

アニュアルレポート Vol.10 [令和 4 (2022) 年度]



-



巻頭言 「センター 最終章」2
令和4年度 組織4
令和4年度 研究成果
量子設計研究部門
量子表面構造設計分野
量子機能材料設計分野12
機能デバイス設計分野16
表面反応制御設計研究部門
表面反応設計分野
プラズマ物性設計分野27
プラズマ応用設計分野29
環境反応設計分野
材料・構造・機能設計研究部門
コンポジット材料設計分野
機能分子材料設計分野
分子集積設計分野42
センター関連研究集会・刊行物等46
研究業績一覧47
受賞一覧74
職員名簿



「センター 最終章」

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)に設立しました当センターも、今年度をもって10年の 時限を向かえ発展的解消することになりました.これまで当センターの活動にご協力を 賜りした専任,兼任の教職員の方々、特任教員,研究員,そして国内外からの招へい教 員,研究員の方々に厚く御礼申し上げます.プラズマ技術の超高温研究から始まり,原 子・分子を操作することからデザインに至る長年の研究活動を,工学研究科の附属研究 センターとして運営することができましたのも,ひとえに関係各位の皆様のご理解とご 協力の賜物と思っております.

少子化と高齢化が進み、労働者人口の減少する我が国ではイノベーションが不可欠と よく言われます.研究センターはその先導する組織として位置づけられ、期間を限定し て集中的に機能的に運営されることが特徴になります、学術分野におけるイノベーショ ンには長年の研究実績が不可欠で,企業における製品に直結した技術開発でのイノベー ションとはそのスパンを異にします. 大学におけるイノベーションは潜伏期間が極めて 長く、ノーベル賞の過程を鑑みますとそのことがよく理解できます.物流に革命を起こ しましたアマゾンですが、アマゾン・ウェブ・サービス、アマゾン・マーケットプレイ ス, アマゾン・プライムといった連続的で破壊的なイノベーションを起こすにはその素 地が企業内で確立されておかなければなりません. 創始者のジェフ・ベゾスはその仕組 みづくりに成功し、それを具現化させた指導力や経営力は高く評価されることに間違い はありません.しかし、全従業員がアントレプレナー(起業家、新事業を起こした人) ばかりでないわけですから, 短期間に連続的にアイデアを創出するための企業環境の醸 成が不可欠です. すなわち、オールマイティーな才能を持つのではなく、ある分野に特 化しているがその分野では秀でている多様な人材の発掘とその活用が重要になります. 日本の産業では、日本人の根底にある和の精神に基づき、チームで取り組むことが従来 より行われてきました.そのチームによる突破力が大きな原動力であり強みである一方, 個の存在や尊重を犠牲にする面も少なからずあります. すなわち, 個性を伸ばす逆バイ アスとなる暗黙の了解が存在していました.最近の初等,中等教育の充実により個性が 重んじられ、日本の得意でなかった側面が克服されつつありますので、アマゾンのよう な環境を取り入れやすいのは日本の企業や大学なのかもしれません. ある研究分野では

秀でる能力と知識や見識を持つ教員,機器開発に不可欠な技術や技能を持つ技術職員, 大学組織の管理運営に秀でた事務職員,既成概念にとらわれず自由度が極めて高く発想 力に優れた学生,これらの人が常に議論できる場があること.国内外から常に流動的な 人的ソースの出入りのある刺激的な組織といったことが,潜伏期間が長くても 20~25 年のライフサイクルと言われている大学の研究組織におけるイノベーション創出には 不可欠と思います.研究センターはそのような役目を持つべき場であり,その流動性を 高めるために新陳代謝機構を自ら備えておくべき組織と思います.平成15年度(2003 年度)の原子分子イオン制御理工学センターから 20 年目の当センターは今年度で発展 的解消をしますが,そのことが次の新たな使命を持つ組織体を生み出す原動力にもなる と確信しています.

最後になりましたが、当センターの長年のご支援に感謝申し上げますとともに、関係 されましたすべての教職員の方々が今後益々発展されることを祈念いたします.

令和5年(2023年)3月







令和4(2022)年度

アトミックデザイン研究センター研究成果

ナノチューブ・ヤモリテープによる衝突粒子捕集に関する基礎研究

平原佳織

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)をはじめとするさまざま なナノカーボン材料は、それぞれの構造由来の独特な 優れた特性を有する.これを活かした高機能部材やデ バイスなどの開発・応用研究も多岐にわたり行われて きているが、実用化を目指せるレベルまで展開してい くことを目指すには、特性を良く理解した上で、個々の 物質を扱うための要素技術やそれを支える学術基盤の 確立が必須である.本研究室では CNT をはじめとする ナノカーボン材料物質について,一個体レベルの力学 特性,加工に関する基礎科学や機械特性を活かした応 用、およびその凝集体の形状特性をそのまま活かせる 機能材料開発に関する研究を進めてきた.なかでも、マ ニピュレーション技術を主体とした電子顕微鏡その場 観察研究により、マイクロ・ナノメートルスケールの微 細な領域での機械現象に関する知の深化にどこまでど のように踏み込めるか、観察技術・計測技術を育てなが ら模索していくことで, ナノスケールの物質が形成す るマクロな凝集体の挙動を解き明かし、より高機能な 材料の創成に繋げていくことを目指している. 2022 年 度は、配向成長させた CNT からなる人工粘着テープ (CNT ヤモリテープ)の宇宙応用を目指して進めてき た基礎研究について紹介する.

2. CNT ヤモリテープの宇宙応用

直径がナノメートルレベルの微細な炭素繊維材料で あるカーボンナノチューブ(CNT)を配向成長させると, ヤモリ足裏の繊維凝集構造の接着機構を模した人工粘 着基材(ヤモリテープ)として機能する[1].テープを なす個々の繊維と被着面の間に働くファンデルワール スカによる接着のため,被着面を汚染させず,かつ真空 中で使用できるなどの特徴を有する.特に,CNTから なるヤモリテープは,実際のヤモリに匹敵する強い接 着力を有し,幅広い温度領域において使用できること, 軽元素である炭素単体からなることから,最近では宇 宙空間で採取した物質の構造解析用支持体としての応 用が期待されている.実際に,小惑星探査機「はやぶさ 2」の持ち帰った試料に含まれる様々な形状の微粒子 を CNT ヤモリテープ上に保持し,X線CT 解析が行わ れた.支持体が炭素単体であることによって粒子全体 の X 線 CT 像が支持体に遮蔽されず取得でき,かつ長 時間の計測でも粒子状試料がまったく揺れず高精度な 解析を可能にしたことなどが実証された[2]. さらに, この CNT ヤモリテープを宇宙空間に低速(<100 m/s)で 浮遊する宇宙塵の衝突捕集材として応用する検討がな されている.これまでの研究では,配向成長させた CNT へ微小な粒子を衝突させると,特定の衝突速度域で捕 集でき,その速度域が粒径に依存することが示されて いる[3].しかしながら,粒子捕集性について経験則的 に得られた知見は蓄積されつつあるものの,CNT ヤモ リテープの宇宙塵捕集材を実現するためには,衝突粒 子捕集に関する基礎特性およびそのメカニズムを詳細 に理解し,さらなる高機能化を目指すことが必要とさ れている.

3. 高速負荷時の配向 CNT の変形挙動および接着力

走査電子顕微鏡内でマニピュレータを用いて、約 50um のポリスチレンマイクロビーズを配向 CNT にゆ っくり押し込んだとき(<10μm/s), 高速で押し込んだと き(高速負荷,約9m/s)の変形挙動および接着力の違い を調べた[4]. 低速での押し込み試験では、ビーズ周辺 数 100µm の広い領域で配向 CNT が変形し、ビーズ直 下の CNT は大きく湾曲して 10µm オーダーの間隔で座 屈が生じる.引き離し時には、やや形状が回復して実際 の貫入深さよりも浅い痕が形成される(図 la). これに 対し、高速負荷時には、配向 CNT をなす CNT のネッ トワークが裂けてビーズを囲むように円周状亀裂が発 生すると同時に、ビーズ直下では CNT 先端部分のみが 局所的に押し潰されるように変形する. 衝突痕表面近 傍の厚さ数 μm の白いコントラストを示す部分には幾 重にも細かい座屈が形成されており(図 1b), これは接 着界面近傍での CNT 高密化を示唆する.実際に,ビー ズを引き離しながら接着力を計測した結果、ゆっくり



図 1. 直径数 10µm のマイクロビーズを(a) 10µm/s, (b)9m/s で押し込んだときの配向 CNT の変形挙動の違い.

押し込んで CNT 全体がたわむ系では<10μN であった のに対し,高速負荷時には 10~130μN であった.高速負 荷により真実接触面積が効果的に増大し,これが接着 力の違いに反映されたと考えられる.

4. 粒子捕集における CNT ヤモリテープ形態の影響

本研究室でのこれまでの研究では,高さ1.2 ~1.5 mm に成長させた配向 CNT へ直径 1 mm のステンレス鋼 (SUS)球を衝突させると,衝突速度が 2~7 m/s のとき配 向 CNT 内部に留まり捕集されることがわかっている. ただし,この速度域においても SUS 球が捕集できたの は約 20%の確率であり高いとは言えない.また,先行 研究での衝突実験ではサイズや形態が一定の配向 CNT が用いられ,配向 CNT の形態による捕集性の違いにつ いては明らかでなかった.2022 年度は,配向 CNT の形 態が衝突粒子捕集へ及ぼす影響を評価するとともに, 衝突粒子の捕集可否と衝突過程における衝撃吸収特性 の関係を調べた[5].

まず,配向 CNT へ粒子が深く埋まりエネルギー散逸 がより効率良く生じることを想定し、CNT 合成時間を 調整して CNT ヤモリテープの厚さを変化させた.高さ 0.5~3.0 mm の配向 CNT に対して,直径 1 mm の SUS 球を最大 7 m/s の速度で衝突させ、衝突の過程をハイス ピードカメラ(14776fps)で記録した結果、CNT 高さを 2.0 mm 以上にすると捕集確率は 50 %を超えることが 確認できた (図 2a).さらに、高さ 2.0 mm 以上の配向 CNT への粒子衝突時に配向 CNT 底面にある基板まで 伝播した撃力を計測した.その結果、その大きさは衝突 速度に依存することが確認できたが、SUS 球が捕集さ れたときと、反発・離脱したときに差はみられないこと も示された(図 2b).このことは、SUS 球が配向 CNT に



図 2. 異なる高さの配向 CNT に直径 1mm の SUS 球を衝突さ せたときの(a)捕集確率,および (b)配向 CNT 底面まで伝播し た撃力の衝突速度依存性.

貫入してから底面に到達するまでのエネルギー散逸の 大きさは捕集可否に大きく影響しないことを示唆する. また,ハイスピードカメラ観察により,SUS 球が捕集 される場合には,SUS 球が底面に到達していったん反 発した後,配向 CNT の内部で上下左右に振動しながら 飛び出すことなく静止する過程がみられた.このよう な配向 CNT 内部でテープ面内方向に振動する振る舞い は,SUS 球が反発して配向 CNT から飛び出した場合に は見られず,これによるエネルギー散逸が捕集機構を 理解する鍵と考えられる.

また,捕集可能な速度域は 3.5-6.0 m/s であり, CNT 高さにはよらなかった.この速度域の下限は,衝突痕の 観察から,図 lb に見られるような亀裂が生じる最小の 衝突速度であることがわかった.一方,上限は,接着界 面における個々の CNT 接着力に加え,配向 CNT 内部 でのエネルギー損失の大きさにより決まると考えられ る.上に述べた様な高速負荷時の接着界面構造由来の 接着力向上,および,より効率的にエネルギー散逸を生 じさせる CNT ネットワーク構造を検討していくことに より,衝突捕集材としての機能向上に繋げたいと考え ている.

ひとつの試みとして、配向 CNT へ人為的に溝を形成 し、SUS 球を溝の両側の CNT 双方に触れる位置に衝突 させると 100 %捕集できることを明らかにした. この 場合も、いったん SUS 球が溝内で左右に振動し、最終 的に静止した (図 3). 詳細な解析はこれからだが、衝突 により負荷される撃力が溝をなす配向 CNT 側壁から横 方向へ伝播することにより、SUS 球の振動に伴うエネ ルギー散逸がより効率良く生じたと考えられる.

謝辞

CNT ヤモリテープへの衝突実験の遂行にあたり宇宙 航空研究開発機構矢野創先生,法政大学新井研究室よ り助言を受けた.本研究は科研費 20H02029 の助成を 受けて行われた.

参考文献

- [1] Y. Maeno, Y. Nakayama, Appl. Phys. Lett. 94, 012103 (2009).
- [2] M. Uesugi, K. Hirahara, et al. Rev. Sci. Instrum. 91, 035107 (2020).
- [3] R. Serizawa et al. Adv. Space Res. 69, 2787 (2022).
- [4] 五十嵐凜, 2022 年度大阪大学修士論文.

[5] 鈴木太智, 平原佳織, 日本機械学会関西支部 関西学生会 2022 年度学生員卒業研究発表講演会, (2023).



図 3. 配向 CNT に形成した溝へ捕集される SUS 球.

Surface as a Foundation for Realizing Designer Materials

- Wizardry with Richtungsquantelung and Quantum Effects -

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]

... Questions about what decides whether the photon is to go through or not and how it changes its direction of polarization when it does go through cannot be investigated by experiment and should be regarded as outside the domain of science.... - Paul Adrien Maurice Dirac [3]

In 1922, the Stern-Gerlach experiment introduced the world to the key concept of sorting quantum states via Richtungsquantelung (more commonly known by its accepted English translation—space quantization) [4]. Among the many descendants of the Stern-Gerlach experiment, we can name nuclear magnetic resonance, optical pumping, the laser, and the atomic clock [5]. In the same year, the world also came to know about chemical interactions at well-defined surfaces [6]. The concept of an activated adsorption process [7] and a model based on potential energy (hyper-) surface (PES) [2] proposed to describe the nature of this process followed a decade later. Chemical reactions at well-defined surfaces now form the basis for heterogenous catalysis [8]. How do specific features of the PES affect reaction dynamics across the surface [9-11]? Which forms of energy can best promote activated processes [9-11]? How to gather information regarding the PES, test fundamental assumptions of the theory, determine whether (or not) a reaction occurs as an elementary step, by scattering molecular beams [5,12-13]? Note the inherent orientation dependence reactions. The of stereodynamics of reactant molecules (the orientation

and the movement of molecule in 3D space) play an important role in reactions. The small rotational energy excitations involved (ca. less than a few meV) render the reactants susceptible to *dynamical steering* [10,11,14] and make direct verification of calculated PES rather challenging [8,17–21].

In the following, we mention some reaction-related case studies where (observable) quantum effects play a key role in determining and controlling material properties and reactivities.

2. $H+H_2$ exchange reaction (cf., e.g., [22] and references therein)

The H+H₂ exchange reaction may be considered as one of the simplest and most difficult chemical both experimentally reaction to study, and Several experimental advances, e.g., theoretically. molecular beam generation and detection (cf., e.g., [5,8,12,13,15-21]), can be attributed to its study. The same can be said of fundamental concepts (cf., e.g., [9]) such as reaction coordinate, early/late barrier, and entrance/exit channel, that help us understand reactions in more practical settings (e.g., catalysis and materials processing). In the well-studied collinear H+H₂ configuration, the translational and vibrational degrees-of-freedom couple. Here, we report libration concerted dynamics during the formation of intermediate H+H₂ complexes, for non-collinear collisions [22]. Libration results from the additional coupling between the rotational and vibrational degrees-of-freedom, brought about by the orientation dependent H+H₂ exchange reaction. Libration in these intermediate H+H₂ complexes allows for efficient translational to rotational energy transfer, enhanced reactivity, and lead to roaming behaviors. Such libration-concerted dynamics would dominate reactions (e.g., H+H₂ exchange reactions) in the cold temperature environments (T = 3 K) found in the interstellar clouds.

3. Probing Surface Reactions with Space-Quantized Molecular Beams (cf., e.g., [23] and references therein)

The interaction of O₂ with various metal surfaces induces changes in its chemical stability and reactivity. And the ability to control such processes bears on the Alloying of pristine metals chemical economy. provides one of the simplest and oldest way to do so. Understanding the microscopic mechanism entails unraveling the stereochemistry of the processes involved. Here, we directly probe and observe the (polar and azimuthal) orientation dependence of O₂ adsorption on Cu(110) and Cu₃Au(110) using space quantized molecular beams [4,21,23]. O_2 Chemisorption proceeded rather favorably with the O-O bond axis oriented parallel (vs. perpendicular) to the surface and, also, rather favorably with the O-O bond axis oriented along [001] (vs. along [-110]). Alloying with Au introduced a higher activation barrier to chemisorption, hindering the surface from further oxidation, and rendering an almost negligible azimuthal anisotropy. The presence of Au also prevented cartwheel-like rotating O2 from further reactions.

4. Filtering/Hydrogen Isotope Separation via Tunneling (cf., e.g., [24] and references therein)

Deuterium (D) occurs in natural water, hydrogen, methane, etc., in a D/H molecular ratio of ca. 100-150 ppm. The ratio in hydrogen varies somewhat with the source of the hydrogen. Because deuterium is an isotope of hydrogen, the two cannot be separated by ordinary chemical methods. There are, however, a number of prior processes by which deuterium (heavy water) can be separated from hydrogen (ordinary/natural water). These include distillation, electrolysis, diffusion, normal kinetic isotope effect and various chemical exchange processes. All of these are expensive, requiring either large capital expenditures or large amounts of energy, or both. On an industrial scale, D₂ enrichment with an H/D separation factor of ~1.6 at 25 K involves D₂O electrolytes produced by the Girdler sulfide process and cryogenic distillation. Here, we report an H/D separation factor of ~25 at 0.15 V and room We realized this by polymer temperature [24]. electrolyte membrane electrochemical hydrogen pumping (PEM-ECHP) through a heterogeneous electrode consisting of palladium and graphene layers. The hydrogen isotopes tunnel through the one-atom

thick graphene layer during the electrochemical reaction. Application of a bias voltage enables one to switch the system from a quantum tunneling (dominant) regime to a classical over-the-barrier (dominant) regime.

5. Remarks

As in all ... problems the governing principle is one of energy [2] ... And yet, we still need to know what Dynamics would result. Hence, ... The Quest Continues!

6. 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, *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932) 333.
- [3] P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, p. 6 (Oxford University Press, 1958).
- [4] W. Gerlach, O. Stern, Z. Physik 9 (1922) 349.
- [5] D. Hershbach, In: B. Friedrich, H. Schmidt-Böcking (eds.), Molecular Beams in Physics and Chemistry, pp. 1–22 (Springer, Cham, 2021).
- [6] I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. 17 (1922) 607.
- [7] H.S. Taylor, JACS 53 (1931) 578.
- [8] G. Ertl, Surf. Sci. 299-300 (1994) 742.
- [9] J.C. Polanyi, Acc. Chem. Res. 5 (1972) 161.
- [10] W.A. Diño et al., Prog. Surf. Sci. 63 (2000) 63.
- [11] H. Kasai et al., Prog. Surf. Sci. 72 (2003) 53.
- [12] D.A. King, M.G. Wells, Surf. Sci. 29 (1972) 454.
- [13] H. Michelsen et al., In: R.J. Madix (ed.), Surface Reactions. Springer Ser. Surf. Sci. 34 (1994) 185.
- [14] W.A. Diño, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 4379.
- [15] M.M. Montemore *et al.*, *Chem. Rev.* **118** (2017) 2816.
- [16] G. Ertl, Surf. Sci. 6 (1967) 208.
- [17] K. Moritani et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 9961.
- [18] A. Gerbi et al., Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 6655.
- [19] L. Vattuone et al., Angew. Chem. Int. Ed. 121 (2009) 4939.
- [20] L. Vattuone et al., Prog. Surf. Sci. 85 (2010) 92.
- [21] M. Kurahashi, Prog. Surf. Sci. 91 (2016) 29.
- [22] T. Kasai et al., J. Chin. Chem. Soc. 69 (2022) 630.
- [23] Y. Tsuda et al., JACS Au 2 (2022) 1839.
- [24] S. Yasuda et al., ACS Nano 16 (2022) 14362.

固液界面熱輸送のスペクトル学的な理解

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.

固液界面熱抵抗の発生メカニズムに関する研究とし て、分子動力学法を用いたシミュレーションは、固液 界面を流れる熱流束を直接計算し、詳細な解析が可能 であるという点で有用である.近年では固液界面を通 過する熱流束を周波数成分に分解するスペクトル解析 が行われており^{1,2)}、固体表面が平滑面である場合に、 固液間の相互作用強さに依存してスペクトルが変化す ることが報告されている.一方で、従来の研究より固 体表面にナノ構造を設けることにより固液界面熱抵抗 が変化することが報告されている³⁾.よって、固体表 面にナノ構造が設けられることで界面熱抵抗の発生メ カニズムが変化することが考えられる.しかし、この ような構造が設けられた場合の熱輸送のメカニズムの 詳細や、そのスペクトルの観点からの解明には不十分 な点が多い.

本研究では固体表面に設けられたナノ構造が固液界 面における熱輸送機構に与える影響について,スペク トルの観点から明らかにすることを目的として,分子 動力学法を用いたシミュレーションにより固液界面を 通過する熱流束のスペクトル解析を,固液界面の局所 領域で行った結果を紹介する⁴⁾.

2. 解析方法

2-1. 計算モデル,計算方法

本研究では,液体分子が z 方向の上下に設置された 固体壁に挟まれている系を模し,固体原子,液体分子 のモデルにはそれぞれ Pt, Ar を用いた.さらに下固体 壁面にスリット状のナノ構造を設けた場合について, その幅や高さが固液間の熱輸送機構に与える影響を調 査した.表1に,使用した構造の大きさを示す.また, 図1に界面局所領域の定義を示す.水平方向である x, y 方向には周期境界条件を用いており,構造の幅を変化 させた場合には,それぞれの系における構造間の幅を 等しくするために幅方向(x 方向)の境界長さを変化さ せた.上下壁面については最外層を固定層とし、2層目 をLangevin法により温度制御した.粒子間のポテンシ ャル関数には、12-6 Lennard-Jones ポテンシャルを使 用した.Ar間,Pt間では標準的なパラメータを使用し、 Pt と Ar間の相互作用では、固体表面が平坦な場合に接 触角が 85°となるようパラメータを調整した.

計算手順に関して,まず0.1 ns 間液体に対して速度 スケーリング法を用いて 100 K に,固体に対しては Langevin 法を用いて上層を 125 K,下層を 75 K に温度 制御を行った.それ以降は液体の温度制御のみを外し て 2 ns 間計算を行った後に,10ns 間の計算により熱流 束や熱抵抗を計算した.

表 1 構造寸法.		法.	_
Sustam	Width	Height	•
System	nm	nm	Liquid
st. 1	0.98	0.78	
st. 2	1.96	0.78	S _{et}
st. 3	2.94	0.78	31 Solid
st. 2-2	1.96	1.96	Solid Solid
st. 2-3	1.96	2.94	The second second second
			· 図1 領域の定義.

2-2. 固液界面熱抵抗

固液界面熱抵抗 R は次式(1)で表される.

 $R = \Delta T / Q = (T_1 - T_s) / Q \tag{1}$

ここで、*AT*は界面における固液間の温度差、*T*,*T*。は 界面における液体、固体の温度、*Q*は液体から固体へ 流れる熱流束である.さらに図1に示すように、ナノ 構造及び下壁面に沿って固液界面を3つの領域に定義 し、それぞれの界面における固体、液体の温度及び熱 流束を計算することで局所的な界面熱抵抗について解 析を行い、ナノ構造の大きさの影響を調査した.

2-3. 熱流束のスペクトル

固液間の相互作用より、液体から固体へ流れる熱流 $\bar{\mathbf{x}} Q_{L \rightarrow s}$ は次式(2)で計算される.

$$Q_{\mathrm{L}\to\mathrm{S}} = \frac{1}{A} \sum_{j\in\mathrm{L}} \sum_{i\in\mathrm{S}} \langle \boldsymbol{F}_{ij} \cdot \boldsymbol{v}_i \rangle \tag{2}$$

ここで、L、S はそれぞれ液相、固相を示し、 F_{ij} は j番目の粒子から i番目の粒子に働く力、 v_i は原子 iの速度、Aは固液界面の面積、<>は時間平均を表す. さらに Qをスペクトルに分解したものを $q(\omega)$ とすると、次式(3)のように表される.

$$q_{\mathrm{L}\to\mathrm{S}}(\omega) = \frac{2}{A} \operatorname{Re}\left[\sum_{j\in\mathrm{L}}\sum_{i\in\mathrm{S}}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau \, e^{i\omega\tau} \langle F_{ij}(\tau) \cdot \boldsymbol{v}_{i}(0) \rangle\right]$$
(3)

ここで、 ω は角振動数、 τ は固体原子 *i に*働く力とその 速度の間の相関時間である. さらに本研究では、この 固液間を通過する熱流束のスペクトルを図1のように 熱が通過する領域ごとに分けて局所的な解析を行った. 固相は各々の構造部分 S_{st} と下壁面 S_{wall}、液相は各々の 構造内部 L_{in} と構造外部 L_{out}の領域に分け、それぞれの 領域間で働く相互作用から、式(2)より熱流束を、また 式(3)より熱流束のスペクトルをそれぞれ求めた.

3. 結果

図2に固液界面をナノ構造及び下壁面に沿って領域 を分割した場合の、それぞれの領域における局所的な 固液界面熱抵抗について,構造の大きさを変えた場合 の計算結果を示す. 図2より,構造の幅を変化させた 場合(st. 1, st. 2, st. 3)には構造上部の液体(Lout)と構造 部分(Sst)の間の熱抵抗が、構造の幅が最も小さい場合 (st. 1)に他の場合と比較して 56%の値に低下した.界 面の面積が小さくなることにより,熱輸送機構に変化 を生じていることが考えられる.一方で、高さを変化 させた場合(st. 2, st. 2-2, st.2-3)については、高さが最 も小さい場合(st. 2)でも界面の面積が変化する構造間 の液体(Lin)と構造部分(Sst)の間の界面熱抵抗に変化は 生じなかった.Lin – Sst 間を通過する熱流束は巨視的な 熱流束の方向に対して垂直な方向であったため、Lin -Sst間の熱輸送量が少なかったことが影響していると考 えられる.



次に、図3に固液界面において熱が通過する領域ご とに求めた局所的な熱流束のスペクトルについて、構 造の大きさを変化させた場合の計算結果を示す. 図3 より、構造の幅を変えた場合の $L_{out} - S_{st}$ 間を通過する 熱流束について、幅が最も小さい st. 1 の場合に 2 THz 付近の低周波数成分の寄与が大きくなることが分かっ た.また、構造の高さを変化させた場合には、 $L_{in} - S_{st}$ 間を通過する熱流束について、高さが最も小さい st. 2 の場合に 2 THz 付近の低周波数成分の寄与が大きくなっていることが分かった. 幅や高さの変化により界面の面積が小さくなる場合には,その界面を構成する固体原子が少なく,近傍の液体分子の振動の影響を受けやすいことが考えられる. さらに $L_{out} - S_{st}$ 間を通過する熱流束について,幅が最も小さい st. 1 の場合に低周波数でのスペクトルの強度も他の幅の場合と比較して大きくなった. このことが図 2 に示すような,ナノ構造の幅が小さい st. 1 の場合で $L_{out} - S_{st}$ 間の界面熱抵抗が著しく低下する原因となっていると考えられる. 一方で構造の高さを変化させた場合では,構造が高くなることによりスペクトルの強度が大きくなっており,構造が最も低い st. 2 の場合における低周波数側の寄与が $L_{in} - S_{st}$ 間の界面熱抵抗に現れなかったことが考えられる.



4. 終わりに

本研究では、ナノ構造を有する固液界面の局所領域 で輸送される熱エネルギーに着目し分子動力学シミュ レーションを行った.特に、熱輸送をスペクトル学的 に理解することを目的として、構造局所における熱抵 抗と熱流のスペクトルの相関を明らかにした.ナノ構 造の高さや幅を変化させて調査した結果、構造の寸法 が小さい場合、熱流スペクトルが特異性を示し、熱輸 送メカニズムが異なることが示唆された.今後、さら に複雑なモデルにおける解明が望まれる.

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,謝意を表する.

参考文献

1) K. Sääkliahti, et al., Phys. Rev. E, 93(5), (2016), 052141.

2) A. Giri, et al., J. Phys. Chem. C, 120, (2016), 24847-24856.

3) M. Shibahara, et al., J. Therm. Sci. Tech., 6(1), (2011), 9-20.

 中田尚吾,大阪大学大学院工学研究科 修士論文, (2020).

TiVZrMoTa 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

1. はじめに

近年、これまでの金属材料の設計思想とは異なる、 全く新しい概念を持った金属材料として、High Entropy Alloy (HEA) が注目されている。HEA は5種類以上の 元素がそれぞれ 5~35 at.%の組成で構成される固溶体 合金と定義されており、結晶構造としては FCC 構造や BCC 構造などの単純な構造をとる⁽¹⁾。従来の固溶体合 金の考え方は、ある一種類の金属元素を母相とし、そ こに少量の合金元素を加えて固溶させるというもので あるが、HEA は元素の種類を増やすことによるハイエ ントロピー効果により固溶体合金を得るというもので あり、大格子ひずみ、低拡散性、元素のカクテル効果 によって、高強度、高靭性、優れた高温特性などが期 待されている。

HEA 中の拡散については、Tsai らは拡散の活性化エ ネルギーQを融点Tmで規格化したQ/TmがHEAでは 純金属や従来の固溶体合金と比較して有意に高いこと (2)を報告しており、低拡散性の論拠になっている。一方 で活性化エネルギーや拡散係数を直接比較した場合は 大きな差が見られないことが指摘されており⁽³⁾、HEA 中の原子拡散については議論の余地がある。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⁽⁴⁻⁶⁾。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。一方、AI 含有ハ イエントロピー合金 Al_xCnFeCoNi では、Al 添加により 陽電子寿命法で得られた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、第一原理計算により 得られた空孔形成エネルギーも AI 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。こ れらの変化は、AI 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。これまで研究を行ったハイエント ロピー合金はいずれも FCC 構造を有する合金であるが、 4 族から 6 族の高融点金属で形成されるハイエントロ ピー合金は、BCC 構造を有することが知られている。 高融点金属で形成されているという点では、高い空孔 形成および移動エネルギーが期待されるが、格子ひず みという観点では、BCC 構造は FCC 構造よりも疎な構 造であることから、大きな平均二乗変位を有すること が予想される。これまでの研究から、平均二乗変位が 大きいほど、構造緩和による空孔形成および移動エネ ルギーの低下が顕著であることが分かっていることか ら、構成元素の融点から期待されるほどには空孔形成 および移動エネルギーが高くならない可能性がある。 そこで本年度は BCC 系ハイエントロピー合金である TiVZrMoTa 合金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

(株)高純度化学研究所から純度 99.99%以上の TiVZrMoTa 合金のアーク溶製により作製したインゴッ トを購入した。放電加工機により切断後、試験片をモ リブデン箔に包みスポンジチタンと共に石英管内に Ar 雰囲気で封入し、1473K で 24hの均質化焼鈍を行った。 その後、電気炉から取り出し石英管に入れたまま試験 片を空冷することで均質化焼鈍材を作製した。京都大 学複合原子力科学研究所の電子線型加速器 (KURRI-LINAC)を用いて水中にて8hの加速エネルギ ー8.0 MeV の電子線照射を施すことによって試料中に 空孔と格子間原子を導入した。照射条件は加速電圧 8.0 MeV、ドーズレートは 2.17×^{10¹⁷} e/ cm²、照射温度は 100°C以下であった。電子線照射された試料に対して, それぞれ 373K から 573K まで 50 K ごとに各 1h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。均質化焼鈍材の陽電子寿命は139.2 ps であり、 照射後の陽電子寿命は166.5 ps であった。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。等時焼鈍により陽電子 寿命は低下し、500 K で均質化焼鈍材より短い陽電子寿 命となり空孔が回復したことを示している。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^(7,8)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、2 成分 解析により得られた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、 空孔移動エネルギーは 0.94 eV であると推定された。



図1 等時焼鈍による陽電子寿命の変化

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) ^(9,10)を用いた。ある *AB* 2 元系合金を考えた場合、*j* 番目 の近接距離の規則度は Warren-Cowley パラメータ *aj* により次のように表される。

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

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*a*_j = 0 となる。すなわ ち、*a*_jがなるべく小さくなるような原子の配置を持っ たモデルが固溶体合金のモデルとして適している。 SQS は全てのサイトの近接原子種の割合の平均が、構 成原子の組成比と同様の値になるモデルであるが、 個々のサイトがどのような近接原子の分布を持つのか は考慮されない。原子空孔は局所的な構造の影響を強 く受けるので、なるべく色々な近接原子の分布を取り 入れるという点からも、スーパーセルのサイズはある 程度大きい方が望ましい。そこで本研究では BCC 構造 の Unit cell を各方向に 5×5×5 倍した 250 原子からな るスーパーセルを用いて、TiVZrMoTa 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。

第一原理計算には平面波疑ポテンシャル基底を用い たプログラムである VASP コード^(11,12)を利用し、交換相 関ポテンシャルには Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)⁽¹³⁾ 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⁽¹⁴⁾を用いて、平面波のカット オフ・エネルギー350 eV、k 点のメッシュ 3×3×3 で計算 を行った。

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

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

(2)

ここで、*E*_{tot}は全エネルギー、nはそれぞれの原子数、μ4 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、各元素が 50 原子の等モル 5 元系のエネルギーに対して、1元素を46原子、他の元 素を51原子として組成をずらした時のエネルギー変化 を利用して決定した化学ポテンシャルを用いた。計算 時間の制約のため、各原子種について全50サイトのう ち27サイト、計135サイトについて空孔形成エネルギ ーの計算を行った。

3.2 計算結果および考察

図2にTiVZrMoTa合金における各原子種の理想的な BCC 格子を基準にした平均二乗変位と比較のため CrMnFeCoNi 合金における平均二乗変位を示す。 CrMnFeCoNi 合金と比較すると、平均二乗変位で1桁 程度、平均変位に直すと3倍程度TiVZrMoTa合金の方 が大きく変位している。このような原子の変位の違い は、構成元素間の原子半径差がTiVZrMoTa合金の方が 顕著であることに加え、BCC構造の方がFCC構造より も疎な構造であることに起因していると考えられる。



図 2 TiVZrMoTa と CrMnFeCoNi における平均二乗変位

図3に今回計算を行った全てのサイトの空孔形成エ ネルギーと各原子種の平均値を示す。空孔形成エネル ギーの各原子種の平均値は1.74~1.96 eVの範囲で分布 しており全サイトの平均値は1.81 eV である。この値は 各原子種の平均値が 2.00~2.04 eV を示す CrMnFeCoNi 合金(6)よりもやや低い値である。純金属では空孔形成エ ネルギーは融点に比例して大きくなることが知られて おり、MoやTaなどの高融点金属では 3.0 eV 程度の実 験値が報告されているが、TiVZrMoTa 合金中では他の 原子種と同程度の空孔形成エネルギーを示しており、 CrMnFeCoNi 合金と比較しても低い値である。各原子 種の空孔エネルギーの分布の標準偏差は0.43~0.63 eV となっており、CrMnFeCoNi 合金における各原子種の 空孔形成エネルギーの標準偏差0.10~0.20 eV と比べる と倍以上大きな値となっている。ハイエントロピー合 金では、同じ原子種でも近接原子の原子種の種類や数 が原子ごとに異なるため、空孔形成エネルギーが大き く分布する傾向を示すが、図2 に示したように TIVZrMoTa 合金における各原子種の変位が CrMnFeCoNi 合金に比べ 3 倍程度大きいことが、 TiVZrMoTa 合金における空孔形成エネルギーの分布幅 を顕著に大きくしていると考えられる。

TiVZrMoTa 合金における顕著な原子変位が空孔形成 エネルギーに与える影響を調べるため、空孔形成時の 構造緩和の有無を考慮した各原子種の空孔形成エネル ギーの平均値を図 4 に示す。空孔形成時の構造緩和に よるエネルギー利得は、いずれの原子種も 1.0 eV 程度 であり、CrMnFeCoNi 合金でのエネルギー利得 0.5 eV と比較すると大きな値となっている。これは図 2 に示 したように理想的な BCC構造からの変位を示す平均二 乗変位が CrMnFeCoNi 合金と比較して 1 桁程度大きな 値になっていることに起因していると考えられる。 TiVZrMoTa 合金において高融点金属である Mo や Ta の 空孔形成エネルギーは他の原子種と同程度であるが、 構造緩和によるエネルギー利得には大きな差がないこ とから、Mo や Ta で空孔形成エネルギーが同程度にな るのは、純金属と比較して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4 第一原理計算により求めた TiVZrMoTa における 各原子種の空孔形成エネルギーの平均値

4. まとめ

BCC系ハイエントロピー合金であるTiVZrMoTa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、空孔移動エネルギ ーは 0.94 eV となった。この値は CrMnFeCoNi 合金にお ける値 0.93 eV と同程度である。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、全原子種の平 均値は 1.81 eV となった。この値は各原子種の平均値が 2.00~2.04 eV を示す CrMnFeCoNi 合金よりもやや低い 値である。Mo や Ta などの高融点金属を含むにもかか わらず空孔形成エネルギーが低い値となるのは、近接 原子との結合力が低いことに加え、平均二乗変位が大 きく、空孔形成時の構造緩和によるエネルギー利得が 大きいことに起因していると考えられる。

参考文献

- J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299.
- (2) K. Y. Tsai, M. H. Tsai and J. W. Yeh: Acta Mater. 61 (2013) 4887.
- (3) M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. S. Murty, G. Wilde and S. V. Divinski: Acta Mater. 146 (2018) 211.
- (4) 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, Phy. 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.

テンプレート成長による2次元ペロヴスカイトの配向制御

尾﨑雅則

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

1. デュアルバーコート法による2次元/3次元 有機無機ペロヴスカイト積層構造の作製

CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) などの 3 次元有機無 機ハイブリッドペロヴスカイトは、溶液プロセス による製膜が可能で高い光電変換効率を示すこ とから次世代太陽電池として期待されている。 我々はこれまでに大面積化や製造プロセスへの 展開が可能なバーコート製膜に着目し、ペロヴス カイト薄膜の結晶性の改善を示し、製膜手法とし ての有効性を報告してきた[1,2]。しかしながら、 3 次元ペロヴスカイトは空気中の水分と反応し て劣化することが知られており、依然として解決 すべき課題となっている。

3次元ペロヴスカイトに対し2次元ペロヴス カイトは、光吸収を短波長領域で示すが、水分に 対しては高い安定性を示す。2次元/3次元積層 構造とした場合、2次元ペロヴスカイト由来の安 定性の高さと、3次元ペロヴスカイト由来の優れ た光電変換効率の両立が期待できる。ただし、2 次元ペロヴスカイトが水平に配向した場合、電極 へのキャリア輸送を阻害するため、配向制御が重 要である。そこで、我々は2次元ペロヴスカイト の配向制御を考慮した2次元/3次元積層構造の 作製手法を検討した。

本研究では図1に示すデュアルバーコート法 により2次元/3次元積層構造を作製した。1回 目のバーコートにより導電性高分子の PEDOT:PSS で被覆されたガラス基板上に3次 元ペロヴスカイト MAPbI₃の前駆体溶液の液膜 を形成した。その後、100℃で加熱することによ り3次元ペロヴスカイト薄膜を得た。2回目のバ ーコートでは、butylammonium iodide (BAI)等 の2次元ペロヴスカイト材料溶液を3次元ペロ ヴスカイト上にコーティングした。この時3次元 ペロヴスカイトの表面が BAI 等に置換されるこ とで3次元ペロヴスカイトの表面近傍が2次元 ペロヴスカイトに変換されることを想定し、2次 元/3次元積層構造の作製手法として検討した。



図 1. デュアルバーコート法を用いた 2 次元/3 次元積層構造作製の概念図

吸収スペクトルを測定すると、波長 780 nm を吸収端とする 3 次元ペロヴスカイト MAPbI₃ 由来の吸光度が減少し、波長 560 nm に 2 次元ペ ロヴスカイト BA₂MAPb₂I₇に由来する吸収ピー クが得られた。すなわち、3 次元ペロヴスカイト MAPbI₃の一部が 2 次元ペロヴスカイトの BA₂MAPb₂I₇に変換されたと考えられる。基板界 面近傍を光励起した際の蛍光スペクトル bottom-PL では、図 2 に示すように MAPbI₃ 由 来の蛍光ピークが得られるのに対し、薄膜表面近 傍からの蛍光 Top-PL では、2 次元ペロヴスカイ トに由来する 580 nm、620 nm に蛍光ピークが得 られた。この波長 700-800 nm の蛍光ピークは、 擬2次元ペロヴスカイトに由来する。すなわち、 基板界面側は3次元ペロヴスカイト、薄膜表面側 は2次元ペロヴスカイトで構成されており、3次 元ペロヴスカイト上に2次元ペロヴスカイトを 積層した2次元/3次元積層構造が形成されてい ることが分かった[3]。



図 2. MAPbI₃および BAI を用いて作製した 2 次元 /3 次元積層構造の蛍光スペクトル

2. テンプレート成長による2次元ペロヴスカイ トの配向制御

図3に配向の異なる2種類の3次元ペロヴス カイト (200)/(112) 配向 MAPbI₃ と (110) 配向 MAPbI2.5Clo.5 を用いて作製した 2 次元/3 次元積 層構造の GIWAXS 像を示す。(110) 配向 MAPbI_{2.5}Cl_{0.5}を用いた場合、 $Q = 2.35 \text{ nm}^{-1} \ge 3.15$ nm⁻¹において、Q₂軸方向に強い回折ピークを持つ 円弧上の回折パターンが得られた。よって、 MAPbI2.5Clo.5 を用いた積層構造中の 2 次元ペロヴ スカイトは基板に対して水平に配向している。一方、 (200)/(112) 配向 MAPbI₃ を用いた場合、Q = 3.15 nm⁻¹において Q 軸に対して斜め方向に強い回折が 得られた。これは2次元ペロヴスカイトが基板に対 して傾斜した配向を示している。すなわち、3次元 ペロヴスカイトはテンプレートとして作用し、2次 元ペロヴスカイトの配向を制御することができる。 さらに、2次元/3次元界面の格子整合がテンプ レート成長に与える影響について検討した結果、 テンプレート成長には2次元/3次元界面の格子 整合が必要であるが、約1 A程度の格子不整合 であればテンプレート成長による配向制御が可 能であることが明らかとなった[4]。

3. まとめ

3次元ペロヴスカイト薄膜上に2次元ペロヴ スカイトを積層した2次元/3次元積層構造にお いて、2次元ペロヴスカイトの配向制御を実現し た。(110)配向MAPbI_{2.5}Cl_{0.5}上に作製した2次 元ペロヴスカイトは基板に対して水平に配向し、 (200)/(112)配向MAPbI₃上に作製した2次元ペ ロヴスカイトは基板に対して斜めに配向した。す なわち、下層の3次元ペロヴスカイトがテンプレ ートとして作用し、その配向に依存して上層の2 次元ペロヴスカイトの配向が変化した。さらに詳 細な検討を実施することにより、このテンプレート 成長では1 Å程度の不整合は許容条件であること が分かった。



図 3. (a) (110) 配向 MAPbI_{2.5}Cl_{0.5}、 (b) (200)/(112) 配向 MAPbI₃ を用いた積層構造の GIWAXS 像と テンプレート成長の概念図

謝辞

本研究の一部は科学研究補助金(20H00391、 21K18722)、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)、大 阪大学接合科学研究所の援助の下に行われた。

参考文献

- [1] M. Murata, T. Oizumi, M. Gi, R. Tsuji, M. Arita, A. Fujii and M. Ozaki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **208** (2020) 110409. DOI: 10.1016/j.solmat.2020. 110409.
- [2] A. Fujii, T. Oizumi, N. Kuwahara, G. Uzurano, T. Saito, Y. Yabuuchi and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (2022) SB1032. DOI: 10.35848/1347-4065/ac211c.
- [3] G. Uzurano, N. Kuwahara, T. Saito, A. Fujii and M. Ozaki, ACS Mater. Lett., 4 (2022) 378. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00709.
- [4] G. Uzurano, K. Abe, T. Saito, A. Fujii and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **15** (2022) 111002. DOI: 10.35848/1882-0786/ac9883.

アナログ・デジタル統合型マルチチャネル生体信号検出回路の開発

松岡俊匡

1. はじめに

Society 5.0の実現に向けて研究開発されている各種 センシング機能を搭載した IoT 機器やウェアラブル機 器には、デジタル集積回路だけでなく、物理的な意味 を持ったアナログ量も扱うための A/D 変換器や D/A 変 換器も必須である。A/D 変換器の配置に着目し信号検出 システム全体を俯瞰したアナログ・デジタル統合型構 成⁽¹⁾は、低コスト化、高性能化、設計効率向上に有効 である。より先端の微細加工技術でも適用可能である だけでなく、製造技術の変更の容易性もある。

本稿では、アナログ・デジタル統合型信号検出回路 技術の一例として、マルチチャネル生体信号検出回路 に関する最近の取り組みを紹介する。

2. マルチチャネル生体信号検出回路

心 電 図 (ECG, Electrocardiogram) や 脳 波 (EEG, Electroencephalography)など、複数の生体信号を同時 にかつ非拘束で計測できるシステムを活用した医療・ 健康管理が望まれている。集積回路・システム技術を 駆使するのみでなく、クラウドなどの外部計算資源と の併用により、非拘束生体計測センサの電池寿命の長 時間化だけでなく、衛生面を考慮したディスポーザブ ル化までも含めた低コスト化も実現しつつある。

アナログ集積回路の微細化、低電源電圧化の阻害要 因の1つである1/f 雑音は低周波数で顕著であるため、 微弱な生体信号の増幅の際に配慮が必要となる。この 解決策の1つであるチョッパ増幅⁽²⁾では、用いる矩形 信号のリーク成分の低減のために低域通過フィルタが 複雑化したり、占有面積が増えるなどの問題がある。 そこで、マルチチャネル生体信号検出回路の開発にあ たり、信号検出システム全体を俯瞰して、図1のよう なアナログ・デジタル統合型構成^(1,3)を用いている。ア ナログ乗算器において低周波の入力信号にチョッピン グ用矩形信号を乗算することで、信号周波数を上げる (アップ・コンバージョン)。これにより、次段の増幅 器で不可避に発生する 1/f 雑音と周波数的に分離して 信号増幅が可能となる。次に、この信号を Multiplexer (MUX) を経て A/D 変換した後、デジタル乗算器で信号周 波数を元の周波数に下げる(ダウン・コンバージョン) が、この時同時に A/D 変換される前述の 1/f 雑音成分

に対してはアップ・コンバージョンすることになる。 そこで、デジタル低域通過フィルタを用いて、1/f 雑音 起因の雑音及び不要な高周波成分を除去することで、 所望の信号成分のみを増幅した信号を得ることができ る。

3. 評価結果

図1の構成を用いた生体信号計測用アナログ・フロ ントエンド回路を合同会社 SPChange 社と共同により 130nm CMOS プロセスで試作し、その有効性を確認した。 図2にそのIC チップ写真を示す。図1のアンチエリア ス低域通過フィルタはチップ外とし、チップ内の低域 通過フィルタ(LPF)は従来のアナログ・チョッピング方 式との比較のためにのみ用いる。A/D 変換器には、逐次



図 1 アナログ・デジタル統合型マルチチャネル 生体信号検出回路



図 2 試作 IC チップの写真



図3 試作 IC を用いて取得した ECG 信号波形



図4 チャネル間干渉の評価結果

比較方式と確率的 A/D 変換を組み合せたものを用い、 高精度化を図っているが、既報告のもの⁽⁴⁾よりも小面 積化を実現できる構成を用いている。

本 IC は4 チャネル分の信号を同時計測できる。4 チャネル分の ECG 信号の計測例を図 3 に示す。このような同時計測において、チャネル間干渉の低減も考慮すべき点であるが、本 IC において、図 1 の構成によるシステムレベル・チョッピングと従来のアナログ・チョッピングを比較したところ、図 4 に示すように 20 dB 以上の低減が得られた。これは、MUX での切り替え時の残留信号の影響の違いによるものと考えている。

4. 終わりに

本稿では、アナログ・デジタル統合型信号検出回路 技術の一例として、マルチチャネル生体信号検出回路 に関する最近の取り組みを紹介した。A/D 変換の配置を 工夫したシステムレベル・チョッピング方式を用いる ことで、1/f 雑音を低減できるだけでなく、チャネル間 干渉も低減できることを見出した。試作した IC は電池 駆動での長時間 ECG 計測が可能な実用レベルのものに なっている。詳細は、今後発表予定である。

5. 文献

- (1) 松岡俊匡, "アナログ・デジタル統合型信号検出回路 技術の創出", アトミックデザイン研究センター・アニ ュアルレポート, Vol. 8 (2020 年度), 18-19.
- (2) T. Denison, K. Consoer, A. Kelly, A. Hachenburg, and W. Santa, "A 2.2 μ W 94 nV/ \sqrt{Hz} , Chopper-stabilized Instrumentation Amplifier for EEG Detection in Chronic Implants," IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. Dig. Tech. Papers (2007) 162-164.
- (3) 松岡俊匡,谷貞宏,鎌田隆嗣, "A/D 変換装置および電子機器",特開 2017-225031.
- (4) Y. Hirai, T. Matsuoka, S. Tani, S. Isami, K. Tatsumi, M. Ueda, and T. Kamata, "A Biomedical Sensor System with Stochastic A/D Conversion and Error Correction by Machine Learning," IEEE Access, 7 (2019) 21990 -22001.

Na フラックス法による半極性面 GaN 基板の大口径化

1. はじめに

GaN 系窒化物半導体は、半導体材料の中では 最も優れた光・電子特性を有しているものの、結 晶育成技術が未完成なため、青色発光デバイスと して実用化されるにとどまっており、GaN 系窒 化物半導体材料の優れた潜在能力をほとんど引 き出せずにいる⁽¹⁻³⁾。大口径・高品質 GaN バルク 結晶・ウエハ作製技術が確立すると、電力損失が Siの 1/6 以下のパワーデバイスをはじめ、携帯電 話の 1,000 倍の速度・通信容量を実現する超高速 動作トランジスタが実現する。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

本研究者らは、液相成長法である Na フラック ス法を用い、高品質かつ大口径 GaN ウエハの作 製を試みてきた⁽⁴⁻¹²⁾。Na フラックス法では高品 質 GaN 結晶が得られる一方、成長速度が 30 µm/h と遅く、工業的な観点から厚膜成長は困難 であった。そこで、近年では Na フラックス法で 作製した高品質 GaN 結晶を種結晶とし、2 mm/h 以上の高速成長を実現しているハライド気相成 長法(HVPE 法)による厚膜成長を試みている 13)。しかしながら、本研究室で開発したポイント シード技術により得られた GaN 結晶上に HVPE 成長を実施したところ、クラックの発生、転位の 増加といった品質悪化が見られた 14)。品質の悪 化はポイントシード上結晶で出現する{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 15)。当該結 晶の曲率半径は30m以上と反りが小さく、転位 密度も103~105 cm⁻²台と極めて品質が良いこと も明らかになった。2018年度には大口径化にも 取り組み、4インチスケールの結晶を得ることに

成功した。一方、結晶同士が合体するポイントシ

ード法において、低転位な GaN 結晶が得られる

メカニズムについてはこれまでに分かっていな

かった。そこで、2019 年度において多光子フォ トルミネッセンス (PL) 顕微鏡 ¹⁰を用いて転位 の挙動について詳細に観察した結果、対消滅現象 により転位が減少していることを初めて明らか にした ¹⁷⁾。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。

今西 正幸

2020 年度より、Na フラックス法で作製した種 GaN 結晶上に HVPE 法及び OVPE 法による厚 膜成長を積極的に試みてきた。当該取り組みの中 で、種結晶中のインクルージョンを更に減少させ る必要が生じたため、FFC 法を改良したモデュ レーション FFC (MFFC) 法を新たに開発した ¹⁸⁾。

上述の通り、Na フラックス法では大口径かつ 高品質の GaN 結晶が得られる一方、これまで精 力的に研究が進められていたのは(0001)面(c 面)のみであった。近年、緑色領域など長波長の 発行デバイス用基板として、半極性面 GaN 基板 にも注目が集まっている。しかしながら、半極性 面 GaN は大口径かつ高品質な基板が存在しなか った。近年米国 Saphlux 社の配向制御エピタキ シー法により、4 インチロ径の{20-21}面テン プレート(GaN/sapphire)が発売された。テン プレート基板は欠陥密度が高いものの、Na フラ ックス法における種結晶として活用することで 欠陥の低減が可能であり、近年開発したサファイ ア溶解技術と組み合わせることで自立(20-21) 面 GaN 基板の作製も可能であると考えた。

3. Na フラックス法による(20-21)面 GaN 結 晶成長

市販 {20-21} 面テンプレートを種結晶とした GaN 結晶成長における課題や c 面との違いを明 らかにするため、4 インチ基板を 10 mm×25 mm サイズに割断し、小片での結晶成長を行った。 得られた GaN 結晶像及び表面 SEM 像を図 1(a) および(b)に示している。結晶には黒色化が見ら れ、凹凸が顕著な表面モルフォロジーであること がわかる。表面は複数の面で構成されており、各 面指数を明らかにするため、断面 SEM 像[図 1(c)] により各面の傾斜角度の評価を行った。表面には {20-21} に対して傾斜角 71°及び 13°の面が 存在しており、それぞれ c 面及び {10-11} であ ることがわかった。



図 1 {20-21} 面テンプレートを種結晶とした Na フラックス法による成長で得られた(a)GaN 結晶 像と(b)表面 SEM 像、および(c)断面 SEM 像

次に、種結晶からの成長層への転位伝播様相を 捉えるため、明視野透過型顕微鏡(TEM)によ る評価を行った。成長層及び種結晶における {20-21}面 TEM 像をそれぞれ図 2(a)及び(b)に 示している。種結晶中では多数の転位や積層欠陥 が見られたのに対し、成長層においては今回評価 した TEM 領域において転位は見られなかった。 これは、Na フラックス法での結晶成長において 転位の対消滅など何らかの転位減少機構が存在 していることを示唆している。



図 2(a)成長層及び(b)種結晶において取得した {20-21} 面 TEM 像

続いてマクロな領域における結晶品質を評価 するため、エックス線回折測定を行った。測定に は20-21回折を用い、<10-14>方向及び<11-20> 方向それぞれ3か所において実施した。測定で得 られたエックス線ロッキングカーブ(XRC)を 種結晶のXRCとともに図3に示している。一部 の領域では種結晶に比べて半値幅が減少してい たものの、ピークが分離しており、シングルピー クである種結晶に比べて品質が悪化しているこ とが分かった。成長層を詳細に観察したところ、 クラックが見られたため、スプリットはクラック により配向にズレが生じたグレインからの回折 が原因であると考えられる。クラックは結晶成長 プロセス終了後の冷却時において、GaN 結晶と サファイアの熱膨張係数差に起因する熱応力が 原因で発生するものであり、サファイアの除去技 術が必要であった。



図 3 成長層及び種結晶で測定した 20-21 回折 XRC

4. サファイア溶解による4インチ半極性面 GaN 結晶の作製

上述の通り、テンプレートを種結晶とした Na フラックス法での成長では、転位の減少が みられる一方、サファイアと GaN の熱膨張係 数差に起因するクラックが生じることが問題 であった。そこで、2016年に開発した Li 添加 によるサファイアを溶解する技術を適用する ことにした。Li は GaN に比べてサファイアを 腐食する働きが大きく、結晶成長終了後に添加 することでサファイアのみを選択的に溶解す ることが可能である 19)。本件研究では4イン チ{20-21} 面 GaN テンプレートを種結晶とし、 図 4 に示すように結晶成長終了後にサファイア 溶解プロセスを設けることで、GaN 結晶の自立 化を試みた。当該技術で得られた GaN 結晶像を 図5に示している。GaN 結晶の一部にクラック は見られたものの、大部分のサファイアは溶解し ており 4 インチ GaN 結晶の自立化に成功した。 当該結晶で測定した XRC を図 6 に示している。 XRC は概ねシングルピークを示しており、サフ ァイア溶解によりクラックが抑制されたことを 示唆していた。種結晶であるテンプレートに比べ て半値幅も小さくなっており、転位密度及び積層 欠陥も減少していると考えられる。以上より、 Na フラックス法におけるサファイア溶解技術を 適用することで、{20-21} 面 GaN 結晶の大口径 化及び高品質化に成功した。

① GaとNaの溶液化 ② 種基板の浸漬 ③ サファイアの溶解



図4 サファイア溶解プロセスの模式図



図5 サファイア溶解で得られた GaN 結晶像



図6 サファイア溶解で得られた GaN 結晶成長層 及び種結晶で測定した 20-21 回折 XRC

5. まとめ

今年度はサファイア溶解技術を用い、半極性 面である {20-21} 面 GaN 結晶の高品質化及び 大口径化に取り組んだ。Na フラックス法には、 c 面と同様に、半極性面の GaN 結晶成長中にお いても転位が減少するメカニズムが存在するこ とがわかった。サファイア溶解技術により4イン チ GaN 結晶の自立化にも成功し、当該技術によ り半極性面 GaN 結晶の大口径化及び高品質化が 可能であることも分かった。

参考文献

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

A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, Cryst. Growth Des. **12**, 3799 (2012).

- (8) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Appl. Phys. Express 5, 095501 (2012).
- (9) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Phys. Status Solidi C 10, 400 (2013).
- (10) M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, J. Cryst. Growth **427**, 87 (2015).
- (11) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 01AD01-1 (2016).
- (12) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, Opt. Mater. **65**, 38 (2017).
- (13) T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima: Phys. Stat. Sol. C 8 (2011) 2110.
- (14) M. Imanishi, T. Yoshida, T. Kitamura, K. Murakami, M. Imade, M. Yoshimura, M. Shibata, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori, Cryst. Growth & Des. 17, 3806 (2017).
- (15) M. Imanishi, K. Murakami, T. Yamada, K. Kakinouchi, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Okumura, M. Yoshimura, and Y. Mori, Appl. Phys. Express 12, 045508 (2019).
- (16) T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai, and T. Matsuoka, Appl. Phys. Express 11, 031004 (2018).
- (17) M. Imanishi, K. Okumura, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Kakinouchi, K. Murakami, M. Yoshimura, Y. Fujita, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori, Appl. Phys. Express **13**, 085510 (2020).
- (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) T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Appl. Phys. Express 9, 071002 (2016).

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,
Enggar Alfianto、幾世 和将、磯部 倫郎、小沼 和夫、Nicolas A. Mauchamp、

Kathrina Lois Taaca, Pierre Vinchon

1. はじめに

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

半導体プロセスの研究に関しては、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、SiNのプラズマ支援原子層堆積 (PE-ALD)、SiNプラズマ支援原子層エッチング (PE-ALE)、金属の熱ALE、容量結合型プラズマ (CCP)の流体モデルシミュレーション解析、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輻射(CR)モデルを組み合わせたプ ラズマ発光分光の予測、機械学習によるAr RF CCP 放 電の代理モデル構築等である。

プラズマの医療・バイオ応用に関しては、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酸化物のスパッタ リング堆積および ALD 研究、および、プラズマと液体 の相互作用に関する数値シミュレーション研究を行っ 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. SiCl4 曝露 Si 表面における昇温脱離実験(TDS)

デバイス構造が高密度化及び複雑化するにつれ、原子 スケールの表面の制御が求められている。SiNの原子 層堆積(ALD)プロセスには、シリコン(Si)および塩素 (Cl)を含む ALD 前駆体が用いられている。

本研究では、ALD 前駆体ガス飽和吸着時の塩素の表 面吸着量の温度依存性を明らかにするため、SiCl₄およ び分子線を照射した Si(100)表面に対して、昇温脱離実 験(TDS)を行った。尚、本研究で、分子線を用いて SiCl4 を曝露する理由は、照射室の内壁等の試料以外の表面 に吸着した前駆体も試料加熱により脱離するため、そ れら生成物とSi 試料表面から脱離してくる生成物とを 切り分けるためである。分子線照射条件は、フラック スを 10¹⁵ molecules/cm²/s とし、このフラックスで 60 分 間 SiCl₄ を照射した場合、Si 表面には 1000 L (1 Torr×1000 sec)の SiCl₄ が曝露されている。過去の研究か ら 1000 L の SiCl₄の曝露で SiCl 終端(塩素終端)表面が 形成されることが報告されている[1]。SiCl 終端(塩素終 端)表面を通電加熱により昇温させ、表面から脱離して くる生成物を四重極質量分析装置(OMS)を用いて行っ た。試料の昇温速度は、5℃/秒として、850℃まで昇温 した。

Figure 1. は、基板温度 282℃に設定した Si(100)に SiCl₄分子線を 60 分間照射した後、昇温脱離測定を行な い、得られた SiCl(mass 63)信号強度である。Figure 1. より SiCl 信号は、試料温度が 600℃から 700℃の間で 最大となった。過去の研究から塩素終端 Si 表面から基 板温度が約 600℃で SiCl₂が脱離することが報告されて おり、QMS 内部で電子衝撃により生成物をイオン化す るため、SiCl₂ は SiCl+として測定される[2]。観測され た SiCl(mass 63)の信号は、SiCl₂が表面から脱離してい ることを示している。SiCl₄曝露の場合、基板温度が変 化しても、SiCl 信号強度の波形は変化せず、基板温度 依存性を示さないことが明らかとなった。



Fig.1: SiCl曝露時の Si(100)表面から脱離する SiCl量



Fig.2: WF_+照射時の SiO2 深さ方向プロファイル

3. フッ化タングステンイオンによる SiO₂ エッチング 反応の評価

三次元構造を有する半導体素子の製造プロセスにおい て、High Aspect Ratio (HAR)エッチングプロセス技術の 開発が不可欠である。HAR エッチングでは,孔底に対 してエッチング速度が低下するため、エッチャントの 供給が課題である。したがって、より反応性の高いエ ッチャントの探索が必要とされている.プラズマ中の 活性種の中でイオンは反応性が高く孔底に効率よく輸 送されることが知られている。Fを多く含む反応性イ オンとの表面反応を理解することが、HARプロセス開 発において重要である。そこで,本研究では Fを多く 含む WFx⁺イオンと SiO₂ との表面反応に着目し、イオ ン照射実験を行った。

本実験では質量分離イオンビーム装置を用いて、W ガスのアーク放電からWF5⁺イオンを生成し、入射エネ ルギーを2keVとしてSiO2にWF5⁺イオンビームを照射 した。照射後の試料はX線光電子分光装置(XPS)を用い て表面の組成および化学結合状態を評価し、また、深 さ方向分析も行った。

Figure 2 は、WF5⁺イオンビームを 2 keV で SiO₂に照 射した際の試料の深さ方向の組成を示したものである。 いずれの場合も表面付近に W が存在することが分かっ た。入射イオン(WF5⁺)に F が多く含まれているにも関 わらず、照射後の表面の F の割合は少なく、F は表面 に残留せず脱離したと考えられる。SiO₂ 表面はタング ステンが堆積し、エッチング反応を阻害する可能性が あることが明らかになった。

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。 そこで、機械学習を用いて少量のシミュレーションデ ータで学習させたプラズマパラメータ予測モデルを作 成し、未知のプラズマ生成条件におけるプラズマパラ メータ分布を効率よく予測可能にする研究を進めてい る。

学習データには、国立陽明交通大学(台湾)の Kuan-Lin Chen 博士によって 2 次元流体モデルで計 算された、特定の装置における各種プラズマパラメー タ分布を用いた。電極への印加電圧(peak-to-peak)は 200-500 V、装置チャンバー内のガス圧は 5-120 Pa とし、ガス種はアルゴンのみとした。機械学習の手法 はニューラルネットワーク(NN)を用いた。プラズマの 生成条件(印加電圧とガス圧)及び装置内での位置座 標を記述子とし、その位置における各種プラズマパラ メータを同時に予測する NN 構造とした。装置内の各 地点におけるプラズマパラメータを網羅的に予測する ことで、そのパラメータの2次元空間分布予測を得た。 Figure 3 に予測の一例として、電子密度分布の数値シ ミュレーションデータと NN モデルによる予測結果と の比較を示す。紙面の都合でここには示していないが、 本研究で作成した NN モデルを用いることで、電子温 度分布やアルゴンイオン密度分布などのその他プラズ マパラメータ分布も同時に得ることが出来る。



Fig. 3:数値シミュレーションによる電子密度分布と、 機械学習モデルによるその予測結果との比較

5. プラズマ表面相互作用シミュレーション

プラズマ表面相互作用に関するシミュレーション研究 のうち、ここでは、SiN の原子層エッチング (ALE) プロセスに関するシミュレーション結果を紹介する。 本研究では、Si 基板上に形成した SiN 膜に、ハイドロ フルオロカーボン(HFC)から生成したプラズマによる ラジカル堆積の後、比較的低エネルギーのAr+イオン照 射を行った ALE プロセスの数値シミュレーションを行 った。研究の目的は、SiN の ALE プロセスにおける最 終段階で、SiN が完全除去されるときに、下地の Si 基 板に与えられるイオン照射ダメージを明らかにするこ とにある。実験的には、HFCの堆積(堆積ステップ)、 Ar+イオン照射(脱離ステップ)の次に、残留の HFC 層の除去を行う短時間のO2プラズマ照射(炭素膜除去 ステップ)の3ステップALEのデータがある。本シミ ュレーションでは、Si 基板上に堆積した1nm 程度の 厚さの SiN 膜に、0.5 eV の CH₂F ラジカルを 1nm 程 度(dose 量にして、1.5×10¹⁶ cm⁻²) 堆積し(堆積ステ ップ)、その後 Ar⁺ イオンを一定のエネルギーで 5.9 ×10¹⁵ cm⁻² 照射する(脱離ステップ)。その後、O+イオ ンを 1.0 ×10¹⁵ cm⁻² 照射して、表面に残った残留のポ リマー膜の大半を除去する(炭素膜除去ステップ)。こ の3ステップを1サイクルとする数値シミュレーショ ンで、2 サイクルまでの表面エッチングを評価した。 SiN ALE においては、通常、Ar+ イオン照射エネルギ ーは比較的高く、通常、SiN の Ar+ イオン照射による 物理的エッチングの閾値よりもはるかに高い値のエネ ルギーが使われ、本研究でも、75 eV から 300 eV の範 囲のAr+ イオン照射を評価した。これは、HFCを用い

た SiN ALE では、ポリマー膜(炭素膜)の堆積量が一

般に多く、低いエネルギーの Ar+ イオン照射では、十 分なエッチング反応やポリマー膜の除去が行われない ためである。Figure 4 は、150 eV Ar⁺ イオン照射によ るALEにおける表面近傍の共有結合密度の深さ方向の 分布を示す。深さの原点は、ALE 開始前の SiN 膜の表 面の位置であり、SiN と Si の境界は、約 0.9 nm の深 さのあたりに存在した。(a)は、第一サイクルの脱離 ステップ終了後・炭素膜除去ステップ開始前の結合状 態であり、まだ、Si-N の結合が残っているから、SiN 膜が完全に除去されていないことがわかる。(b)は、第 二サイクルの脱離ステップ終了後・炭素膜除去ステッ プ開始前の結合状態をしめし、SiN 膜が更に除去され て、Si-N 結合密度が下がっていると同時に、Si-C 結合 が増加していることがわかる。Si-C 結合は、比較的結 合エネルギーの高い共有結合であり、イオン照射によ って、C 原子は、Si 原子と共有結合を形成することに より、Cの堆積が進むことがわかる。また、第1ステ ップ後は、SiN 膜は、膜厚が広がり、Si 基板も、約 0.5 nm ほどの深さ(-0.8 nm から-1.3 nm ぐらいの範囲) で密度が減少しており、イオン衝撃によるダメージが 形成されていることがわかる。選択性の高い ALE とは いえ、150 eV の照射では、SiN と Si の界面のが全く影 響を受けないわけではないことがわかる。これらの結 果は、実験結果とも、定性的によく合っている。



Fig. 4: SiN ALE における第一サイクル後 (a) および、 第 2 サイクル後 (b) の共有結合数密度の深さ方向分布 数値シミュレーション結果

SiN は Si 基板上に形成されており、SiN を完全除去す る最終段階における、Si 基板へのダメージを評価して いる。脱離ステップにおける Ar+イオンの照射エネルギ ーは 150 eV である。Si 基板の Si-Si 結合が、基板内部 における主要な結合であり、わずかに残る SiN 膜の Si-N 結合もみられるが、ALE プロセスにより新たに S-Cの結合が生成されてことがわかる。

6. イオンビーム支援薄膜堆積研究

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。我々は、 IBICVD 法を用いて以下の4つの実験を行った。

- (1) メチルシランとジメチルシランは、プラズマ CVD などによる炭化ケイ素(SiC)の成膜の際の原料と して利用されている。我々は、0.3 sccmの流量で、 メチルシランを基板に吹き付けつつ、そこに 100 eV 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、炭素をほぼ含有しない 酸化ケイ素の成膜が可能であることを実証した。一 方、ジメチルシラ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っ たが、この場合には膜に少量の炭素が含まれた[3]。
- (2) 熱 CVD の原料にメチルシランを用いれば、容易に SiC を成膜できる。近年、メチルシランをイオンビ ーム成膜法の原料として用いた研究も報告されて いる。我々は、メチルシランを用いた CVD 成膜プ ロセスに、メチルシランから作成した SiCHs⁺イオ ンを同時に照射し続けるという、全く新しい試みに 取り組んだ。その結果、550°Cという低温の基板に おいては、熱 CVD、イオンビーム成膜ともに SiC を成膜することはできないが、熱 CVD に SiCHs⁺ イオンビームを重畳した場合には、両手法のなんら かの相乗効果により SiC が成膜された[4]。
- (3) ジメチルシランは、その分子中に、ケイ素原子を1 個、炭素原子を2個持っているため、ジメチルシラ ンを用いた熱CVDやCat-CVDによる成膜実験では、 炭素が過剰なSiCになる。我々は、ジメチルシラン を用いた熱CVDプロセスにより成膜中のSiC膜に、 同時にアルゴンイオンビームを照射し続けること により、炭素過剰な状態を改善できることを実証し た。これは、照射したアルゴンイオンビームが、膜 中の炭素原子を選択的にスパッタしたためと考え られる[5]。
- (4) IBICVD を酸化ケイ素膜の形成に用いる場合には、 イオンビームとして酸素が用いられる。しかしなが ら、酸素イオンは強い反応性を持つため、酸素イオ ンビームを用いた実験では、基板上の本来は酸化す べきではない箇所までもが酸化してしまう。一方、 TEOS はその分子中に1個のケイ素原子と4個の酸 素原子を持つため、TEOS を原料に用いる場合には、 酸素イオンビームを用いる必要はない。我々は、0.7 sccmの流量で TEOS を基板に吹き付けつつ、そこ に100 eV のアルゴン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、炭素をほぼ含有 しない酸化ケイ素の成膜が可能であることを実証

した[6]。

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)、科学研究 費基盤研究(A)、(C)、日本学術振興会(JSPS)拠点 形成事業、JSPS 特別研究員、JSPS 外国人研究者招へい 事業(外国人特別研究員)、大阪大学フェローシップ「量 子リーダー人材(QLEAR)」のほか、アズビル(株)、 (公財)カシオ科学振興財団、キオクシア(株)、(株) サムスン日本研究所、ソニー(株)、東京エレクトロン

(株)、(株) 日立製作所、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)、海渡貴司准教授(大阪大 学医学系研究科)、生田雅人氏(同)、森川良忠教授(大 阪大学工学研究科)、濱田幾太郎准教授(同)、杉本敏 司准教授(同)、竹内孝江准教授(奈良女子大学)、Uwe Czarnetzki 教授(Ruhr Univerity Bochum:ドイツ)、Tsanko Tsankov 博士 (同)、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)、 Hsing Che Tsai 氏 (同)、Kinga Kutasi 博士 (Wigner Research Centre for Physics: ハンガリー)、Magdaleno Vasquez Jr. 准教授(Univerity of Philippines, Diliman: フィリピン) に心より謝意を表する。

参考文献

- L. J. Whiteman, S. A. Joyce, J. A. Yarmoff, R. McFeely, L. J. Terminello, Suf. Sci. 232 (1990).
- [2] J. Matsuo, K. Karahashi, A. Sato, Jpn. J. Appl.Phys.**31**(1992).
- [3] S. Yoshimura, et al., Thin Solid Films 760 (2022) 139508.
- [4] S. Yoshimura, et al., AIP Adv. 12 (2022) 115104.
- [5] S. Yoshimura, et al., Nucl. Instr. Meth. B 527 (2022) 40.
- [6] S. Yoshimura, et al., Heliyon (submitted).

インバータプラズマの研究と応用

杦本敏司

1. はじめに

低圧力の気体に高電圧が加えられて生じるプラズマ は、適度な電流が安定して流れ、ほぼ常温が保たれてい る.しかし、このプラズマの内部では自由電子が飛び 交い、物理・化学的に活性な状態にあり、常温では起こ らないプロセスが容易に進み、その応用としては、最 新の表面処理技術にはなくてはならないものとなって いる.本研究室では、このようなプラズマの物性的な 作用に着目し、基礎的な研究、並びにプラズマプロセ スや材料の開発などのプラズマ応用について取り組ん できた.

ここでは、これまでに行われた研究の中から、インバ ータプラズマと呼ぶ独自に開発したプラズマとその応 用について紹介する.

2. インバータプラズマ

本プラズマを励起する電源には、両極性で短パルス電 圧を低~中周波数で繰り返し発生させる電子回路を用 いている.つまり、電圧パルスでプラズマを発生させ るとともに、そのパルス波形を介して、低電力から高 電力まで、きめ細かいプラズマ制御を可能とする特長 がある.この電源は、モーター制御用のインバータ式 電源に似ていることから、我々は、本プラズマをイン バータプラズマと名付けた^{1,2)}.そして、従来のプラズ マの代替えというよりは、このプラズマを利用した新 しいプロセスの考案を方針とする研究を行ってきた.

3. 高分子フィルムの表面改質処理

インバータプラズマは、ソフトな処理が必須である 低融点/極薄の有機材料の表面処理・CVD 成膜処理を得 意とする.たとえば、高分子フィルムにプラズマを照 射すると接着剤や印刷インクの付着性(親水性)が改善 されることは以前から知られていて、図1に示すよう にポリエチレンフィルムの親水性の改善効果を確認し ている³⁾.さらにインバータプラズマにより処理され た表面は、従来の処理方法と比較して、蒸着膜の付着 力がより高く、しかも効果に持続性があることを確認 した⁴⁾. 今のところ、インバータプラズマが強い処理 効果を持つ理由はまだ不明であるが、フィルム表面に



図1 高分子フィルム表面の親水化処理 左) サンプル:LDPE(t0.1mm), 雰囲気:Ar 450Pa,印加パルス±480Vp(20kHz 換算)、接触 角:水,右)パルス電圧を可変した場合

広く均一なプラズマが安定に生成できることが関係し ていると考えている.

なお、本テーマは、特別設備として設置され樹脂基 板の巻取り機構を持つ大面積プラズマ製膜装置でも研 究を進め、特にパシベーション膜の形成やナノ粒子プ リンティングの研究で成果があった.また、質量分析 器、分光器、静電プローブ等の計測器を設置し、「プラ ズマ装置」側から処理性能の向上の研究を図った.

4. カーボンナノチューブ(CNT)形成実験

インバータープラズマ装置の平行平板電極の片側(下側 電極)に基板ステージおよび加熱ヒーターを設置した.そ して、プラズマ気相成長(PCVD)法により、図2に示すよ うなメタンガスを材料とする CNT が Ni 基板全体(φ100 mm)にほぼ均一に形成されることを確認した⁵⁾.このこと は、より大面積の基板にも特別な工夫なしに CNT が形成 できることを示している.



図2 インバータプラズマにより形成した CNT 左)プロセスモデル 右)透過型電子顕微鏡像チ ューブの直径は φ 25~50nm. Ni 触媒粒子 が黒く見えている.

5.天然ガスの改質

天然(CH₄)ガスに含まれる炭素成分と水素ガスとを分離(改質)して別々に利用すればCO₂の排出抑制につな がる.プラズマによる改質処理は、CO₂を発生しない利 点を持つ.本研究では、インバーター電源によるプラズ マ励起法自身の効率の良さと、Fe 触媒を併用すること に特徴がある^の.図3に改質プロセスモデルと改質実験 結果例を示す.



 図3 CH₄ガスの改質プロセスのモデルと実験結果 左から、CH₄ガスの供給→放電→炭素固定(*T*_n) →水素(メタン混合)ガスの取出し、を示す.右)実験 結果 基板温度 T₁における炭素堆積量(回収量):

6. スパッタ成膜における Ar⁺アシスト効果

黒点,および水素発生速度:の測定例

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 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.さらに,膜質の改善の ためにも,膜の形成途中において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.本研究では、このAr⁺アシスト効果 がもたらす膜の結晶配向性等について、実験とシミュ レーションの比較を行った⁷⁾.

まず,実験方法について説明する.実験装置は,イン バータプラズマ装置を用いた.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.

成膜基板はSi (100)ウェハ(10mm 角),ターゲットは 金(Au)を用いた.スパッタのためのパルス電圧は一定 にし、Ar⁺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.

次に、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 とスパッタ過程を分けてシミュレーションを行った. 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 多結晶基板とした.計算結果の一例として、 入射エネルギーが 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. 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.

7.おわりに

以上,本研究室で行われた最近の研究を駆け足で紹 介しました.紙面の都合で割愛しましたが,他に印象 に残る研究としては,生体親和性膜の成膜と特性の評 価,ナノ粒子の焼結実験,各種プラズマの分光計測, ラマン光のその場計測,水素プラズマによる還元実験, 様々なポリマー表面の改質処理,様々なスパッタ膜の 形成実験,グラフェン形成実験があります.

また,プラズマに関連して開発したり,改良した装置がいくつかあります.ここでは,関連するキーワードとして,以下に列挙しておきます.渦電流,金属プラズマ(同軸プラズマガン),金属イオンビーム,プラスチック・シンチレータ,臨界モニター,DLC,ガラス基板,RF,静電プローブ,分光トモグラフィなどがあり,各種の装置・システムを主体とする研究も行ってきたことが思い出されます.

謝辞: 各研究は各所の皆さまの協力を得ました. 感謝 いたします.

文献:

- 1) S.Sugimoto et al., Proc. ICPP96-2 (1996)1826.
- 2) S. Sugimoto *et al.*, Surf. Coat. Technol. 136 (2001) 65. S. Takechi *et al.*, Surf. Coat. Technol., 136 (2001) 69.など
- N. Murakami *et al.*, Surf. Coat. Technol. 136(2001) 265.,
- 4) 杉本他, コンバーテック 2006 年 2 月号(2006) 78.
- Sugimoto, S. *et al.*, J. Plasma Fusion Res. Ser. 8 (2009) 522.
- S. Sugimoto *et al.*, the 11th APCPST and 25th SPSM, 3-P87 (Kyoto, Oct.4,2012).
- 7)加藤他, 応物学会講演会(2021 秋) 22a-P08-9. など

プラズマ殺菌から過硝酸を用いた新規殺菌方法の開発へ

北野勝久

1. プラズマ誘起液中化学反応場

我々は大気圧低温プラズマ[1]を用いて液体中でプ ラズマプロセスを行うことに着想点を得て、各種のバ イオ応用研究を進めており[2,3]、特に人体や細菌に 照射することで治療・殺菌効果等を期待する、生体への 適用に注力してきた。生体は濡れ環境であることから、 プラズマにより気相中から供給された化学種が液中で 化学反応を生じさせる、プラズマ誘起液中化学反応場 というコンセプトが重要であると考え、プラズマによ り生じたマクロな生体への影響だけでなく、その反応 素過程である化学種同士ならび化学種と生体分子の反 応に関して局所的な空間分布を考慮したミクロな反応 場の理解を並行して進めてきた。

従来から行われている乾燥状態の固体物に付着した 細菌の殺菌ではなく、洗浄後の濡れた医療機器や人体 そのものに対するプラズマ殺菌・消毒に関して重要と なる液中における殺菌に着目してきた。その反応素過 程はプラズマ医療やプラズマ農業などのバイオ応用の それと類似しており、プラズマ照射により溶液中で化 学反応を増進させるというプラズマ誘起液中化学反応 場というコンセプトが重要である。プラズマそのもの が生体反応へ直接的に影響を与えるわけではないため に、供給された化学種が生体分子と化学反応を起こす など作用機序を解明することは重要であるにもかかわ らず、検証はほとんど行われておらず、手探りで研究を 進められているのが当該分野の現状である。

2. 低 pH 法を用いた液体殺菌技術

近年のコロナ禍で殺菌消毒技術がにわかに注目され るようになっているが、それ以前から、プラズマ殺菌の 研究は長年にわたって継続して行われてきた。かねて より院内感染や医原病などの問題が取りざたされてお り、医療現場における殺菌(人体に無害なレベルまで殺 菌する「消毒」やあらゆる微生物を完全に殺菌する「滅 菌」など)に対してプラズマを用いた様々な取り組みが 行われている。殺菌対象物として、医療器具のみなら ず、薬品、人体など、幅広いものが検討されており、目 的に応じたプラズマ装置の研究開発が世界的に進めら れている。 プラズマは、その生成条件により温度、密度、活性種 の種類など多様なパラメーターを持つため、プラズマ 殺菌と言ってもその作用メカニズムは多様である。こ のようなプラズマ殺菌技術の実用化においては、対象 物に適したプラズマ装置を構成する必要があり、熱負 荷などによる基材へのダメージを最小限にしつつ、残 留毒性の無い短寿命活性種を利用した新しい殺菌法の 開発が要望されている。

プラズマ殺菌の研究は医療器具滅菌を想定して、主 に乾燥した気相条件で行われており、多くの知見が得 られている。しかしながら、微生物が成育する場所は一 般的に水分が多く、乾燥させることなく殺菌を行う必 要がある場合も少なくない。濡れ環境、すなわち水溶液 中での殺菌技術を開発することは非常に重要である。

大気圧低温プラズマを利用することで、従来では難 しかった液体に対するプラズマプロセスも容易になっ てきた。しかしながら、濡れた医療器具を殺菌すること や、外科や歯科の治療で生体に対して消毒を行う場合 には、対象となる微生物は体液やバイオフィルム等の 含水媒質で囲まれているため、液中殺菌(プラズマと微 生物の間に液体が存在する条件下での殺菌)を行うこ とが必須となる。この場合、介在する液体(水)自体が イオンや電子など多くの活性種を吸収(失活)してしま うため、対象とする微生物まで活性種が届きにくく、一 般的には殺菌力が激減する。

液中殺菌の効果を確認するため、蒸留水に分散させた大腸菌(10⁷ CFU/m1)に大気圧低温プラズマジェットを照射する実験を行った。菌液0.5 mlを直径16 mmの容器に入れ(菌液の深さは約2.5 mm)、液表面に直径1 mm 程度のジェット先端が接触する条件下にて殺菌実験を行った。その結果、90秒まではほとんど殺菌されないものの、その後120秒までのわずか30秒の間に生菌数が6桁以上一気に減少し、検出限界以下となった。水溶液を分析したところ、プラズマ照射に比例して、溶存 N0_x-が増加することで pH が徐々に降下していた。

pH を固定した条件で実験を繰り返したところ、この 殺菌効果は溶液のpH に大きく依存していることが分か った。溶液の pH を一定以下の酸性に調整することで、 プラズマによる殺菌力を劇的に向上させることに成功 した[4, 5]。この pH 依存性は、大腸菌だけでなく、乳 酸菌のような好酸性菌を含めて、実験に用いたすべて の微生物で確認されており、栄養細胞のみならず細菌 芽胞の不活化にも成功している。酸性にすることで中 性に比べて殺菌力を100倍程度上昇させることができ、 この殺菌技術を我々は「低 pH 法」と名付けた。この微 生物の種類によらない一般性は、pH によって濃度また は安定性が変化するなんらかの液中活性種の存在を示 唆している。化学平衡による濃度変化の場合、実験結果 から反応速度論的な評価を行ったところ、この活性種 の酸解離定数 pKa がおよそ 4.6 であると予想された。

ここで、活性酸素 (ROS: Reactive Oxygen Species) の中でも特にスーパーオキシドアニオンラジカル (0₂⁻・) に注目した。プラズマにより液中に生成される活性種 の多くは寿命が非常に短いが、0₂⁻・は高い反応性と殺 菌力を持ちながら、ラジカルとしては比較的長い寿命 (~10 秒)を持つため、溶液中である程度拡散できる と考えられる。さらに、0₂⁻・は水溶液中では水素イオン と結合してヒドロペルオキシラジカル (HOO・)を形成 する。この HOO・は電荷を持たないため微生物の細胞膜 を容易に通過でき、その結果、0₂⁻・と比較して極めて高 い殺菌力を持つ。この 0₂⁻・と比較して極めて高 い殺菌力を持つ。この 0₂⁻・とHOO・は(1)式で示す ような化学平衡の状態にあり、pKa は 4.8 であること が知られている。この数値は殺菌実験の結果から予想 された活性種の pKa と非常に近い値である。

HOO • \neq 0₂⁻ • + H+ (1)

このような 02⁻・の関与を確認するために、02⁻・を特 異的に消去する酵素であるスーパーオキシドディスム ターゼ (SOD)を菌液に加えて殺菌実験を行ったところ、 生菌数が 2 桁以上増加、すなわち殺菌力が大きく低下 することが確認されことから、02⁻・がプラズマによる 液中殺菌に大きく関与していることが確かめられた。

これらの結果を合わせて考えると、低 pH 法による殺 菌メカニズムは次のようなものであると予想される。 酸性の水溶液中では、02⁻・の多くは水素イオンと結合 して HOO・となり溶液中を拡散する。HOO・は液中に存 在する微生物の細胞膜を通過し、細胞膜および細胞内 部の脂質やタンパク質などにダメージを与え、微生物 を死滅させる。この殺菌メカニズムにおいて極めて重 要な位置を占めているのが HOO・であり、その存在比を 高める為にも pH を 4.8 以下に調整することが殺菌力を 高めるためには望ましい。

こうした大気圧低温プラズマによる液中殺菌機構に 関する新しい知見は、プラズマ殺菌技術の医療応用へ の新しい道を開く。例えば、人体の傷口の表面に酸性液 体を塗布しておき、プラズマジェットを照射すること により、表層のみに適切なプラズマ消毒を施すことが 可能となる[6]。人体の体液は pH を中性に保とうとす る緩衝能を有しているために、人体に対してプラズマ 消毒を行おうするならば、この低 pH 法は必須の技術に なるであろう。

しかしながら、02⁻・(H00・)の寿命は数秒程度であり、 プラズマにより気液界面に供給されたとしても、mm オ ーダーの深さを持つ溶液内には十分浸透(拡散)する事 はできない。この物理化学的な事実より、プラズマを照 射されている水溶液中に、02⁻・を放出するなんらかの 前駆体が存在すると帰結するに至った。

3. プラズマ処理水を用いた殺菌技術

低 pH 法はプラズマと液体を直接接触させた場合のみ ならず、例えば放電ガスのアフターグローを4 m 程度 のチューブで延長した間接的な照射の場合でも有効で あることが分かった。さらに研究を進めるなか、プラズ マを照射した水であるプラズマ処理水を用いた間接的 なプラズマ殺菌でも有効であることがわかった。

純水ヘプラズマを照射することで作製したプラズマ 処理水を、照射後一定時間をおいてから菌液と混ぜる ことで殺菌持続性を評価した。生菌数の単位時間当た りの対数減少値(LogR)から殺菌力の評価が可能であ る。プラズマ処理水の殺菌力は時間とともに指数関数 的に減少したため、殺菌因子が一次反応、すなわち自己 分解により失われていることが推察された。殺菌力の 保持時間は室温では数分程度と比較的短いことから、 プラズマ処理水中の殺菌因子は、寿命が非常に短い OH・ や¹0₂等でも、比較的寿命が長いオゾンや過酸化水素と いった化学種でもないと考えられた。

室温にて数分で失活する特徴を有していたことから、 温度依存性に着目して、さまざまな温度における殺菌 力の半減時間を実験的に求めた。低温であるほど長時 間保存できることがわかり、アレニウスプロットから、 この一次反応による分解反応の活性化エネルギーは11 0 kJ/mol 程度であると判明した。また、プラズマ処理 水中においても、低 pH 条件下で殺菌力が向上すること が判明したことから、プラズマ直接照射と同様に 02-・ が殺菌に関与していることが予想された。そこで、電子 スピン共鳴 (ESR: Electron Spin Resonance) 装置を 用いてプラズマ処理水中の 02⁻・の測定を行った。ESR 測 定では磁場掃引に数分程度の時間がかかるということ もあり、スピントラップ剤を用いて 02-・を化学的に安 定化させて測定を行うスピントラップ法を用いた。ス ピントラップ剤として CYPMPO を用い[7]、時間毎に得 られた溶液中の 02-・アダクト信号の減衰を温度制御下

で評価をしたところ、殺菌実験で得られた活性化エネ ルギーと同等であった。この結果からも、プラズマ直接 照射のみならずプラズマ処理水においても、02⁻・が低 p H 法で重要な役割を果たしていることがわかるが、プラ ズマ処理水の殺菌活性の半減時間は、一般に知られて いる 02⁻・の半減時間よりはるかに長いため、なんらか の前駆体が生成されていると推察した。

プラズマ処理水の殺菌活性の半減時間が高い温度依 存性を示すことから、プラズマ照射時に水の温度を十 分に下げておくことで、プラズマ処理水の殺菌力を向 上できると考え、装置全体を冷却可能なプラズマ照射 装置を開発した。得られたプラズマ処理水の殺菌力の 絶対値を評価するために、希釈した処理水で Bacillus subtilis (枯草菌)の芽胞懸濁液に対する殺菌実験を 行ったところ、低 pH 条件下で高い殺菌力が得られた。 このデータから、原液(100%)は細菌芽胞の菌数を1 0⁻²²にする従来に無い画期的な殺菌力を有していた。チ ック・ワトソンの法則に基づいて他の殺菌剤との比較 実験を行ったところ、我々のプラズマ処理水の殺菌力 は、100%の過酸化水素に相当する事が分かった。プラズ マ処理水として報告されている中では世界で最も高い 殺菌力を有している。

この実験結果を実用的な面から考えると、プラズマ 処理水の殺菌力は、室温では分オーダーの半減時間で あり使用する前に失活してしまうが、冷蔵・冷凍するこ とにより数時間~数ヶ月オーダーで保存が可能になる ことを意味している。一方で、実験で得られたアレニウ スプロットから体温での半減時間は数秒と推察され、 生体への消毒で用いる際、残留毒性が少なく、人体に対 する為害性が極めて少ない殺菌法であると考えられる。 一般的な薬品でこのような殺菌力を得るためには劇薬 とされる薬液濃度が必要であるが、プラズマ処理水は 上記の通り体温では数秒程度で失活するため、生体の 表面のみを殺菌する消毒薬として、生体為害性の少な い理想的な薬液と期待できる。

プラズマ処理水の殺菌力は低 pH 条件で殺菌力が向上 し、02⁻・の関与が示唆されることから、本質的に低 pH 法と同じ物理化学機構が関与していると考えられる。 消毒に好適な半減時間をもつプラズマ処理水による殺 菌は安全な消毒方法として将来が期待でき、歯科分野 での実用化を目指して、ヒト抜去歯を用いたう蝕モデ ルや実験動物を用いた根管汚染モデル等の殺菌実験を 進め、高い殺菌力が得られることが確かめられた。

4. プラズマ処理水中の有効成分

プラズマ処理水の研究は世界中で行われているが、

我々の開発したプラズマ処理水は圧倒的に高い殺菌力 を有しており、熱失活を防ぐために低温で保持した水 に照射することと、低 pH 法を利用することから、類似 する他の研究とは有効成分が異なっていると考えられ る。殺菌力の観点からも類似する研究とは4桁程度異 なっており、作用機序は全く別物であると言える。臨床 現場で必要とされる以上の殺菌力を有するプラズマ処 理水が作製できたのだが、実用化のためには成分を明 らかにする必要がある。

プラズマ処理水の生成時に、雰囲気・溶存ガスを 02、 N₂、Air、He に変更したところ、両ガスに N₂が必須であ る事が明らかになり、キー活性種は RNS (Reactive Ni trogen Species) だと推察された。さらに、実験で得 られたプラズマ処理水の物理化学的特性値から、キー 活性種は過硝酸 (HOONO₂、PNA: peroxynitric acid) で あると推察した。過硝酸は亜硝酸と過酸化水素を混合 する事で得られ、その過程でペルオキシナイトライト (HOONO) ならびニトロニウムイオン (NO₂⁺) を経由し ている事が知られている。過硝酸を分離分析可能なイ オンクロマトグラフを新しく開発し[8]、プラズマ処理 水と化学合成した過硝酸溶液の分析を行った。分離後 の成分をフラクションコレクターで順次回収すること で、それぞれの溶液に含まれる各成分の殺菌力の評価 を行ったところ、ピーク位置ならび殺菌活性が一致し たことから、プラズマ処理水の有効成分は過硝酸であ ることが明らかになった。菌液に対するプラズマの直 接照射においても、プラズマ処理水を用いた場合にお いても低 pH 法は有効であることから、過硝酸が HOO・ の前駆体であると考えた。過硝酸はごく一部がHOO・と NO2・に平衡解離するが、プラズマにより生成された過 硝酸が HOO・の前駆体としてプラズマ処理水に残存し、 酸性環境下で高い殺菌力を発揮していたと言える。以 上から、プラズマ処理水の有効成分は RNS である過硝 酸であり、過硝酸から解離した ROS である HOO・が殺菌 因子となって細胞内酸化ストレスを与えて殺菌が行わ れていると結論づけた[9]。論文や特許等の文献検索を 行ったところ、過硝酸による殺菌法は過去に報告が皆 無な世界初の手法であることがわかった[10]。

5. 化学合成した過硝酸による殺菌技術

プラズマ処理水の研究を通じて、過硝酸を用いた殺 菌技術の開発に至ったが、化学合成法を用いれば高濃 度の過硝酸溶液を安価に得られ、実用的にはこちらの 方が望ましい。オキシドール(過酸化水素3%)相当の 殺菌力を示す過硝酸溶液を合成するために必要な原材 料コストは1円/L以下であり、プラズマ処理水では想 定できなかった食品や農業分野への適用も視野に入れ ることが可能になった。化学合成法により2 M 程度の 過硝酸溶液を生成できており、200 倍希釈液で細菌芽胞 (*B. subtilis*)に対するD値(1 LogRに必要な時間) が1 秒程度であった。段階希釈による殺菌実験から求 めた CT 値より、おおよそ過酸化水素 20,000 %、次亜塩 素酸4,200 %、過酢酸100 %相当の殺菌能を有してお り、従来の殺菌剤を凌駕すると判明した。

新規殺菌剤の実用化のためには安全性の評価は必須 である。0ECD 毒性試験ガイドラインに従った動物実験 による安全性試験を外部機関で行ったところ(大阪大 学工学研究科動物実験委員会承認番号 29-7-0)、少なく とも 0.1 Mの過硝酸溶液(過酸化水素 1,000 %の殺菌 力に相当)は、急性毒性(皮膚刺激性、経口)が皆無で あった。また、素材適合性試験も進めており、コンピュ ーター制御で自動連続運転が可能な装置を製作した。 この装置により、1週間の連続運転で1,000 回の試験 が可能となり、様々な材料を評価したが、現在のところ 問題の出た材料は見られていない。

過硝酸は、殺菌力が非常に高いにもかかわらず安全 性が高く、新規殺菌剤として幅広い応用展開が期待さ れる。米国 CDC のガイドラインによると手指消毒薬で は細菌芽胞は十分に不活化できないとされているが、 動物実験で安全性が検証された濃度以下の過硝酸溶液 で、動物の皮膚に塗布した細菌芽胞の無菌化に世界で 初めて成功した。従来の殺菌剤に比べて安全性と殺菌 力の比が優れており、滅菌が可能な濃度でも動物実験 で安全性が示されたのはオンリーワンの殺菌技術であ り、これまで殺菌剤が適用できなかった分野での利用 が期待できる。例えば、歯科分野において細菌感染であ るう蝕の治療法としては、殺菌ではなく物理的な切削 除去しか実用化されていない。これはう蝕部位(感染歯 質)を十分に殺菌できる濃度の殺菌剤は生体為害性が 高いからである。ヒト抜去歯を用いたモデル実験から 過硝酸溶液は感染歯質を無菌化できることが実証され ており、革新的な歯科治療が実現出来るかもしれない。 また、農業分野における種子殺菌では、種子へのダメー ジを回避するために利用出来る殺菌剤の濃度には限界 があり、既存の薬剤で発芽率の維持と高い殺菌力を同 時に実現するのは困難である。一方、過硝酸溶液による 殺菌では発芽率を低下させることなく、細菌感染した 種子を無菌化することにも成功している。

本技術は様々な分野へ適用できると考えており、医 学、歯学、食品、農学分野への応用研究や、反応素過程 に関する基礎研究まで、多くの共同研究をアカデミア ならび産業界と進めている。産学連携により実用化を 推進するために"過硝酸応用研究開発コンソーシアム" を構築しており、多くの企業や国内外のアカデミアが 参画している[11]。

6. 謝辞

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

7. 文献

- [1] 北野勝久、浜口智志、応用物理学会誌、77(4), pp. 3 83-389 (2008).
- [2] 北野勝久、浜口智志:現代化学、東京化学同人、7 月号、p25-31 (2009).
- [3] H. Furusho, K. Kitano, S. Hamaguchi, Y. Nagasaki: Chem. Mater., 21, 3526-3535(2009).
- [4] S. Ikawa, K. Kitano, S. Hamaguchi, Plasma Process. Polym., 7, 1, pp.33, (2010).
- [5] 井川聡、北野勝久、浜口智志、"殺菌方法および装置"、日本国特許第 4408957 号.
- [6] T. Yokoyama, S. Ikawa, K. Kitano, Journal of Physics D: Applied Physics, 52, 265401 (2019).
- [7] A. Tani, Y. Ono, S. Fukui, S. Ikawa, K. Kitano, A ppl. Phys. Lett. 100, 254103 (2012).
- [8] Y. Nakashima, S. Ikawa, A. Tani, K. Kitano, J. Ch romatography A, 1431, 89 (2016).
- [9] S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J. Ph ysics D: Appl. Phys. 49, 405401 (2016).
- [10] 北野勝久、谷篤史、井川聡、中島陽一、日本国特 許第 6087029 号.米、仏、独、伊、西、英で登録済.
- [11] http://www.ppl.eng.osaka-u.ac.jp/pna/.

位置敏感型比例計数管を用いた低エネルギー中性子スペクトロメータ —ビーム状中性子源の設計・製作—

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α粒子とリチウム粒子 によってがん細胞を死滅させる治療法である。

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

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⁽¹⁾。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ことが必要である。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 の中性子エネ ルギー特性、特に熱外中性子のエネルギースペクトル を直接計測できるスペクトロメータの開発を目指し、 その検証のためのビーム状熱外中性子場の設計を行う。

2. スペクトロメータ

著者の研究室では位置敏感型比例計数管を用いた新 しい理論によるエネルギースペクトル測定手法の開発 を進めている。図1に測定原理を示した⁽²⁾。位置敏感型 比例計数管では、管の両端に出力端子が取り付けられ ていて、電荷分割の原理に基づいて中性子が計数管内

村田 勲、玉置真悟、日下祐江

のガスと反応した位置情報を得ることが可能である。 検出ガスは³He を用いた。³He は低エネルギー中性子 に対して高い核反応断面積を有するだけでなく、10⁻¹ ~10⁴eV の広いエネルギー範囲において値がエネルギ ーに対して1対1で定まる。本手法は、位置敏感型比 例計数管によって得られる「反応位置情報」と³He の「核 反応断面積」に基づく応答関数を用いて推定を行う。

いま Y を検出器の深さに対する反応位置分布(以下、 深さ分布と述べる)とし、応答関数Rは中性子エネルギ ーEに対する反応深さ分布と置く。Xをエネルギースペ クトルとすると、Y=R・X を解くこととなる。このプロ セスを spectrum unfolding という。図1に示す通り、 まず位置敏感型比例計数管の入り口から入射する中性 子に対する検出深さ分布を応答関数Rとして作成する。 このとき、³Heの(n, p)反応断面積の特性により、熱外 中性子の中でもエネルギーが低いものは検出器入り口 付近の浅い領域で反応し、エネルギーが高い中性子は 検出器の深い部分でも反応が起こるため、熱外中性子 領域の各エネルギーについて固有の応答関数が作成で きる。Y と R を用い spectrum unfolding を行うことで エネルギースペクトルの推定値を得ることができる。 本研究では、この式を解く手法として、ベイズの定理 基づくベイズ推定法を採用している⁽³⁾。

本測定手法を検証するため、図2 に示すような実験 体系を製作し、大阪大学 14MeV 中性子工学実験装置 OKTAVIAN において中性子照射実験を実施した⁽⁴⁾。その 結果、両者の値の一致は不十分であり、その有効性を示 すには至らなかった(図3)。原因は、検出器側面から 入射する中性子の影響が大きいことが解析から明らか となり、より精度の良い実験を行うためには、ビーム状



図1 スペクトロメータの測定原理

中性子源の製作が重要だとされた。





図3 先行研究の結果

3. 熱外中性子ビーム

3.1 熱外中性子ビームの設計

本研究の目的は、高精度の検証実験を行うため、ビーム状の中性子源を設計・製作することである。図4に新しい検証実験体系の模式図を示した。本研究では、熱外中性子カラムとスペクトロメータとの間に新たにコリメータを導入することで、検出器側面から入射する中性子を遮断することを試みた。スペクトロメータそのものは元々コリメートされているため、この新しいコリメータを「プリコリメータ」と定義し直し、その寸法や材質を比較した。設計すべきパラメータは次の4つである。なお、プリコリメータ性能は、プリコリメータ出口が最も優れているため、スペクトロメータはプリコリメータに接する形でプリコリメータのすぐ後ろに設置することとした。

- ① プリコリメータの材質
- ② プリコリメータの幅
- ③ プリコリメータの穴径
- ④ 熱外カラムとプリコリメータ間の距離



図5 検出器に入射する中性子の成分

設計は、実際にプリコリメータを導入した実験体系 を模擬し、シミュレーション計算に基づいて行った。次 の3つの設計目標を設定し、その指標を満たすパラメ ータを最適値として選定した。図5に検出器に入射す る中性子の3成分(A,B及びC)を示した。なお、検 証実験の対象となるスペクトロメータについては、先 行研究の体系⁽⁴⁾をそのまま導入することとした。

- I. 検出器で検出される A 成分中性子の割合 (Ratio A) ≥ 99%
- II. 検出器で検出される A 成分中性子のカウント数 (Count A) \geq 10⁴ (count per day)
- III. 検出器で検出される B 成分中性子の割合 (Ratio B) ≦ 0.1%

I.とIII.は、プリコリメータを設置することによる ビーム中性子の性能を示す指標であり、II.は検証実 験の性能を示す指標である。検出器の側面から入射す る中性子は深さ分布に間違った信号を与えるため、 Ratio A は 100 % であることが望ましい。しかしその 場合検出器の後方で十分なカウントが得られず、測定 精度が低下してしまう。そこで本研究では検出器側面 から入射する中性子が与える系統誤差を 1 % 以下で あれば許容できるとし、計数誤差も 1 % 以下になるよ うに設計目標を設定した。なお、計数誤差については、 計数値はポアソン分布に従うものとし、 $1/\sqrt{Count A}$ と した。また、1 — Ratio A を系統誤差とし、両方の誤
差の和を評価誤差とした。

3.2 熱外中性子ビームの設計結果とプリコリメータの 製作

本研究の検討によって決定したプリコリメータのパ ラメータと目標値の結果を表 1 に示した。この結果か ら、検証実験の際に得られる Ratio A の条件を満たす ような良好な中性子ビームの製作に成功した。Count A については条件を満たすことができなかったが、この 値は 5 時間照射を基準にした値であり、実験時間を延 長することで条件を達成できる。したがって、本研究で 製作したビーム状中性子源を用いることで、検証実験 を精度よく行うことが期待できる。この結果に基づい て作成したプリコリメータを図6に示した。

表1 設計結果

Material	Polyethylene
Width	70 cm
Hole Diameter	1.6 cm
Distance	3 m
Ratio A	99.5 %
Count A	4.54×10 ³
Ratio B	7.8×10 ⁻⁵
Count A (※ 12 hours irradiation)	1.1×104



図6 製作したプリコリメータ

4. 結論

本研究では、位置敏感型比例計数管を用いた新しい 低エネルギー中性子スペクトロメータの有効性を実証 するためにビーム状中性子源の製作を行った。先行研 究の実験体系について、スペクトロメータの前方を新 たに設計したプリコリメータで覆い、スペクトロメー タに入射する中性子をビーム状に整形することで測定 精度の改善を試みた。

プリコリメータは、①プリコリメータの材質、②プリ コリメータの幅、③プリコリメータの穴径、④熱外カラ ムとプリコリメータ間の距離の4つのパラメータを 設定し、検証実験の体系を模擬したシミュレーション 計算によって設計を行った。設計検討の結果、①ポリ エチレン、② 70 cm、③ 1.6 cm、④ 3 m と決定した。 このとき設計の際に定めた目標値について、 検出器で 検出される A 及び B 成分中性子の割合(Ratio A 及び Ratio B) に関する条件は達成できたものの、検出器で 検出される A 成分中性子のカウント数(Count A)に 関する条件は達成できなかった。しかしその値は 5 時 間照射を基準に決定した数値であり、実験時間を 12 時 間に延長することによって目標値を上回ることができ る。

上記の結果を踏まえ、プリコリメータの製作を終えて いるが、今後は製作したビーム中性子源のビーム性能 検証と低エネルギー中性子スペクトロメータの有効性 検証の 2 つの検証実験を実施予定である。そして、製 作したビーム中性子源を BNCT の要素研究だけでなく、 ラジオグラフィーや検出器校正など、様々な用途に応 用していく予定である。

5. 参考文献

- (1) Locher, G, L. *Am.J.Roentgenol.Radium Ther.* **36**, pp.1-13 (1936).
- (2) Murata, I, Miyamaru, H., "Low-energy neutron spectrometer using position sensitive proportional counter -Feasibility study based on numerical analysis" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 589, pp.445-454 (2008).
- (3) Iwasaki, S., et al. "A proposed algorithm for adaptive computer tomography." *Applied Radiation and Isotopes*, 48, pp.1451-1458 (1997).
- (4) Osawa, Y. et al., "Development of An Epi-thermal Neutron Field for Fundamental Researches for BNCT with A DT Neutron Source", *EPJ Web of Conferences* 153, 04008, 9p (2017)

ナノ磁性ドットアレイを用いたリザーバ

1. はじめに

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

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

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

師関数には非線形な演算が必要とされる排他的論理和

(XOR)を用いた。その結果、この素子は有効数字 3 桁で磁化を読み取ることで、3 個前までの入力情報と XOR 演算を実行できた。

2. ニューラルネットワーク

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

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

ニューラルネットワークには再帰型ニューラルネッ トワーク (RNN: Recurrent Neural Network)、畳み 込みニューラルネットワーク (CNN: Convolutional Neural Network)等、様々なモデルが存在し、それぞ れのモデルが得意とするタスクが存在する。RNN は時 系列データの処理が得意であることから自然言語処理 を活用した機械翻訳や予測変換、音声認識等でよく用 いられ、CNN は画像認識の分野でよく利用される. 我々は RNN の一種である前述のリザーバーコンピュ ーティング (RC: Reservoir Computing) に注目して いる。リザーバーコンピューティングでは、入力情報 をリザーバーが受け取り、情報を処理する。リザーバ ーではノードが情報を保持し、ノード間の相互作用に より情報が処理される。リザーバーが情報を処理した 後、リザーバーが持つ情報に重み付けを行い、出力情 報を得る。また、入力情報に対し、理想の出力を返す 関数を教師関数といい、その出力を教師データという。 リザーバーの出力が教師データに近づくように出力の 重み付けのみをトレーニングする。リザーバーコンピ ューティングでは出力時以外の重みが固定であるため 磁気的な相互作用を用いやすい。

2019 年度から検討している磁性ドットアレイは長 方形状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20nm、厚さは10nmで、磁性ドットの間 隔は縦・横共に40nm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(詳細は昨年度の報告書を参考



図1 磁性ドットアレイにおける情報の定義

にしていただきたい)。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⁽⁹⁾を参照していただきたい。

図2は計算における各ステージでのドットの磁化状 態(磁気異方性の状態)である。ステージが進むに連 れて、ドットにおける磁気異方性が変化している。

$$\underbrace{\bullet}_{z \to x} \bullet K_{u}(t) = K_{u,max} \bullet K_{u}(t) = K_{u,min}$$

各ステージにおける磁気異方性の変化。

今後は、さらに計算を進め、信頼性の高い演算素子 の実現の可能性を明らかにして行く。

3. まとめ

本研究では、磁性ドットアレイによるリザーバーコ ンピューティングの可能性を調査した。現在は、リザ ーバーコンピューティング行う理想的な構造を探索中 である。

文献

- (1) I. Nashiyama, OYOBUTURI, 59 (1990) 933-936.
- (2) S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi and M. DeHerrera, *IEEE Trans. Magn.*, **35** (1999) 2814-2819.
- (3) S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, and R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner and W. J. Gallagher, J. Appl. Phys., 85 (1999) 5828-5833.
- (4) K. Toyoki, Y. Shiratsuchi, A. Kobane, C. Mitsumata, Y. Kotani, T. Nakamura and R. Nakatani, *Appl. Phys. Lett.*, 106 (2015) 162404.
- (5) S. Fukami, T. Anekawa, C. Zhang and H. Ohno, *Nature Nanotechnology*, **11** (2016) 621.
- (6) S. Miwa, K. Matsuda, K. Tanaka, Y. Kotani, M. Goto, T. Nakamura and Y. Suzuki, *Appl. Phys. Lett*, **107** (2015) 162402.
- (7) Y. Shiratsuchi, H. Oikawa, S. Kawahara, Y. Takechi, T. Fujita and R. Nakatani, "Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy at Co(111)/a-Cr₂O₃(0001) Interface", Applied Physics Express, 5 (2012) 043004.
- (8) Y. Shiratsuchi, K. Wakatsu, T. Nakamura, H. Oikawa, S. Maenou, Y. Narumi, K. Tazoe, C. Mitsumata, T. Kinoshita, H. Nojiri and R. Nakatani, "Isothermal Switching of Perpendicular Exchange Bias by Pulsed High Magnetic Field", Applied Physics Letters, 100 (2012) 262413.
- (9) 辻本知輝、野村 光、古田大志、鈴木義茂、中谷亮 一、電子情報通信学会技術研究報告、ITE42-15, (2018) 11-14.
- (10) H. Jaeger, GMD Report (2001) 148.
- (11) W. Maass, T. Natschläger and H. Markram, Neural Computation, 14 (2017) 2531-2560.
- (12) H. Jaeger, Science, 304 (2004) 78-80.
- (13) D. Verstraeten, B. schrauwen, M. D'Haene and D.Stroobandt, Neural Networks, 20 (2007) 391-4

t

材料・構造・機能設計研究部門機能分子材料設計分野

ニッケル五核錯体を用いた二酸化炭素雰囲気下における アルケン類の電気化学的ヒドロカルボキシル化反応の開発

正岡重行

1. はじめに

二酸化炭素を Cl 源として用いたアルケン類のヒド ロカルボキシル化反応は,環境負荷低減に加え,容易 に入手可能な原料から多種多様なカルボン酸を合成し うる有用な分子変換法である。これまでに、遷移金属 触媒を用いた研究例が多く報告されてきたものの、過 剰量の化学還元剤を必要とする点に課題を残している。 一方で、電気化学的手法は過剰量の還元剤を必要とせ ず、極板間の電位差を変えることで反応の制御が容易 であるため魅力的とされる。しかしながら,従来の電 気化学的ヒドロカルボキシル化反応においては、安定 な二酸化炭素を活性化するために非常に高い印加電圧 が必要となっていた1。当研究室では,柔軟な多電子酸 化還元能と配位不飽和サイトを有する金属五核錯体を 用いることで、水の酸化や二酸化炭素の還元といった 小分子変換反応を高効率で達成してきた(Fig. 1A)²。本 研究では、本5核錯体骨格の中心金属をNiとしたニッ ケル5核錯体(Ni5)を利用することで、多電子移動を伴 う二酸化炭素の活性化を鍵戦略とする、より温和な条 件下でのアルケン類のヒドロカルボキシル化反応を達 成した(Fig. 1B)。



Fig. 1 Pentanuclear metal complexes for various reactions

2. 結果と考察

まず, Ni5 の電気化学的挙動を調査するためにサイク リックボルタンメトリー測定を行った。その結果, 複



Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ni5 under Ar and CO₂

数の酸化還元波が観測され, Ni5 の柔軟な多電子酸化還 元能が確認された。また,二酸化炭素雰囲気下におい て不可逆な電流値の増加が見られたことから Ni5 が二 酸化炭素と相互作用することが示唆された(Fig. 2)。

本結果を踏まえ、モデル基質としてスチレン、電極 としてグラッシーカーボン(GC)を用いて,DMF中,室 温及び極板間電位差6V,1気圧の二酸化炭素雰囲気下 の条件で、電気化学的ヒドロカルボキシル化反応の条 件検討(溶媒, 濃度, 電解質, 電極, 印加電圧, 添加剤 等)を行った。電解質として臭化銅を用いた場合には反 応は進行しなかった一方で、有機アンモニウム塩を含 む電解質を用いることで反応の進行が確認され、その 中で Et4NBr が最適な電解質であることを見出した (Table 1, Entry 1-5)。続く電極の検討では、アノードに 犠牲電極として機能しうる AI 電極を用いたところ大幅 な収率の向上が確認され、最終的に 94%収率にて目的 物を得ることに成功した(Entry 9)。さらに、より低い印 加電圧条件における反応の達成を目的とし、種々検討 した結果,印加電圧3Vにおいて最大89%収率・最大 91%ファラデー効率を達成した。この結果は、10 Vも の非常に高い印加電圧を必要とする既報の研究 1とは 対照的であり、また高い収率とファラデー効率を両立 するものであった。

Table 1. Optimization of reaction conditions

Ph 1 + CO ₂ (1 atm)	(一) (┤ Ni5 (1 mo 	⊢) I%) <u>eq.)</u> HCI 1 M) → Ph h, r.t.		H + Ph 3	D₂H _CO₂H
Entry	Electrolyte	Cathode	Anode	Yield (%) ^a (2+3)	Ratio ^a (2/3)
1	CuBr	GC	GC	0	-
2	Bu_4NBF_4	GC	GC	40	5.7/1
3	Bu ₄ NClO ₄	GC	GC	48	5.7/1
4	Et_4NCIO_4	GC	GC	48	4.3/1
5	Et ₄ NBr	GC	GC	54	5.8/1
6	Et ₄ NBr	GC	Mg	8	-
7	Et ₄ NBr	GC	Ni	38	6.4/1
8	Et ₄ NBr	GC	Al	79	1.2/1
9	Et ₄ NBr	Cu	Al	94	6.8/1

^{*a*}Yields and ratios were determined by crude ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachlorlethane as the internal standard.

Ni5 を触媒とするスチレンの電気化学的ヒドロカル ボキシル化反応の想定触媒サイクルを Fig. 3 に示す。 この反応機構では、まず初めに、カソード上で、Ni5(4) が2電子還元され5が生じる。5 と二酸化炭素が相互作 用することで、Ni5-CO₂付加体(6)が生成する。続いて6 が基質1とカップリングすることでラジカルアニオン 中間体7が生成する。最後にプロトン化を経て目的物 であるカルボン酸2を与える。一方で、7にもう1分子 の二酸化炭素が反応後、プロトン化を経てジカルボキ シ体3が得られる。アノード上では、電解質由来の Br⁻⁻ が犠牲還元剤として働くことで電子が供給され触媒サ イクルが完結する。



Fig. 3 Plausible reaction mechanism

最後に、最適化条件をもとに、アルケン類の基質一般性の調査を行った(Table 2)。電子求引性・供与性置換基を有するアルケン類(8-10)、多置換アルケン(11-14)、また従来ほとんど達成されなかったマイケルアクセプターアルケン(15-17)など多様なアルケン類に対し、中程度から高収率で目的物を与えることを見出した。さ

Table 2. Substrate generality for alkenes



^a The reaction was performed without TEOA.

^{*b*} The ratio of α/β - carboxylated products was shown.

らには、脂肪族アルケン(18)の電気化学的ヒドロカルボ キシル化についても世界で初めて成功した。

3. 終わりに

以上我々は、C1 源として二酸化炭素ガスを用いるこ とで、穏和条件(室温・2-3 V)における、高い収率とフ ァラデー効率を両立する、アルケン類のヒドロカルボ キシル化反応を世界で初めて達成した³。本反応の成功 の要因として、(1) Ni5による二酸化炭素の適度な活性 化、(2) EtN₄Br が支持電解質としてだけでなく犠牲還 元剤としても機能していることが示唆された。本研究 は、有機骨格への二酸化炭素挿入を電気化学的に効率 よく行うための新規触媒系を提案するものであり、他 の有機電極触媒への応用が期待される。

4. 文献

- (1) (a) A. Alkayal, V. Tabas, S. Montanaro, I. A. Wright, A. V. Malkov, B. R. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, *142*, 1780–1785. (b) Y. Kim, G. D. Park, M. Balamurugan, J. Seo, B. K. Min, K. T. Nam, *Adv. Sci.*, 2020, *7*, 1900137. (c) A. M. Seta, A. Alkayal, M. A. Mashaly, S. B. Said, S. S. Elmorsy, A. V. Malkov and B. R. Buckley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, *60*, 21832–21837.
- (2) M. Kondo, S. Masaoka, Acc. Chem. Res., **2020**, 53, 2140–2151.
- (3) N. Yamaguchi, Y. Saga, T. Akai, K. Kosugi, M. Kondo, S. Masaoka, *under revision*.

光活性型ルイス酸を指向した

色素導入カゴ型ホウ素錯体の合成、光物性、触媒能の評価

小西 彬仁

1. はじめに

光反応は熱反応とは異なる生成物や選択性を与 える有用な合成手段であり、光励起種の制御は反 応設計における重要な課題と位置づけられてきた。 ルイス酸は求電子種の活性化に広く用いられ、光 反応においても、基質との相互作用が励起種から のエネルギー移動を促進させた例が知られる¹⁾。 一方で、ルイス酸そのものを励起種として利用し た光反応は少ない。これは、光励起された際の空 軌道への電子遷移が、ルイス酸性の制御を困難に しているためと考えられる。これまで選択励起さ れる色素をルイス酸に連結することで、ルイス酸 性の失活を抑制した錯体の報告²⁾はあるものの、 ルイス酸の性質の光制御には及んでいなかった。



Figure 1. Design of cage-shaped borate **1** with pyrenes through linkers.

当研究室では三座のトリフェノキシ配位子を用 い、ホウ素やアルミニウムに対してカゴ型に構造 規制を施した錯体の触媒能の評価を行ってきた。 カゴ型錯体は配位子上に置換基を導入することで、 緻密なルイス酸性の制御³⁾や、ルイス酸点周囲の 環境の調整⁴⁾が可能である。本研究では、ルイス 酸の光励起種としての活用を指向し、メチレン鎖 を介してピレンを導入したカゴ型ホウ素錯体1を 設計した(Figure 1)。錯体1では、アルキル鎖を介 したピレン部位とホウ素中心の電子的な相互作用 は小さく、それぞれが独立した電子系とみなせる。 また、アルキル基の構造的自由度は、光励起時に おける分子内のピレン間のエキシマー形成を可能 にすると考えられる。ピレンの選択励起とエキシ マー形成を経て、励起状態における1の構造は基 底状態と大きく異なると考えられ、光照射下にお ける触媒能の変化に興味が持たれた。

2. 錯体の合成

メチレン鎖を介してピレンを 3 つ導入したトリ フェノキシ配位子 1H₃に BH₃・thf を作用させ、カ ゴ型ホウ素錯体 1・py を合成した(Scheme 1)。また、 ピレンを 2 つ導入した 2・py、1 つ導入した 3・py、 メチレン鎖を介さずに直接ピレンを導入した 4・ py の合成を行った。いずれの錯体も X 線結晶構造 解析から、その構造を明らかにした。



Scheme 1. Synthesis of cage-shaped borates with pyrenes.

3. 錯体の光物性

ホウ素錯体 1・py は 340 nm に最長吸収を示し、 ピレン(lmax = 336 nm)と同程度であったことから、 基底状態におけるピレン間の相互作用はほとんど ないと考えられる。蛍光測定において 1・py は 455 nm に分子内エキシマーと帰属される発光を示し、 励起状態においてピレン同士が相互作用すること が明らかとなった。2・py もエキシマー発光を示し たー方で 3・py、4・py ではモノマー発光が支配的に 観測された。蛍光寿命測定から、1・py ではモノマ ー発光からのライズ成分(~3 ns)に続いて、エキシ マー発光に相当する長寿命成分(46 ns,80 ns)が見 積もられた。

4. 錯体の触媒能評価

錯体 1-4・py をルイス酸触媒として、イミン 5 とシリルケテンアセタール 6 の Mannich 型反応に 用いた(Scheme 2A)。1・py では暗条件で低収率であ ったのに対し、370 nm の光照射下では定量的に目 的物 7 が得られた。2・py でも収率の向上はみられ たが効率は低く、3 つのピレンを集積した反応場 が光活性化に重要と推測された。また 1・thf はフ ッ化糖 8 と糖アクセプター9 のグリコシル化にお いても、光照射下で触媒効率を向上させ、高い収 率で二糖 10 を与えた(Scheme 2B)。

(A) Mannich-type Reaction



(B) Glycosylation Reaction



Scheme 2. Catalytic applications of cage-shaped borates with pyrenes to photoactivated reactions.

6. 触媒効率の向上に関する機構解明

上記の Mannich 型反応をモデルとした消光実験 では、基質 5 および 6 によるエキシマーの消光は 観測されず、励起状態の錯体から基質へのエネル ギー移動/電子移動は触媒効率の向上に関与しな いとみなされた。また、DMAP を配位させた 1・ dmap の重ピリジン中における配位子解離速度を ¹H NMR 測定から見積もると、解離は光照射下で 暗条件の約 100 倍加速されることが明らかとなっ た(Scheme 3)。エキシマー形成に伴う錯体の構造変 化が、配位子や生成物の解離過程を促進し、触媒 効率を向上させたと考えられる。



Scheme 3. Accelerated ligand dissociation rate under photoirradiation.

6. 参考文献

- T. Blum, Z. Miller, D. Bates, I. Guzei, T. Yoon, *Science* 2016, *354*, 1391.
- R. Cibulka, R. Vasold, B. König, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 6223.
- M. Yasuda, H. Nakajima, R. Takeda, S. Yoshioka, S. Yamasaki, K. Chiba, A. Baba, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 3856.
- a) A. Konishi, K. Nakaoka, H. Maruyama, H. Nakajima, T. Eguchi, A. Baba, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 1273. b) D. Tanaka, Y. Kadonaga, Y. Manabe, K. Fukase, S. Sasaya, H. Maruyama, S. Nishimura, M. Yanagihara, A. Konishi, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 17466. c) D. Tanaka, Y. Tsutsui, A. Konishi, K. Nakaoka, H. Nakajima, A. Baba, K. Chiba, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* 2020, 26, 15023.
- Y. Tsutsui, D. Tanaka, Y. Manabe, Y. Ikinaga, K. Yano, K. Fukase, A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* 2022, 28, e202202284.

進化分子工学に基づくキメラ型人工金属酵素の開発

林 高史

1. はじめに

持続可能な社会の実現に向け、酵素や微生物などの生体触 媒を用いた化学合成プロセスに注目が集まる昨今、これら生 体触媒の反応適用範囲を本来の生体反応だけでなく、非天然 の化学反応にまで拡張する試みが精力的に行われている。そ の試みの一つに、非天然の合成金属錯体とタンパク質を組み 合わせた人工金属酵素の開発が挙げられる。ユニークな反応 性を有する遷移金属錯体を、補因子としてタンパク質独自の 化学反応場へと導入することで、人工金属酵素は、非生物学 的な化学反応において優れた触媒活性を発揮する¹⁾。

近年、我々のグループは、特に芳香族 C-H 結合官能基化 反応に着目し、補因子として Cp*Rh 錯体をタンパク質に導 入した人工金属酵素を開発した (Figures 1a and 1b)。剛直な 10本鎖 β -バレル構造を有するニトロバインディン (NB)の タンパク質反応場内部に、Cp*Rh 錯体を固定化することで得 られる人工金属酵素 NB-Rh は、芳香族 C-H 結合活性化を経 由するアセトフェノンオキシム 1 とアルキン 2 の付加環化反 応において、有望な触媒活性を示すことが判明した (Figure 1c) ^{2,3})。さらに、今回我々は、Cp*Rh 錯体を包括し、さらには反 応基質を取り込む天然酵素類似の精緻な化学反応場を構築す ることを目的に、NB の 10本鎖 β -バレル構造に対して新た に 2 本の α -ヘリックス鎖 (HLH ドメイン)を導入したキメ ラ型の人工金属酵素 NB^{HLH}-Rh を創出し、芳香族 C-H 結合官 能基化反応における触媒活性を向上させることに成功した

(Figure 1d)。本稿では、このキメラ型人工金属酵素 NB^{HLH}-Rhの開発について、その詳細を記す。

2. キメラ型人工金属酵素 NB^{HLH}-Rh の開発

本研究において我々は、NB の 10 本鎖 β-バレル構造に導 入する新たなタンパク質モチーフとして、脂肪酸結合タンパ ク質 (FABP) の helix-loop-helix (HLH) ドメインに着目した。 FABP は、生体内で脂肪酸やレチノイドなどの親油性化合物 の輸送を担う結合タンパク質であり、NB と同様の 10 本鎖 β-バレル構造に加えて、2 本の α-ヘリックス鎖からなる HLH ドメインを有している⁴⁾。この HLH ドメインは、空孔内側に は疎水性アミノ酸残基が配列し、外側には親水性アミノ酸残 基が配列する特徴的な表面構造を有し、FABP の脂質結合部 位のフタとして機能する。我々は、この HLH ドメインのユニ



Figure 1. (a) MD structure of NB-Rh. The Cp*Rh cofactor is shown in orange stick. (b) Chemical structure of the Cp*Rh cofactor. (c) Cycloaddition reaction of acetophenone oxime 1 with alkyne 2. (d) MD structure of NB^{HLH}-Rh with a chimeric protein scaffold. The Cp*Rh cofactor is shown in orange stick. The α -helical cap domain (HLH domain) was shown in yellow.

ークな特性に着目し、NBのβ-バレル構造へと組み込んだキ メラタンパク質NB^{HLH}を構築することで、Cp*Rh 錯体を包括 し、さらには反応基質を取り込む精緻な化学反応場が構築で きると考えた(Figure 1d)

まず初めに、構造的に安定なキメラタンパク質 NB^{HLH}変異 体を獲得するべく、指向性進化法にもとづく進化分子工学的 なタンパク質改変を実施した。その結果、119 番目のアミノ 酸残基にアラニンと、149 番目のアミノ酸残基にプロリンが 導入された NB^{HLHI}(Y119A/G149P) が獲得された。 NB^{HLHI}(Y119A/G149P)は、25°C から 40°C の範囲で十分な熱 安定性を有し、また、その CD スペクトルを測定したところ、 NB と同様の β -バレル構造と HLH ドメインに由来する α helix 構造が保持されていることが判明した(Figures 2a and 2b)。また、NB^{HLHI}(Y119A/G149P)のアミノ酸配列から AlphaFold2 による立体構造予想を実施したところ、HLH ドメ インが NB 本来の疎水的空孔を覆う形でタンパク質高次構造 を形成し、両ドメインの間には Cp*Rh 錯体を包括するのに 十分な大きさの疎水的空孔が形成されていることが示唆され た (Figure 2c)。



Figure 2. (a) CD spectra of NB^{HLH1}(Y119A/G149P) (red) and NB (gray) in 100 mM KPi buffer (pH = 7.0) at 25°C. (b) Differential CD spectra between NB^{HLH1}(Y119A/G149P) and NB. (c) Predicted structure of NB^{HLH1}(Y119A/G149P) calculated by AlphaFold2. The hydrophobic cavity is depicted in gray with surface modeling.

次に、キメラ型人工金属酵素 NB^{HLH1}(Y119A/G149P)-Rh の 構築とその触媒活性の評価を行った。スクリーニングにより 獲得したキメラタンパク質 NB^{HLH1}(Y119A/G149P) に対して、 Cp*Rh 錯体 (Figure 1b) を固定化し、人工金属酵素 NB^{HLH1}(Y119A/G149P)-Rh を調製した。そして、アセトフェノ ンオキシム1とアルキン2の付加環化反応実施し、本反応に おける NB^{HLH1}(Y119A/G149P)-Rh の定常状態速度論パラメー タを算出した。その結果、改変前の人工金属酵素 NB-Rh と比 較して、キメラ型人工金属酵素 NB^{HLH1}(Y119A/G149P)-Rh は、 顕著な触媒活性の向上を示し、特に基質2のミカエリス定数

 (K_M) について大幅な減少が見られた。脂肪酸結合タンパク 質の HLH ドメインを導入したことで、活性中心の疎水性化 合物との親和性が向上したことが示唆された。また、本人工 金属酵素の触媒活性向上をめざし、指向性進化法による更な る NB^{HLHI}(Y119A/G149P)-Rh の改変を実施した結果、フェニ ルアラニンやチロシン等の芳香族系アミノ酸残基が多数変異 導入された NB^{HLHI}(AP/FYNF)-Rh 変異体 と NB^{HLHI}(AP/FYNF/HT)-Rh 変異体が獲得された(AP: Y119A/G149P, FYNF: L75F/L76Y/L131N/L134F, HT: E125H/F127T)。これらのキメラ型人工金属酵素変異体につ いて、その定常状態速度論パラメータを算出しところ、顕著 な k_{cat}の向上と、特に基質 1 のミカエリス定数(K_M)の減少 が確認された(Figure 3)。空孔内部に芳香族系アミノ酸残基 が導入されたことで、アセトフェノンオキシムとの有利な相 互作用が生じていることが予想される。また、最終的に得ら れたNB^{HLH1}(AP/FYNF/EH)-Rh変異体の触媒反応効率(k_{cat}/K_M) は、改変前の NB-Rh と比較して 40 倍程度向上したたことが 明らかとなった。以上の結果より、HLH ドメインが形成する 疎水反応場の有用性が証明された。



Figure 3. k_{cat}/K_M (solid bar) and K_M (black circle) values for the evolved NB^{HLH1}-Rh variants with various concentrations of (a) acetophenone oxime **1** and (b) alkyne **2**.

3. 総括

今回我々は、NBのβ-バレル構造に対して新たに脂肪酸結 合タンパク質のHLHドメインを導入したキメラ型人工金属 酵素 NB^{HLHI}(AP/FYNF/EH)-Rhを創出し、芳香族 C-H 結合活 性化を経由する付加環化反応において、その触媒反応効率を 向上させることに成功した⁵⁾。特に、不活性 C-H 結合の直接 変換反応に大きな注目が集まる昨今、より高難度な物質変換 をめざした Cp*Rh 錯体含有金属酵素の創製に期待が膨らむ。 今後、本キメラ型人工金属酵素の更なる進化分子工学的改変 を精力的に実施することで、酵素などの生体触媒を用いた物 質変換プロセスの有用性の拡張をめざす。

References

- Oohora, K.; Onoda, A.; Hayashi, T. Acc. Chem. Res. 2019, 52, 945–954.
- Kato, S.; Onoda, A.; Grimm, A.; Tachikawa, K.; Schwaneberg, U.; Hayashi, T. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 14457–14463.
- Kato, S.; Onoda, A.; Taniguchi, N.; Schwaneberg, U.; Hayashi, T. *ChemBioChem.* 2021, 22, 679–685.
- Furuhashi, M.; Hotamisligil, G. S.; *Nat. Rev. Drug. Discov.* 2008, 7, 489–503.
- 5) Kato, S.; Onoda, A.; Schwaneberg, U.; Hayashi, T. J. Am. Chem. Soc. minor revision requested.

パラジウム触媒を用いたシクロブタノンの開環異性化反応

阿野 勇介

1. はじめに

有機分子を形成する炭素 – 炭素(C-C)結合を切断、変換 して化学合成に利用することは、炭素循環型社会の実現に向 けた有機合成化学が解決すべき課題の一つである。高い安定 性を示す C-C 結合の切断に向けて、古くから遷移金属錯体触 媒の開発とその利用が研究されてきた。なかでも、ロジウム 触媒はさまざまな C-C 結合の切断に有効であることが明ら かにされており、これを利用した変換反応が活発に研究され ている。また、10 族金属であるニッケルやパラジウムも C-C 結合の切断に対する有効性が報告されている。一方、切断可 能な C-C 結合については依然として制約がある。

四員環ケトン(シクロブタノン)は、分子ひずみの解消を 駆動力とした開環が可能である。そのため、有用な合成素子 として利用されており、アルケンやアルキン、あるいは炭素 またはヘテロ元素求核剤とのカップリング反応が報告されて いる。これに加えて、2つの σ結合を切断して組み換える「σ 結合メタセシス反応」にも利用されている。3-アリールシク ロブタノンを用いた σ結合メタセシス型の反応である開環異 性化反応は、医薬品や農薬、生理活性化合物にみられる 1-イ ンダノン骨格を原理的には100%の原子効率で合成できる(図 1)¹。しかし、これまでに報告されている手法では、(1)反 応性の高い置換基の導入、あるいは(2)金属触媒に作用す る配向性置換基の導入²が必要であった。

(1) using a reactive functional group



図1 3-アリールシクロブタノンの触媒的開環異性化

われわれは最近、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を 有するパラジウム触媒がシクロブタノン由来のヒドラゾン類 の C-C 結合の切断に有効であることを報告している³。本触 媒がシクロブタノンの C-C 結合切断に対しても有効である と考えて検討を進めたところ、1-インダノンへの開環異性化 反応が上記の(1)および(2)の手法を用いることなく進行することを見出したので、その詳細について報告する⁴。

2. 3-アリールシクロブタノンの 1-インダノンへの直 截的変換



図2 触媒反応条件の最適化

次に、最適条件下における 3-アリールシクロブタノンの適 用範囲を精査した(図 3)。シクロブタノンの 3-位フェニル基 上の置換基 R によらず反応は収率よく進行した(3-7)。また、 フェニル基に替えてヘテロアリール基(8)を有するシクロブ タノンも利用可能であるが、R'が水素の場合、複雑な混合物 を与え、1-インダノン 11 の収率は低下した。さらに、スピロ 型のシクロブタノン 12 は多環式ケトン 13 を高収率で与えた。



図3 開環異性化の適用範囲

本反応の反応機構に関する知見を得るために重水素標識した 14 を用いた反応を実施したところ、重水素化された 1-インダノン 15、シクロブタノン 16、およびエステル 17 がそれ ぞれ 34%、22%、4%の収率で得られた(図 4)。



図4 重水素化実験

重水素化されていないシクロブタノンから得られる9に比べて15の収率が大きく低下したことから、C-H 結合の切断が律速段階であることが示唆される。NMR による解析から15のメチル炭素とα-メチレン炭素、および16のα-メチレン炭素が部分的に重水素化されていた。また、15-17の芳香環上の重水素は損なわれていなかった。このことから、芳香環

上で切断された C-D 結合由来の重水素が 15 および 16 に移 動したと考えられる。一方、17 は C-D 結合の切断が進行す る前に生成するため、重水素の導入が起きなかったものと考 えられる。以上の点を踏まえた想定反応機構を図5に示す。 1 のカルボニル C-C 結合が Pd(0)に酸化的付加して A が生成 する。続いて芳香環の C-H 結合が酸化的付加して B が生成 し、還元的脱離によって C となる。最後に C-H 結合が還元 的脱離して 2 が生成し、Pd(0)が再生する。重水素化実験にお いて複数の炭素上で重水素化が進行したが、これは中間体 C の Pd-H 種が分子内、または 1 との間で移動したことによる。 また、エステル D は触媒活性種の発生の際に生成した BuOH が中間体 A と反応することにより得られる。C-D 結合の切断 は C-H 結合より遅いため、14 の反応では 17 が生成したと考 えられる。



図5 想定反応機構

3. 総括

本研究ではパラジウム/NHC 触媒による 3-アリールシクロ ブタノンの C-C および C-H 結合の σ 結合メタセシスを経る 開環異性化を開発した。本手法は反応性置換基や配向基の導 入を行うことなく、直接官能基化された 1-インダノンを合成 できる。現在、本反応の鍵中間体を用いた炭素-炭素結合の 変換反応の開発を進めている。

参考文献

1) (a) Matsuda, T.; Shigeno, M.; Makino, M.; Murakami, M. Org. Lett. **2006**, *8*, 3379–3381. (b) Sun, Y.-L.; Wang, X.-B.; Sun, F.-N.; Chen, Q.-Q.; Cao, J.; Xu, Z.; Xu, L.-W. Angew. Chem., Int. Ed. **2019**, *58*, 6747–6751. (c) Chen, T.; Wu, Y.; Han, P.; Gao, J.; Wu, Y.; Zhao, J.; Liang, H.; Liu, Y.; Liu, Y. Helv. Chim. Acta **2022**, *105*, e202100184.

2) Matsuda, T.; Yuihara, I. *Chem. Commun.* 2015, *51*, 7393–7396.
3) Ano, Y.; Higashino, M.; Yamada, Y.; Chatani, N. *Chem. Commun.* 2022, *58*, 3799–3802.

4) Ano, Y.; Takahashi, D.; Yamada, Y.; Chatani, N. ACS Catal. 2023, 13, 2234–2239.



- シンポジウム・研究会等
- PiAI Seminar Series Physics informed AI in Plasma Science WEB セミナー 2022 年 5 月 9 日(月)から 7 月 11 日(月) 全 6 回 主催: Satoshi Hamaguchi (Osaka University), Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille University)
 2nd Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science - Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing -2022 年 7 月 5 日(火)~7 月 6 日(木) Sadruddin Benkadda (Chair: CNRS, Aix Marseille University) Satoshi Hamaguchi (Vice Chair: Osaka University)
 PiAI Seminar Series - Physics informed AI in Plasma Science - Winter Season WEB セミナー 2022 年 9 月 26 日(月)から 2023 年 1 月 23 日(月) 全 9 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 2022年5月17日発行
- (2) CAMT Newsletter No.26 2022 年 6 月 30 日発行
- (3) CAMT Newsletter No.27 2022 年 11 月 24 日発行
- (4) CAMT Newsletter No.28 2023 年 3 月 発行



🚫 量子設計研究部門 量子表面構造設計分野

論 文

- "Molecular Dynamics Study of Energy Transport Mechanism in Nanofluids: Spatial and Component Decompositions of Effective Thermal Conductivity", Y. Ueki, Y. Yamamoto, M. Shibahara, T. Ohara, Int. J. Heat Mass Transf., 202 (2023) 123746.
- (2) "Molecular Dynamics Study on the Relationship between Density Depletion Length and Interfacial Thermal Resistance at Nanostructured Surfaces", Z. Jiang, M. Shibahara, Heat Transf. Res., 54 (2023) 77.
- (3) "State sensing of bubble jet flow based on acoustic recognition and deep learning", N. Mikami, U. Yoshitaka, M. Shibahara, K. Aizawa, K. Ara, Int. J. Multiphase Flow, 159 (2023) 104340.
- (4) "Molecular dynamic study of local interfacial thermal resistance of solid-liquid and solid-solid interfaces: Water and nanotextured surface", Y. Ueki, S. Matsuo, M. Shibahara, Int. Comm. Heat Mass Transf., 137 (2022) 106232.
- (5) "Molecular dynamics study of instantaneous interfacial thermal resistance of droplets on flat crystalline surface during cooling and ice formation", Y. Ueki, Y. Tsutsumi, M. Shibahara, Int. J. Heat Mass Transf., 194 (2022) 123004.
- (6) "Molecular dynamics simulation of energy transfer in reaction process near supported nanoparticle catalyst", Y. Fujii, K. Fujiwara, S. Tsushima, M. Shibahara, J. Therm. Sci. Tech., (2023) accepted.
- (7) "Van der Waals cohesive force between two carbon nanotubes", Hiromu Hamasaki, Kaori Hirahara, Appl. Phys. Express, *accepted*.
- (8) "Early fluid activity on Ryugu inferred by isotopic analyses of carbonates and magnetite", Kaitlyn A. McCain, Nozomi Matsuda, Ming-Chang Liu, Kevin D. McKeegan, Akira Yamaguchi, Makoto Kimura, Naotaka Tomioka, Motoo Ito, Naoya Imae, Masayuki Uesugi, Naoki Shirai, Takuji Ohigashi, Richard C. Greenwood, Kentaro Uesugi, Aiko Nakato, Kasumi Yogata, Hayato Yuzawa, Yu Kodama, Kaori Hirahara, Ikuya Sakurai, Ikuo Okada, Yuzuru Karouji, Satoru Nakazawa, Tatsuaki Okada, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Makoto Yoshikawa, Akiko Miyazaki, Masahiro Nishimura, Toru Yada, Masanao Abe, Tomohiro Usui, Sei-ichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, Nature Astronomy (2023), published online.
- (9) "Oxygen isotope evidence from Ryugu samples for early water delivery to Earth by CI chondrites", Richard Greenwood, Ian Franchi, Ross Findlay, James Malley, Motoo Ito, Akira Yamaguchi, Makoto Kimura, Naotaka Tomioka, Masayuki Uesugi, Naoya Imae, Naoki Shirai, Takuji Ohigashi, Ming-Chang Liu, Kaitlyn McCain, Nozomi Matsuda, Kevin McKeegan, Kentaro Uesugi, Aiko Nakato, Kasumi Yogata, Hayato Yuzawa, Yu Kodama, Akira Tsuchiyama, Masahiro Yasutake, Kaori Hirahara, Akihisa Takeuchi, Shun Sekimoto, Ikuya Sakurai, Ikuo Okada, Yuzuru Karouji, Satoru Nakazawa, Tatsuaki Okada, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Makoto Yoshikawa, Akiko Miyazaki, Masahiro Nishimura, Toru Yada, Masanao Abe, Tomohiro Usui, Sei-ichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, Nature Astronomy vol. 7, (2022) 29-38.
- (10) "Effect of annealing treatment on the mechanical properties of spiked-shell aerographite particles", Yuexuan Li, Hiromu Hamasaki, Kaori Hirahara, Carbon vol. 203, (2022) 523-533.
- (11) "Formation mechanism of maze-like open macropores in Mn₃O₄ microspheres by heating in water vapor and their single-particle compressive behavior", Takahiro Kozawa, Yuexuan Li, Kaori Hirahara, Adv. Powder Technol., vol.33 (2022) 103844.
- (12) "Incorporation of ¹⁶O-rich anhydrous silicates in the protolith of highly hydrated asteroid Ryugu",

Ming-Chang Liu, Kaitlyn A. McCain, Nozomi Matsuda, Akira Yamaguchi, Makoto Kimura, Naotaka Tomioka, Motoo Ito, Masayuki Uesugi, Naoya Imae, Naoki Shirai, Takuji Ohigashi, Richard C. Greenwood, Kentaro Uesugi, Aiko Nakato, Kasumi Yogata, Hayato Yuzawa, Yu Kodama, Kaori Hirahara, Ikuya Sakurai, Ikuo Okada, Yuzuru Karouji, Satoru Nakazawa, Tatsuaki Okada, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Makoto Yoshikawa, Akiko Miyazaki, Masahiro Nishimura, Toru Yada, Masanao Abe, Tomohiro Usui, Sei-ichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, Nature Astronomy vol. 6, 1172–1177 (2022).

- (13) "A pristine record of outer Solar System materials from asteroid Ryugu's returned sample", Motoo Ito, Naotaka Tomioka, Masayuki Uesugi, Akira Yamaguchi, Naoki Shirai, Takuji Ohigashi, Ming-Chang Liu, Richard C. Greenwood, Makoto Kimura, Naoya Imae, Kentaro Uesugi, Aiko Nakato, Kasumi Yogata, Hayato Yuzawa, Yu Kodama, Akira Tsuchiyama, Masahiro Yasutake, Ross Findlay, Ian A. Franchi, James A. Malley, Kaitlyn A. McCain, Nozomi Matsuda, Kevin D. McKeegan, Kaori Hirahara, Akihisa Takeuchi, Shun Sekimoto, Ikuya Sakurai, Ikuo Okada, Yuzuru Karouji, Masahiko Arakawa, Atsushi Fujii, Masaki Fujimoto, Masahiko Hayakawa, Naoyuki Hirata, Naru Hirata, Rie Honda, Chikatoshi Honda, Satoshi Hosoda, Yu-ichi Iijima, Hitoshi Ikeda, Masateru Ishiguro, Yoshiaki Ishihara, Takahiro Iwata, Kosuke Kawahara, Shota Kikuchi, Kohei Kitazato, Koji Matsumoto, Moe Matsuoka, Tatsuhiro Michikami, Yuya Mimasu, Akira Miura, Osamu Mori, Tomokatsu Morota, Satoru Nakazawa, Noriyuki Namiki, Hirotomo Noda, Rina Noguchi, Naoko Ogawa, Kazunori Ogawa, Tatsuaki Okada, Chisato Okamoto, Go Ono, Masanobu Ozaki, Takanao Saiki, Naoya Sakatani, Hirotaka Sawada, Hiroki Senshu, Yuri Shimaki, Kei Shirai, Seiji Sugita, Yuto Takei, Hiroshi Takeuchi, Satoshi Tanaka, Eri Tatsumi, Fuyuto Terui, Ryudo Tsukizaki, Koji Wada, Manabu Yamada, Tetsuya Yamada, Yukio Yamamoto, Hajime Yano, Yasuhiro Yokota, Keisuke Yoshihara, Makoto Yoshikawa, Kent Yoshikawa, Ryota Fukai, Shizuho Furuya, Kentaro Hatakeda, Tasuku Hayashi, Yuya Hitomi, Kazuya Kumagai, Akiko Miyazaki, Masahiro Nishimura, Hiromichi Soejima, Ayako Iwamae, Daiki Yamamoto, Miwa Yoshitake, Toru Yada, Masanao Abe, Tomohiro Usui, Sei-ichiro Watanabe & Yuichi Tsuda, Nature Astronomy, vol. 6, 1163–1172 (2022).
- (14) "Electrical Conductivity of a Single Parallel Contact between Carbon Nanotubes", Hiromu Hamasaki, Sougo Nagahama, Kaori Hirahara, Nanoscale vol. 14, 11529-11534 (2022).
- (15) "H₂ exchange reaction at T = 3 and 300 K: A characteristic propensity for reactive versus nonreactive trajectories found in the time-dependent interaction potential and a roaming-like libration motion at cold temperature", Toshio Kasai, Balaganesh Muthiah, Xin-Hui Po, Chu-Chun Yan, King-Chuen Lin, Jeffrey Tanudji, Wilson Agerico Diño, *Journal of the Chinese Chemical Society* **69** (2022) 630-645.
- (16) "Probing Copper and Copper–Gold Alloy Surfaces with Space-Quantized Oxygen Molecular Beam", Yasutaka Tsuda, Jessiel Siaron Gueriba, Hirokazu Ueta, Wilson Agerico Diño, Mitsunori Kurahashi, Michio Okada, JACS Au 2 (2022) 1839-1847.
- (17) "Efficient Hydrogen Isotope Separation by Tunneling Effect Using Graphene-Based Heterogeneous Electrocatalysts in Electrochemical Hydrogen Isotope Pumping", Satoshi Yasuda, Hisayoshi Matsushima, Kenji Harada, Risako Tanii, Tomo-o Terasawa, Masahiro Yano, Hidehito Asaoka, Jessiel Siaron Gueriba, Wilson Agerico Diño, Katsuyuki Fukutani, ACS NANO 16 (2022) 14362-14369.
- (18) "Conformational Deformation of a Multi-jointed Elastic Loop", Hiro Tanaka, Yuji Seki, Shohei Ueno, Yoji Shibutani, Scientific Reports, Vol. 12, Article number: 19984 (2022)
- (19) "Defect Interactions between Screw Dislocations and Coherent Twin Boundaries in Several fcc Materials", Li Li, Lijun Liu, Yoji Shibutani, Materials Transactions, Vol. 63, No. 6, pp.829-834 (June, 2022)

●国際会議

- "Thermal transport property at a solid-liquid interface with atomic structures: step, cluster, vacancy, and adatom", K. Fujiwara, K. Nishi, and M. Shibahara, Proceedings of 8th Thermal and Fluids Engineering Conference(TFEC2023), MD, USA, March 2023, 46295.
- (2) "A spectral analysis of relationships between overall and local thermal transport across nanostructured solid-liquid interfaces", K. Fujiwara, S. Nakata, and M. Shibahara, Proceedings of 7th Thermal and Fluids Engineering Conference(TFEC2022), NV, USA, May 2022, 41156.
- (3) "Calculation of interfacial thermal resistance in equilibrium and non-equilibrium conditions by using molecular dynamics simulations", Xingyu Zhang, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Proceedings of 8th Thermal and Fluids Engineering Conference(TFEC2022), NV, USA, May 2022, 41157.
- (4) "The structure dependence on the mechanical properties of spiked-shell aerographite particles", Y. X. Li, H. Hamasaki, K. Hirahara, 2022 MRS fall meeting, Boston, US, Nov. 27-Dec. 2 2022.
- (5) "Electrical Resistance Measurement of a Single Interface Between Carbon Nanotubes" H. Hamasaki,
 S. Nagahama, K. Hirahara, 2022 MRS fall meeting, Boston, US, Nov. 27-Dec. 2 2022.
- (6) "Evaluation of Transport Properties at a Single Nanocontact of a Carbon Nanotube with In Situ Transmission Electron Microscopy", K. Hirahara, S. Nagahama, T. Kawase, H. Hamasaki, A3 symposium, Tokyo, Japan, Nov, 2022.
- (7) "Effect of thickness of graphitic layers on mechanical properties of aerographite microparticles", Y.X. Li, K. Hirahara, 機械材料・材料加工国際会議 (ICM&P2022), Naha, Japan, Nov. 2022.
- (8) "THE O-ISOTOPE COMPOSITION OF RYUGU PARTICLES: THE MOST PRISTINE CIs?" R. C. Greenwood, I. A. Franchi, R. Findlay, J. A. Malley, M. Ito, A. Yamaguchi, M. Kimura, N. Tomioka, M. Uesugi, N. Imae, N. Shirai, T. Ohigashi, M-C. Liu7, 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, K. D. McKeegan, S. Nakzawa, T. Okada, T. Saiki, S. Tanaka, F. Terui, M. Yoshikawa, A. Miyazaki, M. Nishimura, S. Sekimoto, MetSoc 2022, Glasgow, UK, Aug. 2022.
- (9) "Early Fluid Activity on the Ryugu Parent Asteroid Inferred from 53Mn-53Cr Ages of Ryugu Carbonate", K. A. McCain (Graduate Student), N. Matsuda, M.-C. Liu, K. D. McKeegan, A. Yamaguchi, M. Kimura, N. Tomioka, M. Ito, N. Imae, M. Uesugi, N. Shirai, T. Ohigashi, R. C. Greenwood, K. Uesugi, A. Nakato, K. Yogata, H. Yuzawa, Y. Kodama, K. Hirahara, I. Sakurai, I. Okada, Y. Karouji, S. Nakazawa, T. Okada, T. Saiki, S. Tanaka, F. Terui, M. Yoshikawa, A. Miyazaki, M. Nishimura, T. Yada, M. Abe, T. Usui, S. Watanabe, Y. Tsuda, MetSoc 2022, Glasgow, UK, Aug. 2022.
- (10) "ONE YEAR ON! A SUMMARY OF THE ANALYTICAL WORK ON RYUGU PARTICLES CONDUCTED BY PHASE2 KOCHI CURATION." 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. Ya-sutake, 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, MetSoc 2022, Glasgow, UK, Aug. 2022.
- (11) "Spiked-shell microparticles of aerographite as ultralight fillers for flexible composites", Suyan Li, Kaori Hirahara, The 22nd International Conference on the Science and Applications of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT22), hybrid (in-person: Suwon, Korea), June 19-24, 2022.
- (12) "Nuclear Spin Conversion of Molecularly Chemisorbed H₂ on Pd(210)", Elvis F. Arguelles, Koji Shimizu, Katsuyuki Fukutani, Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño (IVC-22, The 22nd International Vacuum Congress, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, 11-16 September 2022).

- (13) "Defluorination and adsorption of tetrafluoroethylene (TFE) on TiO₂(110) and Cr₂O₃(0001)" (invited), Jessiel Siaron Gueriba, Nur Ellina Annisa Salehuddin, Wilson Agerico Diño, Kiminori Washika, Hiroshi Nakamura, Tatsumi Kawafuchi, (FMS 2022, Phu Quoc, Vietnam, The 6th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Phu Quoc Island, Kien Giang, Vietnam, 21-23 November 2022).
- (14) "Slow Auxetic Vibration of a Tetrahedral Framework with Sharing Edges", H. Tanaka, S. Asao, Y. Shibutani, 11th European Solid Mechanics Conference (ESMCS2022), July 4-8, 2022 (Galway, Ireland)
- (15) "Spectral Analysis on Surface Roughness in the Initial Wear Process of TireRubber and its Modeling", Hiro Tanaka, Soichiro Yanagihara, Takuto Nonami, Yuki Oku, Yoji Shibutani, 15th World Congress on Computational Mechanics (WCCM-XV) & 8th Asian Pacific, Congress on Computational Mechanics (APCOM-VIII), Jul 31-Aug 5, 2022 (Virtual congress)
- (16) "Activation barrier and critical stress of interactions between screw and edge dislocation with grain boundary in Cu", Li Li , Lijun Liu and Yoji Shibutani, 15th World Congress on Computational Mechanics (WCCM-XV) & 8th Asian Pacific, Congress on Computational Mechanics (APCOM-VIII), Jul 31-Aug 5, 2022 (Virtual congress)
- (17) "Co-Creative Design of Adhesives of Multi-materials by Shape Optimization under Multiaxial Stress Failure Criteria", Yang Xue, Hiro Tanaka and Yoji Shibutani, 15th World Congress on Computational Mechanics (WCCM-XV) & 8th Asian Pacific, Congress on Computational Mechanics (APCOM-VIII), Jul 31-Aug 5, 2022 (Virtual congress)

• 国内会議

- (1) 「シリカ構造物近傍における水の凝固状態に関する分子動力学的研究,第 59回日本伝熱シンポジウム講演論文集」,内田翔太,藤原邦夫,芝原正彦,第 59回日本伝熱シンポジウム 講演論文集,(2022)H124.
- (2) 「界面付着触媒ナノ粒子近傍の反応過程におけるエネルギー分配に関する分子シミュレーション」,藤井祐作,藤原邦夫,津島将司,芝原正彦,第59回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2021)H123.
- (3) 「Thermal resistance of solid-liquid interface: A comparison of EMD simulation with different conditions」,張興宇,藤原邦夫,芝原正彦,第59回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2022) H131.
- (4) 「Si-H₂O 界面 における 表面構造 が 熱輸送機構に与える影響に関する分子動力学的研 究」,藤原邦夫,芝原正彦,日本機械学会熱工学コンファレンス, (2022) A123.
- (5) 「平衡分子動力学シミュレーションによる固液界面熱抵抗の予測」, 張 興宇, 藤原邦夫, 芝原正彦, 第36回数値流体力学シンポジウム, (2022) E05-1.
- (6) 「半導体洗浄プロセスの熱流体現象に対する分子動力学解析手法の開発と展開」,内田翔 太,藤原邦夫,芝原正彦,日本機械学会関西支部第98回定時総会講演会,(2023)20607.
- (7) 「微細構造を設けた固液界面における局所熱抵抗分布に関する分子動力学解析」,大木祐利,藤原邦夫,芝原正彦,日本機械学会関西支部第98回定時総会講演会,(2023)2P212.
- (8) 「流体分子が MOF の熱輸送特性に与える影響に関する分子動力学的研究」,伊藤成亮,藤 原邦夫,芝原正彦,日本機械学会関西支部第98回定時総会講演会,(2023)2P113.
- (9) 「固液界面における核生成時の高時空間分解した物理量の描像に関する分子動力学的研究」,芝原正彦,西岡 拓水,柏木 良太,第59回日本伝熱シンポジウム講演論文集,(2022) H122.
- (10) 「ナノスリット構造面での液体蒸発における熱輸送に関する分子動力学的研究」,植木祥高, 磯部佑磨,芝原正彦,日本機械学会熱工学コンファレンス,(2022) A121.

- (11) 「ナノ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,日本機械学会熱工学コンファレンス,(2022)B132.
- (12) 「微細構造面上における氷核生成時の高時空間分解され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,日本機械学会熱工学コンファレンス,(2022) D225.
- (13) 「ナノ構造が加熱面での気泡核生成に及ぼす影響に関する分子動力学的研究」,田中一成, 芝原正彦,日本機械学会関西支部関西学生会 2022 年度卒業研究発表講演会,(2023)10836.
- (14) 「凝縮時の界面熱輸送におけるナノ構造の影響(ELBA モデルを用いた分子動力学解析)」, 妹尾 亮太朗,芝原正彦,日本機械学会関西支部第98回定時総会講演会,(2023)30206.
- (15)「音響手法による Na 高速炉冷却系機器の異常検知技術の検討(2) 液中気体放出の音響特性 と深層学習に基づく音響識別」,三上奈生,植木祥高,芝原正彦,相澤康介,日本原子力学 会 2023 年春の年会, 3J02.
- (16)「音響手法による Na 高速炉冷却系機器の異常検知技術の検討(3)沸騰音響特性の検討」,田 中翔大,植木祥高,芝原正彦,相澤康介,日本原子力学会 2023 年春の年会, 3J03.
- (17)「音響手法による Na 高速炉冷却系機器の異常検知技術の検討(4)音響識別と深層学習に 基づく沸騰検知技術の基礎検討」,植木祥高,橋本俊作,芝原正彦,相澤康介,日本原子力 学会 2023 年春の年会, 3J04.
- (18)「窒化ホウ素ナノチューブからなる難燃性ヤモリテープの開発」,岩井 広樹,平原 佳織, 日本機械学会関西支部 2022 年度関西学生会卒業研究発表講演会,京都工芸繊維大学, 2023.3.15.
- (19)「カーボンナノチューブヤモリテープの衝突粒子捕集におけるテープ形態の影響」,鈴木 太智,平原 佳織,日本機械学会関西支部 2022 年度関西学生会卒業研究発表講演会,京都工 芸繊維大学,2023.3.15.
- (20)「水蒸気熱分解法による多孔質酸化マンガン球の形成機構とその単粒子解析」、小澤隆弘、 Li Yuexuan、平原佳織、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、徳島(ハイブリ ッド)、2022.9.14-16.
- (21)「小惑星リュウグウ表層粒子の衝撃変成 Shock metamorphism of the surface particles of asteroid Ryugu」,富岡尚敬,山口亮,伊藤元雄,上椙真之,今栄直也,白井直樹,大東琢治, 木村眞,Liu Ming-Chang, Greenwood Richard,上杉健太郎,中藤亜衣子,与賀田佳澄,湯沢勇 人,兒玉優,平原佳織,櫻井郁也,岡田育夫,唐牛譲,岡崎啓史,野口高明,三宅亮,宮原正 明,瀬戸雄介,松本徹,伊神洋平,はやぶさ2キュレーションチーム,臼井寛裕,渡邉誠一 郎,津田雄一,日本鉱物科学会 2022 年年会,新潟大学五十嵐キャンパス,新潟市,2022/9/17-19.
- (22)「水蒸気分解法による多孔質マンガン球の形成機構とその単粒子解析」、小澤隆弘・李玥璇・平原佳織、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、徳島大学(ハイブリッド開催)、2022/9/15.
- (23) "The mechanical properties of flexible PDMS composites filled with spiked-shell aerographite microparticles", Suyan Li, K. Hirahara, 第 63 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,東京都立大学, 2022/8/31-9/2.
- (24) "Electrical conductivity and thermoelectric power of a single contact between carbon nanotubes", Hiromu Hamasaki, Sougo Nagahama, Kaori Hirahara, 第 63 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,東京都立大学, 2022/8/31-9/2.
- (25) "Application of carbon nanotube-based gecko adhesive tapes for aerospace materials science", K. Hirahara, 第 63 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, 東京都立大学, 2022/8/31-9/2.
- (26) "X-ray diffraction study of the Ryugu powder: Comparison with carbonaceous chondrites", N. Imae, A. Yamaguchi, M. Kimura, N. Tomioka, M. Ito, 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, 日本地球惑星科学連合 2022 年大会 (JpGU2022),幕張メッセ (ハイブリッド) +オンライン, 2022/5/22-6/3.

- (27) "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, 日本地球惑星科学連合 2022 年大会 (JpGU2022), 幕張メッセ (ハイブリッド) +オンライン, 2022/5/22-6/3.
- (28) "Chemical characteristics of Ryugu particles returned by the Hayabusa2 spacecraft", N. Shirai, M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi, A. Yamguchi, N. Imae, T. Ohigashi, M-C. Liu, R.C. Greenwood, M. Kimura, S. Sekimoto, 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, 日本地球惑星科学連合 2022 年大会(JpGU2022),幕張メッセ(ハイブリッド)+オンライン, 2022/5/22-6/3.
- (29) "Characterization of organic materials in Ryugu particles and investigation for their origin and nature", M. Uesugi, H. Yuzawa, T. Ohigashi, M. Ito, N. Tomioka, Y. Kodama, N. Shirai, K. Uesugi, A. Yamaguchi, N. Imae, M. Kimura, A. Nakato, K. Yogata, K. Hatakeda, A. Miyazaki, T. Yada, M. Abe, K. Hirahara, I. Sakurai, I. Okada, M.-C. Liu, R. C Greenwood, 日本地球惑星科学連合 2022 年大 会 (JpGU2022),幕張メッセ (ハイブリッド) +オンライン, 2022/5/22-6/3.
- (30) "Defluorination and adsorption of tetrafluoroethylene (TFE) on TiO₂(110) and Cr₂O₃(0001)" (invited), Jessiel Siaron Gueriba, Nur Ellina Annisa Salehuddin, Wilson Agerico Diño, Kiminori Washika, Hiroshi Nakamura, Tatsumi Kawafuchi (32nd MRS-J Annual Meeting, Symposium B: Creation and characterization of advanced materials through computer simulations, Industry and Trade Center, Kanagawa, Japan, 5-7 December 2022).

●解説

 「ナノインデンテーションを活用した局所的な材料特性評価」, 渋谷陽二, 月刊トライポロ ジー, Vol. 425, No. 1, pp. 32-37 (Jan, 2023) ISSN 0914-6121

🚫 量子設計研究部門 量子機能材料設計分野

●論文

 "Displacement of hydrogen position in di-hydride of V-Ti-Cr solid solution alloys", Kouji Sakaki, Hyunjeong Kim, Eric H. Majzoub, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, <u>Masataka Mizuno</u>, Daiju Matsumura, Yumiko Nakamura, Acta Materialia 234 (2022) 118055

• 国内会議

- (1) 「同時計数ドップラー広がり法による Al Mg Si 合金の室温時効の観測」,藤井孝憲,杉田 一樹,水野正隆,荒木秀樹,白井泰治,松本克史,宍戸久郎,有賀康博,京都大学原子炉実験 所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」,大阪 (2022/12/10).
- (2) 「Cr 含有 FCC 高・中エントロピー合金における短範囲規則の第一原理計算」,水野正隆,種 田利空,杉田一樹,荒木秀樹,日本金属学会 2023 年春期大会,東京 (2023/3/7).

🛞 量子設計研究部門 機能デバイス設計分野

金融文

- "Fabrication, characterization and simulation analysis of perovskite solar cells with dopant free solution processible C₆PcH₂ hole transporting material", Quang-Duy Dao, Nima E. Gorji, Aiyeshah Alhodaib, Thi-Ngoc Dinh, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Ali T. Hajjiah, *Opt. Quantum Electron.*, 54 (2022) 278-1-278-13. DOI: 10.1007/s11082-022-03638-3
- (2) "Frustrated lattice orientation of cholesteric blue phase II induced by micro-patterned surface alignment", Kazuma Nakajima, Yuji Tsukamoto, Shogo Mitsuhashi and Masanori Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **15** (2022) 071007-1-071007-4. DOI: 10.35848/1882-0786/ac75aa
- (3) "Fast-Coating Process Based on Elongated Rodlike Preaggregate for Highly Oriented Thin Film of Donor–Acceptor Conjugated Polymer", Yu Minowa, Yuta Yabuuchi, Shusaku Nagano, Shuichi Nagamatsu, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14 (2022) 50112–50119. DOI: 10.1021/acsami.2c13516
- (4) "Layer-number tailoring and template-induced orientation control of 2D perovskite on 3D perovskite by adopting Dion-Jacobson phase", Genya Uzurano, Kentaro Abe, Tomoki Saito, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **15** (2022) 111002-1-111002-6. DOI: 10.35848/1882-0786/ac9883
- (5) "Determination of the electron trap level in Fe-doped GaN by phonon-assisted conduction phenomenon", Hiroki Fukuda, Akira Nagakubo, Shigeyoshi Usami, Masashi Ikeda, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Kanta Adachi and Hirotsugu Ogi, Applied Physics Express, Vol.15, No.7, pp.071003/1-5 (2022) 2022/05/30
- (6) "Influence of oxygen-related defects on the electronic structure of GaN", Satoshi Ohata, Takahiro Kawamura, Toru Akiyama, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Tomoaki Sumi and Junichi Takino, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.61, No.6, pp.061004/1-5 (2022) 2022/05/24
- (7) "Suppression of newly generated threading dislocations at the regrowth interface of a GaN crystal by growth rate control in the Na-flux method", Hyoga Yamauchi, Ricksen Tandryo, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.61, No.5, pp.055505/1-6 (2022) 2022/05
- (8) "Effect of additional N₂O 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, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Tomoaki Sumi, Junichi Takino, Yoshio Okayama, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Journal of Crystal Growth, Vol.581, pp.126495/1-5 (2022) 2022/03
- (9) "High-rate OVPE-GaN crystal growth at a very high temperature of 1300 °C", Ayumu Shimizu, Shigeyoshi Usami, Masahiro Kamiyama, Itsuki Kawanami, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, Applied Physics Express, Vol.15, No.3, pp.035503/1- (2022) 2022/03/01

• 国際会議

(1) "Selective and Ultra-high Molecular Orientation in Donor-Acceptor π-Conjugated Polymer Thin Film Fabricated by Bar-Coating Process", Akihiko Fujii, Yuta Yabuuchi, Yu Minowa, Shuto Nagasaki, Hirotake Kajii, Shusaku Nagano, Shuichi Nagamatsu and Masanori Ozaki, *International Conference* on Science and Technology of Synthetic Metals 2022 (ICSM2022), University of Glasgow, Glasgow, Scotland, July 17-22, 2022.

- (2) "Carrier Transport Study on Hole Transport Material for Perovskite Solar Cell by MIS-CELIV Method", Akihiko Fujii, Shuto Nagasaki, WooJin Kim, Thanh-Tuân Bui, Fabrice Goubard, Quang-Duy Dao and Masanori Ozaki, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2022 (ICSM2022)*, University of Glasgow, Glasgow, Scotland, July 17-22, 2022.
- (3) "Obliquely Oriented 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Templated Growth on 3D Perovskite", Genya Uzurano, Kentaro Abe, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2022 (ICSM2022)*, University of Glasgow, Glasgow, Scotland, July 17-22, 2022.
- (4) "Solution-processed fabrication and highly dichroic property of single-crystalline ultrathin film of tetra-tert-butylated phthalocyanine", Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Shusaku Nagano, Hirotake Kajii Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2022 (ICSM2022)*, University of Glasgow, Glasgow, Scotland, July 17-22, 2022.
- (5) "Molecularly Oriented Organic-Semiconductor Thin Film based on its Mesogenic Potential", Masanori Ozaki, Eri Nishimoto, Genya Uzurano, and Akihiko Fujii, *The 28th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2022)*, NOVA School of Science and Technology, Lisbon, Portugal, July 24-29, 2022.
- (6) "Generation of Focused Optical Vortex with High Efficiency using Liquid Crystal Spiral Zone Plate", Yuji Tsukamoto, Hiroyuki Yoshida, and Masanori Ozaki, *The 28th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2022)*, NOVA School of Science and Technology, Lisbon, Portugal, July 24-29, 2022.
- (7) "Proposal for Initial Parameters Decision Approach to Optimize Design of Multi-Twist Retarders", Y. Tsukamoto, and M. Ozaki, *The 28th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2022)*, NOVA School of Science and Technology, Lisbon, Portugal, July 24-29, 2022.
- (8) "Lattice Orientation Characteristics of Cholesteric Blue Phase II on Micropatterned Surface Alignment", Kazuma Nakajima, Ryo Hasegawa, Shogo Mitsuhashi, Yuji Tsukamoto, and Masanori Ozaki, *The 28th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2022)*, NOVA School of Science and Technology, Lisbon, Portugal, July 24-29, 2022.
- (9) "Liquid Crystalline Composites Toward a Novel Tuning Technique of Semiconducting Polymers", Yo Shimizu, Koki Kawano, Kingo Uchida, Noboru Ohta, Hiroko Yamada, Tsuyoshi Kawai, Tsuyoshi, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, *The 28th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2022)*, NOVA School of Science and Technology, Lisbon, Portugal, July 24-29, 2022.
- (10) "Lattice Orientation Control of Blue Phase Liquid Crystal on Photoaligned Surface", Masanori Ozaki, Kazuma Nakajima, Shogo Mitsuhashi, Seong Yong Cho and Yuji Tsukamoto, *OLC2021 Satellite Workshop 2022 (SWS2022)*, The Busena Terrace/Bankoku Shinryokan Resort, Conference Hall, Nago, Okinawa, Japan, September 25-30, 2022.
- (11) "Orientation Control of Cholesteric Blue Phase II using Micropatterned Surface Alignment", Kazuma Nakajima, Ryo Hasegawa, Shogo Mitsuhashi, Yuji Tsukamoto and Masanori Ozaki, *OLC2021 Satellite Workshop 2022 (SWS2022)*, The Busena Terrace/Bankoku Shinryokan Resort, Conference Hall, Nago, Okinawa, Japan, September 25-30, 2022.
- (12) "Fabrication of Liquid Crystal Grating Structure with Pretilt Angle Distribution Induced by UV Irradiation upon Vertical Alignment Polyimide Film", Yuji Tsukamoto, Yoshiaki Ueno and Masanori Ozaki, OLC2021 Satellite Workshop 2022 (SWS2022), The Busena Terrace/Bankoku Shinryokan Resort, Conference Hall, Nago, Okinawa, Japan, September 25-30, 2022.
- (13) "CH₃NH₃PbI₃-Based Solar Cells Fabricated by Bar-Coating Process", Tomoki Saito, Genya Uzurano, Nao Kuwahara, Kentaro Abe, Shogo Miyake, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, *13th International*

Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2022), Tokyo Institute of Technology, Japan, December 12-14, 2022.

- (14) "The suppression of parasitic polycrystal growth around the wall for high-rate growth of the thick OVPE-GaN crystal", Kawanami Itsuki, Usami Shigeyoshi, Shimizu Ayumu, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Sumi Tomoaki, Takino Junichi, Okayama Yoshio, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, 41st Electronic Materials Symposium (EMS-41), THE KASHIHARA, Online, 2022/10/19-21 (Fr1-9) 10/21, poster
- (15) "Reduction of dislocations in OVPE-GaN by using free-standing substrate with low-dislocation density", Masami Aihara, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, 41st Electronic Materials Symposium (EMS-41), THE KASHIHARA+Online, 10/19-21 (Fr1-10) 10/21, poster
- (16) "Surface planarization effect by Li addition on (20-21) GaN crystal growth in the Na-flux method", Hibiki Takahashi, Ricksen Tandryo, Kazuma Hamada, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Mori Yusuke, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2022), Berlin, Germany, 2022/10/9-14 (PP 260) 10/11, Postar
- (17) "High growth-rate and thick GaN growth by Oxide Vapor Phase Epitaxy method", Shigeyoshi Usami, Ayumu Shimizu, Masayuki Imanishi, Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Masahiko Hata, Masashi Isemura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2022), Berlin, Germany, 2022/10/19-14 (PP 269) 10/11, Postor
- (18) "Non-Destructive Characterization of Dislocations Observed in HVPE GaN Grown on Na-Fluxgrown GaN Substrate", Bhavpreeta Pratap Charan, Ricksen Tandryo, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2022), Berlin, Germany, 2022/10/09-14 (AT 145) 10/12, Oral
- (19) "Improvement of a GaN Crystal Quality by Isotropic Pyramidal Growth Through Low-Temperature Condition in The Na-Flux Method", Kazuma Hamada, Masayuki Imanishi, Kesuke Kakinouchi, Kanako Okumura, Takumi Yamada, Kosuke Nakamura, Kosuke Murakami, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2022), Berlin, Germany, 2022/10/09-14 (AT 168) 10/12, oral
- (20) "Current leakage mechanism at Schottky contacts locally formed on individual screw and mixed threading dislocations in GaN substrates", Takeaki Hamachi, Hayashi Yusuke, Tetsuya Tohei, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori and Akira Sakai, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2022), Berlin, Germany, 2022/10/19-14 (IT 28) 10/12, Oral
- (21) "Influence of Point and Complex Defects on Electronic Structure of GaN", Takahiro Kawamura, Satoshi Ohata, Toru Akiyama, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 9th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2022), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan & Online, 2022/04/21-22 (LEDIA3-03) 4/22, Oral
- (22) "Growth of small-diameter point seed GaN crystals in the Na-Flux method", Ricksen Tandryo, Kosuke Murakami, Hitoshi Kubo, Masayuki Imanishi, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 9th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2022), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan & Online, 2022/04/21-22 (LEDIA6-01) 4/22, Oral⇒体調不良により withdraw (発表を辞退) 予算:環境省
- (23) "Dependence of crystallinity of GaN crystals grown by the Na flux point seed technique on the offangle of the seed substrate", Shogo Washida, Ricksen Tandryo, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 9th International

Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2022), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan & Online, 2022/04/21-22 (LEDIA6-02) 4/22, Oral

- (24) "Effect of Ga/flux composition ratio and the amount of dissolved nitrogen on the growth habit of GaN crystal by the Na-flux point seed method", Jumpei Fujiwara, Koichi Itozawa, Ricksen Tandryo, Kosuke Murakami, Masayuki Imanishi, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 9th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2022), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan & Online, 2022/04/21-22 (LEDIA6-03) 4/22, Oral
- (25) "Growth of GaN Crystal with Low Dislocation Density and Low Oxygen Concentration by a Thin-Level Na-flux Growth with a Li Additive", Tatsuhiko Nakajima, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 9th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2022), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan & Online, 2022/04/21-22 (LEDIA6-04) 4/22, Oral
- (26) "Analysis of Helical Dislocations observed in HVPE GaN grown on Na-Flux GaN substrate", Bhavpreeta Pratap Charan, Ricksen Tandryo, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Shigeyoshi Usami, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, The 9th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2022), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan & Online, 2022/04/21-22 (LEDIA6-05) 4/22, Oral

•国内会議

- (1) 「ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた有機/有機・無機/有機界面の電子物性評価」、 田渊大地、正能拓馬、藤井彰彦、尾崎雅則、第 335 回電気材料技術懇談会(2022/7/15) 関西 電力技術研究所
- (2) 「溶液中での棒状凝集体形成に基づく塗布型π共役高分子配向薄膜の作製」、蓑輪 裕、籔 内湧太、永野修作、永松秀一、藤井彰彦、尾崎雅則、第 335 回電気材料技術懇談会(2022/7/15) 関西電力技術研究所
- (3) 「3次元ペロブスカイト上へのテンプレート成長による2次元ペロブスカイトの配向制御」、 鶉野弦也、阿部健太郎、齋藤智樹、三宅紹心、菱田大蔵、竹岡裕子、藤井彰彦、尾崎雅則、 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(2022/11/11)近畿大学東大阪キャンパス
- (4) 「印刷法で作製する二次元/三次元ペロヴスカイト太陽電池」、鶉野弦也、阿部健太郎、齋藤智樹、三宅紹心、藤井彰彦、尾崎雅則、第338回電気材料技術懇談会(2023/1/23)中央電気俱楽部
- (5) 「有機無機ハライドペロブスカイトの薄膜形成過程における一軸掃引加熱の検討」、齋藤智 樹、大泉朋久、鶉野弦也、藤井彰彦、尾崎雅則、応用物理学会関西支部 2022 年度第1回講 演会(2022/5/16)大阪大学銀杏会館
- (6) 「走査プローブ顕微鏡を用いた有機/有機・無機/有機界面の電子物性評価」、田渊大地、 正能拓馬、藤井彰彦、尾崎雅則、応用物理学会関西支部 2022 年度第1回講演会(2022/5/16) 大阪大学銀杏会館
- (7)「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」、三橋將吾、趙 成龍、尾崎雅則、応用物理学会関西支部 2022 年度第1回講演会 (2022/5/16)大阪大学銀杏会館
- (8) 「垂直配向ポリイミド膜への紫外線照射による液晶プレチルト角の空間制御」、塚本脩仁、 上野佳秋、中島克也、尾崎雅則、2022年日本液晶学会討論会(2022/9/14-16)オンライン
- (9) "Phase II on Micropatterned Surface Alignment"、塚本脩仁、上野佳秋、尾崎雅則、2022 年日 本液晶学会討論会(2022/9/14-16)オンライン
- (10)「キラリティにより誘起されるコレステリックブルー相IIの格子配向方位の回転」、仲嶋一 真、三橋將吾、尾崎雅則、2022年日本液晶学会討論会(2022/9/14-16)オンライン

- (11)「フラストレート配向パターンを有する液晶セル内におけるコレステリックブルー相Ⅱの 格子配向」、仲嶋一真、三橋將吾、塚本脩仁、尾崎雅則、2022年日本液晶学会討論会(2022/9/14-16)オンライン
- (12) 「パターン配向したコレステリックブルー相の透過型電子顕微鏡観察」、三橋將吾、尾崎雅 則、2022 年日本液晶学会討論会(2022/9/14-16) オンライン
- (13) 「ハロゲン混合型ペロブスカイト MAPbI_{3-x}Br_xのエネルギーバンド構造と結晶方位の Br 混 合比率依存性」、鶉野弦也、阿部健太郎、齋藤智樹、藤井彰彦、尾崎雅則、2022 年第 83 回 応用物理学会秋季学術講演会(2022/9/20-23) 東北大学川内北キャンパス
- (14)「ケルビンプローブフォース顕微鏡によるπ共役系高分子/フラーレン界面の電子物性評価」、田渊大地、正能拓馬、藤井彰彦、尾崎雅則、2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会(2022/9/20-23)東北大学川内北キャンパス
- (15)「溶液中の凝集体形成と高速バーコートに基づく D-A 型π共役高分子の高配向薄膜の作 製」、蓑輪裕、籔内湧太、永野修作、永松秀一、藤井彰彦、尾崎雅則、2022 年第 83 回応用 物理学会秋季学術講演会(2022/9/20-23)東北大学川内北キャンパス
- (16) 「Grandjean 欠陥を含むコレステリック相からのブルー相の発現挙動に関する研究」、三橋 將吾、尾崎雅則、2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会(2022/9/20-23) 東北大学川 内北キャンパス
- (17) 「紫外線照射による液晶の極角配向パターニングと回折格子構造の作製」、上野佳秋、中島 克也、塚本脩仁、尾崎雅則、2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会(2022/9/20-23) 東北大学川内北キャンパス
- (18) 「競合する配向パターンにより誘起されるコレステリックブルー相 II の格子配向特性」、仲 嶋一真、塚本脩仁、三橋將吾、尾崎雅則、2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022/9/20-23) 東北大学川内北キャンパス
- (19) 「紫外線照射による液晶プレチルト角の配向制御法」、上野佳秋、中島克也、塚本脩仁、尾 崎雅則、応用物理学会関西支部 75 周年記念講演会(2022/11/7)大阪大学銀杏会館
- (20)「一軸掃引加熱法を用いた有機無機ハライドペロブスカイトの薄膜形成における結晶成長 制御」、齋藤智樹、大泉朋久、鶉野弦也、藤井彰彦、尾崎雅則、応用物理学会関西支部 75 周 年記念講演会(2022/11/7)大阪大学銀杏会館
- (21)「ケルビンプローブフォース顕微鏡による塗布型π共役系高分子薄膜の界面物性評価」、田 渊大地、藤井彰彦、尾崎雅則、応用物理学会関西支部 75 周年記念講演会(2022/11/7)大阪 大学銀杏会館
- (22) 「CH₃NH₃PbI₃のバーコート製膜における一軸掃引加熱法の導入と電子線後方散乱回折による結晶方位の評価」、齋藤智樹、大泉朋久、鶉野弦也、藤井彰彦、尾崎雅則、令和4年電気関係学会関西連合大会 (2022/11/26-27) オンライン
- (23) 「傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造を用いたペロブスカイト太陽電池」、鶉野弦也、阿部健太郎、齋藤智樹、三宅紹心、菱田大蔵、竹岡裕子、藤井彰彦、尾崎雅則、2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会(2023/3/15-18) 上智大学四谷キャンパス
- (24) 「液晶マイクロフレネルゾーンプレートによる集光スポット位置の精密制御」、塚本脩仁、 尾崎雅則、2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会(2023/3/15-18) 上智大学四谷キャ ンパス
- (25) 「トリプルカチオンペロブスカイトのバーコート製膜と薄膜物性評価」、三宅紹心、鶉野弦 也、阿部健太郎、齋藤智樹、藤井彰彦、尾崎雅則、2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講 演会(2023/3/15-18) 上智大学四谷キャンパス
- (26)「強誘電性 ネマティック 液晶の 分子 配向 に及ぼすラビング対称性の効果」、上藤大和、 仲嶋一真、塚本脩仁、尾崎雅則、菊池 裕嗣、2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023/3/15-18) 上智大学四谷キャンパス

- (27) "新Ga種考慮による OVPE-GaN 熱力学モデルの修正", 櫻井 悠貴, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 隅 智亮, 滝野 淳一, 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 14 回ナノ構造エピタキシャル成長講演会, 山口県宇部市(宇部市文化会館), 2022/11/24-26, (Th-P05), 11/24, 口頭
- (28) "Na フラックス法における GaN 結晶表面のエッチピットを起因としたファセット成長による", 鷲田 将吾, 濱田 和真, Ricksen Tandryo, 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 14 回ナノ構造エピタキシャル成長講演会, 山口 県宇部市(宇部市文化会館), 2022/11/24-26, (Th-P06), 11/24, 口頭
- (29) "Na フラックス法を用いた半極性(20-21)面 GaN 結晶成長における結晶表面モルフォロジーの過飽和度依存性",北野 春来,髙橋 響,中島 達彦,濱田 和真, Tandryo Ricksen,宇佐美茂佳,丸山 美帆子,今西 正幸,吉村 政志,森 勇介,第14回ナノ構造エピタキシャル成長講演会,山口県宇部市(宇部市文化会館),2022/11/24-26,(Th-P07),11/24,口頭
- (30) "GaN の熱伝導率に対する点欠陥の影響",河村 貴宏,西山 稜悟,秋山 亨,宇佐美 茂佳, 今西 正幸,吉村 政志,森 勇介,第 14 回ナノ構造エピタキシャル成長講演会,山口県宇部市(宇部市文化会館),2022/11/24-26,(Fr-P29),11/25,口頭
- (31) "Ga₂O, H₂O を原料ガスとする Ga₂O₃ 成長の熱力学解析", 富樫 理恵, 鈴木 明香里, 石田 遥夏, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 湊 雅彦, 森 勇介, 第 51 回結晶成長国内会議(JCCG-51), 広島県, 広島市, RCC センター, 2022/10/31-11/02, (01a-A04), 11/01, 口頭
- (32) "OVPE 法によるβ相酸化ガリウム結晶のエピタキシャル成長",今西 正幸,細川 敬介,奥村 加奈子,宇佐美 茂佳,富樫 理恵,湊 雅彦,森 勇介,第51回結晶成長国内会議(JCCG-51),広島県,広島市,RCC センター,2022/10/31-11/01,(01a-A06),11/01,口頭
- (33) "OVPE 法で育成した GaN のグロースピット径制御", 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 滝野 淳一, 隅 智亮, 岡山 佳央, 秦 雅彦, 伊勢村 雅士, 森 勇介, 第 51 回結晶成長国内会議(JCCG-51), 広島県, 広島市, RCC センター, 2022/10/31-11/02, (01p-P12), 11/01, 口頭
- (34) "OVPE 法による GaN 結晶成長の熱力学解析", 櫻井 悠貴, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 隅 智亮, 滝野 淳一, 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 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス(宮城県仙台市)+オンライン, 2022/09/20-23, (21a-C200-2), 2022/09/21, 口頭
- (35) "高速 OVPE-GaN 結晶の厚膜化に向けた炉壁多結晶抑制",川波 一貴,宇佐美 茂佳,今西 正幸,丸山 美帆子,吉村 政志,隅 智亮,滝野 淳一,岡山 芳央,秦 雅彦,伊勢村 雅士, 森 勇介,第 83 回応用物理学会秋季学術講演会,東北大学 川内北キャンパス(宮城県仙台 市)+オンライン,2022/09/20-23,(21a-C200-3),09/21,口頭
- (36) "Na フラックス法における低温成長を用いた GaN 結晶の等方的な六角錐成長と品質の向上 ", 濱田 和真, 今西 正幸, 垣之内 啓介, 奥村 加奈子, 山田 拓海, 中村 幸介, 村上 航介, 宇佐美 茂佳, 丸山 美帆子, 吉村 政志, 森 勇介, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東 北大学 川内北キャンパス(宮城県仙台市)+オンライン, 2022/09/20-23, (21a-C200-6), 9/21, 口 頭
- (37) "Na フラックス法における基板表面分解を起因としたファセット成長による転位減少効果", 鷲田 将吾, Ricksen Tandryo, 濱田 和真, 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83回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学 川内北 キャンパス(宮城県仙台市)+オンライン, 2022/09/20-23, (21a-C200-7), 9/21, 口頭
- (38) "Na フラックス法を用いたLi添加による {2021} 面 GaN 単結晶の平坦化",高橋 響,Ricksen Tandryo,濱田 和真,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 83 回応用物理学会秋季学術講演会,東北大学 川内北キャンパス(宮城県仙台市)+オンライン,2022/09/20-23,(21a-C200-8),9/21,口頭
- (39) "Na フラックス法における Ga-Na 融液の電気抵抗測定を用いた GaN 結晶成長速度のモニタ

リング", Ricksen Tandryo, 糸澤 孝一, 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 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャ ンパス(宮城県仙台市)+オンライン, 2022/09/20-23, (21a-C200-9), 9/21, 口頭

(40) "OVPE-GaN 基板上pnダイオードにおける伝導度変調の解析", 宇佐美 茂佳, 太田 博, 滝野 淳一, 渡邉 浩崇, 隅 智亮, 今西 正幸, 新田 州吾, 本田 善央, 森 勇介, 三島 友義, 岡山 芳央, 天野 浩, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス(宮城県 仙台市)+オンライン, 2022/09/20-23, (22p-B204-12), 9/22, 口頭

🔛 表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野

●論文

- "First-principles simulation of optical emission spectra for low-pressure argon plasmas and its experimental validation," Fatima Jenina Arellano, Márton Gyulai, Zoltán Donkó, Peter Hartmann, Tsanko V. Tsankov, Uwe Czarnetzki, and Satoshi Hamaguchi, (2023) *submitted*.
- (2) "Global numerical simulation of chemical reactions in phosphase-buffered saline (PBS) exposed to atmospheric-pressure plasmas," Enggar Alfianto, Kazumasa Ikuse, and Satoshi Hamaguchi, (2023) *submitted.*
- (3) "2022 review of data-driven plasma science," Rushil Anirudh, Rick Archibald, M Salman Asif, Markus M Becker, Sadruddin Benkadda, Peer-Timo Bremer, Rick HS Budé, CS Chang, Lei Chen, RM Churchill, Jonathan Citrin, Jim A Gaffney, Ana Gainaru, Walter Gekelman, Tom Gibbs, Satoshi Hamaguchi, Christian Hill, Kelli Humbird, Sören Jalas, Satoru Kawaguchi, Gon-Ho Kim, Manuel Kirchen, Scott Klasky, John L Kline, Karl Krushelnick, Bogdan Kustowski, Giovanni Lapenta, Wenting Li, Tammy Ma, Nigel J Mason, Ali Mesbah, Craig Michoski, Todd Munson, Izumi Murakami, Habib N Najm, K Erik J Olofsson, Seolhye Park, J Luc Peterson, Michael Probst, Dave Pugmire, Brian Sammuli, Kapil Sawlani, Alexander Scheinker, David P Schissel, Rob J Shalloo, Jun Shinagawa, Jaegu Seong, Brian K Spears, Jonathan Tennyson, Jayaraman Thiagarajan, Catalin M Ticoş, Jan Trieschmann, Jan van Dijk, Brian Van Essen, Peter Ventzek, Haimin Wang, Jason TL Wang, Zhehui Wang, Kristian Wende, Xueqiao Xu, Hiroshi Yamada, Tatsuya Yokoyama, Xinhua Zhang, (arXiv preprint arXiv:2205.15832, 2023) submitted.
- (4) "Foundations of Machine Learning for Low-temperature Plasmas: Guided Case Studies," Angelo D. Bonzanini, Ketong Shao, David B. Graves, Satoshi Hamaguchi, and Ali Mesbah, Plasma Sources Sci. Technol., (2023) to appear.
- (5) "Low-energy Ar⁺ ion beam induced chemical vapor deposition of silicon dioxide films using tetraethyl orthosilicate", S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, (2023) *submitted*.
- (6) "Inert-gas ion scattering at grazing incidence on smooth and rough Si and SiO₂ surfaces," C.M.D. Cagomoc, M. Isobe, E.A. Hudson, and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A 41, 023003 (9pp) (2023).
- (7) "Molecular dynamics study of SiO₂ nano-hole etching by fluorocarbon ions," C.M.D. Cagomoc, M. Isobe, and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A 41(2) 023001 (13pp) (2023).
- (8) "The 2021 release of the Quantemol database (QDB) of plasma chemistries and reactions," Jonathan Tennyson, Sebastian Mohr, M. Hanicinec, 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, and Oleg Zatsarinny, Plasma Sources Sci. Technol. **31** (2022) 095020 (28pp).

- (9) "Molecular dynamics simulation of oxide-nitride bilayer etching with energetic fluorocarbon ions," C.M.D. Cagomoc, M. Isobe, E.A. Hudson, and S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A 40 (6), 063006 (13pp) (2022).
- (10) "Foundations of atomic-level plasma processing in nanoelectronics," Karsten Arts, Satoshi Hamaguchi, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Harm CM Knoops, Adriaan JM Mackus, Wilhelmus MM Erwin Kessels, Plasma Sources Sci. Technol. **31** (2022) 103002 (20pp)
- (11) "The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology," Igor Adamovich, Sumit Agarwal, Eduardo Ahedo, Luís Lemos Alves, Scott Baalrud, Natalia Babaeva, Annemie Bogaerts, Anne Bourdon, PJ Bruggeman, C Canal, Eun Ha Choi, Sylvain Coulombe, Zoltan Donkó, David B Graves, Satoshi Hamaguchi, Dirk Hegemann, M Hori, Hyun-Ha Kim, GMW Kroesen, MJ Kushner, Annarita Laricchiuta, Xingwe Li, TE Magin, S Mededovic Thagard, V Miller, AB Murphy, GS Oehrlein, N Puac, RM Sankaran, Seiji Samukawa, M Shiratani, M Šimek, Nikolai Tarasenko, K Terashima, Edward Thomas Jr, J Trieschmann, S Tsikata, MM Turner, IJ Van Der Walt, MCM Van De Sanden, Thomas von Woedtke, J. Phys. D: Appl. Phys. 55 (2022) 373001 (55pp).
- (12) "Science-based, data-driven developments in plasma processing for material synthesis and deviceintegration technologies," Makoto Kambara, Satoru Kawaguchi, Hae June Lee, Kazumasa Ikuse, Satoshi Hamaguchi, Takeshi Ohmori, and Kenji Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 62 (2022) SA0803 (37pp).
- (13) "Low-energy Ar⁺ ion beam induced chemical vapor deposition of silicon carbide films using dimethylsilane", S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 527 (2022) 40-44.
- (14) "Low-energy oxygen ion beam induced chemical vapor deposition using methylsilane or dimethylsilane for the formation of silicon dioxide films", S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi, Thin Solid Films 760 (2022) 139508 (6pp).
- (15) "Injection of low-energy SiCH₅⁺ ion-beam to Si substrate during chemical vapor deposition process using methylsilane", S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi, AIP Advances 12(11) (2022) 115104 (7pp).
- (16) "Molecular dynamics simulation of Si trench etching with SiO₂ hard masks", Nicolas Mauchamp and Satoshi Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. A 40 (2022) 053004 (12pp)
- (17) "Improving penalized semi supervised nonnegative matrix factorization result's confidence using deep residual learning approach in spectrum analysis," Nathaniel Saura, Koh Mastumoto, Sadruddin Benkadda, Kenzo Ibano, Heun Tae Lee, Yoshio Ueda, and Satoshi Hamaguchi, *in the Proceedings of the* 2022 International Conference on Electrical, Computer and Energy Technologies (ICECET), Prague, Czech Republic, 2022, pp. 1-6.
- (18) "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, Jpn. J. Appl. Phys. 61, 076002 (22pp) (2022).
- (19) "Low-Energy Ion Irradiation Effects on Chlorine Desorption in Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition (PEALD) for Silicon Nitride" Tomoko Ito, Hidekazu Kita, Kazuhiro Karahashi, and Satoshi Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 61, SI1011 (7pp) (2022).
- (20) "Five-step plasma-enhanced atomic layer etching of silicon nitride with a stable etched amount per cycle," Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, Jomar U Tercero, Katsuhisa Kugimiya, Yoshiya Hagimoto, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, and Hayato Iwamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, 066002 (9pp) (2022).

(21) "Structural and electrical characteristics of ion-induced Si damage during atomic layer etching" Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, Kugimiya, Katsuhisa Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi, Yoshiya Hagimoto, and Hayato Iwamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SI1003 (5pp) (2022).

●国際会議

- "Plasma process control with machine learning," Kazumasa Ikuse, Masakazu Ichikawa, Hiori Kino, and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, ISVSP, 4th International Symposium of the Vacuum Society of the Phillippines (ISVSP 2022) (20-22 April, 2022, online) I-4 [invited].
- (2) "Molecular Dynamics Simulation of Oxide-Nitride Stacked Layer Etching by Energetic Fluorocarbon Ions," <u>C. M. D. Cagomoc</u>, M. Isobe, E. A. Hudson, and S. Hamaguchi, 65th Annual SVC Technical Conference (1-5 May 2022, Long Beach, California, USA).
- (3) "Multidimensional ion radiography with AI individually recognizing multicomponent n-particles on solid state nuclear track detectors," <u>Shunsuke Egashira</u>, Kentaro Sakai, Tomoya Taguchi, Youichi Sakawa, Masato Kanasaki, Yuji Fukuda, Satoshi Hamaguchi & Yasuhiro Kuramitsu, The 13th International Conference on High Energy Density Laboratory Astrophysics (HEDLA) (23-27 May, 2022, Lisbon, Portugal).
- (4) "Polyether-ether ketone (PEEK) functionalization by SrTiO₃ for lumbar interbody fusion cage," <u>Anjar Anggraini Harumningtyas</u>, Masato Ikuta, Tomoko Ito, Takashi Kaito, Satoshi Hamaguchi, *in the Book of Abstracts of* 9th International Conference on Plasma Medicine (ICPM9), (June 27th to July 1st, 2022, Utrecht, Netherland) O3 D4A3, p. 100.
- (5) "Damage formation in the underlying silicon after the removal of silicon nitride by atomic layer etching: a molecular dynamics study", <u>J.U. Tercero</u>, A. Hirata, M. Isobe, K. Karahashi, M. Fukasawa, and S. Hamaguchi, 22nd International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2022) featuring the 9th International Atomic Layer Etching Workshop, (International Convention Center (ICC), Ghent, Belgium, June 26-29, 2022) ALE1-TuA-7.
- (6) "Surface Reaction Mechanisms by Metal-Organic Compound Formations in Atomic Layer Etching Processes," <u>Tomoko Ito</u>, Osaka University, Japan; A. Basher, King Abdullah University of Science and Technology, Saudi Arabia; K. Karahashi, S. Hamaguchi, 22nd International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2022) featuring the 9th International Atomic Layer Etching Workshop, (International Convention Center (ICC), Ghent, Belgium, June 26-29, 2022) ALE1-TuA-1 [invited].
- (7) "Surface Reactions During Nitrogen-Based Plasma Irradiation in Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition (PE-ALD) of Silicon Nitride," <u>Abdullah Y. Jaber</u>, Center for Atomic and Molecular Technologies - Osaka University, Japan; M. Isobe, T. Ito, K. Karahashi, S. Hamaguchi, , 22nd International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2022) featuring the 9th International Atomic Layer Etching Workshop, (International Convention Center (ICC), Ghent, Belgium, June 26-29, 2022) AF-MoP-34.
- (8) "Surface interactions of β-diketone molecules with nickel and their role in thermal atomic layer etching," <u>A. H. Basher</u>, I. Hamada, U. Schwingenschlögl, and S. Hamaguchi, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2020 (3-8 July, 2022, Vancouver, Canada).
- (9) "Etching reactions of high energy ion with SiO₂/SiN nano-scale multi-layers", <u>Shoichi Taira</u>, Charisse Cagomoc, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Eric A. Hudson, and Satoshi Hamaguchi, 2nd Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science (WAIPS-2), Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (5-6 July, 2022, Aix-en-Provence, France).
- (10) "Regression of parallel-plate capacitively coupled plasmas (CCP) profiles obtained from numerical simulations," Kazumasa Ikuse, Masakazu Ichikawa, Kuan-Lin Chen, Jong-Shinn Wu, Fatima Jenina Arellano, Zoltan Donko, and Satoshi Hamaguchi, 2nd Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science (WAIPS-2), Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (5-6)

July, 2022, Aix-en-Provence, France).

- (11) "Improving penalized semi supervised nonnegative matrix factorization result's confidence using deep residual learning approach in spectrum analysis," <u>Nathaniel Saura</u>, Koh Mastumoto, Sadruddin Benkadda, Kenzo Ibano, Heun Tae Lee, Yoshio Ueda, Satoshi Hamaguchi, 2022 International Conference on Electrical, Computer and Energy Technologies (ICECET), 20-22 July, 2022, Prague, Czech Republic, 2022, pp. 1-6.
- (12) "One-dimensional reaction-transport simulation of chemical reactions in a PBS-like solution irradiated by atmospheric-pressure pulsed helium plasmas", <u>Enggar Alfianto</u>, Kazumasa Ikuse, Zoltan Donko, Satoshi Hamaguchi: Workshop on Ion Chemistry and Plasmas - Fundamentals for micro analyses in atmosphere for biological and environmental applications. Oral session (29 August - 2 September 2022, Bratislava, Slovakia).
- (13) "Towards a validation effort of Particle-in-Cell/Monte Carlo Collision simulation coupled with Collisional Radiative Model by Optical Emission Spectroscopy," <u>Fatima Jenina Tolentino Arellano</u>, Zoltan Donko, Peter Hartmann, Tsanko Vaskov Tsankov, Uwe Czarnetzki, Satoshi Hamaguchi, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), (12-16 September 2022, Sapporo, Japan), Mon-H1-2.
- (14) "Comparative study of bioactive amine films prepared by low pressure plasma polymerization," <u>Lenka Zajickova</u>, Lucie Blahova, Miroslav Michlicek, Martina Buchtelova, David Necas, Eva Kedronova, Anton Manakhov, Anjar Anggraini Harumningtyas, and Satoshi Hamaguchi, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), (12-16 September 2022, Sapporo, Japan), Tue-K2-6.
- (15) "Numerical simulation of chemical reactions in a PBS-like solution exposed to atmospheric-pressure pulsed He plasmas" <u>Enggar Alfianto</u>, Kazumasa Ikuse, Zoltan Donko, Satoshi Hamaguchi: The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), (12-16 September 2022, Sapporo, Japan). Tue-K2-3.
- (16) "Atomic Layer Etching of Si by fluorine radicals with Ar plasmas Molecular Dynamics Simulation Study, Erin Joy Capdos Tinacba and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), (12-16 September 2022, Sapporo, Japan), Tue-H2-2.
- (17) "Plasma Processing; From Fundamentals to Atomic Layer Processes," <u>Satoshi Hamaguchi</u>, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), (12-16 September 2022, Sapporo, Japan) Short Course (3) [invited].
- (18) "Amine-modified on artifal bone by PECVD and molecular dynamic simulation of N-H bond interaction," <u>Anjar Anggraini Harumningtyas</u>, Tomoko Ito, Michiro Isobe, Satoshi Sugimoto, Joe Kodama, Takashi Kaito, Lenka Zajíčková, Satoshi Hamaguchi, 25th International Plasma School on "Low-Temperature Plasma Physics: Basics and Applications" and its Master Class "Electric Propulsion," (October 1-8, 2022 at Physikzentrum Bad Honnef, Germany).
- (19) "Towards a validation effort of Particle-in-Cell/Monte Carlo Collision simulation coupled with Collisional Radiative Model by Optical Emission Spectroscopy," <u>Fatima Jenina Arellano</u>, Marton Gyulai, Zoltan Donko, Peter Hartmann, Tsanko V. Tsankov, Uwe Czarnetzki, and Satoshi Hamaguchi, 25th International Plasma School on "Low-Temperature Plasma Physics: Basics and Applications, Poster Session (October 1 - 8, 2022, Bad Honnef, Germany)
- (20) "Numerical simulations for capacitively-coupled plasma (CCP) system", <u>Sarah Alamri</u>, Fatima Jenina Arellano, Hsing Che Tsai, Jong-Shinn Wu, Satoshi Hamaguchi, 25th International Plasma School on "Low-Temperature Plasma Physics: Basics and Applications" and its Master Class "Electric Propulsion," (October 1-8, 2022 at Physikzentrum Bad Honnef, Germany).
- (21) "Decomposition and adsorption mechanisms of chlorosilanes and methylchlorosilanes on Si(100) surface", <u>J.U. Tercero</u>, M. Isobe, T. Ito, K. Karahashi, and S. Hamaguchi, 25th International Plasma School on "Low-Temperature Plasma Physics: Basics and Applications" and its Master Class "Electric

Propulsion," (October 1-8, 2022 at Physikzentrum Bad Honnef, Germany).

- (22) "Effects of Low-Energy Ion Injection in Atomic Layer Processes," <u>T. Ito</u>, K. Karahashi and, S. Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC2022, 16-21 Octoberber, 2022) 21a-1-2.[invited]
- (23) "Numerical simulation of chemical reactions in PBS-like solution exposed to atmospheric-pressure plasmas," <u>Enggar Alfianto</u>, Kazumasa Ikuse, Zoltan Donko, Satoshi Hamaguchi, 75th Annual Gaseous Electronics Conference, Oral session (3-7 October 2022, Sendai, Japan), IR4.00005.
- (24) "Surrogate models of capacitively-coupled plasmas by machine learning," Kazumasa Ikuse, Masakazu Ichikawa, Kuan-Lin Chen, Jong-Shinn Wu, Fatima Jenina Arellano, Zoltan Donko, and <u>Satoshi Hamaguchi</u>, 75th Annual Gaseous Electronics Conference, Oral session (3-7 October 2022, Sendai, Japan), FR2.00005.
- (25) "Effects of Low-Energy Ion Injection in Atomic Layer Processes," <u>T. Ito</u>, K. Karahashi and, S. Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC2022, 16-21 Octoberber, 2022) 21a-1-2.[invited]
- (26) "Atomic Layer Deposition of Strontium Oxide on Poly(ether-ether-ketone)," Harumningtyas Anjar Anggraini, Zajíčková Lenka, <u>Eliáš Marek</u>, Ito Tomoko, Nečas David, Blahová Lucie, Dvořáková Eva, Hamaguchi Satoshi, The XIV international conference NANOCON'22, (October 19th-21th, 2022, Brno, Czech Republic)
- (27) "Atomic Layer Etching Reactions by Metal-organic Compound Formations," <u>T. Ito</u>, A. H. Basher, K. Karahashi and, S. Hamaguchi, International Workshop on Multidisciplinary Research (2022) (TVC2022, 28 Octoberber, 2022)[invited]
- (28) "Dry Etching Processes; from Fundamentals to Latest Applications," <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Advanced Metallization Conference 2022, 31st Asian Session (ADMETA Plus 2022), (Oct.12, 2022: Tutorials, Oct.13-14, 2022: Conference, U. Tokyo, Tokyo, Japan) Tutorial 6 [invited].
- (29) "Molecular dynamics simulations of plasma-enhanced atomic layer etching of silicon nitride using hydrofluorocarbon and oxygen plasmas", <u>J. U. Tercero</u>, A. Hirata, M. Isobe, K. Karahashi, M. Fukasawa, and S. Hamaguchi, AVS 68th International Symposium & Exhibition (6 – 11 November 2022, Pittsburgh, Pennsylvania, USA) PS1+MS+SS+FrM-8.
- (30) "Molecular Dynamics Simulation of Oxide and Nitride Etching by CF₃⁺ and Cl⁺," <u>C. M. D. Cagomoe</u>, S. Taira, M. Isobe, T. Ito, K. Karahashi, L. Belau, E. A. Hudson, and S. Hamaguchi, AVS 68th International Symposium & Exhibition (6 – 11 November 2022, Pittsburgh, Pennsylvania, USA) PS2+MS-TuM-1.
- (31) "Surface reactions of acetylacetone (acacH) with transition metal for Atomic Layer Etching (ALE)," <u>T. Ito</u>, K. Karahashi and, S. Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2022, 8-11 November, 2022) 9C-2-5.
- (32) "SiO₂ etching reactions by high-energy WFx⁺ (X= 1-4) ion injection," <u>T. Ito</u>, S. Taira, S. Kawabata, E. J. Capdos Tinacba, S. Kang, D. Lee, K. Karahashi and, S. Hamaguchi, *in the Proceedings of* the 43rd International Symposium of Dry Process (DPS2022), (24-25 November, Osaka International Convcention Center, Osaka, Japan, & hybrid) F-3.
- (33) "Etching reactions of high energy ions with SiO₂/SiN nano-scale multi-layers", <u>Shoichi Taira</u>, Charisse Cagomoc, Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Eric A. Hudson and Satoshi Hamaguchi *in the Proceedings of* the 43rd International Symposium of Dry Process (DPS2022), (24-25 November, Osaka International Convcention Center, Osaka, Japan, & hybrid) P-5.
- (34) "Surface reaction of high-throughput SiN ALE and its ion-induced damage generation mechanisms"

Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, J.U.Tercero, Kugimiya, Katsuhisa, Yoshiya Hagimoto, Kazuhiro Karahashi, Satoshi Hamaguchi and Hayato Iwamoto, *in the Proceedings of* the 43rd International Symposium of Dry Process (DPS2022),), (24-25 November, Osaka International Convcention Center, Osaka, Japan, & hybrid) D-3.

- (35) "Introduction to data science applied to plasma science and technologies," <u>Satoshi Hamaguchi</u>, Le Stiudium Conference, On-line Meeting on Artificial Intelligence for Plasma Science (29&30 Nov. 2022, online). [invited]
- (36) ISSM "Atomic-level control of plasma processing toward sub-nm node technologies," <u>Satoshi</u> <u>Hamaguchi</u>, International Symposium on Semiconductor Manufacuring (12-13, December, KFC Hall, Ryogoku, Tokyo, Japan & hybrid) Tutorial 2 [invited].

●国内会議

- 「プラズマプロセス科学の機械学習応用」<u>幾世和将</u>: Techno-Research Arena「先読みシ ミュレーション」フォーラム、「テータサイエンスを活用した工学シミュレーション」(2022 年4月1日, online).
- (2) 「高いスループット SiNALE を実現する表面反応メカニズムの解明」 <u>平田瑛子</u>,深沢正永, J.U. Tercero, 釘宮克尚, 萩本賢哉, 唐橋一 浩, 浜口智志, 岩元勇人, 第 83 回応用物理学 会秋季学術講演会(2022年9月10日-23日 東北大学川内北キャンパス&オンライン、仙 台) 22p-A406-3.
- (3) 「Atomic Layer Etching 時に Si 基板に生成されるイオン侵入ダメージの解析」<u>平田瑛子</u>, 深沢正永,釘宮克尚,萩本賢哉,唐橋一浩,浜口智志,岩元勇人,第 83回応用物理学会 秋季学術講演会(2023年3月15日-18日 東北大学川内北キャンパス&オンライン、仙台) 16p-A403-5
- (4) 「フッ化タングステンイオンによる Si および Si0₂エッチング反応の評価」<u>川畑竣大</u>, 伊藤 智子, Kang Song-Yun, Lee Dongkyu, 唐橋一浩, 浜口智志, 第 70 回応用物理学会春季学 術講演会(2023年3月15日-18日).

●著書・解説等

- (1) 「反応性イオンエッチング(RIE)の数値シミュレーション」浜口智志 第3節 「半導体 製造におけるウェット/ドライエッチング技術」 pp. 139-152 (2022年10月31日 第1 版 発行、株式会社 R&D 支援センター、東京都).
- (2) 「イオン・ラジカルビームを用いたエッチング表面反応解析」唐橋一浩 第5節 「半導体 製造におけるウェット/ドライエッチング技術」 pp. 139-152 (2022 年 10 月 31 日 第1 版 発行、株式会社 R&D 支援センター、東京都).

• 特許

- 知的財産権:米国特許 "Etching method for oxide semiconductor film," Akiko Hirata, Tetsuya Tatsumi, Masanaga Fukasawa, Satoshi Hamaguchi, Kazuhiro Karahashi (Application number: 17421926, Publication date: 21 April 2022, Publication Number US20220122852A1).
- (2) 知的財産権:国内特許 「人工骨、及び人工骨の製造方法」特許権者:国立大学法人大阪大学、株式会社AimedicMMT、発明者:浜口 智志、出口 智子、杉本 敏司、海渡 貴司、吉川 秀樹、朝森 千永子 (特許番号:7201971、出願番号:P 2020535774、出願日:2019-08-05、国際出願番号:JP2019030787、国際公開番号;WWO2020031988、国際公開日:2020-02-13)

一表面反応制御設計研究部門 プラズマ物性設計分野

論文

- "Low-energy Ar⁺ ion beam induced chemical vapor deposition of silicon carbide films using dimethylsilane", Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Takae Takeuchi, Kensuke Murai, and Masato Kiuchi, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B527(2022) 40-44. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.07.016
- (2) "Injection of methylsilane-derived ions to a Si substrate during chemical vapor deposition process using methysilane", Satoru Yoshimura, Satoshi Sugimoto, Takae Takeuchi, Kensuke Murai, and Masato Kiuchi, AIP advaces 12, 115104(2022). https://doi.org/10.1063/5.0125209

🎬 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) "レーザー吸収分光法による大気圧プラズマ中の不純物濃度測定-プラズマビュレットの不 純物濃度依存性-"、荒巻光利、北野勝久、静電気学会誌 46(5)(2022).

• 国内会議

- (1) 「過硝酸溶液を用いた安心・確実な世界初の殺菌手法」、北野勝久、食品の品質保証懇話会・ 大阪部会、(2022/4/14). (招待講演)
- (2) 「大気圧プラズマ照射による液中での過硝酸生成機構」、國澤宏文、井川聡、北野勝久、第 46 回静電気学会全国大会、琉球大学、(2022/9/9).
- (3) 「生体消毒から機器滅菌まで利用可能な過硝酸による世界初の殺菌手法」、北野勝久、井川 聡、日本防菌防黴学会 第49回年次大会、タワーホール船堀、(2022/9/26). (招待講演)
- (4) 「プラズマバイオプロセスにおける生体内分子に対する化学修飾」、北野勝久、井川聡、2022 年度静電気学会東北・関西・九州支部合同研究会、第482回生存圏シンポジウム(プラズ マ・ナノバブル研究会)、岩手大学、(2022/10/29). (招待講演)
- (5) 「大気圧低温プラズマの生成と異分野への応用展開」、北野勝久、プラズマ・核融合学会 第 20回高校生シンポジウム、大阪公立大学、(2023/1/28). (招待講演)
- (6) 「もっと進化した過硝酸殺菌技術なう」、北野勝久、井川聡、14th バイオメディカルインタ ーフェースワークショップ、宮古島、(2023/3/4-6).
- (7) 「過硝酸を用いた世界初の殺菌技術の応用展開」、北野勝久、プラズマ医療・農水産応用研究ユニット、先端ナノ・バイオ分析研究ユニット合同シンポジウム、愛媛大学、(2023/3/9). (招待講演)

•特許

- (1) 日本国特許登録(特許第7179289号、"過硝酸の濃度検出方法および装置、並びに殺菌用過 硝酸の生成装置"、発明者:中島陽一、井川聡、北野勝久、出願人:大阪産業技術研究所、 大阪大学、2022/11/18).
- (2) 日本国特許登録(特許第7133123号、"誘電体バリア放電イオン化検出器"、発明者:品田恵、 北野勝久、出願人:島津製作所、大阪大学、2022/8/31).
- (3) PCT 出願(PCT/2022/047999、"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、2022/12/26).
- (4) 米国特許登録 (US 11,558,952、"DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IONIZATION

DETECTOR"、発明者:品田恵、北野勝久、出願人:島津製作所、大阪大学、2023/1/17).

🙀 表面反応制御設計研究部門 環境反応設計分野

論文

- "Design of SPECT for BNCT to measure local boron dose with GAGG scintillator", Isao Murata, Sachie Kusaka, Kentaro Minami, Nobuhide Saraue, Shingo Tamaki, Itsuro Kato, Fuminobu Sato, , *Applied Radiation and Isotopes*, 181, 110056 (2022).
- (2) "Radioactivation Analysis of Concrete Wall in OKTAVIAN Facility", Shingo Tamaki, Fajar Panuntun, Kazumichi Uedoi, Wang Haidong, Sachie Kusaka, Yuichiro Manabe, Yoko Akiyama, Teruya Tanaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, , *Plasma and Fusion Research*, **17**, 1405001 (2022).
- (3) "Boron Delivery to Brain Cells via Cerebrospinal Fluid (CSF) Circulation for BNCT in a Rat Melanoma Model", Sachie Kusaka, Yuri Morizane, Yugo Tokumaru, Shingo Tamaki, Indah, R.M., Yoko Akiyama, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Biology*, **11**, 397 (2022).
- (4) "Cerebrospinal fluid-based boron delivery system may help increase the uptake boron for boron neutron capture therapy in veterinary medicine: A preliminary study with normal rat brain cells", Sachie Kusaka, Yuri Morizane, Yugo Tokumaru; Shingo Tamaki, Indah, R.M., Yoko Akiyama, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Res. Vet. Sci.* 148, pp.1–6 (2022).
- (5) "Boron Delivery to Brain Cells via Cerebrospinal Fluid (CSF) Circulation in BNCT of Brain-Tumor-Model Rats—Ex Vivo Imaging of BPA Using MALDI Mass Spectrometry Imaging", Sachie Kusaka, Yumi Miyake, Yugo Tokumaru, Yuri Morizane, Shingo Tamaki, Yoko Akiyama, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Life*, **12(11)**, 1786 (2022).
- (6) "Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) Mass Spectrometry Imaging (MSI) of L-4phenylalanineboronic acid (BPA) in a Brain tumor model rat for Boron Neutron Capture Therapy (BNCT)", Yumi Miyake, Sachie Kusaka, Isao Murata; Michisato Toyoda, *Mass Spectrometry*, 11, A0105 (2022).
- (7) "Experimental verification of real-time gamma-ray energy spectrum and dose monitor", Hikari Nishimura, Moe Shinohara, Takaaki Miyoshi, Nikolaos Voulgaris, Sachie Kusaka, Shingo Tamaki, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Applied Radiation and Isotopes*, **185**, 110226 (2022).
- (8) "Measurement of 12C(n,n') Reaction Cross Section to Determine Triple-alpha Reaction Rate in Highdensity 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).
- (9) "Development of Absolute Epi-thermal and Fast Neutron Flux Intensity Detectors for BNCT", Kazushi Aoki, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Proc. of the 2020 Symposium on Nucl. Data*, Nov. 26-27, 2020, RIKEN Nishina Center, RIKEN Wako Campus, Wako, Saitama, Japan, JAEA-Conf 2021-001(INDC(JPN)-207), pp. 171-176 (2022).
- (10) "Optimization of Activation Detector for Benchmark Experiment of Large-angle Elastic Scattering Reaction Cross Section by 14 MeV Neutrons", Ryohei Takehara, Kazuki Fukui, Sota Araki, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, *Proc. of the 2020 Symposium on Nucl. Data*, Nov. 26-27, 2020, RIKEN Nishina Center, RIKEN Wako Campus, Wako, Saitama, Japan, JAEA-Conf 2021-001(INDC(JPN)-207), pp. 177-182 (2022).
- (11) "Nondestructive Determination of Water Content in Concrete Using Am-Be Neutron Source -Experimental Verification-", Yoshihiro Miyaji, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao

Murata, *Proc. of the 2020 Symposium on Nucl. Data*, Nov. 26-27, 2020, RIKEN Nishina Center, RIKEN Wako Campus, Wako, Saitama, Japan, JAEA-Conf 2021-001(INDC(JPN)-207), pp. 183-188 (2022).

- (12) "Design of A New Shadow Bar to Improve the Accuracy of Benchmark Experiments of Large Angle Elastic Scattering Reaction Cross Sections by 14 MeV Neutrons", Kazuki Fukui, Sota Araki, Indah Rosidah Maemunah, Rio Miyazawa, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, *Proc. of the 2021 Symposium on Nucl. Data*, Nov. 18-19, 2021, On-line Connection Conference, JAEA-Conf 2022-001(INDC(JPN)-208), pp. 115-120 (2022).
- (13) "Benchmark Experiment for Large Angle Scattering Cross Sections for Tungsten with 14 MeV Neutrons", Sota Araki, Kazuki Fukui, Indah Rosidah Maemunah, Rio Miyazawa, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, *Proc. of the 2021 Symposium on Nucl. Data*, Nov. 18-19, 2021, On-line Connection Conference, JAEA-Conf 2022-001(INDC(JPN)-208), pp. 139-144 (2022).
- (14) "Development of Activation Detector for Ultra-long Term DT Neutron Irradiation", Yoshihide Iwanaka, Ryota Eguchi, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Proc. of the* 2021 Symposium on Nucl. Data, Nov. 18-19, 2021, On-line Connection Conference, JAEA-Conf 2022-001(INDC(JPN)-208), pp. 151-156 (2022).
- (15) "Design of Real-time Absolute Epi-thermal Neutron Flux Intensity Monitor with LiCAF Scitillator", Daisuke Hatano, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Proc. of the 2021 Symposium on Nucl. Data*, Nov. 18-19, 2021, On-line Connection Conference, JAEA-Conf 2022-001(INDC(JPN)-208), pp. 195-200 (2022).
- (16) "Design and Construction of Epi-thermal Neutron Field with An Am-Be Source for Basic Researches for BNCT", Takahiro Hirayama, Yu Fujiwara, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, *Proc. of the 2021 Symposium on Nucl. Data*, Nov. 18-19, 2021, On-line Connection Conference, JAEA-Conf 2022-001(INDC(JPN)-208), pp. 213-219 (2022).

●国際会議

- (1) "Design study of benchmark experiment for large-angle scattering cross section for non-solid target with 14 MeV neutron", Sota Araki, Kazuki Fukui, Indah Rosidah Maemunah, Rio Miyazawa, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, 15th Int. Conf. on Nucl. Data for Sci. Technol., July 24-29, 2022, SAFE Credit Union Convention Center, Sacramento, CA. USA (2022).
- (2) "A benchmark study of large-angle neutron scattering cross section of tungsten using two shadow bars technique at 14 MeV", Indah Rosidah Maemunah, Sota Araki, Rio Miyazawa, Kazuki Fukui, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Dwi Irwanto, Abdul Waris, Zaki Su'ud, Fuminobu Sato, Isao Murata, 15th Int. Conf. on Nucl. Data for Sci. Technol., July 24-29, 2022, SAFE Credit Union Convention Center, Sacramento, CA. USA (2022).
- (3) "Pharmacological Investigation Based on Ex Vivo Imaging of the Boron Uptake in Rat Brain Tumor Model for Boron Neutron Capture Therapy", Sachie Kusaka, Yumi Miyake, Yugo Tokumaru, Yuri Morizane, Shingo Tamaki, Yoko Akiyama, Fuminobu Sato, Isao Murata, 2022 Veterinary Cancer Society Conference, Oct. 13-15, Norfolk, VA, USA (2022).
- (4) "Development of Real-time Gamma-ray Spectrum and Dose Monitor -Investigation of true real-time convergence-", Nikolaos Voulgaris, Takaaki Miyoshi, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).
- (5) "Gamma-Ray Dosimeter Development Using Radio-Photoluminescence Glass Dosimeter (RPLGD) in Neutron/Gamma-Ray Mixed Field for BNCT -Control of the response of RPLGD with a shielding filter-", Masaya Matsuki, Fumiaki Kamisaki, Zixu Xu, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).

- (6) "Experimental verification of real-time γ-ray energy spectrum and dose monitor up to 3 MeV", Hayato Sumi, Nikolaos Voulgaris, Takaaki Miyoshi, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).
- (7) "Validation of A Spectrometer to Measure Epi-thermal Neutrons Using A Position Sensitive Proportional Counter", Yu Fujiwara, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).
- (8) "Fundamental Study on T/N Ratio Determination by Ex-vivo Macro-imaging of BPA with A rat brain tumor model for BNCT -Differences in ionization efficiency between tumor and normal tissues with MALDI-MSI", Yugo Tokumaru, Sachie Kusaka, Yumi Miyake, Yoko Akiyama, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).
- (9) "Boron delivery using cerebrospinal fluid (CSF) circulation to brain cells in brain tumor model rats for BNCT -Ex vivo imaging of BPA using MALDI mass spectrometry imaging", Sachie Kusaka, Yumi Miyake, Yugo Tokumaru, Yuri Morizane, Shingo Tamaki, Yoko Akiyama, Fuminobu Sato, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).
- (10) "Design of BNCT-SPECT by PHITS Aiming at high-precision measurement by analyzing crosstalk phenomena –", Mikito Yagura, Mana Miyagawa, Sachie Kusaka, Shingo Tamaki, Fuminobu Sato, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).
- (11) "Image Reconstruction with Limited-view-angle Projection Data for BNCT-SPECT -Establishment of the Mock-up System and Validation of the Response Function –", Fan Lu, Kouki Okuda, Haruka Inamoto, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).
- (12) "Design Study of Real-time Absolute Epi-thermal Neutron Flux Intensity Monitor using Scintillation Detectors", Jiye Qiu, Daisuke Hatano, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, Young Researchers' BNCT Meeting 2022, Nov. 14-18, 2022, online, CTF ISNCT (2022).

●国内会議

- (1) "撮影角度が制限された BNCT における治療効果計測用 SPECT のための画像再構成法の開発"、Koki Okuda, Lu Fan, Sachie Kusaka, Shingo Tamaki, Indah Rosidah Maemunah, Isao Murata、第18回日本中性子捕捉療法学会学術大会、2022年10月29日、30日、つくば国際会議場、P2-03 (2022).
- (2) "Characterization of various types of n-γ mixed fields based on a D-D neutron source", Zixu Xu, Masaya Matsuki, Kazuma Aoki, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, and Isao Murata, 2022 Symposium on Nucl. Data, Nov. 17-18, 2022, KINDAI University (2022).
- (3) "Improvement of Benchmark Experiment with Gold foil for Large Angle Scattering Reaction Cross Section at 14MeV Using Two Shadow Bars", Rio Miyazawa, Sota Araki, Indah R.osidah Maemunah, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, 2022 Symposium on Nucl. Data, Nov. 17-18, 2022, KINDAI University (2022).
- (4) "Experimental examination of activation detector for long-term DT neutron irradiation", Ryota Eguchi, Yoshihide Iwanaka, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, 2022 Symposium on Nucl. Data, Nov. 17-18, 2022, KINDAI University (2022).
- (5) "Measurement and evaluation of DD neutron field Characteristics for OKTAVIAN", Hikaru Matsunaga, Ryotaro Kawahata, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, 2022 Symposium on Nucl. Data, Nov. 17-18, 2022, KINDAI University (2022).
- (6) "Design investigation of pencil-beam epi-thermal neutron source for validation of low-energy neutron spectrometer", Yu Fujiwara, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato and Isao Murata, 2022 Symposium on Nucl. Data, Nov. 17-18, 2022, KINDAI University (2022).

- (7) "DT 中性子照射下におけるブランケット模擬体系内の燃料生産性評価"、向井啓祐、荻野靖 之、 松尾拓海、坂部俊郎、八木重郎、小林真、小川国大、磯部 光孝、玉置真悟、村田勲、 日本原子力学会 2022 年秋の大会、9月 7~9日、茨城大学、1H05 (2022).
- (8) "ビーム中性子源を用いた熱外中性子測定用スペクトロメータの妥当性検証"、藤原 悠、玉置 真悟、日下 祐江、佐藤 文信、村田 勲、日本原子力学会 2023 年春の年会、3月13~15日、東京大学、2D05 (2022).
- (9) "Development of activation detector for quantity of long-term D-T neutron irradiation", Minwoo Han, Ryota Eguchi, Yoshihide Iwanaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, 日本原子力学会 2023 年春の年 会、3月 13~15 日、東京大学、2D07 (2022).
- (10) "Development of Real-time Gamma-ray Spectrum and Dose Monitor Investigation of True Real-time Convergence", Nikolaos Voulgaris, Takaaki Miyoshi, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, 第 37 回「放射線検出器とその応用」研究会、2023 年 1 月 25 日~27 日、高エネルギー加速器研究機構 (2022).
- (11) "Development of n-γ mixed fields based on a D-D neutron source for validation of material-filtered RPLGD for BNCT", Zixu Xua, Masaya Matsukia, Kazuma Aokib, Shingo Tamakia, Sachie Kusakaa, Isao Murata, 第 37 回「放射線検出器とその応用」研究会、2023 年 1 月 25 日~27 日、高エ ネルギー加速器研究機構 (2022).
- (12) "Validation of Low-energy Neutron Spectrometer Using A Position-sensitive Proportional Counter -Design and Fabrication of Beam-neutron Source –", Yu Fujiwara, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Fuminobu Sato, Isao Murata, 第 37 回「放射線検出器とその応用」研究会、2023 年 1 月 25 日 ~27 日、高エネルギー加速器研究機構 (2022).
- (13) "A proto-type detector using GAGG scintillator for BNCT-SPECT", Fan Lu, Kouki Okuda, Shingo Tamaki, Sachie Kusaka, Isao Murata, 第 37 回「放射線検出器とその応用」研究会、2023 年 1 月 25 日~27 日、高エネルギー加速器研究機構 (2022).
- (14) "単結晶 CVD ダイヤモンド検出器を用いたブランケット模擬体系内の高速中性子束と燃料 生産性の評価",向井啓祐,荻野靖之,松尾拓海,坂部俊郎,八木重郎,小林真,小川国大, 磯部光孝,玉置真悟,村田勲、第 39 回プラズマ・核融合学会年会、2022 年 11 月 22 日~25 日、富山国際会議場、25Da09 (2022).

🜔 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

- "Frequency dependence of coercivity in nickel and Co-Fe-B thin film for DC to 100 kHz region", K. Toyoki, S. Matsui1, Y. Shiratsuchi, Y. Endo and R. Nakatani, Japanese Journal of Applied Physics, 62 (2023) SB1008.
- (2) "Peculiar temperature dependence of magneto-optic Kerr rotation associated with antiferromagneticparamagnetic transition", Hirofumi Ekawa, Takashi Okano, Oujin Huang, Ion Iino, Kentaro Toyoki, Ryoichi Nakatani, Takeshi Kato and Yu Shiratsuchi, Japanese Journal of Applied Physics, 62 (2023) SB1002.
- (3) "Giant converse magnetoelectric effect in a multiferroic heterostructure with polycrystalline Co₂FeSi", Shumpei Fujii, Takamasa Usami, Yu Shiratsuchi, Adam M. Kerrigan, Amran Mahfudh Yatmeidhy, Shinya Yamada, Takeshi Kanashima, Ryoichi Nakatani, Vlado K. Lazarov, Tamio Oguchi, Yoshihiro Gohda and Kohei Hamaya, NPG Asia Materials, 14 (2022) 43.
- (4) "Increase of Néel temperature of magnetoelectric Cr₂O₃ thin film by epitaxial lattice matching", Xinrui Wang, Kakeru Ujimoto, Kentaro Toyoki, Ryoichi Nakatani and Yu Shiratsuchi, Applied Physics

Letters, 121 (2022) 182402.

- (5) "Synthesis of superparamagnetic Co-Pt nanoparticle in Pyrococcus furiosus virus-like particle crystal", Makoto Taniguchi, Akifumi Higashiura, Naoto Kobayashi, Daisuke Kanda, Kakeru Tagata, Ryota Fukunishi, Yasunori Yoshikawa, Emi Kuromatsu, Noriaki Kishida, Yoshinori Kotani, Kentaro Toyoki, Tetsuya Nakamura, Ryoichi Nakatani, Atsushi Nakagawa and Yu Shiratsuchi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 176 (2022) 110840.
- (6) "Significant effect of interfacial spin moments in ferromagnet-semiconductor heterojunctions on spin transport in a semiconductor", T. Naito, R. Nishimura, M. Yamada, A. Masago, Y. Shiratsuchi, Y. Wagatsuma, K. Sawano, R. Nakatani, T. Oguchi, and K. Hamaya, Physical Review B, 105 (2022) 195308.
- (7) "Magnetic-field and temperature dependence of anomalous Hall effect in Pt/Cr₂O₃/Pt trilayer", Xinrui Wang, Kentaro Toyoki, Ryoichi Nakatani, and Yu Shiratsuchi, AIP Advances, 12 (2022) 035216.
- (8) "Low pressure drive of the domain wall in Pt/Co/Au/Cr₂O₃/Pt thin films by the magnetoelectric effect", Jiaqia Shen, Tatsuoa Tada, Kentaro Toyoki, Yoshinori Kotani, Ryoichi Nakatani, Yu Shiratsuchi, Applied Physics Letters, 120 (2022) 092404.

▲国際会議

- "Frequency dependences of coercivity in nickel and Co-Fe-B Thin Film for DC to 100 KHz region", K. Toyoki, S. Matsui, Y. Shiratsuchi, Y. Endo, R. Nakatani, Magnetics and Optics Research International Symposium 2022, May 16-19, Shimane, (2022).
- (2) "Electric-field modulation of magnetic anisotropy in Co-based Heusler Alloy films on PMN-PT(011)", T. Usami, S. Fujii, A. M. Yatmeidhy, Y. Gohda, J. Okabayashi, S. Yamada1, T. Kanashima, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani and K. Hamaya, 24th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, July 10-15, Okinawa, (2022).
- (3) "Converse magnetoelectric effect in epitaxial Co₂MnSi/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ multiferroic heterostructures", Y. Sanada1, T. Usami, S. Yamada, T. Kanashima, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani and K. Hamaya, 24th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, July 10-15, Okinawa, (2022).
- (4) "Perpendicularly magnetized [Co/Pd]n/Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/Fe multilayers on Ge for semiconductor spintronic applications", R. Nishimura1, M. Yamada, Y. Shiratsuchi, R. Nakatani and K. Hamaya, The 22nd International Vacuum Congress, September 11-16, Sapporo, (2022).

■国内会議

- (1) 「蛋白質 PfV 結晶中に合成した超常磁性 Co-Pt ナノ粒子の交流帯磁率」,田形 翔,神田 大輔,小林直登,市川 聡,岸田憲明,東浦彰史,中谷亮一,中川敦史,白土 優,第46回 日本磁気学会学術講演会,9月6日~8日,長野,(2022).
- (2) 「Pt/Co/Spacer(Pt, Ir, Au)/Cr₂O₃/Pt 積層膜における垂直交換磁気異方性 に対するスペーサ層 材料の影響」, 江川浩史, 沈 佳琦, 豊木研太郎, 中谷亮一, 白土 優、第46回日本磁気学会 学術講演会, 9月6日~8日, 長野, (2022).
- (3) 「C11_bCr-Al 薄膜における磁気抵抗効果の電流・磁場方位依存性」, 井口 颯太、藤原 壮甫、 豊木 研太郎、白土 優、中谷 亮一、日本金属学会 2022 年秋期大会, 9月 20日~23日, 福 岡, (2022).
耐料・構造・機能設計研究部門 機能分子材料設計分野

●論文

- (1) "Brønsted Acid/Base Site Isolated in a Pentanuclear Scaffold", Misa Tomoda, Mio Kondo, Hitoshi Izu, Shigeyuki Masaoka Chem. Eur. J., 2023, in press.
- (2) "Function-Integrated Catalytic Systems for Small-Molecule Conversion: Advances and Perspectives", Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, J. Synth. Org. Chem. Jpn., 80(11), 1055–1064 (2022).
- (3) "A Catalytic Alkylation of Ketones via sp³ C-H Bond Activation", Xue Peng, Yuki Hirao, Shunsuke Yabu, Hirofumi Sato, Masahiro Higashi, Takuya Akai, Shigeyuki Masaoka, Harunobu Mitsunuma, Motomu Kanai J. Org. Chem., 2022, in press.
- (4) "Visible Light-Driven CO₂ 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, 58, 5229–5232 (2022).
- (5) "Electrochemical Polymerization of a Carbazole-Tethered Cobalt Phthalocyanine for Electrocatalytic Water Oxidation", Shangxing Li, Hikaru Iwami, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, ChemNanoMat, 8, e202200028 (2022).
- (6) "Photochemical hydrogen production based on HCOOH/CO₂ cycle promoted by pentanuclear cobalt complex", Takuya Akai, Mio Kondo, Yutaka Saga, Shigeyuki Masaoka, Chem. Commun, 58, 3755– 3758 (2022).
- (7) "The Road to Bis-periazulene (Cyclohepta[*def*]fluorene): Realizing One of the Longstanding Dreams in Nonalternant Hydrocarbons", A. Konishi, K. Horii, M. Yasuda, *J. Phys. Org. Chem.* 2023, DOI: 10.1002/poc.4495.
- (8) "Synthesis of Cage-Shaped Borates Bearing Pyrenylmethyl Groups: Efficient Lewis Acid Catalyst for Photoactivated Glycosylations Driven by Intramolecular Excimer Formation", Y. Tsutsui, D. Tanaka, Y. Manabe, Y. Ikinaga, K. Yano, K. Fukase, A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* 2022, 28, e202202284.

●国際会議(招待のみ)

- "Development of Molecular Catalysts for Photosynthetic Reactions", Shigeyuki Masaoka, 10th Asian Biological Inorganic Chemistry (AsBIC10), Kobe, Japan, December 2, 2022 (Award Lecture).
- (2) "Molecular catalysts for photochemical and electrochemical conversions of ubiquitous small molecules", Shigeyuki Masaoka, 19th Korea–Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Sheraton Grand Incheon Hotel, Incheon, Korea, November 24, 2022.
- (3) "Molecular catalysts for photochemical and electrochemical conversions of ubiquitous small molecules", Shigeyuki Masaoka, 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2022), Rimini, Italy, September 1, 2022.
- (4) "Molecular catalysts for photochemical and electrochemical conversions of ubiquitous small molecules", Shigeyuki Masaoka, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8), National Taiwan University, Taipei, Taiwan (online), August 9, 2022.
- (5) "Photochemical and electrochemical conversions of ubiquitous small molecules", Shigeyuki Masaoka, The 3rd International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand, Nagoya University, Nagoya, Japan, July 1, 2022.
- (6) "Molecular catalysts for photochemical and electrochemical conversions of ubiquitous small molecules", Shigeyuki Masaoka, The 51st KAST International Symposium, Seoul, Korea (online), June 14-16, 2022.
- (7) "Bis-periazulene Derivatives: Synthesis and Characterization of a Remaining Non-alternant Isomer

of Pyrene", Akihito Konishi, Koki Horii, Michiyoshi Hirose, Makoto Yasuda, 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 25) I4a, Hiroshima, 11th July, 2022.

(8) "Synthesis and Characterization of Bis-periazulene and Its pi-Extended Derivatives", Akihito Konishi, THE INAUGURAL OU-WUT JOINT SYMPOSIUM ON PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY 2022, Warsaw, 1st July, 2022.

●国内会議(招待のみ)

- (1) 「金属錯体を触媒とする光/電気化学的小分子変換」,正岡重行,2022 電気化学秋季大会, 神奈川大学みなとみらいキャンパス,2022 年 9 月 8 日
- (2) 「金属錯体で切り拓く人工光合成反応」,正岡重行,近畿大学 化学コースセミナー,近畿大学,2022年6月22日
- (3) "カゴ型ルイス酸を用いたグリコシル化反応",小西 彬仁,第 15 回有機触媒シンポジウム IL-3,名古屋大学,2022年11月30-12月1日.

■解説

(1) 「金属錯体化学を基盤とした高効率 CO₂ 還元触媒の創成」小杉 健斗,近藤 美欧,正岡 重行,エネルギー・資源, Vol. 44, No.1, (2023) 20-25.

🜔 材料・構造・機能設計研究部門 分子集積設計分野

●論文

- "Evolutionary Engineering of a Cp*Rh(III) Complex-linked Artificial Metalloenzyme with a Chimeric β-Barrel Protein Scaffold", Shunsuke Kato, Akira Onoda, Ulrich Schwaneberg and Takashi Hayashi, J. Am. Chem. Soc., minor revised.
- (2) "Disulfide Bond-mediated Oligomerization of a Green Fluorescent Protein in Solution", Julian Wong Soon, Koji Oohora, Takayuki Uchihashi and Takashi Hayashi, *Chem. Lett.*, **2023**, *52*, 105–109.
- (3) "A disulphide bond-mediated hetero-dimer of a hemoprotein and a fluorescent protein exhibiting efficient energy transfer", Julian Wong Soon, Koji Oohora and Takashi Hayashi, RSC Adv., 2022, 12, 28519–28524.
- (4) "Reactivity of Myoglobin Reconstituted with Cobalt Corrole toward Hydrogen Peroxide", Koji Oohora, Hirotaka Tomoda and Takashi Hayashi, *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 4829.
- (5) "One-Step Preparation of Fe/N/C Single-Atom Catalysts Containing Fe-N₄ 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**, *28*, e202103545.
- (6) "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**, *61*, e2021150.
- (7) "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.
- (8) "Nucleophilic Aromatic Substitution of Non-Activated Aryl Fluorides with Aliphatic Amides", Akihisa Matsuura, Yusuke Ano and Naoto Chatani, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 9898–9901.

- (9) "Palladium-Catalyzed Skeletal Rearrangement of Cyclobutanones via C-H and C-C Bond Cleavage", Yusuke Ano, Daichi Takahashi, Yuki Yamada and Naoto Chatani, *ACS Catal*, **2023**, *13*, 2234–2239.
- (10) "Experimental and theoretical studies of the rhodium(I)-catalysed C-H oxidative alkenylation/cyclization of *N*-(2-(methylthio)phenyl)benzamides with maleimides", Aymen Skhiri, Attila Taborosi, Nozomi Ohara, Yusuke Ano, Seiji Mori and Naoto Chatani, *Org. Chem. Front.*, **2023**, in press.

●国際会議(招待講演のみ)

- "Catalysis in Myoglobins Reconstituted with Artificial Metalloporphyrinoids" Takashi Hayashi and Koji Oohora, 12th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP12), July 12th, 2022, Madrid (Spain). Invited Speaker.
- (2) "Conversion of Myoglobin into Artificial Metalloenzymes" Takashi Hayashi, Koji Oohora and Shunsuke Kato, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8), June 28th, 2022 (online). Invited Speaker.
- (3) "Artificial Metalloenzymes Formed by Incorporation of Synthetic Metal Cofactors into Apomyoglobin" Takashi Hayashi and Koji Oohora, 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC44), August 31st, 2022, Rimini (Italy). Invited Speaker.

国内会議(招待講演のみ)

- (1) 「ヘムタンパク質を用いた人工金属酵素の創製」林 高史、第31回金属の関与する生体関 連反応シンポジウム(SRM2022)、京田辺、2022年6月19日 特別講演
- (2) 「ビアリールシラシクロブタンの開環を鍵とするジベンゾシロールの遷移金属フリー合成」 廣澤 春樹、阿野 勇介、茶谷 直人、第11回 JACI/GSC シンポジウム、オンライン開催、 2021年6月16日.
- (3) 「パラジウム触媒によるシクロブタノンの開環アリール化反応」阿野 勇介、河合夏生、茶谷 直人、第68回有機金属化学討論会、オンライン開催、2021年9月7日.
- (4) 「パラジウム触媒によるブロモアルキンを用いた 2-ビニル安息香酸エステルの 1,1-アシロ キシアルキニル化」阿野 勇介、髙橋 咲良、茶谷 直人、日本化学会第 103 春季年会、東 京理科大学、2023 年 3 月 23 日.

著書・解説等

(1) "Engineering of hemoproteins", Takashi Hayashi and Shunsuke Kato, "Comprehensive Inorganic Chemistry III" Jan Reedijk and Kenneth Poeppelmeier, Elsevier, **2023**, in press.



- 生產技術振興協会 2022 海外論文発表奨励賞、"Obliquely oriented 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Templated Growth on 3D Perovskite"、鶉野弦也、藤井彰彦、尾崎雅則
- (2) 応用物理学会関西支部 2022 年ポスター賞(優秀賞)、「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」、三橋將吾、尾崎雅則
- (3) Recipient, Student Sponsorship Program, Society of Vacuum Coater, Charisse Marie D. Cagomoc (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), May 2022
- (4) TFEC-2022 Best Research Paper Award, "A Spectral Analysis of Relationships Between Overall and Local Thermal Transport Across Nanostructured Solid-Liquid Interfaces", Kunio Fujiwara, Shogo Nakata, Masahiko Shibahara, 7th Thermal and Fluids Engineering Conference, Las Vegas, USA, May 2022, American Society of Thermal and Fluids Engineers.
- (5) 第 35 回独創性を拓く 先端技術大賞 社会人部門特別賞「Na フラックス法と OVPE 法を 組み合わせた高品質・大型 GaN 結晶成長技術 ~脱炭素社会化に貢献する GaN デバイスの 普及を目指して~」今西 正幸、宇佐美 茂佳、山田 拓海、村上 航介、滝野 淳一、隅 智 亮、藤森 拓(令和4年6月).
- (6) 日本液晶学会 2022 年度若葉賞、「フラストレート配向パターンを有する液晶セル内におけるコレステリックブルー相 II の格子配向」、仲嶋一真、尾崎雅則
- (7) 日本液晶学会 2022 年度若葉賞、「パターン配向したコレステリックブルー相の透過型電子 顕微鏡観察」、三橋將吾、尾崎雅則
- (8) Humboldt Research Award, Takashi Hayashi (令和4年10月).
- (9) Recipient, 2022 Encouragement Prize, Association for the Advancement of Manufacturing & Technology, Charisse Marie D. Cagomoc (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), Oct 2022
- (10) Finalist, Coburn and Winters (C&W) Student Award in Plasma Science and Technology Division (PSTD) of the American Vacuum Society (AVS), Charisse Marie D. Cagomoc (表面反応制御設計 研究部門 表面反応設計分野), Nov 2022
- (11) 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022) 2022 Student Poster Award, "CH₃NH₃PbI₃-Based Solar Cells Fabricated by Bar Coating Process", 齋藤智樹、藤井彰 彦、尾崎雅則
- (12) James Hoeschele AsBIC Award, Shigeyuki Masaoka (令和 4 年 12 月).
- (13) 2022 年度 有機合成化学協会 第 41 回奨励賞"金属種を活用した奇数員環構築が拓く新しい非交互炭化水素類の合成と機能解明",小西彬仁
- (14) 電気材料技術懇談会 2023 年発表奨励賞、「溶液中での棒状凝集体形成に基づく塗布型π共 役高分子配向薄膜の作製」、蓑輪 裕、藤井彰彦、尾崎雅則
- (15) 電気材料技術懇談会 2023 年優秀論文賞、「π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」、籔内湧太、藤井彰彦、尾崎雅則
- (16) 高エネルギー加速器研究機構 第37回「放射線検出器とその応用」研究会 奨励賞, "Validation of Low-energy Neutron Spectrometer Using A Position-sensitive Proportional Counter Design and Fabrication of Beam-neutron Source –", Yu Fujiwara, Isao Murata, 2023 年1月25日~27日(2022).
- (17) 電気関係学会関西連合大会 2023 連合大会奨励賞、「CH₃NH₃PbI₃のバーコート製膜における 一軸掃引加熱法の導入と電子線後方散乱回折による結晶方位の評価」、齋藤智樹、藤井彰彦、 尾崎雅則

- (18) 日本機械学会関西支部賞(研究賞),「半導体洗浄プロセスの熱流体現象に対する分子動力学 解析手法の開発と展開」,内田翔太,藤原邦夫,芝原正彦,日本機械学会関西支部,2023年 3月.
- (19) 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.
- (20) JSPS Research Fellowship for research (short-term): Pierre Vinchon (表面反応制御設計研究部門 表面反応設計分野), April 2022 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
特任准教授	Cheng, Yun-Chien
特任准教授	Zajíčková, Lenka
特任研究員	幾世 和将
特任研究員	Mauchamp, Nicolas Aini
特任研究員	Alfianto Enggar
特任研究員	Taaca, Kathrina Lois M.
特任研究員	礒部 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	Kutasi, Kinga
招へい研究員	Saura, Nathaniel
招へい研究員	SCHÜCKE, Lars
招へい研究員	Gergs, Tobias
JSPS 外国人特別研究員	Vinchon, Pierre
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.10 令和4 (2022)年度

令和5年3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/



