



CAMT Newsletter

2021年1月29日 No.22

目次

| | |
|------------|---|
| 1. 最新研究成果 | 1 |
| 2. 受賞のお知らせ | 2 |
| 3. 新論文のご紹介 | 2 |

1. 最新研究成果

北野 勝久 准教授らの研究グループは、開発した新規の殺菌技術を用いて、皮膚消毒に関する研究を進めており、従来では困難であった皮膚組織上での芽胞菌の消毒の目処を付けました。皮膚や歯などの生体の消毒では、安全性が担保された濃度以下で殺菌剤を使わなければならないために、従来技術では殺菌力に限界がありました。

「過硝酸 (HOONO_2)」の存在は古くから知られていますが、これまで殺菌用途で用いられたことは無く、当グループが世界で初めて殺菌剤としての可能性を見出しました (日本国特許第6087029号)。高殺菌力と生体安全性を兼ね備えており、従来の殺菌剤とは一線を画す特徴を有しているオリジナル技術です。活性酸素窒素種の一つである過硝酸は、これまでに殺菌用途で用いられたことは無く、我々のグループがプラズマ殺菌の研究を通じて殺菌剤としての利用を新しく見出しました。

化学合成により得られた濃度1 mol/Lの過硝酸は過酸化水素で10,000%に相当する高い殺菌力を有し (3000倍希釈して過酸化水素3%のオキシドール相当の殺菌力)、用途に応じ希釈し適切な濃度で利用します。数100倍の希釈液であっても、芽胞菌を数秒で無菌化 (生菌数を1/10,000以下) することが出来るという特徴を有しており、従来の殺菌剤よりも圧倒的に高い殺菌力を有しています。

いくら殺菌力が高くても安全性に問題があれば実用性が低いですが、過酸化水素で1,000%の殺菌力に相当する濃度0.1 mol/Lの過硝酸は、動物実験 (皮膚刺激性、急性経口毒性) で安全性を確認済みであり、高い殺菌力と安全性を備えた画期的な殺菌手法です。CDC (アメリカ疾病予防管理センター) のガイドライン等では「生体消毒薬による芽胞菌の殺滅は不可能」とされていますが、生体安全性が確認された濃度以下の過硝酸で、皮膚モデル上の芽胞菌の無菌化に成功しました。ウイルスの不活化も確認されており、数万倍の希釈液で薬剤耐性が高いノンエンベロープウイルスの一種であるネコカリシウイルスの不活化が可能であり、エンベロープウイルスである新型コロナウイルス (SARD-CoV-2) への効果も確実です。

従来の消毒薬の概念を覆す殺菌剤として期待され、感染症の予防や治療のみならず、医療機器、食品、農業など様々な分野へ応用の可能性があります。産官学の多くのグループが参画する過硝酸応用研究開発コンソーシアム (<http://www.ppl.eng.osaka-u.ac.jp/pna/>) を構築しており、さらなる参画機関を募集しています。



工学研究科附属

アトミックデザイン
研究センター
Center for Atomic and Molecular Technologies

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

TEL:06-6879-7917

FAX:06-6879-7916

E-mail: info@camt.eng.osaka-u.ac.jp

<http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp>



大阪大学工学部/大学院工学研究科
School/Graduate School of Engineering, Osaka University

2. 受賞のお知らせ



今西 正幸 准教授が、「第42回（2020年度）応用物理学会優秀論文賞」を受賞しました。

「Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method」

Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Takumi Yamada, Keisuke Kakinouchi, Kosuke Nakamura, Tomoko Kitamura, Kanako Okumura, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori

この賞は、応用物理学の進歩向上に寄与する優秀な原著論文を表彰するものです。



今西 正幸 准教授が、日本結晶成長学会 第12回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会にて「研究奨励賞」を受賞しました。

「Naフラックスポイントシード法による低転位・大口径GaN結晶成長」

今西正幸, 村上航介, 宇佐美茂佳, 吉村政志, 森勇介

この賞は、ナノ構造・エピタキシャル成長講演会に投稿された講演のうち、優秀な研究に授与されるものです。

3. 新論文のご紹介



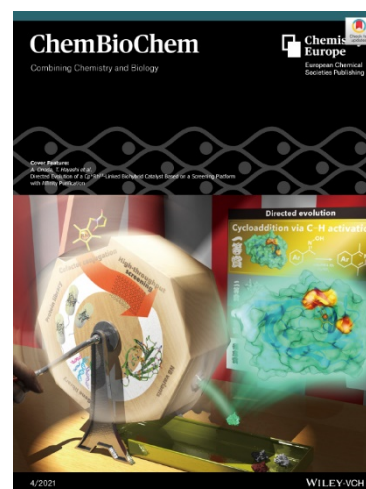
Directed Evolution of a Cp*Rh^{III} - Linked Biohybrid Catalyst Based on a Screening Platform with Affinity Purification


Shunsuke Kato, Akira Onoda, Naomasa Taniguchi, Ulrich Schwaneberg, and **Takashi Hayashi**

ChemBioChem, in press. DOI: 10.1002/cbic.202000681

✦ 雑誌表紙でハイライト紹介されました。


合成金属錯体を活性中心に有する人工金属酵素の開発とその遺伝子工学的改変は、生体触媒の有用性を非天然の化学反応にまで拡張する強力な手段となることが期待されています。本論文では、指向性進化法（directed evolution）に基づき、Cp*Rh^{III}錯体を活性中心に有する人工金属酵素の改変を実施しました。その結果、芳香族C-H結合活性化を経由するアセトフェノンオキシムとアルキンの付加環化反応において、高い触媒活性を示す人工金属酵素変異体を獲得することに成功しました。



-  Breathing New Life into Nonalternant Hydrocarbon Chemistry: Syntheses and Properties of Polycyclic Hydrocarbons Containing Azulene, Pentalene, and Heptalene Frameworks


Akihito Konishi, Makoto Yasuda

Chemistry Letters 50(1) 195 - 212

 雑誌内表紙でハイライト紹介されました。


奇数員環を含む非交互炭化水素類は長い歴史と豊富な研究例が存在します。最近、これらの骨格をモチーフにした多数の π 拡張誘導体が報告され、この分野はホットなトピックスとなっています。特に、開殻性の発現と反芳香族性に興味を持たれ、有機機能性材料としての展開が模索されています。本総説では、関連研究について最近の動向を中心にとりまとめました。




-  Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method

M. Imanishi, K. Murakami, T. Yamada, K. Kakinouchi, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Okumura, M. Yoshimura and Y. Mori

Applied Physics Express Vol.12, No.4, 045508-1/5 (2019.03) -Spotlights 2019-

 「第42回（2020年度）応用物理学会優秀論文賞」を受賞しました。


これまでNaフラックス法を用いたポイントシード（微小種結晶）上GaN結晶成長において、ファセット面が支配的となり、表面が平坦な結晶を作製するのが困難でした。当該研究では種結晶を坩堝内のGa-Na融液から取り出し、坩堝外で結晶成長を行うというこれまでの常識を覆す手法を考案し、平坦なGaN結晶の作製に成功しました。

-  Experimental study of influence of nanoparticles adhesion and sedimentation layer on solid-liquid interfacial thermal resistance

Yoshitaka Ueki, Tomoya Oyabu, **Masahiko Shibahara**

International Communications in Heat and Mass Transfer 117

固液界面熱抵抗は、液体を利用する超微小システム、例えば、MEMSやNEMSにおけるエネルギー輸送に大きな影響を与えることが知られています。本研究では、ナノ粒子やナノ粒子層が付着した伝熱面において、その付着・堆積状態が固液界面熱抵抗に与える影響を温度こう配法によって実験的に直接的に調べました。その結果、本実験手法で計測された表面状態に依存した固液界面熱抵抗が、どのような機構によって変化しているのかを明らかにしました。

-  Molecular dynamics study on particle pushing and engulfment by a solidification front

K. Fujiwara, T. Miyamoto, S. Uchida, M. Shibahara

Proceedings of The 31th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP31)

半導体デバイス製造におけるウェット洗浄過程においては、超微粒子の除去が重要であり、近年では、洗浄液の凝固過程を用いた方法が利用されています。このような洗浄プロセスにおいては、超微粒子の濡れや洗浄液の凝固速度などさまざまな物理要因がありますが、本研究では、特に凝固速度が、超微粒子と凝固界面の相互作用に与える影響について、非平衡分子動力学シミュレーションを用いて直接的に調べています。



CO Diffusion and Bond Weakening on Cu(410) -Probing Surface Structure-

Jessiel Siaron Gueriba, Nelson Buntimil Arboleda Jr., **Wilson Agerico Diño**

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Volume 18, 307-311 (2020)

Catalytic reactivity of surfaces depend on its structure. Most structural characterizations deal with clean surfaces and pristine crystal structures. Sample surfaces undergo pre-processing, such as annealing or irradiation, before actual characterization in a vacuum chamber. All of these done to lessen the effect of contaminants. Here, to introduce and demonstrate adsorbate mediated surface analysis, we use the adsorbed CO molecule (a common contaminant) to probe the surface structure. CO is known to exhibit properties that depend strongly on the local environment, e.g., coordination on surface sites, which manifest through its vibrational frequency. This, in turn, suggests the possibility of probing the surface structure through the changes in C-O stretching frequency during surface diffusion. And, using density functional theory calculation, we demonstrated how surface corrugation, i.e., the surface structure, would manifest as vibrational frequency shifts of CO during diffusion on the surface.



Mechanism for stress relaxation behavior of the residual stress improving treatments with water jet peening and buffing

Lina YU, Kazuyoshi SAIDA, **Hideki ARAKI**, **Kazuki SUGITA**, **Masataka MIZUNO**, Kazutoshi NISHIMOTO, and Naoki CHIGUSA

Materials Science & Engineering A, 796, (2020), pp. 140221

本研究ではウォータージェットピーニング(WJP)処理及びバフ処理によるニッケル基合金の圧縮残留応力の緩和挙動について、硬さ低下の速度論的解析、電子後方散乱回折(EBSD)結晶配向解析、陽電子寿命法を用いて調査しました。熱時効中のWJP及びバフ処理試料の硬さ低下挙動はJohnson-Mehl-Avrami方程式に従うこと、硬さ低下の速度定数はArrhenius方程式で表されることがわかりました。また、EBSD結晶配向解析の結果から、ひずみが主に表面領域に導入されていることが確認され、硬さ測定結果に対応していることが確認されました。また、陽電子寿命測定の結果、WJP及びバフ処理試料の陽電子寿命は溶液熱処理試料よりも大きく、応力改善過程で格子欠陥が導入されていることが明らかになりました。導入された大量の空孔は熱時効により消滅しましたが、一部の転位が残っていることが明らかになりました。これらの結果に基づいて、ウォータージェットピーニングとバフ処理による残留応力改善処理効果の応力緩和挙動のメカニズムを下記の通り提唱しました。残留応力改善処理では、試験片に転位や空孔が導入される。熱時効の初期段階では、短時間の熱時効で転位の一部が減少し、空孔の大部分が減少している。さらに熱時効が進むと、一部の転位は消滅せずに再配列し、比較的安定した状態を保っています。このような比較的安定な状態で残存している転位は、原子力発電所のような中程度の高温環境下での応力改善処理によってもたらされる圧縮残留応力の長期安定性に寄与していると考えられます。



High surface laser-induced damage threshold of SrB_4O_7 single crystals under 266-nm (DUV) laser irradiation

Yasunori Tanaka, Ryota Murai, Yoshinori Takahashi, Tsuyoshi Sugita, Daisetsu Toh, Kazuto Yamauchi, Sora Aikawa, Haruki Marui, Yuji Umeda, Yusuke Funamoto, Tomosumi Kamimura, Melvin John F. Empizo, **Masayuki Imanishi**, Yusuke Mori, Masashi Yoshimura

Optics Express 28(20) 29239-29239

波長266 nmの深紫外レーザー照射に対し、SBO結晶は石英やフッ化ケイ素より高い損傷閾値を有することが近年の研究で分かりました。本論文ではSBO結晶の表面をCARE加工することでさらに損傷閾値が高まることを明らかにしました。



Mechanism of SiN etching rate fluctuation in atomic layer etching

Akiko Hirata, Masanaga Fukasawa, Katsuhisa Kugimiya, Kojiro Nagaoka, **Kazuhiro Karahashi**, **Satoshi Hamaguchi**, Hayato Iwamoto

Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films 38(6)

Atomic layer etching (ALE) enables atomic-precision control of the surface reaction for device fabrication. In this study, we investigate SiN ALE with process optimization of the surface adsorption and desorption steps, and we clarify the rate fluctuation mechanism. When we attempted $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$ plasma adsorption followed by the subsequent Ar desorption step, an etch stop was observed owing to the excess deposition (>6 nm) of a protective film on the surface. X-ray photoelectron spectroscopy analysis revealed that a high number of C–C bonds was detected. As the bonding energy of C–C (6.4 eV) is high, these bonds remain after the desorption step. The excess C-rich polymer deposition after ALE originates from the residual C–C bonds. To suppress the C-rich polymer deposition, we studied stable SiN ALE using a desorption step with Ar/O_2 plasma (0.36 nm/cycle) and a two-step sequential desorption with Ar and O_2 plasma (0.6 nm/cycle), which resulted in stable SiN ALE processes. Because the surface condition is able to fluctuate with the number of cycles, precise surface control is strongly required to achieve stable ALE. Control of the plasma–wall interaction is also important for stable SiN ALE. We intentionally changed the chamber wall conditions and found that the polymer-deposited wall caused a fluctuation of the etched amount, which resulted from CF_x desorption from the deposited polymer. Thus, it is also important to control the influence of desorbed species from the chamber components for suppression of the ALE fluctuation.



Molecular dynamics simulation of amine groups formation during plasma processing of polystyrene surfaces

Miroslav Michlíček, **Satoshi Hamaguchi**, **Lenka Zajičková**

Plasma Sources Science and Technology 29(10)

Plasma treatment and plasma polymerization processes aiming to form amine groups on polystyrene surfaces were studied in-silico with molecular dynamics simulations. The simulations were compared with two experiments, (i) plasma treatment in N_2/H_2 bipolar pulsed discharge and (ii) plasma polymerization in cyclopropylamine/Ar radio frequency (RF) capacitively coupled discharge. To model favorable conditions for the incorporation of primary amine groups, we assumed the plasma treatment as the flux of NH_2 radicals and energetic NH_3 ions, and the plasma polymerization as the flux of cyclopropylamine molecules and energetic argon ions. It is shown in both the simulation and the experiment that the polystyrene treatment by the bipolar pulsed N_2/H_2 plasmas with an applied voltage of about ± 1 kV formed a nitrogen-rich layer of a thickness of only a few nm. The simulations also showed that, as the NH_3 incident energy increases, the ratio of primary amines to the total number of N atoms on the surface decreases. It is because the energetic ion bombardment brakes up N–H bonds of primary amines, which are mostly brought to the surface by NH_2 radical adsorption. Our previous experimental work on the CPA plasma polymerization showed that increased RF power invested in the plasma leads to the deposition of films with lower nitrogen content. The MD simulations showed an increase of the nitrogen content with the Ar energy and a limited impact of the energetic bombardment on the retention of primary amines. Thus, the results highlighted the importance of the gas-phase processes on the nitrogen incorporation and primary amines retention in the plasma polymers. However, the higher energy flux towards the growing film clearly decreases amount of hydrogen and increases the polymer cross-linking.



Modeling characterisation of a bipolar pulsed discharge

Zoltán Donkó, **Lenka Zajičková**, **Satoshi Sugimoto**, Anjar Anggraini Harumningtyas, **Satoshi Hamaguchi**

Plasma Sources Science and Technology 29(10)

We apply particle based kinetic simulations to explore the characteristics of a low-pressure gas discharge driven by high-voltage (\sim kV) pulses with alternating polarity, with a duty cycle of $\approx 1\%$ and a repetition rate of 5 kHz. The computations allow tracing the spatio-temporal development of several discharge characteristics, the potential and electric field distributions, charged particle densities and fluxes, the mean ion energy at the electrode surfaces, etc. As such discharges have important surface processing applications, e.g. in the treatment of artificial bones, we analyse the time-dependence of the flux and the mean energy of the ions reaching the electrode surfaces, which can be both conducting and dielectric. Our investigations are conducted for argon buffer gas in the 40–140 Pa pressure range, for 1–5 cm electrode gaps and voltage pulse amplitudes ranging between 600 V and 1200 V.



Suppression of Cooking Oil Deterioration by Electromagnetic Field with Harmonics Generated by Asymmetric Circuit

Masato Kiuchi, Tatsuji Miyagawa

Plasma Medicine, 10(2):103 - 111 (2020)

アルデヒドなどの油脂劣化物生成は、揚げ油調理において抑制することが望ましい。非対称回路により誘起される高調波を含む電磁界を調理中に印加することにより、油脂劣化物の生成を1/3以下に抑制できる技術を開発し、実証しました。



Production of low-energy SiCH_3^+ and SiC_2H_7^+ ion beams for 3C-SiC film formation by selecting fragment ions from dimethylsilane

S. Yoshimura, **S. Sugimoto**, T. Takeuchi, K. Murai, **M. Kiuchi**

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B, Vol. 487 (2021) 85-89.

ジメチルシランを原料に用いたシリコンカーバイド (SiC) の成膜実験が、さまざまな研究機関で行われています。ジメチルシランは、その分子中にケイ素原子を1個、炭素原子を2個持っているため、ジメチルシランを用いたCVDやCat-CVDによる成膜実験では、炭素が過剰なSiCになることがあります。我々は、低エネルギーイオンビーム成膜法ならば、ジメチルシランを原料に用いても炭素過剰のほとんどないSiCを成膜できることを実証しました。



Kinetics of Bacterial Inactivation by Peroxynitric Acid in the Presence of Organic Contaminants

Takashi Yokoyama, Shinya Miyazaki, **Hiroko Akagi**, Satoshi Ikawa, **Katsuhisa Kitano**

Applied and Environmental Microbiology, Vol. 87, Issue 2, e01860-20 (2011)

我々のグループでは、過硝酸 (HOONO_2) を用いた殺菌技術を世界で初めて開発しましたが、その生化学的な殺菌特性に関しては様々な事が未解明なままです。本論文では生体分子が存在する状況下での殺菌特性の反応速度論的な評価を行いました。生体消毒を行う際の皮膚組織や殺菌対象物の血液汚れ等による殺菌剤の濃度低下は、現実環境の殺菌ではしばしば問題となっています。タンパク質を添加した菌液の殺菌実験の結果、過硝酸による殺菌では、次亜塩素酸と比べて殺菌阻害効果が1/30程度となっており、有機夾雑物が存在する状況下でも高い殺菌力を発揮することが明らかになりました。これは、過硝酸が特定のアミノ酸残基のみと特異的に反応し、かつ反応速度定数の絶対値が桁違いに小さい事が理由だと考えています。



Electrochemical Polymerization Provides a Function-Integrated System for Water Oxidation

Hikaru Iwami, Masaya Okamura, Mio Kondo, and **Shigeyuki Masaoka**

Angew. Chem. Int. Ed., in press.

水の4電子酸化による酸素発生反応は、人工光合成反応開発の上で極めて重要です。天然の光合成系では、触媒活性中心と電荷伝達サイトが協奏的に機能することで高効率な酸素発生反応が達成されています。今回我々は、天然の光合成系に倣い、活性中心と電荷伝達サイトを電解重合により戦略的に導入した新規触媒材料の開発を行いました。この触媒材料は既存の人工触媒と比較して良好な活性を示し、その触媒能の発現に当たっては、活性中心と電荷伝達サイトとが複合化されていることが極めて重要であることも明らかになりました。本研究は、高活性な酸素発生触媒を開発するための新たな戦略を提唱するものです。



Fluoride Anion-Initiated Bis-trifluoromethylation of Phenyl Aromatic Carboxylates with (Trifluoromethyl)trimethylsilane

K. Takahashi, **Y. Ano**, and N. Chatani

Chem. Commun.,56 (78), 11661-11664 (2020)

含フッ素高分子材料や医薬品の部分構造にも利用されている、2-アリール-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール誘導体を効率よく合成する手法を開発しました。(トリフルオロメチル)トリメチルシランを用いる従来法では、活性化剤として化学量論量のフッ化物が必要でした。今回、安息香酸フェニルを出発原料に用い、反応過程で生じるフェノキシドアニオンを(トリフルオロメチル)トリメチルシランの活性化剤として利用することで、フッ化物の添加量を1 mol%に低減できることが明らかになりました。