin form II and in-situ observation of phase transformation", Yuka Tsuru, Mihoko Maruyama, Hiroshi Y. Yoshikawa, Shino Okada, Hiroaki Adachi, Kazufumi Takano, Katsuo Tsukamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 17th International Summer School on Crystal Growth (ISSCG-17), Granby, Colorado U.S.A., (2019)
- (35) "Recent Advances of GaN Growth by Na-Flux Method", Yusuke Mori, Masayuki Imanishi and Masashi Yoshimura, 13th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS13), Bellevue, Washington, (2019) \*F02.03
- (36) "Vertical GaN p-n Diodes on Low Dislocation and Low Resistive GaN Wafer Produced by OVPE Method", Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Naomi Asai, Hiroshi Ohta, Tomoyoshi Mishima and Yusuke Mori, 13th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS13), Bellevue, Washington, (2019) F01.05
- (37) "Multilateral Investigation of Electrical and Microstructural Properties of Threading Dislocations in Na-Flux-Grown GaN Crystals", Takeaki Hamachi, Tetsuya Tohei, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Akira Sakai, 13th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS13), Bellevue, Washington, (2019) JP01.06
- (38) "Development of high-quality and large CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystal", Go Ando, Yoshinori Takahashi, Ryota Murai, Kosaku Kato, Makoto Nakajima, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Masashi Yoshimura, 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8), Wroclaw, Poland, (2019) IL-33
- (39) "Evaluation of Laser-induced degradation and surface damage resistances at 266nm of SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> crystal", Yasunori Tanaka, Ryota Murai, Yoshinori Takahashi, Tsuyoshi Sugita, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Sora Aikawa, Yuji Umeda, Yusuke Funamoto, Yusuke Kamimura and Masashi Yoshimura, 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8), Wroclaw, Poland, (2019) P-70
- (40) "Optical properties of SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> crystal for DUV laser application", Tsuyoshi Sugita, Yasunori Tanaka, Ryota Murai, Yoshinori Takahashi, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Masashi Yoshimura, 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8), Wroclaw, Poland, (2019) P-75

- (41) "Crystallization of metastable phase of aspirin by femtosecond laser irradiation", Yuka Tsuru, Mihoko Maruyama, Hiroshi Y. Yoshikawa, Riki Fujimoto, Shino Okada, Hiroaki Adachi, Kazufumi Takano, Satoshi Murakami, Hiroyoshi Matsumura, Tsuyoshi Inoue, Masayuki Imanishi, Katsuo Tsukamoto, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, Opto 2019 Symposium on Photon and Beam Science, Osaka Univ. JAPAN, (2019)
- (42) "Temperature dependence of Laser-induced damage by multiple pulses irradiation for silica glasses", Haruka Ogawa, Shinji Motokoshi, Masashi Yoshimura, Takahisa Jitsuno, Kana Fujioka, Masayuki Imanishi and Yusuke Mori, Pacific Rim Laser Damage & Thin Film Physics and Applications (SPIE-PLD/TFPA2019), Qingdao, China, (2019) PLD/TFPA2019-2019-000035
- (43) "Time-dependence of laser-induced absorption and LIDT of glass in deep UV", Takahisa Jitsuno, Haruka Ogawa, Shinji Motokoshi, Masashi Yoshimura, Kana Fujioka, Masayuki Imanishi and Yusuke Mori, Pacific Rim Laser Damage & Thin Film Physics and Applications (SPIE-PLD/TFPA2019), Qingdao, China, (2019) pp.97
- (44) "Monitoring of nitrogen content in Ga-Na melt by electrical resistance measurement on Sodium-Flux method", Ricksen Tandryo, Kosuke Murakami, Takumi Yamada, Tomoko Kitamura, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 7th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2019), Pacifico Yokohama Conference Center, (2019) LEDIA-6-02
- (45) "Crystal growth and optical properties of  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  crystal for DUV laser application", Tsuyoshi Sugita, Yasunori Tanaka, Ryota Murai, Yoshinori Takahashi, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Masashi Yoshimura, The 8th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2019), Pacifico Yokohama Conference Center, (2019) ALPS-P1-03
- (46) "Development of high-quality  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  crystal for high-power DUV application", Masashi Yoshimura, Goh Ando, Yoshinori Takahashi, Ryota Murai, Kosaku Kato, Makoto Nakajima, Masayuki Imanishi and Yusuke Mori, The 8th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2019), Pacifico Yokohama Conference Center, (2019) ALPS-P1-02
- (47) "Temperature dependence of laser-induced damage by multiple pulses irradiation", Haruka Ogawa, Shinji Motokoshi, Masashi Yoshimura, Takahisa Jitsuno, Kana Fujioka, Masayuki Imanishi and Yusuke Mori, The 8th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2019), Pacifico Yokohama Conference Center, (2019) ALPS-12-03
- (48) "Pulsed DC Sputtering Deposition of GaN Thin Films with Single Crystal Target for Low Impurity Concentration", Shogo Imai, Yuna Onishi, Takuya Onodera, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Hitoshi Miura, Nobuaki Takahashi, Yoshio Honda, Heajeong Cheong, Hiroshi Amano, Masahiro Uemukai and Ryuji Katayama, The 7th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2019), Pacifico Yokohama Conference Center, (2019) LEDIA-P-05

## ●国内会議

- (1) 「フタロシアニン誘導体分子配向薄膜の塗布製膜と光学的異方性」, 鵜野弦也, 蘆内湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 320 回電気材料技術懇談会, 大阪大学中之島センター, 大阪, 2019/7/8.
- (2) 「バーコート法による有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の作製」, 村田将司, 魏銘源, 辻良太郎, 有田 誠, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 320 回電気材料技術懇談会, 320-17, 大阪大学中之島センター, 大阪, 2019/7/8.
- (3) 「走査プローブ顕微鏡による有機半導体塗布薄膜の界面物性評価」, 石裏 遼, 藤井彰彦, 有田 誠, 須藤孝一, 尾崎雅則, 第 320 回電気材料技術懇談会, 320-6, 大阪大学中之島センター, 大阪, 2019/7/8.
- (4) 「長い螺旋周期を有するコレステリック液晶の THz 波透過特性」, 関谷駿人, 伊東良太, 本

- 間道則, Boyoung Kang, 吉田浩之, 尾崎雅則, 能勢敏明, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PA3-39, 北海道大学, 札幌, 2019/9/18-21.
- (5) 「バーコート法で作製した tert-ブチル置換フタロシアニン薄膜における分子配向特性」, 鵜野弦也, 藪内湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-E202-8, 北海道大学, 札幌, 2019/9/18-21.
  - (6) 「ケルビンプローブフォース顕微鏡によるアルキルフタロシアニン塗布薄膜の界面物性評価」, 石裏 遼, 藤井彰彦, 有田 誠, 須藤孝一, 尾崎雅則, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-E302-9, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 2019/9/18-21.
  - (7) 「バーコート法による  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜の作製と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加効果」, 村田将司, 魏銘源, 辻良太郎, 有田 誠, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-E101-9, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 2019/9/18-21.
  - (8) 「コレステリック液晶を用いた透明な導波路ホログラム」, 吉田浩之, SeongYong Cho, 尾崎雅則, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-B12-7, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 2019/9/18-21.
  - (9) 「分子動力学計算を用いた高蛍光性液晶の構造・挙動解析」 藤島瑛大, 渡辺 豪, 張 婉瑩, 櫻井庸明, 趙 成龍, 吉田浩之, 尾崎雅則, 関 修平, 米田茂隆, 2019 年日本液晶学会討論会, PA07, 筑波大学, つくば, 2019/9/4-6.
  - (10) 「FDTD 法によるコレステリック Bragg-Berry 偏向素子の反射帯域幅の角度依存性の解析」, 橋村俊祐, 弓達新治, 尾崎良太郎, 門脇一則, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2019 年日本液晶学会討論会, PA41, 筑波大学, つくば, 2019/9/4-6.
  - (11) 「THz 波制御デバイスに向けた長い螺旋周期を有するコレステリック液晶の検討」, 関谷駿人, 伊東良太, 本間道則, Boyoung Kang, 吉田浩之, 尾崎雅則, 能勢敏明, 2019 年日本液晶学会討論会, PA42, 筑波大学, つくば, 2019/9/4-6.
  - (12) 「ネマティック液晶中に誘起されたリバースツイスト欠陥の光減衰機」, 西川朋紘, 大内智弘, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2019 年日本液晶学会討論会, PB57, 筑波大学, つくば, 2019/9/4-6.
  - (13) 「コレステリックブルー相液晶における双晶の構造」, Yuxian ZHANG, 吉田浩之, 高橋美咲, 尾崎雅則, 2019 年日本液晶学会討論会, 2B02, 筑波大学, つくば, 2019/9/4-6.
  - (14) 「溶液塗布製膜によるフタロシアニン誘導体薄膜の作製と分子配向特性」, 鵜野弦也, 藪内湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 令和元年電気関係学会関西連合大会, G6-21, 大阪市立大学杉本キャンパス, 大阪, 2019/11/30-12/1.
  - (15) 「テトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体のキャリア移動度における分子面内回転角依存性」, 藤崎雅隆, 中野知佳, 米谷 慎, 藤内謙光, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 令和元年電気関係学会関西連合大会, G6-18, 大阪市立大学杉本キャンパス, 大阪, 2019/11/30 -12/1.
  - (16) 「ねじれネマティック液晶型ベリ一位相回折素子における回折効率のねじれ角依存性に関する研究」, 塚本脩仁, 吉田浩之, 尾崎雅則, 日本光学会年次学術講演会 (Optics & Photonics Japan 2019), 4pP3, 大阪大学, 吹田, 2019/12/2-5.
  - (17) “Transparent computer-generated waveguide hologram based on a photo-patterned cholesteric liquid crystal”, SeongYong Cho, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, 日本光学会年次学術講演会 (Optics & Photonics Japan 2019), 5pB7 大阪大学, 吹田, 2019/12/2-5.
  - (18) 「印刷で作る有機無機ハイブリッド太陽電池」, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 3223 回電気材料技術懇談会, 323-5, 中央電気倶楽部, 大阪, 2020/1/17.
  - (19) 「コレステリック液晶を用いた光学回折素子の回折特性シミュレーション」, 西川朋紘, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2019 年度第 3 回応用物理学会関西支部講演会, P22, 産業総合研究所関西センター, 池田, 2020/2/2.
  - (20) 「ねじれネマティック液晶積層型回折光学素子におけるベリ一位相の線形性解析」, 塚本脩仁, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2019 年度第 3 回応用物理学会関西支部講演会, P23, 産業総合研究

所関西センター, 池田, 2020/2/2.

- (21) 「液晶性粒子作製過程における光重合性液晶の溶媒に対する安定性評価」, 岩田悠人, 吉田浩之, 尾崎雅則, 2019 年度第 3 回応用物理学会関西支部講演会, P24, 産業総合研究所関西センター, 池田, 2020/2/2.
- (22) 「量子化学計算を用いたポルフィリン誘導体のキャリア輸送シミュレーション」, 藤崎雅隆, 中野知佳, 米谷 慎, 藤内謙光, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2019 年度第 3 回応用物理学会関西支部講演会, P20, 産業総合研究所関西センター, 池田, 2020/2/2.
- (23) “Directional lasing emission based on self-organized photonic crystals with helical nanostructures”, SeongYong Cho, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-B414-8, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 2020/3/12-15.
- (24) 「ケルビンプローブフォース顕微鏡によるアルキルフタロシアニン塗布薄膜の界面物性評価 II」, 石裏 遼, 正能拓馬, 藤井彰彦, 有田 誠, 須藤孝一, 尾崎雅則, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-PB3-2, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 2020/3/12-15.
- (25) 「 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  のバーコート薄膜における結晶方位と太陽電池特性」, 村田将司, 大泉朋久, 魏銘源, 辻良太郎, 有田 誠, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A402-10, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 2020/3/12-15.
- (26) 「DFT 計算を用いたテトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体の電荷輸送シミュレーション」, 藤崎雅隆, 中野知佳, 米谷 慎, 藤内謙光, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A405-9, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 2020/3/12-15.
- (27) 「バーコート法により作製した tert-ブチル置換フタロシアニン薄膜における電気特性」, 鶴野弦也, 簀内湧太, 石裏遼, 米谷慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-PB3-7, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 2020/3/12-15.
- (28) 「分子配向マイクロ粒子作製における光重合性液晶膜の溶媒に対する安定性評価」, 岩田悠人, 吉田浩之, 尾崎雅則, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-A405-9, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 2020/3/12-15.
- (29) 「FPGA を用いた全デジタル PLL の設計手法に関する研究」, 吉原拓哉, Saichandrateja Radhapuram, 松岡俊匡, 2019 年電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2019 年 9 月 10 日, 大阪大学豊中キャンパス.
- (30) 「Na フラックスポイントシード法を用いた GaN 結晶成長と新しい試み」, 今西 正幸, 村上航介, 奥村 加奈子, 中村 幸介, 垣之内 啓介, 北村 智子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 14p-A302-1
- (31) 「Na フラックス・ポイントシード法における Li 添加系での透明な GaN 結晶の成長」, 中島 達彦, 山田 拓海, 村上 航介, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 14p-A302-4
- (32) 「Na フラックス法における電気抵抗測定を用いた結晶成長に伴う溶液状態変化のモニタリング」, 糸澤 孝一, Ricksen Tandryo, 村上 航介, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 14p-A302-5
- (33) 「Dynamic 温度成長条件による Na フラックス中の窒素高濃度化」, 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 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 14p-A302-6
- (34) 「酸化物ガス添加による OVPE-GaN 結晶成長における多結晶生成抑制」, 清水 歩, 神山 将大, 石橋 桂樹, 津野 慎太郎, 北本 啓, 今西 正幸, 吉村 政志, 隅 智亮, 滝野 淳一, 岡山芳央, 秦 雅彦, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 14p-A302-12
- (35) 「Na-flux-GaN 上に育成した HVPE-GaN バルク単結晶における貫通転位の形態と漏れ電流特性の評価」, 濱地 威明, 藤平 哲也, 林 侑介, 今西 正幸, 森 勇介, 酒井 朗, 第 67 回応用

- 物理学会春季学術講演会 (2020) 13p-A302-4
- (36) 「レーザー誘起結晶化技術におけるパルス時間幅の影響」, 釣 優香, 丸山 美帆子, 吉川 洋史, 安達 宏昭, 高野 和文, 塚本 勝男, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 12p-B410-12
  - (37) 「CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> 結晶を用いた高出力 355nm 紫外光発生」, 安宅 邦晶, 村井 良多, 高橋 義典, 折井 庸亮, 岡田 穰治, 今西 正幸, 森 勇介, 吉村 政志, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020) 12a-B508-7
  - (38) 「Na フラックス法における FFC 技術を用いた GaN 結晶中インクルージョンの抑制」, 遠藤 清人, 山田 拓海, 村上 航介, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 2 回結晶工学×ISYSE 合同研究会 (2019) 1P01
  - (39) 「Na フラックス法における GaN 結晶成長速度と Ga-Na 融液電気抵抗の関係」, Tandryo Ricksen, 糸澤 孝一, 村上 航介, 北村 智子, 山田 拓海, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 2 回結晶工学×ISYSE 合同研究会 (2019) 1P03
  - (40) 「高温環境下での OVPE-GaN 成長における H<sub>2</sub>O 添加による多結晶抑制」, 清水 歩, 神山 将大, 石橋 圭樹, 津野 慎太郎, 北本 啓, 今西 正幸, 吉村 政志, 秦 雅彦, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第 2 回結晶工学×ISYSE 合同研究会 (2019) 1P12
  - (41) 「HVPE-GaN バルク単結晶中貫通転位における漏れ電流特性に及ぼす転位構造の影響」, 濱地 威明, 藤元 聖人, 藤平 哲也, 林 侑介, 今西 正幸, 森 勇介, 酒井 朗, 第 2 回結晶工学×ISYSE 合同研究会 (2019) 1P22
  - (42) 「Na フラックス法での GaN 結晶育成における精製ナトリウムを用いたステップバンチング抑制」, 山内 彪我, 山田 拓海, 今西 正幸, 上田 幹人, 森 勇介, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 21a-E310-1
  - (43) 「Na フラックスポイントシード法における GaN 結晶の成長促進に向けた Li 添加系での多結晶抑制」, 濱田 和真, 山田 拓海, 村上 航介, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 21a-E310-2
  - (44) 「Na フラックスポイントシード法により作製した大口径 GaN 結晶における転位の対消滅」, 今西 正幸, 奥村 加奈子, 中村 幸介, 垣之内 啓介, 北村 智子, 村上 航介, 吉村 政志, 森 勇介, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 21a-E310-3
  - (45) 「Na フラックス法 GaN 基板中で消滅する転位のバーガース・ベクトル同定」, 藤田 優, 津坂 佳幸, 松井 純爾, 今西 正幸, 森 勇介, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 21a-E310-4
  - (46) 「ハイドライド気相成長 GaN バルク単結晶の単独貫通転位における漏れ電流評価」, 濱地 威明, 藤元 聖人, 藤平 哲也, 林 侑介, 今西 正幸, 森 勇介, 酒井 朗, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 21a-E310-5
  - (47) 「CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> の水不純物低減過程における紫外光誘起劣化耐性の変化」, 五十川 諒介, 村井 良多, 高橋 義典, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 20p-E203-6
  - (48) 「高温 OVPE 法を用いた高品質 GaN 結晶の高速成長」, 清水 歩, 神山 将大, 石橋 圭樹, 津野 慎太郎, 北本 啓, 今西 正幸, 吉村 政志, 秦 雅彦, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 20p-E310-7
  - (49) 「医薬化合物アスピリンの成長過程における相転移のその場観察」, 釣 優香, 丸山 美帆子, 吉川 洋史, 岡田 詩乃, 安達 宏昭, 高野 和文, 塚本 勝男, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 18a-E207-10
  - (50) 「第一原理計算による Na-Ga 融液中の N-N, C-C および C-H 結合状態の解析」, 河村 貴宏, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 森川 良忠, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019) 18a-PB3-31



- (51) 「GaN 基板上 PN ダイオードの電極下の転位可視化」, 兼近 将一, 山口 聡, 今西 正幸, 森 勇介, 第 16 回 SPring-8 産業利用報告会 (2019) P074/S-13



## 表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野

### 論文

- (1) “Low-energy ion beam deposition of SiO<sub>2</sub> films on substrates using hexamethyldisiloxane,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, *submitted to AIP Advances* (2020).
- (2) “Experimental and numerical analysis of the effects of ion bombardment in silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) processes,” Hu Li, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Munehito Kagaya, Tsuyoshi Moriya, Masaaki Matsukuma, and Satoshi Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** (2020) SJJ A01 (pp.9).
- (3) “On-wafer monitoring and control of ion energy distribution for damage minimization in atomic layer etching processes,” A. Hirata, M. Fukasawa, K. Kugimiya, K. Nagaoka, K. Karahashi, S. Hamaguchi and H. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2020) **59** SJJ C01 (pp. 5).
- (4) “Dry Process FOREWORD” K.Kurihara, K.Karahashi, K.Kinoshita, M.Sekine, T.Ichikawa, T.Ishijima, T.Shirafuji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** (2019) Se0001 (p.1).
- (5) “Stability of hexafluoroacetylacetone molecules on metallic and oxidized nickel surfaces in atomic-layer-etching (ALE) processes,” Abdulrahman H. Basher, Marjan Krstić, Takae Takeuchi, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Masato Kiuchi, Kazuhiro Karahashi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. & Tech. A*, **38**, (2020) 022610 (pp. 9).
- (6) “Molecular dynamics simulation of Si and SiO<sub>2</sub> reactive ion etching by fluorine-rich ion species,” Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, *Surface & Coatings Technology* **380** (2019) 125032 (pp.8).
- (7) “Plasmas for microfabrication,” Satoshi Hamaguchi, Sumit Agarwal, Lenka Zajickova, Michael R Wertheimer, *Plasma Processes and Polymers* **16** (9) (2019) 1990001 (pp.2).
- (8) “Damage recovery and low-damage etching of ITO in H<sub>2</sub>/CO plasma: Effects of hydrogen or oxygen,” Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, Katsuhisa Kugimiya, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, Kojiro Nagaoka, *Plasma Process Polym.* **16** (2019) 1900029 (pp.7).
- (9) “Molybdenum Capping Layer Effect on Electromigration Failure of Plasma Etched Copper Lines,” Jia Quan Su, Mingqian Li, Yue Kuo, and Satoshi Hamaguchi, *ECS Trans.* **92**(5) (2019) 39-46.
- (10) “Effects of excitation voltage pulse shape on the characteristics of atmospheric-pressure nanosecond discharges,” Zoltan Donko, Satoshi Hamaguchi, and Timo Gans. *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** (2019) 075004 (pp. 14).
- (11) “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.
- (12) “Effects of injected ion energy on silicon carbide film formation by low-energy SiCH<sub>3</sub><sup>+</sup> beam irradiation,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, *Thin Solid Films*, **685** (2019) 408-413.
- (13) “Low-energy mass-selected ion beam deposition of silicon carbide with Bernas-type ion source using methylsilane,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, *AIP Advances*, **9** (2019) 095051.
- (14) “Characteristics of films deposited by the irradiation of GeCH<sub>x</sub><sup>+</sup> ions produced from hexamethyldigermane and their dependence on the injected ion energy,” S. Yoshimura, S. Sugimoto,

T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **461** (2019) 1-5.

## ●国際会議

- (1) “Molecular Dynamics Simulation of Etching, Deposition, and Surface Modification in Plasma Processing,” Satoshi Hamaguchi, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, in *the Book of Abstracts of the 62<sup>nd</sup> Annual Technical Conference of Society of Vacuum Coaters (SVC Techcon 2019)* (27 April-2 May, 2019, Long Beach Convention Center, Long Beach, California, USA) p.46. [invited].
- (2) “Molecular dynamic simulation of F-based reactive ion etching of Si, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrates” Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, in *the Book of Abstracts of the 62<sup>nd</sup> Annual Technical Conference of Society of Vacuum Coaters (SVC Techcon 2019)* (27 April-2 May, 2019, Long Beach Convention Center, Long Beach, California, USA) pp.44-45
- (3) “Sputtering Yield Prediction by Machine Learning” Kazumasa Ikuse, Hiori Kino, and Satoshi Hamaguchi, 2nd International Conference on Data Driven Plasma Science (ICDDPS2) (May 13-17, 2019, Aix-Marseille Université, Marseille, France).
- (4) “Collaborative Research in Data-Driven Plasma Science - JSPS Core-to-Core Program,” S. Hamaguchi, 2nd International Conference on Data Driven Plasma Science (ICDDPS2) (May 13-17, 2019, Aix-Marseille Université, Marseille, France).
- (5) “Prediction ability and importance of descriptors of single-element physical sputtering yields based on sparse modeling,” Hiori Kino, Kazumasa Ikuse, Hieu Chi Dam, and Satoshi Hamaguchi, 2nd International Conference on Data Driven Plasma Science (ICDDPS2) (May 13-17, 2019, Aix-Marseille Université, Marseille, France). [invited]
- (6) “Surface Reaction Analyses for Atomic Scale Processing by Beam Experiments,” Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, 2019 Symposium on VLSI Circuits, Sunday Workshop “Impact of Atomic Layer Processing and Selective Area Patterning on Device Fabrication and Performance” (9 June, 2019, Rihga Royal Hotel, Kyoto, Japan)
- (7) “Molecular Dynamics Simulation: Nanometer-scale Hole Etching of SiO<sub>2</sub> with Carbon Mask,” Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, in *the Proceedings of the 24<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-24)* (June 9-14, 2019, Conference Center Terminal Naples, Naples, Italy) P1-26
- (8) “Reactions of singlet oxygen molecules in water irradiated by atmospheric-pressure plasmas,” Kazumasa Ikuse and Satoshi Hamaguchi, in *the Proceedings of the 24th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-24)* (June 9-14, 2019, Conference Center Terminal Naples, Naples, Italy)P2-13
- (9) “Role of Ions in Plasma Polymerization of Cyclopropylamine/Argon Radio Frequency Capacitively Coupled Discharges,” Lenka Zajickova, Miroslav Michlicek, Peter Papp, Marian Danko, Stefan Matejcik, Satoshi Hamaguchi, in *the Proceedings of the 24th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-24)* (June 9-14, 2019, Conference Center Terminal Naples, Naples, Italy) P3-47
- (10) “Amine Rich Plasma Polymerization using Inverter for Orthopaedic Application”, Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Joe Kodama, Takashi Kaito, Chieko Asamori, Miroslav Michlicek, David Necas, Lenka Zajickova, Satoshi Hamaguchi, in *the Proceedings of the 24th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-24)* (June 9-14, 2019, Conference Center Terminal Naples, Naples, Italy) P3-51
- (11) “Numerical Simulation of Plasma –Liquid Interaction”, Satoshi Hamaguchi, 2019 International Forum on Functional Materials (IFFM 2019) and 9<sup>th</sup> International Symposium for Plasma Bioscience (ISPB2019-9) (June23-26, 2019, JOHN’s Hotel, Gangneung City, Korea). Tutorial Talk [invited].

- (12) “Numerical analyses of plasma-induced reactive species at plasma-liquid interface”, Kazumasa Ikuse, and Satoshi Hamaguchi, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS3) (July 11, 2019, Osaka University, Osaka, Japan). [invited]
- (13) “Surface Reactions of Atomic Layer Etching”, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS3) (July 11, 2019, Osaka University, Osaka, Japan). [invited]
- (14) “Low pressure cyclopropylamine plasma polymerization studied by plasma diagnostics and molecular dynamic simulations,” L. Zajíčková, M. Michlíček, S. Hamaguchi, in the *Proceedings of Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)* (14-19 July 2019, Sapporo Education and Culture Hall, Sapporo, Hokkaido, Japan) TL-13 (pp.2) [invited]
- (15) “Atomic Layer Etching: its Science and Technology,” Satoshi Hamaguchi, Michiro Isobe, Tomoko Ito, and Kazuhiro Karahashi, AS2-I2 (pp.2) in the *Proceedings of Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)* (14-19 July 2019, Sapporo Education and Culture Hall, Sapporo, Hokkaido, Japan) [invited]
- (16) “Sputtering of surfaces made of Lennard-Jones atoms: A Molecular Dynamics study”, Nicolas Mauchamp, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)* (14-19 July 2019, Sapporo Education and Culture Hall, Sapporo, Hokkaido, Japan) OR15AM- A02 (pp.2)
- (17) “Reaction of hexafluoroacetylacetone on nickel and nickel oxide surfaces and its effects on thermal atomic layer etching (ALE) processes,” Abdulrahman H. Basher, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Masato Kiuchi, Takae Takeuchi, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)* (14-19 July 2019, Sapporo Education and Culture Hall, Sapporo, Hokkaido, Japan) OR15PM-D04 (pp.2).
- (18) “Molecular dynamics simulation of reactive ion etching of Si and SiO<sub>2</sub> by fluorine containing ions” Erin Joy Capdos Tinacha, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)* (14-19 July 2019, Sapporo Education and Culture Hall, Sapporo, Hokkaido, Japan) OR16PM-A04 (pp.2).
- (19) “Molecular Dynamics Simulation of SiO<sub>2</sub> Etching with Fluorocarbon Ions and Radicals,” Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and 10<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasma (ICRP-10) (July 14-19, 2019, Sapporo, Hokkaido, Japan) PO16PM-065 (pp.2).
- (20) “Experimental and computational study on aluminium oxide surfaces exposed to halogen containing plasmas”, Hojun Kang, Kazuhiro Karahashi, Tomoko Ito, Takuya Ishihara, Masaru Soeda, Masashi Sekine, and Satoshi Hamaguchi, XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases and 10th International Conference on Reactive Plasmas (XXXIV ICPIG & ICRP-10)(Jul. 14-19, 2019, Sapporo Education and Culture Hall, Sapporo, Hokkaido, Japan) PO16PM-071 (opp.2)
- (21) “Analysis of Amino Group Bonds in Plasma Polymerization using Molecular Dynamics Simulation,” Anjar Anggraini Harumningtyas, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)* (14-19 July 2019, Sapporo Education and Culture Hall, Sapporo, Hokkaido, Japan) PO18PM-088 (pp.2).

- (22) “Analyses of Hexafluoroacetylacetone (Hfac) Adsorbed on Transition Metal Surfaces,” Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2019) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2019)*, (July 21-24, 2019, Hyatt Regency Bellevue, Washington, USA) ALE1-TuM1, pp.96. [invited]
- (23) “Surface reaction analysis for atomic-layer etching and deposition by means of beam experiments” Kazuhiro Karahashi, Tomoko Ito, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2019) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2019)*, (July 21-24, 2019, Hyatt Regency Bellevue, Washington, USA) ALE-SuP8
- (24) “Effects of ion bombardment in plasma enhanced atomic layer deposition processes” Hu Li, Tomoko Ito, Munehito Kagaya, Tsuyoshi Moriya, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, Masaaki Matsukuma, *in the Book of Abstracts of AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2019) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2019)*, (July 21-24, 2019, Hyatt Regency Bellevue, Washington, USA) AF4-MoP6
- (25) “Variation of Etched Depth per Cycle and Removal of Reactive Species in Atomic-Layer Etching (ALE): Molecular Dynamics Study,” Satoshi Hamaguchi, E.J. Tinacba, S. Shigeno, Y. Okada, M. Isobe, T. Ito, K. Karahashi, *in the Book of Abstracts of AVS 18th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2019) and the 5th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2019)*, (July 21-24, 2019, Hyatt Regency Bellevue, Washington, USA) ALE2-TuA15.
- (26) “Molecular Dynamics Simulation of Surface reactions in Plasma Processing,” Satoshi Hamaguchi, Seminar (July 25, 2019, Tualatin Campus, Lam Research Inc., Tualatin, Oregon, USA). [invited].
- (27) “Surface reaction analyses of reactive ion etching (RIE) and atomic layer etching (ALE) by beam experiments and numerical simulation,” Satoshi Hamaguchi, Seminar (July 26, 2019, Fremont Campus, Lam Research Inc., CA, USA). [invited]
- (28) “Plasma Process Simulation,” Satoshi Hamaguchi, 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2019) (Sept. 01-05, 2019, Maison Glad Jeju Hotel, Jeju Island, Korea) Tutorial Talk [invited].
- (29) “Numerical analyses of plasma-liquid interaction,” Satoshi Hamaguchi, 1st Afternoon on Plasmas in Liquids (23 Sept., 2019, Ruhr University of Bochum, Bochum, Germany) [invited].
- (30) “Molecular dynamics simulation of Si-based substrate plasma etching processes” Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, 23<sup>rd</sup> International Low Temperature Plasma School (6-12 October 2019, Physikzentrum Bad Honnef, Bad Honnef, Germany)
- (31) “Estimating the performed etchant of acetylacetone and hexafluoroacetylacetone for dry thermal atomic layer etching (ALE) of a nickel oxide surface,” A. H. Basher, M. Krstic, K. Fink, T. Takeuchi, K. Nakamura, T. Ito, M. Kiuchi, K. Karahashi, W. Wenzel, and S. Hamaguchi, 23<sup>rd</sup> International Low Temperature Plasma School (6-12 October 2019, Physikzentrum Bad Honnef, Bad Honnef, Germany).
- (32) “Quantum mechanical study on reaction mechanisms of gaseous pentane-2,4-dione and (Z)-4-hydroxypent-3-en-2-one on Ni surfaces and NiO surfaces,” Takae Takeuchi, Kana Nakamura, Abdulrahman H. Basher, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of the 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (ALC19)* (Oct. 20-25, 2019, Miyako Messe, Kyoto, Japan) 25a-2-4 (pp.2)
- (33) “Relation between atomic interaction parameters of a surface material and its physical sputtering yield; how to predict the etching rate based on the surface material properties”, Nicolas Mauchamp, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 66<sup>th</sup> International Symposium*

- & Exhibition, (20-25 Oct. 2019, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA). PS2-MoM2, p.16
- (34) "Prediction of Etch Rates for New Materials by Machine Learning - Case Study for Physical Sputtering" Kazumasa Ikuse, Hiori Kino, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 66<sup>th</sup> International Symposium & Exhibition*, (20-25 Oct. 2019, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA). PS2-MoM9, p.18
- (35) "Surface reaction analysis for atomic-layer etching by controlled beam experiments" Kazuhiro Karahashi, Tomoko Ito, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 66<sup>th</sup> International Symposium & Exhibition*, (20-25 Oct. 2019, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA). AP+BI+PS+TF-WeM03. p.120
- (36) "Surface reaction analysis of fluorine-based reactive ion etching (RIE) and atomic layer etching (ALE) by molecular dynamics (MD) simulation" Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 66<sup>th</sup> International Symposium & Exhibition*, (20-25 Oct. 2019, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA). AP+BI+PS+TF-WeM04. p.120
- (37) "Mechanisms of thermal atomic layer etching (ALE) of metals by deprotonation and complex formation of hexafluoroacetylacetone (hfach)," Abdulrahman H. Basher, Ikutaro Hamada, Marjan Krstić, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Karin Fink, Kazuhiro Karahashi, Yoshitada Morikawa, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 66<sup>th</sup> International Symposium & Exhibition*, (20-25 Oct. 2019, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA). AP+PS+TF-ThM5, p. 168
- (38) "Mechanism of SiN Etching Rate Fluctuation in Atomic Layer Etching" A.Hirata, M.Fukasawa, K.Kugiyama, K.Nagaoka, K.Karahashi, S.Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the AVS 66<sup>th</sup> International Symposium & Exhibition*, (20-25 Oct. 2019, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA). PS+2D+EM+SS+TF-ThA03. p.206.
- (39) "Surface Modification and Stability of Plasma-assisted Atomic -layer Etching(ALE) of Si based Materials; Analysis by Molecular Dynamics(MS) simulation" Satoshi Hamaguchi, Michio Isobe, Erin Joy Tinacba, Shigeno Shigeno, Yuki Okada Tomoko, Ito Kazuhiro Karahashi, *in the Book of Abstracts of the AVS 66<sup>th</sup> International Symposium & Exhibition*, (20-25 Oct. 2019, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA). PS+2D+EM+SS+TF-ThA08.p.207.
- (40) "XPS Study of Hexafluoroacetylacetone(hHfac) Adsorbed on Cobalt Surfaces for Atomic layer etching (ALE)," Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference*, 2019, The Japan Society of Applied Physics(Oct. 28-31, 2019, Hiroshima, Japan) P3-3, p.29.
- (41) "Computational study on the formation of nickel hexafluoro-acetylacetonate complexes Ni(hfac)<sub>2</sub> on a rough NiO surface during plasma enhanced thermal atomic layer etching (ALE) processes," Abdulrahman H. Basher, Marjan Krstić, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Karin Fink, Masato Kiuchi, Kazuhiro Karahashi, Takae Takeuchi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of the 72<sup>nd</sup> Annual Gaseous Electronics Conference GEC* (28 Oct.-01 Nov. 2019, Collage Station, Texas, USA). DT2.00007.
- (42) "On-wafer monitoring of ion energy distributions and precise ion control (<100 eV) for damage reduction in atomic layer etching" A. Hirata, M. Fukasawa, K. Kugiyama, K. Karahashi, S. Hamaguchi, K. Nagahata, *in the Proceedings of the 41<sup>st</sup> International Symposium on Dry Process (DPS2019)* (Nov. 21-22, 2019, JMS Aster Plaza, Hiroshima, Japan). A-3, p.7-8.
- (43) "Fundamental Properties of Fluorocarbon Reactive Ion Etching of SiO<sub>2</sub>," Charisse Marie D. Cagomoc, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, Takuya Hirohashi, Junichi Hashimoto, Mitsuhiro Omura,



- Hisataka Hayashi, Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of the 41<sup>st</sup> International Symposium on Dry Process (DPS2019)* (Nov. 21-22, 2019, JMS Aster Plaza, Hiroshima, Japan). P-10, p.75-76
- (44) “Molecular dynamics simulation of Si atomic layer etching with  $\text{NF}_2$  radicals and  $\text{Ar}^+$  ions” Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of the 41<sup>st</sup> International Symposium on Dry Process (DPS2019)* (Nov. 21-22, 2019, JMS Aster Plaza, Hiroshima, Japan). P-11, p.77-78
- (45) “Evaluation of the correlation between physical sputtering yield and material physical properties using Molecular Dynamics simulations”, Nicolas Mauchamp, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of the 41<sup>st</sup> International Symposium on Dry Process (DPS2019)* (Nov. 21-22, 2019, JMS Aster Plaza, Hiroshima, Japan). P-24, p.103-104
- (46) “Estimating the Performed Etchant of Acetylacetone and Hexafluoroacetylacetone for Dry Thermal Atomic Layer Etching (ALE) of a Nickel Oxide Surface,” Abdulrahman H. Basher, Marjan Krstić, Karin Fink, Takae Takeuchi, Kana Nakamura, Tomoko Ito, Masato Kiuchi, Kazuhiro Karahashi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, in the *Proceedings of the 41<sup>st</sup> International Symposium on Dry Process (DPS2019)* (Nov. 21-22, 2019, JMS Aster Plaza, Hiroshima, Japan). P-42, p.139-140.
- (47) “Surface reaction mechanisms of plasma-based  $\text{SiO}_2$  atomic layer deposition (ALD) processes” H. Li, K. Inagaki, Y. Morikawa, T. Ito, K. Karahashi, S. Hamaguchi in the *Proceedings of the 41<sup>st</sup> International Symposium on Dry Process (DPS2019)* (Nov. 21-22, 2019, JMS Aster Plaza, Hiroshima, Japan).P-45, p.143-144
- (48) “Reaching Atomic Layer Precision in Plasma Processing for Semiconductor Manufacturing,” Satoshi Hamaguchi, *Physikalisches Kolloquium* (2 Dec., 2019, Ruhr University Bochum, Bochum, Germany). [invited]
- (49) “Pembentukan Gugus Fungsi Amino Melalui Plasma Polimerisasi dalam Inverter Plasma untuk Aplikasi Ortopedik,” Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Joe Kodama, Takashi Kaito, Chieko Asamori, Miroslav Michlicek, David Necas, Lenka Zajickova, Satoshi Hamaguchi, *Symposium Program Gelar RISET-Pro Pembangunan SDM Iptek Tahun 2019 by Ministry of Research and Technology/National Agency for Research and Innovation* (3-4 December 2019, Jakarta, Indonesia)
- (50) “Atomic Layer Processes for Advanced Semiconductor Manufacturing and their Surface Reaction Mechanisms,” Satoshi Hamaguchi, EP-5 Seminar (6 Dec., 2019, Ruhr University Bochum, Bochum, Germany). [invited]
- (51) “New Challenges of Plasma Processing for Advanced Semiconductor Devices,” Satoshi Hamaguchi, PIIM Seminar (16 Dec., 2019, Aix Marseille University, Marseille, France). [invited]
- (52) “Numerical analyses of plasma-liquid interaction,” Satoshi Hamaguchi, Seminar (20 Nov. 2019, University of Bologna, Bologna, Italy). [invited]
- (53) “Reaction mechanisms of high-fluorine-content reactive ion etching (RIE) and atomic layer etching (ALE) of Si and  $\text{SiO}_2$ ” Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *Materials Research Meeting 2019* (10 – 14 December 2019, Yokohama Symposia, Yokohama, Japan)
- (54) “Challenges of Advanced Plasma Etching Technologies,” Satoshi Hamaguchi, 3<sup>rd</sup> International Symposium of the Vacuum Society of the Philippines (8-10 Jan., 2020, University of San Carlos, Talamban, Cebu City, Philippines) PL6. [Plenary]
- (55) “Molecular dynamics simulation of surface interactions with high-fluorine content ions such as  $\text{SF}_5^+$  in Si and  $\text{SiO}_2$  reactive ion etching,” Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, 3<sup>rd</sup> International Symposium of the Vacuum Society of the Philippines (8-10 Jan., 2020, University of San Carlos, Talamban, Cebu City, Philippines) O-32.

- (56) “2D Finite Element Simulation of Ionic Wind in Argon Gas,” Fatima Jenina Arellano, Satoshi Hamaguchi, 3<sup>rd</sup> International Symposium of the Vacuum Society of the Philippines (8-10 Jan., 2020, University of San Carlos, Talamban, Cebu City, Philippines) O-43.
- (57) “New Challenges of Plasma Processing for Advanced Semiconductor Devices,” Satoshi Hamaguchi, Seminar (19 Feb., 2020, University of York, York, UK) [invited].

## ●国内会議

- (1) 「原子層エッチングプロセスにおける表面反応解析」, 伊藤智子, 唐橋一浩, 浜口智志, The 4th Atomic Layer Process (ALP) Workshop, (2019.6.20, 大阪大学中の島キャンパス, 大阪府). [招待講演]
- (2) 「ITO 表面反応メカニズムとサイクル加工」, 平田瑛子, 深沢正永, 李虎, 唐橋一浩, 浜口智志, 辰巳哲也, The 4th Atomic Layer Process (ALP) Workshop, (2019.6.20, 大阪大学中の島キャンパス, 大阪府). [招待講演]
- (3) 「F<sup>+</sup>イオン照射による Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面層の変化」, Hojun Kang, Tomoko Ito, Junghwan Um, Hikaru Kokura, Taekyun Kang, Sungil Cho, Hyunjung Park, Michiro Isobe, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 年 9 月 18 日-21 日、北海道大学、北海道札幌市) 12p-A105-12
- (4) 「質量分離有機金属分子イオンビーム堆積法のスโตイキオメトリ成膜への応用」, 吉村智, 杉本敏司, 竹内孝江, 村井健介, 木内正人, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 年 9 月 18-21 日、北海道大学、北海道札幌市) 20a-E306-11.
- (5) 「アセチルアセトンによる遷移金属表面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 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 年 9 月 18 日-21 日、北海道大学、北海道札幌市) pp.18a-C309-4.
- (6) 「Cyclic etching of yin-doped indium oxide using hydrogen-induced modified layer」, 平田瑛子, 深沢正永, 李虎, 唐橋一浩, 浜口智志, 辰巳哲也, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 年 9 月 18 日-21 日、北海道大学、北海道札幌市) 18 p -C309-5.[優秀論文受賞記念講演]
- (7) 「ビーム実験による原子層プロセス反応解析」, 唐橋一浩, 伊藤智子, 浜口智志, シンポジウムアトミックレイヤープロセスの最新動向, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 年 9 月 18 日-21 日、北海道大学、北海道札幌市) 20 p -N304-5. [招待講演]
- (8) 「SiN Atomic Layer Etching 表面状態の変動解析」, 平田瑛子, 深沢正永, 釘宮克尚, 長岡弘二郎, 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最新動向: 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 年 9 月 18 日-21 日、北海道大学、北海道札幌市) 20 p -N304-10.
- (9) 「半導体デバイス製造用プラズマプロセスにおける表面反応機構」, 浜口智志, 2019 年日本表面真空学会学術講演会 (2019 年 10 月 28 日-30 日、つくば国際会議場, 茨城県つくば市) 1Bx03 [招待講演]
- (10) 「原子層エッチングにおける表面反応」, 唐橋一浩, 伊藤智子, 浜口智志, MNC2019 技術セミナー「原子層プロセス技術の基礎と応用」, (2019 年 10 月 28 日, 広島国際会議場, 広島県広島市) [招待講演]
- (11) 「ビーム実験による原子スケールプロセスにおける表面反応解析」, 唐橋一浩, 伊藤智子, 浜口智志, 応用物理学会/シリコンテクノロジー分科会 第 219 回研究集会, (2019 年 11 月 7-8 日, 機械振興会館, 東京都港区) [招待講演] pp .29-38
- (12) 「活性分子およびイオンビームを用いた原子層エッチング」, 唐橋一浩, 伊藤智子, 浜口智志, 日本表面真空学会第 12 回関東支部セミナー「プラズマが誘起する界面反応と表面科学」(2020 年 1 月 21 日, 物質・材料研究機構千現地区 茨城県つくば市) [招待講演]P3
- (13) 「ALE プロセスでのダメージ最小化に向けたイオンエネルギー分布のオンウエハモニタリングと制御」, 平田瑛子, 深沢正永, 釘宮克尚, 長岡弘二郎, 岩元勇人, 唐橋一浩, 浜口智

志, 応用物理学会/シリコンテクノロジー分科会 第 223 回研究集会, (2020 年 2 月 14 日, 東京大学本郷キャンパス, 東京都文京区) [招待講演] pp.17-22

- (14) 「低エネルギーイオン照射によるハロゲン化層における脱離反応」, 唐橋一浩, 伊藤智子, 浜口智志, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, (2020 年 3 月 12-15 日, 上智大学四谷キャンパス, 北東京)12 p -A205-11. (講演会開催中止: 予稿のみ公開)
- (15) 「Surface fluorination of  $Y_2O_3$  irradiated by low energy  $F^+$  ion and F radical」, Hojun Kang, 伊藤智子, Junghwan Um, Hikaru Kokura, Taekyun Kang, Sungil Cho, Hyunjung Park, 唐橋一浩, 浜口智志, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, (2020 年 3 月 12-15 日, 上智大学四谷キャンパス, 北東京)12 p -A205-12. (講演会開催中止: 予稿のみ公開)

## ● 著書・解説

- (1) 「小特集 プラズマ・インフォマティクス – データ駆動科学のプラズマへの応用 1. はじめに」, 浜口智志, プラズマ・核融合学会誌 (J. Plasma Fusion Res.) **95**(11) (2019) 535-536
- (2) 「小特集 プラズマ・インフォマティクス – データ駆動科学のプラズマへの応用 3. 機械学習によるプラズマエッチング率予測」, 木野日織, 幾世和将, DAM Hieu Chi, 浜口智志, プラズマ・核融合学会誌 (J. Plasma Fusion Res.) **95**(11) (2019) 542-547
- (3) 「小特集 プラズマ・インフォマティクス – データ駆動科学のプラズマへの応用 6. まとめ」, 浜口智志, プラズマ・核融合学会誌 (J. Plasma Fusion Res.) **95**(11) (2019) 560-561
- (4) 「数値シミュレーション技術の今後」, 浜口智志, 静電気学会誌 (J. Enst. Electrostat. Jpn) **43**(5) 197 (2019).
- (5) 「プラズマ・インフォマティクス – プラズマ科学におけるデータ駆動科学の応用」, 浜口智志, 静電気学会誌 (J. Inst. Electrostat. Jpn) **43**(5) 198-202 (2019)

## ● 特許

- (1) 知的財産権: 「人工骨、及び人工骨の製造方法」発明者; 浜口智志、出口智子、杵本敏司、海渡貴司、吉川秀樹、朝森千永子、出願人; 国立大学法人大阪大学、(株) Aimeric MMT、国際出願番号 PCT/JP2019/030787 国際出願日 2019 年 8 月 5 日、優先日 2018 年 8 月 9 日。

## ● 表面反応制御設計研究部門 プラズマ物性設計分野

### ● 論文

- (1) "Effects of injected ion energy on silicon carbide film formation by low energy  $SiCH_3^+$  beam irradiation", S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Thin Solid Films **685** (2019) 408–413.
- (2) "Characteristics of films deposited by the irradiation of  $GeCH_x^+$  ions produced from hexamethyldigermane and their dependence on the injected ion energy", S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B **461** (2019) 1–5.

### ● 国内会議

- (1) 「パルス放電アークプラズマの放電パターン解析のための画像計測技術の開発」, 多田剛志, 杉本敏司, スマートプロセス学会学術講演会, 2019 年 11 月 26 日, 日本橋ライフサイエンスビル。

## ● 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) “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, 52, 265401 (2019).
- (2) “High Microbicidal Effect of Peroxynitric Acid on Biofilm-Infected Dentin in a Root Carious Tooth Model and Verification of Tissue Safety”, Tatsuya Iwaki, Tomoko Ohshima, Tatsuya Tasaki, Yasuko Momoi, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Takatsugu Yamamoto, Journal of Oral Biosciences, (2020). (in publish)

## ●国際会議

- (1) “Peroxynitric acid (HOONO<sub>2</sub>) chemistry in plasma-treated water for effective and safety disinfection”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Takashi Yokoyama, Atsushi Tani, AVS 66th International Symposium & Exhibition, Columbus, OH, USA, October 20-25 (2019). (Invited talk)
- (2) “Identification of key chemical species in plasma-treated water for effective and safe disinfection”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, 3rd International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences (IS-NPCS), Osaka University, Japan, July 11 (2019). (Invited talk)
- (3) “Peroxynitric acid (HOONO<sub>2</sub>) chemistry inside plasma-treated water (PTW) for effective and safety disinfection”, K. Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, T. Yokoyama, Y. Kawashima and A. Tani, 24th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 24), Naples, Italy, June 9-14 (2019).
- (4) “Peroxynitric acid (HOONO<sub>2</sub>) preserved in plasma-treated water for effective and safe disinfection”, Katsuhisa Kitano, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Atsushi Tani, 8th Central European Symposium on Plasma Chemistry, Gozd Martuljek, Slovenia, May 26-30 (2019). (Invited talk)
- (5) “Observation of plasma bullet in impurity-controlled plasma jet”, M. Aramaki, T. Hada, T. Ikeda, M. Yoshida, K. Shinada, K. Kitano, Laser aided plasma diagnostics 2019 (LAPD19), Whitefish, MT, USA, September 22-26 (2019).
- (6) “Safety and Efficient Disinfection using Peroxynitric Acid against Biofilm-Infected Dentin”, T. Ohshima, H. Shima, T. Iwaki, Y. Momoi, S. Ikawa, K. Kitano, T. Yamamoto, IADR/AADR/CADR General Session & Exhibition, Washington, DC, USA, March 18-21 (2020).

## ●国内会議

- (1) 「バイオ応用におけるプラズマ誘起液中化学反応の反応素過程」、北野勝久、井川聡、第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、(2019/3/9-12)。(招待講演)
- (2) 「過硝酸溶液のスプレーでレッツ消毒 ～もうプラズマは過去 未来を見つめよ～」、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、11th バイオメディカルインターフェースワークショップ、宮古島、沖縄、(2019/3/6-8)。
- (3) 「バイオフィーム感染歯質(象牙質)に対する過硝酸(PNA)の効率的な消毒と組織安全性」、大島朋子、岩木達也、桃井保子、山本隆嗣、神谷洋子、井川聡、北野勝久、11th バイオメディカルインターフェースワークショップ、宮古島、沖縄、(2019/3/6-8)。
- (4) 「アミロイドβタンパク質の凝集に対する過硝酸の影響評価」、川邊春花、井川聡、北野勝久、座古保、11th バイオメディカルインターフェースワークショップ、宮古島、沖縄、(2019/3/6-8)。
- (5) 「タンパク質の部分酸化による活性制御機構の検討」、北野勝久、井川聡、横山高史、座古保、白木賢太郎、第 36 回プラズマ・核融合学会年会、中部大学春日井キャンパス、(2019/11/29-12/2)。(招待講演)
- (6) “Reaction kinetics of plasma-induced chemical reactions in liquid for biological application”, K.

Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, T. Yokoyama, and A. Tani, 第 29 回日本 MRS 年次大会、横浜開港記念会館、神奈川県、(2019/11/27-29)。(招待講演)

- (7) 「過硝酸溶液を用いた殺菌の化学反応速度論」、北野勝久、井川聡、中島陽一、横山高史、谷篤史、日本防菌防黴学会 第 46 回年次大会、千里ライフサイエンスセンター、大阪、(2019/25-26)。
- (8) 「プラズマ誘起液中化学反応場の気液界面に関する考察」、北野勝久、井川聡、横山高史、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、(2019/9/18-21)。
- (9) 「プラズマ処理水の有効成分である過硝酸による新規殺菌技術」、北野勝久、井川聡、中島陽一、谷篤史、(独) 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 委員会令和元年度 第 3 回研究会、理化学研究所 和光事業所、(2019/9/9)。(招待講演)

## ● 特許

- (1) フランス登録 (2206521、“Method and apparatus for pasteurization”、出願人：井川聡、北野勝久、浜口智志)。
- (2) ドイツ登録 (60 2008 060 696.1、“Method and apparatus for pasteurization”、出願人：井川聡、北野勝久、浜口智志)。
- (3) イギリス登録 (2206521、“Method and apparatus for pasteurization”、出願人：井川聡、北野勝久、浜口智志)。
- (4) 韓国登録 (10-1980396、“Hydrogenation treatment method and hydrogenation treatment device”、出願人：日産化学、発明者：北野勝久)。
- (5) 米国登録 (US 10,499,648、“Sterilization method, formulation for sterilization use, and device for producing sterilizing liquid”、出願人：北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、発明者：北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一)。
- (6) 日本登録 (特許第 667509 号、“誘電体バリア放電イオン化検出器”、出願人：島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、北野勝久)。
- (7) 米国登録 (US 10436750、“Dielectric barrier discharge ionization detector”、出願人：島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、北野勝久)。
- (8) 中国登録 (ZL201710798472.X、“Dielectric barrier discharge ionization detector”、出願人：島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、北野勝久)。
- (9) 中国登録 (201710798500.8、“Dielectric barrier discharge ionization detector”、出願人：島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、北野勝久)。
- (10) 米国出願 (US 16/712259、“DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IONIZATION DETECTOR”、出願人：島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、北野勝久)。
- (11) 中国出願 (CN 201911319590.3、“誘電体バリア放電イオン化検出器”、出願人：島津製作所、大阪大学、発明者：品田恵、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) “3D プリンターで印刷する線量計の開発”、東海正暉、橋本泰一、日下祐江、玉置真悟、佐藤文信、村田勲、ESI-NEWS, Vol.37, No.5, pp.1-8 (2019)。
- (2) “Development of capillary plate neutron detector filed with liquid scintillator by using recoiled-particle trajectory analyses”, T. Nishitani, Y. Arikawa, H. Kishimoto, I. Murata, K. Ogawa, N. Pu, M. Isobe, Journal of Instrumentation, 14, C10026 (2019)。
- (3) “One-dimensional dose measurement with string-shaped photo-stimulated luminescence detector”,



- Fuminobu Sato, Taichi Hashimoto, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Hiroyuki Miyamaru, Isao Murata, Radiation Measurements, 124, pp. 137-140(2019).
- (4) “Cross sections of (n,x) reactions on cerium isotopes induced by D-T neutrons”, Qiang Wang, Yafei, Han, Bingjun Chen, Zhenglin Huang, Shingo Tamaki, Isao Murata, Tieshan Wang, Kaihong Fang, Applied Radiation and Isotopes, 147, pp.144-151 (2019).
  - (5) “Development of epi-thermal neutron beam intensity detector with  $^{71}\text{Ga}(n,\gamma)^{72}\text{Ga}$  reaction for boron neutron capture therapy”, Yusuke Kashiwagi, Kazushi Aoki, Shingo Tamaki, Xingcai Guan, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Applied Radiation and Isotopes, 151, pp.145-149 (2019).
  - (6) “Fabrication of radiophotoluminescence dosimeter with 3D-printing technology”, Taichi Hashimoto, Fuminobu Sato, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Hiroyuki Miyamaru, Isao Murata, Radiation Measurements, 124, pp. 141-145(2019).
  - (7) “Design Optimization of a Fast-Neutron Detector with Scintillating Fibers for Triton Burnup Experiments at Fusion Experimental Devices”, E. Takada, T. Amitani, A. Fujisaki, K. Ogawa, T. Nishitani, M. Isobe, J. Jo, S. Matsuyama, M. Miwa, and I. Murata, Review of Scientific Instruments, 90, 043503 (2019).
  - (8) “Performance test of liquid-moderator-based neutron spectrometer for BNCT: Mono-energetic and spontaneous fission spectrum neutron measurements”, S. Tamaki, K. Omura, T. Nishida, S. Kusaka, F. Sato, I. Murata, Nucl. Instrum. Meth., A940, pp.435-440 (2019).
  - (9) “Tritium release from molten FLiNaBe under low flux neutron irradiation”, K. Kumagai, T. Tanaka, T. Nagasaka, J. Yagi, T. Watanabe, G. Yamazaki, F. Sato, S. Tamaki, I. I. Murata, S. Fukada, K. Katayama, A. Sagara, Plasma and Fusion Research, 136, pp. 1269-1272 (2019).
  - (10) “The new design and validation of an epithermal neutron flux detector using  $^{71}\text{Ga}(n,\gamma)^{72}\text{Ga}$  reaction for BNCT”, X. C. Guan, Y. Gong, I. Murata, T. S. Wang, Journal of Instrumentation, 14[6], p06016 (2019).

## ● 国際会議

- (1) “Estimation of Background Gamma-ray Spectrum for High-precision Dosimeter for Future Fukushima”, Angxuan Jiang, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, The International Symposium on Radiation Safety and Detection (ISORD-10), July 16-19, 2019, Taiyuan, China, A-P28 (2019).
- (2) “Long-lived Neutron-Induced Radioisotopes in OKTAVIAN Facility Concrete Wall after 38 Year – operation”, Fajar Panuntun, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, The International Symposium on Radiation Safety and Detection (ISORD-10), July 16-19, 2019, Taiyuan, China, D-O10 (2019).
- (3) “Simple Image Reconstruction for BNCT-SPECT with Conditional Probability”, Y. Morizane, H. Inamoro, S. Takeishi, S. Tamaki, Y. Miyake, S. Kusaka, F. Sato, I. Murata, IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS-MIC 2019), Oct. 26 - Nov.2, 2019, Manchester, UK, M-06-245 (2019).
- (4) “Development of Gamma-ray Dosimeter Using Radio-Photoluminescence Glass Dosimeter and Gamma-ray Filter in A Neutron/Gamma-ray Mixed Field for BNCT”, T. Inoue, S. Tamaki, S. Kusaka, F. Sato, I. Murata, 10th Young Researchers BNCT Meeting, Sept. 26-29, 2019, Helsinki, Finland (2019).
- (5) “Experimental verification of real-time gamma-ray energy spectrum / dose monitor”, Hikari Nishimura, Moe Shinohara, Sachie Kusaka, Shingo Tamaki, Fuminobu Sato, Isao Murata, 10th Young Researchers BNCT Meeting, Sept. 26-29, 2019, Helsinki, Finland (2019).
- (6) “Experimental test of a liquid-moderator-based neutron spectrometer for low energy neutrons”, S. Tamaki, S. Kusaka, F. Sato, I. Murata, 10th Young Researchers BNCT Meeting, Sept. 26-29, 2019,

Helsinki, Finland (2019).

- (7) “Detailed examination of benchmark experimental method for large angle scattering reaction cross section at 14MeV for a flake target”, Kazuki Fukui, Atsuki Yamaguchi, Yuki Fujiwara, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, Proc. of the 2019 Symposium on Nucl. Data, Nov. 28-30, 2019, C-CUBE, Kyushu University Chikushi Campus (2019).

## ●国内会議

- (1) “NaI(Tl)シンチレータを用いた Bayes 推定法によるガンマ線スペクトル解析法の実験的検証”、玉置 真悟、佐藤 文信、村田 勲、日本原子力学会 2019 年秋の大会、9 月 11 日～13 日、富山大学五福キャンパス、2N13 (2019).
- (2) “液体減速型中性子スペクトロメータによる低エネルギー中性子測定の実験的検証”、玉置 真悟、日下 祐江、佐藤 文信、村田 勲、第 16 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、9 月 7 日～8 日、京都大学宇治キャンパス宇治おうばくプラザ、P1-02 (2019).
- (3) “ホウ素シートを用いた BNCT 用低エネルギー中性子スペクトロメータの性能向上”、西田 卓矢、玉置 真悟、日下 祐江、村田 勲、第 16 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、9 月 7 日～8 日、京都大学宇治キャンパス宇治おうばくプラザ、P1-03 (2019).
- (4) “Image Reconstruction for BNCT-SPECT with Bayesian-estimation aided Back Projection”、武石 秀翔、村田 勲、第 16 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、9 月 7 日～8 日、京都大学宇治キャンパス宇治おうばくプラザ、P1-06 (2019).
- (5) “BNCT のための T/N-SPECT のコリメータ設計”、柴田 紗希、守實 友梨、玉置 真悟、日下 祐江、村田 勲、第 16 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、9 月 7 日～8 日、京都大学宇治キャンパス宇治おうばくプラザ、P1-07 (2019).

## ●特許

- (1) “放射線の線量計測方法および線量計測装置”、村田 勲、佐藤 文信、玉置 真悟、日下 祐江、特願 2019-174457、2019 年 9 月 25 日
- (2) “ $\gamma$  線計測方法および  $\gamma$  線計測装置”、村田 勲、佐藤 文信、玉置 真悟、日下 祐江、特願 2019-174461、2019 年 9 月 25 日

## ●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) “Reservoir computing with dipole-coupled nanomagnets”, Hikaru Nomura, Taishi Furuta, Kazuki Tsujimoto, Yuki Kuwabiraki, Ferdinand Peper, Eiiti Tamura, Shinji Miwa, Minoru Goto, Ryoichi Nakatani and Yoshishige Suzuki, Japanese Journal of Applied Physics 58 (2019) 070901.
- (2) “Enhancement of perpendicular exchange bias by introducing twin boundary in Pt/Co/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial film”, Y. Shiratsuchi, S. Yoshida, S. Onoue, C. Mitsumata, N. Inami, T. Ueno, K. Ono and R. Nakatani, Materials Transactions, 60, (2019) 2028-2032.
- (3) “Randomly generated node-state-update procedure for dipole-coupled magnetic reservoir computing with voltage control of the magnetism”, Hikaru Nomura, Taishi Furuta, Kazuki Tsujimoto, Yuki Kuwabiraki, Naoki Samura, Eiiti Tamura, Minoru Goto, Ryoichi Nakatani, Hitoshi Kubota and Yoshishige Suzuki, Journal of Physics D, 53 (2019) 094001.
- (4) “Critical behavior of perpendicular exchange bias in Ru/Pd/Co/Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd stacked films”, Yu Shiratsuchi, Motohiro Suzuki, Kentaro Toyoki, Kohei Wakatsu, Tetsuya Nakamura and Ryoichi Nakatani, Physica B, 583 (2020) 412053.

- (5) “Effects of Cu addition to n-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si Composite on the Si precipitation and Its Thermoelectric Properties”, Farah Liana Binti Mohd Redzuan, Mikio Ito, Masatoshi Takeda, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol.30, (2019), 12234–12243.
- (6) “Synthesis of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> compacts by mechanical milling with graphite powder and their magnetic properties”, Mikio Ito and Hiroshi Tsunemi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.490, (2019), Article number 165471.

## ● 国際会議

- (1) “Preparation of heterogeneous  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si composites synthesized by eutectoid decomposition and their thermoelectric properties”, Mikio Ito, International Conference on Material Science and Engineering. (Materials Science- 2019), Osaka, Japan, 2019 年 8 月 19-20. (Invited Speaker)
- (2) “Rapid densification of electrically conductive powders by Joule heating in directly applied current sintering”, Mikio Ito, The 8th International Conference on Nanostructures, Nanomaterials and Nanoengineering (ICNN 2019), Kyoto, Japan, 2019 年 10 月 11-14 日. (Keynote Speaker)
- (3) “Rapid and energy-saving densification of metallic and semiconducting powders by using directly applied current sintering”, Mikio Ito, The 4th International Conference on Functional Materials and Metallurgy (ICFMM 2019), Osaka, Japan, 2019 年 11 月 27-30 日. (Invited Speaker)

## ● 国内会議

- (1) 「スピْنَアイス・リザーバーコンピューティング」, 鯨開雄規、野村 光、鈴木義茂、中谷亮一、第 43 回日本磁気学会学術講演会, 京都, (2019).
- (2) 「強磁性体/半導体スピْنَ素子の性能と界面磁性の相関」, 山田道洋、白土 優、塚原誠人、神部広翔、工藤康平、山田晋也、澤野憲太郎、中谷亮一、浜屋宏平、第 43 回日本磁気学会学術講演会, 京都, (2019).
- (3) 「Development of synchrotron X-ray nano-beam dynamic force microscope」, Hikaru Nomura, Ryouki Wakasa, Naoki Samura, Yuma Jibiki, Kazuki Takahashi, Soma Miki, Junya Yamaguchi, Ryoichi Nakatani, Minoru Goto and Yoshishige Suzuki, 第 43 回日本磁気学会学術講演会, 京都, (2019).
- (4) 「蛋白質 PfV 結晶への超常磁性 Co-Pt ナノ粒子の合成」, 谷口 誠、白土 優、東浦彰史、福西亮太、岸田憲明、田口英次、保田英洋、中谷亮一、中川敦史、第 43 回日本磁気学会学術講演会, 京都, (2019).
- (5) 「反強磁性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用いた垂直交換バイアスに対する双晶粒界の影響」, 白土 優、吉田沙織、尾上 聡、三俣千春、井波暢人、上野哲朗、小野寛太、中谷亮一、日本金属学会 2019 年秋期大会, 岡山, (2019).
- (6) 「電気磁気効果誘起交換バイアス反転の磁場依存性」, 白土 優、豊木 研太郎、陶 亦然、青野晃、中谷亮一、日本金属学会 2020 年春期大会, 東京, (2020).
- (7) 「反強磁性半金属 X 相 Cr<sub>3</sub>Al 薄膜の電気特性および Seebeck 係数の温度依存性」, 豊木研太郎、林 正之、濱口峻佑、白土 優、中谷亮一、石部貴史、中村芳明、日本金属学会 2020 年春期大会, 東京, (2020).
- (8) 「S 揮発による Cu<sub>2-x</sub>S 系多孔体の合成と熱電特性」, 中川清貴、井藤幹夫、粉体粉末冶金協会 2019 年度秋期大会, 名古屋, (2019).
- (9) 「直接通電焼結プロセスを用いた導電性粉末の高効率焼結」, 井藤幹夫, 第 24 回通電焼結研究会, 長岡技術科学大学, (2019). (招待講演)



## 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) “Effect of metal ion substitution on the catalytic activity of a pentanuclear metal complex”, Takuya Akai, Mio Kondo, Sze Koon Lee, Hitoshi Izu, Takafumi Enomoto, Masaya Okamura, Yutaka Saga, and Shigeyuki Masaoka, *Dalton Trans.*, 49, 1384-1387 (2020).
- (2) “Semiconductive Nature of Lead-Based Metal-Organic Frameworks with Three-Dimensionally Extended Sulfur Secondary Building Units”, Yoshinobu Kamakura, Pondchanok Chinapang, Shigeyuki Masaoka, Akinori Saeki, Kazuyoshi Ogasawara, Shigeto R. Nishitani, Hirofumi Yoshikawa, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai, Kunihisa Sugimoto, and Daisuke Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 27-32 (2020).
- (3) “Unveiling Latent Photoreactivity of Imines”, Daisuke Uruguchi, Yuto Tsuchiya, Tsuyoshi Ohtani, Takafumi Enomoto, Shigeyuki Masaoka, Daisuke Yokogawa, and Takashi Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 3665-3670 (2020).
- (4) “Rational Synthetic Strategy for Heterometallic Multinuclear Complexes”, Hitoshi Izu, Mio Kondo, Yutaka Saga, Hikaru Iwami, and Shigeyuki Masaoka, *Chem. Lett.*, 49, 125-128 (2020).
- (5) “Proton-Coupled Electron Transfer Induced by Near-Infrared Light”, Takafumi Enomoto, Mio Kondo and, Shigeyuki Masaoka, *Chem. Asian J.*, 14, 2806-2809 (2019).
- (6) “Room-Temperature Benzylic Alkylation of Benzylic Carbonates: Improvement of Palladium Catalyst and Mechanistic Study”, Ryoichi Kuwano, Masashi Yokogi, Ken Sakai, Shigeyuki Masaoka, Takashi Miura, and Sungyong Won, *Org. Process Res. Dev.*, 23, 1568-1579 (2019).
- (7) “Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation: Substituents Provide Two Routes to Control Onset Potentials”, Vijayendran K. K. Praneeth, Mio Kondo, Masaya Okamura, Takuya Akai, Hitoshi Izu, and Shigeyuki Masaoka, *Chem. Sci.*, 10, 4628-4639 (2019).
- (8) “Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Liwei Yu, Yasumasa Takagi, Takahiro Nakamura, Tomohiro Sakata, Tomoya Uruga, Mizuki Tada, Yasuhiro Iwasawa, Shigeyuki Masaoka, and Toshihiko Yokoyama, *J. Phys. Chem. C*, 123, 603-611 (2019).
- (9) “Catalytic Cycloisomerization of Conjugated Bisbutatrienes into Pentalene Skeletons: Synthesis and Properties of Bisbutatrienes with an Acenaphthene Backbone”, A. Konishi, S. Satake, and M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2020**, *in press*.
- (10) “Isolation and characterisation of a stable 2-azaphenalenyl azomethine ylide”, K. Katayama, A. Konishi, K. Horii, M. Yasuda, C. Kitamura, J. Nishida, and T. Kawase, *Commun. Chem.* **2019**, 2, 136.
- (11) “Synthesis of  $\alpha$ -Alkenyl  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones via Dehydrogermylation of Oxagermacycles with Regeneration of the Germanium(II) Species”, Yohei Minami, Akihito Konishi, and Makoto Yasuda, *Org. Lett.* **2019**, 21, 9818., *Highlighted as a Cover Picture*
- (12) “Synthesis of Cage-shaped Aluminum Aryloxides: Efficient Lewis Acid Catalyst for Stereoselective Glycosylation Driven by Flexible Shift of Four- to Five-Coordination”, Daiki Tanaka, Yuichiro Kadonaga, Yoshiyuki Manabe, Yoshiyuki Manabe, Koichi Fukase, Shota Sasaya, Hikaru Maruyama, Sota Nishimura, Mayu Yanagihara, Akihito Konishi, and Makoto Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17466-17471., *Highlighted as a Cover Picture*
- (13) “Open-shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Non-alternant Isomer of Bisanthene”, Akihito Konishi, Koki Horii, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, and Makoto Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 10165-10170., *Spotlights on Recent JACS Publications DOI: 10.1021/jacs.9b06488, Highlighted as a Cover Picture, Synfacts 2019*, 15, 0870.

## ● 国際会議（招待講演のみ）

- (1) “Development of molecular modules for artificial photosynthesis”, Shigeyuki Masaoka, 3rd Chulalongkorn University-Osaka University Joint Symposium, Osaka University, Suita, Japan, January 15, 2020.
- (2) “Development of molecular catalysts for small molecule conversion”, Shigeyuki Masaoka, Invited lecture, Department of Chemistry, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, December 18, 2019.
- (3) “Development of molecular catalysts for small molecule conversion”, Shigeyuki Masaoka, Invited lecture, iCAST, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, December 17, 2019.
- (4) “Fe<sub>5</sub> catalysts for water oxidation: Substituents provide two routes to control onset potentials”, Shigeyuki Masaoka, 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3), International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019), Hiroshima Convention Hall, Hiroshima, Japan, November 20-24, 2019.
- (5) “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis”, Shigeyuki Masaoka, Korea-Taiwan-Japan Biological Inorganic Chemistry Symposium Millennium Hotel Taichung, Taichung, Taiwan, November 12-14, 2019.
- (6) “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis”, Shigeyuki Masaoka, 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Soochow University, Suzhou, China, October 25-28, 2019.
- (7) “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis”, Shigeyuki Masaoka, The 69th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Unveiled in Homogeneous Solutions (S4), Nagoya University, Nagoya, Japan, September 21, 2019.
- (8) “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis”, Shigeyuki Masaoka, 5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, Nagoya University, Nagoya, Japan, September 20, 2019.
- (9) “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis”, Shigeyuki Masaoka, HeKKSaGOn in Heidelberg, Functional Molecules for Energy Conversion, Catalysis and Nanotechnology, Heidelberg University, Heidelberg, Germany, September 12-13, 2019.
- (10) “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis”, Shigeyuki Masaoka, 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC15), Nara, Japan, June 3 2019.
- (11) “Synthesis and Characterization of Difluorenoheptalene: Antiaromatic and Open-shell Singlet Ground State” Akihito Konishi, Koki Horii, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Makoto Yasuda, The 13th Japanese-Russian Workshop, 2AM07, 11<sup>th</sup> November, 2019, Awaji.
- (12) “Effect of  $\pi$ -Extension on Spin State and Aromaticity in Diareno[a,f]pentalenes: Synthesis and Characterization of  $\pi$ -Extended Pentalenes”, Akihito Konishi, Yui Okada, Haruna Iwasa, Makoto Yasuda, the 6th Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” (6th AWEST 2019), 2PM-4, 17<sup>th</sup> June, 2019, Awaji.

#### ●国内会議（招待講演のみ）

- (1) 「人工光合成への挑戦 ～金属錯体で拓く元素の新たな可能性～」, 正岡重行, サイエンス・アゴラ 2019 トークイベント, 日本科学未来館, 東京, 2019 年 11 月 17 日
- (2) 「金属錯体の電子移動制御に立脚した触媒開発」, 正岡重行, 九州錯体化学懇談会 50 周年記念シンポジウム, 九大西新プラザ, 福岡, 2019 年 11 月 2 日
- (3) 「電子・プロトンを自在に操る多核錯体触媒」, 正岡重行, CSJ 化学フェスタ「究極の化学がここにある！～自然に学び自然に迫る触媒デザイン～」, 船堀, 東京, 2019 年 10 月 17 日
- (4) 「5 つの金属イオンが織り成す革新機能」, 正岡重行, 招待講演, 九州大学伊都キャンパス, 福岡, 2019 年 10 月 2 日
- (5) 「水素イオン の ホスト・ゲスト化学」, 正岡重行, 招待講演, 北海道大学, 札幌, 2019 年

9月26日

- (6) 「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 正岡重行, 招待講演, 関西学院大学, 三田, 2019年8月27日
- (7) 「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 正岡重行, 招待講演, 近畿大学総合理工学研究科, 大阪, 2019年7月3日
- (8) 「5つの金属イオンが織り成す触媒機能」, 正岡重行, 第4回固体化学フォーラム, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019年6月10日
- (9) 「人工光合成への挑戦 ~植物に学ぶ触媒デザイン~」, 正岡重行, 2019年度ゴールド・メダル賞記念講演会, 日本プレスセンター, 東京, 2019年5月11日
- (10) 「ルイス酸金属を用いた非交互炭化水素骨格の構築と特異な電子状態の解明」, 小西彬仁, 日本化学会第100春季年会 (若い世代の特別講演会), 4C4-14, 東京理科大学, 2020年3月21-25日
- (11) “縮環がもたらす特異な  $4n\pi$  電子系の構築: 反芳香族性と開殻性の調和を目指した分子の合成と物性”, 小西 彬仁, 招待講演, 第13回有機  $\pi$  電子系シンポジウム P-07, 宮崎フェニックス・シーガイア・リゾート, 2019年11月15日

#### ● 著書

- (1) 「錯体化合物事典」, 正岡重行 (分担執筆), 錯体化学会編, (朝倉書店) pp. 372 (2019). (ISBN: 978-4-254-14105-4).

#### ● 解説

- (1) 「近赤外光を駆動力とする光誘起電子移動反応」, 榎本孝文, 正岡重行, 化学と工業, **2019**, 72(1), 25.



## 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

#### ● 論文

- (1) “Thermoresponsive Micellar Assembly Constructed from a Hexameric Hemoprotein Modified with Poly(*N*-isopropylacrylamide) toward an Artificial Light-harvesting System”, Shota Hirayama, Koji Oohora, Takayuki Uchihashi and Takashi Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1822–1831.
- (2) “Construction of a Hexameric Hemoprotein Sheet and Direct Observation of Dynamic Process of its Formation”, Koji Oohora, Shota Hirayama, Takayuki Uchihashi and Takashi Hayashi, *Chem. Lett.*, **2020**, 49, 186–190.
- (3) “Triazolecarbaldehyde Reagents for One-step N-Terminal Protein Modification”, Akira Onoda, Nozomu Inoue, Eigo Sumiyoshi and Takashi Hayashi, *ChemBioChem*, **2020**, in press.
- (4) “Supramolecular dimerization of a hexameric hemoprotein via multiple pyrene–pyrene interactions”, Koji Oohora, Shota Hirayama, Tsuyoshi Mashima and Takashi Hayashi, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2020**, 24, 259–267.
- (5) “Methane generation via intraprotein C–S bond cleavage in cytochrome  $b_{562}$  reconstituted with nickel didehydrocorrin”, Yuta Miyazaki, Koji Oohora and Takashi Hayashi, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 901, 120945.
- (6) “Site-Specific Modification of Proteins through N-Terminal Azide Labeling and a Chelation-Assisted CuAAC Reaction”, Nozomu Inoue, Akira Onoda and Takashi Hayashi, *Bioconjugate Chem.*, **2019**, 30, 9427–9434.
- (7) “Myoglobin Reconstituted with Ni Tetradehydrocorrin as a Methane Generating Model of Methyl-



coenzyme M Reductase”, Koji Oohora, Yuta Miyazaki and Takashi Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 13813–13817.

- (8) “*Ortho*-Directed C–H Alkylation of Substituted Benzenes”, Yusuke Ano, and Naoto Chatani, *Org. React.* **2019**, 100, 248–255.
- (9) “The Pd-Catalyzed C–H Alkylation with Maleimide Occurs Preferentially at the *ortho*-Methyl C–H Bond over the *ortho*-C–H Bond”, Qiyan He, Yusuke Ano, and Naoto Chatani, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 9983–9986.
- (10) “Bidentate Directing Groups: An Efficient Tool in C–H Bond Functionalization Chemistry for the Expedient Construction of C–C Bonds”, Supriya Rej, Yusuke Ano, and Naoto Chatani, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 1788–1887.

#### ● 国際会議（招待講演のみ）

- (1) “A Functional Model of Methyl-coenzyme M Reductase Using Myoglobin Reconstituted with a Nickel Porphyrinoid Complex”, Takashi Hayashi, Yuta Miyazaki, and Koji Oohora, 2019 Korea-Taiwan-Japan Biological Inorganic Chemistry Symposium, Taichung, Taiwan, November 2019.
- (2) “Inert Alkane Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Manganese Porphycene as an Artificial Metallocofactor” Takashi Hayashi and Koji Oohora, 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7), Kuala Lumpur, Malaysia, October 2019.
- (3) “Inert Alkane Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Manganese Porphycene as an Artificial Metallocofactor” Takashi Hayashi and Koji Oohora, 19th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC19), Interlaken, Switzerland, August 2019.
- (4) “Hemoprotein Modification Toward Artificial Biocatalyst Generation, Takashi Hayashi, Akira Onoda, Koji Oohora, Artzymes2.0, Basel, Switzerland, August 2019.
- (5) “Alkane Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Metalloporphyrinoid” Takashi Hayashi and Koji Oohora, 7th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-7), Parry Sounds, Canada, May 2019.

#### ● 国内会議（招待講演のみ）

- (1) 「タンパク質マトリクスが形成する分子空間を反応場を利用した人工生体金属触媒の創製」、林 高史、日本化学会第 100 春季年会特別企画、野田、3 月、2020.

#### ● 著書・解説等

- (1) “Hemoproteins Reconstituted with Artificial Metal Complexes as Biohybrid Catalysts” Koji Oohora, Akira Onoda and Takashi Hayashi, *Acc. Chem. Res.*, 2019, 52, 945–954.
- (2) “Artificial Hemoprotein Assemblies in Development of Nanobiomaterials”, Koji Oohora, Takashi Hayashi, In *Bioinspired Chemistry From Enzymes to Synthetic Models*, M. Réglér, Ed., World Scientific, Singapore, 2019, pp. 71–88.



## 受賞一覧

- (1) 読売テクノ・フォーラム 第25回ゴールド・メダル賞, 「植物の葉緑体に学ぶ金属錯体の開発」, 正岡 重行, 2019年4月17日
- (2) Society of Vacuum Coaters (SVC) Student Sponsorship Program Award: 62nd Annual SVC Technical Conference (SVC TechCon 2019), E. J. Tinacba (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), April 27 – May 2, 2019, Long Beach, California, USA
- (3) 第17回軽金属功績賞, 荒木秀樹, (2019年5月10日)
- (4) Pan Wen Yuan Foundation Outstanding Research Achievement Award, Yue Kuo, Pan Wen Yuan Foundation, Taiwan, June 2019
- (5) 第41回(2019年度)応用物理学会論文賞 「Cyclic etching of yin-doped indium oxide using hydrogen-induced modified layer」, 平田瑛子, 深沢正永, 李虎, 唐橋一浩, 浜口智志, 辰巳哲也, (2019年9月)
- (6) 第16回日本中性子捕捉療法学会学術大会 ベストポスター賞, 「ホウ素シートを用いたBNCT用低エネルギー中性子スペクトロメータの性能向上」, 西田 卓矢, 村田 勲, 令和元年9月
- (7) Finalist for the Coburn & Winters Awards : AVS 66<sup>th</sup> International Symposium & Exhibition (AVS 2019), Abdulrahman H. Basher (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), Oct. 20-25, 2019, Columbus, Ohio, USA
- (8) Finalist for Students Award : 72<sup>nd</sup> Annual Gaseous Electronics Conference (GEC 2019), Abdulrahman H. Basher (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), Oct. 28 – Nov. 1, 2019, Collage Station, Texas, USA
- (9) 令和元年電気関係学会関西連合大会奨励賞, 「テトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体のキャリア移動度における分子面内回転角依存性」, 藤崎雅隆, 中野知佳, 米谷 慎, 藤内謙光, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2019/11
- (10) 大阪大学栄誉教授の称号付与, 正岡 重行, 2019年11月
- (11) 第47回(2019年秋季)応用物理学会講演奨励賞, 「結晶工学: Na フラックスポイントシード法により作製した大口径 GaN 結晶における転位の対消滅」, 今西 正幸, 奥村 加奈子, 中村 幸介, 垣之内 啓介, 北村 智子, 村上 航介, 吉村 政志, 森 勇介, (令和元年11月)
- (12) 有機合成化学協会 中外製薬 研究企画賞, 「カゴ型配位子によるアルミニウムの高機能触媒化: 反応活性種制御に基づく生物機能制御分子の高効率合成」, 小西 彬仁, 2019年12月
- (13) 令和元年度 軽金属学会関西支部 若手研究者・院生による研究発表会 ベストポスター賞, 「陽電子消滅法による Al-Mg-Si(-Sn,Ag)合金の室温時効過程における空孔-溶質原子のクラスタリング挙動の解析」, 畠原悠輔, 尾崎政徳, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 松本克史, (2019年12月23日)
- (14) Best Poster Award: Symposium Program Gelar Riset-Pro Pembangunan SDM Iptek Tahun 2019 by Ministry of Research and Technology/National Agency for Research and Innovation, Anjar Anggraini Harumningtyas (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野) Dec. 3-4, 2019, Jakarta, Indonesia.
- (15) 電気材料技術懇談会 発表奨励賞, 「バーコート法による有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の作製」, 村田将司, 魏 銘源, 辻良太郎, 有田 誠, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 2020/1
- (16) 船井情報科学振興財団 船井研究奨励賞, 「原子スケールの局所物理量に基づく界面輸送現象の解明に関する研究」, 藤原邦夫, (2020年2月)
- (17) 大阪大学工業会賞, 「バーコート法を用いた有機無機ハライドペロブスカイト配向薄膜作製における NH<sub>4</sub>Cl 添加効果と太陽電池応用に関する研究」, 村田将司, 尾崎雅則, 2020/3
- (18) 日本化学会 第100春季年会 第33回若い世代の特別講演賞, 「ルイス酸金属を用いた非交互炭化水素骨格の構築と特異な電子状態の解明」, 小西 彬仁, 2020年3月
- (19) Yushan Scholar (Ministry of Education, Taiwan, 2019-2022), Yue Kuo
- (20) Fellow (Materials Research Society (MRS), 2019), Yue Kuo
- (21) Mercator Fellow (German Research Foundation, Germany, 2019), Satoshi Hamaguchi



## 職員名簿(専任・兼任教員以外)

|          |                           |
|----------|---------------------------|
| 特任教授     | 唐橋 一浩                     |
| 特任教授     | Donko, Zoltan             |
| 特任教授     | Kuo, Yue                  |
| 特任教授     | Wu, Jong-Shinn            |
| 招へい教授    | Oksuz, Aysegul Uygun      |
| 招へい教授    | Oksuz, Lutfi              |
| 特任准教授    | Zajíčková, Lenka          |
| 特任研究員    | 幾世 和将                     |
| 特任研究員    | 磯部 倫郎                     |
| 特任研究員    | 伊藤 智子                     |
| 特任研究員    | Mauchamp, Nicolas Aini    |
| 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                     |
| 招へい研究員   | Chen, Kuan-Lin            |
| 招へい研究員   | Derzsi, Aranka            |
| 招へい研究員   | Kutasi, Kinga             |
| 招へい研究員   | Vasquez, Magdaleno R. Jr. |
| 招へい研究員   | Hermanns, Patrick         |
| 招へい研究員   | Slot, Wouter              |
| 招へい研究員   | Yayci, Abdulkadir         |
| 招へい研究員   | Dinh, Van An              |
| 特例嘱託技術職員 | 矢野 美一                     |
| 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.7  
令和元（平成 31, 2019）年度

---

令和 2 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

# アトムックデザイン 研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies