

アトミックデザイン  
研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies

アニュアルレポート  
Vol.9  
[令和3(2021)年度]



大阪大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Osaka University





# 目次

---

巻頭言 「わかろうとすること」 .....	2
令和3年度 組織 .....	4
令和3年度 研究成果 .....	5
量子設計研究部門	
量子表面構造設計分野 .....	6
量子機能材料設計分野 .....	12
機能デバイス設計分野 .....	16
表面反応制御設計研究部門	
表面反応設計分野 .....	25
プラズマ物性設計分野 .....	29
プラズマ応用設計分野 .....	31
環境反応設計分野 .....	35
材料・構造・機能設計研究部門	
コンポジット材料設計分野 .....	38
機能分子材料設計分野 .....	40
分子集積設計分野 .....	44
センター関連研究集会・刊行物等 .....	48
研究業績一覧 .....	49
受賞一覧 .....	77
職員名簿 .....	78

## 「わかろうとすること」

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）

平成25年度（2013年度）に開設しました当センターも、今年度をもって10年の時限を向かえます。原子・分子構造の理解と制御から、仕様に応じた原子・分子のデザインを目指した当センターは、プラズマ理工学、半導体工学から、固液を問わない材料・溶液等の創製に関わる分野、そして量子力学に立脚した材料デザインの計算科学の分野といった幅広い研究分野を推進してきました。研究のみならず、国際協働の研究組織の展開、アジアを軸にした教育組織への展開を通じて、アトミックデザインに関わる幅広い教育研究を担ってきました。この間、多くの方にご指導、ご鞭撻を頂戴し、センターの発展に多大なご協力を賜りましたことを改めて厚く御礼申し上げます。

先端的な研究機器や大規模シミュレーションによる精度の高い予測技術が著しく進歩した背景には、研究者が未知なるものをわかりたいと思い、わかろうとする絶え間ない努力が大きな牽引力になっていることは言うまでもありません。絵本作家として有名な五味太郎さんが、「大人問題」という書物の中で、「比較的感動の少ない人生を歩んでいる人に、なぜか感動好きが多い」と記載されています。この真意は、感動とは、本来不意に襲うものであり、しばらくは訳のわからないものなのだとされています。前もって設定などできないものなので、安っぽい感動の輪を拵げようとするのは何とも気持ち悪いと批評されています。そして、「いちばん必要なのは、“わかっている人”ではなく、現役でやっている人、つまり今でも“わかろうとする人”です。」と指摘されています。この考え方は、学術の発展に寄与する研究者の資質に類似していると思います。大きな発見につながらなくても、学術分野の発展に貢献してきた研究者の日々の活動において、感動はそれほど簡単に得られるものではなく、当該者としての感覚のみならず第三者的な意識と視点を持ち続け、知識と知識、知見と知見、あるいは知識と知見が結びついた瞬間に大きな感動を密かに持つことが多いと思います。明治の作家、幸田露伴が娘 幸田文に、本を読んで「わかる」という意味を教えた中で、「知識は知識を呼び、それらの先端が伸び、あるとき急に牽きあって結びつくことをわかると言う」と話したことが最近の新聞で紹介されていました。共通する部分があると思います。

「わかろうとする人」が研究をすすめる上で、どのような環境が望ましいのかは多くの意見があるところです。個人の研究として邁進するタイプ、同じ分野の研究者あるい

---

は一つの目標に対して貢献できる異なる分野の研究者が組織を形成し集中して進めていくタイプ、具体的な目標設定がしづらい反面イノベーティブな発想を生み出すことのできる学際融合のタイプ等、その時代に応じた組織作りが進められてきました。プラズマ理工学に特化した当センターの出発点「超高温理工学研究施設」（1967年4月）から、学際融合型の研究センターとしての「原子分子イオン制御理工学センター」（2003年4月）、そしてそれを引き継いだ現在の「アトミックデザイン研究センター」（2013年4月）は、前述したいずれかのタイプに属すると思いますが、時代に応じた組織の変化を見て取れます。学術論文の総量、論文引用率等に代表される研究力が世界の中で弱まっている昨今の我が国において、どのような体制がそれらを改善する環境になるのか議論が必要な観点と思います。

今年度でもって当センターは時限を向かえますので、このセンターとしては最終年度になります。これまでの10年間でご協力を賜りました関係各位に再度厚く御礼申し上げますとともに、「わかろうとする人」は今も、これからも研究活動を絶え間なく継続しますので、引き続きのご指導、ご鞭撻を頂戴しますようお願い申し上げます。

令和4年4月



 **アトム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			

 **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)
--------------	-----------	---------------

 **表面反応制御設計研究部門**

表面反応設計分野

浜口 智志 教授	吉村 智 准教授	伊藤 智子 助教
----------	----------	----------

プラズマ物性設計分野

杵本 敏司 准教授
-----------

プラズマ応用設計分野

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

環境反応設計分野

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

正岡 重行 教授(兼任)	小西 彬仁 助教
--------------	----------

分子集積設計分野

林 高史 教授(兼任)	阿野 勇介 助教
-------------	----------



令和3（2021）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：カーボンナノチューブの接触抵抗評価

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。本研究室では種々の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単位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。2021年度は、CNT 一本レベル、CNT のなす単一ナノ界面レベルの熱動態解明を目指して進めてきた透過電子顕微鏡(TEM)その場観察研究において、接触界面抵抗評価に関して得られた知見について紹介する。

## 2. CNT 1本レベルの界面抵抗評価

CNT は、優れた熱伝導率[1, 2]や実用材料である Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系に匹敵するゼーベック効果の発現[2]が報告されており、CNT を配向させたり膜状に堆積させた凝集体を放熱材料や熱電変換材料として用いる応用展開が期待される。特に、CNT 凝集体からなるフレキシブル熱電デバイスを実現するためには、単一 CNT の特性だけでなく、CNT のなす凝集体の形態や異種物質との接点の構造が、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本質的に理解し、制御していくことが必須だが、そのためには単一ナノ界面レベルでの特性計測が重要である。これまで、本研究室では、CNT を局所加熱したときの温度分布を、金属ナノ粒子の相変態や構造変化を温度マーカーとして検出する方法を確立してきた[3, 4]。その結果、CNT が束をなす凝集構造(バンドル)における熱伝導異方性を可視化し、バンドルを横切る方向、すなわち CNT を横断する方向の熱伝導率は、個々の CNT をなすグラフェン層内の熱伝導が支配的なバンドル長手方向の熱伝導率の約 1/200~1/500 になることや[3-5]、そのよう

な異方性は CNT 一本一本の結晶完全性よりもバンドル中の CNT の配向性や CNT-CNT 界面の構造に影響を受けていることを明らかにした [5]。一方、異種物質との接点に関して、CNT のデバイス応用では、単一の CNT や CNT フィルムなどに金属電極を配線することが多く、そこで形成される CNT-金属界面に存在する電氣的、熱的な接触抵抗はデバイスの電気特性の変化や電極の融解を引き起こす懸念があることから、十分な理解が必要とされている。一本の CNT-電極間、および、配向 CNT-電極間での接触熱抵抗についてこれまで報告されている計測値は CNT 一本あたりに換算すると大きなばらつきがあり [6, 7]、接触の形態はその主要因の一つと推察される。また電子デバイス中の CNT のように通電した状態で熱抵抗を計測した例はない。そこで、CNT-電極間の接触の形態を明らかにした上で通電時の接触熱抵抗を調べるため、TEM 内で CNT 1本を電極に架橋して通電加熱を行った[8]。

実際の実験では、Fig. 1 の模式図のように平坦な導電性基板から突出するように担持した多層 CNT に対し、TEM 内でマニピュレータを用いて導電性プローブを接触させた。このとき、プローブと CNT にあらかじめ蒸着した 1 個~数個のスズ(Sn)ナノ粒子を介して接触させ、通電加熱により Sn 粒子を融解させることで接触界面を溶接している。これによりプローブ-CNT 間の電気抵抗を低減させた。このように架橋 CNT の一端を点接触的に接合した状態で再度通電加熱し、電気抵抗計測および温度分布評価を行った。

## 3. CNT 一本の電気抵抗率の計測

一般に、架橋 CNT の二端子計測により得られる電気抵抗の値は、架橋された CNT 自体の抵抗に加え、接触抵抗、基板や系全体の抵抗の総和となる。本研究室ではマニピュレータを用いてプローブが CNT に接する位置を精密に制御して決められることから、CNT の架橋長を変えながら抵抗計測を行える。このとき、二端子計測で得られる抵抗値の変化は単純に CNT の架橋長に依存することから、CNT そのものの単位長さあたりの電気抵抗が求められる。実際に 3 本の多層 CNT に対して計測した電気伝導率が  $0.7\sim 1.9\times 10^{-6}\Omega\cdot m$  であることを確認した。

## 4. 接触熱抵抗のある架橋 CNT における温度勾配の検出

Fig. 1 の TEM 像のような架橋 CNT の両端に電圧を印加して通電加熱を行う場合、架橋 CNT に形成され

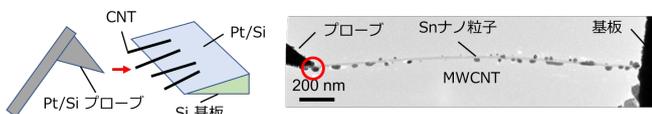


Fig. 1. 多層 CNT 一本の架橋形成。

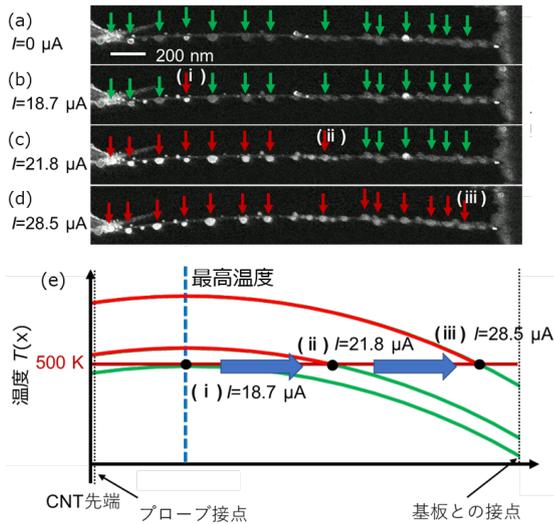


Fig. 2. CNTの通電加熱により形成される温度勾配の評価。(a)通電前および(b)-(d)電流印加時の暗視野TEM像。緑、赤の矢印は、それぞれ固体、液体のSn粒子（融点500 K）を示す。(e)CNT上で500 Kに到達した位置(i)(ii)(iii)から推測されるCNT上の温度勾配。

される温度勾配は、理想的な系ならばCNTの中央が最も温度が高くなる放物線を描くはずである。しかしながら、実際の系では電極との接点に熱抵抗が存在すること、また、電気的な接触抵抗による接点での発熱も生じる。実際に通電加熱時のCNTおよびその上に担持されたSnナノ粒子を暗視野TEM観察した結果をFig. 2に示す。融点(約500K)に達したSn粒子が液体になることで暗視野像コントラストに変化が生じることを利用して、500K以上の領域を検出した。Snナノ粒子が最初に融解した、すなわち最初に500Kに到達した地点はCNT中央部よりも、プローブとの接点に近い位置になることが分かる(Fig. 2(b))。さらに、印加電流の値を大きくしながらSnナノ粒子の相変態をモニタすることにより、500Kに到達した領域の推移を観察できる(Fig. 2(c)(d))。この結果から、通電加熱時の最高温度点が最初にSnナノ粒子が融解した位置(Fig. 2(b)の(i))のまま、系全体の温度が上がったと仮定すると、CNT上の温度勾配はFig. 2(e)のイラストに示したような推移を示すと推察される。

## 5. CNT-プローブ間の電氣的・熱的接触抵抗の見積り

以上に紹介した、電気抵抗率計測および温度勾配の見積りを行った結果を元に、COMSOLソフトウェアを用いて有限要素法による通電加熱シミュレーションを行い、Sn粒子を介して接合されているプローブ-CNT間の接触熱抵抗を見積もった。実際の計算では、CNTと同等の熱伝導率[8]および電気抵抗率(計測値)を有する梁が電氣的・熱的な抵抗を有する薄い層を介して十分大きな熱浴に接続された単純なモデルを用いた。梁両端の接触部における電気抵抗および熱抵抗の4つを

求めるべきパラメータとし、このうち梁の両端における接触電気抵抗の和の値は、二端子計測により得られる抵抗値からCNTの抵抗を差し引いた値とした。これら4つのパラメータを変化させながら、実験と同程度の電流を梁に流したときの温度勾配を計算し、実験結果と一致する条件を求めた。3本の異なる多層CNTについて実験結果とのフィッティングを行った結果、CNTと比較的大きな面積で接触している基板側の接触電気抵抗、接触熱抵抗は、いずれも大きな差はなく、それぞれ0.5 kΩ,  $1 \times 10^7$  K/W程度であった。一方で、CNT-プローブ間の接触熱抵抗に着目すると、CNTの接触形態に依存するとみられる違いが確認された。粒径50nm程度のSnナノ粒子を介してプローブと接合する場合、接触電気抵抗、接触熱抵抗の値はそれぞれ10kΩ,  $6 \times 10^7$  K/Wであった。いずれも基板側よりも高くなる傾向が見られたが、これは接触面積の違いを考えれば妥当と言える。また、接触熱抵抗に関しては先行研究で計測されている単一CNT-金電極間の接触抵抗の値[5]と同程度であった。また、得られた値には印加電流を高くしたときの温度変化の影響は見られなかった。さらに、同一CNT上で、数カ所の異なる位置にある同程度のサイズのナノ粒子を介して接点を形成し、接触抵抗を見積もった結果はほぼ同じであった。このことは、同等の接触形態を形成すれば再現性良く安定に単一界面レベルでの接触抵抗が評価できていることを示唆する。一方で、接合を形成するSn粒子が粒径25nm以下の場合、同一CNT上の異なる3点で同様に接触抵抗を評価した結果、接触電気抵抗の値は12~15kΩとほぼ変わらないのに対し、接触熱抵抗は $10^7 \sim 1 \times 10^9$  K/Wと、接点によって大きく異なる値が見積もられた。接点をなすCNT-金属界面を小さくしていくと、このスケールでは電氣的には安定な接触抵抗が得られていても、熱的には不安定になることが示された。今後、界面構造の高分解能観察により、その要因を明らかにしていくことにより経験則的知見の蓄積を重ね、ナノスケール界面構造制御による熱伝導、電気伝導制御法確立に繋げていきたいと考えている。

## 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] M. T. Pettes et al., Adv. Funct. Mater. 19, 3918, (2009).
- [2] Y. Nakai et al., Appl. Phys. Express 7, 025103, (2014).
- [3] H. Hamasaki et al., Nano Lett. 21, 3134 (2021).
- [4] H. Hamasaki et al., Phys. Rev. Mater. 6, L023001 (2021).
- [5] 沖裕樹, 2021年度大阪大学卒業論文.
- [6] J. Hirotsu et al., Nanotechnology 22, 315702, (2011)
- [7] W. Yu et al. Nano Res. 14(8), 2471 (2021).
- [8] 永濱壯吾, 2021年度大阪大学修士論文.

## Surface as a Foundation for Realizing Designer Materials

### - Wizardry with the Surface and Some Hints from Nature -

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]

Gold-bearing rocks would be just like any other rock, unless one realizes that it is a gold-bearing rock, has the technology to extract the gold, mold and shape it into beautiful ornaments, jewelry, and other possible applications. A situation reminiscent of the proverbial *casting of pearls before swines* [3] or the *cat with the oval gold coin*. So, 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? 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 hints of this in textbooks on condensed matter physics. The colloquially known textbook *Kittel* [4] starts with the topic of structures. *Ashcroft & Mermin* [5], notable for their deliberately unorthodox development of the subject of condensed matter physics, could only go so far as three chapters before succumbing.

The Born-Oppenheimer approximation [6,7], 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* [8] further stress the importance of surfaces play.

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

#### 2. Corrosion Control/Mitigation

Ten years ago, studies estimate that corrosion worldwide amounts to an annual cost of 3–4% of the Gross Domestic Product (GDP) of the world's

industrialized countries [9]. This makes corrosion one of the central topics in materials science, especially, the initial stages.

Corrosion occurs as a gradual destruction of materials, usually metals, as a result of chemical reaction with an oxidant, usually oxygen, upon exposure to moisture in the air or certain substances. One could think of it as essentially an electrochemical process involving the oxidation of a metal (anodic reaction, esp., metal dissolution:  $M \rightarrow M^{n+} + ne$ ; M: metal, e: electron,  $n$ : integer). Charge neutrality conditions require consumption of the liberated electrons by some reduction (cathodic) reactions (e.g., hydrogen evolution or oxygen reduction). All metals are susceptible to corrosion, starting from the surface, and proceeding into the bulk. A notable exception is gold. Thus, materials structures and properties may end up different from what one would expect due to changes introduced by corrosion and/or other impurities. Hence, the need to introduce some measures of mitigation to assure robustness of the desired properties.

#### 2.1. Controlled Surface Segregation with Alloying (cf., [10] 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.

#### 2.2. Non-toxic Corrosion Inhibitors (cf., [11] and references therein)

Corrosion could be mitigated by introducing inhibitors at one of the elementary reaction steps, e.g., transport of species in solution, adsorption of species on the surface of solid phases, and transfer of electronic load. In addition, the inhibitors need to be nontoxic, stable at relevant temperatures, effective even in very small amounts/low concentrations, and inexpensive. Here, we report theoretical (calculations) and experimental (electrochemical) studies performed to evaluate the performance of two xanthene derivatives as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. We also

performed oral in vivo toxicological studies to confirm the non-toxicity of our inhibitors. These studies indicate the abundance of natural products and nature as sources of solutions for material control.

### 3. Joining Dissimilar Materials (cf., [12] and references therein)

Being able to join dissimilar materials allows design engineers to create new structures or parts with tailor-engineered properties, e.g., exhibiting high temperature resistance in one area and good corrosion resistance in another. Notable examples include polymer-metal composites used in various specialized applications. All these applications fundamentally start with polymer adhesion on metal surfaces. Here, we showed that metal oxide surfaces catalyze the formation of intermediate defluorinated tetrafluoroethylene (TFE) radicals, resulting in enhanced binding on the corresponding metal oxide surfaces. As expected, reactivity of the corresponding metal oxide surfaces depends on the oxygen coordination of metal surface atoms. Thus, introducing oxygen vacancies and non-ionizing radiations to form intermediate radicals could promote binding of polymers to metals and metal-oxide surfaces, allowing for better materials design.

### 4. Remarks

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] Gospel of Matthew, Chapter 7, Verse 6.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed. (John, Wiley & Sons, 2005)
- [5] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389** (1927) 457-484.
- [7] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, New York, 1954).
- [8] A. Okiji, Y. Murata, K. Makoshi, H. Kasai, *Surface Science* **363** (1996) vii-viii.
- [9] G. Schmitt, M. Schütz, G. F. Hays, W. Burns, E.-H. Han, A. Pourbaix, G. Jacobsen, Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control, World Corrosion Organization ([https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications/\\_whitepaper.pdf](https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications/_whitepaper.pdf)).
- [10] Y. Tsuda, J.S. Gueriba, T. Makino, W.A. Diño, A. Yoshigoe, M. Okada, *Scientific Reports* **11** (2021) 3906-1-8.
- [11] N. Arrousse, R. Salim, A. Abdellaoui, F.E. Hajjaji, B. Hammouti, E.H. Mabrouk, W.A. Diño, M. Taleb, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **120** (2021) 344-359.
- [12] J.S. Gueriba, N.E.A. Salehuddin, W.A. Diño, K. Washika, H. Nakamura, T. Kawafuchi, *Scientific Reports* **11** (2021) 21551-01-8.

## 局所体積における保存則に基づく原子スケールの輸送量の算出

藤原 邦夫

### 1. はじめに

界面における熱輸送現象は自然界だけでなく工業的な場面でも多く見られ、界面熱輸送機構の解明と精密な制御は、界面において律速を受ける熱エネルギーの輸送をさらに効率よく制御することにつながり、省エネルギー社会において重要である。

界面における熱輸送機構を解明するためには原子スケールまで立ち戻る必要があり、これまでに分子動力学を用いた種々の研究がなされてきた。しかし、原子スケールにおいて原子や分子を離散的に意識せざるを得ない空間で熱流がどこをどの程度流れているか、基礎的な系ですらこれまでに特定されたことはなかった。これまでの著者らの研究で、界面熱抵抗の発生機構の解明と界面熱輸送の精密な制御を目指して、1原子以下のスケールの空間分解能の局所において、輸送量を算出する解析技術を構築してきた<sup>(1,2)</sup>。そして古典分子動力学法に基づき、1原子スケール以下の空間分解能の局所で熱流を検出し可視化することで、固液界面を通過する熱流の新しい描像を明らかにした<sup>(1,2)</sup>。ただし、これまでの研究では2次元平面での輸送量の算出に限られており、3次元的な空間分布としての輸送量の算出やその輸送特性の解明はなされていなかった。本稿では、原子スケールの固液界面における輸送量の算出方法と輸送量の3次元的な構造を明らかにした結果に関して報告する<sup>(3)</sup>。

### 2. 解析方法

巨視的な系における保存則に対して、原子・分子の座標や速度を考慮した微視的な輸送方程式を式(1)、式

(2)のように記述することができる<sup>(3)</sup>。ここで、 $P_{\alpha\beta}$ は応力、 $J_{\alpha}$ は熱流束を示している。式中の文字の説明に関しては、参考文献<sup>(3)</sup>中に記載がある。計算系は、12-6 Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル関数で相互作用する粒子で構成され、固体壁面間に流体分子が液体として充填されている基礎的な系を用いた。計算系内において、界面に対して法線方向(温度勾配方向)を $z$ 方向、接線方向を $x, y$ 方向と定義している。本研究では計算系内の $z$ 方向上部に位置する壁面の温度を低温、下部に位置する壁面を高温になるように Langevin 法で制御することで系内に熱流束を生じさせた。ここで、液体、固体はそれぞれ Ar 分子、Pt 原子で構成され、物理量は Ar 分子の代表長さ( $\sigma_{ff} = 3.40 \times 10^{-10}$  m)、エネルギー( $\epsilon_{ff} = 1.67 \times 10^{-21}$  J)、質量の値を用いて無次元化を行っている。本研究では、液相-固相間の濡れ性のパラメータ( $\epsilon_{fs}$ )を計算条件によって値を変更して解析を行った。特に、下壁面近傍の固液界面に着目し、固液界面内領域の1原子以下のスケールの分解能で定義される局所領域(図1)において、分子動力学に基づき輸送量を算出した。

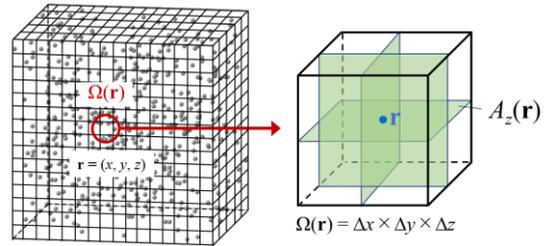


図1 局所体積の定義。

$$P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{A_{\alpha}} \sum_{\xi} \sum_i^{N_{\xi}} m_{\xi,i} [v_{\xi,i,\alpha} - v_{\alpha}(\mathbf{r}_{\xi,i}, t)] [v_{\xi,i,\beta} - v_{\beta}(\mathbf{r}_{\xi,i}, t)] \delta(\alpha_{\xi,i} - \alpha) \Pi\left(\frac{\beta_{\xi,i} - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_{\xi,i} - \gamma}{\Delta\gamma}\right) - \frac{1}{4A_{\alpha}} \sum_{\xi} \sum_{\zeta} \sum_i^{N_{\xi}} \sum_{j \neq i}^{N_{\zeta}} F_{\xi i, \zeta j, \beta} [\text{sgn}(\alpha - \alpha_{\xi,i}) - \text{sgn}(\alpha - \alpha_{\zeta,j})] \Pi\left(\frac{\beta_{\alpha} - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_{\alpha} - \gamma}{\Delta\gamma}\right), \quad (1)$$

$$J_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{A_{\alpha}} \sum_{\xi} \sum_i^{N_{\xi}} e_{\xi,i} [v_{\xi,i,\alpha} - \bar{v}_{\alpha}(\mathbf{r}_{\xi,i}, t)] \delta(\alpha_{\xi,i} - \alpha) \Pi\left(\frac{\beta_{\xi,i} - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_{\xi,i} - \gamma}{\Delta\gamma}\right) - \frac{1}{4A_{\alpha}} \sum_{\xi} \sum_{\zeta} \sum_i^{N_{\xi}} \sum_{j \neq i}^{N_{\zeta}} \mathbf{F}_{\xi i, \zeta j} \cdot [v_{\xi,i} - \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t)] [\text{sgn}(\alpha - \alpha_{\xi,i}) - \text{sgn}(\alpha - \alpha_{\zeta,j})] \Pi\left(\frac{\beta_{\alpha} - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_{\alpha} - \gamma}{\Delta\gamma}\right), \quad (2)$$

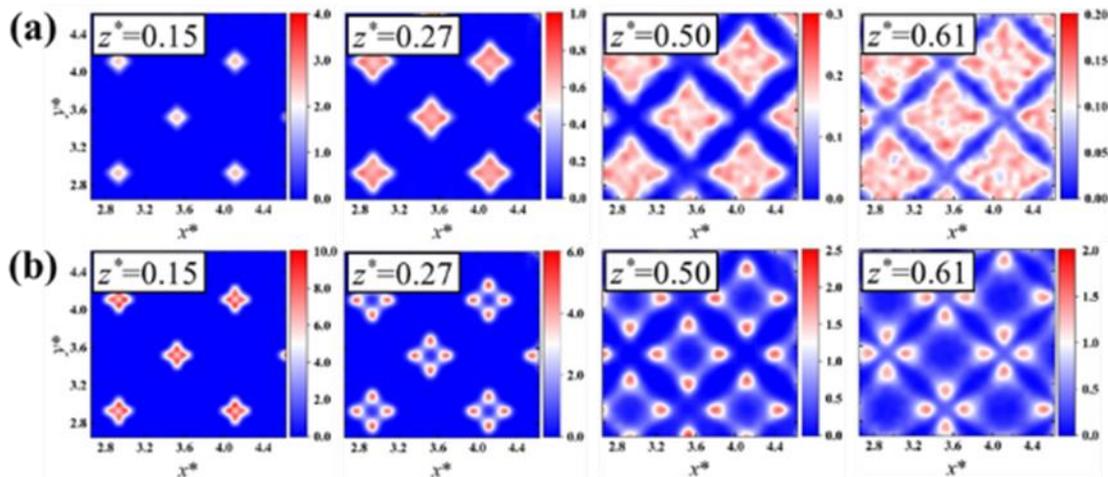


図2 固液界面内における3次元熱流構造（各  $z$  方向高さにおける断面で表示）。(a) 濡れ性が悪い場合。(b) 濡れ性が良い場合。

### 3. 結果

図2に、固液界面における熱流 ( $z$  方向成分) の3次元的空间分布を示す。ここで、 $z = 0.15$  が固体原子表面に近い位置であり、 $z = 0.61$  が液体側に近い位置である。図2(a)は濡れ性が悪い場合 ( $\epsilon_{fs} = 0.5$ )、図2(b)は濡れ性が良い場合 ( $\epsilon_{fs} = 2.0$ ) を示している。 $z = 0.15$  にて5つの強い熱流束を示す場所が確認できるが、これは、表面固体原子の存在位置に対応している。液相側に近づくにつれて熱流は弱くなるが、濡れ性が悪い場合と比較して濡れ性が良い場合には液相近傍でも熱流の指向性が保たれていることがわかる。この描像は、濡れ性が良い場合に熱輸送量が向上することと強く相関がある。今回の3次元熱流構造の特定により、1次元的に空間平均された熱流との定量的な比較が可能となった。条件に依存するが、3次元熱流構造においては液相近傍でも1次元熱流と比較して数倍の熱流束の値を示すことが分かった。

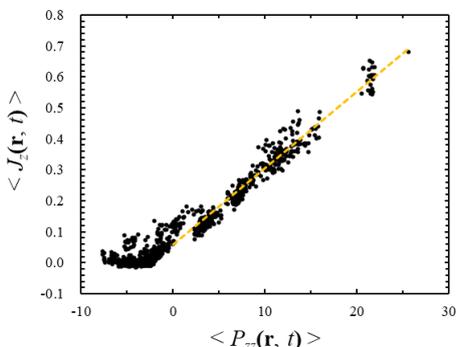


図3 応力と熱流の相関関係 ( $\epsilon_{fs} = 1.0$ )。

同様に、場の応力の3次元空間構造も算出し、熱流との相関を明らかにした結果の一部を図3に示す。熱

流の結果と比較して場の応力はマイナスの値をとる場合もあり複雑な構造を示すが、正味の熱輸送量に支配的となる強い熱流を示す局所では正の応力を示すことが分かった。また、種々の計算条件下で相関関係を調べた結果、応力と熱流には線形性が成り立つ傾向があることが分かった。

### 4. 終わりに

本研究では、局所体積における保存則に基づき原子スケールにおける輸送量の3次元空間構造を分子動力学により明らかにした。このように、原子スケールにおいて微視的な観点から輸送量を算出し、界面近傍の数 nm の範囲における輸送量の非一様性を特定し制御することが、固液界面エネルギー輸送の精密な制御のために重要であると考えられる。また、場の輸送量間の相関性の解明は新たな視点からの原子スケールの輸送現象の解明に寄与すると考えられる。

### 謝辞

本研究は、JST さきがけ JPMJPR19I8, JSPS 科研費 21K14096, 大阪大学未来基金 (宮田若手研究者研究支援制度) の支援を受けた。ここに記し、謝意を表す。

### 参考文献

- (1) K. Fujiwara and M. Shibahara, Appl. Phys. Lett., 114 (2019) 011601.
- (2) K. Fujiwara and M. Shibahara, Sci. Rep., 9 (2019) 13202.
- (3) K. Fujiwara and M. Shibahara, Phys. Rev. E. 105 (2022) 034803.

## Al<sub>x</sub>CrMnFeCo ハイエントロピー合金中の 原子空孔の移動と形成エネルギーの評価

荒木秀樹、水野正隆、杉田一樹

### 1. はじめに

近年、これまでの金属材料の設計思想とは異なる、全く新しい概念を持った金属材料として、High Entropy Alloy (HEA) が注目されている。HEA は5種類以上の元素がそれぞれ 5~35 at.%の組成で構成される固溶体合金と定義されており、結晶構造としては FCC 構造や BCC 構造などの単純な構造をとる<sup>(1)</sup>。従来の固溶体合金の考え方は、ある一種類の金属元素を母相とし、そこに少量の合金元素を加えて固溶させるというものがあるが、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  $T_m$  で規格化した  $Q/T_m$  が HEA では純金属や従来の固溶体合金と比較して有意に高いこと<sup>(2)</sup>を報告しており、低拡散性の論拠になっている。一方で活性化エネルギーや拡散係数を直接比較した場合は大きな差が見られないことが指摘されており<sup>(3)</sup>、HEA 中の原子拡散については議論の余地がある。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 CrMnFeCoNi 合金における空孔の移動および形成エネルギ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<sup>(4,6)</sup>。また、CrFeCoNi、CrFeNi ミディアムエントロピー合金における空孔形成エネルギーについても構成元素の純金属と比較しても顕著な差は見られないことを明らかにした。第一原理計算による電子状態の解析から、CrMnFeCoNi ハイエントロピー合金では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ことが分かっており、空孔の形成や移動エネルギーが構成元素の純金属と比較して顕著な差が見られない一因になっていると考えられる。そこで、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 Al<sub>x</sub>CnFeCoNi について、陽電子消滅法による空孔の移動エネルギーの評価および第一原理計算による空孔の形成エネルギーの評価を行った。

### 2. 陽電子消滅法による原子空孔の移動エネルギーの評価

#### 2.1 実験方法

アーク溶製した Al<sub>x</sub>CrFeCoNi ( $x=0.1, 0.3$ )合金のインゴットから  $10 \times 10 \times 1$  mm<sup>3</sup>の板状試験片を採取した。次にシリカチューブに封入後、1100°C 34 h 溶体化処理を行った後に空冷を行った。得られた溶体化材について X 線回折測定により FCC 単相であることを確認した。これらの合金に対して京都大学複合原子力科学研究所の電子線加速器を用いて電子線照射を施し、空孔を導入した。照射エネルギーは 8 MeV、照射時間は 10 h、ドーズ量はそれぞれ  $9.3 \times 10^4$  dpa、照射中の試料温度は 90°C 以下であった。電子線照射された試料に対して、100°C から 25°C ごと 1 h の等時焼鈍を行い、焼鈍過程における空孔の回復挙動について陽電子寿命法により調査した。

#### 2.2 実験結果および考察

図 1 に電子線照射後の回復焼鈍材の平均陽電子寿命を示す。Al<sub>0.1</sub>CrFeCoNi、Al<sub>0.3</sub>CrFeCoNi 合金の電子線照射前の陽電子寿命はどちらも 107 ps で、構成元素の完全結晶における陽電子寿命 (純 Fe 107 ps, 純 Ni 105 ps) とほぼ等しかった。電子線照射材では平均陽電子寿命が溶体化材と比較して顕著に増加しており、電子線照射によって、試料中に原子空孔が導入されたことを示している。電子線照射材の陽電子寿命スペクトルの 2 成分解析により得られた長寿命成分は 190 ps 前後の値を示しており、空孔中で消滅する陽電子の寿命に相当している。空孔濃度の焼鈍温度依存性は図 2 の通りで、両合金とも 200°C 前後の焼鈍で陽電子寿命の減少がみられており、電子線照射により導入された空孔がこの温度域で sinks へと拡散して消滅していることを示している。

次に、等時焼鈍過程での空孔の回復挙動を Dryzek らの板状試験片についてのモデル式<sup>(7,8)</sup>を用いて詳細に解析することによって空孔の移動エンタルピーの評価を試みた。拡散係数の前指数項などのパラメーターを仮

定し、空孔濃度変化の理論曲線が実験値を最も再現する空孔移動エネルギーを求めたところ、 $\text{Al}_{0.1}\text{CrFeCoNi}$ 、 $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$  合金でそれぞれ 0.62 eV、0.59 eV が得られた。 $\text{CrMnFeCoNi}$ 、 $\text{CrFeCoNi}$ 、 $\text{CrFeNi}$  等モル合金に関する我々の同様の検討<sup>(6)</sup>では空孔移動エネルギーとしてそれぞれ 0.93 eV、0.92 eV、0.79 eV が得られており、 $\text{CrFeCoNi}$  合金への Al 添加により空孔移動エネルギーが顕著に減少する傾向が見られた。

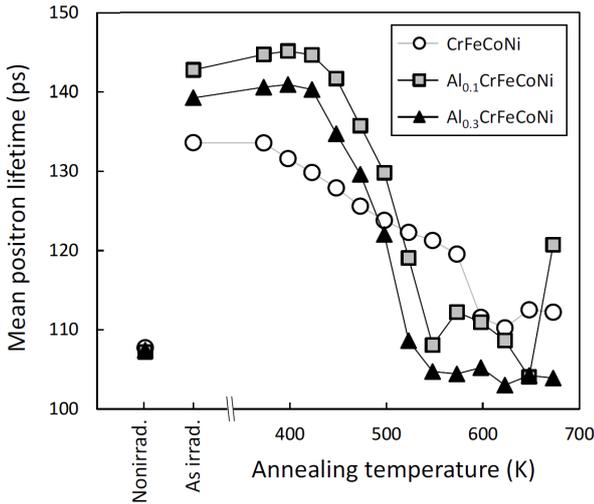


図1 等時回復焼鈍過程における電子線照射材の平均陽電子寿命変化

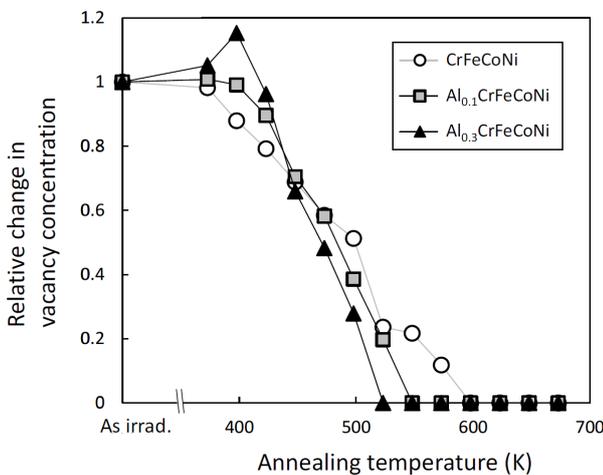


図2 等時回復焼鈍過程における電子線照射材の空孔濃度変化（照射まま材で規格化）

### 3. 第一原理計算による空孔形成エネルギーの評価

#### 3.1 計算方法

ある固溶体合金において、近接原子の原子種の分布状態は平均的にその固溶体合金の組成と一致すると考えられる。このような固溶体合金の原子の分布状態をモデル化するため、本研究では限られた原子数の周期

的なモデルでランダムな系の原子種の分布状態を再現する手法である。Special Quasi Random Structure (SQS)<sup>(9,10)</sup>を用いた。ある  $AB$  2 元系合金を考えた場合、 $j$  番目の近接距離の規則度は Warren-Cowley パラメータ  $\alpha_j$  により次のように表される。

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

ここで、 $P_B(j)$  は  $j$  番目の近接位置に  $B$  原子がある確率であり、 $x_B$  は  $B$  成分の組成である。完全にランダムな状態の場合、 $P_B(j) = x_B$  であるので  $\alpha_j = 0$  となる。すなわち、 $\alpha_j$  がなるべく小さくなるような原子の配置を持ったモデルが固溶体合金のモデルとして適している。SQS は全てのサイトの近接原子種の割合の平均が、構成原子の組成比と同様の値になるモデルであるが、個々のサイトがどのような近接原子の分布を持つのかは考慮されない。原子空孔は局所的な構造の影響を強く受けるので、なるべく色々な近接原子の分布を取り入れるという点からも、スーパーセルのサイズはある程度大きい方が望ましい。そこで本研究では FCC 構造の Unit Cell を各方向に  $3 \times 3 \times 3$  倍した 108 原子からなるスーパーセルを用いて、 $\text{Al}_x\text{CrFeCoNi}$  ( $x = 0, 0.154, 0.32, 0.5$ ) の各組成についての SQS のモデルの構築を自作のプログラム・コードを用いて行った。

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

第一原理計算には平面波擬ポテンシャル基底を用いたプログラムである VASP コード<sup>(11,12)</sup>を利用し、交換相関ポテンシャルには Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>(13)</sup>を用いた。各原子のポテンシャルには全電子計算の手法である Bloch の PAW 法<sup>(14)</sup>を用いて、平面波のカットオフ・エネルギー 350 eV、 $k$  点のメッシュ  $3 \times 3 \times 3$  で計算を行った。

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

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

ここで、 $E_{tot}$  は全エネルギー、 $n$  はそれぞれの原子数、 $\mu_A$  は原子空孔として抜いた  $A$  原子の化学ポテンシャルで

ある。最初の2項については完全結晶のスーパーセルと欠陥を導入したスーパーセルの全エネルギーを計算することにより求めることができる。第3項目の化学ポテンシャルについては、等モル4元系のCrFeCoNi ( $x = 0$ )および等モル5元系のAlCrFeCoNi ( $x = 1$ )について組成をずらしたSQSモデルによる計算結果を用いて決定した化学ポテンシャルの内挿値を用いた。

### 3.2 計算結果および考察

図3に完全結晶におけるAl濃度に対する各原子種の平均二乗変位の変化、図4に各原子種の平均結合距離の変化を示す。Alが含まれないCrFeCoNiでは原子番号が小さいほど平均二乗変位は大きくなる傾向を示すが、Al濃度の増加に伴い、全ての原子種の平均二乗変位は増加する傾向を示す。これは、Alの原子半径が他の原子種よりも大きいことに起因していると考えられる。CrMnFeCoNiでは平均二乗変位が大きい元素ほど、移動エネルギーが低くなる傾向を示すことから<sup>6)</sup>、Al添加による平均二乗変位の増加は、空孔移動エネルギーの低下に寄与していると考えられる。図4に示した各原子種の平均結合距離についても、Al濃度の増加に伴い、全ての原子種について増加する傾向を示す。ただし、Coについては、Al濃度の増加に伴いCr、Fe、Niに比べ平均結合距離が短くなる傾向を示している。Fe、Co、NiはAlと金属間化合物を形成するが、例えばB2型金属間化合物FeAl、CoAl、NiAlでの結合距離を比較すると、Fe-Al結合が2.518 Å、Ni-Al結合が2.500 Åであるのに対して、Co-Al結合は2.478 Åと短くなっている。従ってAl濃度の増加に伴いCoの平均結合距離が他の結合距離より短くなるのは、Alとの結合距離が短いことを反映していると考えられる。

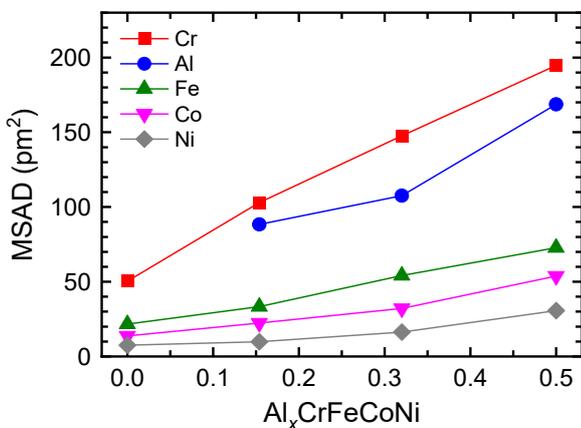


図3 Al濃度の増加に伴う平均二乗変位の変化

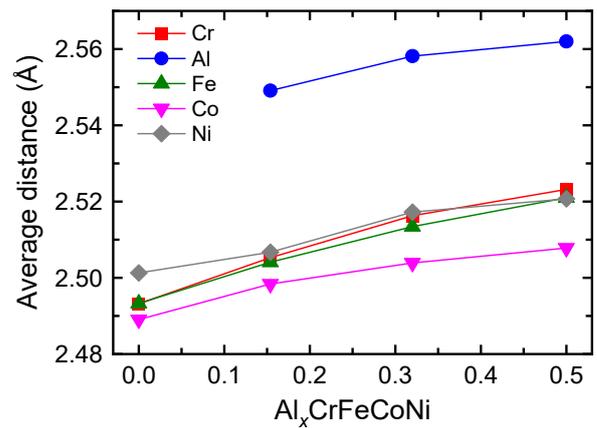


図4 Al濃度の増加に伴う平均結合距離の変化

図5にAl濃度に対する各原子種の空孔形成エネルギーの平均値の変化を示す。Alが含まれないCrFeCoNiにおいては原子番号の増加に伴い空孔形成エネルギーは増加する傾向を示すが、Al濃度の増加に伴い、いずれの原子種も、Al<sub>0.5</sub>CrFeCoNiのCrを除き空孔形成エネルギーは低下する傾向を示す。Alについても同様にAl濃度の増加に伴い、Alの空孔形成エネルギーは低下する傾向を示すが、純Alにおける空孔形成エネルギー0.62 eVと比較すると大きな値となっている。特にAl<sub>0.154</sub>CrFeCoNiでは他の原子種と同程度の空孔形成エネルギーを示している。

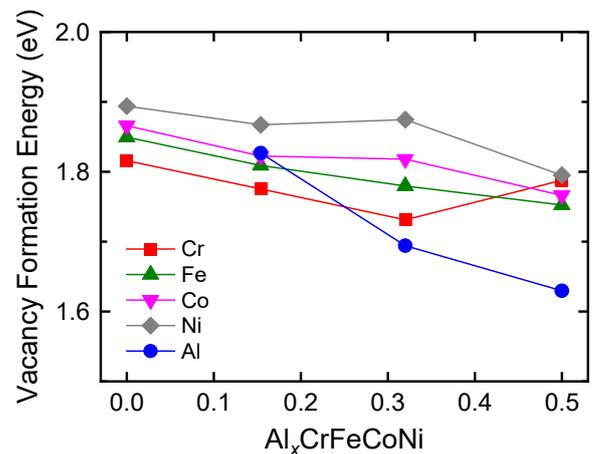


図5 Al濃度の増加に伴う空孔形成エネルギーの平均値の変化

図6にAl濃度に対する空孔形成時の構造緩和によるエネルギー利得の変化を示す。Al濃度の増加に伴いエネルギー利得は増加する傾向を示すが、図5に示した空孔形成エネルギーの低下量に比べる小さい値となっている。すなわちAl濃度の増加に伴う各原子種の空孔形成エネルギーの低下は、平均二乗変位の増加に伴う構造緩和によるエネルギー利得の増加に加え、近接原

子との結合力の低下が影響していると考えられる。

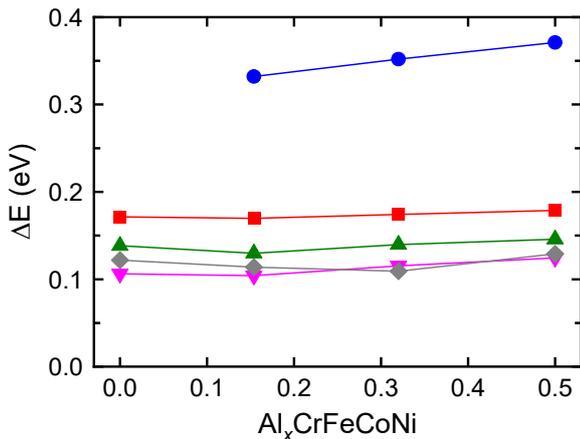


図 6 Al 濃度の増加に伴う空孔形成時の構造緩和によるエネルギー利得の変化

#### 4. まとめ

Al<sub>x</sub>CrFeCoNi 合金について、電子線照射により導入した空孔の回復挙動を陽電子寿命法により調べた結果、Al<sub>0.1</sub>CrFeCoNi、Al<sub>0.3</sub>CrFeCoNi 合金における空孔移動エネルギーはそれぞれ 0.62 eV、0.59 eV となった。CrMnFeCoNi 合金における値 0.93 eV と比較すると Al 添加により空孔移動エネルギーが顕著に減少する傾向が見られた。また、空孔形成エネルギーについて第一原理計算により調べた結果、Al 添加により各原子種の空孔形成エネルギーは低下する傾向が見られた。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では、各原子種の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、構成原子数の増加に伴う顕著な変化は見られなかった。一方、Al<sub>x</sub>CrFeCoNi 合金における Al 濃度の増加に伴う空孔の移動エネルギーおよび形成エネルギーの低下は、Al 添加に伴う各原子種の平均二乗変位の増加に加え、近接原子との結合力の低下が影響していると考えられる。

#### 参考文献

- (1) J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299.
- (2) K. Y. Tsai, M. H. Tsai and J. W. Yeh: *Acta Mater.* 61 (2013) 4887.
- (3) M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. S. Murty, G. Wilde and S. V. Divinski: *Acta Mater.* 146 (2018) 211.
- (4) K. Sugita, N. Matsuoka, M. Mizuno, H. Araki: *Scripta Mater.* 176 (2020) 32–35.
- (5) K. Sugita, R. Ogawa, M. Mizuno, H. Araki, A. Yabuuchi: *Scripta Mater.* 208 (2022) 114339.

- (6) M. Mizuno, K. Sugita, H. Araki: *Compt. Mater. Sci.* 170 (2019) 109163.
- (7) J. Dryzek, C. Wesseling, E. Dryzek and B. Cleff: *Mater. Lett.* 21 (1994), 209–214.
- (8) J. Dryzek: *Mater. Sci. Forum* 255-257 (1997), 533–535.
- (9) A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- (10) K. A. Mäder, A. Zunger A, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 10462.
- (11) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- (12) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- (13) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- (14) P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.

## 塗布型 $\pi$ 共役高分子の分子配向制御

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、これまでにならぬ機能応用の可能性を探索している。具体的には、(1) 分子の自己組織性を生かした高移動度の有機半導体の開発とそれを用いた塗布型有機薄膜太陽電池の開発、(2) 有機無機ペロブスカイト構造材料の成膜技術の確立と太陽電池応用、(3) 高次秩序相を有するコレステリックブルー相液晶を利用した電気光学効果の基礎解明と機能応用、(4) 螺旋周期構造を有するキラル液晶のフォトニクスデバイス応用に関する研究等を重点的に推進している。以下では、(1)について述べる。

### 1. 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配向方向制御

$\pi$  共役系高分子の分子配向状態は、電子デバイス特性を左右する重要な要素であり、製膜条件に強く依存している。これまで我々は、バーコート製膜により高分子を凝集化させ、製膜速度や溶液濃度の調節により高分子の配向方向を制御する手法を報告してきた[1,2]。ここでは、強い分子間相互作用を有するドナーアクセプタ型  $\pi$  共役高分子 poly[2, 5-(2-octyldodecyl)-3, 6-diketopyrrolo pyrrole- alt- 5, 5-(2, 5-di (thien- 2- yl) thieno [3, 2- b] thiophene)] (PDPP-DTT) の一軸低速掃引塗布過程における特異な高配向特性を報告する[3]。

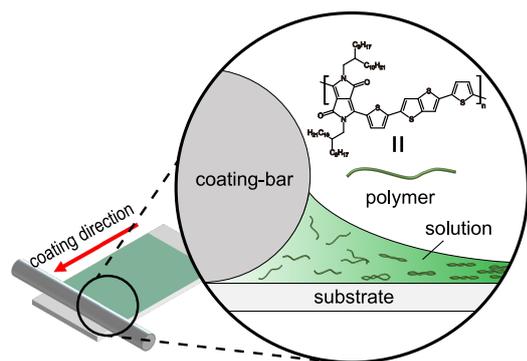


図1. 一軸掃引塗布（バーコート法）の概略図

トリクロロエチレンを溶媒とする濃度 1 g/L および 3 g/L の PDPP-DTT 溶液を調製し、図1に示すバーコート法により薄膜を作製した。製膜速度は 20  $\mu\text{m/s}$  とし、基板温度は 30  $^{\circ}\text{C}$  とした。薄膜内の分子の配向状態は、偏光顕微鏡観察および可視近赤外偏光吸収測定により評価した。

作製した薄膜の典型的な可視近赤外偏光吸収スペクトルを図2に示す。いずれの濃度においても、薄膜は直線偏光に対して強い吸収二色性を示した。配向度  $R = (Abs_{\parallel} - Abs_{\perp}) / (Abs_{\parallel} + Abs_{\perp})$  の絶対値(830 nm)は 0.9 以上となり、高分子主鎖はほぼ完全配向している。また、主鎖の配向方向は溶液濃度に依存して、製膜方向に対して平行または垂直となった。これらの高い配向状態は製膜速度が 100  $\mu\text{m/s}$  以下の場合にのみ現れ、それ以上の製膜速度では濃度に依らず、凝集体が製膜方向に平行に配向した  $R = 0.3 \sim 0.5$  程度の薄膜が得られた。

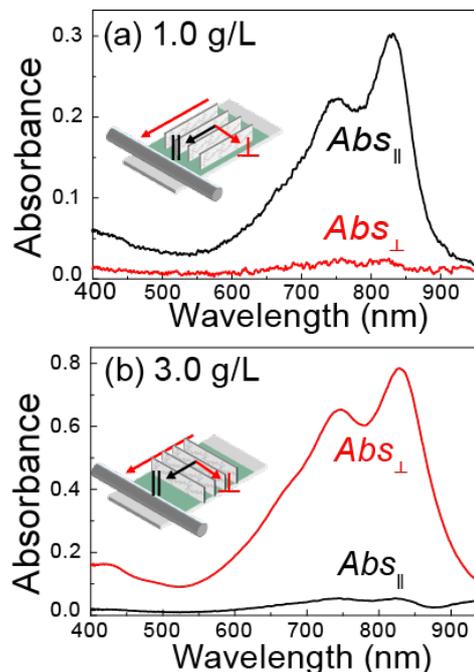


図2. 濃度 1 g/L および 3g/L の溶液から低速バーコート法により製膜した PDPP-DTT の偏光吸収スペクトル

棒状凝集体は、製膜過程において生じている2種類の溶液流のうちのどちらかから選択的に影響を受けて配向していると考えられる(図3)。すなわち、溶液濃度が1 g/Lの場合、膜厚方向に速度分布がない延伸流の影響により棒状凝集体が平行配向となると考えられる。一方、溶液濃度が3 g/Lの場合、膜厚方向に速度分布のあるせん断流により棒状凝集体が垂直配向となると考えられる。

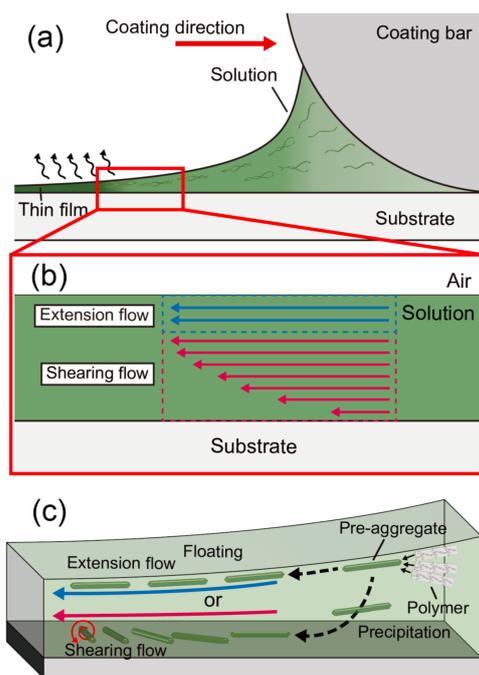


図3. 製膜過程の溶液流に依存したPDPP-DTTの分子配向メカニズムの模式図

## 2. 塗布型 $\pi$ 共役高分子の薄膜形成ダイナミクスの検討

上述の分子配向性は溶液乾燥過程での高分子の凝集プロセスに起因していると考えられるが、そのメカニズムは未だに不明な点が多い。そこで我々は、溶液乾燥過程におけるPDPP-DTTの凝集および薄膜化について微小角入射小角X線散乱(GISAXS)測定による動的観察を試みた。

クロロベンゼンを溶媒とする濃度3 g/LのPDPP-DTT溶液を2枚組のガラス板に滴下し、溶液メニスカスを保持した(図4)。溶液-基板界面にX線を入射し、溶液が乾燥して薄膜化するまでの様子をGISAXS法によって測定した。測定は高輝度光科学研究センター(SPring-8)のビームライン(BL40B2)において、室温・大気雰囲気下で行った。

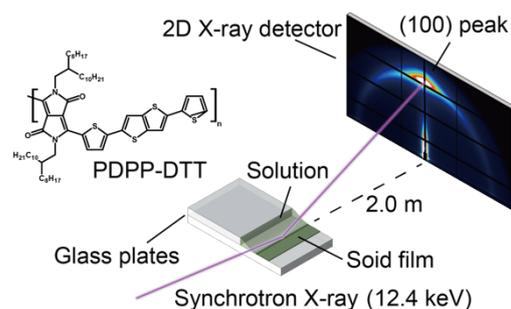


図4. 測定した高分子の分子構造と、微小角入射小角X線散乱(GISAXS)法による溶液乾燥過程における薄膜形成のその場観察の概略図

基板面外方向のX線散乱パターンを図5に示す。溶媒の蒸発によってメニスカスが移動し、測定地点で薄膜が形成し始めると、高分子のラメラ構造に起因するX線回折ピーク(100)が現れ、時間とともに回折強度が増加するとともにピーク位置は広角側にシフトした。ピーク強度およびピーク位置はそれぞれ、薄膜形成開始から140秒( $t_{int}$ )および230秒( $t_{pos}$ )で一定値に収束した(図6)。このような変化は、溶液乾燥時に溶媒分子を含み膨潤した凝集体が形成され、薄膜の乾燥とともに溶媒が凝集体構造外へ排出されてラメラスタック間隔が縮小したためと考えられる。

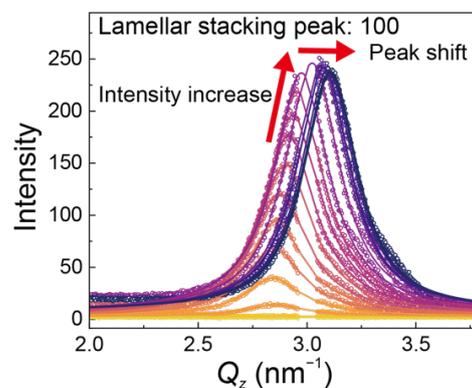


図5. 基板面外方向のX線散乱パターン

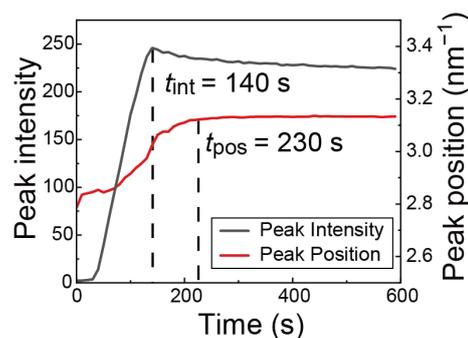


図6. 高分子のラメラ構造に起因するX線回折ピーク(100)の回折強度とピーク位置の乾燥時間依存性

ラメラスタック間隔および方向のばらつきに相当する(100)ピークの  $q_z$ -profile および極角  $\chi$ -profile の半値幅は、それぞれ 230 秒 ( $\approx t_{\text{pos}}$ ) および 150 秒 ( $\approx t_{\text{int}}$ ) において収束した (図 7)。したがって、ラメラスタック間隔の変化は薄膜の乾燥時点 ( $t_{\text{pos}}$ ) まで継続するのに対し、ラメラスタック方向は凝集体が堆積した時点 ( $t_{\text{int}}$ ) で決定されると考えられる。これらの結果は、PDPP-DTT の分子配向では、凝集体の溶液中における配向現象が支配的であることを示唆している。

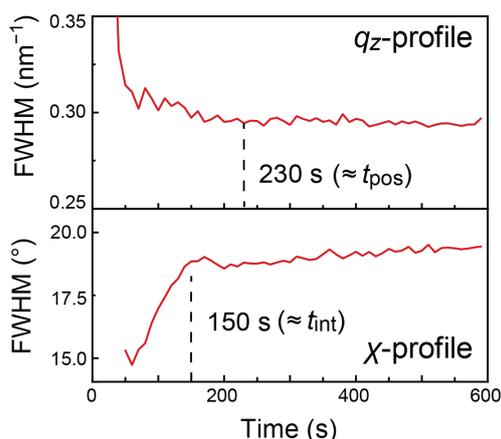


図 7. ラメラスタック間隔および方向のばらつきに相当する(100)ピークの  $q_z$ -profile および極角  $\chi$ -profile の半値幅

### 3. まとめ

溶液中で優れた凝集性を示す D-A 型共役ポリマー PDPP-DTT は、二次元配向パラメータが 0.9 以上の極めて高い主鎖配向分子膜を形成する。さらに、その主鎖配向方向は、溶液濃度に依存しており製膜方向に平行または垂直に配向する。このことは、高分子の棒状の液中凝集体と溶液流との相互作用に基づく分子配向メカニズムで議論できる。

PDPP-DTT の溶液中には、孤立分子鎖が折りたたまれた微小な棒状構造と、複数の分子鎖で構成される凝集体が存在し、溶液から薄膜が形成される過程において、溶液濃度の増加に伴って凝集体のサイズが大きくなり、薄膜中に存在する凝集体と類似の形状となる。さらに、薄膜形成過程では、溶媒によって膨潤した液中凝集体が基板上に堆積し、その後、薄膜の乾燥と共に溶媒が凝集体外へ排出されて凝集体内での分子鎖間距離が縮小する。また、PDPP-DTT 薄膜の分子配向性には、液中凝集体の堆積過程における溶液流による

配向が大きく寄与し、液中凝集体の大きさや形状が分子配向性に影響する。

### 謝辞

本研究の一部は科学研究補助金 (20H04672、20H00391)、大阪大学フォトンクスセンター及び JSPS 研究拠点形成事業 (A. 先端拠点形成型)、文部科学省ナノテクノロジープラットフォームプログラム (分子・材料合成) の援助の下に行われた。

### 参考文献

- [1] Y. Yabuuchi, G. Uzurano, M. Nakatani, A. Fujii and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (2019) SBBG04. DOI: 10.7567/1347-4065/aafb5d.
- [2] Y. Yabuuchi, G. Uzurano, R. Ishiura, M. Nakatani, S. Nagano, A. Fujii and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) SDDA04. DOI: 10.7567/1347-4065/ab51a8.
- [3] Y. Yabuuchi, Y. Minowa, H. Kajii, S. Nagano, A. Fujii and M. Ozaki, *Adv. Electron. Mater.*, **7** (2021) 2100313. DOI: 10.1002/aelm.202100313.
- [4] Y. Yabuuchi, Y. Minowa, S. Nagamatsu, A. Fujii and M. Ozaki, *ACS Mater. Lett.*, **44** (2022) 205. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00734.

# 高周波動作 MOS デバイスにおけるゲート寄生抵抗の解析

松岡 俊匡

## 1. はじめに

MOS デバイスの微細化により、RF やミリ波などの高周波で動作する回路が実現されている。しかし、効率良く開発するには、回路設計のためのより正確な素子モデルが必要である。

高周波動作 MOS デバイスのモデルの重要な問題の 1 つに、ゲートの寄生抵抗に関するものがある。無線通信用高周波回路では、通常の CMOS アナログ回路の構成要素に加えて、インダクタを用いて共振回路を構成することが多いので、この寄生抵抗の正確な予測は、回路設計上で役に立つものである。特に、CMOS 低雑音増幅回路の設計では重要である<sup>(1)</sup>。

MOS デバイスのゲート寄生抵抗はチャンネルと容量結合を有するため、ソースやドレインの寄生抵抗よりも複雑である。ゲート寄生抵抗には 2 つの要因があり、短ゲート長化に伴い増加する物理的なゲート電極によるものと、チャンネルにおける Non-Quasistatic (NQS) 効果に関連するものがある。高周波におけるチャンネル上のゲート電極抵抗は、ゲート容量との結合を考慮して、次の近似式でモデル化されている<sup>(2)</sup>。

$$R_{g,eltrd} = \frac{\kappa}{3} R_{g,sh} \frac{W}{L}$$

ここで、 $L, W, R_{g,sh}$  は各々ゲート長、ゲート幅、ゲート電極のシート抵抗である。また、ゲートへの高周波信号の供給を片側から行う場合と両側から行う場合で、各々  $\kappa$  の値を 1 と 1/4 とする。一方、飽和領域における NQS ゲート-ソース間抵抗  $R_{gsi}$  は、相互コンダクタンス  $g_m$  を用いて、次の近似式でモデル化されている。

$$R_{gsi} = \frac{1}{\kappa g_m}$$

ここで、 $\kappa$  は Elmore による回路の過渡応答に関する研究<sup>(3)</sup>に因んでチャンネルの Elmore 定数と呼んでいる。 $\kappa$  の値は長チャンネルでは 5 程度であるが、短チャンネルでは減少することが知られているが<sup>(4)</sup>、この原因は明確にされていない。

通常、特定の製造プロセスで製造された素子の測定結果を用いてモデリングされるため、ゲート電極のシート抵抗も固定している。しかし、MOS デバイスのゲート電極材料は、多結晶シリコン、金属、及びシリサイド

と多様であり、高周波動作時のゲート電極関連の寄生抵抗の材料依存性はあまり検討されていない。そこで、この寄生抵抗の材料依存性を俯瞰するために、ゲート電極部分の抵抗網とチャンネル部をゲート絶縁膜容量で結合して一体で扱うモデルを用い、Elmore 定数のゲート長やゲート電極シート抵抗に対する依存性の数値シミュレーションを行う環境を構築した。

## 2. 計算方法

MOS デバイスの動作を DC バイアス成分と高周波小信号成分とに分離し、図 1 に示すようなゲート電極部とチャンネル部の回路網を考え、両者をゲート絶縁膜容量で結合したモデルを用いて、高周波小信号を扱う。節点間隔は微小とすると、これは偏微分方程式で記述できる。小信号の正弦波定常状態を対象として、交流回路で用いるフェーザ表示を導入することで偏微分方程式を簡易化する。さらに、MOS 構造のチャンネルの自由電荷密度を計算できる近似式<sup>(4)</sup>を導入することで、2次元の偏微分方程式にまで簡易化する。これを解くことで、ゲートとチャンネルの電位変化や電流分布を計算することができる。MATLAB PDE Tool Box を用いて、この偏微分方

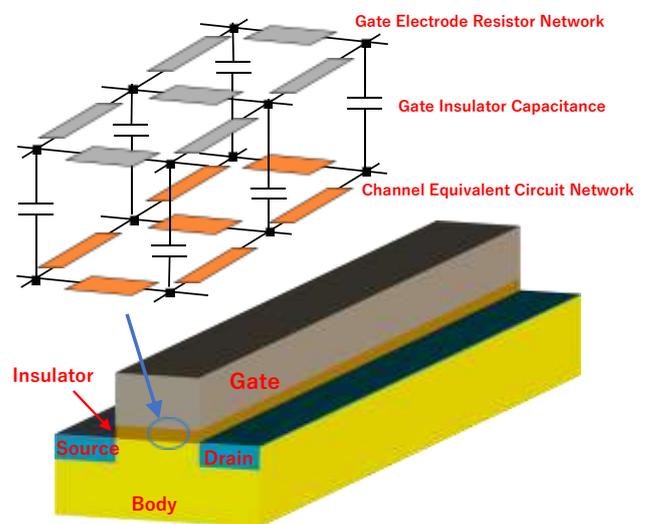


図 1 高周波動作 MOS デバイスの解析のための高周波小信号等価回路

程式を解いた。

なお、短チャネル MOS デバイスで顕著となるキャリア速度飽和<sup>(5)</sup>やチャネル長変調効果<sup>(6)</sup>のモデルも導入している。

### 3. 計算結果と考察

図2は、飽和領域で動作している MOS デバイス(ゲート長  $L = 50 \text{ nm}$ 、ゲート幅  $W = 5 \text{ }\mu\text{m}$ )での高周波小信号ゲート信号(周波数 461 GHz)に対するゲート電流密度の応答の様子を示している。ゲート・オーバ・ドライブ電圧  $V_{GS} - V_{TH} = 0.5 \text{ V}$ 、ドレイン・ソース間電圧  $V_{DS} = 0.6 \text{ V}$ と設定している。ゲート電極のシート抵抗は金属を想定して  $0.02 \text{ }\Omega/\text{sq}$ 、ゲート絶縁膜としては膜厚  $5 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  としている。図2の下方より高周波信号がゲート電極上を減衰しながら伝搬するが、その影響によりゲート電流密度も減衰している。つまり、ゲート電極のシート抵抗が高い場合やゲート長が短い場合に、上記のゲート端子からの高周波信号の減衰が顕著となり、実効的なチャネル幅が短くなる。これが、チャネルの NQS 抵抗を増加させることになり、Elmore 定数の減少となって観測されるものと考えられる。各点での減衰はわずかであるものの、広範囲に渡っていることに注意する必要がある(図2の縦軸と横軸のスケールの違いに注意)。

チャネルの NQS 抵抗  $R_{gsi}$  は MOS デバイスの 2 ポート小信号等価回路のモデルを用いて計算できるが、そのための機能を追加していく予定である。

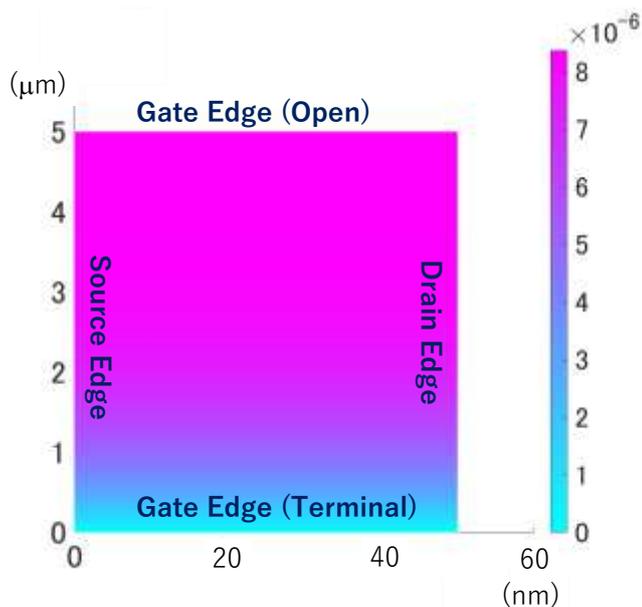


図2 高周波動作 MOS デバイスにおける高周波小信号ゲート信号に対するゲート電流密度の応答の様子(ゲート端子での値からの減衰分の割合を示す)

### 4. 終わりに

実効的なゲート抵抗の挙動を様々なパラメータの条件下で調べるためのシミュレーション環境を構築した。3次元のデバイス・シミュレータではなく、簡易な2次元偏微分方程式を用いて、ゲート電極やチャネル部での電位分布などを計算することで、短チャネル化による Elmore 定数の低下の原因を探ることを可能とした。

CMOS デバイスの動作周波数の向上はサブテラヘルツまで来ており、この解析技術を更に発展させることも必要と思われる。また、ポスト CMOS 技術として新規チャネル材料も研究されているが、そのような材料の利点を損なわないようなゲート電極の検討も必要と考える。

### 5. 文献

- (1) G. Kim, B. Murakami, M. Goto, T. Kihara, K. Nakamura, Y. Shimizu, T. Matsuoka, and K. Taniguchi, Jpn. J. Appl. Phys., PT.1, 45 (2006) 6872 -6877.
- (2) I. Jo and T. Matsuoka, Circuits and Systems, 6 (2015) 143-151.
- (3) W. C. Elmore, J. Appl. Phys., 19(1948) 55-63.
- (4) C.-K. Park, C.-Y. Lee, K. Lee, B.-J. Moon, Y. H. Byun, and M. Shur, IEEE Trans. Electron Devices, 38 (1991) 399-406.
- (5) K.-Y. Toh, P.-K. Ko, and R. G. Meyer, IEEE J. Solid-State Circuits, 23 (1988) 950-958.
- (6) M. Fujishima and K. Asada, IEEE Trans. Electron Devices, 40(1993) 1883-1885.

## Na フラックス法による低転位 GaN 結晶のホモエピタキシャル成長

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

### 2. これまでの GaN 結晶研究開発

本研究者は、液相成長法である Na フラックス法を用い、高品質かつ大口径 GaN ウエハの作製を試みてきた<sup>(4-12)</sup>。Na フラックス法では高品質 GaN 結晶が得られる一方、成長速度が 30  $\mu\text{m}/\text{h}$  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ハライド気相成長法 (HVPE 法) による厚膜成長を試みている<sup>13)</sup>。しかしながら、本研究室で開発したポイントシード技術により得られた GaN 結晶上に HVPE 成長を実施したところ、クラックの発生、転位の増加といった品質悪化が見られた<sup>14)</sup>。品質の悪化はポイントシード上結晶で出現する {10-11} 面における酸素不純物濃度が高いことが原因であった。そこで、新たに開発した 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<sup>15)</sup>。当該結晶の曲率半径は 30m 以上と反りが小さく、転位密度も  $10^3\sim 10^5\text{ cm}^{-2}$  台と極めて品質が良いこと

も明らかになった。2018 年度には大口径化にも取り組み、4 インチスケールの結晶を得ることに成功した。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<sup>16)</sup>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<sup>17)</sup>。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。

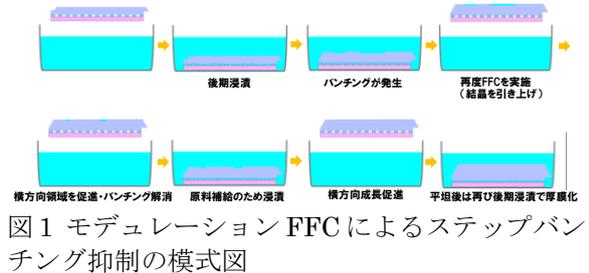
2020 年度より、Na フラックス法で作製した種 GaN 結晶上に HVPE 法及び OVPE 法による厚膜成長を積極的に試みてきた。当該取り組みの中で、種結晶中のインクルージョンを更に減少させる必要が生じたため、FFC 法を改良したモジュレーション FFC (MFFC) 法を新たに開発した<sup>18)</sup>。2021 年度は MFFC 条件の最適化に取り組み、従来の GaN 結晶に比べてインクルージョン量が大幅に減少した結晶が得られたので報告する。また、製造プロセスの簡略化を目指し、一度作製した GaN 結晶を種結晶として再利用する取り組みも実施したので報告する。

### 3. MFFC により作製した GaN 結晶中のインクルージョン評価

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、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°C 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°C 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。

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ジュレーション FFC 法を提案

した。当該手法では、図 1 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、インクルージョンの低減可能になった。



バンチングしたステップは、不純物によりステップの進行が妨げられることで発生する<sup>19)</sup>。Na フラックス法において不純物の 1 つとして考えられるのが、原料である金属ナトリウム表面に付着した酸素不純物であった。酸素不純物は大气から混入する。そこで、育成プロセスにおいてナトリウムが大气に曝されない機構を開発し、結晶成長を行った。従来の手法、MFFC 法、及び新機構で得られた GaN 結晶表面における微分干渉顕微鏡象と白色干渉顕微鏡象を図 2 に示している。従来法で作製した GaN 結晶はバンチングしたステップに起因する凹凸が大きく、表面粗さ (Sa 値) は 26.87  $\mu\text{m}$  であった。モデュレーション FFC で作製した結晶の Sa 値は 5.73  $\mu\text{m}$  と従来法に比べて大幅な改善が見られた。新機構で作製した GaN 結晶の Sa 値は 1.32  $\mu\text{m}$  と更なる改善が見られた。これは 2020 年度までに開発した MFFC に加えてナトリウム中の不純物が減少したことでステップバンチングが更に抑制されたことを示唆している。インクルージョンについても、HVPE 法の成長温度においては問題のない程度まで減少していることが分かった。今後は当該 GaN 結晶の製造スループットを向上する取り組み (次節) を行っていく。

	従来法	モデュレーションFFC	モデュレーションFFC条件最適化・不純物低減
微分干渉			
白色干渉顕微鏡象 等高線 Z range: 300um			
Sa/ $\Delta Z$ ( $\mu\text{m}$ )	26.87 / 130.9	5.73 / 14.6	1.32 / 5.2

図 2 従来法、MFFC 法、新規 MFFC 法で作製した GaN 結晶表面における光学顕微鏡像

#### 4. GaN 結晶の再成長による厚膜化

これまでの取り組みで、ポイントシード法や FFC 法により平坦かつ均一な GaN 結晶を作製することに成功した。一方、当該手法は煩雑であり、製造プロセスが長期化する問題があった。そこで、我々は図 3 に示すように一度作製した GaN 結晶を種結晶として再利用する取り組みを行った<sup>20)</sup>。当該手法により、ポイントシード基板作製工程や FFC 法による平坦化工程が不要となり、育成プロセスの大幅な短縮が可能となる。一方で、再成長による厚膜化の際、再成長界面における転位の増加が確認されたことから、その抑制が課題となっていた。多光子フォトルミネッセンス (MPPL) による観察の結果、これらの転位の増加が成長界面におけるインクルージョン形成に起因すると考えられた。そこで、本研究では、低過飽和である低窒素圧条件の適用によるインクルージョン形成、及び転位増加の抑制を試みた。

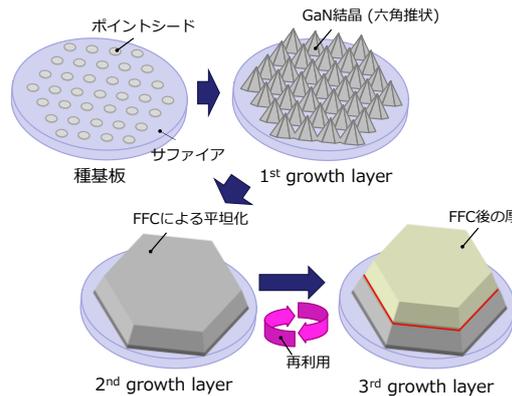


図 3 再成長を用いた高品質 GaN 基板の育成プロセス短縮の模式図

本研究では FFC 法によって作製された GaN 結晶及び比較として HVPE 法により作製した GaN 結晶を種結晶として用いた。結晶成長の条件を表 1 に示している。育成時の窒素圧力を従来条件の 4.0 MPa、及び低圧条件の 2.0 MPa とし、それぞれ 870°C での結晶育成を行なった。

表 1 再成長の条件

Sample	Seed	Growth condition	N <sub>2</sub> pressure [MPa]	Growth temperature [°C]	Growth time [h]
A	FFC-MPST	Conventional	4.0	870	12
B		Low-pressure	2.0		48
C	HVPE	Conventional	4.0	870	12
D		Low-pressure	2.0		36

得られた結晶の品質は X 線による 002 回折により評価を行った。表 1 におけるサンプル A 及び C (従来条件) の X 線ロッキングカーブ

(XRC) 半値幅を図 4(a)に、サンプル B 及び D (低過飽和条件) の XRC を図 4(b)に示している。従来条件で成長した結晶についてはいずれも半値幅の増加が見られたのに対し、低過飽和条件については種結晶の半値幅を維持していることが分かった。この結果は、従来条件ではホモエピタキシャル (ホモエピ) 成長界面において転位等の結晶欠陥が増加していることを示唆している。

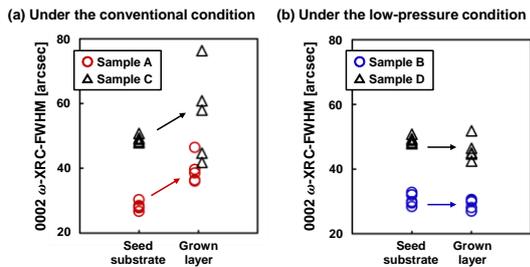


図 4(a)従来の成長条件及び(b)低過飽和成長条件で得られた GaN 結晶における GaN 002 XRC 半値幅

そこで次に、MPPL を用いて転位密度評価を行った。サンプル A~D における、成長層及び種結晶の MPPL 像を図 5 に示している。従来条件 (サンプル A 及び C) では、種結晶からの転位密度増加が見られたのに対し、低過飽和条件 (サンプル B 及び D) では種結晶の転位密度が維持されていることが分かった。X 線回折評価の結果とも合致しており、ホモエピ成長界面において転位が発生していることが分かった。そこで、転位発生機構を明らかにするため、成長界面を光学顕微鏡及びカソードルミネッセンス (CL) / 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価を行った。

Sample	A	B	C	D
MPPL image of grown layer (100 $\mu\text{m}$ square area)				
Dislocation density [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$1.3 \times 10^6$	$9.0 \times 10^4$	$4.1 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$
MPPL image of seed substrate (100 $\mu\text{m}$ square area)				
Dislocation density [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$3.0 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$	$1.3 \times 10^6$	$1.6 \times 10^6$

図 5 サンプル A~D における成長層及び種結晶の MPPL 像

図 6(a)及び(b)に従来条件及び低過飽和条件で得られた GaN 結晶のホモエピ成長界面における光学顕微鏡象、図 6(c)及び(d)に断面 CL 像、図 6(e)及び(f)に CL 像と同領域における

SEM 像を示している。従来法では界面において光る領域が存在するのにに対し、低過飽和条件では存在しないことが分かった。断面 CL 像より、従来条件においては高指数面の出現を示唆する発光領域が見られたことに対し、低過飽和条件では当該発光領域が見られなかった。SEM 像において、従来条件においてのみボイドが見られたことから、従来条件のホモエピ界面において融液インクルージョンが存在していることが分かった。すなわち、ホモエピ界面での転位発生はこの融液インクルージョンを起点としていることが示唆された。従来条件では、高過飽和であることから結晶が三次元的に成長し、インクルージョンが取り込まれるのに対し、低過飽和条件においては二次元的に成長することでインクルージョンの混入が防がれたと考えている。

一方、低過飽和条件においては結晶の成長速度低下も懸念されたが、成長初期のみ低過飽和、本成長を高過飽和とすることで転位密度を維持可能であることが分かった。

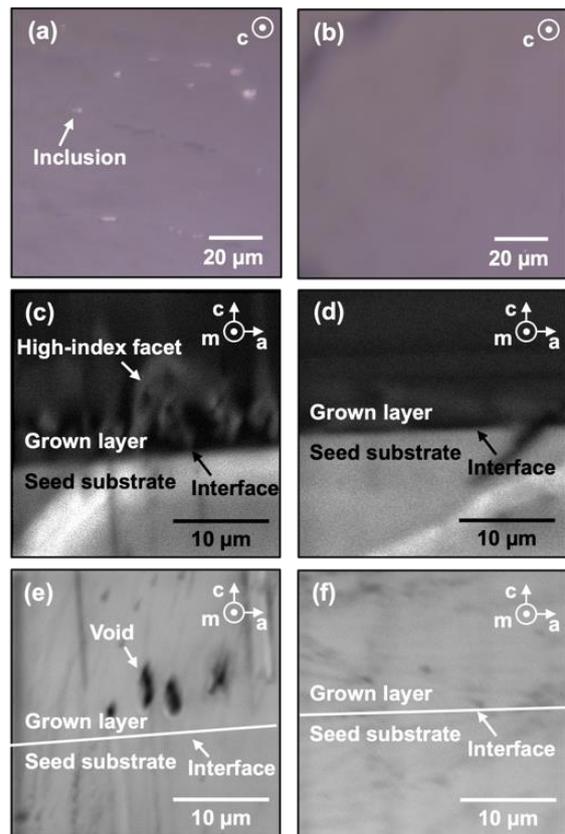


図 6(a)従来条件及び(b)低過飽和条件で得られた GaN 結晶のホモエピ成長界面における光学顕微鏡象、(c)従来条件及び(d)低過飽和条件で得られた GaN 結晶の断面 CL 像、(e)従来条件及び(f)低過飽和条件で得られた GaN 結晶の断面 SEM 像

## 5. まとめ

今年度は不純物の低減及びモデレーション FFC 技術との組み合わせによる GaN 結晶中インクルージョンの更なる低減に取り組んだ。また、スループットの向上を目指したホモエピタキシャル成長条件の検討も行った。従来の条件においてはホモエピ界面においてインクルージョンが取り込まれ、転位が発生したことに対し、低過飽和条件においてインクルージョン及び転位の発生を抑制可能であることを明らかにした。今後は、当該成長条件を用いて Na フラックス法で作製した高品質・大口径 GaN ウエハを種結晶として再利用し、同品質・口径の GaN ウエハを増産していきたいと考えている。

## 参考文献

- (1) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1998 (1991).
- (2) W. Saito, Y. Takada, M. Kuraguchi, K. Tsuda, I. Omura, T. Ogura, and H. Ohashi, *IEEE Trans. Electron Devices* **50**, 2528 (2003).
- (3) S. Tomiya, H. Nakajima, K. Funato, T. Miyajima, K. Kobayashi, T. Hino, S. Kijima, T. Asano, and M. Ikeda, *Phys. Status Solidi A* **188**, 69 (2001).
- (4) T. Yamada, H. Yamane, Y. Yao, M. Yokoyama, and T. Sekiguchi, *Mater. Res. Bull.* **44**, 594 (2009).
- (5) F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **310**, 3946 (2008).
- (6) F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **311**, 3019 (2009).
- (7) M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Cryst. Growth Des.* **12**, 3799 (2012).
- (8) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Appl. Phys. Express* **5**, 095501 (2012).
- (9) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Phys. Status Solidi C* **10**, 400 (2013).
- (10) M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* **427**, 87 (2015).
- (11) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 01AD01-1 (2016).
- (12) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Opt. Mater.* **65**, 38 (2017).
- (13) T. 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).
- (18) 今西 正幸、村上 航介、宇佐美 茂佳、丸山 美帆子、吉村 政志、森 勇介：日本結晶成長学会誌 48 巻 (2021) 3 号。
- (19) 上羽牧夫：「結晶成長のしくみを探る その物理的基礎」(共立出版株式会社, 2002 年)
- (20) H. Yamauchi, R. Tandryo, T. Yamada, K. Murakami, S. Usami, M. Imanishi, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.

## 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、吉村 智、Yun Chien Cheng、Lenka Zajíčková、伊藤 智子、  
Panagiotis Grammatikopoulos、Abdulrahman H. Basher、幾世 和将、磯部 倫郎、  
Nicolas A. Mauchamp、Erin J. C. Tinacba、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の改質に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、本年度の研究テーマは次のとおりである。高アスペクト比 (HAR) 深堀エッチング、Si 系材料に対するプラズマ支援原子層エッチング (PE-ALE)、難エッチング材料として知られる金属の熱 ALE、SiN のプラズマ支援原子層堆積 (PE-ALD)、容量結合型プラズマ (CCP) 解析である。特に、分子動力学法 (MD) シミュレーション、密度汎関数法 (DFT) による第一原子シミュレーション、および、質量分離イオンビーム装置を用いたプラズマ表面相互作用解析、及び、流体モデルプラズマシミュレーション、セル内粒子・モンテカルロ衝突 (PIC/MCC) 法プラズマシミュレーションと衝突放射 (CR) モデルを組み合わせたプラズマ発光分光の予測と、その実験的検証は、世界でも類を見ない独創的な研究である。また、数値シミュレーションと実験研究に加えた手法として、プラズマ解析に機械学習を積極的に取り入れており、単一元素材料に対する単原子イオン照射に対するスパッタリング・イールド (エッチング率) の予測モデルの構築、及び、プラズマシミュレーションデータに基づく、Ar RF CCP 放電の 1 次元モデルの代理モデルの構築を行った。代理モデルの構築は、実時間数値シミュレーションを実質的に可能とし、生産現場における半導体エッチングプロセス等に用いられるプラズマ装置の内部状態を、外部から得られる少量の計測データのみを用いて、数値的に予測する仮想計測 (VM) 技術実現のための基礎となる。

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することによる人工骨の高機能化研究に加え、ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK) からなるケージ等の骨置換・骨固定材料の表面改質用に、ストロンチウム (Sr) 等、骨形成に貢献する金属元素の堆積研究を行っている。また、治療機器や滅菌機器として用いられる低温大気圧プラズマは、生体に液体を通して作用することが多いため、プラズマと液体の相互作用に関する理論的研究も並行して行っている。

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

### 2. プラズマ対向材 $Y_2O_3$ におけるプラズマ表面相互作用

プラズマを用いた半導体製造装置では、プラズマ耐性特に物理スパッタ耐性の高い  $Y_2O_3$  を用いた部品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变化は明らかではない。今回、 $SiO_2$  エッチングに用いられているフルオロカーボンプラズマに含まれる  $F^+$  および  $CF_3^+$  イオン照射によって引き起こされる  $Y_2O_3$  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 はイオン (1000eV) を照射した  $Y_2O_3$  表面における XPS による  $F1s$  信号強度のイオン照射量依存性である。 $CF_3^+$  イオン照射の場合  $F^+$  イオンに比較して、低い照射量でフッ素原子が蓄積されている。図 2 はイオン照射後の  $Y_2O_3$  表面の  $Y3d$  ピークを示す。 $Y_2O_3$  の結合 (Y-O) に加えて、高エネルギー側に  $YOxFy$  ( $Y-OxFy$ ) および  $YF_3$  (Y-F) に起因する結合ピークは現れており、 $CF_3^+$  イオン照射の場合、フッ化層が形成されていることを示している。図 3 は  $CF_3^+$  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。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、加熱実験により、 $\text{CF}_3^+$ イオン照射によって形成されたフッ化層がプラズマプロセス装置の動作温度（150度程度）では安定であることを示した。これらの結果によって $\text{Y}_2\text{O}_3$ 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。

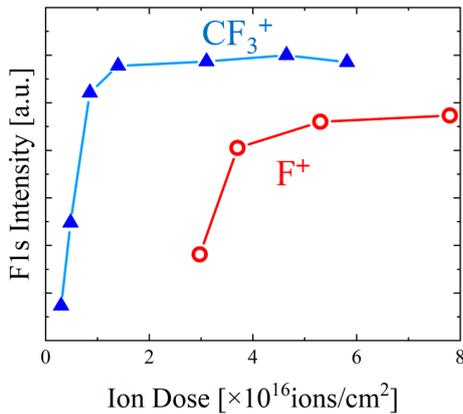


図1 F1s 信号強度の  $\text{F}^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ イオン照射依存性

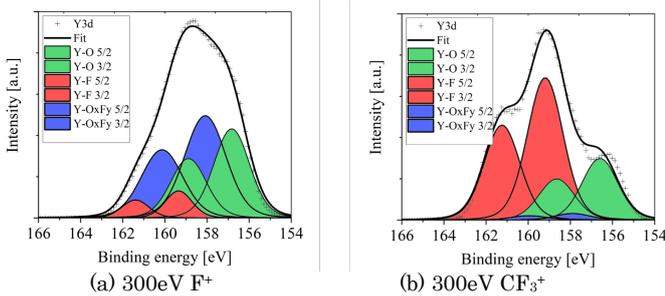


図2  $\text{F}^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ イオン照射表面における  $\text{Y}3d$  ピーク

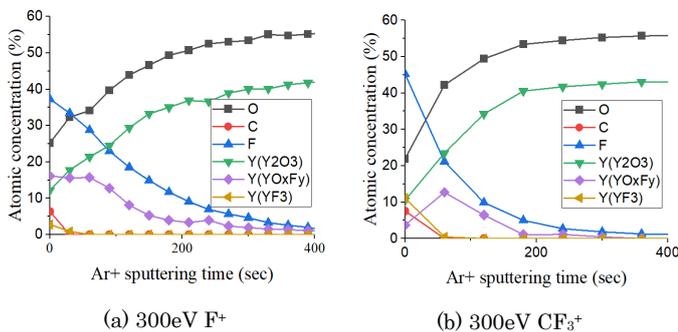


図3 フッ化層の原子組成の深さ分布

### 3. プラズマ支援原子層堆積(PE-ALD)における低エネルギーイオンの効果

現在、半導体デバイスの微細化に伴い、半導体微細加工において原子層レベルでのプロセス制御が必要とな

っている。 $\text{SiN}$  はマスク材料として使用されており、プラズマの反応性を利用したプラズマ支援原子層堆積(Plasma-enhanced ALD: PE-ALD)は熱ALDより低温度でプロセスが可能であることから、PE-ALDが $\text{SiN}$ のALDプロセスに用いられている。一般的に $\text{SiN}$ のPE-ALDプロセスは、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ や $\text{SiCl}_4$ 等のシリコンおよび塩素の含んだ前駆体ガス曝露による反応層(塩素終端  $\text{Si}$  層)の生成プロセスと、 $\text{NH}_3$ もしくは $\text{N}_2+\text{H}_2$ によるプラズマ照射による塩素除去および窒化反応プロセスにより原子スケールの $\text{SiN}$ が成膜される。PE-ALDによる $\text{SiN}$ 膜において窒化度の違いや塩素等の不純物の残留が $\text{SiN}$ の膜質影響を与える可能性があり、プラズマと塩素吸着表面との反応の理解が $\text{SiN}$ のPE-ALDプロセス制御に重要である。本研究ではプラズマ中の活性種として低エネルギーイオンに着目し、低エネルギーイオンと塩素吸着表面との表面反応について、独自に開発したALP表面反応解析装置を用いて評価した。本研究は、高分解能X線光電子分光装置(XPS)とALD前駆体照射室からなるALP表面反応解析装置を用いて行った。ALD前駆体照射室にて清浄 $\text{Si}$ 表面に $\text{SiCl}_4$ を曝露し形成した塩素終端 $\text{Si}$ 表面に対して低エネルギーイオンを照射し、低エネルギーイオンによる塩素の除去効果についてXPSを用いて評価した。

図4は塩素終端 $\text{Si}$ 表面に対し、 $\text{Ar}^+$ および $\text{N}_2^+$ イオンを照射した場合のイオン照射量に対して、XPSの $\text{Cl}2p$ のシグナル強度より算出した表面近傍に存在する塩素の減衰率を示しており、イオン種および入射イオンエネルギーの違いによる表面塩素の除去効率が異なることが明らかとなった。また、角度分解XPS分析により、 $\text{Si}$ 試料の深さ方向に残存する塩素の分布が明らかとなり、表面近傍において低エネルギーイオン照射により除去しきれない塩素原子の残留が明らかとなった。

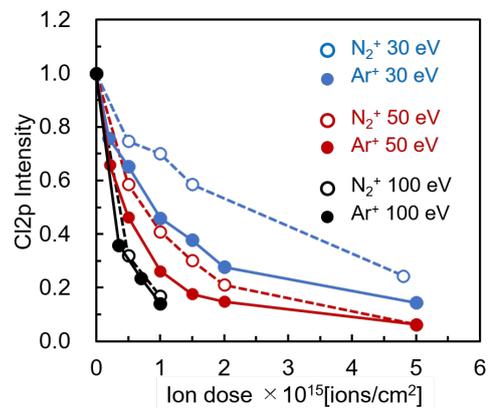


図4 低エネルギー $\text{Ar}^+$ および $\text{N}_2^+$ イオン照射による塩素終端 $\text{Si}$ 表面における塩素除去効率

#### 4. 機械学習によるプラズマ解析

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。そのため、我々は機械学習を利用した手法の研究を進めているが、学習データとして質の良いデータを多量に集めることそのものが困難な場合も多い。各種プラズマパラメータの数値シミュレーションでは、particle-in-cell (PIC)によるものは、流体モデルによるものと比較して、より正確であるがより高い計算コストを要するため、PICに基づく精度の高い機械学習モデルの構築には、教師データの準備が障壁となる。そこで、流体モデルに基づくニューラルネットワーク (NN)機械学習モデルから PIC に基づくモデルへの転移学習を行い、高精度な予測モデル作成に必要な学習データ量の削減効果を検証した。

流体モデルの学習に用いたデータは、国立陽明交通大学（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、PIC のデータは、当研究室で計算されたデータを用いた。プラズマは一对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。転移学習の手法として、流体データで作成した NN モデルのパラメータを固定して利用する方法と、学習率を下げてパラメータを微調整する方法（ファインチューニング）とを検討した。

学習データの量を変えながら作成したモデルの予測能を調べたところ、転移学習による方法はいずれも、学習データ量が少ない場合でも、PIC データを用いて直接 NN 機械学習モデルを作成した場合と比べて良い予測能が得られた。この結果から、転移学習による NN モデル作成は、精度の良いプラズマパラメータ予測において有効であることが分かった。

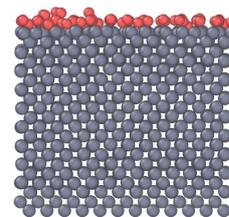
#### 5. プラズマ表面相互作用シミュレーション

近年、半導体デバイスの微細化と 3次元化が大きく進み、半導体加工プロセスにも原子レベルの精度が求められる。その解決策の一つとして、原子層エッチング (ALE) プロセスが大きく注目されている。典型的な ALE プロセスは、基本的に二つのステップの対により、原子精度、あるいは、ナノメートルの精度のエッチングプロセスを実行する。最初のステップは、「吸着ステップ」と呼ばれ、エッチングする材料上に、化学反応の高い物質を吸着させる。この吸着過程のみでは、エッチング反応は通常進行しないが、この吸着物質層に、低エネルギーのアルゴンイオン ( $\text{Ar}^+$ ) 等を照

射することにより、吸着した化学物質と、その下にある材料（下地材料）との反応を誘起し、下地材料のエッチング反応を進行させる。この  $\text{Ar}^+$  イオン照射ステップを「脱離ステップ」と呼ぶ。 $\text{Ar}^+$  イオンの入射エネルギーが十分に低いため、 $\text{Ar}^+$  イオンによる材料の物理的スパッタリング（エッチング）効果は無視できるとすると、吸着ステップにおいて吸着した物質と、下地材料が化学反応を起こすことによりのみ、エッチングが進行する。一方、吸着物質が十分消費された後は、 $\text{Ar}^+$  イオンの照射が続いても、エッチング反応は自然と停止する（自己停止）。このため、「吸着ステップ」と「脱離ステップ」の組み合わせにおいてエッチングされる材料の量は、吸着物質の量により制御できる。「吸着ステップ」と「脱離ステップ」の組み合わせを「サイクル」と呼び、ALE では、このサイクルを多数回組み合わせることにより、精度の高いエッチングプロセスを実現する。

本研究では、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、シリコン (Si) の塩素曝露によるプラズマ支援 ALE (PE-ALE) プロセスの解析を行った。特に、脱離過程で用いられる Ar プラズマから、20 eV 程度の低エネルギーで照射される  $\text{Ar}^+$  イオンによるダメージ形成過程の詳細を調べた[1]。低エネルギー  $\text{Ar}^+$  イオン照射においても、入射イオンからの運動量輸送に伴うノック・オン衝突により、エッチングされた表面からナノメートル程度の深さの表面近傍層における原子の配置は大きく乱される。

(a)



(b)

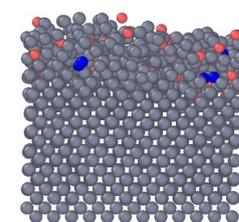


図 5 : (a) シリコン基板に塩素の層を一層吸着した状態。(b)  $\text{Ar}^+$  イオン照射による脱離過程後の表面。

図5に、MDシミュレーションから得られた、Si基板への塩素の吸着ステップ後の原子配置、および、Ar<sup>+</sup>イオンによる脱離ステップ後の原子配置を示す。ここで、灰色、赤、青の球体は、それぞれ、シリコン原子、塩素原子、アルゴン原子を表す。Ar<sup>+</sup>イオンの照射エネルギーは20 eVであり、塩素が表面に吸着していない状況では、Si原子のスパッタリング（脱離）は全く発生しないが、表面近傍では結晶構造が乱れ、アモルファス化していることが示されている。

## 6. イオンビーム支援薄膜堆積研究

イオンビームを活用した薄膜堆積に関して、以下の4つの実験に取り組んだ。

- (1) 通常、錫のイオンビーム生成は、金属錫を加熱することにより作った錫蒸気をイオン源に導入し、錫イオンビームを生成している。我々は、安価なテトラメチル錫(Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)をイオン源に導入し、これをイオン源内で解離し、できたフラグメントから質量分離により錫のみを抽出することにより、加熱装置を用いることなく錫イオンビームを生成する方法を考案した[2]。
- (2) イオンビーム誘起CVD (IBICVD)技術は、各種金属の酸化膜の成膜、ナノスケールの立体構造形成、磁気媒体の開発、などの多方面で利用されている。本研究では、基板にヘキサメチルジシラザンを吹き付けつつ、そこに100eVの窒素イオンビームを照射することによりIBICVD反応を誘起すれば、窒化ケイ素の成膜が可能であることを実証した[3]。
- (3) オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)は、可燃性が低く、比較的 safely 取り扱うことができるため、酸化ケイ素の成膜の原料として用いられている。我々は、0.6sccmの流量でTEOSを基板に吹き付けつつ、そこに100eVの酸素イオンビームを照射することによりIBICVD反応を誘起すれば、炭素をほとんど含有しない酸化ケイ素の成膜が可能であることを実証した[4]。
- (4) ヘキサメチルジシランとヘキサメチルジシラザンは、プラズマCVDなどによる炭化ケイ素と窒化ケイ素の成膜の際の原料として利用されている。我々は、0.5sccmの流量で、ヘキサメチルジシランを基板に吹き付けつつ、そこに100eVの酸素イオンビームを照射することによりIBICVD反応を誘起すれば、炭素を含有しない酸化ケイ素の成膜が可能であることを実証した[5]。一方、ヘキサメチルジシラザンを原料として同様の実験を行った場合にも、やはり酸化ケイ素の成膜は可能であるが、この場合には膜に微量の炭素が含まれることが分かった。

## 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、(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、Samsung Electronics Co. Ltd.(韓国)、Lam Research Co. Ltd.(米国)、等の助成を受けて行われた。また各種の共同研究において多大なご貢献を頂いた木野日織博士(物質・材料研究機構)、吉田亮教授(統計数理研究所)、海渡貴司講師(大阪大学医学系研究科)、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 University Bochum:ドイツ)、Tsanko Tsankov 博士(同)、Wolfgang Wenzel 教授(Karlsruhe Institute of Technology:ドイツ)、Marjan Krstic 博士(同)、Jong-Shinn Wu 教授(国立陽明交通大学、台湾)、Kuan-Lin Chen 博士(同)、Hsing Che Tsai 氏(同)、Kinga Kutasi 博士 Wigner Research Centre for Physics: ハンガリー)、Magdaleno Vasquez Jr. 助教(University of Philippines, Diliman: フィリピン)、鈴木歩太 博士(東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ(株))、加賀谷宗仁 博士(同)、松隈正明 博士(同)、松崎和爱 博士(同)に、心より謝意を表す。

## 参考文献

- [1] E. J. Tinacba, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **39** (2021) 042603.
- [2] S. Yoshimura, *et al.*, PLOS ONE, **16** (2021) e0253870
- [3] S. Yoshimura, *et al.*, PLOS ONE, **16** (2021) e0259216.
- [4] S. Yoshimura, *et al.*, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, **511** (2022) 113-117
- [5] S. Yoshimura, *et al.*, AIP Advances, **11** (2021) 125328.

## 放電プラズマの研究と応用

杵本敏司 加藤瑞葵

### 1. はじめに

アルゴンガスなどの気体は、通常電氣的には絶縁性であるが、高電圧を印加すると電流が流れて放電が起こる。このとき、真空に近い低圧力下では、気体は反応性が強いグロープラズマと呼ばれる励起状態となる。このグロープラズマを用いた技術は、材料表面の様々なドライ処理に利用が可能で、電子デバイスなどの微細加工などに応用されている。

本研究室では、インバータ(両極性パルス)式の電源を用いたグロープラズマを考案してその特性研究を行っている。この場合は、電界が交番するパルス波形に応じて継続的に得られる連続パルスのなプラズマでありインバータプラズマ<sup>1-3)</sup>と呼んでいる。

本プラズマの特徴は、パルス波の電圧・極性・時間幅に応じたプラズマが生成するので、発生するプラズマの強度等を自由にかつ安定的にコントロールできる。これにより通常は、瞬間的にできるだけ強力なパルスを加えてプラズマを作るが、必要最小限の低電力でのプラズマを安定生成したり、省エネルギーが重要な処理や高温に弱い試料の処理にも応用可能というメリットがある。

また、短パルスといっても、そのパルスの時間幅内(1  $\mu$ s 前後)にプラズマは定常近くに達し、特性は扱いやすい直流プラズマに類似する。そのため、活性的な領域(シース)におけるイオン衝撃効果を積極的に制御・利用した処理が可能という特徴も持つ。

ここでは、本年度に行った研究として、アルゴンプラズマによる金属材料(Au)のスパッタリングについて実験とシミュレーションの両面から行った研究について述べる。また、以前に行った研究の中からプラズマを用いた水素製造研究について取り上げる。

### 2. スパッタリング薄膜形成プロセスの研究

アルゴンガスプラズマを用いたスパッタリングは、ターゲットと基板間にプラズマを発生させアルゴンイオン( $Ar^+$ )によるイオン衝撃を利用する成膜技術であり、電極膜、磁性膜などの薄膜形成に利用される。しかし、成膜の過程における材料原子の膜化は、瞬時に原子レベルで起こるため、その場観察は難しい。

一方、膜質の改善等のために、膜の形成途中においてイオン衝撃効果を利用することがある。インバータプラズマでは、 $Ar^+$ アシスト(膜表面への  $Ar^+$ 衝突によるエネルギー付与)と呼び、実験的には薄膜と基板の密着性向上や膜の表面粗さの減少などの効果が見出されている。ただし、これは結果的に生じた膜試料の分析による考察であり成膜過程の理解としては十分とは言えない。

そこで本研究では、ターゲットのスパッタも含めた薄膜形成過程の全体を可視化することを目的とし、特に  $Ar^+$ アシスト効果による膜の結晶配向性について、実験とシミュレーションの比較を行った。

まず、実験方法について説明する。実験装置は、両極性低周波パルス電源を装備した成膜装置(図1)を用いた。この装置では、スパッタリングと  $Ar^+$ アシストのプロセスを1台の電源で遂行・制御できる(図2)。

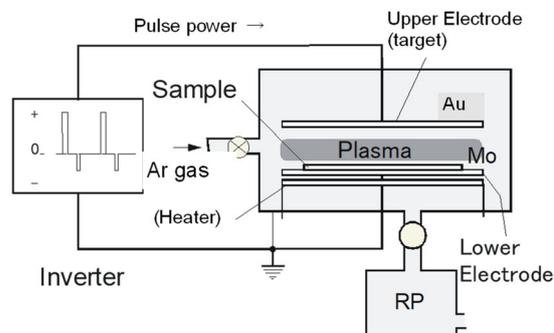


図1 インバータプラズマ発生装置

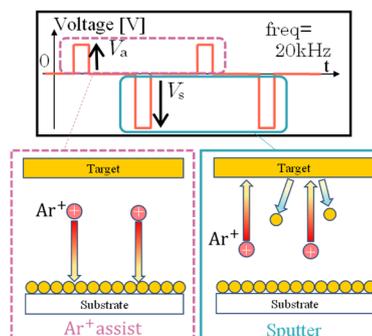


図2 インバータ波形に対応して交互に実行されるスパッタプロセスとイオンアシストプロセス

成膜基板はSi (100) ウェハ(10mm 角), ターゲットは金(Au, 純度 99.95%) を用いた. スパッタのためのパルス電圧は一定にし, Ar<sup>+</sup>アシスト効果をもたらすパルス波高電圧  $V_a$  を 0V~450V の範囲で設定した. 作製した薄膜試料について, X 線回折 (XRD) 測定および X 線反射率 (XRR) 測定を行った結果,  $V_a = 300$  [V] の場合に結晶粒径が大きくなる傾向が得られた.

シミュレーションでは, 分子動力学 (MD) 法を用いた. まず, 基礎的な知見を得るために堆積過程とスパッタ過程に分けてシミュレーションを行った. 表 1 に計算等の条件を示す.

表 1 シミュレーション条件

Au-Au potential	Embedded Atom Method (EAM)
Au-Ar & Ar-Ar potential	Lennard-Jones potential
Au lattice constant $a_{Au}$	4.065 Å
Atomic weight of Au $m_{Au}$	196.96657
Atomic weight of Ar $m_{Ar}$	39.948
Time step	1 fs/step
Energy of deposited atoms	a) 1 eV b) 5 eV c) 10 eV
Interval to deposit	a) 200 step b) 200 step c) 250 step
Sedimentary substrate	Au polycrystal
Energy of Ar atom to sputter	10~390 eV
Target crystal orientation	{100} {110} {111}

スパッタ過程再現では, エネルギーの異なる Ar を Au 単結晶面に打ち込むシミュレーションを行った. これより, (111), (110), (100) の各面の順にスパッタされる原子が多いという結果を得た. 堆積過程再現では, 基板は Au 多結晶基板とし, スパッタ Au 原子の飛来時間間隔は堆積後の膜表面の温度緩和が適正になるように決定した. 計算結果の一例として, エネルギーが 10 eV から 1eV に小さくなると表面の最大粗さは 3.5 Å 程度大きくなるなどの結果を得た<sup>4,5)</sup>. 今後, 成膜過程の理解が進めば, 成膜制御に関する知見を得たり, より高機能な薄膜の形成手法の提案が期待される.

### 3. 水素製造プロセスへの応用<sup>6,7)</sup>

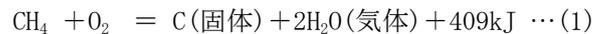
天然ガス (メタン  $CH_4$ ) からの炭素固定型の水素製造を目的として, メタンプラズマの発生と分解過程の研究を行っている. 本方式は, 炭素が固定できるため  $CO_2$  を一切発生しない利点を持つが, 水素の生成効率が課題であり実用化していない.

しかし, 最近は効率が悪くても実用になる可能性が出てきている. それは, 例えば再生エネルギーであるソーラー発電は, 発電が天候に左右されるなどするため発電量の制御が難しい. そのため, 直接消費地に送電するよりは, 現地で水素などの有用な代替エネルギー源に変える方式が注目されているからである.

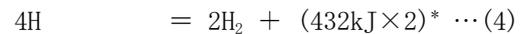
本研究でベースにするプロセスは, 過去に研究したス

テンレス鋼製の電極間にインバータプラズマを励起し, メタンガスを分解して水素ガスと炭素膜を作る実験である. この時, 約 1800 cc/時の割合で水素が発生した. この水素量はエネルギーとしては約 6 Wh ( $=E_{out}$  とする) に相当する. 一方, プラズマに入力した電力は約 30 Wh ( $=E_{in}$ ) だったので, 入出力のエネルギー効率 ( $=E_{out}/E_{in}$ ) は 0.2 である. これでも本プラズマの低電力性が発揮された値だが, 前述のように実用にならなかった.

そこで, 水素発生プロセスモデルとそのエネルギー収支について検討し, 新しいプロセスモデルを提案している. まず, メタンからは水素の燃焼だけに限れば,



であるから, 1mol あたり  $E_{out} = 409$  kJ が得られる. (因みに, 「炭素」も燃やせばさらに 802 kJ が得られるが脱炭素社会を目指すためには燃やすことができない. 反応生成物である炭素を含む化合物は回収して再利用する. この点が水の電気分解と異なる.) 次に, メタンの解離反応に, 解離した炭素や水素が再結合する反応を加えて計算すると,



となり, 式(2)から(5)の下線部のようにエネルギー収支は大幅に改善するため, この点からも実用化に近づく. そのためには\*を付した反応熱を逃がさないこと, 固体炭素以外の生成物を得ることが重要で, 例えば触媒を使用してメタノールを得ることが考えられ, プラズマ触媒プロセスについて現在検討中である. 今後は, 新たなプロセスの実証実験等について研究を進める予定である.

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との共同研究を含む. 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: 1) S. Sugimoto *et al.*, Surf. Coat. Technol. 136 (2001) 65. 2) 杉本敏司他, コンバーテック 2006 年 2 月号(2006)78. 3) Zoltan Donko *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 29 (2020) 104001. 4) 加藤瑞葵他, 応物学会講演会(2021 秋) 22a-P08-9. 5) 加藤瑞葵修士論文(2021 年度). 6) Sugimoto, S. *et al.*, J. Plasma Fusion Res. Ser. 8 (2009) 522. 7) S. Sugimoto *et al.*, the 11th APCPST and 25th SPSM, 3-P87 (Kyoto, Oct.4,2012).

## 過硝酸溶液を用いた新規消毒手法

北野勝久

### 1. 過硝酸溶液による殺菌と安全性

当研究室では大気圧プラズマを用いた殺菌の研究を通じて過硝酸 ( $\text{HOONO}_2$ ) という化学物質による殺菌技術の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、様々な分野における殺菌技術応用を産官学連携によるコンソーシアム体制にて進めている [3]。

化学合成により得られた 1M の過硝酸溶液は、反応速度論的な評価により、10,000% の過酸化水素に相当する殺菌力を有している事が判明している。殺菌力が大きい化学物質は数多くあるが、殺菌工程に利用するためには安全性を担保する必要がある。過硝酸溶液は生体環境下 (温度、pH) で半減時間が数秒程度であり、速やかに失活するため本質的に安全であると考えられるが、国際的なガイドラインに従い動物実験による安全性試験を行ったところ、1,000% の過酸化水素の殺菌力に相当する 0.1M の過硝酸溶液で毒性が無いということを明らかにしている [4]。また、PC 制御による素材適合性試験装置を開発して、合成、希釈、殺菌の各工程を自動で一週間に 1,000 回程度の試験を行えるようにし、各種素材に対して試験を行ったところ、一般的な殺菌装置に用いられる素材に対してダメージが皆無であった。

このように、従来の殺菌剤に対して、安全性と殺菌力の比で格段に優れた特性を持つ過硝酸溶液は、これまでの当該分野における常識を覆す殺菌処理が可能となることが期待できる。特に生体へのダメージが問題となるシチュエーションでの適用が好適であり、本年度は手指消毒と種子消毒に関する研究を中心に進めた。

### 2. 手指消毒への適用

人類が健康的な生活を送るために、衛生環境の管理や感染症の予防は重要な課題である。世界保健機関 (WHO) の報告 (Global Health Estimates 2016) によると、2016 年において年間の死者数の総数は約 5,700 万人であり、そのうち感染症が原因となっている人数は約 850 万人にもものぼる。これは心臓疾患 (約 1,100 万人) と癌 (約 900 万人) に次いで大きい数字となっている。

人類と感染症の関わりの歴史は古い。例えば、エジプ

トのミイラからは痘そう (天然痘) に感染した痕跡が確認されている。ウイルスや細菌の誕生が人類の誕生以前の出来事であったことを考えれば、人類の誕生とともに感染症との闘いが始まったといっても過言ではない。そして感染症との闘いは今もなお続いている。

18 世紀以降、ワクチンの開発や抗生物質の発見により、感染症との闘いは大きく前進し、一時的に感染症はもはや脅威ではないと思われていた。しかしエボラ出血熱やエイズが出現するなど、ここ 30 年で少なくとも 30 の感染症が新たに発見されている。これらを新興感染症と呼び、2000 年以降に流行した鳥インフルエンザや現在進行形にて世界各国で猛威を振るっている新型コロナウイルス (COVID-19) も新興感染症に分類される。人に対する感染症予防として、ワクチンの接種が有効な手段としてあげられるが、消毒による病原体の人体侵入阻止も大切な予防方法である。本研究では過硝酸溶液を用いた生体表層の消毒の研究を行う。

生体表層における殺菌力の評価方法は数多くあるが、手指に元々付着している常在菌や人工的に付着させた細菌に対して、2~3LogR 程度の殺菌力が得られることが目安とされている。対象としているのは栄養細胞であり、芽胞細胞は対象とされていなかった。CDC (米国疫病対策予防センター) のガイドライン「Guideline for Hand Hygiene in Health-Care Settings」では手指消毒薬では細菌芽胞は十分に不活化できないとされている。もし、細菌芽胞が不活化出来れば、基本的に全ての種類の付着菌が無毒化できるということになる。

生体の皮膚のモデルとしてブタ皮を用いて、人工的に汚染させた後に、過硝酸溶液による殺菌処理を行い、生残している菌数を評価する実験を進めた。これまでに栄養細胞による汚染モデルは比較的容易に無菌化に成功していたため、殺菌がより困難 (おおよそ 100 倍) な芽胞細胞を用いた実験を中心に進めることとした。ブタ皮に元々付着している細菌と人工汚染させた細菌との区別が付きにくいいため、以前は黄色ブドウ球菌 (栄養細胞) の選択培地を用いることで実験を行った。今回の細菌芽胞の殺菌実験では選択培地が基本的には存在しないため、人工汚染を行う前にブタ皮を無菌化することが望ましい。上述したようにブタ皮に対して損傷

を与えずに無菌化する従来技術が存在しないため、過硝酸溶液を用いてブタ皮の事前処理を行うこととした。ストマッカーによりブタ皮の全体から菌の洗い出しを行い生菌数を評価したが、殺菌処理後に菌が検出されなくなる条件が見つかることが出来た。また、処理したブタ皮を無菌操作により液体培地に浸漬させ長期間（数週間）の培養を行ったが、液体培地は濁らず無菌であることが確認されている。マッチポンプ的な話になるが、このように過硝酸により無菌化を行ったブタ皮に対して、細菌芽胞の懸濁液を塗布して、乾燥させることで人工汚染モデルを構築することとした。

化学殺菌剤の作用機序はマイクロに見ると、生体分子への化学修飾作用である[5, 6]。この化学反応は一般的な化学反応と同様に、反応速度が温度に依存することとなる。すなわち、高温にすることで同じ濃度の化学殺菌剤であっても殺菌力を向上させることが可能となる。一方で、一般的な化学殺菌剤と異なり、過硝酸の分解反応は高い温度依存性を有しており、高温にすることで失活反応が進み濃度が低下してしまう。そこで、低温の過硝酸原液と高温の希釈水を混合した直後に、高温のエアースプレー塗布する装置を開発し実験を進めた。スプレー塗布により広範囲を少量の薬液での消毒が可能になることが期待出来る。

上述した方法により無菌化したブタ皮に対して、*Bacillus subtilis*の細菌芽胞の菌液を塗布して、乾燥させたものを試料とした。動物実験で安全性が確認されている濃度の過硝酸溶液をスプレー噴霧し、噴霧時間に対する生菌数の評価を行った。図1に示す様に、最初の30秒で大半の菌は殺菌できており、180秒の噴霧により検出限界まで殺菌に成功した。時間経過と共に殺菌力が落ちてきているように見えるが、これは皮膚表面の微細構造に入り込んだ一部の菌に対する殺菌が困難であることからだと考えられる。

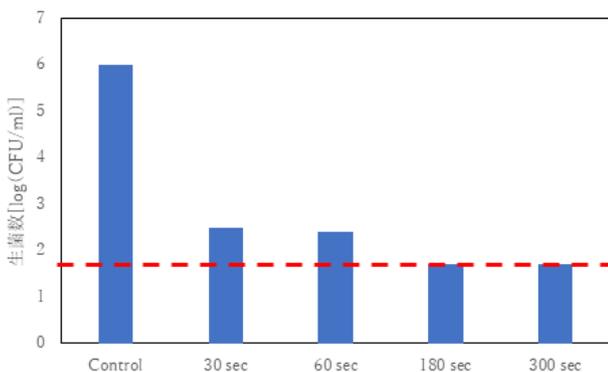


図1 細菌芽胞を塗布したブタ皮に対する殺菌実験の結果。点線は検出限界である。

### 3. 種子消毒への適用

近年、日本の農業では、海外からの輸入量の増加や、高齢化または担い手の減少に伴う集約的な育苗法の普及などにより、種子伝染性病害の検出や消毒の重要性が高まっている。種子伝染性病害とは、原因菌に汚染された種子が圃場に持ち込まれることで伝搬する病害のことである。このような病害菌に汚染された種子を播種してしまうと、土壌は汚染され、植物の生育を阻害することとなる。いったん土壌が汚染されると回復には相当のエネルギーが必要となる。農作物の品質や生産性を低下させる可能性がある種子による土壌汚染を防ぐためには、感染した種子の流通を防ぐ必要があり、様々な種子消毒技術が用いられている。

また、種子は農場で播種されるだけでなく、食品分野でスプラウト食品として利用される場合がある。スプラウト食品は、アブラナ科野菜や穀物などの種子を人工的に栽培し、幼苗を食品としたもので、食物繊維を多く含むことから健康食品として人気がある。しかしながら、発芽した種子をそのまま食品として生食するため、種子に病原性微生物が付着してはならない。スプラウト食品が原因の食中毒例が世界各国で報告されている。2005年に日本では宮城県の老人介護保険施設で、カイワレ大根に付着していた *Salmonella Montevideo* による食中毒が報告された。2011年にヨーロッパでは、フェヌグリークのスプラウトに付着していた菌による大規模な食中毒例が報告された。日本ではこの対策として、2015年に農林水産省からスプラウト生産における衛生管理指針が策定され、スプラウト食品の生産施設に対して衛生を保つことを呼びかけた。これらの原因菌は主に種子の時点で存在し、生産から出荷や販売、消費までの過程で繁殖したものである。従って、スプラウト食品の食中毒の対策には、種子の段階で消毒処理を行い、原因菌の増殖を減らすことが効果的である。

種子殺菌剤として過硝酸溶液を用いる事を提案し、様々な実験を進めているところである。殺菌剤として実用化を進めるに当たり、適用対象ごとに様々な安全性試験や殺菌試験を行う必要があり、安全性と殺菌力という相反する要件を同時に満たす条件を探索することが必要である。現実的には両方を完璧に満たす（発芽率に影響を与えずに完全に無菌化）ことは困難であるため、安全性が担保された条件下において、最も高い殺菌力を得られる条件を探索することになる。

安全性試験に関しては、殺菌処理後の種子の発芽率の変化、成長速度をパラメーターとして評価を進めた。過硝酸の濃度は殺菌力を決める最も大切なパラメータ

一であるが、濃度、すなわち殺菌力を高くすると関連して種子へ与えるダメージも大きくなる。化学殺菌剤の一つである過硝酸は、生体分子への化学修飾による酸化ストレスにより殺菌が行われる。このミクロな化学反応の速度は一般的な化学反応と同様に温度に依存するため、温度条件も重要なパラメーターである。過硝酸による殺菌では、溶液の pH が低いほど半減時間が伸張り、殺菌力も向上するという物理化学的な特性があるが、極端な酸性条件は種子に与えるダメージを考えると好ましくない。さらに最終的な殺菌力が同等だったとしても、細菌がダメージを被る殺菌部位と種子がダメージを被る部位は物理的に異なるため、短時間で殺菌するのか、長時間かけて殺菌するのかで、殺菌力とダメージの相対比は異なってくる。このように、種子への安全性と殺菌力を同時に満たすための条件は、多くのパラメーターに依存し、かつ種子の菌感染の状況によっても大きく変わってくる。

いくつかの異なる種子の細菌感染を対象として、安全性と殺菌力を両立できる条件を探すことを行った。共同研究先のスロベニアから農林水産大臣の許可制度（農林水産省指令 元神植第 414 号）を利用することで輸入を行ったアオカビ、ケカビ、フザリウムに感染したトウモロコシの種子を対象に殺菌実験を進めたところ、発芽率を悪化させずに無菌化試験で菌が検出されないという殺菌条件を見つけることに成功した。

また、スプラウト用に市販されている未殺菌のプロッコリー種子を対象に殺菌実験を行った。これは過去に同様の実験を行っており、比較的、容易に無菌化の条件が得られていたが、今回は真菌まで検出できるより厳しい実験系を構築して評価を行ったところ、過去に比べて数倍程度の高い殺菌条件が必要であることが判明したものの、種子にダメージを与えずに無菌化が可能であることが判明した。

このように複数の実験系で従来技術では不可能とされるレベルで種子殺菌が成功したものの、必ずしも全ての感染種子が無菌化できるという一般的な保証はないため、よりハードルの高い感染モデルの構築を進めた。細菌芽胞は殺菌が非常に困難である細菌の状態であり、これが十分に殺菌出来れば、滅菌と呼ばれる最も高い殺菌レベルを実証できることにもなる。無菌化までは行えないとしても、この細菌芽胞を殺菌対象に対して安全性を満たす条件下で、最も高い殺菌力が得られる条件こそが、種子殺菌に適した条件であると言える。殺菌実験においては、菌数減少は確率論的に進むため、生菌を完全にゼロにするのは元の菌数に依存することになるため、大量に処理を行う必要がある工業的

な処理を考えると、いかに高い殺菌レベルが得られるのかが重要である。そこで、プロッコリー種子に対して *Bacillus subtilis* の細菌芽胞液を塗布して、乾燥させたモデルの構築を行った。いくつかの治具を 3D プリンターで製作し、様々な条件を設定し殺菌実験を進めたものの、発芽率ならび成長率へ影響を与えずに、細菌芽胞を検出限界以下まで殺菌できる条件を見つけるに至らなかった。このようなモデルを用いた研究は世界にも類を見ないが、この新しいモデルを用いて得られる知見は当該分野において重要であると考えられ、引き続きこのモデルを用いて殺菌条件の探索を行うべく、パラメーターサーベイを行う予定である。

#### 4. プラズマ処理水中の過硝酸の生成過程

水にプラズマ照射を行った際、このプラズマ処理を施した水（プラズマ処理水、PTW; plasma-treated water）は殺菌効果を持つことが知られている。世界的には様々な活性種を含有する PTW があるが、有効成分がオゾンであったり、溶液中に供給された亜硝酸と過酸化水素から生成されるペルオキシナイトライトであったりするが、本研究室では、低 pH 法と冷蔵保存法を平癒することにより世界で最も殺菌力の高い PTW の生成に成功している。これまでに種々の解析によって、PTW の殺菌因子が過硝酸 ( $\text{HOONO}_2$ ) であることを発見した。過硝酸は、pH が 4.8 以下の条件下においてとりわけ高い殺菌効果を示し（低 pH 法）、この殺菌効果は従来の化学殺菌剤と比較して遥かに高いことが判明している。このような、過硝酸の殺菌への応用は前例がないため、より低コストで大量に生成が可能な化学合成法により得られた過硝酸溶液を用いて様々な殺菌実験、応用を進めている。

しかし、水へのプラズマ照射により PTW 中に過硝酸が生成されるメカニズムについて未だ明確には解明されていないままとなっている。過硝酸による殺菌技術を実用化する上で、プラズマ照射によって過硝酸を生成することは必ずしも必要ではないが、水へプラズマを照射した際の複雑な反応系であるプラズマ誘起液中化学反応場を理解する上では、プラズマ照射による過硝酸の生成メカニズムを明確にすることは科学的には重要な課題である。

本研究では、いくつかのプラズマ照射条件の下で PTW を作成した後、それぞれの PTW に含まれる過硝酸などの化学種を定量し、それらの結果から過硝酸の生成に関わる要素を特定することによって、プラズマ照射による過硝酸の生成メカニズムを明らかにすることを目指した。

まず、プラズマ周囲の雰囲気ガスと照射対象の水の溶存ガスを制御して水へプラズマ照射を行い、過硝酸の生成への影響を評価した。過硝酸の化学合成には、亜硝酸と過酸化水素を pH0 程度で反応させる必要がある。プラズマを水に照射すると、水分子の解離により OH・が生成され、それらから過酸化水素が生成される。また、雰囲気ガス中の酸素と窒素から各種の活性窒素酸素種が生成され、亜硝酸も含まれる。さらに過硝酸の合成には極端に低い酸性条件が必要であるが、一般的に P TW の pH は 3~4 程度であり、合成条件を満たさない。しかしながら、プラズマ照射中の気液界面においては、気相から供給される化学種が高濃度で存在する領域が存在することが自明であり、この気液界面の非常に薄いレイヤーにおいて pH が 0 以下になり過硝酸が合成されると考えられる。気相から凝縮相である液相に化学種が供給されると、その界面では濃度拡散の時定数よりも短い時間領域において、非常に濃度が高くなることから、過硝酸はプラズマ照射時の気液界面で合成されていると考えている。つまり、プラズマ誘起液中化学反応場において、時間的に過渡的な変化をする化学種の空間濃度勾配を考慮しなければ、反応機構の解明につながらないということである。

このような微小な空間領域（おそらく  $\mu\text{m}$  オーダー）での化学種の診断は困難であるため、プラズマ照射条件を変更することで、気液界面における化学反応を制御することを試みた。特に、気液界面において過硝酸が合成可能な低 pH 領域の厚みを制御する目的で、水の pH を事前に制御しながらプラズマ照射実験を行った。さらに雰囲気ガスと溶存ガスを、それぞれ空気、窒素、酸素、ヘリウムにすることで、化学種の生成を制御した。

溶存ガス量は有限であったり、生成された過硝酸は時間とともに減衰する可能性もあったりするため、過去に行ってきた実験と異なり、決まった時刻における過硝酸の濃度を測定するのではなく、濃度の時間変化を測定して、その傾きから供給速度を評価することを行った。また、生成された過硝酸の自己分解を抑制するために、プラズマ照射を行う水を氷で冷却するようにした。さらに、過硝酸の濃度測定には発色試薬を用いているが、サンプルの pH が極端に低くても利用可能なように試薬の組成を従来の方法から変更した。

pH を変えながらプラズマ照射を行ったところ、pH を下げれば下げるほど供給速度が高くなる実験結果が得られた。さらにガス制御の実験結果から、過硝酸分子に含まれている酸素原子の供給源が、酸素ガスだけではなく、水分子の可能性を示唆する結果が得られた。この測定が困難であるが気液界面の化学反応の研究を引き

続き進めて行く予定である。

## 5. 謝辞

本研究室では物理学の範囲を超えた学際領域的な研究活動を進めており、様々な分野から構成される 100 人を越える多くの共同研究者の協力に感謝する。特に、分子生物学は大阪産業技術研究所の井川聡主任研究員、物理化学は神戸大学の谷篤史准教授、歯学は鶴見大学歯学部の大島朋子学内教授、医学は国立がん研究センター東病院の矢野友規科長、構造生物学の愛媛大学の座古保教授、プラズマ分光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曾我公平教授の皆様には大変感謝しております。また、ラボのスタッフ・学生の皆様にも繊細な実験を継続して進めて頂き、どの国際会議に出ても引けを取らないデータの取得に協力していただき感謝する。引き続き、皆様の協力を得て本分野の研究を推進していきたいと考えている。

## 6. 文献

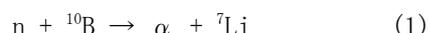
- [1] S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J. Phys. D: Appl. Phys. 405401 (2016).
- [2] 北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、日本国特許第 6087029 号.
- [3] <http://www.ppl.eng.osaka-u.ac.jp/pna/>.
- [4] 大阪大学工学研究科動物実験委員会承認番号 29-7-0.
- [5] T. Yokoyama, S. Miyazaki, S. Ikawa, Y. Nakashima, K. Kitano, Chemical Research in Toxicology, 33 (7), 1633-1643 (2020).
- [6] T. Yokoyama, S. Miyazaki, H. Akagi, S. Ikawa, K. Kitano, Appl Environ Microbiol, 87:e01860-20 (2021).

# BNCTのための熱外・高速中性子束絶対強度測定検出器の実験的検証

村田 勲、玉置真悟、日下祐江

## 1. はじめに

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は、以下に示すホウ素 10 と低エネルギー中性子との核反応によって生じた  $\alpha$  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。



ホウ素が腫瘍細胞にのみ蓄積した場合、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。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<sup>(1)</sup>。もちろん最大の懸案は中性子源であり、原子炉ではなく加速器を用いた BNCT の実現研究が進められている。加速器により形成される中性子場 (Accelerator Based Neutron Source (ABNS)) の特性は、加速器、入射粒子、そのエネルギー、減速体系、により変わることが知られており、その特性を正確に知る必要がある。しかし、中性子の測定、特に BNCT で用いられる熱外中性子の正確な計測は難しい。本研究では、BNCT 用 ABNS の特性を直接計測できる検出器の開発を目指した。具体的には、以下の2つを開発した。

- ・熱外中性子束絶対強度測定検出器 (第1検出器)
- ・高速中性子束絶対強度測定検出器 (第2検出器)

第1検出器は、治療に用いられる熱外中性子 (0.5eV~10keV) を計測する計測機器であり、治療効果の推定や患者の不必要な被ばく線量の推定に用いられる。一方、第2検出器は、人体に有害な高速中性子 (10keV~1MeV) の線量を推定するために用いる。これまで、第1検出器は京都大学原子炉 (KUR) で、第2検出器は KUR 及び東北大学 FNL 施設 (p-Li 中性子源) で検証作業が進められてきた。

## 2. 検出器

### 2-1 第1検出器

図1に第1検出器を示す。大きさは、5 cm角程度でありポリエチレン製である。中心に GaN 箔を設置しており、 ${}^{71}\text{Ga}(n, \gamma){}^{72}\text{Ga}$  反応により生成する  ${}^{72}\text{Ga}$  の放射能を計測することにより、中性子束を決定する。ポリエチレ

ンの外側は、熱中性子を遮断するため Cd シートで覆っている。図2は、第1検出器の感度である。緑で示されている領域が熱外中性子の領域であり、そのエネルギー域に感度を有することが分かる。

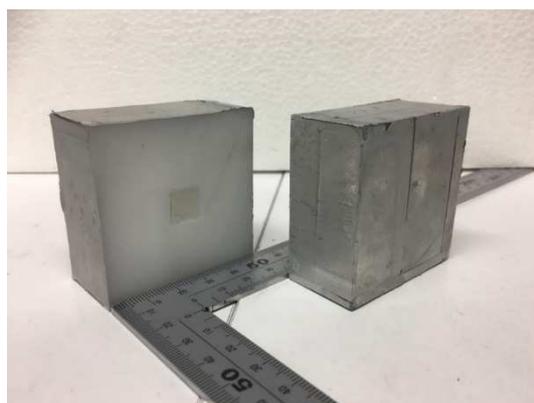


図1 第1検出器

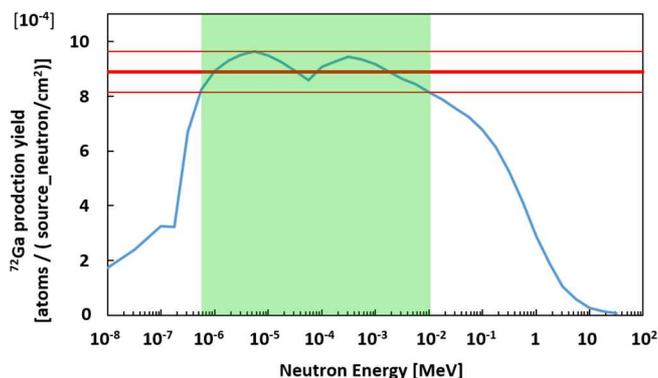


図2 第1検出器の感度

### 2-2 第2検出器

図3に第2検出器を示す。大きさは、第1検出器より少し小さく、4 cm角程度になっている。第2検出器は、2つの検出器からなり、それぞれ、詳細な設計により感度の操作が行われている。左がポリエチレン型と呼ばれるもので、中心に GaN 箔の他、小さな B<sub>4</sub>C の板が埋め込まれている。右側が B<sub>4</sub>C 型と呼ばれており、外側を B<sub>4</sub>C の薄い板で覆われている。中心の GaN 箔は、どちらも Cd で覆われており、熱中性子を除去している。図4に、検出器の感度を示す。これは、両者の感度の差を描いたものであり、 $1.18 \times \text{感度}_{\text{PE}} - \text{感度}_{\text{B4C}}$  で計算したものである。ほぼ、10keV~1MeV の間で有意な感度を

持つことが分かる。

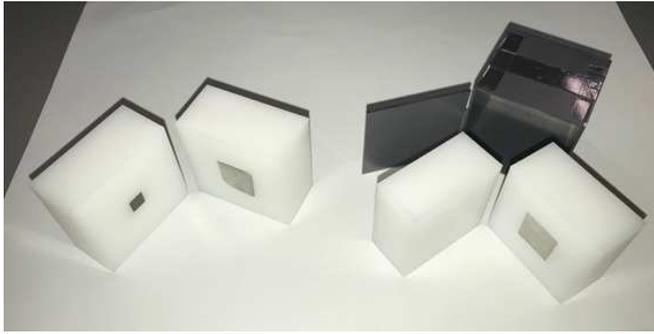


図3 第2検出器

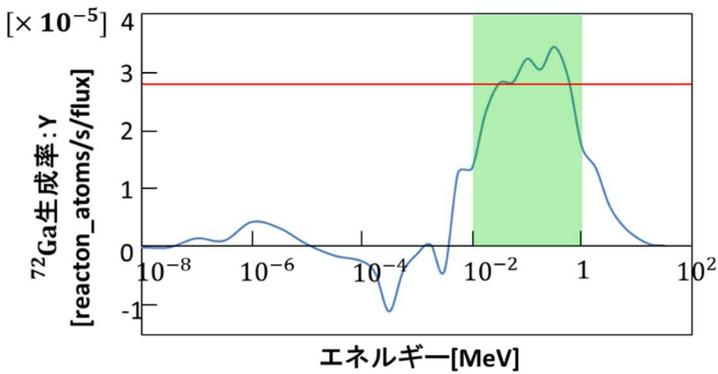


図4 第2検出器の感度

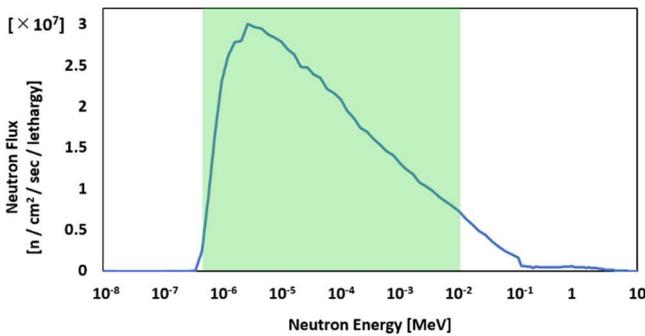


図5 KURのBNCT用熱外中性子場のスペクトル  
緑の領域が熱外中性子であり、その左側が熱中性子領域、右側が高速中性子領域である。KURでは、熱は除去されているが、高速成分が少し残っている。

### 3. 実験

#### 3-1 KURにおける検証実験と結果

まず、京都大学原子炉（KUR）のBNCT用熱外中性子場において、実験を実施した。実際に治療が実施されてきた中性子場の、中性子が放出される面にほぼ接する状態で照射を行った。中性子束強度は、 $\sim 10^9$  n/sec/cm<sup>2</sup>である。図5にKURの中性子スペクトルを示す。

実験は第1、第2検出器それぞれについて実施した。

第1検出器の実験では、照射後その場ですぐにGa<sub>2</sub>N箔を取り出し、Ge半導体検出器により放射能を測定した。そこから、図2に示す感度を用いて、熱外中性子束を導出した。結果は以下の通りとなった。

表1 KURにおける第1検出器による測定結果

	実験値	公称値	C/E
補正無	$9.10 \times 10^8$	$7.26 \times 10^8$	0.80
高速補正後	$8.67 \times 10^8$	$7.26 \times 10^8$	0.84

(単位：n/sec/cm<sup>2</sup>)

高速補正後とは、高速成分を公称スペクトルと反応断面積により補正した結果を意味している。補正無しでも20%程度で一致しているが、誤差は少し大きい。

第2検出器については、同時照射が難しいので、2回に分けて同じ時間だけ同じ場所に設置して照射を実施した。第1検出器と同様、照射後すぐに放射能を計測し、図4に示す感度により中性子束を算出した。しかし、結果の一致は良くなかった。ファクターで8程度の差があることが分かった。

#### 3-2 FNLにおける検証実験と結果

KURにおける実験では、第2検出器の不一致が大きかったため、高速成分が支配的な東北大学FNL施設において第2検出器のテストを行った。FNLでは、p-Li線源を用いることが可能であり、阪大のABNS-BNCTと同条件での照射が可能になる。具体的には、陽子エネルギーは2.65MeVとすることにより、阪大設計と同じ条件に設定した。中性子スペクトルを図6に示す。

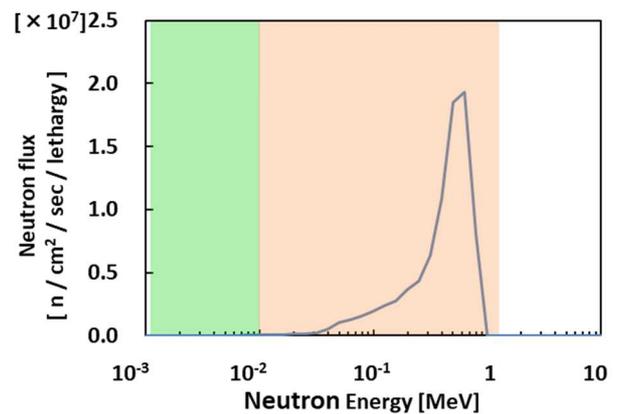


図6 FNLのp-Li中性子スペクトル

入射陽子エネルギーは2.65MeV、電流は6.5μAとした。緑が熱外領域であり、p-Li中性子はほぼ高速に位置する。BNCTではこれを減速し、熱外中性子スペクトルとしている。

実験は、p-Li ターゲットから 0° 方向、15 cm 位置に検出器を設置し照射を実施した。角度依存性があるため、できるだけ距離を取りたいが、離しすぎると放射能が弱くなり計測できない。予め理論計算により、15 cm が離せる最大距離であることを確認している。照射は、2 種類の検出器についてそれぞれ実施し、同様に Ga の放射能を計測した。そこから感度を用いて絶対値化した。その結果、実験値は、 $1.22 \times 10^6$  n/sec/cm<sup>2</sup> となり、理論値 ( $1.11 \times 10^6$ ) と計測誤差範囲内で一致することが分かった。

#### 4. 実験結果の考察

KUR における第 1 検出器の 20% 程度の不一致については、設置誤差の影響が大きいと予想している。設置は、レールに乗せた状態で照射場外部から間接的に手作業で行うため、誤差が生じやすい。また、感度を平行ビームにより求めていることも影響が出ることを確認している。少し距離を離すことでその影響を減らすことができるが、レールを使った方法では正確に離すことはかなり難しい。台車を用いた照射法もあり、実験効率率は落ちるが（準備等に時間を要するため）、次回は台車により実験を実施する予定である。

KUR における第 2 検出器の結果については、様々な理論計算を実施することで、原因の特定を進めた。その結果、図 4 に示す熱外領域の感度の凹凸が影響を及ぼしていることが分かってきた。この部分のエネルギー依存感度にスペクトルを掛けたものが反応率となるが、その引き残りが高速成分に起因する反応率よりもかなり大きくなるのが原因であることが分かった。これは、図 5 のスペクトルからも予想することができる。この効果を抑えるためには、図 4 の熱外感度の凹凸をもっと小さくする必要がある。現在そのために新たな第 2 モニターの設計を進めているところである。基本的には、強吸収体を用いることにより、熱外感度を抑える、という方法が有力であることが分かっている。

最後に FNL の結果が KUR の結果に反して良く一致していることについて考える。これは、FNL のスペクトルに熱外成分が含まれておらず、図 4 の熱外感度の凸凹に結果が影響されていないためであると思われる。つまり、第 2 モニターの設計自体は正しく行われており、熱外領域の感度の凹凸にのみ問題があることがはっきりしたと考えている。

以上の結果から、第 2 モニターについては、熱外領域の感度を補正した新たな設計を現在進めている。なお、第 1 モニターについては、KUR の他にも標準中性子線源（AmBe や Cf）を用いたテストも計画している。

#### 5. 結論と今後の課題

本研究では、加速器型 BNCT の熱外中性子場の絶対中性子束強度計測検出器の開発及び検証を行った。本検出器は、スペクトルの形状が不明な場でもその絶対値を計測できる性能を有するものであり、今後普及が期待されている加速器型 BNCT において不可欠なものである。検出器は第 1 検出器と第 2 検出器があり、それぞれ、熱外と高速成分を計測できる。今回、京都大学原子炉と東北大学 p-Li 加速器中性子場において、熱外場及び高速中性子場でのテストをそれぞれ行った。その結果、熱外場では、熱外中性子束強度は概ね計測できることが分かったが、高速成分を分離測定することはできなかった。一方で、東北大学 FNL では、熱外成分が無いため、高速成分を正しく推定することができた。第 1、第 2 検出器とも設計は正しく行われていることは確認できたが、高速成分を抜き出すことができていないことが分かり、改良が必要である。熱外の感度が少し残っていることが原因であり、第 2 検出器において熱外の感度をほぼゼロにする工夫が必要であると思われる。

#### 6. 文献

- (1) Xingcai Guan, Masanobu Manabe, Isao Murata, Tieshan Wang, “Design of an epi-thermal neutron flux intensity monitor with GaN wafer for boron neutron capture therapy”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **52**, pp. 503-508 (2015).
- (2) Xingcai Guan, Masanobu Manabe, Shingo Tamaki, Shuangtong Liu, Fuminobu Sato, Isao Murata, Tieshan Wang, “Experimental study on the performance of an epithermal neutron flux monitor for BNCT”, *Applied Radiation and Isotopes*, **113**, pp.28-32 (2016).
- (3) Xingcai Guan, Isao Murata, Tieshan Wang, “Design study of neutron flux intensity monitor between ten and several hundred keV for BNCT”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **53**[8], pp.1112-1119 (2016).
- (4) Yusuke Kashiwagi, Kazushi Aoki, Shingo Tamaki, Xingcai Guan, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, “Development of epi-thermal neutron beam intensity detector with <sup>71</sup>Ga(n,γ)<sup>72</sup>Ga reaction for boron neutron capture therapy”, *Applied Radiation and Isotopes*, **151**, pp.145-149 (2019).

## ナノ磁性ドットアレイを用いたリザーバ

中谷亮一、野村 光、辻本知輝

### 1. はじめに

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

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

2018 年度は、 $2 \times 10^6$  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コンピューティングをマクロスピシミュレーションを用い、シミュレートした<sup>(9)</sup>。リザーバコンピューティング<sup>(10-13)</sup>は、ニューラルネットワークの一種である。入力情報には 0 または 1 を用い、入力情報に応じて磁性ドットの磁化の向きを設定した。磁気異方性を制御することで情報を伝達させ、ランダウ・リフシッツ・ギルバート方程式を解くことで磁化の安定状態を計算し、それをリザーバコンピューティングの状態として用いた。また、教

師関数には非線形な演算が必要とされる排他的論理和（XOR）を用いた。その結果、この素子は有効数字 3 桁で磁化を読み取ることで、3 個前までの入力情報と XOR 演算を実行できた。

### 2. 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、音声認識等によく用いられ、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コンピューティング（RC: Reservoir Computing に注目している。リザーバコンピューティングでは、入力情報をリザーバが受け取り、情報を処理する。リザーバ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。リザーバが情報を処理した後、リザーバ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磁気的な相互作用を用いやすい。

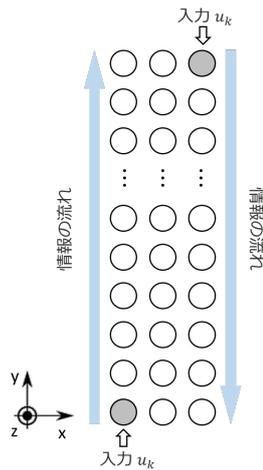


図1 磁性ドットアレイの概略図。

2019 年度から検討している磁性ドットアレイは図1のように、長方形に配置した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、右上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。このように、逆向きの2つの情報の流れを作ることにより、一方向の情報の流れを用いるよりも、遅延量が多くなっても、情報エラーが生じにくくなることがわかった。用いたマクロスピンシミュレーションと手法に関しては、別稿<sup>9)</sup>を参照していただきたい。

図2は遅延量 1 のパリティチェックタスクの教師データと学習後のリザーバー出力の例である。両者を比較すると、僅かなずれは見られるものの教師データに近い出力が得られている。このとき二乗相関係数は 0.9947 と 1 に近い値となっている。すなわち、遅延量 1 では、教師データと学習後のリザーバー出力がほぼ一致している。

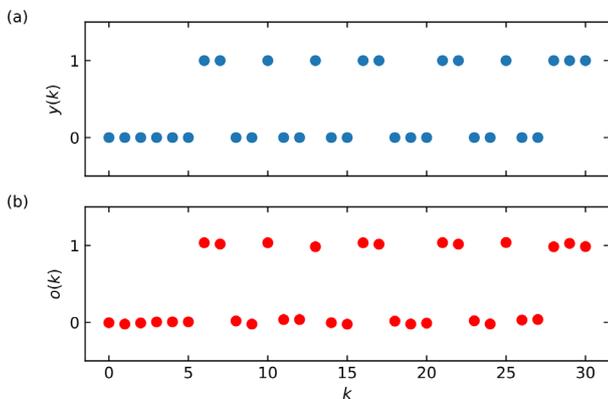


図2 パリティチェックタスクの教師データ(a)と学習後のリザーバー出力(b)の例。

今後は、さらに計算を進め、どこまでが信頼のおける遅延量なのか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を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-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Interface", *Applied Physics Express*, **5** (2012) 043004.
- (8) Y. Shiratsuchi, K. Wakatsu, T. Nakamura, H. Oikawa, S. Maenou, Y. Narumi, K. Tazoe, C. Mitsumata, T. Kinoshita, H. Nojiri and R. Nakatani, "Isothermal Switching of Perpendicular Exchange Bias by Pulsed High Magnetic Field", *Applied Physics Letters*, **100** (2012) 262413.
- (9) 辻本知輝、野村 光、古田大志、鈴木義茂、中谷亮一、電子情報通信学会技術研究報告、ITE42-15, (2018) 11-14.
- (10) H. Jaeger, *GMD Report* (2001) 148.
- (11) W. Maass, T. Natschläger and H. Markram, *Neural Computation*, **14** (2017) 2531-2560.
- (12) H. Jaeger, *Science*, **304** (2004) 78-80.
- (13) D. Verstraeten, B. schrauwen, M. D'Haene and D. Stroobandt, *Neural Networks*, **20** (2007) 391-40

## 銅ポルフィリン錯体を用いた電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応

正岡重行

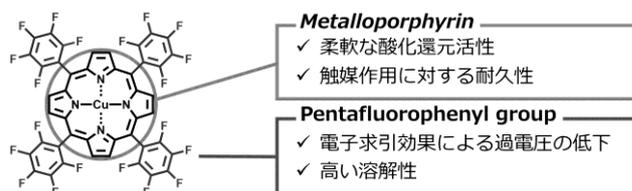
### 1. はじめに

CO<sub>2</sub>を燃料や化学製品の原料に変換することのできるCO<sub>2</sub>還元反応は, 再生可能なエネルギーシステム構築のための重要な技術の1つであり, CO<sub>2</sub>還元反応の触媒に関する研究が盛んに行われている。中でも, 均一系触媒は, 高い反応選択性を有する, 分子設計が容易である, 反応機構の解析がしやすいといった様々な利点を有している。現在までに, 金属錯体を用いた均一系触媒の例が多く報告されている。特に, 地球上に豊富に存在する第一遷移金属が触媒の構成元素として注目されている。その中で, 銅は地球上に豊富に存在し, 安価で低毒性であることから大きな注目を集めている。また銅はCO<sub>2</sub>の捕捉や活性化を容易にすることが知られている。一方で, 銅錯体のCO<sub>2</sub>還元触媒活性はマンガン(触媒回転頻度; 1つの触媒サイトにおいて単位時間あたりに生成物に変換できる分子数の値 (TOF) = 5,011 s<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>や鉄 (7,300,000 s<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>, コバルト (33,000 s<sup>-1</sup>)<sup>3</sup>, ニッケル (190 s<sup>-1</sup>)<sup>4</sup>系分子性触媒と比較して非常に低い (1.1 s<sup>-1</sup>)<sup>5</sup>ことから, CO<sub>2</sub>還元のための高活性な銅系分子性触媒の開発が求められている。そこで本研究では, 電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応に対して高い活性を有する銅系分子性触媒の開発に取り組んだ。

### 2. 分子デザイン

電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応を効率的に行う触媒を構築するためには, 以下の2つの要素が重要であると仮定した。1つ目の要素は, 銅ポルフィリン錯体を用いることである。金属ポルフィリン錯体は柔軟な酸化還元活性と触媒反応中の堅牢性から, 効率的な触媒を構築する上で重要な骨格であると考えられる。2つ目の要素は, 強い電子求引性置換基をポルフィリン骨格のメソ位に導入することである。これは一般に, 強い電子求引性基は電気化学的還元反応において過電圧を低下させることが知られているためである。

そこで本研究では, 以上の要素を全て満たす候補として銅(II)テトラキスペンタフルオロフェニルポルフィリン錯体(CuTPFP)を用いることとした(Scheme 1)。CuTPFPは, 銅ポルフィリン骨格のメソ位にペンタフルオロフェニル基をもつ。ペンタフルオロフェニル基は強い電子求引性の置換基として作用するとともに有機溶媒への溶解性の向上に寄与する。



Scheme 1. Chemical structure and characteristics of CuTPFP

### 3. 実験結果

まず, CuTPFPのサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を0.1 M 過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (tetra-*n*-butylammonium perchlorate, TBAP) / アセトニトリル (MeCN) 溶液中で行った。プロトン源として1.0 Mのトリフルオロエタノール (TFE) 存在下, CO<sub>2</sub>雰囲気下では, Ar雰囲気下と比較して大幅な電流値の増加が見られ, CuTPFPが電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応を触媒することが示唆された (Figure 1)。

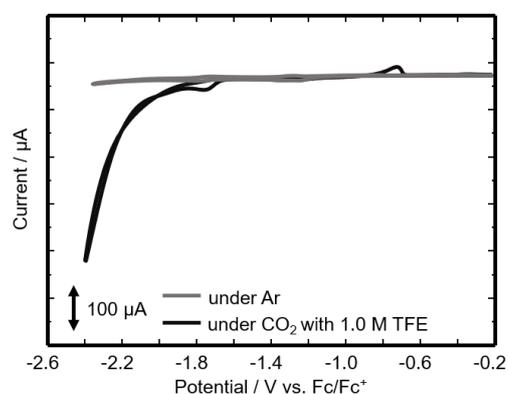
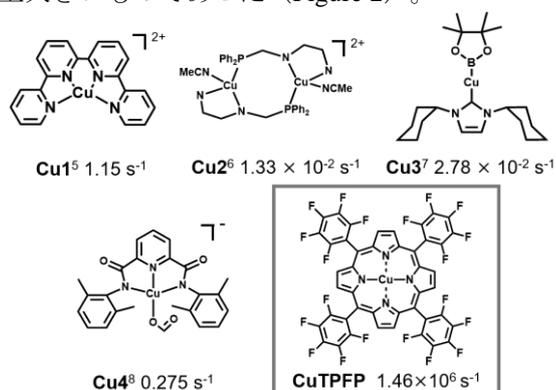


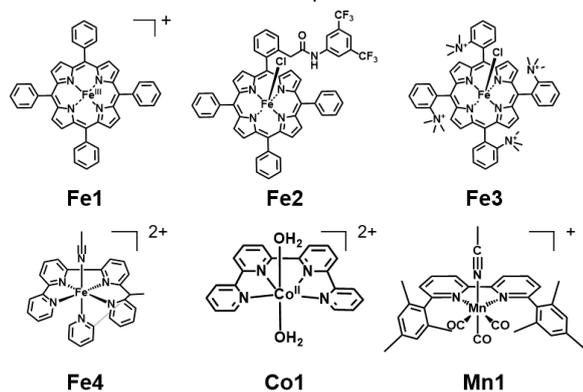
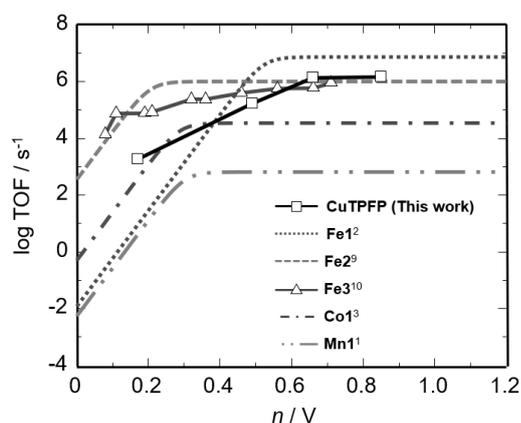
Figure 1. Cyclic voltammograms of CuTPFP (0.20 mM) in 0.1 M TBAP MeCN under Ar (gray) and under CO<sub>2</sub> (black).

そこで, この触媒反応による生成物を定量するため, 0.1 M TBAP / MeCN中, 1.0 M TFE存在下で, CuTPFPの定電位電解実験をCO<sub>2</sub>雰囲気下で行った。その結果, -2.39 V (vs. ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>))の電位を印加した際, 1時間で合計72.4 Cの電荷が流れた。生成物の定量の結果, 反応生成物のファラデー効率は, 一酸化炭素 (CO) が76.6%, ギ酸 (HCOOH) が19.6%, 水素 (H<sub>2</sub>) であり, CuTPFPが電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応を高効率で触媒することが判明した。

次に**CuTPFP**のCO生成に対する触媒活性の評価を行った。TOFは、 $1.46 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であった。驚くべきことに、この値は既存の銅系分子性触媒の値<sup>5-8</sup>より100万倍以上大きいものであった (Figure 2)。



**Figure 2.** Chemical structures and TOFs of copper-based molecular catalysts for  $\text{CO}_2$  reduction.



**Figure 3.** Benchmarking of the metal-complex-based molecular catalysts of the  $\text{CO}_2$  to CO electrochemical conversion by means of their catalytic Tafel plots.

さらに、**CuTPFP**の触媒活性を電気化学的  $\text{CO}_2$ 還元反応に対して良好な活性を有する他の金属系分子性触媒<sup>1-3,9,10</sup>と過電圧の観点から比較するため、CO生成のターフェルプロットを作成した (Figure 3)。その結果、高過電圧での**CuTPFP**のTOFは、トップクラスの活

性を有する金属系分子性触媒に匹敵することが判明した。加えて、**CuTPFP**のTOF値は $\eta$ (過電圧) = 0.17 Vにおいて  $1,770 \text{ s}^{-1}$ と、多くの金属系分子性触媒よりも優れた活性を示し、**CuTPFP**が非常に低い過電圧でも優れた触媒であることが示された。つまり、**CuTPFP**は低過電圧から高過電圧まで、 $\text{CO}_2$ 還元反応に対して高活性な電気化学触媒であることが明らかになった<sup>12</sup>。

#### 4. 終わりに

本研究では、電気化学的  $\text{CO}_2$ 還元反応に対して高い活性を有する銅系均一系触媒を報告した。CO生成のTOFは  $1,460,000 \text{ s}^{-1}$ と、他の銅系分子性触媒の1,000,000倍以上であった。さらに、**CuTPFP**のCO生成における活性は広い範囲の過電圧において現在の最高クラスの分子性触媒に匹敵することが明らかにされた。また、低過電圧でのTOF( $\eta = 0.17 \text{ V}$ で  $1,770 \text{ s}^{-1}$ )は多くの触媒より優れており、 $\text{CO}_2$ 還元反応に対する**CuTPFP**の優位性を実証した。本研究は、 $\text{CO}_2$ 還元に関連した銅系分子性触媒の開発に新たな活路を開くものである。

#### 5. 参考文献

- (1) M. D. Sampson and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1386
- (2) K. Kosugi, M. Kondo and S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 22070.
- (3) C. Cometto, L. Chen, P. K. Lo, Z. Guo, K. C. Lau, E. Anxolabehere-Mallart, C. Fave, T. C. Lau and M. Robert, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3411.
- (4) L. M. Cao, H. H. Huang, J. W. Wang, D. C. Zhong and T. B. Lu, *Green Chem.* **2018**, *20*, 798.
- (5) Z. Guo, F. Yu, Y. Yang, C. F. Leung, S. M. Ng, C. C. Ko, C. Cometto, T. C. Lau and M. Robert, *ChemSusChem.* **2017**, *10*, 4009.
- (6) R. J. Haines, R. E. Wittrig and C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4723.
- (7) D. S. Laitar, P. Müller and J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196.
- (8) W. J. Liu, H. H. Huang, T. Ouyang, L. Jiang, D. C. Zhong, W. Zhang and T. B. Lu, *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 4503.
- (9) E. M. Nichols, J. S. Derrick, S. K. Nistanaki, P. T. Smith and C. J. Chang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2952.
- (10) I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16639.
- (11) J. S. Derrick, M. Loipersberger, R. Chatterjee, D. A. Iovan, P. T. Smith, K. Chakarawet, J. Yano, J. R. Long, M. Head-Gordon and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2048.
- (12) K. Kosugi, H. Kashima, M. Kondo, and S. Masaoka, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 2975.

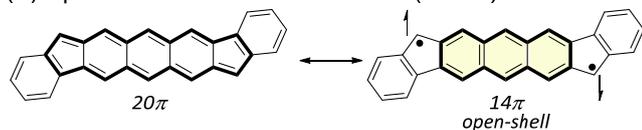
# [a,f]縮環ペンタレン類における分子対称性と o-キノイド構造に起因する開殻性と反芳香族性の評価

小西 彬仁

## 1. はじめに

開殻一重項性<sup>1</sup>と反芳香族性<sup>2</sup>は $\pi$ 共役系分子に現れる特殊な電子状態である。両者は小さなHOMO-LUMOギャップや高い化学反応性を有するなど、共通した性質を示すことが多い。しかし中性炭化水素では、両性質を同時に示す分子の設計は極めて難しい。これは、開殻性の発現には局所的な芳香環の寄与が大きく関与し、 $4n\pi$ 電子系の性質は一般の開殻一重項分子において大きく損なわれるためである(Figure 1A)<sup>3</sup>。最近、我々の研究グループでは、ジベンゾ[a,f]ペンタレン **1** の合成を達成した(Figure 1B)<sup>4</sup>。

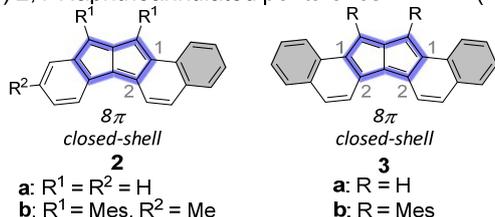
(A) Open-shell  $4n\pi$ -electron molecule (ref. 3b)



(B) Dibenzo[a,f]pentalene **1** (ref. 4)



(C) 2,1-Naphthoannulated pentalenes **2** and **3** (ref. 5)



(D) 2,3-Naphthoannulated pentalenes **4** and **5** (This work)

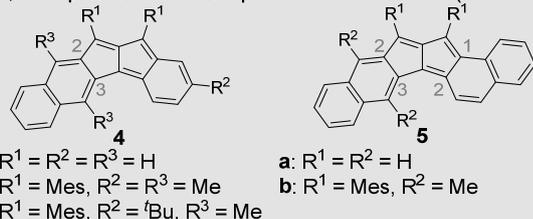


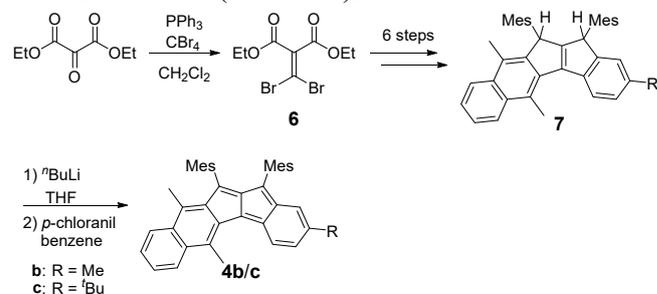
Figure 1. (A) An example of open-shell  $4n\pi$ -electron

molecule. (B) Resonance structures of **1**. (C) Molecular structures of **2** and **3**. (D) This work: molecular structures of **4** and **5**.

分子 **1** は、トリメチレンメタン(TMM)骨格の発現に伴う開殻性と、等価な *o*-キノイド構造に伴う  $16\pi$  反芳香族性が共存する。これは、評価が困難である開殻性と反芳香族性の相関関係の系統的理解を可能にする分子骨格と期待され、**1** に対する  $\pi$  拡張をもたらす性状変化に興味を持たれた。これまでに、ナフタレンの 2,1 位で  $\pi$  拡張した **2** および **3** は閉殻分子として振る舞う一方で、**1** よりも強い反芳香族性が中央  $8\pi$  骨格で誘起されることを見出した(Figure 1C)<sup>5</sup>。本研究では、**2** および **3** の構造異性体であるベンゾ[a]ナフト[2,3-f]ペンタレン **4**、ジナフト[2,1-a:2,3-f]ペンタレン **5** について着目し、実際の合成と評価を行った(Figure 1D)。

## 2. ベンゾ[a]ナフト[2,3-f]ペンタレン **4** の合成と物性

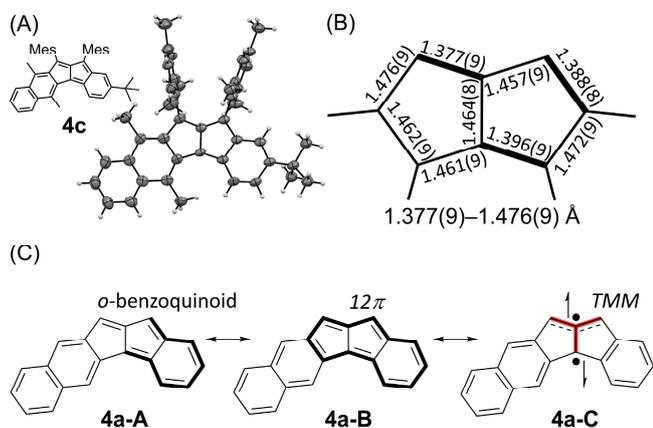
ケトマロン酸ジエチルから誘導した **6** に対して、鈴木-宮浦クロスカップリングにより異なるアリール基を段階的に導入後、数ステップを経て嵩高いメシチル基を導入した多環式化合物 **7** を構築した。<sup>t</sup>BuLi を用いてジアニオン種を発生させ、*p*-クロラニルを用いた酸化によりペンタレン誘導体 **4b/c** を合成した(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of **4b** and **4c**.

得られた **4b/c** は、空気に対し非常に不安定であった。**4c** の X 線結晶構造解析(Figure 2A)から、5

員環の結合交替(1.377(9)–1.476(9) Å)は、開殻化合物の **1b** (1.409(3)–1.458(3) Å)よりも大きい一方で、構造異性体であり閉殻化合物の **3b** (1.362(6)–1.502(6) Å)よりも小さく、中程度の開殻性の寄与が示唆された(Figure 2B)。縮環した6員環を含めて考えると、**4** は局在化した *o*-ベンゾキノイドの構造寄与が強く表れていると考えられる(**4a-A**, Figure 2C)。開殻性の発現は磁氣的測定から明らかにすることができた。**4c** の ESR 測定では、TMM 骨格に特有の三重項シグナルが観測された(**4a-C**)。温度低下に伴うシグナル強度の減少から、基底状態は一重項と決定された。また、一重項–三重項エネルギー差( $\Delta E_{S-T}$ )は、 $-5.9$  kcal/mol と見積もられた。これは、開殻分子である **1b** ( $-4.3$  kcal/mol)よりも大きいエネルギー差で、**4** の開殻性は**1**よりも減退していると考えられる。 $-60$  °Cでの $^1\text{H}$  NMR 測定では、主骨格のプロトンのシグナルは5.0 ppm付近の高磁場領域に観測され、反芳香族性に由来する常磁性環電流の誘起が示唆された。NICS 計算からは、5員環上加え一方の6員環上まで大きな正の値の誘起が見積もられ、ベンゾペンタレン部位に由来した $12\pi$ 電子系の性質が強いことが示された(**4a-B**)。

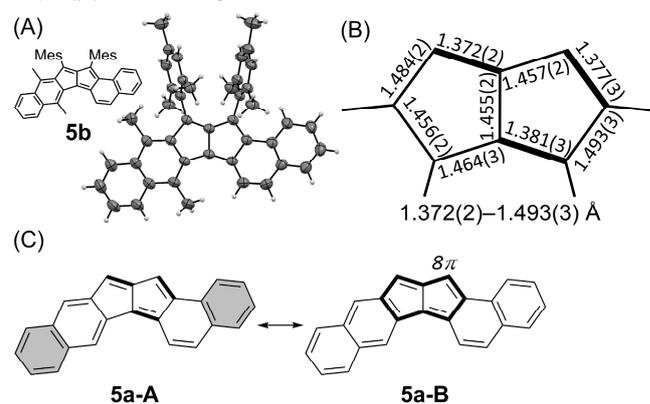


**Figure 2.** (A) Ortep drawing of **4c**. (B) Selected bond lengths of **4c**. (C) Resonance structures of **4a**.

### 3. ジナフト[2,1-*a*:2,3-*f*]ペンタレン **5** の合成と物性

ジナフト[2,1-*a*:2,3-*f*]ペンタレン誘導体 **5b** についても、**4** と同様の手法で合成を行った。得られた **5b** は **4b/c** とは異なり空気中でも安定であった。室温の NMR 測定において明瞭なシグナルが観測され、構造異性体である **3** と同様に閉殻化合物で

あることが明らかとなった。X 線結晶構造解析(Figure 3A)から、両端の6員環の結合交替は小さい一方で、ペンタレン部分には大きな結合交替が現れた(Figure 3B)。ペンタレン部分の結合交替は一連の化合物の中で特に大きく、反芳香族性の誘起が抑制されていることが示唆された(**5a-A**, Figure 3C)。この結果は NICS 計算からも支持され、**5** は **2** や **3** と同様に中央ペンタレン部分に由来した $8\pi$ 電子系(**5a-B**)の性質を有するものの、大きな結合交替のためその反芳香族性は小さくなることが見積もられた。



**Figure 3.** (A) Ortep drawing of **5b**. (B) Selected bond lengths of **5b**. (C) Resonance structures of **5a**.

### 4. 参考文献

- 1) M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.
- 2) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*; Wiley-Interscience publication; New York, J. Wiley & Sons, **1994**.
- 3) a) Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. López Navarrete, J. Casado, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578. b) G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. L. Espejo, R. P. Ortiz, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano, H. Ottoson, J. Casado, M. M. Haley, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753.
- 4) A. Konishi, Y. Okada, M. Nakano, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15284.
- 5) A. Konishi, Y. Okada, R. Kishi, M. Nakano, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 560.
- 6) A. Konishi, K. Horii, H. Iwasa, Y. Okada, R. Kishi, M. Nakano, M. Yasuda, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 1553.
- 7) K. Horii, A. Nogata, Y. Mizuno, H. Iwasa, M. Suzuki, K. Nakayama, A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 325.

# 窒素原子を含むナノグラフェン前駆体を用いたカーボン触媒構築

林 高史

## 1. はじめに

カーボン担体上に金属-窒素配位構造 (M-N<sub>x</sub> サイト) を活性サイトとして有する触媒は「M/N/C 触媒」と呼ばれる。M-N<sub>x</sub> サイトの中心金属には非貴金属である鉄、コバルト、ニッケル、銅などの 3d-遷移金属が主に利用される。これら金属原子は巨大なπ系を持つグラフェン層中で配位構造を形成することにより電子構造が変化し、特異な酸化還元活性を示すことが知られている。また、本触媒はグラフェン由来の高い導電性を持つなど、電極触媒として優れた物性を示す。例えば、中心金属が鉄である Fe/N/C 触媒は燃料電池のカソード反応として知られる酸素還元反応 (ORR) に対して、また中心金属がコバルトである Co/N/C 触媒は水素発生反応 (HER) に対して高活性であることが報告されている。他にも酸素発生反応 (OER) や窒素還元反応 (NRR)、CO<sub>2</sub>還元反応 (CO<sub>2</sub>RR) の促進が報告されており、環境に対してクリーンなエネルギー生産、および資源獲得のプロセスを効率化する上で、M/N/C 触媒は重要な研究対象であり、更なる高活性化をめざした触媒調製手法の開発が進展している。

一方、近年のカーボン材料化学では、グラフェンの部分構造である「ナノグラフェン化合物」が、その幅や長さ、エッジの構造、およびドーパされたヘテロ原子に依存して特徴的な物性を示すことで注目されており、原子レベルで精密に合成する手法が開拓されてきた。代表的な手法であるボトムアップ合成法では、隣接した位置に芳香環をもつ多環芳香族化合物を単位構造として予め調製し、重合化、分子内縮環反応を経て、ナノグラフェン化合物を得る。この手法は単位構造を変換することで、望みのナノグラフェンを合成可能であり、多岐にわたるカーボン材料の精密合成を達成するために強力なアプローチといえる。

M/N/C 触媒の調製における課題の一つとして、焼成時に低活性な金属凝集体 (例えば鉄原子同士のシンタリング) が形成され、その結果、触媒活性サイトとしての金属利用率が低下することが挙げられる。このことを踏まえ、5,6,7,8-テトラフェニル-1,12-ジアザトリフェニレン配位子から成る鉄錯体を新たな Fe/N/C 触媒原料として設計した (Figure 1)。本配位子は N2-または N3-キレート配位サイトを持つため、中心の鉄イオンを強固に保持する。これまでの筆者らのグループの戦略と同様、焼成時に分子内縮環を誘起し配位子を熱的に安定なナノグラフェン構造に変換させる目的で<sup>1</sup>、ジアザトリ

フェニレン骨格の 5,6,7,8 位に芳香環を配列させた。本配位子はナノグラフェン化合物の 1 つである含窒素ヘキサベンゾコロネンの前駆体分子である。さらに、プロモ基を配位子に導入し、高温下における炭素-臭素結合の均一開裂によりラジカル種の発生を試みた。生じたラジカル種同士がカップリングすることで、配位子周りのグラファイト化が促進される効果が期待される (Figure 1a)。

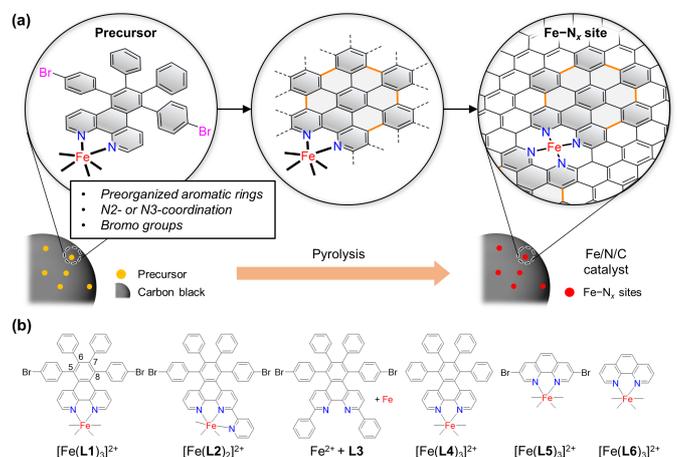


Figure 1. (a) Schematic illustration of the preparation method of Fe/N/C catalysts from an iron-complex containing 5,6,7,8-tetraphenyl-1,12-diazatriphenylene ligands. (b) Chemical structures of the iron-complexes.

## 2. 鉄錯体の合成と Fe/N/C 触媒の調製

N2-キレート配位サイトを持つ L1、N3-キレート配位サイトを持つ L2 を合成した。また、参照試料として配位子周りの立体障害により配位能を低下させた L3、プロモ基を持たない L4、3,8-ジプロモ-1,10-フェナントロリン (L5)、1,10-フェナントロリン (L6) を用いた (Figure 1b)。TG 測定の結果、L4-L6 は 500 °C に昇温するまでに全量が熱分解、または昇華によって消失したが、L1-L3 は 900 °C においても質量減少が 40 wt%以下にまで抑制された。この結果から、隣接した位置に芳香環を有するジアザトリフェニレン骨格とプロモ基の両方が、配位子を熱的に安定なグラファイト構造に変換するために必要であることが示唆された。メタノール溶液中、塩化鉄(II)と配位子 (L1, L2, L4-L6) を混合し、触媒原料である鉄錯体 ([Fe(L1)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(L2)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(L4)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(L5)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(L6)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) を合成した (Figure 1b)。各種の鉄錯体、または L3 と塩化鉄の混合物 (0.05 mmol) を Vulcan XC-72R (100 mg)

と混合し、窒素気流下、700 °C で焼成することでカーボン触媒、Fe/L1@VC、Fe/L2@VC、Fe/L3@VC、Fe/L4@VC、Fe/L5@VC、Fe/L6@VC を得た。本章では焼成時における鉄凝集体形成の抑制を目的とするため、酸処理を施さずに以降の実験を行った<sup>2</sup>。

### 2-1. 鉄凝集体形成の抑制

粉末 XRD 測定の結果、Fe/L1@VC、Fe/L2@VC ではアモルファスなカーボン構造に由来するピーク ( $2\theta=26^\circ, 44^\circ$ ) のみが観測されたのに対し、Fe/L3@VC-Fe/L6@VC では、カーボン由来のピークに加えて酸化鉄の結晶に帰属されるピーク ( $2\theta=36^\circ, 44^\circ$ ) が検出された。すなわち、L1 や L2 から成る鉄錯体を触媒原料とすることで鉄凝集体の形成が抑制されることを実証した。Fe/L1@VC、および Fe/L2@VC に鉄凝集体が存在しないことは、TEM 観察からも確認された。さらに、HAADF-STEM および EELS 分析により Fe/L1@VC、Fe/L2@VC の局所構造の観察と元素分析を実施した結果、触媒中の鉄原子は単原子の状態ではカーボン担体上に広く分散していることを明らかとした。

### 2-2. Fe-N<sub>x</sub> サイトの構築

熱耐性の高い 5,6,7,8-テトラフェニル-1,12-ジアザトリフェニレン配位子 (L1-L4) から成る鉄錯体から調製した触媒 (Fe/L1@VC- Fe/L4@VC) が Fe/L5@VC や Fe/L6@VC と比較して多くの窒素 (1.1-1.7 wt%) を含有していることを元素分析により確認した。さらに、Fe-N<sub>x</sub> サイトを形成している Fe-N の形成量を、元素分析による窒素の定量と XPS 測定による窒素の定性結果から算出した。参照試料の Fe/L3@VC-Fe/L6@VC と比較して、Fe/L1@VC、Fe/L2@VC が多くの Fe-N を含むことを見出した。特に Fe/L2@VC では、より多くの Fe-N (0.63 wt%) が形成されていることから、N3-キレート配位構造、隣接した位置に配列された芳香環を有するジアザトリフェニレン骨格、およびプロモ基を有する配位子から成る鉄錯体 ( $[\text{Fe}(\text{L}2)_2]^{2+}$ ) が、焼成処理により効率的に Fe-N<sub>x</sub> サイトに変換されることが示唆された。

### 2-3. Fe/N/C 触媒の ORR 活性評価

RRDE 測定により触媒の ORR 活性を評価した (Figure 2)。Fe/L1@VC ( $E_{\text{onset}}=0.90\text{ V}$ ) や Fe/L2@VC ( $E_{\text{onset}}=0.93\text{ V}$ ) が優れた ORR 活性を示し、次いで Fe/L4@VC ( $E_{\text{onset}}=0.88\text{ V}$ )、Fe/L5@VC ( $E_{\text{onset}}=0.82\text{ V}$ )、Fe/L6@VC ( $E_{\text{onset}}=0.79\text{ V}$ )、Fe/L3@VC ( $E_{\text{onset}}=0.69\text{ V}$ ) の順となった。また、リング電極とディスク電極で検出された電流値から過酸化水素の発生量を算出した。Fe/L1@VC、Fe/L2@VC では過酸化水素の発生量が 5%以下であり、優れた 4 電子還元選択性を示すことが明らかとなった。活性サイトあたりの ORR 活性を示す指標として、各触媒の ORR に対する Turnover frequency (TOF) を比較した。活性サイト数 (Mass-based site density: MSD) はサイクリックボルタンメトリーで検出された Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> に帰属さ

れる酸化還元ピークの面積から求めた。Fe/L1@VC、Fe/L2@VC の TOF はそれぞれ  $0.17\text{ e}\cdot\text{site}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.21\text{ e}\cdot\text{site}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  であり、Fe/L3@VC-Fe/L6@VC は  $0.02\text{--}0.04\text{ e}\cdot\text{site}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  であった。すなわち、Fe/L1@VC、Fe/L2@VC に含まれる Fe-N<sub>4</sub> サイトが高い ORR 活性を有しており、触媒能の向上に寄与していると考えられる。

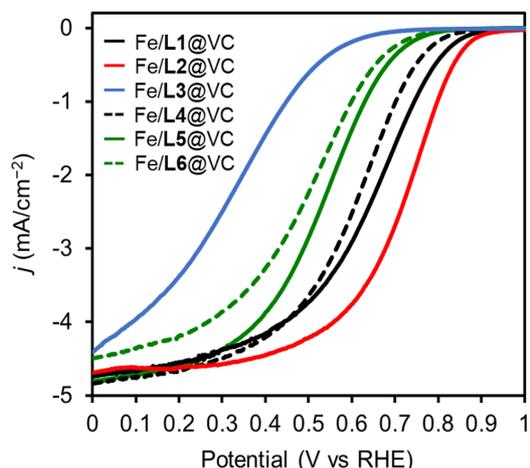


Figure 2. Disk current density of the catalysts: Fe/L1@VC (black line), Fe/L2@VC (red line), Fe/L3@VC (blue line), Fe/L4@VC (black dashed line), Fe/L5@VC (green line), and Fe/L6@VC (green dashed line). The liner sweep voltammograms were recorded during positive sweep with  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  at 2000 rpm in an O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M HClO<sub>4q</sub> solution.

## 3. 総括

これまでの含窒素グラフェンナノリボン前駆体に改良を加えて設計した 5,6,7,8-テトラフェニル-1,12-ジアザトリフェニレン配位子から成る鉄錯体を原料として Fe/N/C 触媒を調製することで、課題であった焼成時における鉄凝集体形成の抑制を達成した。また、*in-situ* 蛍光 XAFS 測定および、電気化学測定により、本触媒調製法により得られた Fe/N/C 触媒中の鉄原子は、可逆的に Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> の酸化還元応答を示す均一な化学種であり、ORR に対して高い触媒活性を示す Fe-N<sub>4</sub> サイトを形成していることを明らかとした。

なお、本研究は、筆者の研究室に所属し、現在北海道大学の小野田晃教授 (2019 年度末まで工学研究科准教授) と 2021 年度末に博士学位を取得した松元香樹君の成果である。

## References

- 1) Matsumoto, K.; Onoda, A.; Kitano, T.; Sakata, T.; Yasuda, H.; Campidelli, S.; Hayashi, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2021**, *13*, 15101-15112.
- 2) Matsumoto, K.; Kato, M.; Yagi, I.; Xie, S.; Asakura, K.; Noro, S.-i.; Thonai, N.; Campidelli, S.; Hayashi, T.; Onoda, A. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103545.

## パラジウム触媒を用いた *N*-フタロイルヒドラゾンの ニトリルへの変換反応

阿野 勇介

### 1. はじめに

ニトリルは有用な合成中間体であるとともに、天然物や医薬・農薬などの生理活性物質、有機材料などに利用される化合物である。そのため、数多くのニトリルの合成手法が古くから開発されている。小分子の脱離をとまなうニトリルの合成手法は、入手容易な原料から効率よくニトリルを得ることができる。例えば、アミンの脱水素やアミドやオキシムの脱水に関する触媒的手法は精力的に研究されてきた。

ヒドラゾン<sup>1</sup>はカルボニル化合物とヒドラジンの脱水縮合によって得られる化合物であり、アミンの脱離によってニトリルに変換できる。しかし、窒素-窒素結合の安定性のため、その熱的変換には 200 °C 以上の高温が必要である。また、強塩基や酸化剤を利用する手法も開発されているが、適用可能な反応基質に制限があった。中性条件で実施可能な遷移金属触媒によるヒドラゾンのニトリルへの変換反応は数例報告されているが、いずれもアルデヒド由来のヒドラゾンに対してのみ適用可能である (図 1a, b)<sup>1</sup>。これに対して、本研究ではアルデヒドおよびシクロブタン<sup>2</sup>から調製した *N*-フタロイルヒドラゾンがパラジウム触媒によってニトリルに変換できることを見出したのでその詳細について報告する (図 1c)<sup>2</sup>。

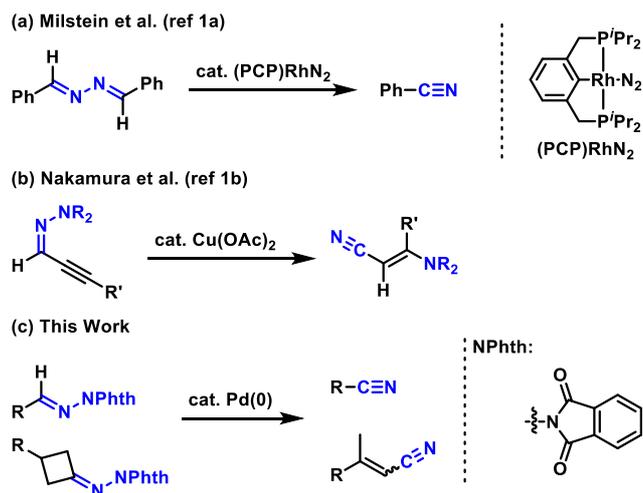


図 1 ヒドラゾンを用いたニトリルの触媒的合成

### 2. *N*-フタロイルヒドラゾンのニトリルへの変換

反応のモデル基質として窒素原子上にフタロイル基を導入したヒドラゾン **1** を用い、触媒反応条件の最適化を実施した (図 2)。0.3 mmol の **1** を 2.5 mol% の Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> と 10

mol% の PPh<sub>3</sub> 存在下、トルエン中 160 °C、24 時間加熱撹拌したのが目的のニトリル **2** の生成は確認されなかった。他のホスフィン配位子も有効ではなかったが、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を用いた場合に **2** が得られることがわかった。特に、窒素原子上にメシチル基を有する IMes を配位子とする場合に NMR 収率 25% で **2** が得られた。そこで IMes 配位子を用いて各パラメータを精査したところ、(IMes)Pd(allyl)Cl が有効な触媒前駆体であり、Pd と IMes を 1:2 の比で用いると 120 °C で **2** が NMR 収率 99% で、本触媒は 1 mol%、においても高い活性を示すが、Pd と IMes の比が 1:1、あるいは塩基のみを用いる条件では反応が進行しなかった。

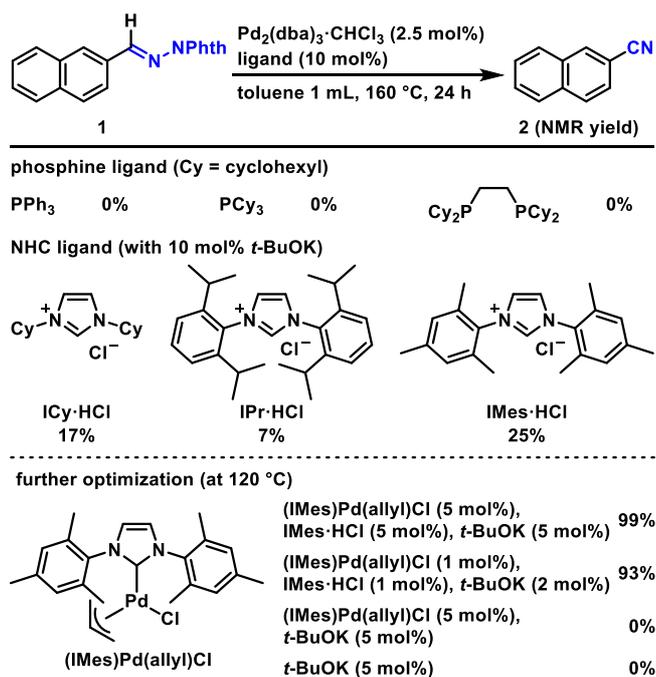


図 2 触媒反応条件の最適化

続いて、最適条件下におけるアルデヒド由来ヒドラゾンの適用範囲を精査した (図 3)。芳香環上に電子供与基および電子求引基を有するニトリル (**3-9**) だけでなく、 $\pi$  共役系 (**10**) や複素環 (**11-14**) を含むニトリルも良好な収率で得ることができた。さらに、アルキルニトリル (**15**) も合成可能であるが、アルケニルニトリルやアルキニルニトリルのような炭素-炭素多重結合を有するニトリルの合成には適用できなかった。

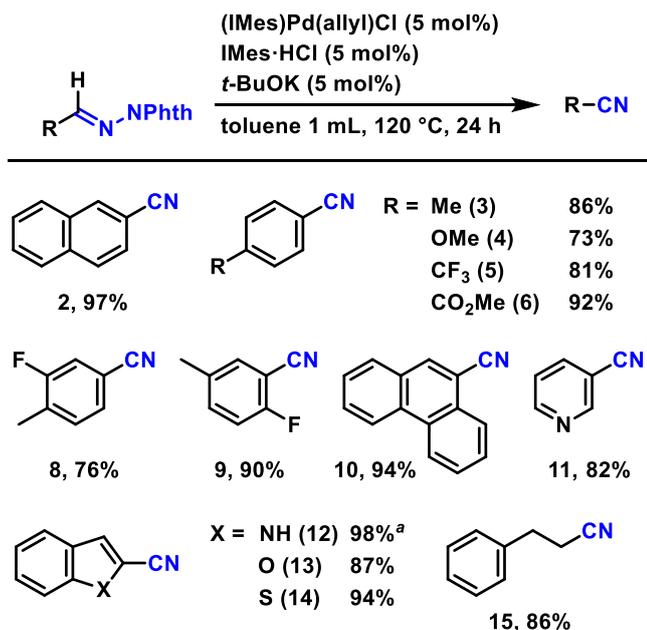


図3 アルデヒド由来ヒドラゾンの適用範囲

本反応の想定反応機構を図4に示す。Pd(0)触媒に対して、カルボニル炭素-水素結合が酸化付加して中間体Aが生じる。続いてβ-窒素脱離によりニトリルが生成する。その後、からフタルイミドが還元脱離することでPd(0)触媒が再生すると考えている。

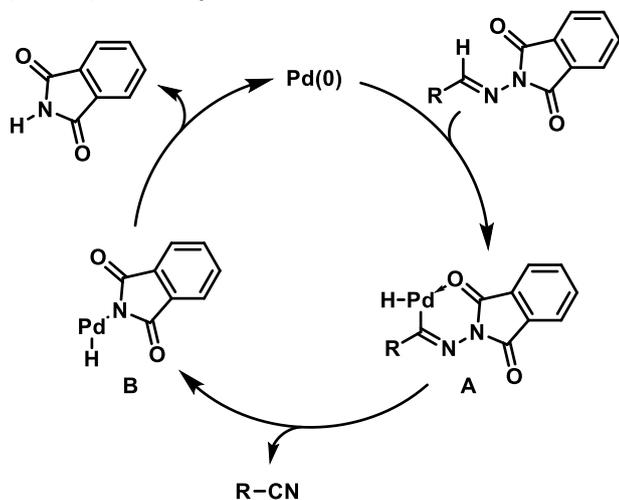


図4 想定反応機構

なお、炭素-水素結合の切断段階において速度論的同位体効果が観測されており、これが律速段階であると考えられる(図5)。

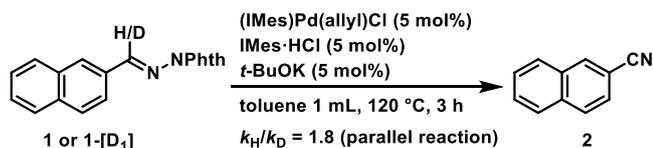
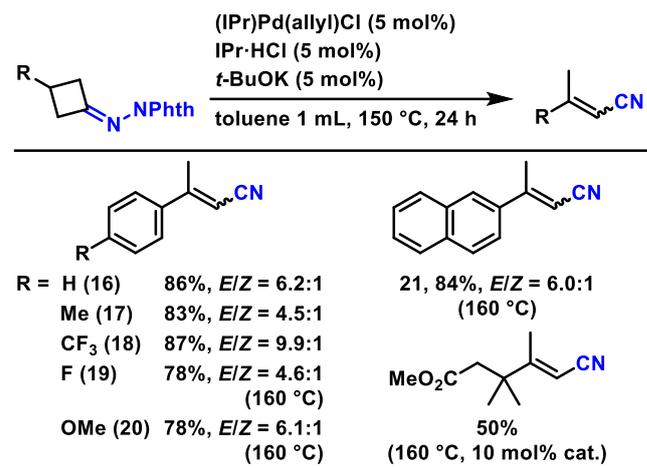


図5 重水素同位体効果

興味深いことに、Pd(0)/IPr触媒はシクロブタノン由来のN-フタロイルヒドラゾンの変換に対して有効であり、アルケニルニトリルを与えることがわかった(図6)。3-アリールシクロブタノン由来のヒドラゾンをを用いた場合、(E)-体のアルケニルニトリル(16-21)が優先して得られた。これに対して、3-アルキルシクロブタノン由来のヒドラゾンをを用いた場合は(E)-体のみが選択的に得られた(22)。なお、E/Z異性体はHPLCにより分離することが可能である。本反応は炭素-炭素および窒素-窒素結合の切断の後、β-水素脱離が進行することでアルケニルニトリルを与える。



a plausible mechanism

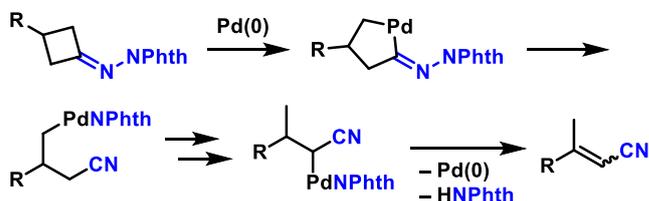


図6 シクロブタノン由来ヒドラゾンのニトリルへの変換

### 3. 総括

本研究ではパラジウム/NHC触媒によるN-フタロイルヒドラゾンのニトリルへの変換反応を開発した。本手法は官能基化されたニトリルを効率よく合成できる。さらに、パラジウム/NHC触媒は炭素-炭素結合切断に対しても活性を示すことが明らかになった。現在、本触媒を炭素-炭素結合切断を鍵とする分子変換法の開発に利用すべく研究を進めている。

### 参考文献

- (a) Cohen, R.; Rybtchinski, B.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1949-1952. (b) Nakamura, I.; Shiraiwa, N.; Kanazawa, R.; Terada, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4198-4200.
- Ano, Y.; Higashino, M.; Yamada, Y.; Chatani, N. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3799-3802.



## 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  
2021年4月19日(月) から 7月12日(月) 全7回  
主催 : Satoshi Hamaguchi (Osaka University), Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille University)
- (2) 1st Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science  
- Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing -  
2021年9月20日(月)~9月22日(水)  
Sadruddin Benkadda (Chair: CNRS, Aix Marseille University)  
Satoshi Hamaguchi (Vice Chair: Osaka University)  
David Zarzoso (CNRS, Aix Marseille University)
- (3) PiAI Seminar Series - Physics informed AI in Plasma Science - Winter Season  
WEB セミナー  
2021年11月8日(月) から 2022年2月21日(月) 全11回  
主催 : Satoshi Hamaguchi (Osaka University), Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille 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 2021年5月19日発行
- (2) CAMT Newsletter No.23 2021年5月31日発行
- (3) CAMT Newsletter No.24 2021年9月30日発行
- (4) CAMT Newsletter No.25 2022年1月31日発行



## 量子設計研究部門 量子表面構造設計分野

### 論文

- (1) “Thermal transport mechanism at a solid-liquid interface based on the heat flux detected at a subatomic spatial resolution”, K. Fujiwara and M. Shibahara, *Phys. Rev. E*, 105 (2022), 034803.
- (2) “Structure of the Water Molecule Layer between Ice and Amorphous/Crystalline Surfaces Based on Molecular Dynamics Simulations”, S. Uchida, K. Fujiwara, M. Shibahara, *The Journal of Physical Chemistry B*, 125 (2021) 9601-9609.
- (3) “Anisotropic temperature distribution in carbon nanotube bundles determined using two types of phase transitions of nanoparticles”, Hiromu Hamasaki, Takumi Kawase, Kaori Hirahara, *Physical Review Materials*, vol. 6, (2022) L023001.
- (4) “Modeling the Particle Capture Performance by Vertically Aligned Carbon Nanotubes for a Comet Rendezvous Sample Return”, Ryota Serizawa, Hajime Yano, Yuki Takeda, Shuto Oizumi, Yukihiko Ishibashi, Kazuyoshi Arai, Yuexuan Li, Kaori Hirahara, Takayuki Hirai, Yuchen Sun, Steven E. Kooi, Keith A. Nelson, *Advances in Space Research*. in press.
- (5) “Interface atom mobility and charge transfer effects on CuO and Cu<sub>2</sub>O formation on Cu<sub>3</sub>Pd(111) and Cu<sub>3</sub>Pt(111)”, Yasutaka Tsuda, Jessiel Sieron Gueriba, Takamasa Makino, Wilson Agerico Diño, Akitaka Yoshigoe, Michio Okada, *Scientific Reports* **11** (2021) 3906-1-8 (10.1038/s41598-021-82180-w).
- (6) “Synthesis, characterization, and evaluation of xanthene derivative as highly effective, nontoxic corrosion inhibitor for mild steel immersed in 1 M HCl solution”, Nadia Arrousse, Rajae Salim, Abdelfattah Abdellaoui, Fadou El Hajjaji, Belkheir Hammouti, El Houssine Mabrouk, Wilson Agerico Diño, Mustapha Taleb, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **120** (2021) 344-359 (10.1016/j.jtice.2021.03.026).
- (7) “Defluorination and adsorption of tetrafluoroethylene (TFE) on TiO<sub>2</sub>(110) and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)”, Jessiel Sieron Gueriba, Nur Ellina Annisa Salehuddin, Wilson Agerico Diño, Kiminori Washika, Hiroshi Nakamura, Tatsumi Kawafuchi, *Scientific Reports* **11** (2021) 21551-1-8 (10.1038/s41598-021-00952-w).
- (8) “Shape optimization of adhesives of multi-materials under multiaxial stress failure criteria”, Yang Xue, Hiro Tanaka, Yoji Shibutani, *The Journal of Adhesion*, <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00218464.2022.2026220?journalCode=gadh20>.
- (9) “Defect interaction summary between edge dislocation and <112>-axis symmetric tilt grain boundaries in copper on activation barriers and critical stresses”, Li Li, Lijun Liu, Yoji Shibutani, *International Journal of Plasticity*, Vol.149, 103153 (January, 2022).
- (10) “Micro-compression of high oxygen doped single-crystal titanium along different orientations”, X.Wang, S.Lu B.Chen, J.Umeda, Y.Shibutani, K.Kondoh, J.Shen, *Materials Science & Engineering A* 832 (2022) 142449.
- (11) “Auxetic vibration behaviours of periodic tetrahedral units with a shared edge”, H.Tanaka, S.Asao, Y.Shibutani, *Royal Society Open Science*, Vol.8, 210768 (2021).
- (12) “Creep trajectory transition of a nonstationary viscoelastic model onto a single rate parameter”, H. Tanaka, G. Yamanokuchi, Y. Shibutani, *Physical Review E*, Vol.104, 045001 (2021).
- (13) “Phase field model of single Shckley stacking fault expansion in 4H-SiC PiN diode”, Akira Kano, Akihiro Goryu, Mitsuaki Kato, Chiharu Ota, Aoi Okada, Johji Nishino Kenji Hirohata, Yoji Shibutani, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.60, 024004 (2021).

## ● 国際会議

- (1) “Spectral analysis on heat transfer between liquid and structured surface based on molecular dynamics”, K. Fujiwara, S. Nakata, and M. Shibahara, Proceedings of International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer (CHT), Rio de Janeiro, Brazil, August 2021, CHT-21-127.
- (2) “Molecular dynamics study on interaction between wall surface and solidification interface of water molecules”, S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Proceedings of International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer (CHT), Rio de Janeiro, Brazil, August 2021, CHT-21-219.
- (3) “Effect of atomic-scale structures on thermal transport across solid-liquid interface: A molecular dynamics study”, K. Fujiwara, K. Nishi, and M. Shibahara, Proceedings of The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT), Qingdao, China, September 2021, ASCHT2021-154.
- (4) “Interfacial Thermal Resistance Calculation by Molecular Dynamics Simulation under Equilibrium Condition”, Xingyu Zhang, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Proceedings of The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT), Qingdao, China, September 2021, ASCHT2021-296.
- (5) “Molecular Dynamics Study on Influences of Nanostructure on Local Interfacial Thermal Resistance during Condensation”, M. Shibahara and A. Fujii, Proceedings of The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT), Qingdao, China, September 2021, ASCHT2021-146.
- (6) “Molecular Dynamics Study on Influences of Water Models on Thermal Resistance at the Solid-Water Interface”, Zhiwen Jiang, M. Shibahara, Proceedings of The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT), Qingdao, China, September 2021, ASCHT2021-298.
- (7) “A molecular dynamics study on thermal transport property at solid-liquid interface based on heat flux structure at single-atom scale”, K. Fujiwara and M. Shibahara, Proceedings of Second Asian Conference on Thermal Sciences, Fukuoka, Japan, October 2021, ACTS-1156.
- (8) “Effects of temperature on H<sub>2</sub>O molecules’ layer between ice and silica surface using molecular dynamics simulation”, S. Uchida, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Proceedings of Second Asian Conference on Thermal Sciences, Fukuoka, Japan, October 2021, ACTS-1142.
- (9) “Spectral analysis on effects of solid surface structures on mechanism of local heat transport across silicon-water interface”, K. Nishi, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Proceedings of Second Asian Conference on Thermal Sciences, Fukuoka, Japan, October 2021 ACTS-1160.
- (10) “Molecular dynamic study of local interfacial thermal resistance of solid-liquid and solid-solid interfaces: water and nanotextured surface,” Y. Ueki, S. Matsuo, and M. Shibahara, Proceedings of International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer (CHT), Rio de Janeiro, Brazil, August 2021, CHT-21-135.
- (11) “Molecular dynamics study of droplets on flat surface during cooling and ice formation”, Y. Ueki, Y. Tsutsumi and M. Shibahara, Proceedings of Second Asian Conference on Thermal Sciences, Fukuoka, Japan, October 2021, ACTS-1068.
- (12) “Hayabusa2 Returned Samples: Unique and Pristine Record of Solar System Materials from Asteroid Ryugu”, M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi, A. Yamaguchi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, M. Kimura, M-C, Liu, R.C. Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, A. Tsuchiyama, M. Yasutake, R. Findlay, I.A. Franchi, J.A. Malley, K.A. McCain, N. Matsuda, K.D. McKeegan, K. Hirahara, A. Takeuchi, S. Sekimoto, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda, The 53rd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC 2022), online, March 7-11, 2022.
- (13) “Transmission Electron Microscopy of Hayabusa2 Particles: How Shocked is Asteroid Ryugu?” N.

- Tomioka, M. Ito, M. Uesugi, A. Yamaguchi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, M. Kimura, M-C, Liu, R.C. Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, A. Tsuchiyama, M. Yasutake, R. Findlay, I.A. Franchi, J.A. Malley, K.A. McCain, N. Matsuda, K.D. McKeegan, K. Hirahara, A. Takeuchi, S. Sekimoto, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda, The 53rd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC 2022) , online, March 7-11, 2022.
- (14) “Petrology of Asteroid Ryugu particles Allocated to the Phase2 Curation Kochi Team”, A. Yamaguchi, M. Kimura, M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, M-C. Liu, R. C. Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, A. Tsuchiyama, M. Yasutake, R. Findlay, I. A. Franchi, J. A. Malley, K. A. McCain, N. Matsuda, K. D. McKeegan, K. Hirahara, A. Takeuchi, S. Sekimoto, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda, The 53rd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC 2022) , online, March 7-11, 2022.
- (15) “The Oxygen Isotopic Composition of Hayabusa2 Particles: Testing the Relationship with CI and CY Chondrites”, R. C. Greenwood, R. Findlay, I. A. Franchi, J. A. Malley, M. Ito, A. Yamaguchi, M. Kimura, N. Tomioka, M. Uesugi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, M-C. Liu, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, A. Tsuchiyama, M. Yasutake, K. Hirahara, A. Takeuchi, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda K. A. McCain, N. Matsuda, The 53rd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC 2022) , online, March 7-11, 2022.
- (16) “In-Situ Oxygen Isotope Study of Anhydrous Minerals in a Ryugu Particle: Implications for the Precursors to CI-Chondrite Parent Bodies”, M.-C. Liu, K. A. McCain, N. Matsuda, A. Yamaguchi, M. Kimura, N. Tomioka, M. Ito, M. Uesugi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, R. C. Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, A. Tsuchiyama, M. Yasutake, K. Hirahara, A. Takeuchi, S. Sekimoto, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda, The 53rd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC 2022) , online, March 7-11, 2022.
- (17) “Oxygen Isotopes of Carbonate and Magnetite Record Fluid Evolution on the Ryugu Asteroid”, K.A. McCain, N. Matsuda, K.D. McKeegan, M-C. Liu, A. Yamaguchi, M. Kimura, N. Tomioka, M. Ito, M. Uesugi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, R. C. Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, A. Tsuchiyama, M. Yasutake, R. Findlay, I. A. Franchi, J. A. Malley, K. Hirahara, A. Takeuchi, S. Sekimoto, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda, The 53rd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC 2022) , online, March 7-11, 2022.
- (18) “Carbon nanotube-based gecko tapes as supportive devices for microparticles”, K. Hirahara, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), online, December 16-21, 2021.
- (19) “Thermal and electrical transport of parallel contact between carbon nanotubes”, H. Hamasaki, Mini-Workshop on Thermal and Charge Transport across Flexible Nano-Interfaces (TCTFN2021), online, December 11, 2021.
- (20) “Characterizing the Ryugu samples using the laboratory-based XRD and the meteorite collections at NIPR”, N. Imae, A. Yamaguchi, M. Kimura, M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi, N. Shirai, T. Ohigashi, M-C. Liu, R.C. Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, M. Yasutake, K. Hirahara, A. Takeuchi, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, The 12th Symposium on Polar Science, online, November 18, 2021.
- (21) “Multiscale characterization of the Asuka 12169 meteorite - rehearsal of Hayabusa2 returned sample analysis -”, M. Uesugi, M. Ito, N. Tomioka, N. Imae, A. Yamaguchi, M. Kimura, N. Shirai, T. Ohigashi, M-C. Liu, R.C Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, M. Yasutake, K. Hirahara, A. Takeuchi, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, The 12th Symposium on Polar Science, online, November 18, 2021.

- (22) “The C-type asteroid Ryugu: A first detailed look by Phase2 Curation Kochi (Ph2K)”, M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi, A. Yamaguchi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, M. Kimura, M-C. Liu, R.C Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, M. Yasutake, R. Findlay, I.A Franchi, J.A. Malley, K. Hirahara, A. Tsuchiyama, A. Takeuchi, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda, Hayabusa 2021 Symposium, online, November 16-17, 2021.
- (23) “Nanoscale visualization of temperature distribution on bundles of carbon nanotubes”, Hiromu Hamasaki, 3rd Edition of "Webinar on Nanotechnology", online, August 2-3, 2021.
- (24) “Effect of annealing treatment on mechanical properties of aerographite particles”, Yuexuan Li, Hiromu Hamasaki, Kaori Hirahara, NT21 - 21th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, online, June 6-11, 2021.
- (25) “Visualization of thermal transport by monitoring phase transition of metal nanoparticles”, H. Hamasaki, At Home with Nano webinar series by AMR, online, Apr. 15, 2021.
- (26) “Surface as a Playground for Exploring Physical Phenomena and a Foundation for Realizing Designer Materials: Hydrogen-Surface Reaction, a Case Study” (keynote), Wilson Agerico Diño (ICRLP 2021, The 4<sup>th</sup> (Virtual) International Conference on Research and Learning of Physics, Flexibility and Innovation on Physics and Physics Education Research During a New Normal and Society 5.0 Era), Padang, Indonesia, 1-2 September 2021.
- (27) “Mechanical and Auxetic Properties of Polyhedral Units with Sharing Edges”, H. Tanaka, S. Asao, Y. Shibutani, SIAM Conference on Mathematical Aspects of Materials Science (SIAM-MS21), May 17-28, 2021 (Virtual congress)

## ●国内会議

- (1) 「Lennard-Jones 系における単原子スケール固液界面熱輸送機構」, 藤原邦夫, 芝原正彦, 第 58 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2021) J211.
- (2) 「SiO<sub>2</sub> アモルファス/結晶の壁面近傍における水の凝固状態に関する分子動力的研究」, 内田翔太, 藤原邦夫, 芝原正彦, 第 58 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2021) J221.
- (3) 「ナノ粒子を含む液体のエネルギー輸送機構に関する分子動力的研究」, 芝原正彦, 山本幸宏, 藤原邦夫, 植木祥高, 小原拓, 第 58 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2021) J121.
- (4) 「分子動力学法に基づく単一相互作用輸送場の特性」, 藤原邦夫, 芝原正彦, 日本流体力学会年会 2021 講演論文集, (2021) 215.
- (5) 「界面付着触媒ナノ粒子の反応性に関する分子シミュレーション」, 藤井佑作, 藤原邦夫, 津島将司, 芝原正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2021, (2021) I122.
- (6) 「シリカ壁面近傍の水の凝固状態と冷却温度の関係に関する分子動力的研究」, 内田翔太, 藤原邦夫, 芝原正彦, 第 12 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, (2021) 09P2-MN1-6.
- (7) 「流体分子を含む格子構造材料系の熱輸送特性に関する分子動力的研究」, 伊藤成亮, 藤原邦夫, 芝原正彦, 日本機械学会 関西学生会 2021 年度学生員卒業研究発表講演会, (2022) 11016.
- (8) 「ナノスケールの蒸発過程における熱輸送に関する分子動力的研究」, 礪部 佑磨, 植木祥高, 芝原 正彦, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2021, (2021) I121.
- (9) 「音響法に基づく沸騰の状態把握に向けた深層学習に関する研究」, 三宅 正人, 植木 祥高, 芝原 正彦, 荒 邦章, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2021, (2021) B225.
- (10) 「機械学習を用いた沸騰検知と状態遷移把握」, 植木 祥高, 三宅 正人, 芝原 正彦, 荒 邦章, 第 58 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2021) A324.
- (11) 「深層学習を用いた気泡噴流音の検知に関する研究」, 三上奈生, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会 関西学生会 2021 年度学生員卒業研究発表講演会, (2022) 10815.
- (12) 「全固体電池における Li イオンの拡散に関する分子動力学シミュレーション」, 清水口裕

- 樹, 芝原正彦, 日本機械学会 関西学生会 2021 年度学生員卒業研究発表講演会, (2022) 11211.
- (13) 「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」, 芝原正彦, 藤井彰人, 日本機械学会 2021 年度年次大会, (2021), J052-03.
  - (14) 「相変化を含む界面熱輸送に微細構造が与える影響に関する分子動力学的研究」, 芝原正彦, 第 10 回潜熱工学シンポジウム, (2021), K03.
  - (15) 「MD 法を用いた固液界面における核生成に対する高時空間分解解析」, 西岡拓水, 芝原正彦, 日本機械学会関西支部第 97 期定時総会講演会, (2022), 30403.
  - (16) 「周期ナノ構造が濡れ性や凝縮熱伝達率に与える影響に関する実験的研究」, 中村海斗, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会関西支部第 97 期定時総会講演会, (2022), 30402.
  - (17) 「冷却面における氷核生成時の高時空間分解した物理量に関する分子動力学的研究」, 柏木良太, 植木祥高, 芝原正彦, 日本機械学会関西支部第 97 期定時総会講演会, (2022), 2P208.
  - (18) 「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, 芝原正彦, 日本機械学会関西支部第 97 期定時総会講演会, (2022), 2P307.
  - (19) “Comparison of anisotropic thermal conductivities in bundles of SWCNTs at different temperature regions”, Hiromu Hamasaki, Takumi Kawase, Kaori Hirahara, 第 61 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, オンライン開催, 2021/9/1-3.
  - (20) “Surface as a Playground for Exploring Physical Phenomena and a Foundation for Realizing Designer Materials: Hydrogen-Surface Reaction, a Case Study” (invited), Wilson Agerico Diño (31st MRS-J Annual Meeting, Symposium C) 13-14 December 2021.
  - (21) 「トップダウン形式のマルチスケールモデリングのためのマイクロ連続体力学モデル- Micromorphic 体と Micropolar 体-」, 渋谷陽二, 日本材料学会 第 6 回マルチスケール材料力学シンポジウム (2021.5.28, オンライン講演, 招待講演)

## 量子設計研究部門 量子機能材料設計分野

### 論文

- (1) “Review of positron lifetime studies of lattice defects formed during tensile deformation in a hydrogen environment”, Kazuki Sugita, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, Tomohiko Omura, Kota Tomatsu, Yuji Sakiyama, ISIJ International 61 (2021) 1056-1063.
- (2) “Temperature Dependence of Hydrogen Solubility and Diffusivity in Hydrogen Permeable Membrane of Pd-Cu Alloy with B2-Type Crystal Structure”, H. Yukawa, S. Watanabe, A. Suzuki, Y. Matsumoto, H. Araki, M. Mizuno, K. Sugita, W. Higemoto, Defect and Diffusion Forum 407 (2021) 31-40.
- (3) “Vacancy migration energies in CrMnFeCoNi, CrFeCoNi, and CrFeNi alloys and their effect on atomic diffusion”, Kazuki Sugita, Ryusei Ogawa, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Atsushi Yabuuchi, Scripta Materialia 208 (2022) 114339.
- (4) “Structural Transition of Vacancy-Solute Complexes in Al-Mg-Si Alloys”, Masataka Mizuno, Kazuki Sugita, Hideki Araki, Metals 12 (2022) 2.
- (5) “Prediction of short-range order in CrMnFeCoNi high-entropy alloy”, Masataka Mizuno, Kazuki Sugita, Hideki Araki, Results in Physics 34 (2022) 105285.
- (6) 「陽電子寿命法を用いた Ni 基合金残留応力緩和メカニズムの検討」, 于麗娜, 才田一幸, 荒木秀樹, 杉田一樹, 水野正隆, 西本和俊, 千種直樹, 保全学 19 (2021) 91-97.
- (7) 「伸線パーライト鋼の水素チャージ下での引張変形における空孔性欠陥生成挙動」, 大村朋彦, 千田徹志, 富松宏太, 真鍋敏之, 手島俊彦, 杉田一樹, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治, 鉄と鋼 108 (2022) 224-232.

## ●国内会議

- (1) 「CrMnFeCoNi, CrFeCoNi, CrFeNi 等モル固溶体合金の空孔形成エネルギー」, 小後藤拓巳, 松岡直希, 小川竜生, 杉田一樹, 水野正隆, 藪内敦, 木野村淳, 荒木秀樹, 京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」, オンライン (2021/12/10).

## 量子設計研究部門 機能デバイス設計分野

## ●論文

- (1) “The Liquid Crystal Click Procedure for Oligothiophene-tethered Phthalocyanines – Self-assembly, Alignment and Photocurrent”, Moritz Dechant, Matthias Lehmann, Genya Uzurano, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *J. Mater. Chem. C*, Vol.9, May 7 (2021) 5689-5698. DOI: 10.1039/D1TC00710F
- (2) “In Situ Optical Characterization of Twinning in Liquid Crystalline Blue Phases”, Yuxian Zhang, Hiroyuki Yoshida, SeongYong Cho, Jun-ichi Fukuda, Masanori Ozaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol.13, June 20 (2021) 36130–36137. DOI: 10.1021/acsmi.1c06873
- (3) “Blue Phase Liquid Crystals with Tailored Crystal Orientation for Photonic Applications”, SeongYong Cho and Masanori Ozaki, *Symmetry*, Vol.13, August 27 (2021) 1902158. DOI: 10.1002/adom.201902158
- (4) “Mesoporous TiO<sub>2</sub> Electron Transport Layer Engineering for Efficient Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells using Hydrochloric Acid Treatment”, Quang-Duy Dao, Akihiko Fujii, Ryotaro Tsuji, Nguyen Hai Pham, Hong Van Bui, Cong Doanh Sai, Duy Thien Nguyen, Thi HuongVu, Masanori Ozaki, *Thin Solid Films*, Vol.732, August 31 (2021) 1584. DOI: 10.3390/sym13091584
- (5) “Direction-Selectable Ultra-Highly Oriented State of Donor-Acceptor Conjugated Polymer Induced by Slow Bar Coating Process”, Yuta Yabuuchi, Yu Minowa, Hirotake Kajii, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *Advanced Electronic Materials*, Vol.7, Issue 9, September (2021) 2100313 (8pages). DOI: 10.1002/aelm.202100313
- (6) “Evaluation of Hole Mobility in Non-peripherally Alkyl-substituted Tetrabenzotriazaporphyrin Thin Films by MIS-CELIV Method”, Yusuke Nakayama, WooJin Kim, Yuki Nishikawa, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *Mol.Cryst.Liq Cryst.*, Vol.727, No.1, November 25 (2021) 42-51. DOI: 10.1080/15421406.2021.1946965
- (7) “Generation of Coaxial Vortex Beams with Doubled Topological Charges using a Stacked Liquid Crystal Structure”, Yuji Tsukamoto, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.60, No.12, December 2 (2021) 120906 (6pages). DOI: 10.35848/1347-4065/ac211c
- (8) “Tunable Polarization Volume Gratings Based on Blue Phase Liquid Crystals”, Seong Yong Cho, Hiroyuki Yoshida, Masanori Ozaki, *Optics Express*, Vol.30, January 5 (2022) 1607-1614. DOI: 10.1364/OE.448301
- (9) “Dynamics of Preaggregation and Film Formation of Donor-Acceptor pi-Conjugated Polymers”, Yuta Yabuuchi, Yu Minowa, Shuichi Nagamatsu, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *ACS Materials Letters*, Vol.44, January 7 (2022) 205-211. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00734
- (10) “Orientation Control of 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Templated Growth on 3D Perovskite”, Genya Uzurano, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, *ACS Materials Letters*, Vol.44, January 29 (2022) 378-384. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00709
- (11) “Thickness Control and Photovoltaic Properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Bar-coated Thin Film”, Akihiko Fujii, Tomohisa Oizumi, Nao Kuwahara, Genya Uzurano, Tomoki Saito, Yuta Yabuuchi, Masanori Ozaki,

*Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.61, No.SB, February 2 (2022) SB1032 (8pages). DOI: 10.35848/1347-4065/abdf7b

- (12) "Generation of a Focused Optical Vortex Beam using a Liquid Crystal Spiral Zone Plate", Yuji Tsukamoto, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki, *Optics Express*, Vol.30, Issue 6, March 1 (2022) 8667-8675. DOI: 10.1364/OE.451293
- (13) "Effect of additional N<sub>2</sub>O gas on the suppression of polycrystal formation and high-rate GaN crystal growth by OVPE method", Ayumu Shimizu, Akira Kitamoto, Masahiro Kamiyama, Shintaro Tsuno, Keiju Ishibashi, Shige-yoshi Usami, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Tomoaki Sumi, Junichi Takino, Yoshio Okayama, Masahiko Hata, Masashi Isemura, Yusuke Mori, *Journal of Crystal Growth* 581 (2022) 126495-1-126495-5
- (14) "High-rate OVPE-GaN crystal growth at a very high temperature of 1300 °C", Ayumu Shimizu, Shige-yoshi Usami, Masahiro Kamiyama, Itsuki Kawanami, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Masahiko Hata, Masashi Isemura, Yusuke Mori, *Applied Physics Express* 15 (3) (2022) 035503-1-035503-5
- (15) "Terahertz time-domain ellipsometry with high precision for the evaluation of GaN crystals with carrier densities up to 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>", Verdad C. Agulto, Toshiyuki Iwamoto, Hideaki Kitahara, Kazuhiro Toya, Valynn Katrine Mag-usara, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Masashi Yoshimura, Makoto Nakajima, *Scientific Reports* 11(1) (2021) 18129-1/10
- (16) "Growth of Acetaminophen Polymorphic Crystals and Solution-Mediated Phase Transition from Trihydrate to Form II in Agarose Gel", Akari Nishigaki, Mihoko Maruyama, Shun-ichi Tanaka, Hiroshi Y. Yoshikawa, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Kazufumi Takano, *Crystals* 11(9) (2021) 1069-1/12
- (17) "Vacancy-type defects in bulk GaN grown by oxide vapor phase epitaxy probed using positron annihilation", Akira Uedono, Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masayuki Imanishi, Shoji Ishibashi, Yusuke Mori, *Journal of Crystal Growth* 570 (2021) 126219-1/6
- (18) "Propagation of threading dislocations and effects of Burgers vectors in HVPE-grown GaN bulk crystals on Na-flux-grown GaN substrates", T. Hamachi, T. Tohei, Y. Hayashi, M. Imanishi, S. Usami, Y. Mori, N. Ikarashi, A. Sakai, *Journal of Applied Physics* 129 (22) (2021) 225701-1/19
- (19) "Activation free energies for formation and dissociation of N–N, C–C, and C–H bonds in a Na–Ga mel", Takahiro Kawamura, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, *Computational Materials Science* 194 (2021) 110366
- (20) "Identification of Burgers vectors of threading dislocations in freestanding GaN substrates via multiphoton-excitation photoluminescence mapping", Mayuko Tsukakoshi, Tomoyuki Tanikawa, Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Masahiro Uemukai, Ryuji Katayama, *Applied Physics Express* 14 (5) (2021) 055504-1/4

#### ● 国際会議

- (1) "Fabrication of molecularly oriented organic semiconductor thin film utilizing its potential as a liquid crystal", Masanori Ozaki, *SPIE Organic Photonics + Electronics, Liquid Crystals XXV*, on line, August 1–5, 2021 (Keynote presentation)
- (2) "Generation of Focused Vortex Beam by Liquid Crystal Spiral Zone Plate with Homeotropic and Planer Patterned Alignment Layer", Yuji Tsukamoto, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *19th edition of Optics of Liquid Crystals (OLC 2021)*, on line, September 26-October 1, 2021
- (3) "Optical Characterization of the (211) Twin in Cholesteric Blue Phase I", Hiroyuki Yoshida, Yuxian Zhang, SeongYong Cho, and Masanori Ozaki, *19th edition of Optics of Liquid Crystals (OLC 2021)*, on line, September 26-October 1, 2021
- (4) "Polymerization Induced Fluorescence Enhancement of Aggregation-Induced Emission Dye-Doped

- Liquid Crystals”, Zijian Fan, Hiroyuki Yoshida, Tsuneaki Sakurai, and Masanori Ozaki, *19th edition of Optics of Liquid Crystals (OLC 2021)*, on line, September 26-October 1, 2021
- (5) “Analysis of Angular Dependence of Band Edge Wavelengths in Cholesteric Mirror and Bragg-Berry Cholesteric Deflector”, Ryotaro Ozaki, Shunsuke Hashimura, Kazunori Kadowaki, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *19th edition of Optics of Liquid Crystals (OLC 2021)*, on line, September 26-October 1, 2021
  - (6) “Lattice Orientation Characteristics of Cholesteric Blue Phase on Orientational Frustrated Surface Patterns”, Kazuma Nakajima, Ryo Hasegawa, Shogo Mitsuhashi, Yuji Tsukamoto, Masanori Ozaki, Core-to-Core Symposium “Global Nanophotonics 2022”, Osaka International Convention Center, Grand Cube, Osaka, Japan, March 14-15, 2022
  - (7) “Coaxial Optical Vortex Generator based on a Stacked Structure with Photo-aligned Nematic and Planar Cholesteric Liquid Crystal Layers”, Yuji Tsukamoto, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, Core-to-Core Symposium “Global Nanophotonics 2022”, Osaka International Convention Center, Grand Cube, Osaka, Japan, March 14-15, 2022
  - (8) “Selective Orientation Control of 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Using 3D Perovskite as a Template”, Genya Uzurano, Kentaro Abe, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Core-to-Core Symposium “Global Nanophotonics 2022”, Osaka International Convention Center, Grand Cube, Osaka, Japan, March 14-15, 2022
  - (9) "High-rate GaN crystal growth by the suppression of polycrystal formation at a high temperature above 1250°C using the OVPE method", Ayumu Shimizu, Shigeyoshi Usami, Masahiro Kamiyama, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, The 40th Electronic Materials Symposium (EMS-40), Online, (2021) P1-A03 10/11, Poster
  - (10) "In-situ monitoring of GaN crystal growth by the Na-flux method via electrical resistance measurement", Koichi Itozawa, Rickson Tandryo, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 40th Electronic Materials Symposium (EMS-40), Online, (2021) P1-B05 10/11, Poster
  - (11) "Fabrication of OVPE-GaN substrate with low absorption coefficient by defect suppression for laser slicing", Hiroaki Mifune, Shigeyoshi Usami, Masahiro Kamiyama, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Tomoaki Sumi, Junichi Takino, Yoshio Okayama, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, The 40th Electronic Materials Symposium (EMS-40), Online, (2021) P2-A03 10/11, Poster
  - (12) "High-rate OVPE-GaN growth by the suppression of H<sub>2</sub>O pressure with N<sub>2</sub>O gas instead of H<sub>2</sub>O gas in a high-temperature condition", Itsuki Kawanami, Shigeyoshi Usami, Ayumu Shimizu, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Tomoaki Sumi, Junichi Takino, Yoshio Okayama, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, The 40th Electronic Materials Symposium (EMS-40), Online, (2021) P2-B03 10/11, Poster
  - (13) "Growth of a High Quality GaN Wafer from Point Seeds by the Na-Flux Method", Masayuki Imanishi, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 28th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD21), Online, 2021/06/29-07/02 (S3\_3) 7/1, invite

## ●国内会議

- (1) 「フタロシアン誘導体分子配向薄膜の塗布製膜における結晶多形制御」, 西本江里、藪内湧太、鶴野弦也、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第330回電気材料技術懇談会, 330-08, オンライン, 2021/7/12
- (2) 「CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> バークコート薄膜の膜厚制御と光電変換特性」, 藤井彰彦、大泉朋久、藪内湧

- 太、鶯野弦也、桑原 直、齋藤智樹、尾崎雅則, 口頭発表, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N322-2, オンライン, 2021/9/12
- (3) 「In-situ 微小角入射小角 X 線散乱法を用いた塗布型  $\pi$  共役高分子の薄膜形成ダイナミクスの検討」, 藪内湧太、蓑輪 裕、永松秀一、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N302-1, オンライン, 2021/9/12
  - (4) 「くさび型セルを用いたコレステリックブルー相の相転移挙動に及ぼす界面効果に関する研究」, 三橋将吾、長谷川 遼、趙 成龍、尾崎雅則, ポスター発表, 2021 年日本液晶学会討論会, PE16, オンライン, 2021/9/16
  - (5) 「ネマティック液晶のツイストウォールを利用した点欠陥の生成」, 中山雄介、吉田浩之、鍛冶静雄、横山知郎、尾崎雅則, 口頭発表, 日本物理学会 2021 年秋季大会, 20aM2, オンライン, 2021/9/20
  - (6) 「Non-peripheral 型ブチルフタロシアニンのキャリア伝導特性とバーコート法による配向薄膜の作製」, 西本江里、正能拓馬、鶯野弦也、藪内湧太、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 令和 3 年電気関係学会関西連合大会, G6-4, オンライン, 2021/12/5
  - (7) 「D-A 型共役高分子の液中凝集性を利用した一軸コーティング法による超高配向薄膜の作製」, 藪内湧太、蓑輪 裕、藤井彰彦、永松秀一、永野修作、梶井博武、尾崎雅則, 口頭発表, 令和 4 年有機エレクトロニクス研究会 (OME), 中央電気倶楽部, 2022/1/7
  - (8) 「 $\pi$  共役高分子の塗布薄膜コーティングにおける分子配向メカニズム」, 藪内湧太、蓑輪 裕、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 333 回電気材料技術懇談会, 大阪北関電ビル, 2022/1/17
  - (9) 「液晶積層構造を用いた同軸光線に異なるトポロジカルチャージを持つ光渦の生成」, 塚本脩仁、吉田浩之、尾崎雅則, 口頭発表, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-D315-13, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022/3/22
  - (10) 「Non-peripheral 型オクタブチル置換フタロシアニンのキャリア伝導特性とバーコート配向薄膜の作製」, 西本江里、正能拓馬、鶯野弦也、藪内湧太、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-E205-6, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022/3/25
  - (11) 「In-situ 微小角入射小角 X 線散乱法を用いた塗布型  $\pi$  共役高分子の薄膜形成ダイナミクスの検討 II」, 藪内湧太、蓑輪 裕、永松秀一、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-E205-7, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022/3/25
  - (12) 「D-A 型  $\pi$  共役高分子の溶液中における凝集体形成と高速バーコート法による高配向薄膜」, 蓑輪 裕、藪内湧太、永野修作、永松秀一、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-E205-8, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022/3/25
  - (13) 「有機無機ハイブリッドペロブスカイトのバーコート製膜における膜厚制御と光電変換特性」, 桑原 直、大泉朋久、鶯野弦也、齋藤智樹、藪内湧太、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 330 回電気材料技術懇談会, 330-12, オンライン, 2021/7/12
  - (14) 「SnO<sub>2</sub> 電子輸送層上の CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> バーコート薄膜における結晶方位と太陽電池特性」, 桑原 直、鶯野弦也、齋藤智樹、阿部健太郎、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-E206-4, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022/3/24
  - (15) 「(100)配向 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> をテンプレートとした 2 次元ペロブスカイトの配向制御」, 鶯野弦也、桑原 直、齋藤智樹、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 11p-N322-5, オンライン, 2021/9/11
  - (16) 「2D/3D ヘテロ構造中の Dion-Jacobson 型 2D ペロブスカイトの配向制御」, 鶯野弦也、阿部健太郎、桑原 直、齋藤智樹、永野修作、藤井彰彦、尾崎雅則, 口頭発表, 第 69 回応用物

- 理学会春季学術講演会, 24p-E206-9, ハイブリッド開催 (青山学院大学 相模原キャンパス+オンライン), 2022/3/24
- (17) 「OVPE 法による高速厚膜 GaN 結晶成長」, 宇佐美 茂佳, 清水 歩, 今西 正幸, 滝野 淳一, 隅 智亮, 岡山 芳央, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 秦 雅彦, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市(青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (22a-E202-3), 3/22, 口頭発表
- (18) 「Na フラックスポイントシード法における GaN 結晶品質の種結晶オフ角依存性」, 鷺田 将吾, タンドリーヨ リクセン, 中島 達彦, 村上 航介, 今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (22a-E202-4), 3/22, 口頭発表
- (19) 「アンテナ発信超音波共鳴法を用いた高抵抗 GaN のホッピング伝導による緩和現象の計測」, 福田 大樹, 長久 保白, 今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 吉村 政志, 森 勇介, 荻 博次, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (23p-D113-3), 3/23, 口頭発表
- (20) 「GaN 自立基板中のらせん成分を含む貫通転位部に形成したショットキー接触におけるリーク特性評価」, 濱地 威明, 藤平 哲也, 林 侑介, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 森 勇介, 酒井 朗, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (24a-E202-7), 3/24, 口頭発表
- (21) 「特異的に大きなリーク電流を生じた GaN 基板中 b=1c らせん転位におけるショットキー接触の I-V-T 特性解析」, 濱地 威明, 藤平 哲也, 林 侑介, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 森 勇介, 酒井 朗, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (24a-E202-8), 3/24, 口頭発表
- (22) 「GaN 縦型 pn ダイオード中の特異なフォトルミネッセンス発光」, 谷川 智之, 塚越 真悠子, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 森 勇介, 川崎 晟也, 田中 敦之, 本田 善央, 天野 浩, 正裕 上向井, 片山 竜二, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (24a-E202-9), 3/24, 口頭発表
- (23) 「ホウ酸系光学結晶 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> の 266nm 深紫外光多重パルス照射に対するバルク損傷耐性」, 前垣 雄隆, 田中 康教, 丸井 春輝, 小泉 敦司, 田中 宏汰, 神村 共住, 村井 良多, 高橋 義典, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 丸山 美帆子, 森 勇介, 政志 吉村, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (24p-D215-6), 3/24, 口頭発表
- (24) 「高周波デバイス高性能化に向けた GaN 結晶育成技術」, 森 勇介, 今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 吉村 政志, 守山 実希, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス), 2022/03/22-26, (24p-E201-3), 3/24, 口頭発表
- (25) 「Na フラックス法における窒素脱離特性を活用した微小 GaN 種結晶上の核発生成進」, Ricksen Tandryo, 村上 航介, 久保 等, 今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (24p-P04-1), 3/24, 口頭発表
- (26) 「原料ガスをを用いた高温・高速酸化ガリウム成長の熱力学的検討」, 富樫 理恵, 鈴木 明香

- 里, 石田 遥夏, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 秦 雅彦, 森 勇介, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (26p-E202-3), 3/26, 口頭発表
- (27) 「OVPE 法によるサファイア及び  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板上  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶成長」, 今西 正幸, 小林 大也, 奥村 加奈子, 細川 敬介, 宇佐美 茂佳, 富樫 理恵, 秦 雅彦, 森 勇介, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会(The 69th JSAP Spring Meeting 2022), 神奈川県 相模原市 (青山学院大学 相模原キャンパス)&オンライン開催, 2022/03/22-26, (26p-E202-4), 3/26, 口頭発表
- (28) 「Na フラックス法を用いた低転位 GaN 基板の再成長における転位増加の抑制」, 山内 彪我, 山田 拓海, 村上 航介, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 4 回結晶工学 x ISYSE 合同研究会, オンライン開催, 2021/12/23, (P-01), 12/23, ポスター
- (29) 「Na フラックス法における Li 添加による(20-21)面 GaN 単結晶の表面平坦化効果」, 高橋 響, 糸澤 孝一, Rickse N Tandryo, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 4 回結晶工学 x ISYSE 合同研究会, オンライン開催, 2021/12/21, (P-02), 12/23, ポスター
- (30) "Observation of Helical Dislocations in HVPE GaN grown on Na-Flux GaN substrate", Bhavpreeta Pratap Charan, Rickse N Tandryo, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, 第 4 回結晶工学 x ISYSE 合同研究会, オンライン開催, 2021/12/23, (P-15), 12/23, ポスター
- (31) 「アスピリンの安定相と準安定相が作る intergrowth 形成のその場観察」, 釣 優香, 丸山 美帆子, 吉川 洋史, 塚本 勝男, 高野 和文, 安達 宏昭, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 50 回結晶成長国内会議, オンライン開催, 2021/10/27-29 (27a-B08), 10/27, 口頭
- (32) 「レーザーアブレーションが誘起する結晶化現象の可視化」, 吉川 洋史, 丸山 美帆子, 釣 優香, 塚本 勝男, 高野 和文, 安達 宏昭, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 50 回結晶成長国内会議, オンライン開催, 2021/10/27-29 (27s-B09), 10/27, 口頭
- (33) 「ポイントシード技術を用いた Na フラックス法による高品質・大口径 GaN ウエハの作製」, 今西 正幸, 村上 航介, 宇佐美 茂佳, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 50 回結晶成長国内会議, オンライン開催, 2021/10/27-29 (27s-C09), 10/27, 口頭
- (34) 「超低抵抗・低転位密度 GaN 基板の開発とデバイス応用」, 滝野 淳一, 隅 智亮, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 岡山 芳央, 森 勇介, 第 50 回結晶成長国内会議, オンライン開催, 2021/10/27-29 (27s-C10), 10/27, 口頭
- (35) 「ホウ酸系光学結晶  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  の内部欠陥の抑制」, 前垣 雄隆, 田中 康教, 村井 良太, 高橋 義典, 杉田 剛, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 丸山 美帆子, 森 勇介, 吉村 政志, 第 50 回結晶成長国内会議, オンライン開催, 2021/10/27-29 (29a-A03), 10/29, 口頭
- (36) 「短パルスレーザー照射によるアントラセン結晶核形成の高速度観察」, 釣 優香, 丸山 美帆子, 吉川 洋史, 塚本 勝男, 大沼 隼志, 島田 竜太郎, 立嶋 知彦, 高野 和文, 安達 宏昭, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 50 回結晶成長国内会議, オンライン開催, 2021/10/27-29 (29a-C02), 10/29, 口頭
- (37) 「テラヘルツ自由電子レーザーを用いたアントラセンの結晶核形成誘起」, 丸山 美帆子, 中島 誠, 吉川 洋史, 塚本 勝男, 王 有為, 太田 雅人, 釣 優香, 磯山 悟朗, 大沼 隼志, 島田 竜太郎, 立嶋 知彦, V.C.Agulto, V.K.Mag-usara, 高野 和文, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 50 回結晶成長国内会議, オンライン開催, 2021/10/27-29 (29a-C03), 10/29, 口頭
- (38) 「GaN 中の点欠陥が光学特性に与える影響の解明」, 大畑 智嗣, 河村 貴宏, 今西 正幸, 吉村 政志, 森 勇介, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13(口頭), 2021/09/21-23(ポスター), (10p-N101-1), 9/10, 口頭
- (39) "Analysis of Crystal Structure Associated with Dislocation Gathering in Na-flux GaN by Nanobeam

- X-ray Diffraction", Zhendong Wu, Yudai Nakanishi, Yusuke Hayashi, Tetsuya Tohei, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, Yasuhiko Imai, Kazushi Sumitani, Shigeru Kimura, Akira Sakai, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13(口頭), 2021/09/21-23(ポスター), (10a-N101-7), 9/10, 口頭
- (40) 「HVPE-GaN 自立基板の貫通転位におけるショットキー接触の電気特性と微細構造の一対一評価」, 濱地 威明, 藤平 哲也, 林 侑介, 今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 森 勇介, 酒井 朗, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13, (11a-N101-6), 9/11, 口頭
- (41) 「HVPE-GaN 自立基板中単独貫通転位上に作製したショットキー接触における電気特性の温度依存性」, 佐藤 俊和, 濱地 威明, 藤平 哲也, 林 侑介, 今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 森 勇介, 酒井 朗, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13, (11a-N101-7), 9/11, 口頭
- (42) 「1300°C高温環境下での多結晶抑制による OVPE-GaN 結晶の高速成長」, 清水 歩, 宇佐美 茂佳, 神山 将大, 今西 正幸, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 秦 雅彦, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13, (11a-N101-8), 9/11, 口頭
- (43) 「レーザースライスに向けた OVPE-GaN 基板の着色低減及び電気特性評価」, 三船 浩明, 宇佐美 茂佳, 神山 将大, 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 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13, (11a-N101-9), 9/11, 口頭
- (44) 「Na フラックス法における窒素溶解量促進に向けた窒素脱離特性評価」, Rickson Tandryo, 村上 航介, 久保 等, 今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021/09/10-13, (12p-N101-4), 9/12, 口頭
- (45) 「Na フラックス法を用いた GaN 結晶のホモエピタキシャル成長における転位挙動の調査」, 山内 彪我, Rickson Tandryo, 山田 拓海, 村上 航介, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13, (12p-N101-5), 9/12, 口頭
- (46) "Measurement of Optically Dense Semiconductor with  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> Carrier Density by Terahertz Time-Domain Ellipsometry", Agulto Verdad Canila, Iwamoto Toshiyuki, Kitahara Hideaki, Toya Kazuhiro, Mag-Usara Valynn Katrine, Imanishi Masayuki, Mori Yusuke, Yoshimura Masashi, Nakajima Makoto, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13, (12p-N405-4), 9/12, 口頭
- (47) 「OVPE-GaN 基板上 MOVPE 成長におけるピット低減と表面平坦性改善」, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 滝野 淳一, 隅 智亮, 岡山 芳央, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 秦 雅彦, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/09/10-13, (13p-N101-13), 9/13, 口頭

## ●解説

- (1) 「ポイントシード技術を用いた Na フラックス法による高品質・大口径 GaN ウエハの作製」, 今西 正幸, 村上 航介, 宇佐美 茂佳, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 日本結晶成長学会誌 48 (3) 3-01 (2021)
- (2) 「超低抵抗・低転位密度 GaN 基板の開発とデバイス応用」, 滝野 淳一, 隅 智亮, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 岡山 芳央, 森 勇介, 日本結晶成長学会誌 48 (3) 3-02 (2021)

 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 Matejíček *Plasma Process Polym.* **18**(7) (2021) 2100032 (11pp).
- (2) “Susceptibility of *Staphylococcus epidermidis* to argon cold plasma jet by oxygen admixture,” Abdel-Aleam H. Mohamed, Abdulrahman H. Basher, Jamal Q. M. Almarashi, Salama A. Ouf, *Appl. Sci.* (2021) , 11(8), 3455
- (3) “Surface damage formation during atomic layer etching of silicon with chlorine adsorption,” Erin Joy Capdos Tinacba, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **39**, (2021) 042603 (11pp).
- (4) “Evaluation of nickel self-sputtering yields by molecular-dynamics simulation,” Nicolas A. Mauchamp, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **39**, (2021) 043005 (11 pp).
- (5) “Identification of fragment ions produced by the decomposition of tetramethyltin and the production of low-energy  $\text{Sn}^+$  ion beam,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, *PLOS ONE* **16**(6), (2021) e0253870 (12 pp).
- (6) “Molecular dynamics simulation for reactive ion etching of Si and  $\text{SiO}_2$  by  $\text{SF}_5^+$  ions,” Erin Joy Capdos Tinacba, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Michiro Isobe, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **39**, (2021) 043203 (11pp).
- (7) “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, *Scientific Reports* **11**, (2021) 17870.
- (8) ‘Erratum: “Formation and desorption of nickel hexafluoroacetylacetonate  $\text{Ni}(\text{hfac})_2$  on a nickel oxide surface in atomic layer etching processes” [*J. Vac. Sci. Technol. A* 38, 052602 (2020)]’, Abdulrahman H. Basher, Marjan Krstić, Karin Fink, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Wolfgang Wenzel, and Satoshi Hamaguchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **39**, (2021) 057001.
- (9) “Low-energy  $\text{Ar}^+$  and  $\text{N}^+$  ion beam induced chemical vapor deposition using hexamethyldisilazane for the formation of nitrogen containing SiC and carbon containing SiN films.”, S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, *PLOS ONE*, **16**(10), (2021) e0259216 (11 pp).
- (10) “Development of a DC-Plasma Source for Surface Functionalization by Amino Groups,” Anjar Anggraini Harumningtyas, Suprpto, Hari Suprihatin, Ihwanul Aziz, Wiwien Andriyanti, Tjipto Sujitno, Agus Purwadi, Satoshi Hamaguchi, *AIP Conference Proceedings* **2381**, 020018 (2021).
- (11) “Low-energy  $\text{O}^+$  ion beam induced chemical vapor deposition using hexamethyldisilane or hexamethyldisilazane for silicon dioxide film formation,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, *AIP Advances* **11**(12) (2021) 125328 (6 pp).
- (12) “Low-energy  $\text{O}^+$  ion beam induced chemical vapor deposition using tetraethyl orthosilicate for silicon dioxide film formation,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* **511** (2022) 113-117.
- (13) “Self-sputtering of the Lennard-Jones crystal”, Nicolas A. Mauchamp, Kazumasa Ikuse, Michiro Isobe and Satoshi Hamaguchi, *Phys. Plasmas* **29** (2022) 023507 (9 pp).

- (14) “Charge exchange spectroscopy using spatial heterodyne spectrometer in the large helical device”, Fatima Jenina Arellano, Mikirou Yoshinuma, and Katsumi Ida, *Rev. Sci. Instrum.* **93**, (2022) 033503 (7pp).
- (15) “Why are physical sputtering yields similar for incident ions with different masses? – physical sputtering yields of the Lennard-Jones system”, Nicolas A. Mauchamp and Satoshi Hamaguchi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** (2022) 225209 (16 pp).
- (16) “Structural and electrical characteristics of ion-induced Si damage during atomic layer etching”, by Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, Katsuhisa Kugimiya, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, Yoshiya Hagimoto, and Hayato Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022), *to appear*.
- (17) “Low-Energy Ion Irradiation Effects on Chlorine Desorption in Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition (PEALD) for Silicon Nitride”, by Tomoko Ito, Hidekazu Kita, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022), *to appear*.
- (18) “Five-step plasma-enhanced atomic layer etching of silicon nitride with a stable etched amount per cycle,” by Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, Jomar U Tercero, Katsuhisa Kugimiya, Yoshiya Hagimoto, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, and Hayato Iwamoto, *to appear*.
- (19) “The 2022 Plasma Roadmap: Low Temperature Plasma Science and Technology,” I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo, L.L. Alves, S. Baalrud, N. Babaeva, A. Bogaerts, A. Bourdon, P. J. Bruggeman, C. Canal, E.H. Choi, S. Coulombe, Z. Donkó, D. B. Graves, S. Hamaguchi, D. Hegemann, M. Hori, H.-H. Kim, G.M.W. Kroesen, M. J. Kushner, A. Laricchiuta, X. Li, T. E. Magin, S. Mededovic Thagard, V. Miller, A. B. Murphy, G. S. Oehrlein, N. Puac, R. M. Sankaran, S. Samukawa, M. Shiratani, M. Simek, N. Tarasenko, K. Terashima, E. Thomas Jr, J. Trieschmann, S. Tsikata, M. M. Turner, I. J. van der Walt, M. C. M. van de Sanden and T. von Woedtke, *submitted*.
- (20) “The 2021 release of the Quantemol database (QDB) of plasma chemistries and reactions,” Jonathan Tennyson, Sebastian Mohr, M. Hanićinec, Anna Dzarasova, Carrick Smith, Sarah Waddington, Bingqing Liu, Luís L. Alves, Klaus Bartschat, Annemie Bogaerts, Sebastian U. Engelmann, Timo Gans, Andrew R. Gibson, Satoshi Hamaguchi, Kathryn R. Hamilton, Christian Hill, Deborah O’Connell, Shahid Rauf, Kevin van ’t Veer, Oleg Zatsarinny, *submitted*.
- (21) “Foundations of Plasma Processing in Nanoelectronics,” Karsten Arts, Satoshi Hamaguchi, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Harm C.M. Knoop, Adriaan J.M. Mackus, and Wilhelmus M.M. (Erwin) Kessels, *submitted*.
- (22) “Roles of the reaction boundary layer and long diffusion of stable reactive nitrogen species (RNS) in plasma-irradiated water as an oxidizing media – Numerical simulation study,” Kazumasa Ikuse and Satoshi Hamaguchi, *submitted*.
- (23) “Low-energy oxygen ion-beam induced chemical vapor deposition of silicon dioxide films using methylsilane or dimethylsilane,” S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, *PLOS ONE*, *submitted*.

## ● 国際会議

- (1) “Mechanisms of Thermal Atomic Layer Etching (ALE) of Nickel by Acetylacetone (acacH) Molecules,” A. H. Basher, M. Krstić, T. Takeuchi, T. Ito, M. Kiuchi, K. Karahashi, W. Wenzel, and S. Hamaguchi, Oral presentation at SVC TechCon 2021, (3-7 May 2021 Virtual Conference).
- (2) “Etch-stop mechanisms in plasma-assisted atomic layer etching of silicon nitride: a molecular dynamics study”, Jomar U. Tercero, Akiko Hirata, Michiro Isobe, Masanaga Fukasawa, Magdalena R. Vasquez, Jr., and Satoshi Hamaguchi, AVS 21<sup>st</sup> International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2021)/8<sup>th</sup> International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2021) (June 27-30, 2021, Virtual Conference ) LI-ALE-TuM3-12.
- (3) “Mechanisms of Self-Limiting Processes in Thermal Atomic Layer Etching of Nickel by  $\beta$ -diketones,”

- A. H. Basher, I. Hamada, T. Ito, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, AVS 21<sup>st</sup> International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2021)/8<sup>th</sup> International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2021) (June 27-30, 2021, Virtual Conference) LI-ALE-TuM3-21.
- (4) “Study of surface damage in atomic layer etching of Si via molecular dynamics simulation”, Erin Joy C. Tinacba, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, AVS 21<sup>st</sup> International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2021)/8<sup>th</sup> International Atomic Layer Etching Workshop (ALE 2021) (June 27-30, 2021, Virtual Conference). LI-ALE-WeM3-27.
  - (5) “Amine formation on the surface of porous calcium-phosphate artificial bone by low-pressure pulsed plasma polymer deposition,” Anjar Anggraini Harunningtyas, Tomoko Ito, Miroslav Michlichek, Satoshi Sugimoto, Lenka Zajickova, Joe Kodama, Takashi Kaito, and Satoshi Hamaguchi, 8<sup>th</sup> International Conference on Plasma Medicine/10<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Bioscience (August 3-6, 2021, Online Conference) WeB2-2 [invited].
  - (6) “Plasma processing challenges in the era of sub-nanometer-node semiconductor devices,” Satoshi Hamaguchi, The International Union for Vacuum Science, Technique and Applications (IUVSTA) webinar series (24 August 2021, Webinar) [invited]
  - (7) “Plasma Processing and Data Science,” Kazumasa Ikuse and Satoshi Hamaguchi, 1st Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science, Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (20-22 September 2021, Aix-en-Provence, France).
  - (8) “Mechanisms of Thermal Atomic Layer Etching (ALE) for Metals,” A. H. Basher, M. Krstić, T. Takeuchi, T. Ito, K. Fink, M. Kiuchi, K. Karahashi, W. Wenzel, and S. Hamaguchi, 1st Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science, Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (20-22 September 2021, Aix-en-Provence, France).
  - (9) “Regression models of low-temperature plasma profiles,” Masakazu Ichikawa, Kazumasa Ikuse, Kuan-Lin Chen, Jong-Shinn Wu, and Satoshi Hamaguchi, 1st Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science, Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (20-22 September 2021, Aix-en-Provence, France).
  - (10) “Understanding of plasma surface interaction - from the point of view of quantum chemistry and plasma physics,” Satoshi Hamaguchi, 74<sup>th</sup> Annual Gaseous Electronics Conference (GEC) (October 4 - 8, 2021, online), Foundation Talk, Bulletin of the American Physical Society, **66** (7), HW21.00001 [invited].
  - (11) “Stability of Primary Amine Groups During Plasma Polymerization for the Surface Modification of Artificial Bones”, Anjar Anggraini Harunningtyas, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Michiro Isobe, Joe Kodama, Takashi Kaito, Lenka Zajíčková, Satoshi Hamaguchi, , 74<sup>th</sup> Annual Gaseous Electronics Conference (October 4 - 8, 2021, online), Bulletin of the American Physical Society, **66** (7), JW63.00003
  - (12) “Investigation of reactive species in NaCl solution by one-dimensional reaction-diffusion numerical simulation”, Enggar Alfianto, Kazumasa Ikuse, and Satoshi Hamaguchi, 74<sup>th</sup> Annual Gaseous Electronics Conference (October 4 - 8, 2021, online), Bulletin of the American Physical Society, **66** (7), JW63.00004.
  - (13) “Experimental Validation of Particle-in-Cell/Monte Carlo Collision simulation coupled with Collisional Radiative Model by Optical Emission Spectroscopy,” Fatima Jenina Arellano, Zoltan Donko, Peter Hartmann, Tsanko V. Tsankov, Uwe Czarnetzki, and Satoshi Hamaguchi, 74<sup>th</sup> Annual Gaseous Electronics Conference (GEC) (October 4 - 8, 2021, online), Bulletin of the American Physical Society, **66** (7), CT14.00008.
  - (14) “Molecular Dynamics Simulation of Oxide-Nitride Layer Etching by Fluorocarbon Plasmas,” Charisse Marie Cagomoc, Michiro Isobe, Eric Hudson, and Satoshi Hamaguchi, American Vacuum

- Society (AVS) 67th Virtual Symposium (25-28 October 2021, online), PS-Contributed On Demand-103.
- (15) “Mechanisms of Thermal Atomic Layer Etching (ALE) of Metal by  $\beta$ -Diketones,” A. H. Basher, I. Hamada, M. Krstić, T. Ito, K. Karahashi, W. Wenzel, and S. Hamaguchi, American Vacuum Society (AVS) 67th Virtual Symposium (25-28 October 2021, online), AP-Contributed On Demand-55.
  - (16) “Molecular dynamics study on damage formation in atomic layer etching of Si with halogen radicals,” Erin Joy C. Tinacba, Michiro Isobe, Satoshi Hamaguchi, American Vacuum Society (AVS) 67th Virtual Symposium (25-28 October 2021, online). LI-TuA2-20 [invited]
  - (17) “Construction of a surrogate model of a plasma processing system by machine learning,” Masakazu Ichikawa, Kazumasa Ikuse, Kuan-Lin Chen, Jong-Shinn Wu, and Satoshi Hamaguchi, American Vacuum Society (AVS) 67th Virtual Symposium (25-28 October 2021, online), PS-Contributed On Demand-199.
  - (18) “Molecular dynamics study on multi-steps plasma-assisted atomic layer etching of silicon nitride”, Jomar U. Tercero, Akiko Hirata, Michiro Isobe, Masanaga Fukasawa, Magdaleno R. Vasquez, Jr., and Satoshi Hamaguchi, American Vacuum Society (AVS) 67th Virtual Symposium (25-28 October 2021, online), PS-Contributed On Demand-82.
  - (19) “Plasma-surface interactions of atomic layer etching,” Satoshi Hamaguchi, International Workshop on Multidisciplinary Research/ Taiwan Vacuum Society (TVS)-2021 Annual Symposium) (29 October, 2021, online). [invited]
  - (20) “Mechanisms of Atomic Layer Etching by Metal-Organic Complex Formation,” Tomoko Ito, The 30th International Toki Conference on Plasma and Fusion Research (16-19 November, 2021, online) 17Ea-1. [invited]
  - (21) “Nitridation and chlorine removal effects of nitrogen ion irradiation during plasma-enhanced Atomic Layer Deposition (PE-ALD) of silicon nitride”, Abdullah Y. Jaber, Erin Joy C. Tinacba, Nicolas A. Mauchamp, Michiro Isobe, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Masaaki Matsukuma, Munehito Kagaya, Ayuta Suzuki, Kazuyoshi Matsuzaki and Satoshi Hamaguchi, The 30th International Toki Conference on Plasma and Fusion Research (16-19 November, 2021, online) 17Ee-4.
  - (22) “Structural and electrical characterization of ion-induced Si damage in atomic layer etching,” A. Hirata, M. Fukasawa, K. Kugimiya, K. Karahashi, S. Hamaguchi, Y. Hagimoto, and H. Iwamoto, *in the Proceedings of the 42nd International Symposium of Dry Process (DPS2021, 18-19 November, 2021, online) B-3, 11-12.*
  - (23) “Surface modification of  $Y_2O_3$  by fluorocarbon plasmas,” Hojun Kang, Tomoko Ito, Hikaru Kokura, Hyowon Bae, Junghwan Um, Taekyun Kang, Sungil Cho, Hyunjung Park, Kazuhiro Karahashi and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of the 42nd International Symposium of Dry Process (DPS2021, 18-19 November, 2021, online) E-4, 37-38.*
  - (24) “Molecular dynamics simulation of post-etch damage formation in silicon nitride”, J.U. Tercero, A. Hirata, M. Isobe, K. Karahashi, M. Fukasawa, M.R. Vasquez, Jr., and S. Hamaguchi, *in the Proceedings of the 42nd International Symposium of Dry Process (DPS2021, 18-19 November, 2021, online) P-36, 109-110.*
  - (25) “Low Energy Ion Effects in Plasma-Enhanced SiN-ALD processes,” Tomoko Ito, Hidekazu Kita, Abdullah Y. Jaber, Erin Joy Capdos Tinacba, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of the 42nd International Symposium of Dry Process (DPS2021, 18-19 November, 2021, online) I-1, 169-170.*
  - (26) “Effect of Primary Amines Formed by Low-Pressure Pulsed Plasma on Bone Regeneration and Numerical Study of Amine Formation using MD Simulation”, Anjar Anggraini Harumningtyas,

Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Michiro Isobe, Joe Kodama, Takashi Kaito, Lenka Zajíčková, Satoshi Hamaguchi, RUB-Japan Workshop: Bridging the Pandemic: Reigniting Cooperation on Plasma Research, Poster Session (25 November 2021, online).

- (27) “Construction of a surrogate model of low-temperature plasma profiles by machine learning,” Masakazu Ichikawa, Kazumasa Ikuse, Kuan-Lin Chen, Jong-Shinn Wu, and Satoshi Hamaguchi, RUB-Japan Workshop: Bridging the Pandemic: Reigniting Cooperation on Plasma Research, Poster Session (25 November 2021, online).
- (28) “Depth profiles of dominant chemical reactions in a plasma-irradiated NaCl solution obtained from reaction-transport simulation”, Enggar Alfianto, Kazumasa Ikuse, and Satoshi Hamaguchi, RUB-Japan Workshop: Bridging the Pandemic: Reigniting Cooperation on Plasma Research, Poster Session (25 November 2021, online).
- (29) “Evaluation of OES line ratios using Particle-in-Cell/Monte Carlo Collision Simulation coupled with a Collisional Radiative Model,” Fatima Jenina Arellano, Zoltan Donko, Peter Hartmann, Tsanko V. Tsankov, Uwe Czarnetzki, and Satoshi Hamaguchi, RUB-Japan Workshop: Bridging the Pandemic: Reigniting Cooperation on Plasma Research, Poster Session (25 November 2021, online).
- (30) “Machine-learning based analyses of plasma processing,” Kazumasa Ikuse, Masakazu Ichikawa, Yudai Kotani, Hiori Kino, and Satoshi Hamaguchi, 14<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2022)/ 15<sup>th</sup> International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANT2022). (6-10 March, 2022, Online). [invited]

#### ●国内会議

- (1) 「プラズマと表面の相互作用」、浜口智志、令和3年度日本表面真空学会九州支部学術講演会「新奇的な薄膜・表面現象とその応用の最前線」(令和3年6月5日(土) オンライン開催) 予稿集 p. 12 [特別講演]
- (2) 「データ駆動プラズマ科学と半導体プロセス」、浜口智志、(公社)日本表面真空学会 SP 部会 第167回定例研究報告会 (2021年6月24日(木) オンライン) 講演資料集 pp.1-6 [招待講演]
- (3) 「プラズマ技術による骨再生バイオマテリアルの開発」、海渡貴司、小玉城、伊藤智子、榎本敏司、浜口智志、日本学術振興会 (JSPS) プラズマ材料科学第153委員会 第152回研究会「死滅と再生を制御するプラズマ技術」(門真市パナソニックミュージアム松下幸之助歴史館内 Room A、2021年8月31日:現地およびオンライン) [招待講演]
- (4) 「はじめに: 趣旨説明」、唐橋一浩、第82回応用物理学会秋季学術講演会 シンポジウム「未来デバイス製造のためのアトミックレイヤープロセス; 表面反応ダイナミクスの理解と制御」(2021年9月11日: オンライン)
- (5) “Molecular Dynamics Study of Oxide-Nitride Etching by  $CF_3^+$  Ions,” Charisse Marie Cagomoc, Michiro Isobe, Eric Hudson, and Satoshi Hamaguchi, 第82回応用物理学会秋季学術講演会 (2021年9月10日-13日, online) 12a-N102-4.
- (6) 「原子層プロセスにおける低エネルギーイオン照射誘起表面反応」、伊藤智子、唐橋一浩、浜口智志、第82回応用物理学会秋季学術講演会 (2021年9月10日-13日, online) 11a-S301-6
- (7) 「Atomic Layer Etching の吸着層が基板ダメージ生成に与える影響」、平田 瑛子、深沢 正永、J. U. Tercero, 伊藤 智子、磯部 倫郎、唐橋 一浩、浜口 智志、釘宮 克尚、萩本 賢哉、岩元 勇人、第82回応用物理学会秋季学術講演会 (2021年9月10日-13日, online) 12a-N102-7.
- (8) 「サブ nm ノード時代のプロセス・イノベーションを支える基礎科学」、浜口智志、東京エレクトロン (株) セミナー (2021年9月14日, Online) [招待講演]

- (9) 「プラズマ表面相互作用研究の新たな展開」、浜口智志、第 37 回 九州・山口プラズマ研究会 (令和 3 年 11 月 6 日 ~ 11 月 7 日, JA させぼホール, 長崎県佐世保市) [特別講演]
- (10) 「ビーム実験によるプラズマ表面反応の評価」、唐橋一浩、日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会 第 153 回研究会「プラズマプロセスにおける表面科学を理解する」(パナソニックセンター東京, 2021 年 11 月 16 日: 現地およびオンライン) [基調講演]
- (11) 「原子層エッチング(ALE)における表面反応」、唐橋一浩、第 78 回表面技術アカデミック研究会討論会「半導体プロセスにおける原子層スケールの先端表面処理技術」表面技術協会 (2021 年 12 月 9 日: オンライン) [招待講演]
- (12) 「サブナノメートル半導体デバイス製造をめざしたプラズマプロセスの理解」、浜口智志、第 39 回プラズマプロセッシング研究会/第 34 回プラズマ材料科学シンポジウム (2022 年 1 月 24 日~26 日) [プラズマ材料科学賞記念講演]
- (13) 「原子層エッチングにおける表面反応」、伊藤智子、日本学術振興会 R025 委員会先進薄膜界面機能創成 第 7 回研究会: (2022 年 2 月 21 日, online) [招待講演]
- (14) 「機械学習を用いた低温プラズマパラメータの代理モデルの構築」、市川将和、幾世和将、Chen Kuan-Lin、Wu Jong-Shinn、浜口 智志、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、(2022 年 3 月 22-26 日, online) 22p-E105-5.
- (15) 「イオンビーム誘起 CVD 法の酸化ケイ素と窒化ケイ素の成膜への応用」、吉村智、杉本敏司、竹内孝江、木内正人、2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (22-26 March 2022, online) 24a-D113-2.
- (16) “Molecular dynamics simulation study of F-based atomic layer etching of Si”, Erin Joy Capdos Tinacba, Satoshi Hamaguchi, The 69th JSAP Spring Meeting (22 – 26 March 2022), Sagami Campus, Aoyama Gakuin University & online, E 25a-104-6.
- (17) 「SiN のプラズマ支援 ALD における低エネルギーイオンの効果」、伊藤智子, 北英和, 鈴木歩太, 加賀谷宗仁, 松隈正明, 松崎和愛, 唐橋一浩, 浜口智志、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、(2022 年 3 月 22-26 日, online) 25p-E104-2.
- (18) “Decomposition and adsorption mechanisms of chlorosilanes and methylchlorosilanes on Si(100) surface”, J. U. Tercero, M. Isobe, T. Ito, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, the 69<sup>th</sup> JSAP Spring Meeting 2022 (March 22-26, 2022) 26a-P03-11.

### ● 著書・解説等

- (1) 「機械学習を利用したプラズマ材料プロセッシング」、幾世和将、浜口智志、プラズマエレクトロニクス分科会会報 No. 74 (2021) pp. 3-7.
- (2) 「難エッチング材料に対する原子層エッチング反応解析」、伊藤智子, 唐橋一浩, 浜口智志、プラズマ・核融合学会誌 第 9 7 巻第 9 号 (2021) pp. 522-527.
- (3) 「エッチング表面反応の実験的理論的アプローチ」、唐橋一浩, 伊藤智子, 浜口智志、応用物理学会誌「応用物理」 第 91 巻第 3 号 (2021) pp. 164-168.

### ● 特許

- (1) 知的財産権: 米国特許 “Artificial bone and manufacturing method of artificial bone,” Satoshi Hamaguchi, Tomoko Deguchi, Satoshi Sugimoto, Takashi Kaito, Hideki Yoshikawa, Chieko Asamori (Application number: 17266382, Publication date: September 23, 2021, Publication Number US2021/0290827 A1)

## 表面反応制御設計研究部門 プラズマ物性設計分野

### 論文

- (1) "Identification of fragment ions produced by the decomposition of tetramethyltin and the production of low-energy Sn<sup>+</sup> ion beam", Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Takae Takeuchi, Kensuke Murai, Masato Kiuchi, PLOS ONE 16 (6) e0253870 (2021). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0253870>
- (2) "Amine modification of calcium phosphate by low-pressure plasma for bone regeneration", Joe Kodama<sup>1</sup>, Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Miroslav Michlíček, Satoshi Sugimoto, Hidekazu Kita, Ryota Chijimatsu, 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, Scientific Reports 11, 17870 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97460-8>
- (3) "Low-energy O<sup>+</sup> ion beam induced chemical vapor deposition using tetraethyl orthosilicate for silicon dioxide film formation ", Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Takae Takeuchi, Kensuke Murai, Masato Kiuchi, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B 511 (2022) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.11.022>

### 国際会議

- (1) "Stability of primary amine groups during plasma polymerization for the surface modification of artificial bones", Anjar Anggraini Harumningtyas, Tomoko Ito, Satoshi Sugimoto, Joe Kodama, Takashi Kaito, Lenka Zajíčková, and Satoshi Hamaguchi, 74th Annual Gaseous Electronics Conference, JW63.00003 (October 4–8, 2021, GEC platform, USA).

### 国内会議

- (1) "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", 加藤瑞葵, 杵本敏司, 奥川将行, 小泉雄一郎, 第 82 回応物講演会 22a-P08-9, 2021.9.21-23, 名城大学.

## 表面反応制御設計研究部門 プラズマ応用設計分野

### 論文

- (1) "Plaque-removal effect of ultrafine bubble water: Oral application in patients undergoing orthodontic treatment", Naho Sueishi, Tomoko Ohshima, Takashi Oikawa, Hiroshi Takemura, Mai Kasai, Katsuhisa Kitano, Nobuko Maeda, Yoshiki Nakamura, Dental Materials Journal, 40(2), 272–278 (2021).

### 国際会議

- (1) "Production of peroxyntic acid (HOONO<sub>2</sub>) on the surface layer of plasma-treated water for effective disinfection", K. Kitano, S. Ikawa, Y. Nakashima, T. Yokoyama and A. Tani, 8th International Conference on Plasma Medicine, Korea(on-line), (2021/8/3-6).

### 国内会議

- (1) 「プラズマによって発見した過硝酸による世界初の殺菌技術の応用展開」、北野勝久、井川

聡、学術振興会 プラズマ材料科学第 153 委員会 第 152 回研究会、パナソニックミュージアム (ハイブリッド)、(2021/8/31)。(招待講演)

- (2) 「過硝酸溶液を用いた殺菌における生体分子による阻害効果」、北野勝久、横山高史、井川聡、日本防菌防黴学会 第 48 回年次大会、オンライン、(2021/9/8-9)。
- (3) 「プラズマ誘起液中化学反応場の理解」、北野勝久、井川聡、谷篤史、静電気学会 放電プラズマによる水処理研究委員会、オンライン、(2021/11/19)。(招待講演)
- (4) 「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、井川聡、BioMedical Forum2022 第 9 回大阪府立大学バイオ・メディカル・フォーラム 第 11 回大阪市立大学「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」シンポジウム、オンライン、(2022/1/31)。(招待講演)
- (5) 「滅菌レベルの生体消毒が可能な過硝酸による安全・確実な殺菌手法」、北野勝久、BMI サテライトワークショップ「臨床現場への〇〇の応用」、琉球大学医学部、(2022/3/3)。
- (6) 「さらに進化した過硝酸殺菌技術なう」、北野勝久、井川聡、13th バイオメディカルインターフェースワークショップ、鹿児島県立奄美大島図書館、(2022/3/5-7)。
- (7) 「プラズマ誘起液中化学反応場の活用」、北野勝久、2022 年静電気学会東北・関西・九州支部合同研究会 第 449 回生存圏シンポジウム、琉球大学理系複合棟、(2022/3/17)。(招待講演)

## ●特許

- (1) 日本国出願 (特願 2021-214560、“殺菌方法及び殺菌装置”、発明者：北野勝久、井川聡、出願人：大阪大学、大阪産業技術研究所、2021/12/28)。
- (2) 中国出願 (202111119114.4、“放電イオン化検出器およびガスクロマトグラフ分析装置”、発明者：品田恵、松岡倫史、北野勝久、出願人：島津製作所、大阪大学、2021/9/24)。
- (3) 米国出願 (17/479410、“Dielectric Barrier Discharge Ionization Detector and Gas Chromatography Analyzer”、発明者：品田恵、松岡倫史、北野勝久、出願人：島津製作所、大阪大学、2021/9/29)。

## ●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, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **58**, pp. 80-86 (2021). 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) “Time-resolved secondary triton burnup 14 MeV neutron measurement by a new scintillating fiber detector in middle total neutron emission ranges in deuterium large helical device plasma experiments.”, K. Ogawa, M. Isobe, S. Sangaroon, E. Takada, T. Nakada, S. Murakami, J. Jo, G. Q. Zhong, Yipo Zhang, S. Tamaki & I. Murata, *AAPPS Bull.* **31**, 20 (2021). <https://doi.org/10.1007/s43673-021-00023-2>
- (4) “Measurement of  $^{12}\text{C}(n,n')$  reaction cross section to determine triple-alpha reaction rate in high-density environments”, Tatsuya Furuno, Takanobu Doi, Kanako Himi, Takahiro Kawabata, Satoshi

Adachi, Hidetoshi Akimune, Shiyo Enyo, Yuki Fujikawa, Yuto Hijikata, Kento Inaba, Masatoshi Itoh, Shigeru Kubono, Yohei Matsuda, Isao Murata, Motoki Murata, Shintaro Okamoto, Kosuke Sakanashi and Shingo Tamaki, *EPJ Web of Conferences*, **260**, 11010 (2022).  
<https://doi.org/10.1051/epjconf/202226011010>

- (5) “Design and performance of an epithermal neutron flux detector using  $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$  reaction for BNCT”, X. Guan, Y. Gong Y., I. Murata, T. Wang, *Applied Radiation and Isotopes*, **176**, 109880 (2021).

## ● 国際会議

- (1) “Experimental Examination for Cross-talk Phenomena in BNCT-SPECT”, Mana Miyagawa, Mikito Yagura, Sachie Kusaka, Shingo Tamaki, Fuminobu Sato, Isao Murata, 19<sup>th</sup> International Congress on Neutron Capture Therapy, (ICNCT19), Sept. 27<sup>th</sup> – Oct. 1<sup>st</sup>, 2021, Granada, Spain (2021).
- (2) “ $\gamma$ -Ray Dose Measurement Using Radio-Photoluminescence Glass Dosimeter (RPLGD) in Neutron/ $\gamma$ -Ray Mixed Field for BNCT ~Examination of the response of RPLGD in low-energy region~”, K. Tomiyoshi, T. Inoue, F. Kamisaki, S. Tamaki, S. Kusaka, F. Sato, I. Murata, 19<sup>th</sup> International Congress on Neutron Capture Therapy, (ICNCT19), Sept. 27<sup>th</sup> – Oct. 1<sup>st</sup>, 2021, Granada, Spain (2021).
- (3) “Development of Submillimeter Gamma Camera for Measuring Boron Distribution in Brain Tumor of Rat -Design and Examination of one collimator hole camera-”, Y. Morizane, Y. Taniguchi, S. Kusaka, S. Tamaki, I. Murata, 19<sup>th</sup> International Congress on Neutron Capture Therapy, (ICNCT19), Sept. 27<sup>th</sup> – Oct. 1<sup>st</sup>, 2021, Granada, Spain (2021).
- (4) “Design of a new shadow bar to improve the accuracy of benchmark experiments of large-angle elastic scattering reaction cross sections by 14MeV neutrons”, Kazuki Fukui, Sota Araki, Indah Rosidah Maemunah, Rio Miyazawa, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Nov. 18-19, 2021, P06 (2021).
- (5) “Benchmark Experiment for Large Angle Scattering Cross Sections for Tungsten with 14 MeV Neutrons”, Sota Araki, Fukui Kazuki, Rio Miyazawa, Indah Rosidah Maemunah, Sachie Kusaka, Shingo Tamaki, Isao Murata, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Nov. 18-19, 2021, P10 (2021).
- (6) “Development of activation detector for ultra-long term DT neutron irradiation”, Yoshihide Iwanaka, Ryota Eguchi, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Nov. 18-19, 2021, P12 (2021).
- (7) “Design of real-time absolute epi-thermal neutron flux intensity monitor with LiCaF detector”, Daisuke Hatano, Isao Murata, Fuminobu Sato, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Nov. 18-19, 2021, P19 (2021).
- (8) “Design and Construction of Epi-thermal Neutron Field with a Am-Be Source for Basic Researches for BNCT”, Takahiro Hirayama, Yu Fujiwara, Isao Murata, Fuminobu Sato, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Nov. 18-19, 2021, P22 (2021).

## ● 国内会議

- (1) “Am-Be 中性子線源とインジウム箔を用いたコンクリート中の含水量測定法の実験的検証”、室岡 大貴、一柳 宏樹、宮地 嘉弘、玉置 真悟、日下 祐江、村田 勲、日本原子力学会 2022 年春の年会、3 月 16 日～18 日、オンライン(Zoom)、2B01 (2022).
- (2) “OKTAVIAN における DD 中性子場特性の測定”、松永 大輝、玉置 真悟、佐藤 文信、村田 勲、日本原子力学会 2022 年春の年会、3 月 16 日～18 日、オンライン(Zoom)、2B03 (2022).
- (3) “BNCT のための蛍光ガラス線量計を用いた中性子/ $\gamma$  線混在場における  $\gamma$  線の測定 ~低エネルギー  $\gamma$  線源を用いた検証実験~”、富吉 晃太郎、第 17 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、7 月 10 日～11 日、KKR ホテル熱海、2-2 (2021).

- (4) “複数材料フィルターで覆ったガラス線量計を用いた中性子・ガンマ線混在場におけるガンマ線量測定法の開発”、神先 史晃、第 17 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、7 月 10 日～11 日、KKR ホテル熱海、2-3 (2021).
- (5) “BNCT のための脳腫瘍におけるホウ素分布測定サブミリガンマカメラの設計・開発”、守實 友梨、谷口 勇翔、日下 祐江、玉置 真悟、村田 勲、第 17 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、7 月 10 日～11 日、KKR ホテル熱海、6-1 (2021).
- (6) “BNCT-SPECT 装置におけるクロストーク現象の検証”、宮川 真奈、日下 祐江、玉置 真悟、村田 勲、第 17 回日本中性子捕捉療法学会学術大会、7 月 10 日～11 日、KKR ホテル熱海、6-2 (2021).



## 材料・構造・機能設計研究部門 コンポジット材料設計分野

### 論文

- (1) “Converse magnetoelectric effect in epitaxial  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  multiferroic heterostructures”, T. Usami, S. Fujii, S. Yamada, Y. Shiratsuchi, T. Kanashima, R. Nakatani and K. Hamaya, *IEEE Transactions on Magnetics*, (2022) .
- (2) “Temperature lag with the onset of exchange bias, superparamagnetic blocking, and antiferromagnetic ordering in ultrathin ferromagnet/antiferromagnet thin film”, Yu Shiratsuchi, Yiran Tao, Rou Tsutsumi, Kentaro Toyoki and Ryoichi Nakatani, *Journal of Applied Physics* 130, (2021) 193902.
- (3) “Dominant carrier of pseudo-gap antiferromagnet  $\text{Cr}_3\text{Al}$  thin film”, Kentaro Toyoki, Masayuki Hayashi, Shunsuke Hamaguchi, Noriaki Kishida, Yu Shiratsuchi, Takefumi Ishibe, Yoshiaki Nakamura and Ryoichi Nakatani, *Physica B*, 620 (2021) 413281.
- (4) “Magnetoelectric control of antiferromagnetic domain state in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin film”, Yu Shiratsuchi, Kentaro Toyoki and Ryoichi Nakatani, *Journal of Physics* 33 (2021) 243001.
- (5) “Effect of Fe atomic layers at the ferromagnet–semiconductor interface on temperature-dependent spin transport in semiconductors”, M. Yamada, Y. Shiratsuchi, H. Kambe, K. Kudo, S. Yamada, K. Sawano R. Nakatani and K. Hayama, *Journal of Applied Physics*, 129 (2021) 183901.
- (6) “Giant magnetoelectric effect in an  $\text{L}_{21}$ -ordered  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  multiferroic heterostructure”, T. Usami, S. Fujii, S. Yamada, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani and K. Hayama, *Applied Physics Letters*, 118 (2021) 142402.
- (7) “Magnetoelectric induced switching of perpendicular exchange bias using 30-nm-thick  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin film”, Yu Shiratsuchi, Yiran Tao, Kentaro Toyoki and Ryoichi Nakatani, *Magnetochemistry*, 7 (2021) 36.
- (8) “Numerical simulation of artificial spin ice for reservoir computing”, Kwan Hon, Yuki Kuwabiraki, Minoru Goto, Ryoichi Nakatani, Yoshishige Suzuki and Hikaru Nomura, *Applied Physics Express*, 14 (2021) 033001.
- (9) “Magnetic properties and magnetic domain observation of Nd–Fe–B sintered magnets treated by grain boundary diffusion process with Dy–Al Co-sorption”, Masaru Uenohara, Hiroaki Nishio, Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani, Ken-ichi Machida, *Material Transactions*, 62 (2021) 1216.
- (10) “Structural, Magnetic, and Electric Properties of  $\text{Pt}/\text{Co}/\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  Thin Film with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Layer below 25 nm”, Y. Shiratsuchi, J. Shen, Y. Tao, K. Takahara, K. Toyoki, R. Nakatani, *Journal of the Magnetics Society of Japan*, 45 (2021) 101.

## ● 国際会議

- (1) “Converse magnetoelectric effect in  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  interfacial multiferroic heterostructures” T. Usami, S. Fujii, S. Yamada, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani, and K. Hamaya, 2022 Joint MMM-INTERMAG Conference, January 10-14, Pittsburch, New Orleans, (2022).
- (2) “Detection of antiferromagnetic order parameter based on Hall measurements for  $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  trilayer”, Xunrui Wang, Kentaro Toyoki, Ryoichi Nakatani and Yu Shiratsuchi, 2022 Joint MMM-INTERMAG Conference, January 10-14, Pittsburch, New Orleans, (2022).
- (3) “Universal magnetic domain wall creep driven by magnetoelectric effect”, J. Shen, K. Toyoki, T. Tada, Y. Kotani, R. Nakatani, and Y. Shiratsuchi, 2022 Joint MMM-INTERMAG Conference, January 10-14, Pittsburch, New Orleans, (2022).
- (4) “Electric-field modulation of magnetic anisotropy in epitaxial  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  multiferroic heterostructures”, S. Fujii, T. Usami, S. Yamada, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani and K. Hamaya, Material Research Meeting 2021, December 13-17, Yokohama (2021).

## ● 国内会議

- (1) “Magnetic domain observation in  $\text{Pt}/\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  thin film by MOKE microscope with pulsed magnet combined with static magnetic field”, Fangfei Luo, Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi and Ryoichi Nakatani, 日本金属学会 2021 年秋期大会、オンライン、(2021).
- (2) 「Al 添加  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜における自発磁化と結晶構造の組成依存性」、多田龍生、白土 優、豊木研太郎、小谷佳範、中谷亮一、日本金属学会 2021 年秋期大会、オンライン、(2021).
- (3) 「高周波磁場による異方性磁気抵抗効果の計測」、松井駿也、豊木研太郎、白土 優、遠藤恭、中谷亮一、日本金属学会 2021 年秋期大会、オンライン、(2021).
- (4) 「蛋白質 PfV 結晶中に合成した  $\text{CoPt}$  ナノ粒子の微細構造」、小林直登、谷口誠、神田大輔、岸田憲明、東浦彰史、田口英次、市川聡、中谷亮一、中川敦史、白土 優、日本金属学会 2021 年秋期大会、オンライン、(2021).
- (5) 「 $\text{Cr}_2\text{Al}$  薄膜の結晶構造評価および Néel 温度の決定」、豊木研太郎、濱口峻祐、白土 優、中谷亮一、第 45 回日本磁気学会学術講演会、オンライン、(2021).
- (6) 「強磁性超薄膜／反強磁性薄膜における交換バイアスおよび超常磁性ブロッキング温度に対する反強磁性秩序の影響」、白土 優、陶 亦然、豊木研太郎、中谷亮一、第 45 回日本磁気学会学術講演会、オンライン、(2021).
- (7) “Influence of non-magnetic layers at  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Ge}$  interface on spin injection/detection efficiency”, R. Nishimura, T. Naito, M. Yamada, A. Masago, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani, K. Sawano, T. Oguchi and K. Hamaya, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、(2021).
- (8) “Crystal orientation dependence of converse magnetoelectric effect in  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Fe}/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  multiferroic heterostructures”, Shumpei Fujii, Takamasa Usami, Shinya Yamada, Takeshi Kanashima, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani and Kohei Hamaya, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、(2021).
- (9) “Converse magnetoelectric effect in Co-based Heusler alloy/PMN-PT(011) multiferroic heterostructures”, Takamasa Usami, Shumpei Fujii, Mahfudh Yatmeidhy, Yoshihiro Gohda, Jun Okabayashi, Shinya Yamada, Takeshi Kanashima, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani and Kohei Hamaya, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会、東京、(2022).
- (10) 「 $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  積層膜における異常ホール効果の磁場・温度依存性」、白土 優、王 心瑞、氏本翔、豊木研太郎、小谷佳範、中谷亮一、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、東京、(2022).
- (11) “Converse magnetoelectric effect in perpendicularly magnetized  $[\text{Co}/\text{Pd}]_5/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(011)$  multiferroic heterostructures”, Yuya Sanada, Takamasa Usami, Shinya Yamada, Takeshi Kanashima, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani and, Kohei Hamaya, 第 69 回応用物理学会春季学

術講演会, 東京, (2022).

- (12) 「単結晶 Fe<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub> 合金薄膜の規則度と磁気体積効果」, 豊木研太郎、北口大悟、白土 優、中谷亮一、日本金属学会 2022 年春期大会, オンライン, (2022).

## 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) "Visible Light-Driven CO<sub>2</sub> Reduction with a Ru Polypyridyl Complex Bearing an N-Heterocyclic Carbene Moiety", Taito Watanabe, Yutaka Saga, Kento Kosugi, Hikaru Iwami, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka Chem. Commun, in press.
- (2) "Electrochemical Polymerization of a Carbazole-Tethered Cobalt Phthalocyanine for Electrocatalytic Water Oxidation", Shangxing Li, Hikaru Iwami, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, ChemNanoMat, in press.
- (3) "Photochemical hydrogen production based on HCOOH/CO<sub>2</sub> cycle promoted by pentanuclear cobalt complex", Takuya Akai, Mio Kondo, Yutaka Saga, Shigeyuki Masaoka, Chem. Commun, in press.
- (4) "Copper(II) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: Highly Active Copper-based Molecular Catalyst for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction", Kento Kosugi, Hina Kashima, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka, Chem. Commun, 58, 2975-2978 (2022).
- (5) "Bridging Coordination of Acenaphthylene to a Pd<sub>3</sub> Chain or a Pd<sub>4</sub> Sheet Cluster", Koji Yamamoto, Tsuyoshi Sugawa, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Tetsuro Murahashi, Dalton Trans, 51, 1901-1906 (2022).
- (6) "Synthesis and Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Activity of an Iron Porphyrin Complex Bearing a Hydroquinone Moiety", Kento Kosugi, Maho Imai, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Chem. Lett, 51, 224-226 (2022).
- (7) "Fabrication of a Function-Integrated Water Oxidation Catalyst by Electrochemical Polymerization of Ruthenium Complexes", Hikaru Iwami, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, ChemElectroChem, 9, 52-58 (2022).
- (8) "Precise manipulation of electron transfers in clustered five redox sites", Hitoshi Izu, Mio Kondo, Masaya Okamura, Misa Tomoda, Sze Koon Lee, Takuya Akai, Vijayendran K. K. Praneeth, Mari Kanaike, Satoshi Kawata, Shigeyuki Masaoka, ChemRxiv Preprint, DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-n3jtl.
- (9) "Quick and Easy Method for Dramatic Improvement of the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Activity of an Iron Porphyrin Complex", Kento Kosugi, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka, Angew. Chem. Int. Ed., 60, 22070-22074 (2021).
- (10) "Dirhodium-based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-light-driven Hydrogen Evolution", Pondchanok Chinapang, Hikaru Iwami, Takafumi Enomoto, Takuya Akai, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Inorg. Chem., 60, 17, 12634-12643 (2021).
- (11) "Photoconductive Coordination Polymer with a Lead-Sulfur Two-Dimensional Coordination Sheet Structure", Yoshinobu Kamakura, Chinatsu Sakura, Akinori Saeki, Shigeyuki Masaoka, Akito Fukui, Daisuke Kiriya, Kazuyoshi Ogasawara, Hirofumi Yoshikawa, Daisuke Tanaka, Inorg. Chem., 60, 8, 5436-5441 (2021).
- (12) "Design of molecular water oxidation catalysts with earthabundant metal ions", Mio Kondo, Hayato Tatewaki, Shigeyuki Masaoka, Chem. Soc. Rev., 50, 6790-6831 (2021).
- (13) "Modulation of self-assembly enhances the catalytic activity of iron porphyrin for CO<sub>2</sub> reduction",

Masahiro Tasaki, Yuki Okabe, Hikaru Iwami, Chiharu Akatsuka, Kento Kosugi, Kohei Negita, Sinpei Kusaka, Ryotaro Mastuda, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Small, 2006150 (2021).

- (14) "Bis-periazulene (Cyclohepta[*def*]fluorene) as a Nonalternant Isomer of Pyrene: Synthesis and Characterization of Its Triaryl Derivatives", Koki Horii, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370.
- (15) "Synthesis and Characterization of Dinaphtho[2,1-*a*:2,3-*f*]pentalene: A Stable Antiaromatic/Quinoidal Hydrocarbon Showing Appropriate Carrier Mobility in the Amorphous Layer", Koki Horii, Akira Nogata, Yusuke Mizuno, Haruna Iwasa, Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 325.
- (16) "Revisiting Glycosylations Using Glycosyl Fluoride by  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ : Activation of Disarmed Glycosyl Fluorides with High Catalytic Turnover", Yoshiyuki Manabe, Takuya Matsumoto, Yuka Ikinaga, Yuya Tsutsui, Shota Sasaya, Yuichiro Kadonaga, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, Tomoya Uto, Changhao Dai, Kumpei Yano, Atsushi Shimoyama, Ayana Matsuda, Koichi Fukase, *Org. Lett.* **2021**, *24*, 6.
- (17) "Synthesis of  $\pi$ -extended non-alternant hydrocarbons based on azulene (5-7), pentalene (5-5) and heptalene (7-7) skeletons and elucidation of their electronic structures", Akihito Konishi, Makoto Yasuda, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2021**, *55*, 17.
- (18) "Synthesis and Catalytic Activity of Atrane - type Hard and Soft Lewis Superacids with a Silyl, Germyl, or Stannyl Cationic Center", Daiki Tanaka, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 3118.
- (19) "Characterization of Benzo[*a*]naphtho[2,3-*f*]pentalene: Interrelation between Open-shell and Antiaromatic Characters Governed by Mode of the Quinoidal Subunit and Molecular Symmetry", Akihito Konishi, Koki Horii, Haruna Iwasa, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 1553.

#### ● 国際会議 (招待のみ)

- (1) "Development of molecular catalysts for artificial photosynthesis", Shigeyuki Masaoka, SJTU and OU Joint Workshop on Organic Chemistry, online, December 6, 2021
- (2) "Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis", Shigeyuki Masaoka, Chemical Approaches for Sustainable Development Goals (SDGs), Osaka University Anniversary Lecture Series1, online, June 17, 2021.

#### ● 国内会議 (招待のみ)

- (1) 「人工光合成への挑戦~空気や水から価値ある分子を~」, 正岡重行, 第 130 回 分子科学フォーラム 市民公開講座, オンライン 2021 年 12 月 3 日.
- (2) 「金属錯体で創造する光合成反応触媒」, 正岡重行, カーボンニュートラル社会の実現に向けた触媒科学の挑戦, 大阪大学 ICS-OTRI 触媒科学シンポジウム, オンライン, 2021 年 11 月 30 日
- (3) 「金属錯体の電子移動制御に立脚した触媒開発」, 正岡重行, 早稲田大学講演会, オンライン, 2021 年 10 月 9 日.
- (4) 「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 正岡重行, 白鷺セミナー, 大阪府立大学, 2021 年 5 月 7 日.
- (5) "旧くて新しい非交互炭化水素の化学、を目指して", 小西彬仁, 第 52 回構造有機化学若手の会 夏の学校, オンライン開催, 2021 年 8 月 6 日(招待講演).

#### ● 解説

- (1) 「小分子変換に向けた機能統合戦略に基づく反応場の合理的構築」, 近藤美欧, 正岡重行,

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 会誌, Vol. 32, No. 1, (2021) 12-17.

- (2) 「反応場の制御に立脚した高活性 CO<sub>2</sub> 還元触媒 電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応の新展開」, 小杉 健斗、近藤 美欧、正岡 重行, 化学, Vol. 77, No. 1, (2022), 66-67.
- (3) 「カゴ型アルミニウム触媒を用いた立体選択的グリコシル化」, 小西彬仁, 角永悠一郎, 真鍋良幸, 深瀬浩一, 安田誠, *BioIndustry*, CMC 出版 38(8) 23-3.

## 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

### 論文

- (1) “One-Step Preparation of Fe/N/C Single-Atom Catalysts Containing Fe–N<sub>4</sub> Sites from an Iron Complex Precursor with 5,6,7,8-Tetraphenyl-1,12-Diazatriphenylene Ligands”, Koki Matsumoto, Masaru Kato, Ichizo Yagi, Siqi Xie, Kiyotaka Asakura, Shin-ichiro Noro, Norimitsu Tohnai, Stéphane Campidelli, Takashi Hayashi and Akira Onoda, *Chem. Eur. J.*, **2022**, in press.
- (2) “DNA-Mediated Protein Shuttling between Coacervate-Based Artificial Cells”, Tsuyoshi Mashima, Marleen H. M. E. van Stevendaal, Femke R. A. Cornelissens, Alexander F. Mason, Bas J. H. M. Rosier, Wiggert J. Altenburg, Koji Oohora, Shota Hirayama, Takashi Hayashi, Jan C. M. van Hest and Luc Brunsveld, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, in press.
- (3) “Focusing on a nickel hydrocorphinoid in a protein matrix: methane generation by methyl-coenzyme M reductase with F430 cofactor and its models”, Yuta Miyazaki, Koji Oohora and Takashi Hayashi, *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51, 1629–1639.
- (4) “Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Promoted by Co/N/C Catalysts with Co–N<sub>x</sub> Active Sites Derived from Precursors Forming N-Doped Graphene Nanoribbons”, Koki Matsumoto, Akira Onoda, Stéphane Campidell and Takashi Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 2898–2905.
- (5) “Functional Myoglobin Model Composed of a Strapped Porphyrin/Cyclodextrin Supramolecular Complex with an Overhanging COOH That Increases O<sub>2</sub>/CO Binding Selectivity in Aqueous Solution”, Qiyue Mao, Pradip K. Das, Stéphane Le Gac, Bernard Boitrel, Vincent Dorcet, Koji Oohora, Takashi Hayashi and Hiroaki Kitagishi, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 12392–12404.
- (6) “Dynamic Protease Activation on a Multimeric Synthetic Protein Scaffold via Adaptable DNA-Based Recruitment Domains”, Tsuyoshi Mashima, Bas J. H. M. Rosier, Koji Oohora, Tom F. A. de Greef, Takashi Hayashi and Luc Brunsveld, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 11262–11266.
- (7) “Thermally Controlled Construction of Fe–N<sub>x</sub> 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**, 13, 15101–15112.
- (8) “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. Chem.*, **2021**, 216, 111352.
- (9) “Iridium(III)-catalyzed Branch-Selective C–H Alkenylation of Aniline Derivatives with Alkenes”, Shrikant M. Khake, Ken Yamazaki, Yusuke Ano and Naoto Chatani, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 5463–5471.
- (10) “Mechanism and Origins of Regiochemical Control in Rh(III)-Catalyzed Oxidative C–H Alkenylation and Coupling Sequence of Unprotected 1-Naphthylamines with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Esters”, Ken Yamazaki, Supriya Rej, Yusuke Ano and N. Chatani, *Organometallics*, **2021**, 40, 1371–1378.

- (11) “Palladium-catalyzed 1,1-alkynylbromination of alkenes with alkynyl bromides”, Yusuke Ano, Natsuki Kawai and Naoto Chatani, *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 12326–12332.
- (12) “An Unusual Perpendicular Metallacycle Intermediate is the Origin of Branch Selectivity in the Rh(II)-Catalyzed C-H Alkylation of Aryl Sulfonamides with Vinylsilanes”, Ken Yamazaki, Supriya Rej, Yusuke Ano and N. Chatani, *Organometallics*, **2021**, *40*, 3935–3942.
- (13) “Reaction Path Determination of Rhodium(I)-Catalyzed C-H Alkylation of N-8-Aminoquinolinyl Aromatic Amides with Maleimides”, Attila Taborosi, Qiyuan. He, Yusuke Ano, Naoto Chatani and Seiji Mori, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 737–743.
- (14) “Double 1,2-Migration of Bromine and Silicon in Directed C-H Alkynylation Reactions with Silyl-Substituted Alkynyl Bromides through an Iridium Vinylidene Intermediate”, Ken Yamazaki, Sanjit K. Mahato, Yusuke Ano and Naoto Chatani, *Organometallics*, **2022**, *41*, 20–28.
- (15) “Origin of Reactivity Enhancement in the ortho C–H Borylation of Benzaldehydes with BBr<sub>3</sub>”, Ken Yamazaki, Supriya Rej, Yusuke Ano and Naoto Chatani, *Org. Lett.*, **2022**, *24*, 213–217.
- (16) “Palladium-Catalyzed Site-Selective [5+1] Annulation of Aromatic Amides with Alkenes: Acceleration of  $\beta$ -Hydride Elimination by Maleic Anhydride from Palladacycle”, Qiyuan He, Ken Yamazaki, Yusuke Ano and Naoto Chatani, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 1595–1600.
- (17) “Palladium-catalyzed synthesis of nitriles from *N*-phthaloyl hydrazones”, Yusuke Ano, Masaya Higashino, Yuki Yamada, Naoto Chatani, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 3799–3802.

#### ●国際会議（招待講演のみ）

- (1) “Artificial Metalloenzymes Consisting of Conjugates between Apohemoproteins and Metal Complexes” Takashi Hayashi, European Federation of Biotechnology 2021 (efb2021) Virtual Conference, May 14th, 2021. Plenary Speaker.
- (2) “Reconstituted Hemoproteins with Ni Corrinoids toward Functional Models of Methane-producing Enzyme” Takashi Hayashi, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP11) (on-line), June 28th, 2021. Invited Speaker.
- (3) “Engineering of Hemoproteins to Create Artificial Metalloenzymes” Takashi Hayashi, electronic Biological Inorganic Chemistry (eBIC) (on-line), July 21st, 2021. Invited Speaker.
- (4) “Conversion of myoglobin to an artificial metalloenzyme” Takashi Hayashi, Pacificchem2021, Dec. 20th, 2021. Invited Speaker.

#### ●国内会議（招待講演のみ）

- (1) 「タンパク質をつかって人工的な酵素をつくる」、林 高史、第 11 回 CSJ 化学フェスタ、オンライン開催、2021 年 10 月 20 日
- (2) 「パラジウム触媒存在下、シクロブタノンの炭素–炭素および炭素–水素結合切断を経る異性化反応」、阿野 勇介、高橋 大地、茶谷 直人、第 10 回 JACI/GSC シンポジウム、オンライン開催、2021 年 6 月 29 日。
- (3) 「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-付加反応」、阿野 勇介、河合夏生、茶谷 直人、第 67 回有機金属化学討論会、オンライン開催、2021 年 9 月 7, 9-10 日。
- (4) 「パラジウム触媒を用いたシクロブタノンの炭素–炭素結合切断を伴うボロン酸エステルとのカップリング反応」、阿野 勇介、高橋 大地、茶谷 直人、日本化学会第 102 春季年会、オンライン開催、2022 年 3 月 23-26 日。
- (5) 「パラジウム触媒を用いたシクロブタノンの炭素–炭素結合の切断を経るエステルの合成」、阿野 勇介、楊 和宗、茶谷 直人、日本化学会第 102 春季年会、オンライン開催、2022 年 3 月 23-26 日。

- (6) 「カリウムアルコキシド触媒を用いたピアリアルシラシクロブタンの異性化によるジベンゾシロールの合成」、阿野 勇介、廣澤 春城、茶谷 直人、日本化学会第 102 春季年会、オンライン開催、2022 年 3 月 23-26 日.

● 著書・解説等

- (1) 「水中で触媒する人工金属酵素」、加藤俊介、林 高史、「水中有機合成の開発動向」、小林 修、北之園拓監修、CMC 出版、2022, 289–298.



## 受賞一覧

- (1) ベストポスター賞, 「伝熱面における微細構造が蒸発に与える影響に関する分子動力学的研究」磯部 佑磨, 植木 祥高, 芝原 正彦, 日本機械学会関西支部第 96 期定時総会講演会, 2021.
- (2) 2021 年日本液晶学会討論会 若葉賞「コレステリックブルー相の格子面再配列方位の印加電界方向依存性」長谷川 遼、尾崎雅則、2021/9/17
- (3) ASCHT2021 best poster award, Zhiwen Jiang, Masahiko Shibahara, The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, Qingdao, China, September 2021.
- (4) Nominee from Graduate School of Engineering, Osaka University, for Inoue Research Award for Young Scientists, (2021), Abdulrahman H. Basher, (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野)
- (5) Fairchild Award, “Development of Submillimeter Gamma Camera for Measuring Boron Distribution in Brain Tumor of Rat -Design and Examination of one collimator hole camera-”, 19<sup>th</sup> International Congress on Neutron Capture Therapy, (ICNCT19), Granada, Spain (2021), Yuri Morizane, Isao Murata, Oct. 5<sup>th</sup>, 2021.
- (6) 軽金属学会 70 周年記念功労賞, 荒木秀樹 (2021 年 11 月 12 日)
- (7) Excellent poster award, “Design of a new shadow bar to improve the accuracy of benchmark experiments of large-angle elastic scattering reaction cross sections by 14MeV neutrons“, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Kazuki Fukui, Isao Murata, Nov. 19, 2021, (2021).
- (8) Excellent poster award, “Design of real-time absolute epi-thermal neutron flux intensity monitor with LiCaF detector“, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Daisuke Hatano, Isao Murata, Nov. 19, 2021, (2021).
- (9) Excellent poster award, “Design and Construction of Epi-thermal Neutron Field with a Am-Be Source for Basic Researches for BNCT“, Symposium on Nuclear Data 2021 (Online), Takahiro Hirayama, Isao Murata, Nov. 19, 2021, (2021).
- (10) National Academic Talent Development Program “Postdoctoral Fellowship” from Physical Science and Engineering Division at King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Saudi Arabia, for 1 year, Abdulrahman H. Basher (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), Dec. 2021 – Nov. 2022
- (11) プラズマ材料科学賞基礎部門賞 (日本学術振興会プラズマ材料科学第 1 5 3 委員会)、浜口 智志 (2021)
- (12) 第 330 回電気材料技術懇談会 発表奨励賞「フタロシアニン誘導体分子配向薄膜の塗布製膜における結晶多形制御」西本江里、尾崎雅則、2022/1/17
- (13) 大阪大学未来基金 (宮田若手研究者研究支援制度), 藤原邦夫, 2021.
- (14) 日本原子力学会フェロー賞、日本原子力学会 2022 年春の年会(2022) 、福井 和輝、村田 勲、3 月 16 日.
- (15) 大阪大学大学院工学研究科 附属フューチャーイノベーションセンター テクノアリーナ若手卓越支援部門 次世代リーダー教員, 藤原邦夫, 2022.
- (16) 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
- (17) 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



## 職員名簿(専任・兼任教員以外)

特任教授	唐橋 一浩
特任教授	Benkadda, Sadruddin
特任教授	Donkó, Zoltán
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	Cheng, Yun-Chien
特任准教授	Zajíčková, Lenka
特任助教	杉田 一樹
特任助教	Grammatikopoulos, Panagiotis
特任研究員	幾世 和将
特任研究員	Mauchamp, Nicolas Aini
特任研究員	Tinacba, Erin Joy Capdos
特任研究員	磯部 倫郎
特任研究員	小沼 和夫
特任研究員	吉田 実加
特任研究員	高光 麻代
特任技術職員	赤木 裕子
招へい教授	Alamri, Saleh Noayman O
招へい教授	Czarnetzki, Uwe Reinhard
招へい研究員	Tercero, Jomar Unico
招へい研究員	Vinchon, Pierre
JSPS 特別研究員	Yassin, Abdulrahman Hikmat B.
JSPS 特別研究員	Cagomoc, Charisse Marie
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.9  
令和3（2021）年度

---

令和4年5月発行

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

---





工学研究科附属

# アトムックデザイン 研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies