

フラレン・ペプチド錯体を包接したらせん状のプラスチック (研究紹介 (1) より)

CONTENTS

研究紹介 (1) プラスチックへのらせん構造の誘起と応用	2
研究紹介 (2) 立体 π 共役分子を用いた3次元K ₄ 結晶の構築	3
研究成果報告 (1) Epitaxial Growth of GaN by Radical-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition (REMOCVD) – Effect of InN nucleation layer	4
研究成果報告 (2) 卓上電子顕微鏡とX線顕微鏡の開発	5
研究成果報告 (3) 低欠陥SiC結晶の口径拡大	6
名大祭参加報告	7
クリーンルーム利用講習会	7
RIE(反応性イオンエッチング)装置利用講習会	7
高解像度走査型電子顕微鏡(SEM)利用講習会	7
レーザーリソグラフィ利用講習会	7
新研究員紹介	8

研究紹介(1)

プラスチックへのらせん構造の誘起と応用

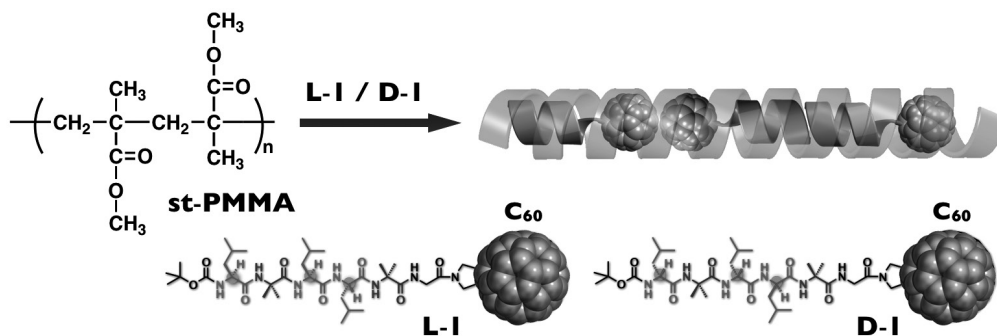
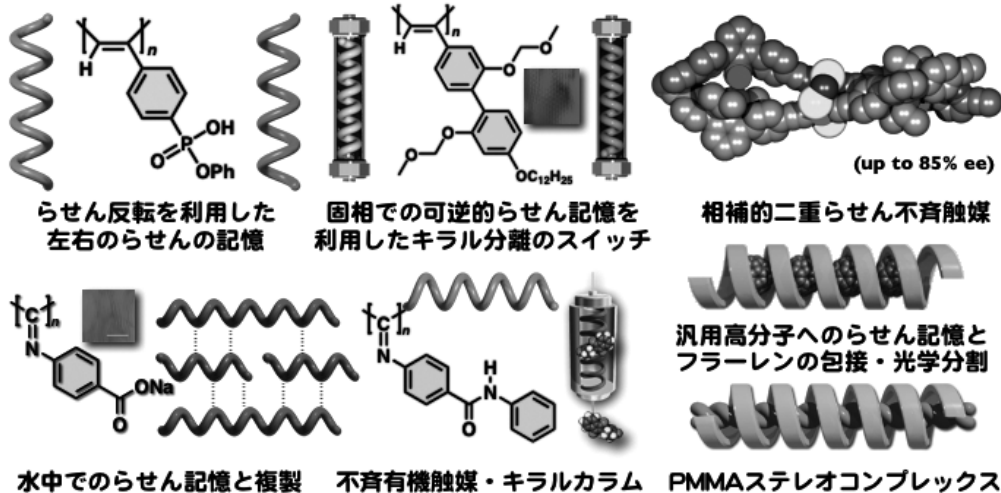
大学院工学研究科・有機・高分子化学専攻 逢坂 直樹、八島 栄次

プラスチックを含む多くの高分子に、光学活性体との相互作用を介して、望みの向きのらせん（右巻きあるいは左巻き）を後から自在に誘起し、その情報を「記憶」として保持できることを10数年以上前に見出し、その機構の全貌を解明した。この原理を用いると、記憶したらせんキラリティに由来する光学分割能や不斉触媒能を示す様々のらせん高分子の合成が可能となる [1]。本稿では、汎用性プラスチックの一つである、シン

ジオタクチックなポリメタクリル酸メチル (st-PMMA) へのらせん誘起と記憶、その応用について紹介する。

st-PMMA のトルエン溶液に光学活性なアルコールやアミンを加えると、一方向巻きのらせんが誘起され、光学活性体を完全に除去した後も、らせん構造は記憶として保持されるとともに、様々のフラレンが包接され、結晶状の光学活性フラレン包接錯体が生成する [2]。st-PMMA のらせん空孔はゲストの大きさに合わせて形を変えることができ、より大きなフラレンが優先的に取り込まれ、光学活性な st-PMMA を用いると、これまで報告例のなかった C₈₆、C₈₈、C₉₄ などの高次フラレンの光学分割も可能であった。特殊なポリマーではなく汎用高分子を用いても、らせん構造を制御できれば有用なキラル高分子材料になりうるということが明らかになった [2]。また、st-PMMA が形成するらせん空孔へは、らせんペプチド鎖を有する C₆₀ 誘導体 (L- または D-1) が不斉選択的に取り込まれることも分かった [3]。ペプチド鎖だけでは包接はまったく起こらない。すなわち、C₆₀ をキャリアとして用いることで、様々な分子を st-PMMA が形成するらせん空孔内へ導入できる可能性が示された。光学活性な st-PMMA は、様々のキラル分子・高分子を選択的に包接・分離可能なキラル材料だけでなく、キラルなナノ空孔を有する反応場としても有用である。

■ らせん記憶を利用したらせん高分子・超分子合成の一般化



[1] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.

[2] a) T. Kawauchi, A. Kitaura, J. Kumaki, H. Kusanagi, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11889. b) T. Kawauchi, A. Kitaura, M. Kawauchi, T. Takeichi, J. Kumaki, H. Iida, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12191.

[3] N. Ousaka, F. Mamiya, H. Iwata, K. Nishimura, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 791.

研究紹介(2)

立体 π 共役分子を用いた3次元 K_4 結晶の構築

理学研究科 物質物理学専攻(化学系) 教授 阿波賀 邦夫

炭素の同素体には、グラファイト、ダイヤモンドに始まり、フラーレン、カーボンナノチューブなどのナノカーボンまで多様な構造が存在するが、近年、グラフ理論は、 sp^2 炭素からなる新しい炭素同素体として「 K_4 炭素結晶」(図1(a))と呼ばれる3次元構造を提唱した[1]。この構造は、 sp^2 炭素の sp^2 平面どうしが $\theta = 70^\circ$ ($\cos \theta = 1/3$)ねじりながら(図1(b))3次元構造をつくる特異的なものであり、金属的伝導性やディラックコーンの存在[2]がバンド計算により予測されている。しかし、このように興味深い物性が予想される K_4 炭素結晶の構築は実現されておらず、その物性の詳細は明らかにされていない。また、 K_4 結晶は、ダイヤモンドの数学的双子として、「強等方性」という高い対称性を持っていることから[1]、これら3次元構造どうし(K_4 結晶(金属的伝導性)とダイヤモンド(絶縁体))の対比にも興味もたれる。

我々は、 K_4 結晶の物性を明らかにするために、分子科学の立場から、 K_4 結晶の構築を行った。 sp^2 炭素の代わりとして、Stoddartらが報告した三角形型電子受容性分子(-)-naphthalene diimide(NDI)- Δ (図2, [3])を構成単位として用いることにした。(-)-NDI- Δ は、 π 共役系が分子内で立体的に向かいあった三角形構造をもつ珍しい分子であるが、中性分子結晶での分子間 π - π 相互作用は見られない。そこで、この三角形型の「立体 π 共役分子」を電気分解法を用いてラジカルアニオン種に還元することで、ラジカル間交換相互作用により3次元相互作用を誘起し(図2)、分子性ラジカルを用いた K_4 結晶の構築に成功した(図3, [4])。この分子性 K_4 結晶は sp^2 炭素を三角形分子で置き換えたものであるが、興味深いことに、 K_4 炭素結晶で予想された金属的伝導性やディラックコーンに加えて、強磁性発現の可能性を示唆する二重縮退フラットバンドの存在が予見され、分子内構造のバンド構造への影響が示唆された。残念ながら、この K_4 結晶は伝導度測定から絶縁体であることがわかったため、現在、(-)-NDI- Δ の多様な酸化還元状態に基づくバンドフィリング制御を検討し、バンド構造の実証を目指している。また、局在電子系の観点からこの結晶の磁気特性を詳細に検討したところ、三角構造に基づくスピンフラストレーションにより極低温まで長距離磁気秩序を示さないことがわかった。スピンフラストレーションの顕在化は、分子構造が物性へと強く反映されることを示している。今回のような3次元結晶構築は、立体 π 共役分子を作りこむことで構造・物性を制御できる可能性を示しており、分子物性研究へと広く利用・貢献できると期待している。

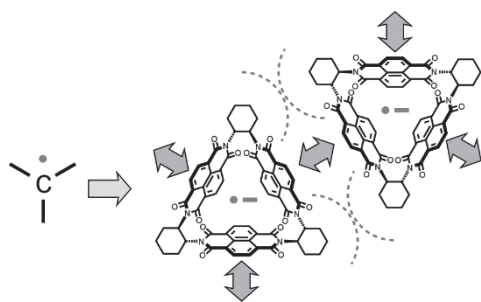


図2. sp^2 炭素の結合様式と(-)-NDI- Δ の分子間相互作用

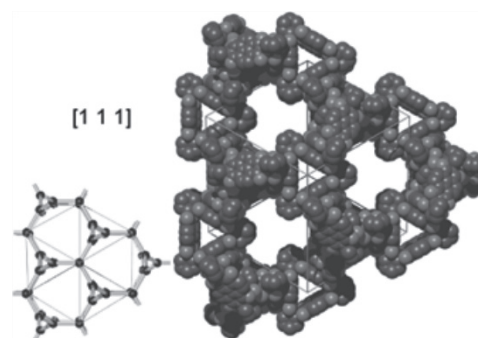


図3. K_4 炭素結晶と(-)-NDI- Δ がつくる K_4 結晶

参考文献

- [1] T. Sunada, Not. Am. Math. Soc. 55, 208 (2008).
- [2] M. Tsuchiizu, Phys. Rev. B 94, 195426 (2016).
- [3] S. T. Schneebeli, M. Frasconi, Z. Liu, Y. Wu, D. M. Gardner, N. L. Strutt, C. Cheng, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, and J. F. Stoddart, Angew. Chem. Int. Ed. 52, 13100 (2013).
- [4] A. Mizuno, Y. Shuku, R. Suizu, M. M. Matsushita, M. Tsuchiizu, D. R. Mañeru, F. Illas, V. Robert, and K. Awaga, J. Am. Chem. Soc. 137, 7612 (2015).

研究成果報告 (1)

Epitaxial Growth of GaN by Radical-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition (REMOCVD) – Effect of InN nucleation layer

Department of Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya University. Amalraj Frank Wilson

In Recent years, GaN-on-Si technology has made significant progress in high power electronic devices and high power switching devices because of its lower cost and large size availability [1]. To grow a quality GaN on Si devices, the insertion of a buffer layer is inevitable. Among III-nitrides, InN has a low band gap energy of 0.65 eV, smallest effective mass and highest measured electron mobility [2]. However, InN has received little attention because growing high quality single crystal is difficult due to its low dissociation temperature. Very recently, we have developed a novel growth system called radical-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (REMOCVD) [3], in which nitrides can be grown without high cost ammonia gas and at lower temperatures than conventional MOCVD.

Si substrates were cleaned by organic solvent, followed by 5% HF wet etching, and loaded into the chamber. The growth started by thermal cleaning at 900°C for 10 mins. InN nucleation layers were grown at room temperature at various time interval. The LT-GaN was grown at 400°C for 10 mins and HT-GaN was grown at 800°C for 120 mins. The VHF power was kept at 400 W for InN nucleation and LT-GaN growth and 600 W for HT-GaN growth with the chamber pressure of 100 Pa. The growth of all GaN on Si substrate was evaluated by XRD analysis and confirmed the presence of GaN [0002] at 34.5° as shown in Fig. 1. The XRD peak intensity of GaN [0002] plane was maximum for 10sec of InN nucleation time. Further increase or decrease of the nucleation time leads to the decrease of XRD peak intensity. The InN peak is not found because as it is known widely that at high temperature of 800°C, the InN decomposes. Although the crystallinity was not the best one, the obtained value gives us the assurance that InN, which was grown by our newly developed REMOCVD at low temperature, is an effective nucleation layer for the growth of GaN on Si substrates.

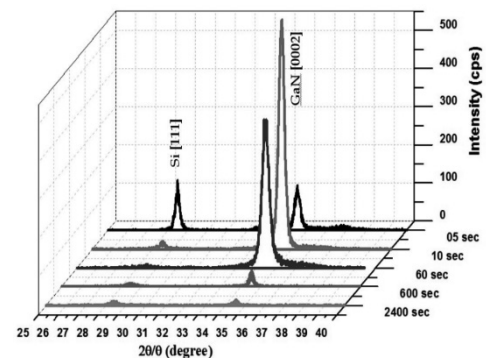


Fig. 1. 2θ - θ of GaN with varying InN nucleation time

1. Reference

- [1] M. Miyoshi et al, Semicon. Sci. Technol. 31 (2016) 105016
- [2] V. M. Polyakov, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 032101
- [3] Y. Lu et al, J. Cryst. Growth 391, 97 (2014)

研究成果報告 (2)

卓上電子顕微鏡と X 線顕微鏡の開発

VBL非常勤研究員 入田 賢

カーボンナノチューブからの電界電子放出 (FE) は、25 年以上に渡って研究されてきた [1]。多層カーボンナノチューブ (MWNT) は、従来の FE 源に比べ 10^6 Pa の真空度でも使用可能であり、高い輝度 $10^9 \sim 10^{10}$ A/(cm²・sr) を有する FE 源である [2,3]。発掘調査などの現場では、持ち運び可能な小型の顕微鏡が必要とされている。本研究では、単一 MWNT 電子源を搭載した卓上 FE 型走査電子顕微鏡 (SEM) と X 線顕微鏡 (XRM) の開発を行った。

MWNT 電子源とバトラーレンズからなる電子銃を構成し、観察試料を設置するチャンバーとの間を ICF-114 フランジで接続した。電子銃チャンバーは、ターボポンプを用い 10^{-7} Pa に真空排気し使用した。バトラー電圧 $V_{\text{but}} = 1.5$ kV と加速電圧 $V_{\text{acc}} \sim 15$ kV の時、収束ビーム電流 61.1 pA で最も安定し、Fig. 1 (a) の SEM 像を観察することができた。観察したサンプルは、直径 200

と 500 nm の Au-Pd コートしたポリラテックス球 (PLS) である。Fig. 1 (c) に示したラインプロファイルは、基板表面と PLS 球の間のものである。ラインプロファイルに対し、ガウス分布の累積分布関数によりフィッティングを行い、その 80-20% の幅で定義した分解能は 9 nm であった。また、金ターゲットに収束した電子ビームを照射させることで X 線を発生させ、投影型の XRM 像の観察を行った。 $V_{\text{but}} = 1.5$ kV と $V_{\text{acc}} \sim 17$ kV において、30 分間 X 線を照射し観察した XRM 像を Fig. 1 (b) に示す。観察したサンプルは、金の 400-メッシュを観察した。同様に、Fig. 1 (d) に示したメッシュの穴とバーの間のラインプロファイルに対し、フィッティングを行い分解能を求めると 200 nm であった。以上の結果より、我々は、MWNT 電子源を搭載したナノ分解能を有する卓上型 SEM と XRM の開発に成功している。

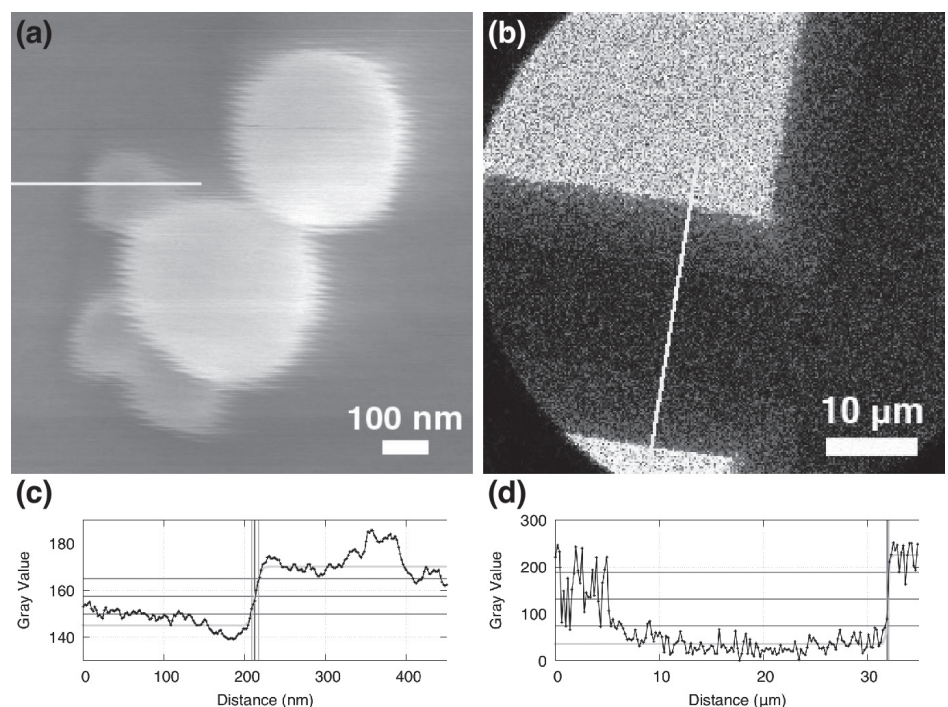


Fig. 1 (a) Au-Pd コートした PLS 球の SEM 像。

(b) Au メッシュの XRM 像。

(c), (d) それぞれ SEM と XRM 像に示したライン位置におけるラインプロファイル。

[1] Y. Saito et al., Nature, 389, 554–555, (1997).

[2] H. Nakahara et al., Appl. Surf. Sci. 256, 1214–1217, (2009).

[3] H. Nakahara et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 9, 400-403, (2011).

研究成果報告(3)

低欠陥 SiC 結晶の口径拡大

VBL非常勤研究員 村井 良多

シリコンカーバイド (SiC) は次世代パワーデバイス材料として注目を集めているが、SiC 基板には多くの貫通転位が存在し、デバイスとしての信頼性を低下させている。我々は、マクロステップがステップフロー成長により貫通転位上を通過する際に、貫通転位の方向を変えて基底面上の横向きの欠陥に変換することを見出した [1]。本技術により、1cm 角の種結晶を使用して、転位を結晶外に排出し、低欠陥密度の結晶を成長することに成功している [2]。本研究では、より実用的なサイズの結晶を得るため、2 インチ SiC 基板を用いた Si 面結晶成長条件の検討に取り組んだ。

SiC の溶液成長法では、溶液内の高温部でカーボンルツボが溶解し、低温部で SiC が析出する。そこで、溶液中で種結晶の周辺が低温となる条件を、シミュレーションを用いて明らかにした。ルツボ位置、断熱構造を変えることで、溶液中の高温部と低温部の温度差は変化した。そこで、温度差が 18°C、8°C、5°C となるような条件で結晶成長実験を行った。Si-40at%Cr の混合溶媒を用いて、直径 2 インチの 4H-SiC 種結晶の Si 面 (1° オフ) 成長を行った。また、成長した結晶の X 線トポグラフィ像を撮影して、転位密度を評価した。

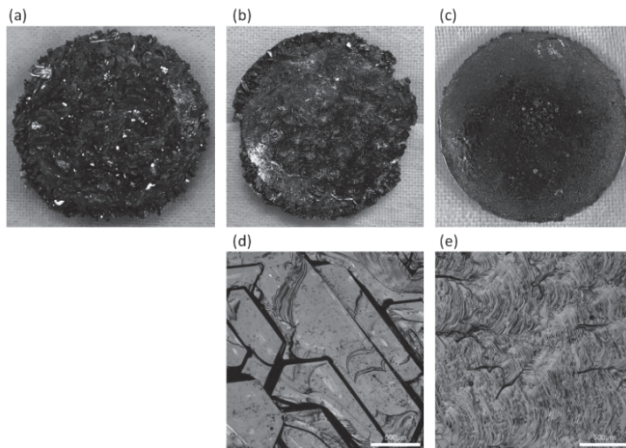


図1. 各温度条件で成長した結晶写真

- (a) 最大温度差 18°C
- (b) 最大温度差 8°C
- (c) 最大温度差 5°C
- (d) 最大温度差 8°C で成長した結晶表面拡大像
- (e) 最大温度差 5°C で成長した結晶表面拡大像

溶液内の温度差が 18°C となるような温度条件においては、多量の小さな結晶が析出し、種結晶を覆い尽くした (図 1(b))。溶液内の温度差が 8°C の時、微結晶は大幅に減少した。しかし、結晶表面を顕微鏡観察するとステップフロー成長ではなく二次元成長しており、大きなバンチングが見られた (図 1(d))。溶液内の温度差が 5°C の時、析出する微結晶の量はさらに減少した (図 1(c))。また、結晶表面の 2/3 以上の領域でステップフロー成長していた (図 1(e))。以上より、溶液内の温度差を制御することが結晶成長機構を制御する上で重要であると考えている。

ステップフロー成長部の X 線トポグラフィ像を撮影し、欠陥変換現象が生じているかどうかを評価した。種結晶には $1.6 \times 10^3/\text{cm}^2$ 程度の貫通転位が見られたが、成長した結晶 (図 1(c)) の貫通転位密度は $1.6 \times 10^2/\text{cm}^2$ と、種結晶の 1/10 程度まで減少した。これより、2 インチ基板においても 1cm 角の結晶と同様に、ステップフロー成長により欠陥変換現象が起こることを確認した。以上の結果から、実用サイズの結晶成長においても、Si 面ステップフロー成長を行うことで低欠陥化が期待される。

【参考文献】

- [1] Y. Yamamoto et al, Applied Physics Express 5 (2012) 115501
- [2] Y. Yamamoto et al, Applied Physics Express 7 (2014) 065501

名大祭参加報告

名大祭のラボレクチャー企画に参加し、期間中の6月10日(土)13:15～14:00、10日(日)14:15～15:00の両日、「VBL研究室公開」と題した実験施設の見学会を行った。高解像度走査型電子顕微鏡にて測定した様々なナノ構造体の観察像を紹介しながら、半導体や有機分子のナノテクノロジーに関する紹介を行った後、クリーンルームに入室しての様々な成膜装置、リソグラフィー装置の見学を行った。小学生から50代の方まで、15人の参加者があった。クリーンルームの入室は、すべての方々が初めてであり、エアシャワーに驚いたり、黄色い照明に興味を持ったりして頂いた。身近ではないけれども身近な分子、原子の制御の現在に興味を持って頂けた様であった。



クリーンルーム利用講習会

クリーンルーム利用者を対象に6月9日13時から開催、参加者数は教職員学生合わせて54名であった。講師の技術支援センター・齋藤氏から薬品の使用法や管理・廃液の保管、クリーンドラフトの使い方など、VBLで定めているルールについて説明があった。終了後、クリーンルーム前室で空気呼吸器の装着練習が行われた。



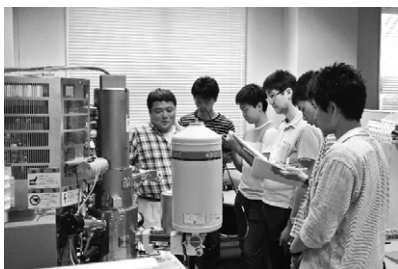
RIE(反応性イオンエッチング)装置利用講習会

5月31日に実施し13名が受講した。本装置はレシピ機能を有しSi, SiO₂, Cなどのエッチングを自動で行うことができる。ICPエッチング装置の利用講習会は6月1日に行われた。



高解像度走査型電子顕微鏡 (SEM) 利用講習会

S5200利用講習会は5月24日、25日に分けて実施し13名が受講した。本装置は講習会受講者のみ利用可能である。操作手順では特にトラブルの多い試料ホルダのハンドリングについて注意するよう説明があった。



レーザーリソグラフィ利用講習会

5月17日、技術支援センターの齋藤氏が担当し7名が受講した。本装置は受講者のみ利用可能である。ガラスマスク作製の他、直描も可能でSi基板の描画条件をホームページにアップロードしているが、基板やレジストの種類によって条件出しが必要となる。利用希望者が多くなっており本年は講習会を3回開催する予定である。



研究員紹介



私は、生命分子工学専攻 浅沼浩之教授の下で、病原性ノンコーディング RNA の検出技術の開発を行っています。近年、microRNA(miRNA)と呼ばれる「小さな核酸」の働きに注目が集まっています。miRNA はヒトにおいて数千種類が同定されており、miRNA の発現異常がガンをはじめとした重篤疾患の原因の1つとされていることから、miRNA は疾患の診断マーカーとして国内外から高い注目を集めています。私は、非環状型人工核酸を用いた蛍光性核酸プローブの開発を行っており、既存の手法では見分ける事が難しい「ガン細胞亢進性 miRNA」と「正常型 miRNA」を判別する全く新しい手法の確立を目指しています。浅学の身ではありますが、駆け出しの研究員として、VBL の研究・教育等に幅広く貢献出来るように精一杯努力致します。どうぞ宜しくお願いします。

有吉 純平



今年度より VBL 非常勤研究員として着任しました松永正広です。現在、未来材料・システム研究所大野雄高教授の下、カーボンナノチューブと電解液を用いた微小発電デバイスに関する研究を行っています。電解液をカーボンナノチューブ薄膜上で滑らせることにより起電力が発生することが分かっており、エネルギーハーベスティング技術の一つとしてその応用が期待できます。また、VBL 研究員として、研究活動だけでなく教育活動等にも広く貢献していきたいと思っております。よろしくお願いいたします。

松永 正広



今年度4月より VBL 研究員に着任しました吉本将悟です。私は、工学研究科生命分子工学専攻の堀克敏教授の下、微生物のもつ接着性のタンパク質について接着機構の解明及びその応用に関する研究を行っています。X 線結晶構造解析や原子間力顕微鏡を用いた解析から接着機構が明らかになれば微生物の接着をコントロールできるようになり、微生物を用いた物質変換や排水処理などバイオプロセスの効率が格段に向上することが期待されます。また接着性タンパク質を改変し任意の機能を付与できれば、それ自身を機能性の接着ナノバイオマテリアルとして応用できると考えています。VBL 研究員として、自身の研究だけでなく、広く研究・教育に貢献したいと思っております。よろしくお願いいたします。

吉本 将悟