

アニュアルレポート Vol.8 [令和 2 (2020) 年度]



_



巻頭言 「温故知新とメディア講義」
令和2年度 組織
令和2年度 研究成果
量子設計研究部門
量子表面構造設計分野
量子機能材料設計分野12
機能デバイス設計分野10
表面反応制御設計研究部門
表面反応設計分野
プラズマ物性設計分野28
プラズマ応用設計分野
環境反応設計分野
材料・構造・機能設計研究部門
コンポジット材料設計分野30
機能分子材料設計分野
分子集積設計分野
センター関連研究集会・刊行物等40
研究業績一覧4
受賞一覧
職員名簿



「温故知新とメディア講義」

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)

昨年に続き,残念ながら我々の取り巻く環境はコロナ禍のままです.第1波から第3 波まで押し寄せ,変異株というウィルスの進化の脅威にさらされています.出口の見え ない日々が続き,社会全体がある種閉塞感に苛まれているのが現状です.大学における 教育研究環境も、オンライン学会、メディア講義、リモート会議に研究会等、この1年 で大きく様変わりしました.物理的に実体のないパソコンの画面を通じた相手とのコミ ュニケーションが一般的になり、その行為のために時空間を移動することがなくなりま した.これまで、3次元立体的な視覚から人の機微を察し、その応答を即座に変化させ る環境から、2次元平面情報に対する視覚から判断することになりました.ただ、元々 我々の研究交流は、自らリバーサルフィルムを作成しスライドを映写機に投影した時代 から、オーバーヘッドプロジェクターを用いた手書きの透明フィルムを経て、液晶プロ ジェクターを介したパソコン画面に変遷しても、これらは2次元の視覚情報をもとにし ています.それ自身は変わりないのですが、その情報の伝達経路が大きく変化したと言 えます.この新たな伝達方法が、教育と研究の上でどのような影響を及ぼし、そのこと がプラス方向かマイナス方向のどちらに振れていくのかはもうしばらく推移を見守る 必要があります.

長崎に孔子廟があり、そこには論語 16018 文字の全文を、台湾花蓮産の大理石に刻ん だものがあります.論語は孔子の言行や弟子との対話を編纂したもので、「学而第一」 から「堯日第二十」までの20編で構成されています.中高生時代に習った有名な字句 が多く見受けられますが、その中で「為政第二」にはいわゆる温故知新が書かれていま す.

子曰、温故而知新、可以為師矣

「子曰はく、故きを温ねて新しきを知れば、以て師となるべし。」

過去の歴史や先人の知恵・知識をよく学ぶことの例えとして使われています.ただ,こ の文言が示唆することに,常に新しい知見を習得する姿勢があってこそ,過去への学び は活かされると解釈でき,過去にとらわれすぎることに対する警鐘でもあるように思い ます.対面講義が絶対的な教育効果を導くことに否定はしませんが,すでに我々はメデ ィア講義を経験し,対面講義とメディア講義の組み合わせとしてのブレンデッド教育と いう段階に入っています.学生の知的好奇心を誘い,過去の膨大な知見に対する疑問を 促し,そして新たな学術の道へと拡げる効果的な教育の方法論になることが期待されま す.明治以降の日本における大学システムの中で,唯一の教育伝達手段であった対面講 義形式の故きを温ねて,新しきブレンデッド教育の効用を理解し活用することで,従来 にない師になれるチャンスだと言えます.

当センターも発足以来8年が過ぎ,開所当時の原子・分子を操ることによる新たな物 質や機構の創成をデザインする「アトミックデザイン」というキーワードから,目に見 えず社会を動かす巨大な駆動源の「情報」と融合する次の段階に移る気配を感じます. 社会全体を俯瞰し,今何が求められているのかを感度良く察知するとともに,各自が信 ずるところの方向性を見出し,それらの多様性を包含できる仕組みが望まれているかも しれません.以前にも増して,産学連携による社会の欲する価値創造や,学際融合によ るイノベーティブな成果をより求められる時代になりつつあると思います.引き続き, センターへのご支援を賜りますようお願い申し上げます.

令和3年4月



CAMT	アトミックデザイン研究センター センター長 渋谷陽二教授	
	 センター運営委員会 渋谷陽二教授 荒木秀樹教授 浜口智志教授 尾崎雅則教授 芝原正彦教授 中谷亮一教授 林 高史教授 正岡重行教授 村田 勲教授 	授授
	◎ 量子設計研究部門	
	 量子表面構造設計分野 芝原 正彦 教授(兼任) 平原 佳織 准教授(兼任) Wilson Agerico Tan Diño 准教授(兼任) 藤原 邦夫 助教 量子機能材料設計分野 荒木 秀樹 教授 水野 正隆 准教授 	
	└── 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 准教授(兼任)	
	 表面反応設計分野 浜口 智志 教授 吉村 智 准教授 伊藤 智子 助教 プラズマ物性設計分野 枚本 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 	
	村田 勲 教授(兼任)	
	💿 材料・構造・機能設計研究部門	
	 コンポジット材料設計分野 中谷 亮一 教授(兼任) 機能分子材料設計分野 エ网 重行 教授(兼任) 	
	 止回 単行 教授(兼任) 小西 邴仁 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2(2020)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:局所領域の伝熱を可視化する試み

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, マニピュレーション技術を主体とした電子顕微鏡その 場観察により一個体レベルの構造と特性を同時に評価 する方法論を育てながら,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. 2020 年度は、CNT 凝集構造の有す る熱伝導異方性の可視化に関する研究成果について紹 介する.

2. CNT が凝集したときの熱伝導特性

CNT は、実用材料である Bi2Te3 系に匹敵するゼーベ ック効果の発現が報告されており[1],熱電変換材料と して期待されている. 実際には, CNT を膜状に堆積さ せた凝集体としてフレキシブル熱電デバイスへの応用 が検討されているが、その実現のためには単一 CNT の 特性だけでなく, 膜中の CNT 配向や隣接 CNT 間の界 面の存在,およびその形態が,電気伝導,熱伝導および ゼーベック係数にどのように影響するかを理解するこ とが重要である.実際に単層 CNT(SWNT)を配向制御 した膜では,配向に平行な方向の電気伝導率はその垂 直方向より大きくなる一方, ゼーベック係数は等方的 であると報告されている[2]. CNT 膜の熱電変換特性を 本質的に理解し、制御するためには、これに加えて配向 CNT 中の配向に垂直な方向の, 接合界面を介した熱伝 導を解き明かすことが重要である.これまでに, CNTの 凝集体の熱伝導率は、CNT1本単位が優れた値を示す のに対して比較的低い値となることが分かっている[3-5]. 一般に凝集体中では CNT-CNT 界面の形態は多彩 であり、マクロな試料を用いる特性計測では、界面でど のように熱が伝わるか、本質的に理解するには限界が ある.これに対して本研究室では、CNT 同士が平行に 接触した最もシンプルな CNT 凝集構造といえる, CNT バンドルにおける熱伝導異方性に着目した. すなわち、 バンドルに沿った方向では1本1本のCNTに沿って熱 が伝わりやすく、とバンドルを横切る方向では複数の CNT間の界面を介して熱が伝わる.CNT界面の形態と 熱特性の相関を紐解くために、CNTバンドル1本を局 所加熱したときの温度分布の変化を透過電子顕微鏡 (TEM)を用いたその場観察により可視化することによ って、その熱伝導率異方性を、実験により明らかにする ことを試みてきた.

3. ナノスケール領域の熱伝達を動的に可視化する試み 電子顕微鏡内で物質を加熱・冷却する実験は数多くな されているが、微細な試料の、特にナノスケールの物質 1個の上の狙った場所で、刻々と変化する温度を精確 に、かつリアルタイムで動的に捉えるのは難しい課題 である. 電子顕微鏡研究において局所領域の温度の指 標として最も信頼性が高いとして用いられているもの に、物質の相変態を捉える方法がある.そこで、融点降 下が顕著に起こりにくい粒径 10nm 程度の金属ナノ粒 子を温度マーカーとして、温度を調べる対象領域に置 き,個々の粒子の構造変化を動的 TEM 観察した.ナノ 粒子の融解過程を動的に捉えるという至って単純な手 法ではあるが、CNT の一部に熱を与えたときどのよう に高温域が広がっていくか, 直感的に捉えることがで きる. 実際に TEM 観察した加熱前の SWNT バンドル の一例を図1に示す [6]. 幅 140nm 程度のバンドルを



図 1. CNT バンドルを通電加熱したとき, 担持した金ナノ 粒子が融解する領域が広がる様子.

なす一部の SWNT の側壁に白金探針が接触している. この状態で、CNT 支持基板と探針との間に電圧を印加 して通電加熱を行うと、印加電圧が 2.56V に到達した 瞬間,探針との接点近傍の実線で囲まれた領域(図中(i)) において金ナノ粒子が一斉に昇華し、この場所が最も 早く昇華温度に達したことが分かった.この実験に先 だって、あらかじめ1V程度の電圧印加によって CNT-探針間の電気的な接触抵抗が十分に改善することを確 認していたが、この結果は、電極との接点にはこの温度 域まで加熱される程度の抵抗が存在していることを示 している. また, 探針から 600nm ほど離れた場所の領 域が最もバンドル軸に垂直な方向に広がっており, CNT バンドルで発生するジュール熱によってこの領域 が最も温度が高くなったと考えられる. その後, 印加電 圧を徐々に上げると、(ii)2.60V、(iii)2.62V にそれぞれ到 達した瞬間、図中の破線の位置まで粒子の消失が見ら れた.

4. CNT バンドルにおける熱伝導異方性の見積もり

このように、単純な動的 TEM 観察で、高温領域の広が っていく過程が可視化できたが、図1の実験系では、通 電加熱により CNT バンドル全体を加熱しているため, ジュール熱を発生させる電流の流れやすさの異方性と, 熱伝達の異方性を同時に考慮しなければならず、解析 が繁雑である. このことから, 図2の系では, CNT バ ンドルの、比較的支持基板に近い根元側に探針を接触 させた [7]. この状態で通電加熱を行うと、探針からバ ンドルの根元部分に向かって電流が流れ、探針接触点 からバンドル先端にかけては通電により発生した熱の みが伝播すると考えられる.また,CNT-探針接点が CNT に比べて十分高い抵抗を有し、接点での発熱が支 配的な状態とした.これによって、CNT バンドルを局 所加熱したときの熱の伝わり方を可視化することがで きる.印加電圧を徐々に上げながら,CNT バンドル上 に担持された金ナノ粒子が蒸発・昇華により消失する 範囲を計測した.図2に示す CNT バンドルでも、図1 と同様、金の消失する領域が接点周辺から徐々に広が

> ペンドルを模切る方向 金ナノ粒子 電極との接点 110 μA ~1000 ℃ 125 μA ~1000 ℃ 135 μA ~1000 ℃

っていくことが確認できる.金ナノ粒子が消失する領 域の,バンドル先端方向への広がり方と,その垂直方向 への広がり方を比較すると,熱伝導率の異方性を反映 していることは明らかである. COMSOL Multiphysics ソ フトウェアを用いた有限要素法解析による熱伝導シミ ュレーションを行った結果, CNT 軸方向の熱伝導率に 対する CNT—CNT 間の熱伝導率の比 ($\kappa \parallel / \kappa \perp$) が 500程度の時、実験と良い一致を示した、今回の実験で 得た熱伝導率異方性は, HOPG における面内, 面直方向 の異方性に近く、CNT が最密充填されたバンドルでは CNT をなすグラフェン層の面内,面間の熱伝導率を反 映した異方性を有することが示唆された. 単層 CNT 凝 集膜での計測値は一般的に 10 程度である[3-5]. 個々の バンドルレベルで高い熱伝導異方性を持っていたとし ても、その凝集過程に形成される異なるバンドル間の CNT-CNT 界面の形態が,系全体の熱伝導特性を支配し ていることを裏付けている. 今後は, ナノマニピュレー タを用いて様々な形態の CNT 界面を人為的に形成し, 単一界面の形状と熱輸送特性の相関を調べていく予定 である.

謝辞

本研究の遂行に際して, JST-CREST, JPMJCR17I5の 支援を受けた.

参考文献

- [1] Y. Nakai et. al., Appl. Phys. Express 7, 025103, (2014).
- [2] K. Fukuhara et. al., Appl. Phys. Lett. 113, 243105, (2018).
- [3] J. Hone et al. Appl. Phys. Lett. 77, 666, (2000).
- [4] J. E. Fischer et al. J. Appl. Phys. 93, 2157-2163 (2003).
- [5] P. Gonnet, et al. Curr. Appl. Phys. 6, 119–122 (2006).
- [6] 瀧本誠弥, 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] H. Hamasaki et al., Nano Lett. published online (2021).



Surface as a Foundation for Realizing Designer Materials

- Wizardry with Structure -

Wilson Agerico Diño

1. Introduction

Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic. - Arthur Charles Clarke's Third Law [1]

As in all ... problems the governing principle is one of energy.

- John Edward Lennard-Jones [2]

What kind of technology do we advance to allow us to perform Magic with Energy? What does the Surface provide? How would it allow us to control Energy? does the Surface allow us to perform What kind of technology can we advance that would allow to perform Magic (control) with Energy? ... Structure.

Structure determines material properties. The role and importance of structure could never be emphasized enough. We see this in textbooks on condensed matter physics. The first few chapters of the textbook colloquially known as *Kittel* [3] starts with the topic of structures. Even *Ashcroft & Mermin* [4], known for their deliberately unorthodox development of the subject of condensed matter physics, could only go only so far as three chapters before succumbing.

The Born-Oppenheimer approximation [5,6], or at least its modern/current textbook interpretation, has to be invoked (perhaps implicitly) almost every time before one could continue to discuss electronic structure. An exposition in the preface of *Dynamical Quantum Processes on Solid Surface* [7] 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 ... [T]he ... 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. ...

In the following, we mention some structure-related case studies in determining and controlling material properties and reactivities.

2. Adsorbate Mediated Surface Structure Analysis (cf., e.g, [8,9] and references therein)

Catalytic reactivities of surfaces depend on structure. It goes without saying that we need to know and control surface structure. 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 exhibit Most do not order. structural characterizations deal with clean surfaces and pristine crystal structures. Sample surfaces undergo pre-processing, such as annealing or irradiation, before actual characterization in a vacuum chamber. All of these done to lessen the effect of contaminants.

But, even with the most well-designed, well-baked ultra-high vacuum system, hydrogen persists as background gas/contaminant/adsorbate. With just one proton and one electron, its simplicity and ubiquity notwithstanding, hydrogen continues to defy understanding, much less control.

Recently, we took advantage of hydrogen's ubiquity to determine the structure of clean Cu(410) [8]. We found that any slight (ca. 0.1 Å) displacement of Cu(410) surface atoms with respect to an arbitrarily chosen reference structure manifests as either a broadening or narrowing of the corresponding H-Cu(410) potential energy curve. This suggests the possibility of carrying out adsorbate mediated surface analyses, with hydrogen as the (chosen) adsorbate, in this case.

To further test these ideas, we use adsorbed CO molecules (another common contaminant) to probe the surface structure of Cu(410) [9]. CO exhibit properties that depend strongly on the local environment, e.g., coordination on surface sites, which again manifest through its vibrational frequency. We demonstrated how surface corrugation, i.e., the surface structure, would manifest as vibrational frequency shifts of CO during diffusion on the surface.

3. Controlling Material Properties & Reactivities

3.1 Continuous Change in Optical Property with Defects/Impurities/Dopants (cf., [10] 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.

Recently, we revisited the electronic and optical properties of silicon (Si). Introducing pores in the bulk (in the form of Si vacancies) induces the appearance of gap states (states in the energy gap/forbidden region) in porous Si (pSi), as compared to pure Si. Terminating the Si atoms in the pores with hydrogen atoms (H) induces the disappearance of these induced gap states (IGS). As a result, via controlled variation of the amount of dangling bonds and the number of Si-Si bonds in the system, we can continuously decrease (increase) the corresponding refractive indices of both pSi and H-terminated pSi by increasing (decreasing) the porosity. Thus, e.g., by varying the porosity as a function of material depth, we could realize a material with an index of refraction that continuously decreasing (increasing) with depth. This would allow for enhanced absorption properties of, e.g., passivated porous Si used in solar cell-related applications [11].

<u>3.2 Dynamical Quantum Filtering (cf., [12] and references therein)</u>

Hydrogen plays an important role in a wide variety of applications, e.g., catalysis and metallurgy. H_2 occurs in two spin isomeric forms. Para-H have their two proton nuclear spins aligned antiparallel. Ortho-H₂ have their two proton nuclear spins aligned parallel. Symmetry requirements forbid spontaneous conversion between these two spin isomers. Normal-H₂ have a para-H₂ to ortho-H₂ ratio of 1/3, at room temperature.

Using the surface a scattering/filtering media, we increase the para- H_2 to ortho- H_2 ratio to 4.96 and 16.1 for normal- H_2 scattered along the SrTiO₃(001)[100]

and $SrTiO_3(001)[110]$ of the TiO_2 - and SrOterminated $SrTiO_3(001)$, respectively [12]. This could find significant applications not only in H₂ storage and transport, but also in realizing materials with pre-determined characteristic properties.

3.3 Corosion Control/Mitigation by Controlled Surface Segregation with Alloying (cf., [13] and references therein)

How does alloying prevent corrosion? How do reactions proceed from the surface to the sub-surface? It turns out to be a synergy of effects and controlled energy landscaping, as we found by bombarding Cu, Cu-Pd, Cu-Pt, and Cu-Au alloy surfaces with beams of hyperthermal O_2 (ca. 10^4 km/h) and characterizing the surface after reaction [13].

4. Summary

As a final note, I would like to reiterate that it is not all about Structure. It does provide us with a means to do some Energy Landscaping. But we still need to know what Dynamics would result. Hence, the need for more fundamental studies. And the *Quest* ... Continues!

5. References

- [1] Arthur C. Clarke, *Profiles of the Future: An Inquiry into the Limits of the Possible* (Henry Holt & Co., 1984).
- [2] J.E. Lennard-Jones, *Transactions of the Faraday* Society 28 (1932) 333-359.
- [3] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8 ed. (John, Wiley & Sons, 2005)
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389** (1927) 457-484.
- [6] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford University Press, New York, 1954).
- [7] A. Ókiji, Y. Murata, K. Makoshi, H. Kasai, *Surface Science* **363** (1996) vii-viii.
- [8] J. S. Gueriba, W.A. Diño, S. Mizuno, M. Okada, *Applied Surface Science* **528** (2020) 146433-1-6.
- [9] J.S. Gueriba, N.B. Arboleda, Jr., W.A. Diño, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 18 (2020) 307-311.
- [10] Y. Hikita, A.A.B. Padama, M. Rittiruam, M.Y. David, T. Seetawan, H. Kobayashi, W.A. Diño, *Optik* 224 (2020) 165539-1-7.
- [11] K. Imamura, D. Irishika, H. Kobayashi, *Journal of Applied Physics* 121 (2017) 013107-1-5.
 [12] K. Shimizu, W.A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai,
- [12] K. Shimizu, W.A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, K. Takeyasu, K. Fukutani, A. Yajima, *Scientific Reports* 10 (2020) 5939-1-11.
- [13] Y. Tsuda, J.S. Gueriba, T. Makino, W.A. Diño, A. Yoshigoe, M. Okada, *Scientific Reports* 11 (2021) 3906-1-8.

相変化を利用した半導体洗浄に関する研究

藤原 邦夫

1. はじめに

近年半導体が微細化し現在は数nmスケールの構造を ターゲットとした製造プロセスの制御が求められてい る.製造プロセスの中でも半導体洗浄は,半導体製造 工程の中で大きな割合を占め,洗浄不良が最終的なデ バイス不良に直結する重要な工程である.しかし,構 造界面のナノスケールにおいて熱流体現象を制御する ことは非常に困難である⁽¹⁾.特に従来の液体を用いた ウェット洗浄において,流体力による物理的な力でパ ーティクルを除去することは,ナノスケールにおいて 極めて難しい.しかし,省薬液の観点から物理力によ る洗浄方法の開拓が現在でも求められている.

最近,上述の状況を打開するために、物理洗浄とし て相変化を利用した新しい洗浄方法(凝固洗浄)が提 案されている.この凝固洗浄ではまず、ウエハ上に液 体を塗布しその後極低温の窒素をウエハ面上の液体に 吹き付け,液体を凝固させる.そして,上部から温水 をかけて融解させることで、パーティクルを除去する. プロセスとしては単純な方法ではあるが、この方法に より従来のウェット洗浄では除去できなかったナノス ケールのパーティクルも除去率が向上することが報告 されている⁽²⁾.しかし、凝固洗浄による洗浄メカニズ ムに関しては、①凝固界面がパーティクルに力を及ぼ す、②水の凝固時の体積膨張、等の予測がなされてい るが、実験での検証が困難であることから未解明な部 分が多い. ナノスケールにおいて凝固現象がどのよう に生じるかという点や、 凝固界面がはたしてパーティ クルを動かすような力を及ぼすのかといった点が、特 に解明されるべき課題である.

凝固界面が微粒子に及ぼす影響に関して,これまで の研究ではほとんどがマクロ的な観点から粒子に加わ る力を仮定し微粒子と凝固界面の相互作用を論じてき た⁽³⁾.しかし,ナノスケールにおいて凝固界面が微粒 子にどのような作用を及ぼすのかに関してはほとんど 研究がなされていないのが現状である.

これに対して最近では、分子動力学解析を凝固現象 と微粒子の相互作用に適用しいくつかの知見が得られ ている^(4,5).本稿では、ナノスケールにおいて凝固界面 がナノ粒子に及ぼす影響として、壁面上に付着したナ ノ粒子に凝固界面が及ぼす影響を調査した結果に関し て述べる.

2. 計算方法

計算系を図1に示す.計算系として、Pt 壁面上に直 径約2.4nmのSi 粒子が付着しており,壁面より上部は 水分子で満たされている. 境界条件として x, y 方向に は周期境界条件を設け, z 方向上部には真空領域を設け ている. Pt 壁面構成原子間には, 12-6 Lennard-Jones ポテンシャル, Si 原子間には SW ポテンシャル,水分子 間には mW ポテンシャルを用いた.また,異種原子・分 子間には定数 α を乗じた 12-6 Lennard-Jones ポテンシ ャルを用いた: $\varphi(r)=4\alpha\varepsilon((\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^6)$.ここで,r は原子・分子間距離を示し, σ, εは原子・分子固有 のパラメータである. 異種原子・分子間のポテンシャ ルで使用したパラメータを表1に示す.計算方法とし てまず,液体分子と固体原子を Nose-Hoover 法, Langevin 法でそれぞれ 274.6K に制御した. ここで, 274.6KはmWポテンシャルの融点である.次に,z>8.0 nm の水分子が存在する領域と壁面原子を 268K に制御 することで系内に凝固現象を生じさせた. Si 粒子と水 分子の相互作用パラメータとして、αn1=0.006、0.06を 用い,水分子-壁面原子間,Si 粒子-水分子間におい ては、 α_{w1}=0.006、 α_{nw}=0.04 をそれぞれ用いた.



Fig. 1 Calculation model.

Table 1: Lennard-Jones parameters.

	σ nm	εJ
H ₂ O-Si	0.224	1.22×10^{-19}
H ₂ O-Pt	0.247	6.85×10^{-20}
Si-Pt	0.232	1.95×10^{-19}

3. 結果と考察

図2に、代表的な時刻における凝固過程の状態を示 す. α = 0.006, 0.06のそれぞれの場合において, 初期 で上部に存在していた氷の結晶が時間経過とともに下 壁面に進行し、t=10 ns でおおよそ凝固界面が下壁面 に達していることが分かる.また,計算中にSi粒子が 水分子から受ける力 F₂を図3に示す.図3の結果より, Si 粒子の濡れ性が弱い場合 (*a*n = 0.006) では Si 粒子 が水分子から凝固界面進行方向に力を受けていること がわかる.一方で濡れ性が強い(*a*nl=0.06)場合では プラスの値を示す力が確認され、微粒子は凝固進行方 向とは逆方向に力を受けることがわかった. さらに詳 細な結果として、約1.5 ns で凝固界面が微粒子に接し た際以降の時刻で、濡れ性が弱い場合では微粒子が凝 固相に取り込まれる過程でさらに下壁面に押し付けら れる力を受けることもわかった.原因として、濡れ性 が弱い場合は、Si 粒子近傍の液体分子層の構造化が顕 著でなく、周囲の凝固による影響を強く受けることが 考えらえられる.また,濡れ性が強い場合には,Si 粒 子近傍の液体層の構造化が顕著であり、周囲が凝固す る際にもその影響を受けにくいことが関連していると 考えられる.このように、微粒子近傍の液体分子層の 状態が、凝固界面が微粒子に及ぼす影響に関係してい ることが示唆された.







Fig. 3 Force acting on the nanoparticle by water molecules.

4. 終わりに

凝固現象と壁面上に付着した微粒子の相互作用に関 して,分子動力学的な観点から凝固界面が微粒子に及 ぼす力に関して述べた.本稿では水分子として mW ポテ ンシャルを用いた結果を紹介したが,さらに複雑な水 分子のモデルにおいても調査を行っている^(4,5).今後, ナノスケールの半導体製造プロセス向上のために相変 化現象の理解がますます重要となってくると考えられ, より複雑な効果を取り入れた解析や間接的な実験検証 が求められる.

参考文献

(1) K. Fujiwara and M. Shibahara, A molecular dynamics study on wetting phenomena at a solid surface with a nanometer-scale slit pore, Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering Vol. 17, pp. 1-9, 2013.

(2) K. Miya, N. Fujiwara, M. Kato, A. Izumi, A new cleaning technology using the effect of freezing water on wafer surface, ECS Transaction, Vol. 41, pp. 215-220, 2011.

- (3) D. M. Stefanescu, F. R. Juretzko, B. K. Dhindaw, A. Sen. S. Catalina, and P. A. Curreri, Particle engulfment and pushing by solidfying interfaces: Part II. Microgravity experiments and theoretical analysis, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.29, pp.1697-1706. 1998.
- (4) K. Fujiwara, S. Sasaki, and M. Shibahara, A Molecular Dynamics Study on Effects of Solidification Phenomena on Water Molecules in the Vicinity of a Solid Surface, Thermal Science & Engineering (in Japanese), Vol. 25, No. 1, pp. 9-16, 2017.

(5) S. Uchida, K. Fujiwara, M. Shibahara, Molecular dynamics study of interactions between the water/ice interface and a nanoparticle in the vicinity of a solid surface, Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, Vol. 24, pp. 53-65, 2020.

ハイ/ミディアムエントロピー合金中の 空孔形成エンタルピーの評価

1. はじめに

近年、これまでの金属材料の設計思想とは異なる、 全く新しい概念を持った金属材料として、High Entropy Alloy (HEA) が注目されている。HEA は5種類以上の 元素がそれぞれ 5~35 at.%の組成で構成される固溶体 合金と定義されており、結晶構造としては FCC 構造や BCC 構造などの単純な構造をとる⁽¹⁾。従来の固溶体合 金の考え方は、ある一種類の金属元素を母相とし、そ こに少量の合金元素を加えて固溶させるというもので あるが、HEA は元素の種類を増やすことによるハイエ 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 Tm で規格化した Q/Tm が HEA では 純金属や従来の固溶体合金と比較して有意に高いこと ⁽²⁾を報告しており、低拡散性の論拠になっている。一方 で活性化エネルギーや拡散係数を直接比較した場合は 大きな差が見られないことが指摘されており⁽³⁾、HEA 中の原子拡散については議論の余地がある。これまで の陽電子寿命法と第一原理計算を用いた研究により、 代表的なハイ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は構成元素の純金属 と比較して顕著な差は見られないことを明らかにした。 今年度は構成元素数の影響を明らかにするため、 CoCrFeMnNi 系のミディアムエントロピー合金につい て陽電子寿命法と第一原理計算を用た空孔形成エンタ ルピーの定量的な評価を行った。

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 Cr, Fe, Ni の金属試料を等原子比で 添加し、アーク溶融して CrFeNi 等モル合金インゴット 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

荒木秀樹、水野正隆、杉田一樹

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 3×10⁵ Bq の ²²NaCl 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。

293K から 1448K の範囲で陽電子寿命その場測定を 行った。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±0.6ps であった。

2.2 実験結果および考察

図1にCrFeNi合金の平均陽電子寿命の温度依存性を 示す。293K では 111 ps 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⁽⁴⁾(Cr 105ps, Fe 110ps, 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。1223K 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 Ttは、低温領域と高温領域を表す線の交点を用いて、 $T_t = 1249K$ と決定された。これは、構成金属である fcc 金属(5)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_t の間には、MacKenzie⁽⁶⁾、Nanano⁽⁷⁾ および Schulte⁽⁸⁾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_tの相関をフィッティングすることで、 以下の式を得た(8)。

 $H_{\rm f} = (-0.06 \pm 0.07) + (14.8 \pm 0.9) T_{\rm f} \times 10^{-4}.$ (1) 陽電子寿命測定により得られた $T_{\rm t}$ の実験値を式に代入 することで CrFeNi 合金の空孔形成エンタルピーは $H_{\rm f}$ =



図1 CrFeNi等モル合金の平均陽電子寿命の温度変化

1.80±0.14 eV と評価された。この値は CoCrFeMnNi ハイ エントロピー合金の1.70 eV⁽⁹⁾や構成元素の fcc 金属(α -Co: 1.91 eV⁽⁵⁾, γ-Fe: 1.71 eV⁽¹⁰⁾, Ni: 1.73 eV⁽⁵⁾)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、CrFeNi ミディアムエントロピー合金の空孔濃 度は CoCrFeMnNi ハイエントロピー合金や構成元素の fcc 金属の空孔濃度と大きな差はないことが示唆され た。

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) (^{11,12})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*aj* により次のように表される。

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

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 $a_j = 0$ となる。すなわ ち、 a_j がなるべく小さくなるような原子の配置を持っ たモデルが固溶体合金のモデルとして適している。 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 3 元およ び 5 元系等モル合金については FCC 構造の Primitive Cellを各方向に 5 ×5 × 6 倍した 150 原子からなるスー パーセル、4 元系合金については Unit Cellを 3 × 4 × 4 倍した 144 原子からなるスーパーセルを基にして、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 0.111 %、第 2~7 近接原子 に関しては最大 0.667 %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 0.781 %と 1.827 %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 150 原子および 144 原子のスーパーセルを用いて作 成した 2 元系の SQS モデルを用いて、初期のスピン配 置として up と down をランダムな状態で配置した。

第一原理計算には平面波疑ポテンシャル基底を用い たプログラムである VASP コード^(13,14)を利用し、交換 相関ポテンシャルには Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) ⁽¹⁵⁾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⁽¹⁶⁾を用いて、平面波のカッ トオフ・エネルギー350 eV、k 点のメッシュ 3×3×3 で計 算を行った。

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

$$E_{A}^{Vac} = E_{tot}(n_{A} - 1, n_{B}, \dots, n_{N}) - E_{tot}(n_{A}, n_{B}, \dots, n_{N}) + \mu_{A}$$
(3)

ここで、*E*_{tot}は全エネルギー、*n*はそれぞれの原子数、*µ*₄ 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。化学ポテンシャ ルは個々のサイトの評価を行う必要はないので、空孔 形成エンタルピーの計算に用いたスーパーセルよりや や小さいサイズのスーパーセル、具体的には 5 元系が 125 原子のスーパーセルを用いた $A_{21}B_{26}C_{26}D_{26}E_{26}$ の SQS モデル、3 元系および4 元系については 108 原子のスー パーセルを用いた $A_{32}B_{38}C_{38}$ および $A_{24}B_{28}C_{28}D_{28}$ の SQS モデルを作成し等モル合金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CrFeNi、CoCrFeNi、CoCrFeMnNi等モル合金 における各原子種の空孔形成エンタルピーの平均値を 示す。Niの3から4元系への変化を除き、構成元素数 の増加に伴い空孔形成エンタルピーが 0.05~0.10 程度 増加する傾向を示している。各合金における原子種の 平均値を比較すると、4元系と5元系合金はほぼ同じ傾 向を示しており、Cr の空孔形成エンタルピーが低く、 Ni が高い値を示している。一方、3元系ではFe が最も 高い空孔形成エンタルピーを示している。陽電子消滅 法で求めた実験値は3元系CrFeNi合金が1.80±0.14 eV、 5元系 CoCrFeMnNi 合金が 1.69±0.13 eV となっており、 構成元素数が多い CoCrFeMnNi 合金の方が 0.1 eV 低い 値となっている。SQS モデルに起因する誤差や実験誤 差を考えると、構成元素数が及ぼす空孔形成エンタル ピーの影響を議論するには、更なる合金系での検討を 行っていく必要があると考えられる。



図 2 CrFeNi、CoCrFeNi、CoCrFeMnNi 等モル合金におけ る構成元素数の増加に伴う空孔形成エンタルピーの 変化

図3に空孔導入時の構造緩和によるエネルギー利得 の平均値を示す。構成元素数の影響を見てみると、構 成元素数の増加に伴いエネルギー利得は低下する傾向 を示しており、空孔形成エンタルピーが構成元素数の 増加と共に増加する傾向を示す一因となっていること が示唆される。ハイエントロピー合金では、構成元素 数の増加に伴い、色々なサイズの原子種が導入される ため、格子ひずみも大きくなるという考え方とは逆の 傾向を示しているが、今回の結果は構成元素の種類と 合金系の選択が影響していると考えられる。空孔導入 時の構造緩和には各元素の平均二乗変位が関係してお り、CoCrFeMnNiの平均二乗変位は原子番号の増加と 共に小さくなり、空孔導入時の構造緩和によるエネル ギー利得も小さくなる傾向を示す⁽¹⁷⁾。CrFeNiは構成元 素間の平均二乗変位の差が最も大きくなる組み合わせ であり、CrFeNiからCoCrFeMnNiへの構成元素数の増 加は構成元素間の平均二乗変位の差を小さくするため、 空孔導入時の構造緩和によるエネルギー利得が減少す ると考えられる。



図 3 CrFeNi、CoCrFeNi、CoCrFeMnNi 等モル合金におけ る構成元素数の増加に伴う空孔形成時の構造緩和に よるエネルギー利得の変化

図4に各合金における Cr, Fe, Ni の全サイトの平均的 な状態密度を示す。それぞれプラス側が Majority Spin、 マイナス側が Minority Spin の状態密度の平均値を示し ている。各サイトにおける状態密度は、同じ原子種で も近接原子の環境が異なるため、異なる状態密度にな っているが、各合金内における同じ原子種の全てのサ イトの平均値を求めると、構成元素数の増加に伴い微 細な形状の変化は見られるものの、主なピークの位置 や形状はほとんど変化していないことが分かる。こと から、CrFeNi、CoCrFeNi、CoCrFeMnNi 合金における 構成元素の増加に伴う平均的な化学結合状態の変化は 小さいと考えられる。

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 て代表的なハイエントロピー合金である CoCrFeMnNi 合金およびそのサブシステムである CoCrFeNi、CrFeNi ミディアムエントロピー合金における空孔形成エンタ



図4 各合金における Cr, Fe, Ni の全サイトの平均的な状態密度

ルピーの評価を行った。陽電子寿命法により求めた CrFeNi合金の空孔形成エンタルピーは1.8 eV と評価さ れたが、この値は CoCrFeMnNi ハイエントロピー合金 と同様や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。第一原理計算 による結果では空孔形成エンタルピーの平均値は構成 元素数の増加と共に 0.05~0.10 程度増加する傾向を示 すが、顕著な変化は見られなかった。これは平均的な 化学結合状態に大きな変化がないことに起因している と考えられる。今後は化学結合状態が大きく変化する と予想される Al 含有ハイエントロピー合金や BCC 系 のハイエントロピー合金について陽電子寿命法や第一 原理計算による空孔形成および移動エンタルピーの定 量評価を行うことにより、ハイエントロピー合金にお ける原子拡散への影響因子を明らかにしていく。

参考文献

- J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299.
- (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) K. Sugita, N. Matsuoka, M. Mizuno, H. Araki: Scripta Materialia 176 (2020) 32–35.
- (10) S. M. Kim, W. L. Buyers, J. Phys. F: Met. Phys. 8 (1978) L103.
- (11) A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353.
- (12) K. A. Mäder, A. Zunger A, Phy. Rev. B 51 (1995) 10462.
- (13) G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- (14) G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- (15) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- (16) P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- (17) M. Mizuno, K. Sugita, H. Araki, Compt. Mater. Sci. 170 (2019) 109163.

液晶性フタロシアニン誘導体の電荷輸送シミュレーション

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)有機無機ペロヴスカイト 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、(1)について述べる。

1. フタロシアニン誘導体の電荷輸送における 温度依存性

有機半導体材料におけるキャリア輸送特性は、 隣接分子間のπ電子軌道の重なりに強く依存す ることが知られている。図1に示すフタロシアニ ン誘導体 C6PcH₂は、自己組織的にカラム構造を 形成し、カラム軸方向に高キャリア移動度を示す が、その特徴的な温度依存性^[1]については未だ解 明されていない。そこで、本研究では C6PcH₂の 分子パッキング構造と熱膨張に着目し、密度汎関 数理論 (DFT) によるキャリア輸送シミュレーシ ョンを行い、キャリア移動度の温度依存性につい て検討した。



図1. フタロシアニン誘導体 C6PcH2の分子構造

2. アプローチ手法及び結果

単結晶 X 線構造解析で決定された C6PcH₂の 分子パッキング構造^[2]から、図2に示すようにカ ラム軸方向の隣接分子間距離は2つ存在し、その うち、短い方を path-X,長い方を path-Y と区別 した。それぞれの経路について二量体を想定し、 0~150 °C の範囲における格子定数^[2]を考慮した DFT 計算(GGA:PW91/TZP)を行ったのち、 Marcus 理論^[3]を用いて path-X, path-Y それぞれ のキャリア移動度 μ_{x} , μ_{y} 及び経路全体の実効的 なキャリア移動度 μ_{eff} の算出を行った。



図2. 単結晶構造解析から決定した計算に用いた 隣接二量体間距離

異なる隣接分子間距離 d_x , d_y を考慮して実効 的な正孔移動度 μ_{eff}^* を算出し、その温度変化を検 討した。 π 電子軌道の重なりは熱膨張に伴う分子 間距離の増大により低減し、図 3(a)に示すように 実験結果 μ_{exp}^* と良い一致を示した。一方、電子移 動度の場合は $\mu_{\overline{x}}$ に律速され、図 3(b)に示すよう に実効的な移動度 μ_{eff}^* は正の温度依存性となり、 実験と矛盾する結果となった。電子輸送の根源で ある LUMO に着目し、エネルギー計算を行った ところ、LUMO より 23 meV 高い LUMO +1 の 存在が明らかになった。近接準位である LUMO +1 が電子輸送に寄与すると考え、LUMO と LUMO +1 の縮退を考慮して再計算を行ったと ころ、図 3(c)に示すように $\mu_{\bar{x}}$ は負の温度依存性を 示し、 μ_{eff} は実験結果 μ_{exp} と同様の負の温度依存 性となった。したがって、C6PcH₂の電子輸送に おいては、隣接分子間距離の変化だけでなく LUMO の縮退効果が重要と考えられる。



図 3. 計算より求めた C6PcH₂の(a)正孔 (b)電子 (c)縮退を考慮した電子移動度の温度依存性

3. まとめ

C6PcH2のキャリア移動度の負の温度依存性 について DFT 計算によるシミュレーションを行 った[3]。正孔移動度の負の温度依存性は、熱膨張 による格子定数の変化を考慮することにより実 験結果を再現できた。このことは、熱膨張に伴う 分子間距離の増大により、π電子軌道の重なりが 減少し、電子カップリングが低下したことにより、 正孔移動度が負の温度依存性を示したことを示 している。一方、電子移動度の場合は、縮退を考 慮しないときは、正の温度依存性を示す path-X の特性により、実験結果と異なる正の温度依存性 を示すが、LUMO よりも 23 meV 高い LUMO +1 の縮退を考慮して再計算を行ったところ、実 験結果と同様の負の温度依存性が再現できた。こ のことは、C6PcH2の電子移動度の温度依存性は、 熱膨張による電子カップリングの減少に加え LUMO の縮退効果を考慮する必要があることを 示唆している。

謝辞

本研究の一部は科学研究補助金(20H04672, 20H00391),大阪大学フォトニクスセンター及 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

- M. Ozaki, M. Yoneya, Y. Shimizu and A. Fujii, Liquid Crystals, 45 (2018) 2376. DOI: 10.1080/ 02678292.2018.1530375.
- [2] M. Ohmori, C. Nakano, T. Miyano, N. Tohnai, A. Fujii and M. Ozaki, *J. Cryst. Growth*, 445 (2016)
 9. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2016.04.005.
- [3] M. Fujisaki, A. Fujii, M. Yoneya, N. Tohnai, and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **14**, (2017) 041001. DOI: 10.35848/1882-0786/abe98c.

アナログ・デジタル統合型信号検出回路技術の創出

松岡俊匡

1. はじめに

近年、各種センシング機能を搭載した IoT 機器やウ ェアラブル機器の研究開発が盛んであるが、これらは 微細化の流れに従って比較的容易に性能向上が期待で きるデジタル集積回路のみで構成されるわけではなく、 物理的な意味を持ったアナログ量も扱うための A/D 変 換器や D/A 変換器も必須である。アナログ回路は製造 プロセスに依存した素子特性に基づいて回路設計され ることが一般であるため、アナログ回路とデジタル信 号処理部を分割して設計することが多い。しかし、信号 検出など、ある程度の機能に必要な処理全体を俯瞰し て、アナログ・デジタル双方の処理を統合して設計する ことで、該当の機能システム全体の低コスト化、高性能 化や設計効率の向上が図れる可能性が大いにある。こ のような技術は、機械学習や AI の技術とも親和性があ ると考える⁽¹⁾。

本稿では,アナログ・デジタル統合型信号検出回路技 術の一例として、チョッパ増幅技術に関する最近の取 り組みを紹介する。

2. アナログ・デジタル統合型チョッパ増幅技術

MOS デバイスにおいては、ドレイン電流が半導体と絶縁膜との界面を流れるため、キャリアが界面準位に捕獲されたり、そこから放出することで発生する 1/f 雑音が顕著である⁽²⁾。周波数*f*、帯域幅 *df* でのゲート電圧換算雑音*v*_nは次式で表現される⁽³⁾。

$$\overline{|v_n|^2} = \frac{K_f}{C_{OX}LW} \frac{df}{f}$$

ここで、L,W,Coxは各々チャネル長、チャネル幅、単位 面積当たりのゲート絶縁膜容量であり、K_fは製造技術 に依存する定数である。素子寸法の縮小により 1/f 雑 音が増加するため、アナログ回路の微細化、低電源電圧 化の阻害要因の1つである。特に、1/f 雑音は低周波数 で顕著であるため、脳波や心電など微弱な生体信号の 増幅の際に配慮が必要となる。

1/f 雑音の影響を回避した信号増幅回路として、チョ ッパ増幅回路がある⁽⁴⁾。図1に、チョッパ増幅回路を搭 載し A/D 変換まで行う信号検出回路の構成例、及び各 信号の周波数スペクトル(Power Spectral Density, PSD)を示す。、初段のアナログ乗算器において低周波の 入力信号(周波数 fin) にチョッピング用矩形信号(周 波数 fc) を乗算することで、信号周波数を上げる(ア ップ・コンバージョン)。これにより、次段の増幅器で 不可避に発生する 1/f 雑音(図1の PSD の図中の斜線 部)と周波数的に分離して信号増幅が可能となる。次に、 2 段目のアナログ乗算器で信号周波数を元の周波数に 下げる(ダウン・コンバージョン)が、この時同時に入力 される 1/f 雑音に対してはアップ・コンバージョンす ることになる。そこで、低域通過フィルタを用いて、1/f 雑音起因の雑音及び不要な高周波成分を除去すること で、所望の信号成分のみを増幅した信号を得ることが できる。しかし、チョッパ増幅で発生する矩形信号のリ ーク成分のために低域通過フィルタが複雑化したり、 占有面積が増えるなどの問題がある。

そこで、この信号検出システム全体を俯瞰して、アナ ログ回路部の簡易化を図ることを目的として、図2の ようなアナログ・デジタル統合型の構成を検討した⁽⁵⁾。



図1 低周波微弱信号検出回路の構成 (PSD 中の斜線部は1/f 雑音起因の成分)



A/D 変換器の配置を変更し、高次フィルタなど複雑なものはデジタル化し、アナログ・フィルタを A/D 変換前に必要なアンチ・エリアスフィルタのみとしている。また、2 段目の乗算器もデジタル回路で実現することで、アナログ回路部で発生するリークの影響を低減している。遅延回路は、A/D 変換器のレイテンシと整合したダウン・コンバージョン用チョッピングを行うためである。 Δ - Σ A/D 変換器の中には、このような技術を用いた研究例⁽⁶⁾もあるが、統合的なデジタル・アナログ回路設計技術を必要とするためか一般的にはなっていない状況である。

3. 評価結果

図 2 の構成を用いた生体信号計測用アナログ・フロ ントエンド回路を合同会社 SPChange 社と共同により 130nm CMOS プロセスで試作し、その有効性を確認した。 A/D 変換器には、逐次比較方式と確率的 A/D 変換器を組 み合せたものを用い、高精度化を図っている⁽⁷⁾。

図 3 は、2 段目のデジタル乗算器出力の FFT スペクトルを示している。10.5 Hz 程度の低周波信号の増幅に



図3 アナログ・デジタル統合型生体信号検出回路の 2段目乗算器出力の FFT スペクトル

おいて、1/f 雑音起因の成分がチョッピング周波数である 15.6 kHz 程度にアップ・コンパージョンしており、 この成分はデジタル・フィルタで容易に削減できるものとなっている。これにより、デジタル・リッチな小占 有面積の生体信号計測用アナログ・フロントエンド回 路が実現できることを実証できた。詳細は、今後発表予 定である。

4. 終わりに

信号検出システム全体を俯瞰したアナログ・デジタ ル統合型構成は、低コスト化、高性能化、設計効率向上 に有効である。これを可能とする技術の1つが A/D 変 換器の設計容易化技術^(1,7)である。このような技術は、 より先端の微細加工技術でも適用可能であるだけでな く、製造技術の変更の容易性もあり、今後の Society 5.0 への対応にも通じるものと考える。

5. 文献

- (1) 松岡俊匡, "高精度 A/D 変換器の設計容易化のための機械学習の応用",システム制御情報学会誌「システム/制御/情報」, 64 (2020) 355-360.
- (2) A. G. Jordan and N. A. Jordan, "Theory of Noise in Metal Oxide Semiconductor Devices," IEEE Trans. Electron Devices, 12 (1965) 148-156.
- (3) C. Jakobson, I. Bloom, and Y. Nemirovsky, "1/f Noise in CMOS Transistors for Analog Applications from Subthreshold to Saturation," Solid-State Electronics, 42 (1998) 1807-1817.
- (4) T. Denison, K. Consoer, A. Kelly, A. Hachenburg, and W. Santa, "A 2.2 μ W 94 nV/ \sqrt{Hz} , Chopper-stabilized Instrumentation Amplifier for EEG Detection in Chronic Implants," IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. Dig. Tech. Papers (2007) 162-164.
- (5) 松岡俊匡, 谷貞宏, 鎌田隆嗣, "A/D 変換装置および 電子機器", 特開 2017-225031.
- (6) D. McCartney, A. Sherry, J. O'Dowd, and P. Hickey, IEEE J. Solid-State Circuits, "A Low-Noise Low-Drift Transducer ADC," 32 (1997) 959-966.
- (7) Y. Hirai, T. Matsuoka, S. Tani, S. Isami, K. Tatsumi, M. Ueda, and T. Kamata, "A Biomedical Sensor System with Stochastic A/D Conversion and Error Correction by Machine Learning," IEEE Access, 7 (2019) 21990-22001.

Na フラックスポイントシード法で作製した 高品質 GaN 結晶におけるインクルージョンの低減

今西 正幸

1. はじめに

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

本研究者らは、液相成長法である Na フラック ス法を用い、高品質かつ大口径 GaN ウエハの実 現を目指している^(4·12)。Na フラックス法では高 品質 GaN 結晶が得られる一方、成長速度が 30 µm/h と遅く、工業的な観点から厚膜成長は困難 であった。そこで、近年では Na フラックス法で 作製した高品質 GaN 結晶を種結晶とし、2 mm/h 以上の高速成長を実現している気相成長法

(HVPE 法)による厚膜成長を試みている¹³⁾。 しかしながら、本研究室で開発したポイントシー ド技術により得られた GaN 結晶上に HVPE 成長 を実施したところ、クラックの発生、転位の増加 といった品質悪化が見られた¹⁴⁾。品質の悪化は ポイントシード上結晶で顕著にみられる、 {10-11}面において酸素不純物濃度が高いことが 原因であった。そこで、Flux Film Coated

(FFC)技術を用いることにより {10-11} 面成長 を抑制し、酸素不純物濃度の小さい c 面で構成さ れた結晶を作製することに成功した¹⁵⁾。当該結 晶の曲率半径は 30m 以上と反りが小さく、転位 密度も 10³~10⁵ 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。一方、結晶同士が合体するポイントシ ード法において、低転位な GaN 結晶が得られる メカニズムについてはこれまでに分かっていな かった。そこで、2019 年度において多光子フォ トルミネッセンス (PL) 顕微鏡 10を用いて転位 の挙動について詳細に観察した結果、対消滅現象 により転位が減少していることを初めて明らか にした 177。ナノメートルオーダーの距離で離れ た転位の対消滅についてはこれまでに報告され ていたが、当該手法では数十マイクロメートルオ ーダーで離れた転位の対消滅であり、Na フラッ クス法特有の現象であると言える。

2020年度より、Na フラックス法で作製した種 GaN 結晶上に HVPE 法及び OVPE 法による厚 膜成長を積極的に試みてきた。当該取り組みの中 で、種結晶中のインクルージョンを更に減少させ る必要が生じたため、FFC 法を改良したモデュ レーション FFC 法を新たに開発した。

2. モデュレーションFFC 法による転位の低減

上述の通り、Na フラックス法では低転位かつ 大口径な GaN ウエハが得られる一方、図1に示 す様に Ga や Na といった融液成分が結晶中に取 り込まれるインクルージョンと呼ばれる欠陥が 問題になっていた。Na フラックス法の結晶成長 温度が 900℃前後であるのに対し、後工程である HVPE 法の結晶成長温度は 1100℃前後とより高 温であり、インクルージョンが破裂してしまうな どの悪影響を及ぼすことが分かった。



図1GaN 結晶中に見られるインクルージョン

インクルージョンの原因はステップがバンチ ングする際に生じるオーバーハングであり、根本 的に抑制するためにはそのステップの抑制が必 要であった。そこで、従来の FFC 法を従来の平 坦化工程だけでなく、成長後半の厚膜成長過程に おいて導入するモデュレーション FFC 法を提案 した。当該手法では、図2に示す様にバンチング したステップの領域に選択的にフラックスが残 留するため、ステップが横方向のみに進行し、c 軸方向には成長しない。結果、バンチングしたス テップが解消される方向に成長が進み、インクル ージョン取り込みのない成長が可能になった。図 3(a)及び(b)に従来の成長法により得られた GaN 結晶及びモデュレーション FFC を導入して得ら れた GaN 結晶の結晶像と鳥瞰 SEM 像を示して いる。従来法で作製した GaN 結晶のアズグロウ ン表面ではバンチングしたステップに起因する 凹凸が顕著に見られたのに対し、モデュレーショ ン FFC で作製した GaN 結晶表面の平坦性は高 く、ステップバンチングが抑制されていることが 分かった。当該結晶を研磨した後の結晶像を図4 に示している。インクルージョンに起因する着色 領域も見られず、透明性の高い2インチウエハを 得ることに成功した。



図2 モデュレーション FFC によるステップバン チング抑制の模式図



図3 従来法及びモデュレーション FFC 法で得ら れた GaN 結晶像と表面 SEM 像



図 4 モデュレーション FFC 法で得られた 2 イン チ GaN 結晶像(研磨後)

3. まとめ

今年度は FFC 技術を用いて作製した GaN 結晶におけるインクルージョン低減に向け、モ デュレーション FFC 法の開発を行った。当該 手法により、ステップバンチングを抑制し、従来 法に比ベインクルージョンの大幅に少ない 2 イ ンチウエハを得ることに成功した。今後本ウエハ を種結晶とし、HVPE 法による厚膜成長を試み ていく予定である。

参考文献

- S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1998 (1991).
- (2) W. Saito, Y. Takada, M. Kuraguchi, K. Tsuda, I. Omura, T. Ogura, and H. Ohashi, IEEE Trans. Electron Devices 50, 2528 (2003).
- (3) S. Tomiya, H. Nakajima, K. Funato, T. Miyajima, K. Kobayashi, T. Hino, S. Kijima, T. Asano, and M. Ikeda, Phys. Status Solidi A 188, 69 (2001).
- (4) T. Yamada, H. Yamane, Y. Yao, M. Yokoyama, and T. Sekiguchi, Mater. Res. Bull. 44, 594 (2009).
- (5) F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth **310**, 3946 (2008).
- (6) F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, J. Cryst. Growth **311**, 3019 (2009).
- (7) M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, Cryst. Growth Des. 12, 3799 (2012).

- (8) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Appl. Phys. Express 5, 095501 (2012).
- (9) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Phys. Status Solidi C 10, 400 (2013).
- (10) 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).
- (17) M. Imanishi, K. Okumura, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Kakinouchi, K. Murakami, M. Yoshimura, Y. Fujita, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori, Appl. Phys. Express 13, 085510 (2020).

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、Sadruddin Benkadda, Zoltán Donkó, 木内 正人、
Štefan Matejčík Jong-Shinn Wu, 吉村 智、Lenka Zajíčková, 伊藤 智子,
幾世 和将、磯部 倫郎、Nicolas A. Mauchamp、小沼 和夫

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、高アスペ クト比深堀エッチング、プラズマ支援原子層エッチン グ (ALE)、難エッチング材料として知られる金属の熱 ALE [1-3]、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 [4] 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. イットリアに対する CF3+イオンの反応性

プラズマを用いた半導体製造装置では、プラズマ耐性 の高い部品が求められており、従来の Al₂O₃ に替わっ て Y₂O₃ が使用されてきている。しかしながら、反応性 プラズマに含まれるイオンおよびラジカルによる材料 表面の物理化学的変化は明らかではない。我々は、SiO₂ エッチング等に広く用いられているフルオロカーボン プラズマに含まれる CF₃+イオン照射によって引き起こ される Y₂O₃ 表面上での反応を X 線光電子分光法

(XPS)によって評価した。図1はCF3+イオン(1000eV) を照射した Y₂O₃ 表面おける XPS による F1s 信号強度 のイオン照射量依存性である。1.5×10¹⁶ ions/cm²程度 の照射量で飽和傾向を示している。F+イオンの場合に 比較して、低い照射量でフッ素原子が蓄積されている。 図2はCF₃+イオン照射後のY₂O₃表面のY3dピークを 示す。Y2O3の結合に加えて、高エネルギー側に YOxFy および YF3に起因する結合ピークは現れており、フッ 化層が形成されていることを示している。図3はCF₃+ イオン照射により形成されたフッ化層を Ar⁺ イオン (500eV)照射によって逐次エッチングすることで測定 した原子組成の変化であり、原子組成の深さ分布を示 している。表面近傍で酸素組成が少なく、イオン照射 により酸素が選択的に除去されている。また、CF₃+イ オンに含まれるフッ素は深く分布しているが、炭素原 子はほとんど内部に侵入することはない。炭素原子が 酸素原子と反応することで、酸素原子を除去し脱離し ていると考えられる。また、酸素イオンおよび水素イ オン照射による実験により、CF₃+イオン照射によって 形成されたフッ化層が安定であることを示した。これ らの結果によってY2O3表面のフッ化層形成がプロセス を安定する上で重要であることを示した。



図1 F1s 信号強度の CF3+イオン照射依存性



図2 CF₃⁺イオン照射表面における Y3d (XPS)ピーク



図3フッ化層の原子組成の深さ分布

3.ヘキサフルオロアセチルアセトン分子ビーム照射に よる脱離生成物測定

近年、遷移金属に対して有機分子を用いて揮発性の高 い金属錯体を生成することで、金属表面一層一層のエ ッチングを行う原子層エッチング(Atomic layer etching reaction:ALE)が、高精度かつ低ダメージエ ッチングを両立させるエッチングプロセス開発が可能 になるのではないかと、国内外の産業界で期待されて いる。これまでに様々な ALE 反応を起こす可能性のあ る有機分子が提案されているが、本研究では、 β ジケ トンと遷移金属表面との反応に着目する。これまでに 我々は、室温でヘキサフルオロアセチルアセトン (Hexafluoroacetylacetone: hfac)が酸素吸着 Ni および Cu 表面において、hfac 分子の C=O 結合や C-F 結合 を切断することなく飽和吸着することを明らかにした [1]。本年度は、Co および Ni に対して hfac 分子照射に よる表面から脱離する生成物測定を行った結果につい て報告する。

本研究では、Atomic Layer Process 表面反応解析装置を用いて脱離生成物測定を行った。本装置の表面反応解析室には、パルス分子ビーム生成装置と四重極質量分析器が(QMS)取り付けられている。パルスバルブ先端から照射室の間には3段階の差動排気ステージが設けられており、スキマーを通して試料表面にhfac分子ビームが照射される。QMSは、表面反応解析室に対して差動排気されており、照射室内の残留ガスによるバックグランド上昇を抑制した高感度な測定が可能となっている。時間変調したhfac分子線を生成し試料表面に照射を行うことで、試料表面からの脱離生成物のみの実時間測定が可能となっている。

図4に、室温のCoおよびCoO表面に対し、hfac 分子線を照射した場合の質量数208(hfac分子)の脱離 生成物強度、質量数69(CF₃)の強度比である。Co表面 で、hfac質量数208強度に対する質量数69強度比 が高いことから、Co表面においてhfac分子が解離し て脱離していることを示し、これまでに報告しきたCo 表面上でhfac分子が解離吸着しているというXPS表 面分析の結果とも良く一致する結果が得られた。



図 4 Co および CoO 表面に hfac 分子線を照射した場合 の QMS 信号強度比

4. 機械学習によるプラズマパラメータ予測

プラズマを用いた製造プロセスを高精度で設計・制御 するには、利用するプラズマについて種々のプラズマ パラメータ(電子温度や密度など)を把握することが 必須である。しかしながら、多数の実験や数値シミュ レーションを行って網羅的にそれらパラメータを調べ 上げることは、非常に大きなコストを伴う作業である。 そこで、機械学習を用いて、プラズマパラメータ予測 モデルを構築した。

学習に用いたデータは、国立交通大学(台湾)の Kuan-Lin Chen 博士によって計算された一次元流体 シミュレーション結果を用いた。プラズマは一対の電 極間に生成され、印加電圧(peak to peak)は 200、 300、400、500 Vとした。ガス圧は 5 Pa から 120 Pa の範囲とし、ガス種はアルゴンのみとした。機械学習 のモデルは多層パーセプトロンを選択し、実装は scikit-learn (version 0.21.2)[4]を利用して行った。

作成したモデルによる予測では、データの合致度合い を示す R²決定係数が、予測に用いた全パラメータにお いて 0.99 以上と高い予測能を示した。例として、印加 電圧 300 V、ガス圧 60 Pa における電子温度の予測を 図 5 に示す。横軸が電極間の位置であり、縦軸が電子 温度を示している。

今後は、実際の装置に基づく二次元数値シミュレー ション結果を学習データとして用い、ニューラルネッ トワークによって予測モデルを拡張する予定である。



5. エッチング形状シミュレーション

NAND フラッシュメモリ等の製造過程に必要な高 アスペクト比加工におけるパターン底面のエッチング 速度低下のメカニズムを明らかにするため、入射イオ ンとスパッタ原子の輸送現象を考慮して高アスペクト 比の穴形状のエッチング進行時の振舞いをシミュレー トする 3D セルシミュレーションを開発している。

昨年度は高アスペクト比の穴では入射イオンの穴底 への輸送現象に注目してイオンのわずかな発散の影響 により底面への到達率は大幅に減少することが示され た。パターン底でのエッチング速度の低下の一部はこ の現象で説明することができる。

プラズマエッチングに伴う底面の形状変化は実験的 に Ar⁺イオン入射のような物理スパッタリングを主と するエッチングプロセスの場合にすり鉢形状となり、 CH_xF_y+イオン入射のような化学スパッタリングの影響 が大きい場合には平面化することが知られている。今 回セルシミュレーションにおいてエッチングされた原 子が高アスペクト比の穴形状でどのように輸送・堆積 が発生するかを考慮してシミュレーションを行い、エ ッチング原子の付着率と穴底形状の関係を調べた。図6 に4keVのAr+イオンに500K相当の発散角を与えてお よそ2×10⁷個入射し、内径40nmアスペクト比50の穴 を約170nm エッチングした際の穴形状を示す。

エッチングされた原子の大部分は最初に底面近傍の 側壁と衝突するために表面への付着率が穴形状に大き く影響し、堆積が発生しない付着率 0.01 の場合と比較 して付着率 0.3 程度では完全にすり鉢型形状が生成さ れた状態でエッチングが進行することが示された。

また底面付近のエッチングと堆積の競合により付着 率が大きな場合にはエッチング速度の低下が発生する ことから、上記のシミュレーション条件では付着率0.3 と 0.01 を比較した場合でおよそ 20%のエッチング率の 低下が見られた。このシミュレーション結果はアスペ クト比の違いによりエッチングされた原子の底面近傍 での実効的な付着率の上昇もエッチング速度低下の一 因となることを示している。例えば化学スパッタリン グ現象においては付着率の低い揮発分子により表面か らの脱離が主となることから、アスペクト比の違いに より底面でのイオンおよびラジカルの種類・構成比・ エネルギー分布が異なることで物理スパッタリングと 化学スパッタリングそれぞれの寄与率が変動し、それ に伴う表面からの脱離原子分子の構成比の変動が実効 的な付着率の変化を通じてエッチング速度低下を引き 起こす可能性がある。

一般的な 3D セルシミュレーションは表面の形状変 化をセルサイズを単位とする除去(エッチング)・追加 (堆積)として表現するためシミュレーション中に形 状の起伏などに不安定性が発生しやすい。我々のシミ ュレーションコードにおいても穴形状の開口部におい て、エッチングされた原子が表面を構成するセルとの 衝突や真空境界への脱離が行われるまでの輸送距離が 大きくなりがちなことから形状不安定が発生しやすか った。そこで流体における境界層のシミュレーション などに用いられる Level-Set 法を形状進展アルゴリズム として導入した。この新しい形状進展コードによりイ オン入射による材料のエッチング率がイオンの入射角 度のみに依存し堆積が無視できるという条件で穴形状 のアスペクト比が 5 から 100 まで変化する大アスペク ト変化のシミュレーションを形状不安定性が発生しな い条件で行うことに成功した。今後はエッチングされ た原子の堆積などの輸送現象を含んだコードと統合す ることで詳細な表面形状のシミュレーションを安定に 行う予定である。



図 6 Ar⁺/4keV 入射時のエッチング原子付着率によ る穴底形状の違い。(アスペクト比: 50、発散角 500K 相当)

6. 有機金属分子イオンビーム法による酸化ケイ素と シリコンカーバイドの成膜

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、シリコン系の各種材 料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 ている。この装置は、バーナス型(またはフリーマン 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。

まず、酸化ケイ素(SiO₂)の成膜に取り組んだ。こ れまでの実験で、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS) を解離してできたフラグメントのうち、Si(OH)₃を分離 抽出し、300℃に加熱した基板に照射すると酸化ケイ素 の成膜が可能であることを明らかにしている[5]。しか しながら、この方法では、基板温度が室温の場合には、 酸化ケイ素の成膜はできなかった。今回、ヘキサメチ ルジシロキサンをプラズマ状態にして解離し、できた フラグメントからSiO+イオンを抽出し、50eVのSiO+ イオンビームを生成した。このイオンビームを酸素雰 囲気中で基板に照射することにより、基板が室温であ っても、酸化ケイ素の成膜が可能であることを実証した[6]。

次に、シリコンカーバイド(SiC)の成膜実験に取り 組んだ。ジメチルシランを原料に用いたSiCの成膜実験 は、さまざまな研究機関でさかんに行われている。ジ メチルシランは、その分子中にケイ素原子を1個、炭素 原子を2個持っているため、ジメチルシランを用いた CVDやCat-CVDによる成膜実験では、炭素が過剰な SiCになることが知られている。我々は、ジメチルシラ ンを解離して、できたフラグメントからSiCH₃+または SiC₂H₇+を抽出し、800℃のシリコン基板に照射するこ とにより、炭素過剰のほとんどない3C-SiCを成膜でき ることを実証した[7]。

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(タイプA・タイプB)、大阪大学 工学研究科連携型融合組織プログラム、科学研究費基 盤研究 若手研究、日本学術振興会(JSPS)拠点形成 事業、のほか、アズビル(株)、キオクシア(株)、(株) サムスン日本研究所、ソニー(株)、東京エレクトロン (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)、海渡貴 司講師(大阪大学医学系研究科)、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)、Uwe Czarnetzki 教授 (Ruhr Univerity Bochum:ドイ ツ)、Tsanko Tsankov 博士 (同)、Sadruddin Benkadda 教 授 (Aix-Marseille University:フランス)、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 (Univerity 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] 伊藤智子, 唐橋一浩, 浜口智志: 第 77 回応用 物理学会学術講演会, 7a-A402-2 (2017).
- [2] 伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志、第 81 回応用物 理学会秋季学術講演会 11p-Z03-9 (2020).
- [3] 伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志、第 68 回応用物 理学会春季学術講演会、17a-Z03-6.(2021)

- [4] https://github.com/scikit-learn/scikit-learn
- [5] S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Thin Solid Films, 655 (2018) 22-26.
- [6] S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, Nucl. Instr. Methods B, 479 (2020) 13-17.
- [7] S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nucl. Instr. Methods B, 487 (2021) 85-89.

表面反応制御設計研究部門 プラズマ物性設計分野

放電プラズマの研究と応用

杦本敏司 梅木陽介 加藤瑞葵 中澤尚之 藤井大河

1. はじめに

本研究室は,放電プラズマの発生と計測に関する基礎 研究を行っていて,協力関係にあるマテリアル科学コ ースに所属する学生の研究としては,材料物性に関わ るプラズマの応用研究をテーマとしている.また,プ ラズマは一般的には高周波(RF)電源で発生させるが, 本研究室では,インバーター(両極性パルス)式の電源 で発生させる独自な低ガス圧・低温プラズマを考案し てその特性研究を行っている.応用研究としては,高 密着性膜付け,炭素ナノチューブの形成,生体親和膜 の合成と基材への付与処理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. Cu ナノ粒子の減圧プラズマ焼結法の研究

近年, プリンテッドエレクトロニクスが注目されている. これは,印刷インクに含まれる金属ナノ粒子を焼結させ て配線基板を作製する技術である. Ag あるいは Cu 材料が 用いられるが, Ag は高価であり Cu は焼結温度が高いなど の課題がある.先行研究では,Cu ナノ粒子の焼結プロセ スの改善(低温化)を試み,有用な減圧プラズマ焼結法が 提案された¹⁾.

本研究では、焼結プロセスのさらなる改善を目的とし て、まず、ナノ粒子の選定やインクの調整方法、焼結プ ラズマ装置改良、および処理条件変更等を検討した.そ の内容を以下に示す.

(1)新たに有機バインダーおよびAgナノ粒子を混合して,より適したインク材料を開発した.(2)図1に



図1インバータプラズマ発生装置および低温焼結実験

示すように瞬時電力が大きいパルス励起プラズマを用 いて焼結効果を高めた.(3)焼結時の温度を安定化させ るため熱伝導性の良い基板(開発時用)に変更した.(4) その他実験条件や抵抗率測定法の改良等を行った.



(a)
 (b)
 図 2 (a) プラズマ焼結実験におけるプラズマと試料
 (b) 焼結処理後の試料 (SEM 像)

次に焼結効果を確認するために,図2に示すように, Agナノ粒子試料の焼結実験を行い,処理時間30分後の SEM 像より焼結が確認した.そして,本研究で新たに調 整した Cu-Ag インクによる焼結実験を行い抵抗率測定, XRD 分析, SEM 観察を行った.

3. スパッタリング形成薄膜の機能性向上のためのシ ミュレーションによる成膜過程再現

プラズマスパッタリングは、薄膜材料(ターゲット)と基板間 にArプラズマ発生させて成膜する技術であり、様々な薄膜 形成に利用される.しかし、成膜の過程、すなわちターゲッ ト原子の膜化は、同時に混入するArも含めて、原子レベル の大きさで、かつ瞬時に起こるため、またその場観察は難し いことから十分に解明されていない.

また、形成途中の膜表面に積極的に Ar⁺アシスト(膜表 面への Ar⁺衝突によるエネルギー付与)を行うと、基板との 密着性向上や膜の表面粗さの減少などの機能性向上効果 が確認されている. そこで、Ar⁺アシスト効果に着目し、実 験とシミュレーションとの比較を行うことで、スパッタリング形 成薄膜の機能性向上メカニズムを可視化しようと研究を行 っている. この研究が進めば、実験条件制御への知見を得 るとともに、より実用的な薄膜形成手法の開発などが期待 できる.

今後の計画として,実験では,低周波両極性パルス電源

(以下インバータ電源)を用いて、スパッタリングとAr⁺アシスト を1台の電源により遂行・制御することを試みる.初期の実 験では、基板にSi,ターゲットにはAuを用い、アシスト効果 をもたらす電圧を変更して実験を行う予定で、既に予備実 験は完了している.作成した薄膜試料は、AFM等により分 析する.

次に, 膜堆積のシミュレーションでは分子動力学(MD)法 を, 基板はこれも計算機上で作成した Au 多結晶基板を用 いる. スパッタ Au 原子の飛来頻度等は膜表面の温度緩和 などから決定するなどして膜形成し, その表面観察を行う. 予備的な計算からは, (Ar⁺の衝突により)ある値以上のエ ネルギーを与えられた Au 原子は, 原子配列間を移動す ることが分かり, 来年度はこの研究をさらに進める予 定である.

4. スパッタ法を用いた In 薄膜の形成に関する研究

インジウム等の金属のイオンビームをゼオライトに照射し て作成する金属ナノ粒子担持触媒の効率が高いという研 究があり²⁰,ナノ粒子形成時にビームエネルギーが結晶化 に影響を与えるためと考えられていますが、量産化は難し いという問題点がある.これに対して、実用的な薄膜形成 法であるプラズマスパッタを用いた場合,量産化が可能で ある.

しかし,通常のプラズマスパッタの場合,ビームエネルギーは付与されない.そこで,本研究室で開発された両極性 パルス電源を用いて,Ar⁺を加速してアシストする方法, すなわち膜表面の金属原子にエネルギーを与える方法を 提案し,試料の作成実験を行った.



(a)
 (b)
 図3 インジウムのスパッタ成膜試料の SEM 像
 (a) Ar⁺ アシスト無し
 (b) Ar⁺ アシスト有り

作成した試料には平坦な領域があり, SEM で 20 万倍の 観察を行い, アシスト無しは、全体が凹凸のあるラフな表面 であり, アシスト有りでは, 10nm 以下の粒状性はあるものの、 ほぼフラットな表面であることがわかった.

続いて膜の酸化状態を調べるため, FT-IR により試料の 透過吸収スペクトルの測定を行った.その結果, In と酸素 の結合に由来する 843cm⁻¹の吸収はわずかであり, 膜の酸 化は,照射した試料を大気中に取り出したときに生じたと考 えられる. 今後,ナノ粒子形成の実験を行う.

5. 渦電流励起を利用した薄膜試料の測定

プロセス中の試料の電気抵抗率を測定するには、プロセ スチャンバー内から試料を取り出す必要があるが、真空チ ャンバー内でのプラズマ処理の場合などは、測定器や測定 用のセンサを処理中の試料の近くに設置して、「その場」で 測定する in situ 法が検討される.まて、試料への損傷を与 えない非接触・無侵襲の測定法が採用されることが多い.



図4(a) 試料に生じる渦電流とその測定の概略図,(b) 各種 厚さ(Cu 箔) に対する磁気リニアセンサ信号

本研究では、渦電流を用いた非接触で試料の電気抵抗 率を測定する装置の開発を目的としている.具体的には、 まず本装置は、交流磁場発生ユニット、過電流検出ユニッ ト、およびセンサ信号処理ユニット(ロックインアンプ等)から 構成され、各ユニットについて設計および組み立てを行い、 全体を完成させた.

そして, 試料として, 抵抗率が既知の金属箔を用いて本 測定装置の基本的な特性を測定し, 校正曲線を得て, 基 本的な性能(測定可能範囲や誤差特性)を明らかにした.本 技術の応用として, 膜厚が異なる場合や, 励起周波数を変 化させた場合, 磁性試料を測定する場合などに対する実 験も行った

6. 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,マテリアル科 学専攻小泉研究室,超高圧電顕センター,人工骨開発グ ループ各社との共同研究の成果を含む.研究の一部は (公財)池谷科学技術振興財団の助成を受けた.本学科学 機器リノベーション・工作支援センターの協力を得た.

文献:原田純弥,修士論文 (2017). 2)吉村智他,スマ ートプロセス学会誌 4 (2015) 228.

過硝酸応用研究開発コンソーシアム 過硝酸による殺菌メカニズムの解明を目指して

北野勝久

1. 過硝酸とアミノ酸の反応性

当研究室では大気圧プラズマの殺菌の研究を通じて 過硝酸(HOONO₂)という化学物質による殺菌技術を世界 で初めて開発し[1, 2]、現在は化学合成により得られ た過硝酸溶液を用いて産官学連携によるコンソーシア ム体制にて研究開発を進めている。

一般に、酸化剤系の化学殺菌薬(オゾン、過酸化水素、 次亜塩素酸ナトリウム、過酢酸など)は細菌の細胞内に 侵入し、細胞内の生体高分子に対する酸化ストレスに より細菌を不活化していると考えられている。過硝酸 については、過硝酸の殺菌濃度指数に基づいた殺菌特 性の解析から、殺菌における過硝酸の作用機序は細胞 内の生体高分子との化学反応によると示唆されており、 活性酸素窒素種(RONS)の一種である過硝酸の特徴とも 合致している。また、過硝酸の殺菌力は一般的な殺菌剤 である次亜塩素酸ナトリウムや過酢酸と比べて高い殺 菌力を有していることが明らかになっており、マクロ な殺菌現象を理解するためにはミクロな殺菌過程の化 学反応を解析することが重要である。

細胞内の生体高分子の大部分は、酵素や構造タンパク質を始めとするタンパク質である。タンパク質はア ミノ酸がペプチド結合により連なったポリマー(ポリ ペプチド)であり、紐状につながったアミノ酸の炭素骨 格から突き出したアミノ酸残基によってタンパク質の 立体構造や機能が決定される。これまで前述の殺菌剤 をはじめとする様々な酸化剤とアミノ酸(アミノ酸残 基)・タンパク質をはじめとする生体高分子の反応が解 析されており、細胞内における過硝酸の挙動を推定す る上でこれらの反応性を調べる必要がある。また、消毒 薬の実用において問題となりうる有機物の混入による 殺菌効果の低下を考えるにあたっても、過硝酸とアミ ノ酸の反応を解析することは重要である。

そこで、生体を構成する20種類のアミノ酸と過硝酸 との反応性を評価した[3, 4]。過硝酸溶液とアミノ酸 溶液を混合し、アミノ酸との反応によって減少する過 硝酸の濃度変化を解析することで、反応速度定数を求 めた。過硝酸に対してアミノ酸を過剰量添加し、反応に よって消費される過硝酸が擬一次反応になるように実 験条件を定めた。過硝酸は自己分解(一次反応)によっ ても減少するため、2種類の一次反応によって過硝酸が 減少する実験系とみなして解析した。まず、アミノ酸を 添加しない実験系において、過硝酸の自己分解の速度 定数を評価した。そして、アミノ酸を添加した実験系に おいて得られた見かけの速度定数から自己分解の速度 定数を引き、過硝酸とアミノ酸の反応(擬一次反応)の 速度定数を算出した。

また、過硝酸の濃度測定には DPD アッセイを用いた が、いくつかのアミノ酸においては測定に適さなかっ たため、それぞれに適した過硝酸濃度の測定方法を新 たに開発した。

生体を構成する 20 種類のアミノ酸の反応性(20°C、 pH 2.5) を評価した。それぞれのアミノ酸を添加した 場合の過硝酸の濃度変化を図 1 に示す。その結果、ア ミノ酸を添加しなかった系と比べて、過硝酸の減少速 度は4種類のアミノ酸(Met、Trp、Cys、and Tyr)を添 加した系は明かに速く、3種類のアミノ酸(Arg、His、 and Lys) を添加した系ではわずかに速かった。他の 1 3種類のアミノ酸はほとんど変わらなかった。ここで、 生体を構成する 20種類のアミノ酸の構造に着目すると、 これら全てのアミノ酸は炭素原子に共通の官能基(ア ミノ基: $-NH_2$ 、カルボキシル基: -COOH) と固有のアミ ノ酸残基を持つ。

一部のアミノ酸は過硝酸溶液に添加しても、過硝酸 の減少速度が変わらなかったことから、過硝酸は各ア



◆Gln ◇Pro □Asn ∻Ala ◇Val &Gly &Thr ★Asp ◆Ser ◆ without amino acid

図 1 生体を構成する各アミノ酸を含む溶液における過硝酸の減少

ミノ酸の共通構造であるアミノ基-NH₂とカルボキシル 基-COOHとはほとんど反応しないことが示唆された。過 硝酸に対して反応性を示したアミノ酸の共通点に着目 すると、大きな反応性を示した構造はS原子を含むも の(Met、Cys)や芳香環をもつもの(Trp、Tyr)であっ た。一方で、Pheもアミノ酸残基に芳香環を持つが反応 性はほとんど確認されなかった。これらについては、反 応生成物の分析や量子化学計算に基づく反応部位の解 析により、過硝酸とアミノ酸残基の反応について更な る理解が得られると考えられる。

実験手法の詳細は割愛するが、過硝酸と20種類のア ミノ酸の速度定数を次に示す。過硝酸はS原子を含む アミノ酸(Met、Cys)と高い反応性を示したが、Met に 対する反応性はCysの410倍高かった。過硝酸は芳香 族アミノ酸(Trp、Tyr、Phe、His)の中でTrpとTyr に 対して反応性を示した。それぞれの芳香族アミノ酸に 対する過硝酸の反応性は大きく異なっており、反応メ カニズムに関する更なる解析が必要である。

また、比較のために一般的な酸化剤とアミノ酸の速 度定数を表1に示す。次亜塩素酸(HOC1)と過酢酸は 一般的な殺菌剤として利用されている化学物質である。 また、オゾン、OH・、HOO・、0²・は一般的な活性酸素 種である。まず、各酸化剤と最も反応性の高いアミノ酸



図2 過硝酸と生体を構成するアミノ酸20種類の反応定数

表 1 硝酸とその他の酸化剤の生体を構成する各アミノ酸 に対する速度定数 [**M**^{·1} s^{·1}]

Amino acid	過硝酸	HOCI	O ₃	OH•	HOO•	O2 [*] •	PAA
Met	$(1.6\pm0.1)\times10^2$	$3.4 imes 10^7$	$4.0 imes 10^6$	$8.3 imes 10^9$	< 48.8	< 0.33	4.6
Trp	$1.3\pm0.2*$	$1.1 imes 10^4$	$7.0 imes 10^6$	1.3×10^{10}	-	< 24.0	-
Cys	0.39 ± 0.02	$3.6 imes 10^8$	4.2×10^{4}	3.4×10^{10}	< 601	< 15	$> 5.8 imes 10^2$
Tyr	$0.24\pm0.03*$	$4.4 imes 10^1$	-	1.3×10^{10}	-	< 10.0	-
Phe	0.02 ± 0.01	-	$5.4 imes 10^2$	$6.5 imes 10^9$	< 180	< 0.36	-
Ile	0.02 ± 0.01	-	2.3	$1.8 imes 10^9$	< 38.9	< 2.0	-
Glu	0.03 ± 0.01	-	$2.0 imes 10^{-1}$	$2.3 imes 10^8$	< 30	< 0.39	-
His	0.04 ± 0.01	$1.0 imes 10^5$	$2.7 imes 10^3$	$1.3 imes 10^{10}$	< 95	< 1	1.8
Arg	0.05 ± 0.01	$2.6 imes 10^1$	6.0×10	$3.5 imes 10^9$	< 63.0	< 0.13	-
Val	0.01 ± 0.01	-	-2.0	$7.6 imes 10^8$	-	< 0.18	-
Thr	0.008 ± 0.004	-	5.8	5.1×10^{8}	< 12.5	< 0.21	-
Leu	0.02 ± 0.01	-	0.0	$1.7 imes 10^9$	< 23	< 0.21	-
Gln	0.02 ± 0.01	$3.0\times 10^{\text{-}2}$	$9.0 imes 10^{-1}$	5.4×10^{8}	< 23	< 0.25	-
Pro	0.02 ± 0.01	-	$3.0 imes 10^2$	4.8×10^{8}	< 17.3	< 0.16	-
Ala	0.01 ± 0.01	-	$7.0 imes 10^{-1}$	7.7×10^7	< 44	< 0.06	-
Ser	0.005 ± 0.005	-	7.1	$3.2 imes 10^8$	< 54.6	< 0.53	-
Asn	0.02 ± 0.01	$3.0\times 10^{\circ 2}$	-5.8	4.9×10^7	< 53.8	< 0.16	-
Asp	0.008 ± 0.005	-	1.0	7.5×10^7	< 12	< 0.18	-
Gly	0.01 ± 0.01	-	$3.3 imes 10^1$	$1.7 imes 10^7$	< 48.6	< 0.42	-
Lys	0.06 ± 0.01	$5.0 imes 10^3$	6.6	3.4×10^{8}	< 13.3	< 3.3	-
Ref.	This study	[56,219]	[207]	[208]	[114]	[114]	[211]

について比較した。過硝酸と Met の反応性は HOC1 と M et、OH・と Cys、オゾンと Trp の反応性と比べて極めて 低かった(それぞれ 4.3 × 10⁻⁶、4.8 × 10⁻⁹、2.3 × 10⁻⁵ 倍低い)。一方で、過酢酸と Cys、HOO・と Cys、O₂ -・と Trp の反応性とは同程度であった(それぞれ 2.8 × 10⁻¹、2.7 × 10⁻¹ 倍低く、6.8 倍高い)。次に、各酸 化剤がアミノ酸20種類の中で反応性の高いアミノ酸の 数を比較した。過硝酸が特に反応性を示した4種類の アミノ酸 (Met, Trp, Cys, Tyr) を含む反応定数 1.0 × 10⁻¹ [M⁻¹ s⁻¹] 以上に着目すると、過酢酸を除く他 の酸化剤は7種類以上のアミノ酸と反応することがわ かる。特に、オゾン、OH・、HOO・、O₂⁻・は 16 種類以上 のアミノ酸に対して反応性を示している。これらのこ とから、過硝酸は生体を構成するアミノ酸 20 種類に対 して反応性を示すアミノ酸の種類が少なく、反応性ス ペクトルが極めて限定的であることが示された。また、 各アミノ酸に対する反応特異性について比較した。Met に対する過硝酸の反応性は際立って高く、2番目に反応 性が高かった Trpと比較して 120 倍反応性が高かった。 PAA を除く酸化剤は比較的反応特異性が低く、最も反応 性の高いアミノ酸群には2種類以上のアミノ酸が属し た。PAAはCysに対して高い反応性を示した。Metに対 して反応特異性を持つ酸化剤は過硝酸の他に報告され ておらず、これは過硝酸のバイオ応用を考える上で非 常に重要な特徴である。

ここで、過硝酸と次亜塩素酸の殺菌力と各々のアミ ノ酸に対する反応性について着目すると、アミノ酸に 対する過硝酸の反応性は次亜塩素酸と比較して 10-6 倍 低い。しかしながら、過硝酸のモル濃度あたりの殺菌力 (殺菌速度)は次亜塩素酸と比べて同程度であった。一 般に殺菌剤の反応性と殺菌力は比例すると考えられる ことから、過硝酸と次亜塩素酸のこれらの物性のオー ダーの不一致は大変興味深い結果である。この矛盾す る実験結果を説明する仮説として、次の3つが考えら れる。第一に、殺菌プロセスにおいて、殺菌剤による生 体高分子の酸化とは異なる別のプロセスが殺菌速度の 律速になっている可能性がある。例えば、殺菌剤が細胞 膜を侵入するプロセスなどが挙げられる。第二に、細胞 内に侵入した次亜塩素酸が生体高分子と殺菌に関与し ない形で急激に反応して消費され、殺菌効率が大きく 低下している可能性がある。第三に、過硝酸の殺菌経路 が次亜塩素酸と異なる可能性がある。これがすなわち 前述の過硝酸による細胞内タンパク質合成の阻害によ る殺菌の可能性である。細胞内におけるタンパク質合 成を阻害する抗生物質としてテトラサイクリンが知ら れているが、Met と特異的に反応する殺菌薬は今まで報 告されていない。仮に過硝酸による殺菌が細胞内のタ ンパク質の合成阻害によるものであったとすると、過 硝酸は新規殺菌経路を有する非常に有用な殺菌剤にな るであろう。更なる考察のために、細胞内の殺菌因子の 分析や生体高分子との反応生成物の解析、殺菌に関わ る化学量論に基づいた解析が役立つと考えられる。

2. 電気化学測定による過硝酸の特性評価

過硝酸を用いた殺菌技術の実用化を目指しているが、 工業製品として実用化を行うためには、電気的に濃度 を測定できる手法の開発が必要である。一般的な殺菌 剤と異なり、過硝酸は室温では数分から数 10 分程度の 半減時間となっており、これが生体安全性をもたらし ている一つの理由となっているのであるが、殺菌処理 を行う前に熱失活が生じると、充分な殺菌力が得られ なくなり問題であるため、濃度の定量は重要な課題で ある。実験室では、発色試薬を用いた濃度測定方法を用 いており、正確に定量が行える技術を開発済みである が、手技を伴う作業が必要となるため装置に組み込む のは原理的に困難である。そこで自動的な測定を可能 とするために、pH メーターの様に電気化学的な手法を 用いた濃度測定方法の開発を進めている[5]。

電気化学測定法とは、電気的信号を印加し化学反応 を起こさせることで、溶液中のイオンや残留物質を定 量・定性分析する手法のことをいう。本研究では、電気 化学測定のうちのサイクリックボルタンメトリー法や クロノアンペロメトリー法と呼ばれる測定方法で過硝







図4 各掃引速度におけるサイクリックボルタグラム 酸の分析を行った。

サイクリックボルタンメトリー(CV: Cyclic Voltam metry)法は、静止したサンプル溶液の中に電極を浸し、 印加させる電位を掃引させたときに流れる電流を測定 し、解析する手法である。CV法によって、電位に対す る電流を示す曲線であるサイクリックボルタモグラム (CV曲線)が得られ、それを解析することで濃度や拡散 係数を算出することが可能である。実験で得られた CV 曲線の一例を図3に示す。1.2Vの近辺で過硝酸の酸化 反応が見られており、通常の電気化学測定では見られ る還元による逆反応は見られない。ピーク電流は下記 の理論式で与えられることが知られており、nは反応電 子数、Fはファラデー定数、Aは電極面積、Dは拡散係数、 Rは気体定数、Tは絶対温度、cは濃度、vは電位の掃引 速度を示す。

$I_p = 0.4463 \times nFAD^{1/2} (nF/RT)^{1/2} cv^{1/2}$

掃引速度を変更することで拡散係数を求めることが可 能であり、実際に掃引した結果を図4に示す。フィッ ティングから求められた拡散係数は下記の様な値が得 られた。

$1.22 \times 10^{-5} [cm^2/s]$

クロノアンペロメトリー法(CA法: Chronoamperomet ry)も基本的な電気化学測定法の1つである。電極に印 加する電位をステップ状に変化させたときに流れる電 流の挙動を解析する測定方法である。この測定方法に よって拡散係数や反応速度定数や、濃度などの定量分 析を行うことができる。1.2Vの電圧を印加した際の電 流の時間変化から求めた拡散係数は下記の様な値となった。

$1.70 \times 10^{-5} [cm^2/s]$

それぞれの手法で求められた拡散係数は幾ばくかの 差があるものの、原理的には同様の測定手法であるた めに、今後の研究により、より正確に測定が可能である と期待出来る。

過硝酸に関する研究報告はさほど多くなく、拡散係 数と言った基礎的なパラメーターは報告されておらず、 このような電気化学測定は単に濃度測定を行うに留ま らず、物理化学的なパラメーターの測定につながる重 要な研究であると考えている。電気化学測定には目的 に応じて様々な手法があり、十分に理解が進んでいな い過硝酸の物理化学特性や反応機構を解明するにあた って非常に有意な測定方法であると考えられる。殺菌 剤としての実用化に向けて、電気化学定な手法で過硝 酸の研究が大きく進歩することが期待される。

3. 過硝酸によるアミロイドβタンパク質の凝集およ び細胞毒性抑制

タンパク質の多くは線維状のアミロイド凝集体を形 成し、その細胞毒性により様々な疾患の原因になるこ とが知られている。代表的な疾患であるアルツハイマ 一病の原因の1つは、アミロイドβタンパク質(Aβ)の 凝集体形成であると考えられている。そのため、治療や 予防のために凝集体の形成を抑制する化合物の研究が 進められてきた。例えば、リボフラビンにより光酸化さ れた Aβは、凝集体形成の抑制及び細胞毒性の減少が近 年報告された。一方、我々は活性窒素種の1つである過 硝酸が、低濃度で強い殺菌効果があることを発見した。 PNA は室温、中性 pH で素早く失活するため、動物実験 でも安全性が確認されており[6]、生体利用に適してい るといえる。本研究では、過硝酸による Aβの凝集体形 成への影響を評価した。

様々な濃度の過硝酸と A β 42 を反応させ、リン酸緩 衝液を加えたのちに 37℃で 24 時間インキュベートを 行った。チオフラビン T (ThT) を加えて蛍光強度を測 定することで、凝集量を評価した。また、走査型顕微鏡 (SEM)を用いて、A β 42 の形態を確認した。さらに、

サンプルを神経前駆モデルとして汎用されているラット副腎髄質褐色細胞腫(PC12 細胞)に添加し、細胞生存率を MTT 法により評価した。

過硝酸の存在下、非存在下でインキュベートした A β 42 サンプルにおける凝集量を ThT assay により評価し た結果、過硝酸濃度依存的に A β 42 の凝集量が減少し ていた。次に、これらのサンプルを Filter trap assa yにより、サイズ評価を行った結果、過硝酸濃度依存的 にA β の凝集体サイズが減少していた。ThT assay およ びFilter trap assayの結果から、合成した過硝酸溶 液はA β 42の凝集抑制効果を有することが示された。

次に、細胞毒性を評価した結果、過硝酸存在下で凝集 量が少なかった A β 42 サンプルの毒性が低くなってい ることがわかった。これらの結果から、過硝酸溶液は A β 42 の凝集および細胞毒性を低減する効果があること が明らかとなった。最後に、細胞毒性を MTT assay で 測定した結果、過硝酸合成時に残存した過酸化水素が 主たる毒性を与えており、合成を工夫し過酸化水素濃 度を低くすることで過硝酸溶液の毒性を低くすること が出来た。現在は、過硝酸溶液中の各成分による A β 4 2 の凝集抑制効果および細胞毒性への寄与について定 量的検討を進めている

4. 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、バイオイメージングは東京理科大学の曽我公平教 授の皆様には大変感謝しております。また、ラボのスタ ッフ・学生の皆様にも繊細な実験を継続して進めて頂 き、どの国際会議に出ても引けを取らないデータの取 得に協力していただき感謝する。引き続き、皆様の協力 を得て本分野の研究を推進していきたいと考えている。

5. 文献

- S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J. Ph ys. D: Appl. Phys.405401(2016).
- [2] 北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、日本国特許 第 6087029 号.
- [3] T. Yokoyama, S. Miyazaki, S. Ikawa, Y. Nakashima, K. Kitano, Chemical Research in Toxicology, 33 (7), 1633-1643 (2020).
- [4] T. Yokoyama, S. Miyazaki, H. Akagi, S. Ikawa, K. Kitano, Appl Environ Microbiol, 87:e01860-20 (2021).
- [5] 中島陽一、井川聡、北野勝久、日本国出願 特願 2 018-225975 (2018).
- [6] 大阪大学工学研究科動物実験委員会承認番号 29-7-0.

BNCT 用 SPECT 装置における検出器間散乱の影響の実験的検討

1. はじめに

近年、新しいがん治療法として、ホウ素中性子捕捉療法(Boron Neutron Capture Therapy :BNCT)が注目されている。BNCTとは、以下に示すホウ素と熱中性子もしくは熱外中性子との核反応によって生じたα粒子とリチウム粒子によってがん細胞を死滅させる治療法である。

 $n + {}^{10}B \rightarrow \alpha + {}^{7}Li \qquad (1)$

ホウ素が腫瘍細胞にのみ蓄積できた場合、その腫瘍 細胞のみを死滅させることができるため、放射線治療 では唯一腫瘍細胞選択性を有すると言われている治療 法である。これまで、治験が進められてきたが、京大グ ループの治療装置が昨年の春に認可を得、大阪医科大 学で治療が開始された。BNCT は、その普及が非常に期 待されている治療法であるが、工学的には問題点も指 摘残されている⁽¹⁾。もちろん最大の懸案は中性子源で あった。そして、次に議論されているものが、腫瘍内で の線量分布の治療中リアルタイム計測である。我々の グループではその問題を解決すべく、(1)式の核反応に よって生じる励起状態のリチウムから即発的に放出さ れる 478 keV の γ 線を計測することで 3 次元画像にす る、単一光子放射断層撮影装置 (BNCT-SPECT)の開発を 進めている。

今回、その設計を終えたが、その結果、統計精度が目 標値に対しギリギリの状態であることが分かった。そ の改善を目指し、実際のSPECTシステムを考えた場合、 本来ノイズであるクロストーク現象を逆に利用し、同 時もしくは非同時計測により性能アップできるかの検 討を進めた。

2. BNCT-SPECT の設計結果

まず、先行研究⁽²⁾による BNCT-SPECT のコリメータ及 び検出器の設計結果を表1に示す。GAGG の結晶寸法は、 空間分解能とも関係があるが、γ線入射方向長さが重 要で、478keV に対する効率は高くしながら、2.22MeV の 水素の捕獲γ線によるノイズを増やさないように設定 する。また、コリメータについては、厚さが26 cmとか なり大きな数値になっている。これは、BNCT の主たる 放射線は中性子であることに関係がある。SPECT で計測 したい放射線は、中性子の強度より何桁も弱い 478keV 村田 勲、玉置真悟、日下祐江

のガンマ線であり、中性子及び中性子起因の放射線が 大量に存在する環境での計測になる。これが、BNCT-SPECTの実現を阻んでいる。このために、タングステン 製の26 cmのコリメータが必要となる。これにより性能 は、統計精度が4.39 %、空間分解能が5.1 mmとなり、 医師の要望(5%、5 mm)にかなり近い。

衣 I BNUI-SPEULの設計描:	米
---------------------	---

Des	ign item	Design result			
Cointillator	Material	GAGG(Ce)			
Scintillator	Dimensions	3.5 x 3.5 x 30 mm ³			
	Material	Tungsten			
Collimator	Hole pitch	4.0 mm			
Commator	Hole diameter	3.5 mm			
	Length	26 cm			
Desig	n goal item	Performance (Goal)			
Statistical acc	curacy	4.4 % (5 %)			
Spatial resolu	tion	5.1 mm (5 mm)			

3. 実験

上記の設計をもとに、BNCT-SPECT 装置のコリメータ 部分の性能確認試験を実施するため、図 1 のような実 験体系を構築した。上部に見えている部分が鉛製コリ メータであり、4 つのコリメータ孔を備えている。その 下に、黒いテープで巻かれた GAGG シンチレータが見え ている。その下に MPPC が組み込まれた計測装置本体を 固定している。線源は、コリメータの上部の 1 つのコ リメータ孔の上に設置した。なお、この写真はコリメー

タ長さが13 cmの場合であ るが、26 cm (設計値)につ いても実験を行った。た だし、26 cmの結果は、統 計精度が悪く正確な議論 が難しいため、今回は13 cmの結果のみを示す。実 験の理論解析は、汎用モ ンテカルロコード PHITS コードを用いた。



図1 コリメータ模擬実験体系
4. 実験結果

図2には、コリメータ長が13 cmの時の計測結果を 示す。①の GAGG は線源の真下に設置している。②は隣 のコリメータ孔の下である。それぞれの波高分布は、 PHITS と概ねいい一致を示している。図3は、斜め透過 の寄与のみを計測した実験結果を示している。①から ②に入射する、いわゆるクロストークは、図2のオレ ンジの波高分布から図3の斜め透過の寄与を引いたも のになる。PTHIS による計算との比較では、エネルギー 分解能など若干の不一致は見られるが、概ね再現して いる。(斜め透過寄与)/(クロストーク)の比は両者で 少し異なる結果となったが、2程度と評価された。しか しながら、もちろんコリメータはそもそも、斜め透過成 分を減らすことがその役割であるため、13 cmでは厚さ が足りないことを示している。なお、26 cmの実験は統 計精度が悪いため示していないが、PHITS の計算結果か らは、この比は、0.3程度まで小さくなることが分かっ ており十分な性能を有することが確認された。

なお、以上の結果を用い、同時計数と非同時計数によ

るピークコンプトン比の改善について評価したところ、同時計数の方が、遥かに改善率が高いことが分かった。26 cmの時、それは16%にまで達しており、非同時計数が3.8%の改善に留まっていることを考えた場合、同時計数を採用することで、大きな性能向上が見込まれることが分かった。今回は、検出器が2個が並んだ状況であるが、 実機では8×8=64素子を並べることとして



図2 検出器を2個並べて設置した場合の結果

おり、性能改善はかなり見込めると予想できる。今後の 課題としては、同時計数を採用する場合、γ線がどちら の検出器に先に入射したかは、そのγ線がどちらの検 出器に入射したかを指し示すことになるため重要で、 それをどのようにして特定するか、である。

5. 結論と今後の課題

本研究では、クロストーク現象を BNCT-SPECT 装置の 性能向上に活かせないか検討した。その結果、同時計 数、非同時計数、共に性能向上に寄与することがわかっ た。特に同時計数はノイズの低減が大きいことも明ら かとなった。しかし、同時計数は放射線がどちらに入射 したか分からない問題があるため、性能向上に本当に 活かせるのか、はっきりしていない。

今後は以下 6 点について検討を行っていく予定であ る。(1)同時計数、非同時計数の実験的検討、(2)同時計 数の詳細検討、(3)素子が増えた場合の性能評価、(4)ノ イズの除去、(5)GAGG 結晶固定の方法、(6)頭部を模擬 した実験。



図 3 検出器を 1 個、線源を設置したコリメー タ孔の隣の孔に設置した場合の結果

6. 文献

(1)村田 勲、"ホウ素中性子捕捉療法
 (BNCT)の工学研究"、TECHNO NET, 570,
 pp.5-18 (2015).

 (2)南 健太郎、"GAGG シンチレータ を用いた BNCT 用 SPECT 装置の設計 と製作"、大阪大学大学院工学研究
 科、平成 30 年度修士学位論文(2019).

energy [MeV]

Calculated PHS with PHITS.

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8

ナノ磁性ドットアレイを用いたリザーバ

1. はじめに

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

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

2018 年度は、2×10 個の磁性ドットからなる磁性ド ットアレイによるリザーバーコンピューティングをマ クロスピンシミュレーションを用い、シミュレートし た⁽⁹⁾。リザーバーコンピューティング⁽¹⁰⁻¹³⁾は,ニュー ラルネットワークの一種である.入力情報には 0 また は 1 を用い、入力情報に応じて磁性ドットの磁化の向 きを設定した。磁気異方性を制御することで情報を伝 達させ、ランダウ・リフシッツ・ギルバート方程式を 解くことで磁化の安定状態を計算し、それをリザーバ ーコンピューティングの状態として用いた.また、教 中谷亮一、野村 光、辻本知輝

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. ニューラルネットワーク

ニューラルネットワークは人間の脳を模した人工知 能であり、近年大きな成果を挙げているモデルである。 脳のニューロンを模したノードと呼ばれる機構が情報 を保持・処理し、ノード間の結合を通じ他のノードへ と情報を受け渡す。より正確に出力するために、ノー ド間の結合強度(重み)を調整することを学習と呼ぶ。

ニューラルネットワークは一般的に、出力を正確に するにはトレーニング回数を増やす、または、ノード 数を増やすといったことが必要となる。これらは消費 電力の増大を招く。そのためニューラルネットワーク に対し、複雑なタスクにおける正確な出力を要求する と膨大な電力を消費する。よって,低消費電力で正確 な情報を出力できるニューラルネットワークが求めら れる。

ニューラルネットワークには再帰型ニューラルネッ トワーク (RNN: Recurrent Neural Network)、畳み 込みニューラルネットワーク (CNN: Convolutional Neural Network) 等、様々なモデルが存在し、それぞ れのモデルが得意とするタスクが存在する。RNN は時 系列データの処理が得意であることから自然言語処理 を活用した機械翻訳や予測変換、音声認識等でよく用 いられ、CNN は画像認識の分野でよく利用される. 我々は RNN の一種である前述のリザーバーコンピュ ーティング (RC: Reservoir Computing に注目してい る。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 Reservoir computing



図1 リザーバーコンピューティングの概略図。

磁気的な相互作用を用いやすい。

2019 年度、検討した磁性ドットアレイは 2×10 の磁 性ドットから構成され、磁性ドットの半径は 20 nm、 厚さは 10 nm で、磁性ドットの間隔は縦・横共に 40 nm である。入力には左下の単一の磁性ドットを用い、リ ザーバーのノードとして全ての磁性ドットを利用した。 用いたマクロスピンシミュレーションと手法および得 られた結果に関しては、別稿⁽⁹⁾を参照していただきたい。

上記の磁性ドットアレイを用いたリザーバーは、磁 気異方性を制御することで情報を一方向へ流していた。 そのため、遅延量が大きな情報ほど、情報が保持され たドット間距離が大きくなる。従って、遅延量の小さ な演算を比較的確実に行える一方で、このままの構造 で素子を大規模化しても大きな遅延量の演算は実行困 難であると考えられる。そこで、大きな遅延量が必要 となる複雑なタスクへの応用のため、新たな素子構造 の考案が求められる。



図2 新たな構造を有するナノドットアレイ。

以上の背景から本研究では、従来より高い性能を示 す可能性のあるナノ磁性ドットアレイを提案した。こ のアレイでは、逆向きの2つの情報の流れを仮定して いる。構造を図2に示す。本研究では、この構造に対 して、マクロスピンモデルのシミュレーションを実行 した。マクロスピンモデルでは各磁性体が常に単磁区 状態を維持し、磁化の大きさが変化せず。その大きさ が常に飽和磁化に等しいと仮定する。

この方法により遅延量の演算を行ったところ、従来 よりも優れた特性の可能性を見出している。今後は、 さらに計算を進め、信頼のおける遅延量を明らかにし て行く。

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。現在は、リザ ーバーコンピューティング行う理想的な構造を探索中 である。

文献

- (1) I. Nashiyama, OYOBUTURI, 59 (1990) 933-936.
- (2) S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi and M. DeHerrera, *IEEE Trans. Magn.*, 35 (1999) 2814-2819.
- (3) S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, and R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner and W. J. Gallagher, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 5828-5833.
- (4) K. Toyoki, Y. Shiratsuchi, A. Kobane, C. Mitsumata, Y. Kotani, T. Nakamura and R. Nakatani, *Appl. Phys. Lett.*, 106 (2015) 162404.
- (5) S. Fukami, T. Anekawa, C. Zhang and H. Ohno, *Nature Nanotechnology*, **11** (2016) 621.
- (6) S. Miwa, K. Matsuda, K. Tanaka, Y. Kotani, M. Goto, T. Nakamura and Y. Suzuki, *Appl. Phys. Lett*, **107** (2015) 162402.
- (7) Y. Shiratsuchi, H. Oikawa, S. Kawahara, Y. Takechi, T. Fujita and R. Nakatani, "Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy at Co(111)/a-Cr₂O₃(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.

機能統合戦略に基づく小分子変換触媒システムの創出

正岡重行

1. はじめに

昨今の環境問題やエネルギー問題の観点から、持続 可能な社会の実現のためのクリーンなエネルギー生産 の需要が高まっている。中でも。水の4電子酸化によ る酸素発生反応 $(2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-, 以後単に酸$ 素発生反応と記述する)は、地球上に豊富に存在する 水を原料として、化学燃料などの生産に必要なプロト ンや電子の供給源として利用できる反応であることか ら、極めて重要な反応である。天然においてこの反応 は,光化学系Ⅱと呼ばれるタンパク質が担っており、 温和な条件での高効率な酸素発生反応が実現している ことが知られている。光化学系Ⅱにおいて、酸素発生 反応を担う活性中心の酸素発生複合体 (oxygen evolving complex: OEC)は、電荷を輸送するアミノ酸残基(電 荷伝達サイト)に囲まれており、このような複雑な構 造が高効率な反応の鍵であると考えられる(図1)。但 し、このような巨大タンパク複合体の構造を人工的に 再現することは最先端の科学技術をもってしても極め て困難である。一方、金属錯体を基盤とした水の酸化 反応触媒系の創出が近年盛んに研究されている。しか しながら、これらの研究においては、活性中心の構築 に主眼が置かれ、OEC のように、活性中心の周囲の環 境制御を志向した例は稀少である。したがって、活性 中心の近傍に機能性ユニットを配置することで、酸素 発生反応に適した反応場を構築することができれば、 新たな触媒材料の開発へと繋がることが強く期待でき る。以上の背景に基づき本研究では、酸素発生反応の 高効率化を目的に、触媒活性中心の近傍に電荷移動サ イトを導入可能な「機能統合型」酸素発生触媒システ ムの構築について研究を行った。



図1.PSIIにおける酸素発生反応の活性中心(OEC)と 近傍の電荷伝達サイト

2. コバルトキュバン錯体(1)の合成

前項で述べた着想に従い、本研究では図2上に示す コバルトキュバン錯体1を新規に設計・合成した。こ の錯体は、水の酸化反応触媒として機能するコバルト キュバン部位を有する。加えて、配位子として導入し たカルバゾール部位は酸化的に二量化し、電荷移動能 を有するビスカルバゾールを生成可能である。したが って、錯体1を電気化学的に重合することで活性中心 と電荷伝達サイトとを併せ持つ機能統合型酸素発生触 媒材料が構築できると期待される(図2下)。



図2.(上)新規コバルトキュバン錯体1の構造と特長 (下)錯体1の電解重合による機能統合型酸素発生触 媒材料の開発

錯体1は、Co₄O₄(OAc)₄(py)₄ (⁻OAc = acetate anion, py = pyridine)と carbazole-9-propionic acid (Hczp)とをアセト ニトリル中で1時間反応させることで合成した。反応 の進行は薄層クロマトグラフィーによって追跡し、原 料である Co₄O₄(OAc)₄(py)₄ が消失した時点で反応を終 了した。高温(90 ℃)での反応においては、原料錯体 の分解がみられたために、合成は 60 ℃ で実施した。反 応後の粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ ーによって生成し、目的の錯体 1 を収率 66%で得た。 錯体1は、¹H NMR スペクトル測定・元素分析によっ て同定したのち、ジクロロメタンージエチルエーテル 系から再結晶した結晶を用いて単結晶構造解析を行い、 その構造を決定した。

3. 錯体1の電解重合によるポリマー化

錯体1の0.1 Mテトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサ フルオロリン酸塩を含むジクロロメタン溶液中で電気 化学測定を行ったところ、0.278 V (vs. ferrocene /ferrocenium (Fc/Fc⁺))付近にコバルトキュバン部位の酸 化(Co^{III}₃Co^{IV}/Co^{III}₄)に由来するピークが確認された。 更に高電位側まで電位の掃引を行ったところ、カルバ ゾール部位の酸化と帰属できるピークが 0.7 V 付近に 観測された。電位を負電位側に掃引したところ、新た なピークが 0.323, 0.601 V が出現し、ビスカルバゾー ル構造の生成が示唆された。更に掃引を繰り返すと、 ビスカルバゾール部位に由来するピークの強度の増大 が観測され、このことから酸化によりビスカルバゾー ル部位の二量化が進行することで、ポリマー上の物質 が電極表面に堆積することが示された。得られたポリ マーの構造を決定するために複数の測定を実施した。 まず、紫外ー可視ー近赤外吸収スペクトル測定におい ては、420 nm 付近にビスカルバゾールのジカチオン体、 800 nm 付近にビスカルバゾールのモノカチオン体に由 来する吸収帯がそれぞれ観測され、ポリマーがビスカ ルバゾール骨格を有していることが示された。また、 赤外吸収スペクトル測定においては、COO⁻非対称伸縮 振動、ピリジン環の伸縮振動、コバルトーオキソ伸縮 振動に由来する吸収が観測され、ポリマー中でキュバ ン構造が維持されていることが明らかになった。以上 の結果より、錯体1の電解重合により Coキュバン骨格 とビスカルバゾール部位を有するポリマー (Polv-1)の 合成が確認された。

4. Poly-1 の物性測定

まず、Poly-1の電荷輸送能を調査するために、Poly-1 生成させた電極を作用電極として用いた電気化学的イ ンピーダンス測定を実施した。その結果、同じコバル トキュバン型の活性中心の構造を持つポリマーでない 錯体 (Co₄O₄(PhCOO)₄(py)₄ (PhCOOH = benzoic acid)) と 比較して小さな電荷移動抵抗値が得られ、Poly-1 が高 い電荷輸送能を持つことが判明した(図 3a)。そこで、 水の酸化反応に対する触媒能を調査するために,緩衝 液中で Poly-1 のサイクリックボルタンメトリー測定を 行ったところ、中性条件で触媒反応を示す大幅な電流 値の増加が観測された。引き続いて、反応の生成物を 定量するために、定電位電解(1.30 V (vs. Ag/AgCl))を 実施した。1時間の定電位電解において、1.55 Cの電荷 が流れ(図3b)、反応終了後に気相をガスクロマトグラ フィーで分析したところ、90%を超えるファラデー効 率で酸素の発生が確認された。また、H218Oを用いた同 位体ラベリング実験の結果から、発生した酸素の酸素 原子は水由来であることが確認され、水の酸化反応が 触媒的に進行することが示された。同様の定電位電解 実験を Co₄O₄(PhCOO)₄(py)₄を用いて行ったところ、酸 素発生反応がほとんど進行しなかったことから、ビス カルバゾール部位の存在が触媒反応に不可欠であるこ とが判明した。更に、Poly-1 の触媒活性を他のコバル ト含有型分子性触媒と比較すると、より低い酸素発生 過電圧ならびに高いファラデー効率を示すことが明ら かになった。以上の結果より、物質変換能と電子/ホー ル輸送能との機能統合を行うことが良好な酸素発生触 媒材料の創出にあたって新たな戦略となることが示さ れた⁽¹⁾。



図 3. (a)電気化学的インピーダンス測定により得られた Nyquist プロット、(b) 緩衝溶液中(pH = 7)での定電 位電解(1.30 V (vs. Ag/AgCl))実験における電荷一時間 曲線。Poly-1(赤線)、Co₄O₄(PhCOO)₄(py)₄(青線)、blank (黒線)

5. 参考文献

1) Hikaru Iwami, Masaya Okamura, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 5965–5969

材料・構造・機能設計研究部門 機能分子材料設計分野

高効率なグリコシル化を指向したカゴ型アルミニウム およびホウ素錯体の合成とルイス酸触媒への展開

小西 彬仁

1. はじめに

グリコシル化は多糖合成において重要な反応で あり、創薬や天然物の全合成に必要不可欠である。 立体選択的および官能基選択的なグリコシル化の 開発は、複雑な糖鎖の構築に直接寄与し盛んに研 究が行われている。ルイス酸触媒を用いた反応は 特に注目され¹⁾、イミデート糖やフッ化糖は代表 的な糖供与体として幅広く利用されている。しか し、その高効率・高選択的な反応系の確立は容易 ではない(Figure 1a)。

Figure 1a. Glycosylation catalyzed by Lewis acid



例えば、イミデート糖1は反応性が高く、容易 にエピメリ化するため、高立体選択性の実現には 厳密な温度制御が必要である。また、フッ化糖2 は高い安定性を有するが、その活性化には強いル イス酸を必要とし触媒反応への展開は難しい。当 研究室ではアルミニウムやホウ素原子にカゴ型の 構造規制を施し、温和なルイス酸性と高い触媒活 性を兼ね備えた錯体の合成を行ってきた。嵩高い カゴ型の配位子上に置換基を導入することで、緻 密なルイス酸性の制御²⁾や、ルイス酸点周囲の環 境の調整³⁾が可能である。今回、これらの錯体が 有する嵩高さと適切に調節されたルイス酸性を活かした高効率な触媒的グリコシル化を見出した (Figure 1b)。

2. カゴ型アルミニウムおよびホウ素錯体の合成

トリフェノキシ配位子に AlMe₃ または BH₃:thf を作用させ、それぞれ対応するカゴ型アルミニウ ム錯体 **3**Al·py、およびホウ素錯体 **4**B·py を合成し た(Figure 2)。いずれも単離に成功し、X 線構造解 析から単核錯体であることが明らかとなった。



3. カゴ型アルミニウム錯体によるイミデート 糖の立体選択的な触媒的グリコシル化

アルミニウム錯体 **3**Al·py をルイス酸触媒として 用い、ベンジル(Bn)保護α-イミデート糖 **5** と糖受 容体 **6** とのグリコシル化を検討した(Figure 3a)。



室温下、エーテル溶媒中において、高収率(96%) かつ高 β 選択性(β/α = 19/1)で目的の二糖7が得ら れた。従来、糖供与体の立体反転を伴う S_N2 様の グリコシル化では緻密な温度制御が必要であった が、本系では室温条件下で立体選択的に反応が進 行した。反応系中の²⁷Al NMR 測定から、アルミ ニウム錯体 3Al·py とイミデート糖5 が相互作用し た高配位アルミニウム種の生成が示唆された (Figure 3b)。3Al·py の温和なルイス酸性と嵩高さが、 特異な立体選択的グリコシル化に効果的であった と考えられる⁴。

4. カゴ型ホウ素錯体によるフッ化糖の触媒的 グリコシル化

ホウ素錯体 4B·thf を用いて、ベンゾイル(Bz)保 護 α -フッ化糖8と6とのグリコシル化を検討した (Figure 4a)。効率よく反応が進行し、 β -選択的に目 的の二糖9が得られた(94%)。含ホウ素ルイス酸は フッ化糖の活性化に汎用されるが、ホウ素-フッ 素原子間の高い親和性ゆえに触媒的な利用は限ら れている⁵⁾。実際、BF₃·Et₂Oを触媒として用いた 場合、9の生成は低収率(35%)にとどまった。フッ 化物イオン親和性(FIA)から、カゴ型ホウ素錯体4B の方が BF₃より高い親和性を示すと見積もられた。 一方、カルボニル基との親和性を¹³C NMR から評 価したところ、4B は BF₃と比較して低い親和性 を有することが明らかとなった。この親和性の差 から、8 のような多数のカルボニル保護基を持つ フッ化糖を活性化する上で 4B は効果的なルイス 酸であると考えられる(Figure 4b)。

5. 参考文献

- M. M. Nielsen, C. M. Pedersen, Chem. Rev. 2018, 118, 8285.
- M. Yasuda, H. Nakajima, R. Takeda, S. Yoshioka, S. Yamasaki, K. Chiba, A. Baba, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 3856.
- a) D. Tanaka, Y. Tsutsui, A. Konishi, K. Nakaoka, H. Nakajima, A. Baba, K. Chiba, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15023. b) A. Konishi, K. Nakaoka, H. Maruyama, H. Nakajima, T. Eguchi, A. Baba, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1273.
- D. Tanaka, Y. Kadonaga, Y. Manabe, K. Fukase, S. Sasaya, H. Maruyama, S. Nishimura, M. Yanagihara, A. Konishi, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, *141*, 17466.
- G. C. Sati, J. L. Martin, Y. Xu, T. Malakar, P. M. Zimmerman, J. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7235

指向性進化法による Rh(III)含有人工金属酵素の改変

林 高史

1. はじめに

地球上の生物は、長い年月をかけた進化の過程で、様々な 機能を持ったタンパク質を創出してきた。中でも、生体内で の物質変換を担う酵素は、光合成や窒素固定などの小分子の 活性化から、アルカロイドなどの複雑な有機分子の生合成ま で、その機能は多岐にわたり、有機化学的な観点からも優れ た触媒特性を示すことが知られている。昨今の著しいバイオ テクノロジーの発展に伴い、酵素を利用した化学合成プロセ スに注目が集まる中、近年これら酵素の有用性を、本来の生 体反応だけでなく、非天然の化学反応にまで拡張する試みが、 精力的に行われている。

その試みの一つに、合成金属錯体を補因子としてタンパク 質と組み合わせた人工金属酵素の開発が挙げられる。ユニー クな反応性を有する高周期遷移金属錯体を、補因子としてタ ンパク質独自の化学反応場へと導入することで、人工金属酵 素は、非生物学的な化学反応において優れた触媒活性を発揮 する¹⁾。この背景の下、我々のグループでは、特に芳香族 C-H 結合活性化に着目し、Rh(III) 錯体を導入した人工金属酵素 の開発に取り組んでいる。マレイミド基を有する Rh(III) 錯 体を、β-バレルタンパク質であるニトロバインディン (NB) の空孔内部に固定化することで得られる人工金属酵素 NB-Rh は、芳香族 C-H 結合活性化を経由するアセトフェノンオ キシムとアルキンの付加環化反応において、触媒活性を示す ことを見出した (Figure 1)²⁾。さらに、今回我々は、この NB-Rh に対して、「指向性進化法 (directed evolution)」を用いたタ ンパク質反応場の遺伝子工学的改変を行うことで、その付加 環化反応における触媒活性を向上させることに成功した 3。 本稿では、この指向性進化法を用いた人工金属酵素 NB-Rh の 遺伝子工学的改変について、その詳細を記す。

2. Cp*Rh(III)含有人工金属酵素の指向性進化

指向性進化法 (directed evolution) とは、自然界の進化モデ ルを模倣した遺伝子工学的手法の一つである目的遺伝子への ランダム変異導入により、膨大な数のタンパク質変異体ライ ブラリ (数千〜数万種類以上)を作成し、それをハイスルー プットスクリーニング (HTS) により取捨選択することで、 酵素の触媒特性を飛躍的に向上させることが可能となる (Figure 2)。指向性進化法は、すでに天然酵素の改変に幅広く 利用され、医薬品の製造など、工業的に有用な天然酵素変異 体を多く創出している⁴。指向性進化法を人工金属酵素の改 変へと応用することができれば、従来の有機合成化学的なア プローチでは達成しえない膨大な化学反応場の多様性を武器 に、金属錯体の触媒特性を自在に制御可能となることが期待 される。しかしながら、人工金属酵素は、非天然の合成金属 錯体を補因子とするが故に HTS系の確立が難しく、指向性進 化法へと応用することは、非常に挑戦的な課題である⁵。



Figure 1. (a) Chemical structure of the Rh(III) cofactor with maleimide group. (b) Crystal structure of nitrobindin (NB). (c) Cycloaddition reaction of acetophenone oxime **1** with alkyne **2**.



Figure 2. The cycle of the directed evolution for the Rh(III)-linked artificial metalloenzyme (NB-Rh).

そこで本研究では、人工金属酵素の指向性進化を実現する べく、マルトース結合タンパク質 (MBP) タグによるアフィ ニティー精製手法を活用した新規 *in vitro* HTS 系を確立した。 本 HTS 系により、大腸菌タンパク質発現系からの目的タンパ ク質の精製と、補因子である合成金属錯体の複合化を、96well マイクロプレートを用いることにより、高効率かつ簡便 に実施することが可能となった。細胞夾雑環境下でスクリー ニングを必要とする従来手法と比較して、精製した人工金属 酵素を用いる本 HTS 系は、細胞夾雑物による金属錯体の失活 やバックグラウンドの影響を完全に排斥することができ、ス クリーニング精度と汎用性の面で、本系は特に優れている。 本 HTS 系の詳細な実験操作については、下記の引用論文を参 照されたい³⁾。

今回、我々は、この新規 in vitro HTS 系を用いて、人工金属 酵素 NB-Rh の指向性進化を実施した。ランダム変異導入のタ ーゲットとして、NB の疎水的空孔を形成する 23 箇所のアミ ノ酸残基を選定した (Figure 3) 。NB-Rh の分子動力学計算構 造によると、これら 23 箇所のアミノ酸残基は、Rh(III) 錯体 近傍に位置し、Rh(III) 錯体の第一または第二配位圏として機 能することが予想される。Site-saturation mutagenesis により、 これらアミノ酸残基をランダム化した人工金属酵素の遺伝子 ライブラリを構築した。そして、上記 in vitro HTS 系に従い、 人工金属酵素の精製溶液ライブラリを調製し、アセトフェノ ンオキシム 1 とアルキン 2 の付加環化反応における触媒活性 を評価することで、人工金属酵素 NB-Rh の指向性進化を実施 した。



Figure 3. MD structure of NB-Rh: (a) Cartoon and stick model and (b) surface display. The Rh(III) cofactor is shown in orange color. The amino acid residues subjected to site-saturation mutagenesis were highlighted in green color.

合計 4,000 以上の変異体クローンを含む 3 サイクルの指向 性進化の結果、98番目の Thr(T)、100番目の Leu(L)、127番 目のLys(K)のアミノ酸残基にそれぞれHis(H)、Lys(K)、Glu(E) に変異導入された T98H/L100K/K127E 変異体が最適な触媒と して獲得された (Figure 4) 。具体的には、付加環化反応によ り生成するイソキノリン3の蛍光強度 (λem = 470 nm) に着目 し、プレートリーダーを用いて反応の進行を評価した結果、 指向性進化後の T98H/L100K/K127E 変異体について、明らか な触媒活性の向上が確認された (Figure 4a)。次に、Michaelis-Menten 式による速度論的パラメータを計算したところ、 T98H/L100K/K127E 変異体の触媒反応効率 (kcat/KM) につい て、2.2×10² h⁻¹M⁻¹の値が算出され、変異導入前の NB-Rh (kcat/KM=26h⁻¹M⁻¹) と比較して、8.5倍以上の触媒反応効率の 向上が確認された。変異導入された3か所のアミノ酸残基 (His98、Lys100、Glu127) は、Rh(III) 錯体や添加剤である硝 酸銀と相互作用し、活性の向上に寄与していると考えられる。 また、これら結果より、上記の in vitro HTS 系を用いた指向性

進化法が、人工金属酵素の改変に有効な手段となることが実 証された。



Figure 4. (a) Fluorescence intensities of the product **3** obtained by the cycloaddition of acetophenone oxime **1** with alkyne **2** in the presence of the evolved NB-Rh variants. (b) MD structure of NB(T98H/L100K/K127E)-Rh variant.

3. 総括

今回我々は、Rh(III) 含有人工金属酵素 NB-Rh の指向性進 化を実施し、芳香族 C-H 結合活性化を経由する付加環化反応 において、その触媒活性を向上させることを達成した。本研 究は、Rh(III) 錯体を活性中心とする人工金属酵素の指向性進 化を実現した初めての報告例である。特に、不活性 C-H 結合 の直接変換反応に大きな注目が集まる昨今、より高難度な物 質変換をめざした Rh(III) 含有人工金属酵の更なる「進化」に 期待が膨らむ。また、本研究で開発した新規 *in vitro* HTS 系 は、Rh(III) 錯体だけでなく、多種多様な合成金属錯体を補因 子とする人工金属酵素へと幅広く応用することが可能である と期待される。今後、本 *in vitro* HTS 系を用いて、様々な人工 金属酵素の指向性進化を精力的に実施することで、酵素など の生体触媒を用いた物質変換プロセスの有用性の拡張をめざ す。

References

- Oohora, K.; Onoda, A.; Hayashi, T. Acc. Chem. Res. 2019, 52, 945–954.
- Kato, S.; Onoda, A.; Grimm, A.; Tachikawa, K.; Schwaneberg, U.; Hayashi, T. *Inorg. Chem.* 2020, *59*, 14457–14463.
- Kato, S.; Onoda, A.; Taniguchi, N.; Schwaneberg, U.; Hayashi, T. *ChemBioChem* 2021, 22, 679–685.
- Bornscheuer, U. T.; Hauer, B.; Jaeger, K. E.; Schwaneberg, U. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 36–40.
- Markel, U.; Sauer, D. F.; Schiffels, J.; Okuda, J.; Schwaneberg, U. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 4454–4464.

材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

パラジウム触媒を用いたブロモアルキンの アルケンへの 1,1-付加反応の開発

阿野 勇介

1. はじめに

アルケンへの付加反応は古典的な有機化学反応のひとつで あるが、導入する官能基の種類や位置および立体選択性の制 御によって多様に官能基化されたアルカンを効率よく合成す ることができる強力な合成手法である。アルケンに炭素基と ハロゲン基を一挙に導入するカルボハロゲン化反応は、単純 なアルケンから様々な炭素骨格の形成をともなうハロゲン化 アルキルの合成法として有用である。

遷移金属触媒を用いた末端アルケンのカルボハロゲン化は、 1968年の Heck の報告 1を先駆けとして現在でも精力的に研 究されている。特に二価のパラジウム触媒と有機金属反応剤、 およびハロゲン化剤を組み合わせた手法は、用いるハロゲン 化剤や反応条件、基質の構造によって2つのアルケン炭素に 炭素基とハロゲン基をそれぞれ導入する 1.2-付加型(図 1a) と、末端炭素上に炭素基とハロゲン基をともに導入する 1.1-付加型(図 1b)の制御が可能である²。これに対して、炭素 - ハロゲン結合に対するアルケンの挿入によるカルボハロゲ ン化は原子効率に優れた手法である。2011年に、Lautensら はヨウ化アリールを用いた分子内1.2-アリールヨウ素化3aを、 Tong らはヨウ化アルケニルを用いた分子内アルケニルヨウ 素化^{3b}をそれぞれ独立して報告した(図 1c)。いずれも0価 のパラジウム触媒による反応であり、嵩高いホスフィン配位 子の利用やアルケンの内部炭素上への置換基の導入によって 還元的脱離による炭素-ヨウ素結合の形成を促進している。 また、分子間反応についてはノルボルネンの 1,2-カルボヨウ 素化のみ報告されている(図 1d) ^{3a,4}。



図1 Pd 触媒を用いた末端アルケンのカルボハロゲン化

しかし、炭素-ハロゲン結合を切断し、末端アルケンに 1,1-付加させる反応はこれまで報告されていない。今回われわれ は、パラジウム触媒を用いたアルケンの 1,1-アルキニル臭素 化を見出したので、その詳細について報告する。

2. Pd 触媒を用いたアルケンの 1,1-アルキニル臭素化

パラジウム触媒を用いた末端アルケンの 1,1-付加反応では β-水素脱離/再挿入が鍵過程として含まれる(図 2a)。ところ が、図 1c、1dに示すように、これまで報告されている炭素-ハロゲン結合のアルケンへの 1,2-付加では、アルケンの内部 炭素に置換基を有するβ-水素脱離が進行しない基質を利用し ていた(図 2b)。



図2 Pd 触媒による 1,1-および 1,2-付加の一般的な反応機構

そこで、β-水素脱離が進行しうる 2-ビニルナフタレン(1)を モデル基質として、酢酸パラジウム Pd(OAc)2 触媒存在下、ト ルエン中で様々な有機ハロゲン化物の付加反応を検討した。 その結果、トリイソプロピルシリル基が置換した臭化アルキ ニル2を75℃で反応させた際に1,1-アルキニル臭素化生成 物3が単離収率61%で得られた(図3)。反応条件についてさ らに精査したところ、この条件が最適であることが明らかに なった。また、有機ハロゲン化物についても種々検討したと ころ、ケイ素置換基を有する臭化アルキニルは高い反応性を 示したが、その他のハロゲン化アルキニルやハロゲン化アリ ールを用いることはできなかった。



図3 Pd 触媒によるアルケンの 1,1-アルキニル臭素化

アルケンの適用範囲に関する検討結果を図4に示す。シア ノ基(5)やニトロ基(6)、トリフルオロメチル基(7)など の電子求引基やアセトキシ基(8)のような電子供与基を有す るスチレン類は良好な収率で目的の1,1-アルキニル臭素化が 進行した。また、合成化学的に有用なブロモ基(9)やボリル 基(10)も本反応に適用可能であり、生成物はさらなる変換 に利用できる。オルト置換スチレン(11)やヘテロ環(12)、 生理活性物質由来のビニルアレーン(13)を用いても対応す る1,1-アルキニル臭素化生成物が収率よく得られた。さらに、 ビニルアレーンだけでなく、アクリル酸エステル(14)やア リルエステル(15)、アルキルアルケン(16)にも適用できる ことがわかった。



本反応の想定反応機構を図 5 に示す。Pd(OAc)₂が系中で還 元されて Pd(0)となり、2 が酸化的付加する(A)。続いてアル ケンが配位して(B)パラジウムーアルキン結合に挿入し、中 間体 C が生成する。β-水素脱離と再挿入を経て中間体 D とな り、目的生成物が還元的脱離することで Pd(0)が再生する。



図5 想定反応機構

反応機構に関する知見を得るために、アルケン末端炭素 に重水素を導入した基質 17 を合成し、反応させると1 つの 重水素が内部の炭素上に移動した 1,1-アルキニル臭素化生成 物 18 が得られた(図 6a)。これは本触媒反応の過程にβ-水素 脱離と再挿入を含むという予想と一致する。また、反応過程 で生じる 1,3-エンイン化合物が本反応に関与しているかを確 かめるためにクロスオーバー実験を実施したところ、クロス オーバー生成物は確認されなかった(図 6b)。DFT 計算によ る反応機構解析を行ったところ、中間体 C に比べて中間体 D は熱力学的に安定であることが明らかになった。さらに、中 間体 C から還元的脱離が進行する 1,2-付加よりも、β-水素脱 離と再挿入、つづく還元的脱離を経る 1,1-付加の方が活性化 障壁の小さい反応経路であり、本触媒反応の高い 1,1-選択性 を支持する結果が得られた。この違いは、パラジウム中心と アルキンの相互作用による安定化によるものであることが示 唆された。



図6 (a) 重水素標識実験 (b) クロスオーバー実験

3. 総括

本研究ではパラジウム触媒による末端アルケンへの臭化ア ルキニルの 1,1-選択的な付加反応を開発した。配位子や添加 剤を必要とせず、反応剤として臭化アルキニルのみを用いる ため原子効率に優れた臭化プロパルギルの合成法である。ま た、炭素-ヨウ素結合に比べて一般的に難しいとされる炭素 ー臭素結合の還元的脱離を経る本反応は、反応機構の観点か らも興味深い。

参考文献

1) Heck, R. F. J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 5538-5542.

2) Kalyani, D.; Satterfield, A. D.; Sanford, M. S. J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 8419–8427.

3) (a) Newman, S. G.; Lautens, M. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 1778–1780. (b) Liu, H.; Li, C.; Qiu, D.; Tong, X. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 6187–6193.

4) Liu, H.; Chen, C.; Wang, L.; Tong, X. Org. Lett. 2011, 13, 5072– 5075.



シンポジウム・研究会等

(1)	PiAI Seminar Series - Physics informed AI in Plasma Science
	WEB セミナー
	2020年4月20日(月)から7月6日(月) 全10回
	主催: Satoshi Hamaguchi (Osaka University), Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille University)
(2)	第 37 回コンピュテーショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD®)ワーク ショップ
	Live! Online 講習
	2020年8月31日(月)~9月4日(金)
(3)	PiAI Seminar Series - Physics informed AI in Plasma Science - Winter Season
	WEB セミナー
	2020年11月2日(月)から2021年2月22日(月) 全11回
	主催: Satoshi Hamaguchi (Osaka University), Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille University)
(4)	第 38 回コンピュテーショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD®)ワーク ショップ
	Live! Online 講習
	2021年2月22日(月)~2月26日(金)
(5)	3rd International Conference on Data-Driven Plasma Science (ICDDPS-3)
	Virtual Conference
	2021 年 3 月 29 日(月) ~ 4 月 2 日(金)
	Co-Chair: Satoshi Hamaguchi, Osaka University
	Co-Chair : Sadruddin Benkadda, Aix-Marseille University
(6)	12th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP-12) and 15th Asia-Pacific Conference
	on Plasma Science and Technology (APCPST-15)
	Virtual Conference
	2021 年 3 月 29 日(月) ~ 4 月 2 日(金)
	Co-Chair : Satoshi Hamaguchi, Osaka University

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 2020年5月29日発行
- (2) CAMT Newsletter No.20 2020 年 5 月 29 日発行
- (3) CAMT Newsletter No.21 2020 年 9 月 30 日発行
- (4) CAMT Newsletter No.22 2021 年 1 月 29 日発行



🚫 量子設計研究部門 🛛 量子表面構造設計分野

論 文

- "Molecular dynamics simulation on effects of nanostructure on interfacial thermal resistance during condensation", A. Fujii, K. Fujiwara, Y. Ueki, M. Shibahara, Journal of Thermal Science and Technology, 15 (2020) 20-00145/1-11.
- (2) "Molecular dynamics study of interactions between the water/ice interface and a nanoparticle in the vicinity of a solid surface", S. Uchida, K. Fujiwara, M. Shibahara, Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, 24 (2020) 53-65.
- (3) "Molecular dynamic study of evaporation in nanoslit: Influence of slit geometry and wettability", Y. Ueki, H. Murashima, M. Shibahara, International Journal of Heat and Mass Transfer, 163 (2020) 120463.
- (4) "Experimental study of influence of nanoparticles adhesion and sedimentation layer on solid-liquid interfacial thermal resistance", Y. Ueki, T. Oyabu, M. Shibahara, International Communications in Heat and Mass Transfer, 117 (2020) 104807.
- (5) "Visualization of thermal transport within and between carbon nanotubes" Hiromu Hamasaki, Seiiya Takimoto, Kaori Hirahara, Nano Lett. (2021), *published online*.
- (6) "Synthesis of relatively small-diameter tungsten ditelluride nanowires from solution-grown tungsten oxide nanowires", Yohei Yomogida, Mai Nagano, Hiromu Hamasaki, Kaori Hirahara, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Jpn. J. App. Phys., vol. 60, (2021) SCCD02.
- (7) "The effects of possible contamination by sample holders on samples to be returned by Hayabusa2", N. Shirai, Y. Karouji, K. Kumagai, M. Uesugi, K. Hirahara, M. Ito, N. Tomioka, K. Uesugi, A. Yamaguchi, N. Imae, T. Ohigashi, T. Yada, M. Abe, Meteoritics & Planetary Science, vol. 55, (2020) pp. 1133–1152.
- (8) "Dynamical Quantum Filtering via Enhanced Scattering of *para*-H₂ on the Orientationally Anisotropic Potential of SrTiO₃(001)", Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Kotaro Takeyasu, Katsuyuki Fukutani, Ayako Yajima, Scientific Reports 10 (2020) 5939-1-11 (10.1038/s41598-020-62605-8).
- (9) "Probing the Surface Structure via the Adsorbed Hydrogen Atoms the Case of Cu(410) –", Jessiel Siaron Gueriba, Wilson Agerico Diño, Seigi Mizuno, Michio Okada, Applied Surface Science 528 (2020) 146433-1-6 (10.1016/j.apsusc.2020.146433).
- (10) "Changes in the geometric structure and hydrogen-termination modify the electronic and optical properties of porous silicon", Yuya Hikita, Allan Abraham B. Padama, Meena Rittiruam, Melanie Y. David, Tosawat Seetawan, Hikaru Kobayashi, Wilson Agerico Diño, Optik 224 (2020) 165539-1-7 (10.1016/j.ijleo.2020.165539).
- (11) "CO Diffusion and Bond Weakening on Cu(410) Probing Surface Structure –", Jessiel Siaron Gueriba, Nelson Buntimil Arboleda, Jr., Wilson Agerico Diño, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 18 (2020) 307-311 (10.1380/ejssnt.2020.307).
- (12) "Interface atom mobility and charge transfer effects on CuO and Cu₂O formation on Cu₃Pd(111) and Cu₃Pt(111)", Yasutaka Tsuda, Jessiel Siaron Gueriba, Takamasa Makino, Wilson Agerico Diño, Akitaka Yoshigoe, Michio Okada, Scientific Reports 11 (2021) 3906-1-8 (10.1038/s41598-021-82180-w).
- (13) "Molecular dynamic simulation approach to understand the physical and proton transport properties of chitosan/sulfonated Poly(Vinyl alcohol) composite membranes", Chun Yik Wong, Wai Yin Wong,

Lijun Liu, Yoji Shibutani, Kee Shyuan Loh, Polymer, Vol. 217, 123458 (Jan 2021)

- (14) "Corrected power spectral density of the surface roughness of tire rubber sliding on abrasive material", Hiro Tanaka, Kenta Okui, Yuki Oku, Hironori Takezawa, Yoji Shibutani, Tribology International, Vol. 153, 106632 (Sep 2020)
- (15)「焼戻し時の塑性現象に及ぼす影響因子の評価」,山崎 陽介,岡村 一男,渋谷 陽二,材料, Vol. 69, No.7, pp. 555-562 (July, 2020)
- (16) "Plastic behaviours during tempering by crystal plasticity analyses using fast Fourier transform", Yosuke Yamazaki, Takayuki Otsuka, Kazuo Okamura, Yoji Shibutani, Materials Science and Technology, Vol. 36, No.6, pp.750 - 758 (April, 2020)
- (17) 「複雑系から見たハインリッヒの法則とリスクアセスメント, -セルラーオートマトン法 によるメタファーシミュレーション-」, 渋谷陽二, 山内賀喜, 小澤 守, 社会安全学研究, Vol. 10, pp. 43-52 (2020)

▶ 国際会議

- "Molecular dynamics study on particle pushing and engulfment by a solidification front", K. Fujiwara, T. Miyamoto, S. Uchida, and M. Shibahara, Proceedings of The 31th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP31), Hawaii, USA, October 2020, 82.
- (2) "Visualization of nanometer-scale three-dimensional structures chromosomes with three-dimensional atomic force microscopy", R. Kojima, K. Miyazawa, T. Sumikama, N. Okano, M. Meguro, S. Horike, K. Hirahara, T. Fukuma, 28th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM28), online, Dec. 10-11, (2020).
- (3) "Bulk analysis of a small fragment of the Hayabusa2 returned sample: A plan proposed by Phase2 Kochi", M. Ito, A. Yamaguchi, N. Imae, M. Kimura, N. Shirai, N. Tomioka, M. Uesugi, K. Uesugi, T. Ohigashi, Y. Karouji, Y. Kodama, H. Yuzawa, K. Hirahara, I. Sakurai, I. Okada, T. Yada, M. Abe, The 11th Symposium on Polar Science, online, Nov. 16-Dec.18, (2020).
- (4) "Effect of Impact Preloading on The Adhesion of Carbon Nanotube Gecko Tapes Against The Collision of Stainless Steel Balls", M. Abe, K. Hirahara, MNC2020, online, Nov. 9-12, (2020).
- (5) "In-Situ Observation of Anisotropic Thermal Transport on a Bundle of Single-Walled Carbon Nanotubes", H. Hamasaki, S. Takimoto, K. Hirahara, MNC2020, online, Nov. 9-12, (2020).
- (6) "Survival of organic materials during atmospheric entry of micrometeorites", M. Uesugi, M. Ito, N. Tomioka, Y. Kodama, T. Ohigashi, H. Yuzawa, K. Uesugi, A. Yamaguchi, N. Imae, N. Shirai, Y. Karouji, A. Nakato, K. Yogata, K. Hirahara, I. Sakurai, T. Yada, M. Abe, JpGU-AGU Joint Meeting 2020, Virtual meeting, online, Jul. 12–16, (2020).
- (7) "Dynamical Quantum Filtering of para-H₂ via Enhanced Scattering on the Orientationally Anisotropic Potential of SrTiO₃(001)", Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Kotaro Takeyasu, Katsuyuki Fukutani, Ayako Yajima, The Fourth International (Virtual) Conference on Materials and Environmental Science (ICMES 2020, New Materials for Sustainable Energy Development), Morocco, 18-28 November 2020.

• 国内会議

- (1) 「固液界面領域内の単原子スケール熱輸送場に関する古典分子動力学解析」,藤原邦夫,芝原正彦,第57回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2020)A111.
- (2) 「SiO2 壁面近傍の水の凝固状態に関する分子動力学的研究」,内田翔太,藤原邦夫,芝原正 彦,第 57回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2020)D234.
- (3) 「凝縮時のエネルギー輸送におけるナノ構造の影響に関する分子動力学的研究」,藤井彰人, 藤原邦夫,植木祥高,芝原正彦,第57回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2020)D322.
- (4) 「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,第57回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2020)K1419.

- (5) 「SiO2壁面構造が水の凝固現象に及ぼす影響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2020年度年次大会講演論文集,(2020)J05201.
- (6) 「ナノ構造が固液界面の熱輸送機構に与える影響に関するスペクトル解析」,藤原邦夫,芝 原正彦,日本流体力学会年会2020講演論文集,(2020)244.
- (7) 「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,芝原正彦,日本機械学会熱工学コンファレンス2020,(2020)G121.
- (8) 「様々な濡れ性の固体表面における水滴の冷却および結晶化についての分子動力学的研究」,堤祐太,植木祥高,藤原邦夫,芝原正彦,日本機械学会熱工学コンファレンス202 0,(2020)G122.
- (9) 「凝固界面が微粒子に及ぼす力の微視的描像に関する分子動力学的研究」,藤原邦夫,宮本 智也,内田翔太,芝原正彦,第11回マイクロ・ナノ工学シンポジウム,(2020)26A3-MN1 4.
- (10) 「固体壁面に接する液体分子吸着層のエネルギー輸送特性に関する分子動力学解析」,谷和 明,藤原邦夫,芝原正彦,第11回マイクロ・ナノ工学シンポジウム,(2020)26P3-MN3-5.
- (11)「界面固体構造接点における熱輸送機構に関する分子動力学的研究」、本川祐輝、藤原邦夫、 植木祥高、芝原正彦、日本機械学会関西学生会2020年度学生員卒業研究発表講演会、(2021) 1903.
- (12) 「微細周期構造表面における液滴の蒸発に関する実験的研究」,志賀颯,植木祥高,藤原邦 夫,芝原正彦,日本機械学会関西学生会2020年度学生員卒業研究発表講演会,(2021)1909.
- (13)「ナノスリット内の液体の蒸発に関する分子動力学的研究:構造特性と濡れ性が与える影響」、植木祥高、村島秀明、芝原正彦、日本機械学会熱工学カンファレンス2020,(2020) G115.
- (14) 「ナノスリット内の液体の蒸発に関する分子動力学的研究」,植木祥高,村島秀明,芝原正 彦,第57回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2020) D323.
- (15) "Synthesis of WTe₂ nanowires by tellurization of tungsten oxide nanowires and origin of nonformation of tubular structure", Mai Nagano, Yohei Yomogida, Hiromu Hamasaki, Kaori Hirahara, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, 第 60 回記念 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総 合シンポジウム, オンライン開催, 2021/3/1-3.
- (16) "Visualization of thermal transports on bundled carbon nanotubes by monitoring phase transition of tin nanoparticles" Hiromu Hamasaki, Takumi Kawase, Kaori Hirahara, 第 60 回記念 フラーレン・ ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, オンライン開催, 2021/3/1–3.
- (17) "Anisotropic thermal conductivity of bundled carbon nanotubes", H. Hamasaki, Workshop on Thermal and Charge Transport across Flexible Nano-Interfaces (TCTFN2020), オンライン開催, 2020/12/1.
- (18)「Phase2 高知:多機関横断型リンケージ分析が明らかにする「はやぶさ2」帰還試料の詳細」、伊藤元雄、富岡尚敬、上椙真之、上杉健太朗、山口亮、今栄直也、大東琢治、白井直樹、唐牛譲、兒玉優、湯澤勇人、平原佳織、桜井郁也、岡田育夫、木村真、矢田達、安部正真、UVSOR シンポジウム 2020, オンライン開催, 2019/10/26-27.
- (19) "Crystallinity dependence on mechanical properties of aerographite particles"、李玥璇, 濱崎拡, 平原佳織、フラーレンナノチューブグラフェン学会第59回総合シンポジウム, オンライン 開催, 2020/9/16-18.
- (20) "Visualization of thermal transports on bundled carbon nanotubes by monitoring evaporation of gold nanoparticles" 濱崎拡, 平原佳織、フラーレンナノチューブグラフェン学会第59回総合シ ンポジウム, オンライン開催, 2020/9/16-18.

(21) "Effect of Atomic Vacancy on Water Dissociation over Titanium Dioxide Nanosheet: A Density Functional Theory Based Study", Jie CHU, W.A. Diño, H. Kasai, 日本物理学会 2020 秋季大会, 2020 年 9 月 8 日-11 日。

🚫 量子設計研究部門 量子機能材料設計分野

論文

- "Stability of carbon-vacancy complexes in α-Fe", Masataka Mizuno, Waka Yamada, Kazuki Sugita, Hideki Araki, Materials Science and Engineering 835(2020) 012027.
- (2) "Ultrasonic-induced excess vacancies in friction stir processing and exploration of acoustoplastic effect", Yanying Hu, Huijie Liu, Hidetoshi Fujii, Hideki Araki, Kazuki Sugita, Ke Liu, Scripta Materialia 185(2020), 117-121.
- (3) "Structure and stability of vacancy-solute complexes in Al-Mg-Si alloys", Masataka Mizuno, Kazuki Sugita, Hideki Araki, Materiallia 13 (2020) 100853.
- (4) "Vacancy-induced θ' precipitation during ultrasonic-affected friction stir welding of Al-Cu alloy", Yanying Hu, Huijie Liu, Hidetoshi Fujii, Kohsaku Ushioda, Hideki Araki, Kazuki Sugita, Ke Liu, Journal of Materials Science 55(2020), 14626-14641.
- (5) "Mechanism for stress relaxation behavior of the residual stress improving treatments with water jet peening and buffing", Lina Yu, Kazuyoshi Saida, Hideki Araki, Kazuki Sugita, Masataka Mizuno, Kazutoshi Nishimoto, Naoki Chigusa, Materials Science & Engineering A 796 (2020) 140221.
- (6) 「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,銅と銅合金 59 (2020) 19-23.

●国内会議

- (1) 「CoCrFeMnNi高エントロピー合金における空孔移動エネルギーの推定」,小川竜生,杉田 一樹,水野正隆, 薮内敦,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」,オンライン (2020/12/11).
- (2) 「Al-Mg-Si 合金のβ"相における添加元素の存在形態」,坂井智祉,水野正隆,杉田一樹,荒 木秀樹,日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部「材料物性工学談話会」,オンライン(2021/2/3)
- (3) 「CrMnFeCoNi 系高エントロピー合金における積層欠陥エネルギーの第一原理計算」,香川 晶央,水野正隆,杉田一樹,荒木秀樹,日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部「材料物性工 学談話会」,オンライン(2021/2/3)

一会していた。

論文

- "Bragg-Berry flat reflectors for transparent computer-generated holograms and waveguide holography with visible color playback capability", Seong Yong Cho, Masaru Ono, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, *Scientific Reports*, Vol.10, 18 May (2020) 8201 (10 pages). DOI: 10.1038/s41598-020-65102-0
- (2) "Orientation control of ideal blue phase photonic crystals", Eva Otón, Hiroyuki Yoshida, Przemysław Morawiak, Olga Strzeżysz, Przemysław Kula, Masanori Ozaki and Wiktor Piecek, *Scientific Reports*, Vol.10, 23 June (2020) 10148 (8 pages). DOI: 10.1038/s41598-020-67083-6

- (3) "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, Issue 14, 20 July (2020) 1902158. DOI: 10.1002/adom.201902158
- (4) "Emission Directio-Tunable Liquid Crystal Laser", Seong Yong Cho, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, *Advanced Optical Materials*, Vol.8, Issue 16, 19 August (2020) 2000375 (6 pages). DOI: 10.1002/adom.202000375
- (5) "Effects of alkyl-substituent length on photovoltaic performance of bulk heterojunction solar cells utilizing non-peripherally octaalkyltetrabenzotriazaporphyrins", Quang-Duy Dao, Akihiko Fujii, Hiromichi Itani, Yo Shimizu and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.**59**, Number 10, 1 October (2020) 101003 (6pages). DOI: 10.35848/1347-4065/abb8b8
- (6) "Extended conjugation of ESIPT-type dopants in nematic liquid crystalline phase for enhancing fluorescence efficiency and anisotropy", Wanying Zhang, Satoshi Suzuki, Tsuneaki Sakurai, Hiroyuki Yoshida, Yusuke Tsutsui, Masanori Ozaki and Shu Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.22, 23 Nov. (2020) 28393-28400. DOI: 10.1039/d0cp05415a
- (7) "Revealing the charge carrier kinetics in perovskite solar cells affected by mesoscopic structures and defect states from simple transient photovoltage measurements", Rahmat Hidayat, Adhita Asma Nurunnizar, Alvin Fariz, Herman, Erlyta Septa Rosa, Shobih, Tomohisa Oizumi, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Scientific Reports*, Vol.10, 5 Nov. (2020) 19197 (13 pages). DOI: 10.1038/s41598-020-74603-x
- (8) 「一軸溶液塗布プロセスにより作製した tert-ブチル置換フタロシアニン薄膜における分子 配向と電気特性」, 鶉野弦也, 籔内湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野修作, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 電気学会論文誌C(電子・情報・システム部門誌), Vol.140, No.11, 1 Nov. (2020) 1182-1188. DOI: 10.1541/ieejeiss.140.1182
- (9) "Alkyl chain length dependence of carrier transport in solution-processed phthalocyanine thin films evaluated via MIS-CELIV method", Woo Jin Kim, Yuki Nishikawa, Yusuke Nakayama, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.**60**, Number 3, 15 February (2021) 031004 (8pages). DOI: 10.35848/1347-4065/abdf7b
- (10) "Effects of thermal expansion and degeneracy on ambipolar carrier mobility of nonperipherally hexylsubstituted phthalocyanine", Masataka Fujisaki, Akihiko Fujii, Makoto Yoneya, Norimitsu Tohnai, and Masanori Ozaki, *Appl. Phys. Express*, Vol.14, No.4, 4 March (2021) 041001 (5 pages). DOI: 10.35848/1882-0786/abe98c
- (11) "Molecular orientation and electrical properties in tert-butylated phthalocyanine thin film fabricated by uniaxial solution coating", Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Shusaku Nagano, Hirotake Kajii, Ryo Ishiura, Akihiko Fujii, Makoto Yoneya and Masanori Ozaki, *Electron. Comm. Jpn.*, Vol.**104**, March (2021) 113–119. DOI: 10.1002/ecj.12297
- (12) "Directed self-assembly of soft 3D photonic crystals for holograms with omnidirectional circularpolarization selectivity", Seong Yong Cho, Misaki Takahashi, Jun-ichi Fukuda, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, Communications Materials, Vol.2, 31 March (2021) 39 (9 pages). DOI: 10.1038/s43246-021-00146-x
- (13) "Extreme reduction of on-resistance in vertical GaN p-n diodes by low dislocation density and high carrier concentration GaN wafers fabricated using oxide vapor phase epitaxy method", Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Naomi Asai, Hiroshi Ohta, Tomoyoshi Mishima and Yusuke Mori, Applied Physics Express, Vol.13, No.7, (2020) 071010/1-4.
- (14) "Anomalous dislocation annihilation behavior observed in a GaN crystal grown on point seeds by the

Na-flux method", Masayuki Imanishi, Kanako Okumura, Kousuke Nakamura, Tomoko Kitamura, Keisuke Kakinouchi, Kosuke Murakami, Masashi Yoshimura, Yu Fujita, Yoshiyuki Tsusaka, Junji Matsui and Yusuke Mori, Applied Physics Express, Vol.13, No.8, (2020) 085510-1/5.

- (15) "High-rate OVPE-GaN growth by the suppression of polycrystal formation with additional H₂O vapor in a high-temperature condition", Ayumu Shimizu, Shintaro Tsuno, Masahiro Kamiyama, Keiju Ishibashi, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Applied Physics Express, Vol.13, No.9, (2020) 095504-1/5.
- (16) "Absolute surface energies of oxygen-adsorbed GaN surfaces", Takahiro Kawamura, Toru Akiyama, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, Yoshihiro Kangawa and Koichi Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Vol.549, (2020) 125868-1/7.
- (17) "Local piezoelectric properties in Na-flux GaN bulk single crystals", Akira Ueda, Takeaki Hamachi, Akinori Okazaki, Shotaro Takeuchi, Tetsuya Tohei, Masayuki Imanishi, Mamoru Imade, Yusuke Mori and Akira Sakai, Journal of Applied Physics, Vol.128, No.12, (2020) 125110-1/8.

■国際会議

- "Lattice orientation control of cholesteric blue phase and Its hologram application", Masanori Ozaki, Seong Yong Cho, Hiroyuki Yoshida, *SPIE Optics and Photonics, Liquid Crystals XX*, on line, August 24–28, 2020 (Keynote presentation)
- (2) "Evaluation of Hole Mobility in Non-peripherally Alkyl-substituted Tetrabenzotriazaporphyrin Thin Films Utilizing MIS-CELIV Method", Yusuke Nakayama, WooJin Kim, Yuki Nishikawa, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials, on line, September 27-30, 2020
- (3) "Temperature Dependence Simulation of Carrier Mobility for Ambipolar Hexyl-substituted Phthalocyanine", Masataka Fujisaki, Akihiko Fujii, Makoto Yoneya, and Masanori Ozaki, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials, on line, September 27-30, 2020
- (4) "Field-induced reorientation of three-dimensional photonic structure based on blue phase liquid crystal for computer-generated holograms", Seong Yong Cho, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, SPIE Photonics West, Emerging Liquid Crystal Technologies XVI, Digital Forum, March 6-11, 2021
- (5) "Structural Analysis of Na-flux GaN by Nanobeam X-ray Diffraction: Local Lattice Constant Variation Depending on the Growth Sector", Zhendong Wu, Kazuki Shida, Takeaki Hamachi, Yusuke Hayashi, Tetsuya Tohei, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Kazushi Sumitani, Yasuhiko Imai, Shigeru Kimura and Akira Sakai, The8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8), On-Line Conference, (2021) C10-03-16.
- (6) "First-Principles Calculation of Electronic Structure of GaN with Point and Complex Defects", Satoshi Ohata, Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Masayuki Imanish, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8), On-Line Conference, (2021) C01-06-25.
- (7) "Regrowth of Li-free layer on GaN substrate produced by the Na-flux-sapphire-dissolution technique", Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Yoshimura Masashi and Yusuke Mori, The 8th international Conference on Light-Emitting Device and Their Industrial Applications (LEDIA2020), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan, (2020) LEDIA4-02.
- (8) "Suppression of the step bunching in GaN crystal using purified Na in the Na-flux method", Hyoga Yamauchi, Takumi Yamada, Masayuki Imanishi and Yusuke Mori, The 8th international Conference on Light-Emitting Device and Their Industrial Applications (LEDIA2020), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan, (2020) LEDIAp-09.
- (9) "Growth promotion of GaN point seed with lithium addition in the Sodium flux method", Kazuma Hamada, Takumi Yamada, Kosuke Nakamura, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Masashi

Yoshimura and Yusuke Mori, The 8th international Conference on Light-Emitting Device and Their Industrial Applications (LEDIA2020), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan, (2020) LEDIAp-17.

(10) "Growth of GaN Crystal with Low Oxygen Concentration and Low Dislocation Density by Na-flux PS Method with Li Addition Technique", Tatsuhiko Nakajima, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, 39th Electronic Materials Symposium (EMS-39), Online, (2020) VR-5.

• 国内会議

- (1) 「フタロシアニン誘導体の電荷輸送における温度依存性シミュレーション」,藤﨑雅隆、米谷 慎、藤井彰彦、尾崎雅則,第81回応用物理学会秋季学術講演会,10p-Z25-10,オンライン, 2020/9/10
- (2) 「低速バーコート法によるドナーアクセプター型共役高分子の超配向薄膜作成および配向 方向制御」, 籔内湧太, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演 会, 11p-Z13-2, オンライン, 2020/9/11
- (3) 「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Ⅲ」,正能拓馬,石裏遼,藤井彰彦,有田誠,須藤孝一,尾崎雅則,第81回応用物理学会秋季学術講演会,11a-Z25-10,オンライン,2020/9/11
- (4) 「バーコート法で作製した CH₃NH₃PbI₃ 薄膜の結晶方位と太陽電池特性」,大泉朋久,村田 将司,魏 銘源, 辻良太良,有田 誠,藤井彰彦,尾崎雅則,第 81 回応用物理学会秋季学術 講演会,11p-Z11-7, オンライン,020/9/11
- (5) 「低速バーコート法により誘起されるドナー・アクセプタ型共役高分子の高配向凝集形態」, 籔内湧太, 鶉野弦也, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 69 回高分子討論会, 1N16, オンラ イン, 2020/9/16
- (6) 「光重合コレステリック液晶膜の溶媒に対する応答評価」,岩田悠人,吉田浩之,尾崎雅則, 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会,10A02,オンライン,2020/10/29
- (7) 「液晶積層構造による直交円偏光への異なるベリー位相付与」、塚本脩仁、吉田浩之、尾崎 雅則、2020年日本液晶学会オンライン研究会、PC07、オンライン、2020/10/29
- (8) 「MIS-CELIV 法を用いたテトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体薄膜のキャリア移動度 評価」、中山祐介、金 宇鎮、西川裕己、藤井彰彦、尾崎雅則、令和2年度電気関係学会関西 連合大会、G6-06、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津市、2020/11/15
- (9) 「CH₃NH₃PbI₃バーコート薄膜の厚膜制御と太陽電池特性」,大泉朋久,村田将司,桑原直, 藤井彰彦,尾崎雅則,令和2年度電気関係学会関西連合大会,G6-12,立命館大学びわこ・く さつキャンパス,草津市,2020/11/15
- (10) 「液晶積層構造を用いた円偏光への異なる位相勾配付与によるベリー位相素子の新機能提案」, 塚本脩仁, 日本液晶学会 液晶物理・物性フォーラム、分子配向エレクトロニクスフォ ーラム合同企画「学生・若手研究者ネットワーキングイベント」, M, 2020/12/16
- (11)「一軸掃引塗布による π 共役高分子の配向制御:製膜条件と分子配向状態の関係」,籔内湧 太,簑輪 裕,梶井博武,永野修作,藤井彰彦,尾崎雅則,令和3年電気学会全国大会,2-073, オンライン,2021/3/9
- (12)「ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いたフタロシアニン誘導体塗布薄膜の界面物性評価」,正能拓馬,石裏遼,藤井彰彦,有田誠,須藤孝一,尾崎雅則,令和3年電気学会全国大会,2-071,オンライン,2021/3/9
- (13) 「バーコート法を用いた(100) 面に高配向した CH₃NH₃PbI₃ 薄膜の作製と太陽電池特性」, 大泉朋久,村田将司,鶉野弦也,桑原直,斎藤智樹,藤井彰彦,尾崎雅則,令和3年電気学 会全国大会,WEB12-A4, オンライン, 2021/3/9
- (14) 「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 II」, 鶉野弦也, 籔内湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野修作, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第81

回応用物理学会秋季学術講演会,11p-Z13-3,オンライン,2020/3/12

- (15)「低速バーコート法によるドナーアクセプタ型共役高分子の超配向薄膜作製および配向方 向制御 II」, 籔内湧太, 簑輪 裕, 梶井博武, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 第 68 回応用 物理学会春季学術講演会, 6p-Z17-2, オンライン, 2021/3/16
- (16)「MIS-CELIV 法を用いたアルキル置換テトラベンゾトリアザポルフィリン塗布薄膜のキャリア移動度評価」、中山祐介、金宇鎮、西川裕己、藤井彰彦、尾崎雅則、2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会、17a-Z23-8、オンライン、2021/3/17
- (17) "Directional Lasing Emission based on Self-Organized Photonic Crystals with Helical Nanostructures", SeongYong Cho, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, 2021 年第 68 回応用物 理学会春季学術講演会, 15a-B414-8, オンライン, 2021/3/17
- (18)「OVPE-GaN(高濃度酸素添加GaN)結晶黒色化の起源」,隅智亮,滝野淳一,岡山芳央,北本啓,宇佐美茂佳,今西正幸,森勇介,第68回応用物理学会春季学術講演会(2021)17a-Z27-5.
- (19)「ナノビームX線回折によるOVPE成長GaN結晶の微細構造解析」,栗谷淳,藤平哲也,濱 地威明,林侑介,滝野淳一,隅智亮,宇佐美茂佳,今西正幸,森勇介,隅谷和嗣,今井康彦, 木村滋,酒井朗,第68回応用物理学会春季学術講演会(2021)17a-Z27-6.
- (20) 「ナノビーム X 線回折による HVPE-GaN バルク結晶における単独貫通転位周辺の局所歪解 析」, 濱地威明, 藤平哲也, 林侑介, 宇佐美茂佳, 今西正幸, 森勇介, 隅谷和嗣, 今井康彦, 木 村滋, 酒井朗, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会(2021) 19p-Z29-5.
- (21) 「Na フラックスポイントシード法による低転位・大口径 GaN 結晶成長」,今西正幸,村上 航介,宇佐美茂佳,吉村政志,森勇介,第12回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会(2020) Fr-I1.
- (22)「OVPE 法で成長した GaN バルク単結晶の微細構造解析」, 栗谷淳, 藤平哲也, 濱地威明, 林侑介, 滝野淳一, 隅智亮, 今西正幸, 森勇介, 隅谷和嗣, 今井康彦, 木村滋, 酒井朗, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会(2020) 8a-Z02-1.
- (23) 「HVPE-GaN バルク結晶における貫通転位の3次元的形態 とバーガースベクトルの関係」, 濱地威明,藤平哲也,林侑介,今西正幸,森勇介,五十嵐信行,酒井朗,第81回応用物理学 会秋季学術講演会(2020) 8a-Z02-2.
- (24)「HVPE-GaN バルク結晶における a 及び a+c タイプ貫通転 位の 3 次元的伝播挙動の解析」, 濱地威明,藤平哲也,林侑介,今西正幸,森勇介,酒井朗,第 81 回応用物理学会秋季学術講 演会(2020) 8a-Z02-3.
- (25)「Na フラックスポイントシード法における薄液を活用した GaN 結晶の横方向成長促進」, 今西正幸,村上航介,山田拓海,垣之内啓介,中村幸介,北村智子,奥村加奈子,吉村政志, 森勇介,第81回応用物理学会秋季学術講演会(2020) 10p-Z02-1.
- (26)「N₂O ガスの多結晶抑制効果による OVPE-GaN 結晶の高速成長」,清水歩,神山将大,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 81 回応用物理学会秋季学術講演会(2020) 10p-Z02-4.
- (27) 「Na フラックスポイントシード法における GaN 結晶成長形状の Ga 比率_気相保持時間依存症」,藤原淳平,糸澤孝一, Ricksen Tandryo,村上航介,今西正幸,丸山美帆子,吉村政志,森勇介,第3回結晶工学×ISYSE 合同研究会(2020) P-03.
- (28) 「Na フラックス法における電気抵抗変化と GaN 結晶成長の関連性」,糸澤孝一, Ricksen Tandryo, 村上航介, 今西正幸, 丸山美帆子, 吉村政志, 森勇介, 第3回結晶工学×ISYSE 合同 研究会(2020) P-04.
- (29) 「N₂O ガスをIII族供給源に用いた OVPE 法による GaN 結晶成長」,川波一貴,清水歩,三船 浩明,神山将大,北本啓,宇佐美茂佳,今西正幸,丸山美帆子,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3回結晶工学×ISYSE 合同研究会(2020) P-05.

(30) 「N₂O ガス添加による OVPE-GaN 結晶の高速厚膜化の実現」,清水歩,神山将大,北本啓, 宇佐美茂佳,今西正幸,丸山美帆子,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3回結晶工学×ISYSE 合同研究会(2020) P-06.

●解説

(1) 「高精度 A/D 変換器の設計容易化のための機械学習の応用」,システム制御情報学会誌「シ ステム/制御/情報」,松岡俊匡, Vol. 64, No. 9 (2020) 355-360.

🏟 表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野

●論文

- (1) "Monitoring of non-thermal plasma degradation of phthalates by ion mobility spectrometry," Ladislav Moravský, Bartosz Michalczuk, Jana Hrdá, Satoshi Hamaguchi, and Štefan Matejčík (2021) *submitted*.
- (2) "Molecular dynamics study on damage formation in atomic layer etching of Silicon," Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, (2020) *submitted*.
- (3) "Amine modification of calcium phosphates by low-pressure plasma for bone regeneration," Joe Kodama, Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Miroslav Michlíček, Satoshi Sugimoto, Yuichiro Ukon, Junichi Kushioka, Rintaro Okada, Takashi Kamatani, Kunihiko Hashimoto, Daisuke Tateiwa, Hiroyuki Tsukazaki, Shinichi Nakagawa, Shota Takenaka, Takahiro Makino, Yusuke Sakai, David Nečas, Lenka Zajíčková, Satoshi Hamaguchi, Takashi Kaito, (2021) submitted.
- (4) "Molecular dynamics simulation for reactive ion etching of Si and SiO₂ by SF₅⁺ ions," E. J. C. Tinacba, T. Ito, K. Karahashi, M. Isobe, S. Hamaguchi, (2021) *submitted*.
- (5) "Susceptibility of Staphylococcus epidermidis to argon cold plasma jet by 0.2% oxygen admixture," Abdel-Aleam H. Mohamed, Abdulrahman H. Basher, Jamal Q. M. Almarashi, Salama A. Ouf, (2021) *submitted*.
- (6) "Evaluation of nickel self-sputtering yields by molecular-dynamics simulation," Nicolas A. Mauchamp, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, (2021) *submitted*.
- (7) "Development of a DC-Plasma Source for Surface Functionalization by Amino Groups," Anjar Anggraini Harumningtyas, Suprapto, Hari Suprihatin, Ihwanul Aziz, Wiwien Andriyanti, Tjipto Sujitno, Agus Purwadi, Satoshi Hamaguchi, (2020) *submitted*.
- (8) "Molecular dynamics study of damage formation in atomic layer etching of Si with halogen radicals," Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 227th Research Meeting, Silicon Technology Division, Japan Society of Applied Physics, (25 Mar. 2021, online) pp. 14-16.
- (9) "Preface to Special Topic: Invited Papers from the 2nd International Conference on Data-Driven Plasma Science," Sadruddin Benkadda, Satoshi Hamaguchi, Magali Muraglia, and Deborah O'Connell, Phys. Plasmas 28(3) (2021) 030401 (2pp).
- (10) "Characterization of descriptors in machine learning for data-based sputtering yield prediction," Hiori Kino, Kazumasa Ikuse, Hieu-Chi Dam, and Satoshi Hamaguchi, Phys. Plasmas 28 (1), (2021) 013504 (13pp).
- (11) "Production of low-energy fragment-ion beams from hexamethyldisiloxane and the irradiation of SiO⁺ ion beam to substrates with supplemental oxygen gas for SiO₂ film formation," S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **479** (2020) 13-17.
- (12) "Mechanism of SiN etching rate fluctuation in atomic layer etching," Akiko Hirata, Masanaga

Fukasawa, Katsuhisa Kugimiya, Kojiro Nagaoka, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, and Hayato Iwamoto, J. Vac. Soc. Technol. A **38**(06) (2020) 062601 (9pp).

- (13) "Production of low-energy SiCH₃⁺ and SiC₂H₇⁺ ion beams for 3C-SiC film formation by selecting fragment ions from dimethylsilane," S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **487** (2021) 85-89.
- (14) "Molecular dynamics simulation of amine groups formation during plasma processing of polystyrene surfaces," Miroslav Michlíček, Satoshi Hamaguchi, and Lenka Zajíčková, Plasma Sources Sci. Technol. 29(5) (2020) 105020 (13pp).
- (15) "Modeling characterisation of a bipolar pulsed discharge," Zoltán Donko, Lenka Zajicková, Satoshi Sugimoto, Anjar Anggraini Harumningtyas, Satoshi Hamaguchi, Plasma Sources Sci. Technol. 29(10) (2020) 104001 (pp. 13)
- (16) "Development of a Massively Parallelized Fluid-Based Plasma Simulation Code with a Finite-Volume Method on an Unstructured Grid," Kuan-Lin Chen, Meng-Fan Tseng, Ming-Chung Lo, Satoshi Hamaguchi, Meng-Hua Hu, Yun-Ming Lee, and Jong-Shinn Wu, IEEE Trans. Plasma Sci. 49(1) (2021) 104 – 119.
- (17) "Suppression of Cooking Oil Deterioration by Electromagnetic Field with Harmonics Generated by Asymmetric Circuit," Masato Kiuchi, Tatsuji Miyagawa, Plasma Medicine, **10**(2), (2020) 103–111.
- (18) "Self-limiting processes in thermal atomic layer etching of nickel by hexafluoroacetylacetone," Abdulrahman H. Basher, Ikutaro Hamada, and Satoshi Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 59(09) (2020) 090905 (3pp).
- (19) "Formation and desorption of nickel hexafluoroacetylacetonate Ni(hfac)₂ on a nickel oxide surface in atomic layer etching processes," Abdulrahman H. Basher, Marjan Krstić, Karin Fink, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A **38** (05) (2020) 052602 (11pp).
- (20) "Experimental and numerical analysis of the effects of ion bombardment in silicon oxide (SiO₂) 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) SJJA01 (pp.9).

●国際会議

- "Prediction of Physical Sputtering Yields for New Materials and an Understanding of Underlying Physics by Machine Learning," Kazumasa Ikuse, Hiori Kino, and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, PiAI Seminar Series: Physics informed AI in Plasma Science (20 April, 2020, online). [invited]
- (2) "Prediction of Etching Rates of New Processes by Machine Learning What can we learn when a machine learns?", Kazumasa Ikuse, Hiori Kino, and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Seminar Modern Problems of Plasma Physics SS 2020, Ruhr Univ. Bochum (19 June, 2020, online). [invited]
- (3) "Development of a DC-Plasma Source for Surface Functionalization by Amino Groups," <u>Anjar Anggraini Harumningtyas</u>, Suprapto, Hari Suprihatin, Ihwanul Aziz, Wiwien Andriyanti, Tjipto Sujitno, Agus Purwadi, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* International Conference on Nuclear Science, Technology, and Application (ICONSTA 2020), (23-24 November 2020, online) NT-09, p.224.
- (4) "Molecular dynamics simulation of Si and SiO₂ etching by silicon halide ions," <u>Abdullah Y. Jaber</u>, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* 18th International Conference on Thin Films & 18th Joint Vacuum Conference (ITCF-JVC) (22-26 Nov. 2020, Online) T3, p.40.
- (5) "Molecular dynamics study on the damage formation in atomic layer etching of Si with halogen radicals," <u>Erin Joy Capdos Tinacba</u>, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts*

of 18th International Conference on Thin Films & 18th Joint Vacuum Conference (ITCF-JVC) (22-26 Nov. 2020, Online) T3, p. 46.

- (6) "Interactions of Si and SiO₂ Surfaces with Energetic SiFx⁺ and SiClx⁺ Ion Beams," <u>Abdullah Jaber</u>, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* Joint International Conference on the 8th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP) and the 9th International Symposium on Functional Materials (ISFM), (17-20 January 2021, Online) TC3-2, p.190.
- (7) "Amine Formation in Carbon Polymers Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)," <u>Anjar Anggraini Harumningtyas</u>, Tomoko Ito, Michiro Isobe, Satoshi Sugimoto, Miroslav Michlichek, David Necas, Lenka Zajickova, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* Joint International Conference on the 8th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP) and the 9th International Symposium on Functional Materials (ISFM), (17-20 January 2021, Online) TA3-4, p.185.
- (8) "Construction of classical interatomic potential functions for molecular dynamics simulation of Si and SiO₂ by I⁺ ions," <u>Erin Joy Capdos Tinacba</u>, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* Joint International Conference on the 8th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP) and the 9th International Symposium on Functional Materials (ISFM), (17-20 January 2021, Online) WC1-2, p. 218.
- (9) "Molecular dynamics study of ion scattering on silicon and silicon dioxide," <u>Charisse Marie D.</u> <u>Cagomoc</u>, Michiro Isobe, Eric A. Hudson, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Contributed Papers of* the 23rd Symposium on Application of Plasma Processes (SAPPXXIII), (4-5 February 2021, Online), p.15.
- (10) "Surface Reaction Mechanisms of Atomic Layer Etching and High-Aspect-Ratio Reactive Ion Etching," <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Semicon Korea 2021, SEMI Technology Symposium (STS) (3-12, 2021, Online) S4-1 [invited].
- (11) "Numerical investigation of chemical reactions in NaCl solution exposed to atmospheric-pressure plasma," <u>Enggar Alfianto</u>, Kazumasa Ikuse, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2021) and 13th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2021) (March 7-11, 2021, online), 10aB030.
- (12) "Mechanisms of Thermal Etching of a Magnesium Oxide (MgO) by Hexafluoroacetylacetone," <u>Abdulrahman H. Basher</u>, Marjan Krstić, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* the 12th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP-12), (29 March-2 April 2021, online) O-14, p.31.

■国内会議

- "Surface fluorination of Y₂O₃ irradiated by low energy CF₃⁺ ion and F⁺ ion," <u>Hojun Kang</u>, Tomoko Ito, Junghwan Um, Hikaru Kokura, Taekyun Kang, Sungil Cho, Hyunjung Park, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, The 81st JSAP Fall Meeting (8-11 September 2020, online) 11p-Z03-7.
- (2) 「遷移金属における β ジケトンによるサーマルエッチング表面反応解析」、伊藤智子、唐橋 一浩、浜口智志、第 81 回応用物理学会秋季学術講演会(2020 年 9 月 8 日-11 日、online) 11p-Z03-9.
- (3) 「データ駆動プラズマ科学」、浜口智志、プラズマ材料科学第153委員会 第148回研究会資料「機械学習を利用したプラズマ材料プロセッシング」 プラズマ材料科学基礎講座 (パナソニックセンター東京、2020年12月18日:現地およびオンライン) 予稿集 p. 1-8 [招待講演]
- (4) "Validation of PIC/MCC simulation coupled with CRM for capacitively-coupled Ar plasma by OES

measurements," <u>FatimaJenina Tolentino Arellano</u>, Zoltan Donko, Peter Hartmann, Tsanko Tsankov, Uwe Czarnetzki, Satoshi Hamaguchi, the 68th JSAP Spring Meeting 2021 (16-19 March 2021, online) 16p-Z12-7.

- (5) "Effect of Hydrogen in the Plasma-Enhanced Atomic Layer Etching of Silicon Nitride: A Molecular Dynamics Study," <u>Jomar Unico Tercero</u>, Akiko Hirata, Michiro Isobe, Masagana Fukasawa, Magdaleno Vasquez, Jr., Satoshi Hamaguchi, the 68th JSAP Spring Meeting 2021 (16-19 March 2021, online) 17a-Z03-7.
- (6) 「βジケトンを用いた遷移金属原子層エッチング(ALE)の脱離生成物計測と反応機構解明」、 <u>伊藤智子</u>、唐橋一浩、浜口智志、第68回応用物理学会春季学術講演会、(2021年3月16-19日, online) 17a-Z03-6.
- (7) "Surface reactions of fluorinated Y₂O₃ by H⁺ and O⁺ ion irradiation," <u>Hojun Kang</u>, Tomoko Ito, Junghwan Um, Hikaru Kokura, Taekyun Kang, Sung-Il Cho, Hyunjung Park, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, the 68th JSAP Spring Meeting (16-19 March 2021, online) 17a-Z03-8.
- (8) "Global simulation of chemical reactions in a NaCl solution exposed to an atmospheric-pressure plasma," <u>Enggar Alfianto</u>, Kazumasa Ikuse, Satoshi Hamaguchi, the 68th JSAP Spring Meeting (16-19 March 2021, online) 19p-Z17-6.
- (9) 「5G・データ爆発時代の半導体製造プロセスとプラズマ技術」、浜口智志、核融合エネル ギーフォーラム全体会会合 「原型炉開発時代のプラズマ核融合科学」(2021 年 3 月 1 日、 online) [招待講演]
- (10)「プラズマ科学」、浜口智志、令和二年度大阪大学「物質・材料科学研究推進機構」大阪大学大学院工学研究科 Techno-Research Arena 「先読みシミュレーション」合同フォーラム [招待講演]
- (11) "Molecular dynamics study of damage formation in atomic layer etching of Si with halogen radicals," <u>Erin Joy Capdos Tinacba</u>, Michiro Isobe and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of* 227th Research Meeting, Silicon Technology Division, Japan Society of Applied Physics, 応用物理学会/シリコン テクノロジー分科会 第 227 回研究集会 (25 Mar. 2021, online) pp. 14-16 [invited].

●著書・解説

(1) 「プラズマを用いたシリコン原子層エッチングにおける表面反応」、唐橋 一浩, 浜口 智志、 特集「プラズマが誘起する界面反応と表面科学」 表面と真空 2020 年 63 巻 12 号 p. 616-622.

•特許

 (1) 知的財産権:「胚様体を外胚葉へと分化誘導する方法」発明者:西原祥子、三浦太一、浜口智志、特許権者:学校法人創価大学 特許第6821166号 出願番号:特願2015-231156 出願日:平成27年11月26日 登録日:令和3年1月8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

- "Production of low-energy fragment-ion beams from hexamethyldisiloxane and the irradiation of SiO⁺ ion beam to substrates with supplemental oxygen gas for SiO₂ film formation", S. Yoshimura, S. Sugimoto, T, Takeuchi, M. Kiuchi, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 479 (2020) 13– 17.
- (2) "Modeling characterization of a bipolar pulsed discharge", Zoltan Donko, Lenka Zajickova, Satoshi

Sugimoto, Anjar Anggraini Harumningtyas, Satoshi Hamaguchi, Plasma Sources Sci. Technol. 29 (2020) 104001.

(3) "Production of low-energy SiCH₃⁺ and SiC₂H₇⁺ ion beams for 3C-SiC film formation by selecting fragment ions from dimethylsilane", Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Takae Takeuchi, Kensuke Murai, Masato Kiuchi, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 487 (2021)85–89.

💮 表面反応制御設計研究部門 プラズマ応用設計分野

2論文

- "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, 62, 189-194 (2020).
- (2) "Kinetics Analysis of the Reactions between Peroxynitric Acid and Amino Acids", Takashi Yokoyama, Shinya Miyazaki, Satoshi Ikawa, Yoichi Nakashima, Katsuhisa Kitano, Chemical Research in Toxicology, 33 (7), 1633-1643 (2020).
- (3) "Kinetics of Bacterial Inactivation by Peroxynitric Acid in the Presence of Organic Contaminants", Takashi Yokoyama, Shinya Miyazaki, Hiroko Akagi, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Appl Environ Microbiol, 87: e01860-20 (2021).

国内会議

- (1) 「コロナ渦で見直された殺菌消毒技術」、北野勝久、12th 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、(2021/3/26-28).
- (2) 「プラズマ物理の研究者が異分野連携により異分野の研究者へ至る道」、北野勝久、愛媛大 理学部 RC セミナー、愛媛大学、(2021/3/23).(招待講演)
- (3) 「過硝酸溶液を用いた安全・確実な世界初の殺菌手法」、北野勝久、HACK Osaka テックミ ーティング、オンライン開催、(2021/2/24, 25).
- (4) 「過硝酸による安全・確実な新規殺菌手法」、北野勝久、ACT japan フォーラム「アカデミ ア臨床開発 Update ~永遠の戦い – 感染症~」、ライフサイエンスハブウエスト、大阪、 (2021/1/13).
- (5) 「過硝酸溶液を用いた安全・確実な世界初の殺菌手法」、北野勝久、大阪大学ベンチャーキ ャピタル×OIH×事業構想大学院大学 大阪大学発技術シーズに基づくプロジェクト創出 WS、事業構想大学院、グランフロント大阪、(2020/11/29).
- (6) 「過硝酸によるアミロイドβタンパク質の凝集抑制」、川邊春花、井川聡、北野勝久、座古 保、日本化学会中国四国支部大会、オンライン開催、(2020/11/28, 29).
- (7) 「過硝酸溶液を用いた新規皮膚消毒装置の開発」、北野勝久、未来医療シーズ SHOWCASE、 大阪大学医学部、(2020/11/25).
- (8) 「プラズマ誘起液中化学反応場における生体高分子の化学修飾」、北野勝久、井川聡、横山高史、座古保、白木賢太郎、第81回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン開催、(2020/9/8-11).(招待講演)
- (9) 「Effect of peroxynitric acid on aggregation of Amyloid β protein」、Haruka Kawabe, Satoshi Ikawa, Katsuhisa Kitano, Tamotsu Zako、第 20 回日本蛋白質科学会年会、オンライン開催、(2020/7/6-9).



- (1) フランス登録 (EP3189857、"Sterilization method, preparation for sterilization, and device for producing bactericidal liquid"、出願人:北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一).
- (2) ドイツ登録(602015061624.3、"Sterilization method, preparation for sterilization, and device for producing bactericidal liquid"、出願人:北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一).
- (3) イタリア登録(502021000008699、"Sterilization method, preparation for sterilization, and device for producing bactericidal liquid"、出願人:北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一).
- (4) スペイン登録(EP3189857、"Sterilization method, preparation for sterilization, and device for producing bactericidal liquid"、出願人:北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一).
- (5) 英国登録(EP3189857、"Sterilization method, preparation for sterilization, and device for producing bactericidal liquid"、出願人:北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一).
- (6) ヨーロッパ登録(EP3189857、"Sterilization method, preparation for sterilization, and device for producing bactericidal liquid"、出願人:北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一).
- (7) 中国登録(ZL201710798500.8、"誘電体バリア放電イオン化検出器"、出願人:品田恵、北野勝久).
- (8) 日本登録(特許第 67751141 号、"誘電体バリア放電イオン化検出器"、出願人:品田恵、北 野勝久).
- (9) 米国登録(US 10,739,309、"Dielectric barrier discharge ionization detector"、出願人: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) "Benchmark experiment of large-angle scattering reaction cross section of iron at 14 MeV using two shadow bars – Comparison of experimental results with ENDF/B-VIII –", Atsuki Yamaguchi, Kazuki Fukui, Yuki Fujiwara, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato & Isao Murata (2021), Journal of Nuclear Science and Technology, 58:1, 80-86, DOI: 10.1080/00223131.2020.1804475
- (2) "Feasibility study on image reconstruction for single-photon emission computed tomography with limited projections by neural networks", Ryota Yamauchi, Shingo Tamaki, Yuri Morizane, Sachie Kusaka, Yuichiro Manabe, Yoko Akiyama, Fuminobu Sato, Isao Murata, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A 986 (2021) 164700.
- (3) "Detailed examination of benchmark method for large angle scattering reaction cross section at 14 MeV for a flake target", Kazuki Fukui, Atsuki Yamaguchi, Yuki Fujiwara, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Proc. of the 2019 Symposium on Nucl. Data, Nov. 28-30, 2019, Kyushu University, Fukuoka, Japan, JAEA-Conf 2020-001(INDC(JPN)-206), pp. 153-158 (2020).
- (4) "Long-lived neutron-induced radioisotopes in OKTAVIAN facility conretere wall after 38 yearoperation", Fajar Panuntun, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Radiation Protection, 40[6], pp. 577-582 (2020).

●国際会議

- "A New Image Reconstruction Technique with Limited View-angle Projection Data for BNCT-SPECT", H. Inamoto, S. Takeishi, Y. Morizane, S. Tamaki, S. Kusaka, F. Sato, I. Murata, Virtual 2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (2020 IEEE NSS MIC), Oct. 31 - Nov. 7, 2020, Boston, USA, M-08-149 (2020).
- (2) "Development of Absolute Epi-thermal and Fast Neutron Flux Intensity Detectors for BNCT", Kazushi Aoki, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Symposium on Nuclear

Data 2020, Nov. 26-27, 2020, RIKEN Wako Campus, Poster/33 (2020).

- (3) "Optimization of Activation Detector for Benchmark Experiment of Large-angle Elastic Scattering Reaction Cross Section by 14MeV Neutrons", Ryohei Takehara, Kazuki Fukui, Sota Araki, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, Symposium on Nuclear Data 2020, Nov. 26-27, 2020, RIKEN Wako Campus, Poster/42 (2020).
- (4) "Nondestructive Determination of Water Content in Concrete Using Am-Be Neutron Source -Experimental Verification -/Am-Be", Yoshihiro Miyaji, Isao Murata, Fuminobu Sato, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Symposium on Nuclear Data 2020, Nov. 26-27, 2020, RIKEN Wako Campus, Poster/32 (2020).

• 国内会議

- (1) "NaI(TI)及び BGO を用いた Bayes 推定法におけるモンテカルロ式収束判定法についての検 証"、玉置 真悟、佐藤 文信、村田 勲、日本原子力学会 2021 年春の年会、3 月 17 日~ 19 日、オンライン(Zoom)、2D01 (2021).
- (2) "シンチレーション検出器を用いたモンテカルロ式 Bayes 推定法の収束特性の実験的検証"、玉置 真悟、佐藤 文信、村田 勲、日本原子力学会 2020 年秋の大会、9 月 16 日~ 18 日、オンライン開催、1M12 (2020).
- (3) "BNCT のための熱外・高速中性子束強度測定検出器の開発"、青木 計志、村田 勲、佐藤 文信、玉置 真悟、日本原子力学会 2020 年秋の大会、9 月 16 日~18 日、オンライン開催、2M03 (2020).
- (4) "Am-Be 中性子線源を用いたコンクリートの含水量非破壊測定法の実験的検証"、宮地 嘉 弘、村田 勲、佐藤 文信、玉置 真悟、日下 祐江、日本原子力学会 2020 年秋の大会、 9月16日~18日、オンライン開催、3M08 (2020).
- (5) "リアルタイムγ線スペクトル・線量同時計測システムの開発"、西村 日加里、三好 孝明、日下 祐江、玉置 真悟、佐藤 文信、村田 勲、日本原子力学会 2020 年秋の大会、 9月16日~18日、オンライン開催、1M04 (2020).

🏟 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

- "Regeneration of perpendicular exchange-biased state in high temperature regime in Pt/Co/Au/Cr₂O₃/Pt stacked films", Yu Shiratsuchi, Daisuke Tokunaga and Ryoichi Nakatani, Japanese Journal of Applied Physics 59 (2020) SEEF02.
- (2) "Giant Anomalous Hall Conductivity at the Pt/Cr₂O₃ Interface", Takahiro Moriyama, Yu Shiratsuchi, Tatsuya Iino Hikaru Aono, Motohiro Suzuki, Tetsuya Nakamura, Yoshinori Kotani, Ryoichi Nakatani, Kohji Nakamura and Teruo Ono, Physical Review Applied, 13 (2020) 034052.
- (3) "Realization of magnetoelectric effect in 50-nm-thick Cr₂O₃ thin film", Yu Shiratsuchi, Kentaro Toyoki, Tao Yiran, Hikaru Aono and Ryoichi Nakatani, Applied Physics Express, 13 (2020) 043003.
- (4) "Robust magnetic domain of Pt/Co/Au/Cr₂O₃/Pt stacked films with a perpendicular exchange bias", Yu Shiratsuchi, Saori Yoshida, Hiroaki Yoshida, Yoshinori Kotani, Kentaro Toyoki, Ryoichi Nakatani, Chiharu Mitsumata and Tetsuya Nakamura, Journal of Applied Physics 127 (2020) 153902.
- (5) "Manipulating 1-dimensional skyrmion motion by the external magnetic field gradient", Jaehun Cho, Eiiti Tamura, Chaozhe Liu, Soma Miki, Chun-Yeol You, June-SeoKim, Hikaru Nomura, MInori Goto, Ryoichi Nakatani and Yoshishige Suzuki, New Journal of Physics, 22, (2020) 103053.

国内会議

- (1) 「電気磁気効果誘起交換バイアス反転における Cr₂O₃ 膜厚の影響」,白土 優、豊木研太郎、 陶 亦然、中谷亮一、日本金属学会 2020 年秋期大会,オンライン,(2020).
- (2) 「擬ギャップを持つ反強磁性 X 相 Cr₃Al 薄膜の支配的キャリアの評価」、豊木 研太郎、林 正之、濱口峻祐、白土 優 中谷亮一、石部 貴史 中村 芳明、日本金属学会 2020 年秋期大 会, オンライン, (2020).
- (3) 「Co₂FeSi/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 界面マルチフェロイク構造における異方性磁気抵抗効果 の電界変調」、宇佐見喬政,藤井竣平,山田晋也,白土 優,中谷亮一,浜屋宏平,第44回日 本磁気学会学術講演会,オンライン, (2020).
- (4) 「Fe₃Si/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO₃ 構造の磁気伝導特性」、藤井竣平,宇佐見喬政,山田晋也,白土 優,中谷亮一,浜屋宏平,第44回日本磁気学会学術講演会,オンライン,(2020).
- (5) 「C11_b 構造を有する Cr Al(001)薄膜の作製」、濱口峻佑, 豊木研太郎, 白土 優, 中谷亮一, 第 44 回日本磁気学会学術講演会, オンライン, (2020).
- (6) 「高規則度 Cl1_b-Cr₂Al 薄膜の作製と Néel 温度の決定」,豊木研太郎、濱口峻祐、佐藤歩美、 種田利空、白土 優、中谷亮一、日本金属学会 2021 年春期大会,オンライン, (2021).
- (7) 「Al 添加 Cr₂O₃ 薄膜における自発磁化の発現」、多田龍生, 白土 優, 豊木研太郎, 中谷亮 一、日本金属学会 2021 年春期大会, オンライン, (2021).
- (8) 「電気磁気効果誘起交換バイアス反転条件の Cr₂O₃ 膜厚依存性」、白土 優, 豊木研太郎, 陶 亦然, 中谷亮一、 第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン, (2021).

颠 材料・構造・機能設計研究部門 機能分子材料設計分野

●論文

- (1) "Design of molecular water oxidation catalysts with earth-abundant metal ions", Mio Kondo, Hayato Tatewaki, Shigeyuki Masaoka, Chem. Soc. Rev., in press.
- (2) "Modulation of self-assembly enhances the catalytic activity of iron porphyrin for CO₂ reduction", Masahiro Tasaki, Yuki Okabe, Hikaru Iwami, Chiharu Akatsuka, Kento Kosugi, Kohei Negita, Sinpei Kusaka, Ryotaro Mastuda, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Small, in press.
- (3) "Electrochemical Polymerization Provides a Function-Integrated System for Water Oxidation", Hikaru Iwami, Masaya Okamura, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Angew. Chem. Int. Ed., 60, 5965-5969 (2021).
- (4) "Synthesis and structure characterization of novel centrosymmetric multinuclear Ni complexes with neutral tetradentate N6-ligand", Jeevithra Dewi Subramaniam, Sze Koon Lee, Pondchanok Chinapang, Vijayendran K. K. Praneeth, Masaya Okamura, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Pei Meng Woi, Transition Metal Chemistry, in press. DOI: 10.1007/s11243-020-00441-5.
- (5) "Photocatalytic Redox-Neutral Hydoxyalkylation of N-Heteroaromatics with Aldehydes", Hiromu Fuse, Hiroyasu Nakao, Yutaka Saga, Arisa Fukatsu, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Harunobu Mitsunuma, Motomu Kanai, Chem. Sci., 11, 12206–12211 (2020).
- (6) "Pentanuclear scaffold: a molecular platform for small-molecule conversions", Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Acc. Chem. Res., 53, 10, 2140–2151 (2020).
- (7) "Breathing New Life into Nonalternant Hydrocarbon Chemistry: Syntheses and Properties of Polycyclic Hydrocarbons Containing Azulene, Pentalene, and Heptalene Frameworks", Akihito Konishi and Makoto Yasuda, *Chem. Lett.* 2021, 50, 195. ;Vol. 50 Commemorative Highlight Review: Materials Chemistry; *Highlighted as an Inside Picture*
- (8) "Selective Activation of Aromatic Aldehydes Promoted by Dispersion Interactions: Steric and

Electronic Factors of a *π*-Pocket within Cage-Shaped Borates for Molecular Recognition", Daiki Tanaka, Yuya Tsutsui, Akihito Konishi, Koichi Nakaoka, Hideto Nakajima, Akio Baba, Kouji Chiba, and Makoto Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15023.

- (9) "Characterization of Highly Coordinated Allylgermanes: Pivotal Players for Enhanced Nucleophilicity and Stereoselectivity", Yohei Minami, Kento Nishida, Akihito Konishi, and Makoto Yasuda, *Chem. Asian. J.* **2020**, *15*, 1852.
- (10) "Catalytic Cycloisomerization of Conjugated Bisbutatrienes into Pentalene Skeletons: Synthesis and Properties of Bisbutatrienes with an Acenaphthene Backbone", Akihito Konishi, Shoya Satake, and Makoto Yasuda, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 589.

●国内会議(招待講演のみ)

- (1) 「小分子の多電子酸化/還元反応のための多核金属錯体触媒」,正岡重行,新学術領域「ハ イブリッド触媒」第4回公開シンポジウム,オンライン,2021年1月21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,招待講演,福岡大学,オンライン,2020年9月9日
- (3) 「π電子のフラストレーションを意識した共役炭化水素類の合成と物性」,小西 彬仁,GTR セミナー Organic Seminar on Zoom, オンライン開催,2020 年 7 月 13 日(招待講演).

●著書

- (1) 「CSJカレントレビュー37 高機能性金属錯体が拓く触媒科学」、近藤美欧、正岡重行(分担 執筆)、日本化学会編、(化学同人) pp. 153–159 (2020). (ISBN: 978-4-7598-1397-5).
- (2) 「CSJカレントレビュー38 光エネルギー変換における分子触媒の新展開」、近藤美欧、正 岡重行(分担執筆)、日本化学会編、(化学同人) pp. 53-60. (ISBN: 978-4-7598-1398-2).

●解説

- (1) 「5核金属錯体による小分子の多電子酸化還元反応の開発」、近藤美欧、正岡重行、Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem., 2020, 76, 59-61.
- (2) 「古くて新しい非交互炭化水素の合成と物性ールイス酸を用いた骨格形成と特異な電子構造の解明」小西彬仁,化学と工業(日本化学会誌)「飛躍する若手研究者」,73(8),642-643, (2020).

颠 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

■論文

- "Thermally Controlled Construction of Fe-Nx Active Sites on the Edge of a Graphene Nanoribbon for an Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction", Koki Matsumoto, Akira Onoda, Tomoyuki Kitano, Takao Sakata, Hidehiro Yasuda, Stéphane Campidelli, and Takashi Hayashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, in press.
- (2) "Construction of a whole-cell biohybrid catalyst using a Cp*Rh(III)-dithiophosphate complex as a precursor of a metal cofactor", Shunsuke Kato, Akira Onoda, Alexander R. Grimm, Ulrich Schwaneberg and Takashi Hayashi, *J. Inorg. Biochem.*, **2021**, in press.
- (3) "A Supramolecular Assembly of Hemoproteins Formed in a Star-Shaped Structure via Heme–Heme Pocket Interactions", Julian Wong Soon, Koji Oohora, Shota Hirayama and Takashi Hayashi, *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, *22*, 1012.
- (4) "Directed Evolution of a Cp*Rh^{III}-Linked Biohybrid Catalyst Based on a Screening Platform with

Affinity Purification", Shunsuke Kato, Akira Onoda, Naomasa Taniguchi, Ulrich Schwaneberg and Takashi Hayashi, *ChemBioChem*, **2021**, *22*, 679–685.

- (5) "Effect of Molecule–Substrate Interactions on the Adsorption of *meso*-Dibenzoporphycene Tautomers Studied by Scanning Probe Microscopy and First-Principles Calculations", Tomoko K. Shimizu, Carlos Romero-Muñiz, Oleksandr Stetsovych, Jaime Carracedo-Cosme, Michael Ellner, Pablo Pou, Koji Oohora, Takashi Hayashi, Ruben Perez and Oscar Custance, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 26759–26768.
- (6) "Chiral paddle-wheel diruthenium complexes for asymmetric catalysis", Taku Miyazawa, Takuro Suzuki, Yuhei Kumagai, Koji Takizawa, Takashi Kikuchi, Shunsuke Kato, Akira Onoda, Takashi Hayashi, Yuji Kamei, Futa Kamiyama, Masahiro Anada, Masahiro Kojima, Tatsuhiko Yoshino and Shigeki Matsunaga, *Nat. Catal.*, 2020, *3*, 851–858.
- (7) "Incorporation of a Cp*Rh(III)-dithiophosphate Cofactor with Latent Activity into a Protein Scaffold Generates a Biohybrid Catalyst Promoting C(sp²)–H Bond Functionalization", Shunsuke Kato, Akira Onoda, Alexander R. Grimm, Kengo Tachikawa, Ulrich Schwaneberg and Takashi Hayashi, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 14457–14463.
- (8) "Methane Generation and Reductive Debromination of Benzylic Position by Reconstituted Myoglobin Containing Nickel Tetradehydrocorrin as a Model of Methyl-coenzyme M Reductase", Yuta Miyazaki, Koji Oohora and Takashi Hayashi, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 11995–12004.
- (9) "Fluoride Anion-Initiated Bis-trifluoromethylation of Phenyl Aromatic Carboxylates with (Trifluoromethyl)trimethylsilane", Kenjiro Takahashi, Yusuke Ano and Naoto Chatani, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 11661–11664.
- ●国際会議・国内会議
- (1) 「パラジウム触媒によるブロモアルキンを用いたアルケンの 1,1-ブロモアルキニル化」 阿野 勇介、河合夏生、茶谷直人、日本化学会第 101 春季年会(2021)、オンライン開催、2021 年 3月21日.
- (2) 「Pd 触媒による 3-アリールシクロブタノンの炭素-炭素結合切断を経る異性化反応」高橋 大地、阿野 勇介、茶谷 直人、日本化学会第 101 春季年会(2021)、オンライン開催、2021 年 3月 21 日.

●著書・解説等

(1) "Myoglobins engineered with artificial cofactors serve as artificial metalloenzymes and models of natural enzymes" Koji Oohora and Takashi Hayashi, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1940–1949.



- (1) JSPS Research Fellowship for Young Scientists: Abdulrahman H. Basher (表面反応制御設計研究 部門 表面反応設計分野), April 2020–March 2022
- (2) JSPS Research Fellowship for Young Scientists: Charisse Marie D. Cagomoc (表面反応制御設計 研究部門 表面反応設計分野), April 2020–March 2023.
- (3) 生產技術振興協会海外論文発表奨励賞「Hyper-Orientated Thin Film of Donor-Acceptor Conjugated Polymer Derived from "Slow Bar-Coating Process"」籔内湧太,尾崎雅則, 2020/4/10
- (4) ナノ構造・エピタキシャル成長分科会研究奨励賞、「Na フラックスポイントシード法による低転位・大口径 GaN 結晶成長」、今西正幸、2020/07/31,日本結晶成長学会
- (5) 第 42 回(2020年度)応用物理学会論文賞、「"Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method", Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Takumi Yamada, Keisuke Kakinouchi, Kosuke Nakamura, Tomoko Kitamura, Kanako Okumura, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, Appl. Phys. Express 12 (2019) 045508」、 今西正幸,村上航介,山田拓海,垣之内啓介,中村幸介,北村智子,奥村加奈子,吉村政志, 森勇介、2020/09/08、公益社団法人 応用物理学会
- (6) フラーレンナノチューブグラフェン学会若手奨励賞、"Visualization of thermal transports on bundled carbon nanotubes by monitoring evaporation of gold nanoparticles"、 濱﨑拡 (量子設計 研究部門・量子表面構造設計分野)、2020/9/16-18.
- (7) 日本原子力学会 2020 年秋の大会、学生連絡会ポスターセッション奨励賞、"Am-Be 中性子 線源を用いたコンクリートの含水量非破壊測定法の実験的検証"、宮地 嘉弘、村田 勲、 9月16日~18日、オンライン開催 (2020).
- (8) Finalist for the Coburn & Winters Awards, AVS 67th International Symposium & Exhibition (AVS 2020): Erin Joy Capdos Tinacba (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), Oct. 24, 2020.
- (9) 2020 年日本液晶学会オンライン研究会 ポスター賞(虹彩賞)「液晶積層構造を用いた直交 円偏光へのベリー位相付与」塚本脩仁,尾崎雅則,2020/10/30
- (10) Best poster award: Symposium on Nuclear Data 2020, RIKEN Wako Campus, Poster/33 (2020),
 "Development of Absolute Epi-thermal and Fast Neutron Flux Intensity Detectors for BNCT", Kazushi Aoki, Isao Murata, Nov. 26-27, 2020.
- (11) Best poster award: Symposium on Nuclear Data 2020, RIKEN Wako Campus, Poster/42 (2020), "Optimization of Activation Detector for Benchmark Experiment of Large-angle Elastic Scattering Reaction Cross Section by 14MeV Neutrons", Ryohei Takehara, Isao Murata, Nov. 26-27, 2020.
- (12) 令和2年電気関係学会関西連合大会連合大会奨励賞「CH₃NH₃PbI₃バーコート薄膜の厚膜制御と太陽電池特性」大泉朋久,尾崎雅則,2021/1/11



特任教授	唐橋 一浩
特任教授	Benkadda, Sadruddin
特任教授	Donko, Zoltan
特任教授	木内 正人
特任教授	Matejčík, Štefan
特任教授	Wu, Jong-Shinn
特任准教授	Zajíčková, Lenka
特任研究員	幾世 和将
特任研究員	礒部 倫郎
特任研究員	小沼 和夫
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
特任研究員	横山 高史
特任技術職員	赤木 裕子
招へい研究員	Grammatikopoulos, Panagiotis
招へい研究員	Kutasi, Kinga
招へい研究員	Tercero, Jomar Unico
招へい研究員	Toulkeridou, Evropi
招へい研究員	Dinh, Van An
JSPS 特別研究員	Yassin, Abdulrahman Hikmat B.
JSPS 特别研究員	Cagomoc, Charisse Marie
特任技術職員	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.8 令和2 (2020)年度

令和3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/



