

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

## 平成26年度 活動成果報告書

高次機能ナノプロセス技術に関する研究

平成27年3月



第18回VBLシンポジウムにてご講演を行った岡田至崇先生(東京大学、左上)、安達千波矢先生(九州大学、右上)、馬場俊彦先生(横浜国立大学、左下)、塚越一仁先生((独)物質材料研究機構、右下)

# 巻頭言 (Preface)

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー長

上垣外 正己

名古屋大学 VBL は、平成 7 年の設立当初から「新産業技術の創出」と「創造性が豊かで起業家精神に富んだ若手研究者の育成」を目的として、全学の関連する研究科等との共同運営によって、研究と教育の両面にわたり成果を挙げてきました

本 VBL の中心研究課題として掲げてきました「高次機能ナノプロセス技術に関する研究」は、現在では世界的に競争が活発な分野となり、ナノプロセス技術に関する学術基盤の構築とその推進はますます重要になっております。本 VBL の大きな特色であり強みは、無機材料およびソフトマテリアルのナノ物質化学およびナノデバイス関連分野の第一線の教員が連携することにより、物質の合成から、構造物性評価、デバイス作製と性能評価まで、最先端のナノ材料プロセスの研究と教育を提供できることであり、これらを社会へ還元し、より具体的な貢献へ繋げることが今後の重要な責務であると考えております。

また、近年、若手研究者のアントレプレナーシップ育成のみならず社会に還元できる研究成果が求められております。名古屋大学 VBL では、長期的視野に立った基盤研究を推進しつつ、実用化できるものは積極的にそれを推し進め、幅の広い時間軸をもってこの要請に応えていきたいと考えております。

社会貢献の一例として、本 VBL は、全国的な先端設備の共同利用事業である文部科学省「ナノテクノロジー・プラットフォーム」に参画し、「名古屋大学微細加工プラットフォームコンソーシアム」の一機関として、多様な先端装置群の共同利用とこれまで培ってきたノウハウの提供により、産官学の研究者にナノプロセス、ナノデバイスの研究開発を幅広く支援していきます。今後、よりよい支援環境を整えていく予定です。

名古屋大学 VBL では、企業をはじめ内外の研究機関と広く積極的な交流を行い、社会の発展に貢献し得る研究成果の創出、ならびに起業家精神に富んだ若手研究者の育成を進めていく所存であります。関係各位の一層のご理解とご支援を宜しくお願い申し上げます。



# 1. VBLの概要

(Outline of VBL)

## 1.1 VBLの設置目的 (Objective of VBL)

### 主旨

名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー (NU-VBL) は、大学院を中心とした独創的研究と開発のため、全国の他の10大学とともに平成7年度に設置された。このラボラトリーにおける研究が新しい産業の芽となり、このラボラトリーにおいて高度の専門的職業能力を持つ将来の企業家を養成するという、従来の大学の研究機関とは全く異なる新しい役割を担っている。

名古屋大学では、「高次機能ナノプロセス技術に関する研究」を提案し、以下に述べるような内容と考え方で、これを推進している。

### 内容

1. 半導体、マイクロマシン、マルチメディア、コンピュータなどの将来の産業を支える基盤技術の研究開発を推進する。
2. 高度の専門的職業能力を持ち、ベンチャー精神に富んだ創造的人材と将来の企業家を育成する。
3. 上記1. 2. を実施するために必要な教育研究施設・設備を整備し、研究費などを措置する。

### 基本的考え方

このラボラトリーにおける研究教育が産業につながるために実践的であること、独創的であり、広い視野を持って総合的な位置付けと展開を行うこと、および、施設・設備を大学に限らず広く利用されるよう便宜を図り、国内外を問わず開放的に利用できるよう運営する。

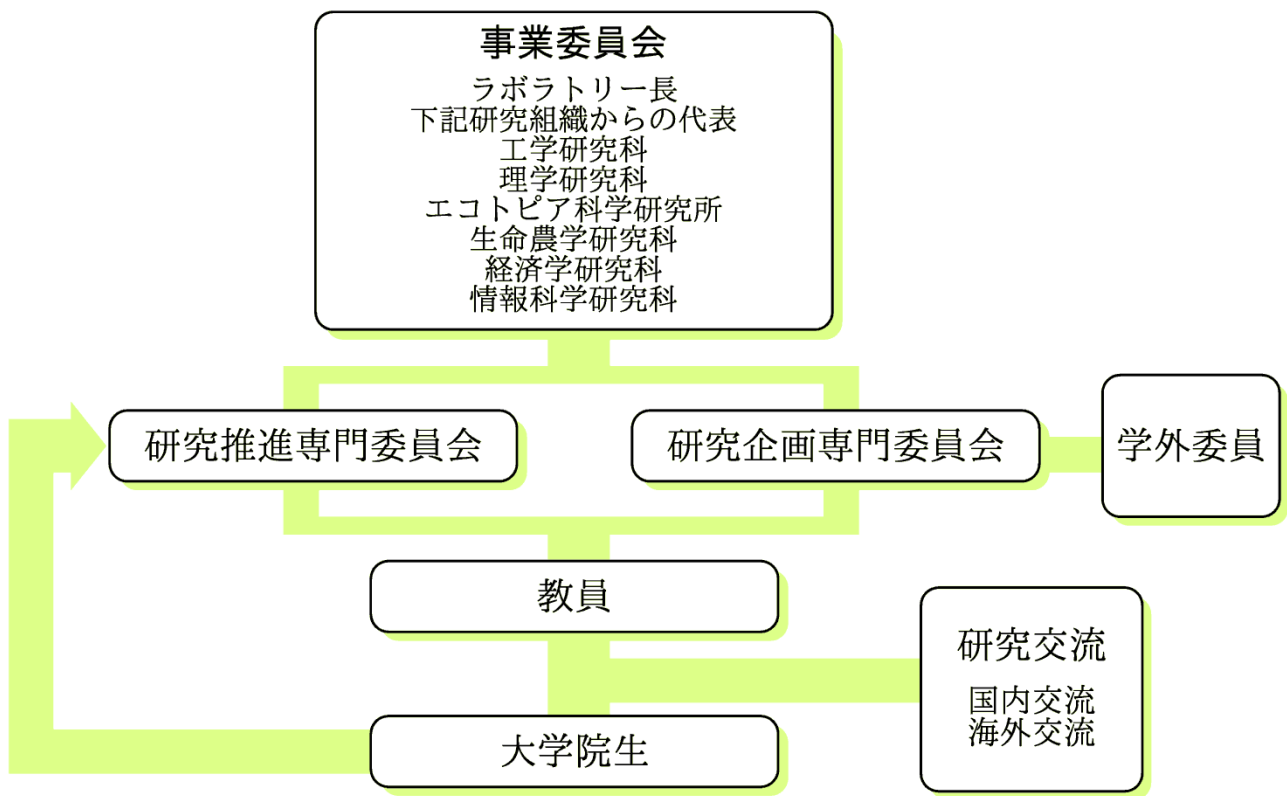
このためにも、国内外の研究者を招へいし、また、名古屋大学からは若手の研究者を海外に派遣し、研究交流と共同研究を積極的に行っている。

### 研究グループ

このラボラトリーは、名古屋大学の工学研究科、理学研究科、エコトピア科学研究所、生命農学研究科、経済学研究科及び人間情報学研究科が中心となって次ページに示す運営組織で運営する。当面以下の研究グループを編成し、研究科の枠にとらわれない幅広い協力体制のもと、研究を推進する。

- ・半導体ナノプロセスグループ
- ・ナノ構造設計グループ
- ・有機ナノプロセスグループ
- ・強相関電子系酸化物ナノ物性グループ
- ・高分子ナノ組織化プロセスグループ

## 1.2 VBLの組織及び関連する部局・教員 (Organization and Related Schools of VBL)



### 専任教員

ラボラトリー長	上垣外 正己	工学研究科	教授
	永野修作	VBL専任	准教授
	岸本 茂	VBL専任	助教
	逢坂 直樹	VBL専任	非常勤研究員
	Hafiz Haque Ashraful	VBL専任	非常勤研究員
	酒井 康成	VBL専任	非常勤研究員
	大田 晃生	VBL専任	非常勤研究員
	Si-Young Bae	VBL専任	非常勤研究員
	宮脇 雄大	VBL専任	非常勤研究員
	川口 昂彦	VBL専任	非常勤研究員
	守谷 せいら	VBL専任	非常勤研究員
	西川 圭祐	VBL専任	非常勤研究員

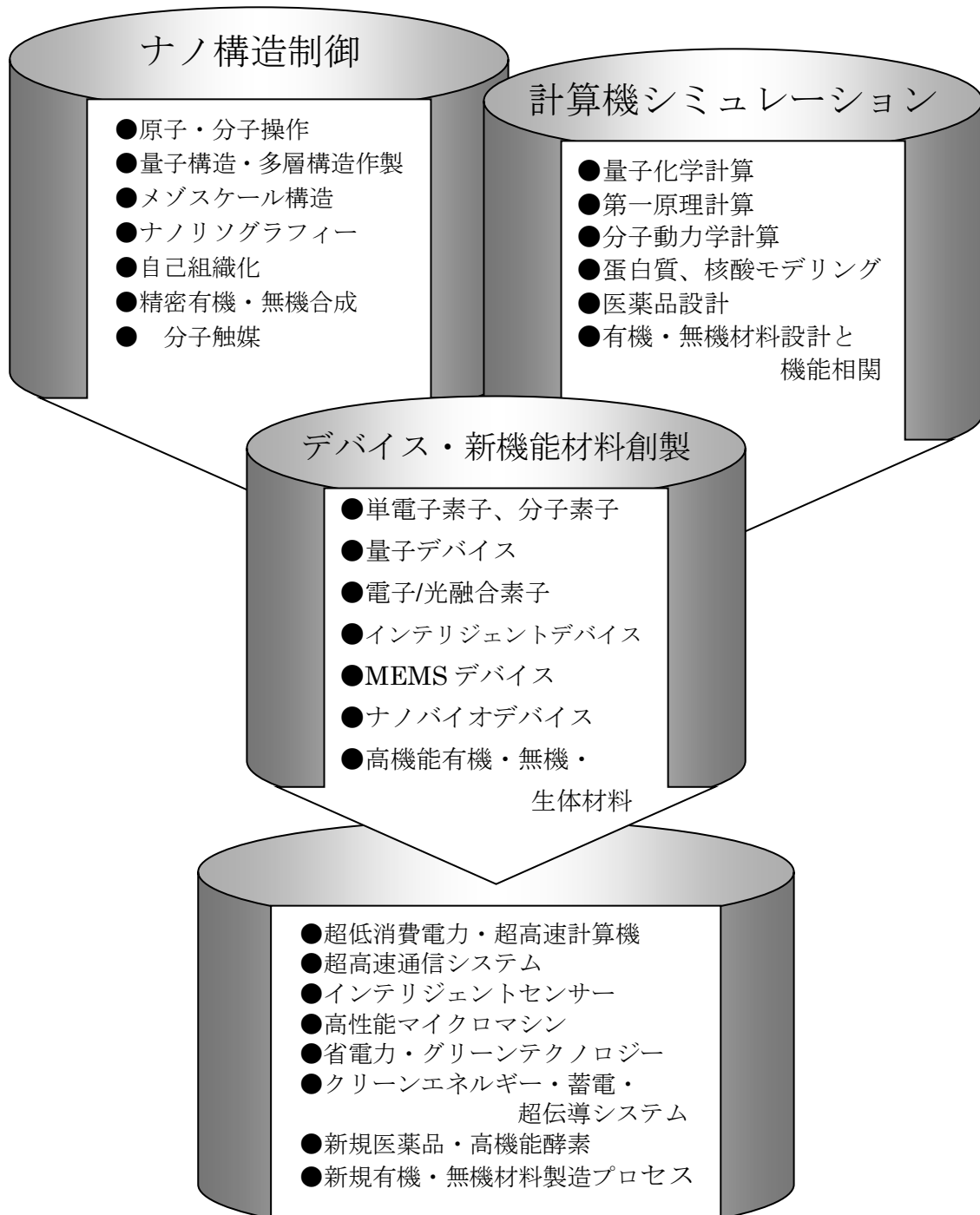
## 関連教員

天野 浩	工学研究科	教 授
宇治原徹	工学研究科	教 授
八島栄次	工学研究科	教 授
渡邊信久	シンクロトロン光研究センター	教 授
齋藤弥八	工学研究科	教 授
中里和郎	工学研究科	教 授
馬場嘉信	工学研究科	教 授
堀 勝	工学研究科	教 授
大野雄高	エコトピア科学研究所	教 授
早川 直樹	エコトピア科学研究所	教 授
伊藤正行	理学研究科	教 授
阿波賀邦夫	物質科学国際研究センター	教 授
松下未知雄	理学研究科	准教授
田渕雅夫	シンクロトロン光研究センター	教 授

### 1.3 VBLの研究内容 (Research Targets of VBL)

現在の情報化社会の進展を支えてきた半導体ナノエレクトロニクスの極限微細化と、次世代の機能材料創成のためのナノスケール分子構造制御の2つを中心課題として取り上げました。これらを先行的に検討し、その中から次世代の超高性能計算機、マイクロマシン、インテリジェント材料等の、次世代産業の中核となるキー技術の芽を創出します。

更に、極限微細化に伴って現れてくる量子効果をはじめとする新現象の解明を推進し、科学技術の進展に貢献するとともに、ナノプロセス技術に関するセンター・オブ・エクセレンスを目指します。





## 半導体ナノプロセスグループ

半導体は今日の情報処理・通信技術、表示・照明機器、機器制御技術の共通基盤である。本グループでは、超低消費電力集積デバイスや生体センサ等の新機能デバイス、およびそれを実現するための新材料成長・評価技術と高度ナノプロセス技術の開発を担当する。

### 概要

今日のユビキタス情報社会の発達を支えてきたSi LSI技術はそのデバイス・電極の微細化により飛躍的な発展を遂げてきた。近年、市場に投入された22 nmのプロセスノードを用いたLSIでは、数十億個のトランジスタが集積され、さらに微細なプロセスノードのLSIも視野に入りつつある。ムーア則に従い、これらの技術を更に発展させるMore Mooreを実現することは、今後も必要であるが、以下に示す課題をはじめとして、様々な困難が指摘されている。

- (1) 従来のフォトリソグラフィ、エッチング技術、薄膜形成技術に見られたパターン幅のゆらぎ、不純物濃度のゆらぎ、加工損傷等の影響は、デバイスの微細化に伴ってますます顕著となることが懸念される。
- (2) デバイス寸法が電子の波長程度になると、電子の波動性が現れる量子効果が顕著となり、従来の古典的な動作原理に基づくデバイスは正常動作しなくなる可能性がある。
- (3) デバイスの微細化とその高密度集積化はチップ当たりの消費電力の増大をもたらす許容消費電力の限界に近づきつつある。この問題に対処するためには、デバイス当たりの消費電力を飛躍的に低減するとともに、消費電力の少ない計算機アーキテクチャーを実現し得る新しいデバイス概念の創出が必要である。

一方、単なる微細化にとどまらず、高周波デバイスやセンサ等の機能デバイスをチップ上に集積して高機能集積デバイスを実現するMore than Mooreについても、近年、急速に検討が進んでいる。例えば、携帯端末においてはCPUに無線通信用の高周波デバイスが集積されつつあり、またイメージセンサと画像処理デバイスの集積なども検討されている。さらには、LSIにバイオセンサを集積し、リアルタイムで診断・治療が可能な革新的ヘルスケア/医療デバイスを実現することも考えられる。これにより、高度に成熟したエレクトロニクスを医療分野に展開させ、新産業や革新的医療の創出に繋げることも重要な課題である。

以上の状況を踏まえ、これらの課題・要請に応えるため以下の基盤技術を検討する。

- (1) ゆらぎや損傷のない高度な半導体ナノプロセス技術の研究開発。具体的には原子レベルの寸法精度を有するナノ構造形成技術、損傷を導入しないでパターンを形成することが可能な、

自己組織化技術等を確立するとともに、これらとエッチング加工技術を融合させたフレキシビリティの高い高度ナノプロセス技術を開発する。

- (2) ボトムアップ的手法による高品質ナノ構造材料の創出。グラフェンやカーボンナノチューブ等の自己組織化的に形成される低次元ナノ構造材料の形成技術、配置や構造の制御を可能とする技術、デバイス応用を視野に入れた薄膜化技術を開発する。さらに、TEM内その場観察等の評価・解析技術を駆使し、ナノ構造材料の特異な物性を明らかにし、新機能の発現と新原理デバイス設計を行う。
- (3) 高品質半導体結晶材料の創出。高効率LEDや高性能パワーデバイスの実現に必須の窒化ガリウムやSiCなどの半導体結晶長について、成長技術を高度化し、低欠陥密度で表面平坦性の良い高品質結晶を実現する。
- (4) これらのナノプロセス・材料技術に基づく、半導体ナノ構造におけるキャリア輸送現象の解明と高次機能デバイスの創出。具体的には、先端CMOSのチャネル代替を実現し得る低次原材料デバイスの創出や電子の波動性に基づく量子効果の積極的な活用による従来デバイスとは動作原理のまったく異なる新機能デバイス、超高効率の発光素子やパワーデバイスの創出を進める。
- (5) 量子ナノ構造におけるフォトン-キャリア相互作用現象の解明と、これに基づく光デバイス、光・電子融合デバイスの創出。具体的には量子構造による光-キャリア閉じこめ効果、高い光非線形性を活用した波長変換デバイス、光双安定素子、超高速光変調素子、超高感度光検出素子の研究開発を行う。
- (6) 医療診断デバイスの実現を目指したバイオ集積回路の創出。高精度でハンディな新しい医療検査診断システムを実現するため、半導体集積回路を用いて生体分子を検出する生体-半導体ハイブリッドセンサを実現し、半導体集積回路の応用を従来の情報通信分野から医療分野へと広げ、情報通信・医療の統合を目指す。

本研究グループは、これらの課題を解決するため、原子層レベルで厚み制御可能な分子線結晶成長装置とナノメータ寸法レベルの極微細パタン形成が可能な電子線援用エッチング装置とを結合した高度な装置に加え、反応性プラズマエッチング装置等のナノプロセス装置群や走査型電子顕微鏡等のナノ構造評価装置群を主要研究設備として導入し、これを共同利用方式で活用することにより、以下のテーマについて研究・開発を推進し、将来の半導体ナノプロセスの基盤となる技術の構築と新しいデバイスの創出を担当している。

なお本グループに参加している主要教員は以下のとおりである。

## グループ参加教員

天野 浩	工学研究科	教授
齋藤 弥八	工学研究科	教授
宇治原 徹	工学研究科	教授
中里 和郎	工学研究科	教授
堀 勝	工学研究科	教授
大野 雄高	エコトピア科学研究所	教授
田淵 雅夫	シンクロトロン光研究センター	教授

## 研究テーマ名

- (a) 真空一貫技術を用いたナノプロセス技術の研究
- (b) 量子井戸構造の作製に関する研究
- (c) 結合量子井戸構造の光応用に関する研究
- (d) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術の研究
- (e) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術のデバイス応用に関する研究
- (f) ナノカーボン材料の創製とデバイス応用に関する研究
- (g) 窒化物半導体のナノ構造評価・制御とデバイス応用に関する研究
- (h) 生体-半導体ハイブリッドセンサに関する研究

### (a) 真空一貫技術を用いたナノプロセス技術の研究

分子線結晶成長装置と電子線援用エッチング装置と組み合わせた電子線援用加工・作製装置について、薄膜成長、加工条件を詳細に検討し、超高真空雰囲気中でナノメータの微細パターンを実現する。

分子線結晶成長装置は原子層レベルで厚み制御が可能であり、これを用いることにより、原子層レベルで急峻な界面を有する量子井戸を実現する。また残留ガスと結晶品質との関係を詳細に検討し、 $10^6 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い移動度を有し、高い発光強度を有する高品質の結晶を実現する。

一方電子線援用エッチング装置では100keVで加速した5nm以下のビーム径を有する電子ビーム露光装置に、反応性ガスを導入することが可能となっており、これを用いてエッチング用レジスト材(半導体レジスト、無機レジスト、高分子レジスト)とエッチング選択比、解像度、電子線増速エッチング効果等との関係を解明する。また表面酸化膜がエッチング特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、エッチング室・成長室内ガスの付着と界面特性(移動度、発光効率)との関係を解明する。さらに反応性ガスの電子線源への影響解明、エッチング損傷の評価と無損傷エッチング条

件の導出を行う。明らかにしたエッチング条件、成長条件を用いて高品質の量子箱構造を作製する。

#### (b) 結合立体量子井戸構造の作製に関する研究

結合量子井戸構造の特徴は電子波動関数の制御と電子(電荷)移動の制御が容易であるところに特徴がある。この特徴は、従来から多重とすることによって超格子構造などの新しい概念に基づく材料・デバイスが提案されてきたが、本研究では平面構造の単なる積み重ねでなく、複数の量子井戸(量子細線・量子ドット)が三次元的に結合した立体結合量子井戸構造とすることにより、さらに高度化された多機能・高次機能デバイスの作製の可能性を研究する。

電子線援用微細加工装置は真空一貫プロセスによってナノメートルでの微細構造が作製可能であり、微細構造を繰り返し作製することにより多層結合量子井戸構造並びに立体結合量子井戸構造の作製を試みる。さらに、この構造の、電子状態、フォノン、フォトンならびにこれらの相互作用を評価し、電子物性、光物性を明らかにする。

結合量子井戸構造における電子波動関数は外部電界、内部電界によって容易に制御できるが、この制御性は量子井戸間の結合の強さに依存している。立体構造における三次元的結合の特徴を計算機シミュレーションによって明らかにするとともに、実験的に検証する。次に、これらの結果を基に、立体結合量子井戸構造を用いる高次機能デバイス、電子波動関数の制御を利用する量子計算機等の可能性を明らかにする。

#### (c) 結合量子井戸構造の光応用に関する研究

超高速、大容量情報処理技術の要とされている光デバイスの開発では、超並列光演算素子の開発などの光デバイスの高次機能化に関する研究が必要である。結合量子井戸構造は、外部電界、外部磁界などによって容易にその光学的特性エネルギーが制御可能なことにあり、集積化することによって、超並列光演算が可能になる。本研究では、結合非対称多重量子井戸構造の光学的特性を評価することによって高機能化の可能性を明らかにするとともに、真空一貫ナノプロセス技術を用い、微細結合量子井戸構造の作製とその集積化に関する研究を行う。

まず、非対称多重量子井戸構造における電子波動関数の制御と電子・光結合、励起子等の特徴を明らかにするとともに、同構造の光非線形性を明らかにする。つぎに、電子線援用微細加工装置によりナノメートルのサイズの非対称結合量子井戸構造を作製し、微細化することによる光物性の変化を評価し、レーザ、変調器の高度化の可能性を明らかにする。さらに、微細結合量子井戸構造を平面上に集積することによって、光・光結合を明らかにし、集積形高次機能光電子融合デバイスの可能性を明らかにする。

#### (d) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術の研究

物性の大きく異なる半導体材料からなる様々な量子構造を原子層レベルで精密作製するヘテロエピタキシャル技術を確立する。

ヘテロ構造や超格子構造、量子ドットを用いた将来デバイスにおいて室温で発現する高度な量

量子機能性を得るために、室温のエネルギー(数十 meV)より十分大きいエネルギー段差をヘテロ界面において実現しうるよう、組み合わせる材料の選択が重要である。更に、ヘテロ界面が意図した通りの急峻さやあるいは逆に傾斜を持って形成する制御性も重要である。本研究では、上記量子構造の基本例として、InP 上にエピタキシャル成長した InP/GaInAs/InP を取り上げる。構造作製には多槽構造と基板回転機構を有する現有の全有機金属気相エピタキシャル成長装置や圧力バランスを精密に制御出来る機構を有する全有機金属気相エピタキシャル成長装置を用いる。また、そのヘテロ界面の評価には、X 線 CTR 散乱法を用いる。

物性の大きく異なる材料からなる量子構造のエピタキシャル成長の可否は、成長初期の1~2原子層の成長如何で決まる。InP 上 GaInAs を成長した後、InP キャップ層を成長する際の成長条件(ガス供給条件、成長中断条件、成長温度など)を変化させ、1原子層単位で制御された界面を得るための最適成長条件を見いだす。その際、1原子層以下の構造分解能を有する X 線 CTR 散乱法を用いる。また、蛍光 EXAFS 測定により、成長初期過程で形成されるマイクロ構造を明らかにする。これらの測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において行う。

得られた知見を基にして、InP/GaInAs/InP 量子構造を作製し、そのヘテロ構造の制御性を定量的に論じる。上記量子構造の成長条件の最適化は、先に述べた原子レベルでの構造評価手法を有機的に結合させながら行う。

#### (e) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術のデバイス応用に関する研究

原子層制御ヘテロエピタキシャル技術により作製された半導体ヘテロ構造に基づき、室温で発現する高度な量子機能性を実験的に検証し、それらを有効に応用した新機能デバイスを実現する。

原子層で制御出来る成長プロセスは、超格子層に限らず、様々に応用可能である。具体的には、GaInP 上の InAsP 量子ドットの作製において、InAsP 成長前の GaInP 上に存在する原子の種類と量によって、InAsP 量子ドットそのものの大きさと組成が大きく影響するが、これを制御して発光波長と半値幅(ここでは出来るだけ広げることを目的としている)を最適化出来る。GaAs/GaAsP 超格子の各層の組成と厚さの制御および基板との組み合わせによる歪みの効果により、最適化されたエネルギーミニバンド構造が作り付けること出来る。

前者は、生体を対象としたOCT(Optical Coherence Tomography; 光干渉断層撮影法)用光源として、中心波長 1000nm、半値幅 100nm という従来にない光源の作製に応用されている。また、後者は、SPLEEM(Spin Polarized Low Energy Electron Microscope)用電子源のフォトカソードとして不動の地位を確保しつつある。

いずれも、原子層レベルの制御成長技術とその構造評価法が相まって、可能となったデバイス作製である。

#### (f) ナノカーボン材料の創製とデバイス応用

カーボンナノチューブやグラフェンに代表されるナノカーボン材料の精密制御合成技術の確立と共に、超高集積デバイスやフレキシブルデバイス、バイオセンサ、電子線源などの新規電子デバイスの開発を行なう。また、新たなカーボン材料としてプラズマ化学気相成長法により合成され

るカーボンナノウォールについても検討する。

ナノチューブ電子デバイスの作製技術については、ナノチューブの半導体/金属の高純度分離に加え、高密度配向膜化、電極界面制御、低ダメージ保護膜形成が重要である。ナノチューブと分子材料との相互作用などを利用した配向膜形成技術に加え、デバイスにおける各種界面の物性理解に基づく素子特性制御技術を確立し、超微細デバイス作製技術の基盤を構築する。フレキシブルデバイスについては、素子特性の均一化、センサ等の集積、伸縮可能な基板上への回路構築を行い、ウェアラブルな医療診断デバイス等の創出を目指す。

#### (g) 窒化物半導体のナノ構造評価・制御とデバイス応用に関する研究

窒化物半導体である GaN は近紫外領域から可視光領域を含み、近赤外領域までの光デバイスに適応する材料であり、青色発光ダイオードや Blue-lay Disk 用のレーザーダイオードに使用されていることが知られている。また、GaN は電子飽和ドリフト速度が高く、絶縁破壊電界が高いという特性をもつことから、従来から用いられている Si や GaAs などの半導体材料と比べて高周波・高出力が可能な電子デバイス材料として期待できる。そして、GaN は AlGaN 混晶とのヘテロ構造を形成することによって高性能なトランジスタ(HEMT)を作製することが可能である。

このような特徴を有する窒化物半導体の利点を最大限に生かすには高純度かつ欠陥の少ない結晶を成長するとともに、AlGaN や InGaN 膜と GaN 膜とのヘテロ界面をナノスケールで制御することが重要である。このためにはナノ構造の評価技術を構築するとともに、本技術を用いた結晶評価をとおしてナノ構造を制御した結晶成長条件を明らかにする。さらに本窒化物半導体結晶をデバイスに適用し、光デバイス・電子デバイスとしての可能性を明らかにする。

#### (h) 生体-半導体ハイブリッドセンサに関する研究

半導体集積回路を用いて生体分子を検出する生体-半導体ハイブリッドセンサは、高精度でハンディな新しい医療検査診断システムを実現すると共に、半導体集積回路の応用を従来の情報通信分野から医療分野へと広げ、情報通信・医療の統合が可能となる。この分野は医学・生物・薬学・化学と電子工学との共同研究が不可欠であり、その応用も血液検査、ウイルス検出、遺伝子解析、タンパク質分析等と多彩にわたり、標準・汎用なチップの提供が重要課題である。物質化学と半導体工学との融合を進め、化学集積回路の基盤技術を構築するとともに、各種生体分子を選択的に検出可能なバイオセンサの創出を行う。

## ナノ構造設計グループ

次世代の機能材料の創製・開発のためには、分子をナノスケールで精密に制御する必要がある。この目的のためには、予めコンピュータで分子を構築し、分子レベルでの構造や物性のシミュレーションに加えて、これら分子の集合体をナノオーダーで制御するために分子間の相互作用もシミュレーションする必要がある。ナノ構造設計グループは、化学的シミュレーションを基にした高機能材料の分子設計と開発を担当する。

### 概要

現在の科学技術は、材料・エレクトロニクスを初めとして、多くの分野での新機能材料やレーザー技術、LSI等の開発に負うところが大きい。今後の次世代の機能材料の創製・開発のためには、分子をナノスケールで精密に制御した材料の開発が不可欠である。この目的のためには、予めコンピュータで分子を構築し、分子レベルでの構造や物性のシミュレーションに加えて、これら分子の集合体をナノオーダーで制御するために分子間の相互作用もシミュレーションする必要がある。そのために、材料開発のための分子設計を支援する計算システムは必須である。

本システムには、高性能計算サーバ2台とライセンスサーバー1台が含まれている。本システムは、最先端のナノスケールでの構造制御された新機能材料の創製に利用するためばかりではなく、次世代を担う大学院生の教育や研究にも利用されることを考慮している。このため、ソフトウェアは、ポリマー・有機材料；触媒・無機材料；電子・磁性材料の設計シミュレーションはもとより分子動力学や統計力学などの基礎から応用迄の計算もカバーした、Accelrys社の統合型分子設計支援システムMaterial StudioおよびDiscovery Studioをインストールしている。

本システムを用いれば

- 電子・光学・磁性材料の欠陥、電子状態、表界面の評価
- 無機結晶の構築と物性の理論的予測
- 新規光材料の設計と開発
- 高選択性固体触媒の設計と開発
- 高機能・高性能有機材料の設計
- 有機合成化合物や生体分子の構造機能相関の解明
- 有機分子の相互認識機構の解明
- ドラッグデザイン

などの研究への応用が、特殊な訓練等を受けることなく可能である。

## グループ参加教員

上垣外正己	工学研究科	教授
渡邊 信久	シンクロトロン光研究センター	教授
八島 栄次	工学研究科	教授
薩摩 篤	工学研究科	教授
馬場 嘉信	工学研究科	教授
浅沼 浩之	工学研究科	教授

## 研究テーマ名

- (a) 新機能有機材料の開発
- (b) 新機能無機材料の開発
- (c) タンパク質の構造と機能の解析、バイオインフォーマティクス
- (d) 触媒設計と開発
- (e) DNA分子解析ナノ構造構築

### (a) 新機能有機材料の開発

生命科学の進展にともなって、生体システムが有する特異的な分子認識機能・触媒機能を模倣し、それを越える機能材料の設計と開発が、分子材料科学の分野で極めて重要となっている。分子機能材料の素材としては、ポリペプチド、多糖誘導体などの生体関連高分子が最も有望である。

本テーマでは、分子レベル(マイクロレベル)から分子集合体レベル(マクロレベル)まで構造制御された高分子キラル分離剤を合目的に合成する技術と方法論を開発し、これにより得られる高分子を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用キラル固定相およびキラル分離膜として用い、キラル分子の選択的、効率的分離・分析に利用することを目的とする。また、分光学的手法と計算機化学の両方を組み合わせて用い、高分子の立体構造と不斉識別発現のメカニズムを分子レベルで解明し、より優れた不斉識別能を有する高分子材料の設計に役立てる。研究対象となる光学活性高分子は、セルロースやアミロース等からなる誘導体である。これら多糖類は、タンパク質、核酸と並んで主要な三大生体高分子であり、いずれも光学活性である。多糖類の代表であるセルロースは地球上に最も多く存在する高分子で、年間約1千億トンが光合成で生産されている。セルロースは衣食住のあらゆるところで利用されている重要な資源であるが、高付加価値の機能材料としての利用例は少ない。これら天然に豊富に存在する生分解性の天然高分子を原料に用いることにより、低コスト、低環境負荷をも実現できる材料の創製をめざす。

本テーマのもとに、以下の研究を進める。



### (1) 分子認識機能をもつ高分子の合成と応用

有機分子、例えば睡眠薬のサリドマイドには、右手と左手のようにお互いに鏡像の関係にある一対の分子(鏡像体)が存在する。生体はこれらを見分けるため、一方は薬となるが、他方は奇形を誘発する毒となる。以前は、このような鏡像体を分離する適当な方法および材料がなかったが、最近、セルロースやアミロースなどの多糖からなる光学活性高分子を充填剤として用いるクロマト法による光学分割により、サリドマイドのような医薬品を含む様々な鏡像体の分離が容易に行えることが、本グループにより示された。これを契機として、さらに優れた光学分割用充填剤の開発が、化学・薬学・医学など多方面から望まれている。そのためには、溶液および固体状態あるいは固液界面で、光学活性高分子が鏡像体と相互作用している様子を分子レベルで精密に解析する必要がある。本研究では、鏡像体と光学活性高分子間の相互作用と分子認識機能をコンピュータシミュレーションにより解析する。

21世紀に向けて新に有効な次世代の分子認識・機能材料を創製するためには、これら分子集合体をナノレベルで制御可能な技術の開発だけでなく、その正確な構造、物性と機能との相関についての基礎的研究が不可欠である。その技術は、有機超伝導体、レジスト、センサー、非線形光学材料などの電子材料を扱う多くの分野で活用される。一方で、得られる3次元構造情報をコンピュータで処理し解析することにより、類似分子の構造予測から、実用時の物性や挙動を原子レベルで解析し、ターゲットとなる材料を合目的的にデザインすることが可能になることから、さらに優れた超精密分子認識機能材料の分子設計・開発への指針となるシステムの開発を目指す。

### (2) 高選択性固体触媒の設計と開発

触媒は、温和な条件下での機能材料、生理活性物質の合成などに用いられ、その高機能・高選択化が従来にもまして求められている。しかし、その活性物質は微量で複雑な場合が多く、その機能が十分に明らかにされていない。この理由の一つには、触媒としては固体状態のものが多く、その活性点構造を解析する有効な方法が無かったことにあると思われる。本研究では、このような固体触媒の中心金属の電子状態や構造、反応系に存在する中間体、遷移状態モデル、触媒と反応物質との相互作用等について、量子化学計算、シミュレーションを駆使して詳細に検討し、触媒反応の機構の解明とさらに優れた新規触媒をデザインするための進路を見いだすことを目的としている。

### (3) 分子認識機能をもつ分子集合体のコンピュータシミュレーション

特定の分子が無秩序に集合しただけでは何ら作用を示さないが、一定の法則にしたがって高度に組織化された時に特異な機能を発現する例は、生命現象の根幹ともいえる遺伝子複製、タンパク質合成、酵素反応等によく知られている。この様な組織化分子集合体による高機能の発現は、未来技術を担う1)エネルギー変換技術(半導体、太陽電池など)、2)高性能膜(人工腎臓膜、分離膜など)、3)生体類似反応(合成酵素など)の開発などの最先端テクノロジーの分野でも中核をなす原理として働いている。一般にこれらの機能は複雑で、固体または半固体状態で発現することが多く、既存の分析機器を用いた解析は困難である。本研究では、これら複雑な分子集合体の構

造と分子運動を精密にシミュレーションすることによって、機能と分子の構造ならびに集合状態との関連を明らかにし、人工酵素、人工抗体、人工核酸などの開発・設計に繋げることを目的とする。

#### (4) 精密構造制御されたポリマーの創製と機能化

次世代の高分子材料の開発のためには、これまで研究の主眼であった高分子の化学構造の調整のみによる物性制御から、高分子の立体構造や高分子集合体の構造制御による物性、機能発現の制御の段階へと進む必要がある。本研究は、様々な高分子について分子レベルから分子集合体レベルまでの構造制御技術を開発し、これにより得られる構造の整った高分子系の様々な物性、機能を調べることを目的とする。これにより、構造と物性、機能の関係が明らかになり、機能発現に適した構造を構築することにより、これまでになく高性能な機能材料の創製が可能になる。また、計算機化学の手法を用いて、構造と機能発現のメカニズムを検討することにより、未知の高分子の物性予測を含めて理論的材料設計手法の確立の基礎を築く。研究対象となる高分子は、アクリル系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアセチレン誘導体、ポリオレフィン類、ポリイソシアナートなどであり、熱物性、液晶性などから不斉分子に対する分子識別能、導電性など広範囲の物性、機能を検討する。

#### (b) 新機能無機材料の開発

##### (1) ナノポーラスSiCの発光特性のシミュレーション

表面をポーラスにしたSiCは緑～黄褐色のPLまたはEL発光することが、本グループにより示された。この発光現象がいわゆる量子閉じ込め効果に基づくものか、あるいは表面効果によるものかは、現在のところ明らかではない。そこで、本研究ではSiC粒子サイズのナノオーダーでの変化に対するバンド構造変化のシミュレーション、表面化学結合状態と表面準位のシミュレーション等を行い、ポーラスSiCの発光メカニズムの解明を目的とする。

##### (2) 無機-有機界面構造のシミュレーション

本研究では、代表的なセラミック粉体の形成工程に用いられる各種有機化合物を取り上げ、分子軌道計算を駆使して粒子-分子の界面構造を明らかにすることを目的としている。

##### (3) 機能性セラミックス薄膜調製のための前駆体の分子設計

機能性セラミックス薄膜を化学的手法であるゾルーゲル法により調整する場合に、目的とする機能を有する単結晶膜の組成、構造と前駆体分子である金属-有機化合物の構造についての関係はまだ十分に明らかにされていない。セラミックス前駆体としての適切な分子化合物は少なく、目的とする機能性セラミックスの調整のためには新たな金属-有機化合物を合成する必要がある。本研究では、機能性セラミックス薄膜の調製のための前駆体分子の設計を行うことを目的としている。

#### (c) タンパク質の構造と機能の解析、分子設計

X線結晶構造解析によるタンパク質の立体構造データの蓄積の結果、タンパク質は正しい立体

構造をとってはじめてその機能を発現すること、タンパク質の示す諸性質の多くはその立体構造から理解できることが広く認識されたため、現在では、生命で重要な役割を果たしているタンパク質の機能や性質を理解するためには、その立体構造情報は必須のものとなっている。このことは、タンパク質の立体構造情報が酵素の機能や安定性などの性質改良のための分子設計に用いられるなど、医学、薬学、工学といった広い分野にわたり必要とされていることから明らかである。

ポストゲノム時代における重要な課題は、遺伝子にコードされたタンパク質の機能を明らかにすることである。そのためには、「遺伝子の機能の解析」が必要だが、それには

- － 塩基配列から解析する
- － 生産物であるタンパク質の立体構造から機能を解析する

という二通りの方法がある。本テーマではタンパク質の構造から生命機能を解析するために以下の研究を進めている。

#### (1) セルラーゼ分解性細菌の細胞外分解装置セルロソームの構造と機能の解明

地球上で最も多い有機物は植物細胞壁成分である。バイオエタノール生産等、その有効利用は、地球温暖化や食料問題を解決する決め手の一つとして注目を集めている。我々高等生物は植物細胞壁を直接分解して利用することが出来ないが、自然界に存在する微生物には、これを分解する酵素システムが存在する。特に*Clostridium thermocellum*などのセルロース分解性細菌は、結晶性セルロースや他の植物細胞壁多糖類を非常に効率的に分解するセルロソームと呼ばれる分子量 2 MDa を超える巨大セルラーゼ複合体を細胞外に形成する。本研究では、モジュール酵素や機能ドメインの構造解析とそれらの複合体構造の解析により、その効率的な分解機構の分子メカニズムの解明に迫り、さらには、より効率的な分解マシナリーの設計を可能とすることを目指す。

#### (2) タンパク質に特異的に作用するリガンド(医薬品)の設計法の開発

医薬品の分子設計のためには、ターゲットと特異的に相互作用する分子(医薬品)を構築するシステムの開発が望まれる。本研究では、生命の保持と活動に重要な酵素と安定に結合するペプチドシステムの構築を遺伝子進化アルゴリズムと立体構造を基にした経験的ポテンシャルエネルギーとを組み合わせることにより進める。

#### (3) HIV関連タンパク質の構造解析と特異的に作用するリガンド(医薬品)の開発

HIVの宿主への感染経路では、プロテアーゼやインテグラーゼ等々、いくつかの特異的なタンパク質が働いている。また、宿主側にもレトロウイルスの増殖を抑制する生体宿主因子がある。こうしたタンパク質を標的として各種のリガンド(医薬品)が開発されている。本研究では、X線結晶構造解析によって、そうしたタンパク質の構造を明らかにするとともに、計算シミュレーションによる特異的リガンドの設計を行うことで、新たな機序による抗HIV薬剤の創薬に結びつけることを目標としている。

#### (d) 触媒設計と開発

##### (1) 金属錯体および担持金属酸化物の構造と触媒活性

錯体触媒においては活性を持つ金属は配位子に囲まれている。その触媒作用は、配位子の数、種類、結合距離と結合角に大きく依存する。担持触媒においては、担持された金属種または金属酸化物種が活性種となるが、その活性は活性種の局所構造によって大きく異なり、この局所構造は担持体の表面構造、電子状態に大きく左右される。特に、担持される化学種が、極低濃度で高分散の場合はその影響が顕著であり、分散性にも大きく影響される。従って、本研究ではシリカ表面上での金属酸化物種の表面構造の解析とコンピュータシミュレーションによる検討を行う。

##### (2) ディーゼル脱硝用担持金属ナノクラスター触媒の構造制御

ディーゼル脱硝を狙った担持金属触媒上での炭化水素 NO 還元反応においては、反応場に依存して金属ナノクラスターが可逆的に生成し、これらはしばしば活性促進や劣化の原因となる。本研究では新規に開発した in-situ UV-Vis およびコンピュータ支援を通して表面ナノクラスター種のダイナミクス解析を行い、ディーゼル脱硝触媒開発の触媒設計指針を得る。

##### (3) 層間修飾型リン酸バナジル触媒の設計

触媒構造の精密な制御を目的として、vanadyl alkylphosphate 層状化合物を利用したブタン選択酸化用ピロリン酸バナジル触媒の新規助触媒添加法を検討する。Vanadyl alkylphosphate 層状化合物は有機層の柱で支えられたナノサイズの空間を有する。この層間の修飾を利用した、固体触媒の精密な構造制御を進める。

##### (4) ニューラルネットワークによる触媒設計

触媒劣化予測法としての、ニューラルネットワークによる情報工学的な解析法の可能性を検討する。MTG反応におけるゼオライト触媒の劣化挙動を例として、ニューラルネットワークを用いた知識ベースの構築とシステムの検証を行う。

#### (e) DNA分子解析ナノ構造構築

DNA分子解析のための最適ナノ構造を構築するための理論計算とシミュレーションを進める。このナノ構造について、ナノ微細加工技術や分子ナノテクノロジーなどを駆使して、新規ナノ構造体に基づくナノバイオデバイスを創製し、ナノ空間における生体分子や細胞の特異的な現象を解明するためのナノ空間科学を創成するための研究を展開する。また、ナノ空間科学とナノ空間工学を融合することで、ゲノム解析により明らかになってきた疾患関連遺伝子や疾患関連タンパク質を計測することによる簡便・迅速な疾患の診断・予防技術を開発し、オーダーメイド医療を確立する研究を進めるとともに、分子イメージング技術や1分子技術により1分子DNAシーケンス技術や疾患の新規治療技術を開発する。さらに、細胞内の全ての反応を解析・シミュレーションできるシステムバイオロジーを確立するための研究開発を進める。

## 有機分子ナノ界面物性グループ

本グループでは、電子機能性をもつ有機化合物、とくにその超薄膜およびそれらが形成する界面機能に着目し、半導体素子に代わる分子素子の開発研究に必要な分子開発、ナノ集積化、物性測定及び作動原理の解明を担当するものである。

有機物質は無機物質に比べて軽量であり、特定の希少元素に依存することなく設計により様々な機能を発現させられたり機能を細かく調節できるなどの利点があり、電子機能としても、すでに有機電界発光素子、有機太陽電池、有機トランジスタなどへの応用が進んでいる。しかし有機デバイスの作動原理をみると、無機系デバイスの焼き直しであることが多く、有機物の弱点である電荷移動度の低さや、電流に対する化学的な不安定性が前面に出てしまう。本研究グループでは、「有機物らしさ」といったキーワードに念頭に、有機/分子系に相応しいエレクトロニクス系の作動原理を追求し、新しい物質、新しい構造の素子、新しい計測・評価手法の開発を行う。

以上の点を踏まえて、我々のグループでは次のような研究課題を設定する。

- (1) 各種基板表面への分子超構造、多孔性配位高分子／金属有機構造体の構築と特異な電子構造・物性の発現・制御
- (2) イオン液体を用いた有機半導体薄膜界面上での電気2重層の形成と界面電子移動・光電荷分離プロセスの制御
- (3) 固体電気化学を用いた電子物性の制御

## グループ参加教員

阿波賀 邦夫	理学研究科	教授
松下 未知雄	理学研究科	准教授

## 研究テーマ名

- (a) 有機過渡光電変換素子の開発
- (b) イオン液体を利用した高性能有機デバイスの開発
- (c) 高構造耐性を持つレドックス活性物質の開発と物性の電気化学的制御

### (a) 有機過渡光電変換素子の開発

通常の光電変換素子はPN接合や光導電体で構成されるが、我々は最近[電極 | 電荷分離層(有機半導体) | 絶縁分極層(絶縁体) | 電極]という構成の光電セルから、巨大な過渡光電流が発生する現象を見出した。このセルでは、光照射によって電荷分離層に形成された正負キャリアの一方が電極の仕事関数の差に駆動されて対極に移動し、電荷分離層に残った逆電荷との間で

絶縁分極層の静電容量に基づき安定化され、光照射を停止すると電荷が逆方向に移動し、電荷分離層内で再結合して元の状態に戻る。このようなプロセスを通じ、光照射時と停止時にそれぞれ逆向きの過渡電流ピークが表れる。素子の内部を電流が通過しないため、導電性を持たない物質であっても適用可能であり、導電性や電流への耐性が低い有機物に向けた作動原理といえることができる。また、本質的にバンドギャップが狭く、暗電流が大きい材料を使用せざるを得ない赤外線受光素子については、S/Nの観点からも特に有効と考えられる。通常の素子と比較すると、直流信号に対応せず信号の明滅が必要であるため、太陽電池などのエネルギー変換素子には向かないものの、変調された信号を扱う情報通信には問題なく適用可能であり、すでに数MHzまでの変調信号の復調に成功している。様々な有機半導体や絶縁体(誘電体)の組み合わせや構造の最適化により、自在な波長選択性、さらなる高効率化、及び高速化に取り組んでいる。

#### (b) イオン液体を利用した高性能有機デバイスの開発

イオン液体は常温で液体状態の塩であり、現在様々な応用が進められている。特に、イオン液体と電極界面に形成される電気2重層では、界面の数nmに印加電圧のほとんどが集中し、非常に大きな電場が形成されることから、これを利用した電界効果ドーピングにより低駆動電圧の有機トランジスタや超電導体の電場スイッチングが実現されている。また、電気2重層のコンデンサとしての静電容量は界面付近に集中しているため、逆にイオン液体で満たされた電極と電極の間の空間には電場がほとんどかからず、静電容量を維持したままで電極間の距離を比較的自由に設定できる。これを利用し、有機過渡光電変換素子の絶縁分極層にイオン液体を適用し、対極を受光範囲外に設置することで、透明ガラス電極を必要とせずに受光面積を100%利用できる素子の構築にも成功している。イオン液体は蒸気圧が極めて低いいため、このような素子を真空下で駆動できるなどの利点もあわせもつことから、有機エレクトロニクス材料の性能を大きく引き出す上での鍵となると考えられる。

#### (c) 高構造耐性を持つレドックス活性物質の開発と物性の電気化学的制御

固体電気化学は新物質・新物性開拓の方法論としても非常に有用である。電気化学プロセスにおいては分子構造の変化や対イオンの出入りがあるため、固体への適用には機械的ストレスが生じるが、強い分子間相互作用による強固な骨格構造の構築や、イオンの通り道として十分な空間を確保するなどの方法により、この問題を克服することが可能である。本研究では、このような電気化学的構造耐性を持つ種々のレドックス活性物質を開発し、電気化学バンドフィリング制御を通じて強磁性や超伝導などの諸物性を自由に操る。例えば、電気化学制御に応じて常磁性⇔強磁性のように変化する系を開発し、in operando 測定によって磁性変化を追跡する。またバンドフィリング制御によって極めて大きな変化が期待される鉄系超伝導体や、トポロジカル絶縁体、ポララジカル分子結晶を研究対象とし、新しい物性科学を開拓する。

## 強相関電子系酸化物ナノ物性グループ

固体中の電子は、イオン殻が作る周期ポテンシャル中をクーロン斥力によって互いに避けあいながら運動している。この電子が持つ遍歴性と強い電子間相互作用による局在性が拮抗した領域では、半導体物理学で成功したバンド描像が破綻し、電子相関による多体効果があらわれる。このような電子系は強相関電子系と呼ばれ、固体物理学の中で主要な研究課題の一つである。強相関電子系では、高温超伝導、金属絶縁体転移、巨大磁気抵抗効果、熱電効果、異常ホール効果、マルチフェロイック物性など興味ある物性が発現し、これら異常金属相近傍の物性研究を通じて新しい物理概念が構築されて来た。また、このような特異な物性を利用すると、強相関電子系は、超高速で応答する新しい機能性電子材料となる可能性を秘めており、強相関電子系の研究は新規機能性材料の基礎研究として位置づけられる。現在、この分野では、電子が持つスピン・電荷・軌道の自由度がおりなす複合物性が興味の対象になっており、多彩な切り口から研究が展開されている。

本研究グループでは、遷移金属酸化物を主な研究対象にして、強相関電子系における特異な物性の開拓とその発現機構の解明を目指し、核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)法を主たる測定手段とする実験的研究を行って来た。原子核の核スピンは周囲の電子系の電子スピンと弱い超微細相互作用で結合しているので、NMRはクールなプローブとして電子系を乱すことなく、電子系の静的・動的情報をマイクロに得ることができる。この特徴を生かすと、NMRは固体物性を研究する上で強力な測定手段になる。本研究では、このNMRの特徴を生かして、新規超伝導体の発現機構と電子状態の解明、金属絶縁体転移近傍の量子物性の開拓と発現機構の解明、幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系の新奇物性の開拓、高圧下NMR技術の開発とそれを用いた新規な高圧物性の探究などを目的とした研究を行う。

### グループ参加教員

伊藤 正行	理学研究科	教授
小林 義明	理学研究科	准教授
清水 康弘	理学研究科	講師

### 研究テーマ名

- (a) 鉄系超伝導体の超伝導発現機構に関する研究
- (b) 金属絶縁体転移近傍の量子物性に関する研究
- (c) 幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系に関する研究
- (d) 高圧NMR技術の開発と高圧物性に関する研究

(a) 鉄系超伝導体の超伝導機構に関する研究

2008年に発見された鉄系超伝導体は、新しい超伝導体としてその超伝導発現機構に興味を持たれている。現在、超伝導対の対称性に関して、磁氣的相互作用を媒介とした  $S_{\pm}$ 対称性と軌道揺らぎを媒介とした  $S_{++}$ 対称性の間で論争が続いている。本研究では、先ず、良質の試料を合成し、電気抵抗、磁化率、比熱、熱電能などのバルク測定から輸送特性、磁性、超伝導特性を調べ、さらに、NMR測定を用いて超伝導発現機構と局所的な電子状態の解明を目指す。

(b) 金属絶縁体転移近傍の量子物性に関する研究

遷移金属酸化物では、電子間相互作用による金属絶縁体移(モット転移)が起き、このモット転移近傍の金属相や絶縁体相では、多彩で新奇な物性が発現する。バナジウム酸化物における金属絶縁体転移、クロム酸化物における電荷の不均一化、コバルト酸化物におけるスピン状態と熱電特性、マルチフェロイック物質の相関物性などについて研究を行う。

(c) 幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系に関する研究

三角格子、パイロクロア格子などの幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系では、電子が持つ電荷・スピン・軌道の自由度とフラストレーション効果が相まって、重い電子系的振る舞い、多量体から形成されるスピン・シングレット状態、スピン液体など新奇な物性が発現する。NMRを用いて、これらフラストレーションに起因する物性の発現機構の解明と新規物性の開拓を目指した研究を行う。また、これらの物性には、電子の軌道状態が密接にからんでおり、軌道状態を知ることが重要である。NMRを用いた軌道自由度の測定方法の確立も目指す。

(d) 高圧NMR技術の開発と高圧物性に関する研究

圧力は、強相関電子系の物性を研究する上で、重要な外部パラメーターであり、圧力によって物性は大きく変わる。約3.5GPaまでの圧力を発生可能なピストン・シリンダー型圧力セル、約10GPaの圧力を発生できるブリッジマン・アンビル型圧力セルなどを用いたNMR実験を行い、強相関電子系の高圧力下で現れる新規な物性の探索を行う。同時に、より高い圧力を発生させることが可能なNMR測定用高圧セルの開発を進める。



## 高分子ナノ組織化プロセスグループ

機能性高分子のさらなる発展のためには、精密な分子設計とそれを実現する合成手法の開発とともに、その高分子のポテンシャルを十分に発揮できるナノ組織構造を構築し、配列・配向する技術が不可欠である。本グループでは、有機デバイスに関連した光・電子機能性をもつ高分子化合物ならびに液晶性高分子、ブロックコポリマーなどを研究対象とし、とくに基板との相互作用の大きい超薄膜および単分子膜に着目した高分子ナノ組織体の配向プロセスや配向化による性能向上や高機能化を目指す。これら研究に必要な、ナノ組織配向プロセス技術や構造評価手法の開発を行う。

蒸気圧を持たない高分子はドライプロセスを用いることができず、その薄膜調製にはスピンキャストやディップコートなどの高分子溶液から塗布する手法が用いられることがほとんどである。しかし、高分子が結晶相、液晶相や相分離構造などのナノおよびメソスケールの組織構造を持つときには、単に塗布しただけでは、これら構造の配向制御は難しい。本研究グループでは、機能性高分子をはじめとする、様々な高分子系材料を、分子レベル、高分子鎖スケール、相分離ドメインスケールに、階層的な構造スケールに適した配列・配向手法を開発し、得られるナノ組織構造による材料の高機能化、新たな機能発現を目指す。また、高分子系物質の配列・配向制御は、先に挙げた階層構造を配列・再配列、配向・再配向をダイナミックに制御する必要があり、液晶化合物を好例とした“階層的に動く”材料開発も視野に入れ、新たな高分子材料の創出に挑む。

以上の点を踏まえて、われわれのグループでは次のような研究課題を設定する。

- (1) 液晶性を利用した、高分子系化合物のナノ・メソ構造の“動的”配向・配列制御手法の開発
- (2) 高分子系材料が形成する階層構造の光配向手法の開発
- (3) 単分子膜形成手法にもとづく機能性高分子の主鎖配向膜・積層制御膜の光・電子物性
- (4) 有機無機ハイブリッドから調製されるメソ多孔材料の配向制御

## グループ参加教員

永野 修作

VBL専任

准教授

## 研究テーマ名

- (a) 光応答性液晶ブロック共重合によるマイクロ相分離構造の光配向制御
- (b) メソポーラスシリカ垂直配向技術の開発
- (c) 疎水性導電性高分子の単分子膜形成手法の開発と電子伝導性に関する研究
- (d) グラフト化による高分子液晶相の配向制御に関する研究

(a) 光応答性液晶ブロック共重合によるマイクロ相分離構造の光配向制御

ナノオーダーの規則構造を示すブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、ナノパターン材料への応用が期待され、近年、その配列・配向制御手法の研究が盛んに行われている。本研究では、光応答性分子と液晶性を組み合わせたブロック共重合体を分子設計することにより、マイクロ相分離構造を配向制御する光プロセス技術を開発する。光配向過程や配向度を追跡する評価手法を開発し、液晶配向およびマイクロ相分離構造の階層的な光配向メカニズムの解明を試みることで、新たな動的制御可能なナノ材料の創出を目指す。

(b) メソポーラスシリカ垂直配向技術の開発

界面活性剤を鋳型としてゾル-ゲル法によって調製されるメソポーラスシリカは、2 から 50 ナノメートル径の均一な細孔を周期的に有する大きな比表面積を有し、触媒担体や吸着剤として応用されている。一般に、多孔質シリカは粉末で得られることが多く、仮に膜として得た場合においても、その細孔の向きは揃っていない。細孔が一方向に配向した配向多孔質シリカ膜は、特に、細孔の向きが基板に対して垂直な、垂直配向多孔質シリカ膜は、大きな比表面積を有効に活用できることから、より幅広い分野での応用が期待されている。本研究では、調製時の界面活性剤のリオトロピック液晶性に着目し、液晶の界面配向制御手法や構造相転移に基づき、メソポーラスシリカの垂直配向手法を開発する。

(c) 疎水性導電性高分子の単分子膜形成手法の開発と電子伝導性に関する研究

アルキル鎖の導入により溶解性を高めた共役系高分子は、有機半導体デバイスに広く応用されているが、疎水的な高分子であるため、その成膜法はスピコート法やキャスト法のみであり、分子組織化研究の分野では対象外の物質系であった。本研究グループは、そのような極性基を持たない疎水的な高分子系であっても、理想的な単分子膜を形成する手法や主鎖配向手法を提案している。本研究では、この単分子膜形成手法を高分子半導体に展開し、単分子膜や主鎖配向単分子膜および多層累積が調製できるボトムアップ型の高分子ナノ組織化手法の確立し、有機デバイス開発に極めて重要な知見となる高分子超薄膜・界面および光・電子機能性高分子の構造と物性の相関を研究することを目的とする。

(d) グラフト化による高分子液晶相の配向制御に関する研究

塗布法にて調製される高分子薄膜は、一般的に、高分子主鎖が基板と平行に配向する。固体材料の表面処理手法として高分子グラフト膜が挙げられ、近年、リビングラジカル重合の発展により、高分子主鎖が表面から垂直方向に延伸される高密度なグラフト膜「ポリマーブラシ」の調製が簡便に行われるようになった。本研究では、このポリマーブラシの主鎖配向を液晶性高分子に適用することにより、高分子液晶の新たな配向制御手法の開発および配向応答性の向上を図る研究を行う。

## 1.4 VBLの主要設備 (Research Facilities and Equipments)

### 主要装置

1. 電子線援用ナノプロセスシステム
2. ナノ構造設計システム

#### 1. 電子線援用ナノプロセスシステム

このシステムは、次世代の高機能ナノエレクトロニクスデバイスを実現するための主要技術である、高次機能ナノプロセス技術を開発するために用いられる。このシステムは、

- (1) 電子線援用エッチング装置
- (2) 分子線結晶成長装置

の二つの主要装置からなり、これら二つの装置は超高真空トンネルにより相互に接続される。

電子線援用エッチング装置は、直径を5nm以下までに絞った電子線と反応性ガスにより、超高真空中で10nm以下の微細なパターンを形成することが可能である。

分子線結晶成長装置は、超高真空の成長室・ベーキング室・試料導入室により構成されており、品質の高い1nm以下の極薄膜を成長することが可能である。

二つの装置が真空中で接続されているため、ナノスケールの微細パターンの形成と薄膜成長を、大気に曝すことなく超高真空中で繰り返すことが可能であり、高品質のナノ構造の実現が可能である。

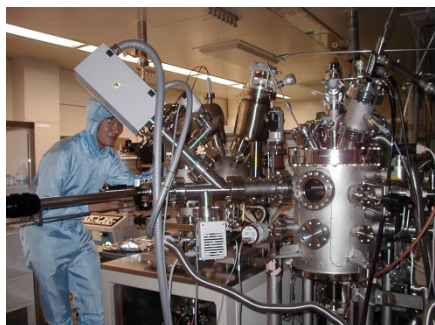
#### 2. ナノ構造設計システム

次世代の機能材料の創製・開発のためには、分子をナノスケールで精密に制御することが必要である。この目的のためには、予めコンピュータで分子を構築し、分子レベルでの構造や物性のシミュレーションに加えて、これら分子の集合体をナノオーダーで制御するために分子間の相互作用もシミュレーションする必要がある。そのために役立つのが、分子設計を支援する3次元グラフィックスシステムである。

ハードウェアは高性能グラフィックスサーバ1台とグラフィックスワークステーション3台、PC端末4台からなっている。ソフトウェアは、ポリマー・有機材料;触媒・無機材料;電子・磁性材料の設計シミュレーションはもとより分子動力学や統計力学などの計算もカバーした、Materials DesignのMEDIAシステム(2009年10月からはアクセルリス社のMaterial Studio)およびCCGのMOEシステム(2009年10月からはアクセルリス社のDiscovery Studio)がインストールされている。

## 装置・設備

名古屋大学VBLは、学内および学外の幅広い研究者がVBL所有の装置を利用できる共同利用サービスを構築している。VBLの主要研究分野である化合物半導体をはじめとする各種材料を対象とした最先端の薄膜形成技術、リソグラフィ技術、エッチング技術および構造評価技術を提供している。



高精度イオン・ラジカル制御エッチングシステム



ECRスパッタ装置



顕微ラマン分光測定装置



レーザーリソグラフィ装置



薄膜X線回折装置



高分解能走査型電子顕微鏡



ICPエッチング装置



反応性イオンエッチング装置

## 研究・教育環境／オープンワークスペース

- ・ベンチャーホール (3F)

VBL における研究成果の発表や、国内外の招聘研究者らによる講演に等に利用される情報発信スペース。最新のAV機器を備え、椅子席で100名を収容可能。可動間仕切りを解放すればラウンジと一体的な使用が可能となり、大規模なイベントにも対応できる。

- ・ラウンジ (3F)

VBLで活動する研究者たちの交流・懇親スペース。常時開放され、様々な組み合わせが可能なテーブルにより少人数から大人数まで、多彩なディスカッションやパーティーなどの場を提供。

- ・セミナー室、ミーティングルーム (4F, 3F)

VBLで活動する研究者のディスカッションや小規模なセミナーのためのスペース。

- ・招へい研究者の研究スペース (4F)

VBLの招へい研究者が滞在期間中、研究やデスクワークを行なうためのスペース。

## 2. VBLの教育・広報活動

(VBL Educational Events and Publicity Works)

## 2.1 VBL シンポジウム (VBL Symposium)

平成26年11月17日(月)、18日(火)の両日に、VBLフロンティアプラザにて、第18回VBLシンポジウム「無機・有機ナノ構造の物性とデバイス」(共催：日比科学技術振興財団、協賛：応用物理学会東海支部)を開催しました。

初日は、東京大学の岡田 至崇 先生と九州大学の安達 千波矢 先生による招待講演、名古屋大学の宇佐美 徳隆 先生、加地 範匡 先生、永野 修作 VBL専任准教授による講演がなされました。岡田先生には、「量子ドット太陽電池の現状と課題」という題目で、量子ドットを用いた中間バンド型太陽電池の特徴や単結晶成長技術による自己組織化量子ドットの積層化方法などの最新の成果を紹介して頂きました。安達先生には、「分子設計が拓く新しい有機発光材料の登場 -100%の電気-光変換効率へ-」という題目で、有機発光材料の特徴や発光メカニズム、有機材料の分子設計の自由度を利用し高効率な熱活性化遅延蛍光分子の創製に成功した成果についてご講演を頂きました。

二日目は、横浜国立大学の馬場 俊彦 先生と(独)物質材料研究機構の塚越 一仁 先生による招待講演、名古屋大学の本田 善央 先生、大野 雄高 先生による講演がなされました。馬場先生には、「CMOS 互換プロセスによるシリコンフォトニクスと光集積技術の進展」という題目で、ファウンドリを利用したデバイス試作の特徴や、フォトニックナノ構造をスローライトの導波路に用いた最先端の超小型光変調器を作製された成果についてご紹介を頂きました。塚越先生は、「機能性無機・有機薄膜を用いた薄膜トランジスタの研究と応用」という題目で、次世代の省エネルギー型のディスプレイに向けた有機半導体や酸化物半導体の材料設計とそのデバイス特性についてご講演されました。

VBLが担当する最先端理工学特論の一環として聴講した学生も含めるとシンポジウムに参加した人数は100名を超え、多数の参加者による活発な質疑応答が行われました。



写真：岡田先生(東京大学、左上)、安達先生(九州大学、右上)、馬場先生(横浜国立大学、左下)、塚越先生((独)物質材料研究機構、右下)によるご講演の様子

## 第 17 回 VBL シンポジウムプログラム

主題：「無機・有機ナノ構造の物性とデバイス」

趣旨： エネルギー問題の解決と新産業創成は我々に与えられた責務である。本講義は無機材料および有機材料の基礎物性からデバイス応用までを網羅し、材料設計、合成、プロセス、基礎物性から応用に至るまで最新の研究成果を講演頂くことで、エネルギー問題の解決及び新産業創成のため無機・有機ナノ構造物性及びデバイス開発について学び、考え、議論する機会とする。

主催：工学研究科・ベンチャービジネスラボラトリー

共催：日比科学技術振興財団

協賛：応用物理学会東海支部

### 1 日目：平成 26 年 11 月 17 日(月) 13:00～17:40

開会挨拶 VBL 長・上垣外正己

岡田至崇（東大） 「量子ドット太陽電池の現状と課題」

宇佐美德隆（名大） 「シリコン系太陽電池の高効率化に向けた材料科学的アプローチ」

安達千波矢（九州大） 「分子設計が拓く新しい有機発光材料の登場 –100%の電気-光変換効率へー」

加地範匡（名大） 「ナノ構造体を用いたナノバイオデバイスの研究開発」

永野修作（名大） 「デバイスと高分子の配向構造」

### 2 日目：平成 26 年 11 月 18 日(火) 9:00～12:55

本田善央（名大） 「(001)Si 基板上半極性(1-101) InGa/GaN リッジ構造による LD 応用」

大野雄高（名大） 「カーボンナノチューブ薄膜の物性とデバイス応用」

馬場俊彦（横浜国大） 「CMOS 互換プロセスによるシリコンフォトニクスと光集積技術の進展」

塚越一仁（物材機構） 「機能性無機・有機薄膜を用いた薄膜トランジスタの研究と応用」

閉会挨拶 永野修作



## 2.2 VBL セミナー (VBL Seminars)

VBL セミナーは、最新の研究の動向について専門外の方にもわかりやすく紹介するためのもので、非常勤研究員や招聘研究員の方々を講師に招いて開催された。本節にはその記録として、セミナー開催時の広報文を示す。

### 平成 26 年度第 1 回 VBL セミナー

日時：平成 26 年 8 月 4 日 (月) 午後 10 時 45 分～12 時

場所：名古屋大学 工学部 1 号館 4 階 144 講義室

題目：Synthesis and Structural Characterization of o-Phenyleneethynylene-Based Foldamers

講師：Dr. Lijia Liu (ハルビン工程大学講師, VBL 客員准教授)

要旨:

An optically inactive o-phenyleneethynylene-based foldamer exhibited induced circular dichroism (ICD) when complexed with enantiopure 1,2-cyclohexanediamine in aqueous media. Upon increasing concentration of the chiral diamine, the ICD intensity of the foldamer increased and subsequently decreased. Interestingly, a mirror-image-like ICD pattern was observed at the higher concentration of the diamine with the same chirality. The change in the ICD pattern of the foldamer may be due to different interaction modes between cyclohexanediamine and the foldamer.

開催報告：

VBL 外国人招へい研究者 (VBL 客員准教授) としてお招きした中国 ハルビン工程大学 材料科学・化学工程学院の刘立佳 (LijiaLIU) 講師により、表記セミナーが平成 26 年 8 月 4 日 10 時 45 分から 12 時まで工学部一号館 144 講義室で開催されました。講演題目は「Synthesis and Structural Characterization of o-Phenyleneethynylene-Based Foldamers」であり、刘講師が VBL 客員准教授として滞在された 4 ヶ月間に得た成果である、側鎖にカルボキシル基を有する光学不活性なフォルダマーの合成と、光学活性なアミンとの相互作用によるらせん構造の安定化と一方向巻きらせんの誘起などに関する最新の研究について講演されました。当日は、約 20 名の聴衆にお集り頂き、活気のあるセミナーとなりました。

八島 栄次 (工学研究科 物質制御工学専攻)



写真：中国 ハルビン工程大学 材料科学・化学工程学院の刘立佳 (LijiaLIU) 講師の講演風景

## 平成 26 年度第 2 回 VBL セミナー

日時：平成26年11月27日（木）午後16時00分～17時30分

場所：名古屋大学VBL（フロンティアプラザ）3階ベンチャーホール

題目：Nucleic Acids and Molecular Recognition – Mystery We Understood from Study on Nucleic Acids

講師：Prof. Xingguo Liang（中国海洋大学／教授（中国），VBL客員教授）

要旨：

Life is originated from a pond of molecules spontaneously, and nucleic acids (NA) were selected as the central molecules due to the self-recognition and catalysis capability. For more than fifteen years, we have concentrated our study on NA from the viewpoints of molecular recognition as well as the origin of life. At first, we understood more about NA duplex structure and its recognition by Enzymes from the study of azobenzene-modified NA. Based on base-pairing and chemical modification, a concept of synthesizing new nanomaterial for self-assembly was also proposed accordingly. Secondly, self-replication of DNA became possible due to our finding of

unexpected DNA amplification in the absence of both template and primer. We further studied the mechanisms and applications of these studies to gene detection and DNA nanotechnology. At last the fate of NA we eat will also be discussed.

開催報告：

VBL 外国人招へい研究者としてお招きした中国海洋大学 食品科学工程学院の梁興国 (Xingguo LIANG) 教授により、標記セミナーが平成 25 年 11 月 27 日 16 時から 17 時 30 分 (実際は 18 時終了) まで VBL 3 階ベンチャーホールにて開催されました。講演題目は「Nucleic Acids and Molecular Recognition - Mystery We Understood from Study on Nucleic Acids」であり、梁教授がこれまでに研究されてきた DNA・RNA に関連する酵素群から機能性核酸に関して俯瞰し、そこから得られた教訓および今後の展開についてご講演されました。

具体的には、1) DNA ポリメラーゼによる De-novo 合成およびこれにヒントを得た常温での DNA 増幅反応、2) 光応答性 DNA を用いた DNA ナノテクノロジー、さらに 3) DNA のペプチド消化酵素による分解反応 に関する研究成果について大変わかりやすく講演をして頂きました。20 名近い参加者があり、講演終了予定時間を 30 分もオーバーするほどの活発な議論が展開され、核酸化学およびバイオテクノロジーに関連した有意義なセミナーとなりました。

浅沼 浩之 (工学研究科 物質制御工学専攻)



写真:中国海洋大学 食品科学工程学院の梁興国(Xingguo LIANG)教授による講演風景

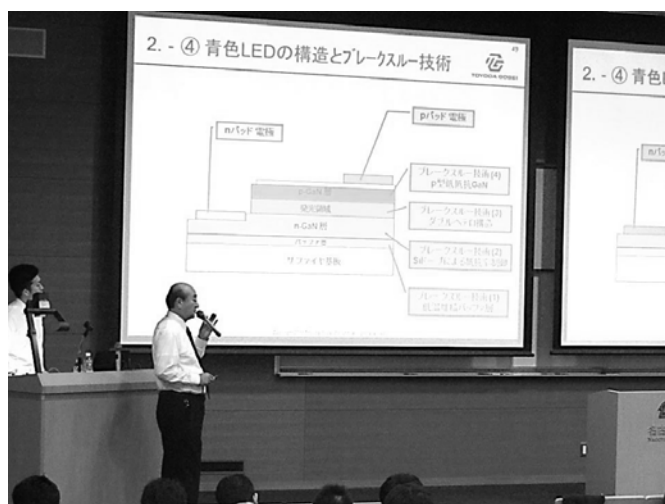
## 2.3 VBL講義 (VBL Lectures and Experiments)

### ベンチャービジネス特論 I

我が国の産業の基礎を、あるいは最先端を担うべきベンチャー企業の層が薄いことは頻繁に指摘されます。このことの原因の一部は、海外との制度の違いによるものですが、欧米の研究者や大学生との意識の差に起因する所も少なくありません。この様な状況に対して、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリーでは、1)「大学の研究」を事業化/起業する際に研究者として必要な知識と達成すべき目標を明確にする、2)大学の研究成果を基にした企業での技術開発・事業化、企業内起業やベンチャー起業の実例を示す、3)これによって大学の研究をベースにしたベンチャー起業を考える際の筋道を明らかにする、などのことを目的とした大学院の科目を平成16年度より開講しました。

2014年度も下記の内容で、担当の講義としてベンチャービジネス特論が開講されました。ベンチャービジネス特論 I は、例年非常に多数の学生に受講して頂いている講義で、本年度も360名以上の受講者を数え、例年同様の賑わいのある講義となりました。アセット・ウィッツ代表取締役の南部先生による、ベンチャービジネスを行うための最低限の知識と根性の講義から、本学工学研究科の馬場先生を講師にお招きしてのナノバイオ分析や医療といったまさにホットな話題を提供していただいております。少なからぬ数の学生が真剣な興味をもって講義内容に集中し、熱心に質問する姿が見られました。世間的にはベンチャービジネスが一頃ほどは派手に取り上げられなくなっておりますが、経済成長には新規事業、ベンチャーの創出が欠かせず、我が国の重要なテーマとなっていることは事実です。若い受講生にベンチャー企業に興味を持つ人が増加気味であることは、日本の将来につながる第一歩と考えられます。本講義が、この様にベンチャー起業に興味を持った学生に少しでも有益な授業となり、将来、本当に起業を目指す人を増やすことに少しでも寄与できていれば幸いです。

ベンチャービジネス特論 I では、下記の表に示す内容で1日に2~3コマの授業を行い、通常の講義よりも短期に集中した形をとりました。受講学生数は非常に多く、本年度も定常的に360名を超える受講生のいる非常に活気のある授業となりました。講義をお願いした先生方からは、非常に熱のこもったお話を頂き、教育的な効果のある授業になったものと考えています。



太田先生による青色LED講義風景

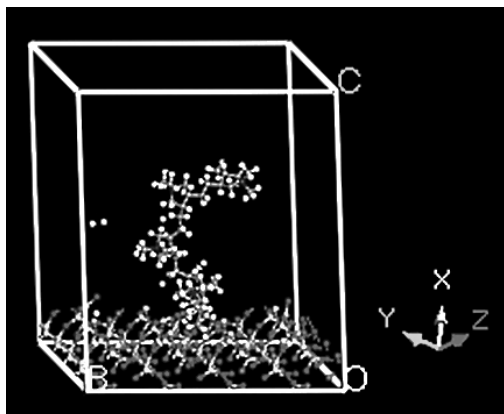
平成26年度 ベンチャービジネス特論 I

4/17(木)	イントロダクション	名古屋大学 准教授	永野修作
5/1(木)	事業化と起業の知識と準備 大学の研究から事業化起業へ(1)	アセット・ウイツ 代表取締役	南部修太郎
5/8(木)	大学の研究から事業化起業へ(2) 事業化の推進	アセット・ウイツ 代表取締役	南部修太郎
5/15(木)	「ナノバイオデバイスが拓く未来医療 ～ナノ空間生命科学から医療デバイス実用化へ～」	名古屋大学 教授	馬場嘉信
5/22(木)	「メタルジェットプリンターの開発と応用ビジネス」 「ファイバー砥石の開発と応用ビジネス」	メジエップ代表取締役	山口勝美
6/13(木)	「青色 LED の開発・事業化と今後の窒化ガリウム系 材料の展望」	豊田合成 常務取締役	太田光一
6/20(木)	「研究成果を特許化するための知識と準備」	青山学院大学 准教授	浏真悟
	まとめ	名古屋大学 准教授	永野修作

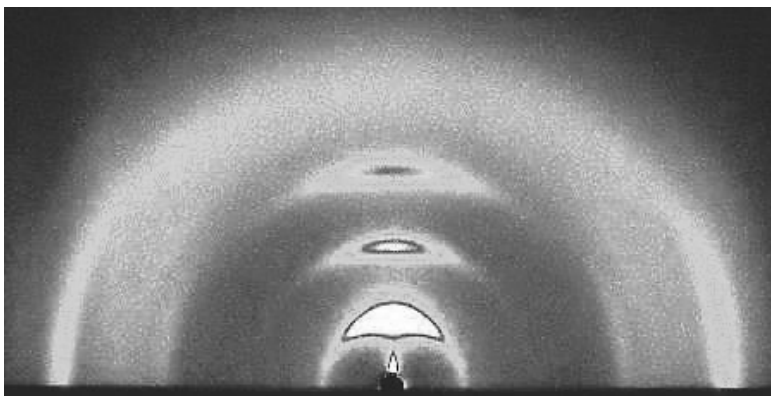
## 最先端理工学特論および実験

若手研究者の育成は、名大VBLの重要なミッションです。その一環として、最先端の高度な知識と技術を習得する「最先端理工学実験」を実施しています。様々な化学シミュレーションを行うCAD分野と半導体プロセスや解析を学ぶナノプロセス分野の二つの分野からなり、VBLの最先端の設備を利用した研究実験が行えます。CAD分野では、現在の研究開発には不可欠となってきたシミュレーション技術を取得することを目的に、VBLが保有する計算シミュレーションソフトウェア(アクセルリス社MaterialsStudio およびDiscovery Studio)を学生自身の研究に応用する実験を行います。

本年度は、マテリアルサイエンス系7名の受講者に基礎と応用の2度の講習を実施し、各自の研究に直結したテーマで計算機実験を行ないました(図1)。ナノプロセス分野では、VBL所有の高度な半導体プロセス装置や構造解析装置を用いたナノ技術を習得することを目的としています。本年度は、1名の応募があり、ひとりの受講生は「マイクロ相分離シリンダー構造の三次元光配向とTEM観察」という課題で集中的に実験を行い、一定の成果を得ることができました(図2)。全受講者の成果発表会は、11月27日に行われ、異分野の学生間で活発に討論を行いました。



図左:シミュレーション結果の一例



図右:ナノプロセス分野の導電性高分子膜のX線解析

以下、成果発表のプログラム示す。

日時: 平成 26 年 11 月 27 日 (木) 3 限から

場所: フロンティアプラザ (VBL 棟), 4F セミナー室

発表形式: 発表 7 分, 討論 3 分

#### 開会挨拶

1. 向井 孝次、工学研究科物質制御工学専攻  
液晶性ポリマーとアモルファス高分子の相分離界面における分子構造の解析
2. 水野 佑、工学研究科物質制御工学専攻  
導電性高分子ポリマーブレンドの凝集状態の評価
3. 鈴木 元紀、工学研究科物質制御工学専攻  
シラノール基が露出したシリカ表面への PDDA の吸着挙動
4. 松田 薫洋、工学研究科量子工学専攻  
TiO<sub>2</sub> を蒸着した CNT からの電界電子放出特性
5. 菅原 健人、工学研究科マテリアル理工学専攻  
ペロブスカイト型 RTiO<sub>3</sub> (R = Y, Gd, Sm, La) の歪みについて
6. 藤井 達也、工学研究科マテリアル理工学専攻  
Material Studio の X 線構造解析への利用
7. グェン サン チュン、工学研究科量子工学専攻  
水素プラズマ処理が 4H-SiC の欠陥準位密度に与える影響 9:00

総評・閉会

## 2.4 講習会 (Training Courses)

### VBL 安全講習会

2014年6月5日午後1時から1時間、今年度はクリーンルーム利用者を対象とした安全講習会を開催した。会場は、VBLベンチャーホールにて行い、受講者は105名で参加研究室は16研究室と多くの学生や職員が受講した。内容は、建物概要と共同利用できる装置の紹介や利用方法、クリーンルームの入退出のルール、クリンドラフトの使い方や薬品の管理、高圧ガス異常警報時の対処など、また休日の実験は一人では行わないことなど、説明を行った。終了後、希望者にクリーンルーム前室にて、救助活動に使用する空気呼吸器の装着練習を行い、救助活動は、決して一人では行わないよう注意した。



### VBL 高解像度 SEM 利用講習会

VBLが所有する高解像度走査型電子顕微鏡(SEM)日立 S5200の利用者講習会を5月20日・21日の2日間に分けて行った(受講者13名)。受講対象者は同1階にある汎用SEM(日立 S4300)の利用経験者に限定しており、また学内利用者は講習会を受講しなければ利用できない。本年度は、近年トラブルが多い試料ロッドの装着やそのハンドリングについての説明を重点的に行った。付属のエネルギー分散型X線分光法による元素分析が必要であれば、全学技術センターの齋藤氏に依頼する旨の説明があった。



### レーザーリソグラフィ利用者講習会

VBLのレーザーリソグラフィ装置の利用説明会を2014年6月4日に行った。全学技術センター齋藤氏が担当し、5研究室・受講者10名の参加者があった。レーザーは405nm半導体レーザー、ヘッドは最小描画サイズ $1\mu\text{m}$ (描画スピード $10\text{mm}^2/\text{min}$ )と $0.6\mu\text{m}$ (描画スピード $3.0\text{mm}^2/\text{min}$ )の2つでデフォルトは $1\mu\text{m}$ 用。基板サイズ $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ から $200\text{mm}\times 200\text{mm}$ まで使用可能である。光学またはエアを使ったオートフォーカス機能のどちらかを選択して描画することができる。レーザー強度は徐々に下がるため、Energy, Defoc は最新の数値入れるよう説明があった。



### エッチング装置利用者講習会

RIE と ICP の 2 台のエッチング装置の講習会を 2014 年 5 月 28 日、10 名の受講者にて行った。RIE はフッ素系ガスである  $CF_4$  と  $SF_6$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  のガスが利用でき、シリコンやシリコン酸化膜、高分子膜などのエッチングに活用できる。ICP は昨年度末プロセスガス供給システムを増やし、 $Cl_2$ ,  $BCl_3$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $N_2$  ガスの導入が可能となり、エッチング対象によって装置を選択するよう説明した。また、装置が故障した事例をあげて丁寧に扱うよう呼びかけた。



### 顕微ラマン装置講習会

2014 年 6 月 20 日に実施

## 2.5 刊行物（VBL Publications）

VBLでは、広報活動の一環として、年に2回のVBLニュースの発行と、2年に一度のVBLパンフレットの更新を行っている。本年度は、VBL ニュース 37、38 号の発行と、VBL パンフレットの更新を行った。

### 3. VBLの研究活動 (VBL Research Activity)



### 3.1 研究成果の概要

(Extended Abstracts of Research Products)



## 平成 26 年度の研究課題一覧

No.	研究題目	教員	所属
1	次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究	堀 勝	工・電子情報システム専攻
2	高次機能ナノプロセスに関する研究	宇治原徹	工・マテリアル理工学専攻
3	量子ナノ構造デバイスの研究	大野雄高	エコトピア科学研究所
4.	電子線援用ナノプロセス装置を用いた量子構造の作製	田淵雅夫	シンクロトロン光研究センター
5	GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究	本田善央	工・電子情報システム専攻
6	シリコンナノデバイス及び分子・バイオ CMOS 融合デバイスの研究	中里和郎	工・電子情報システム専攻
7	カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用	齋藤弥八	工・量子工学専攻
8	生体高分子解析のためのナノ構造体作製	馬場嘉信	工・化学・生物工学専攻
9	有機低次元電子系材料における新しい光・電子応答現象の探索	岸田英夫	工・マテリアル理工学専攻
10	有機ラジカルナノ界面に基づく新しい分子機能素子の開拓	阿波賀邦夫	物質科学国際研究センター
11	高分子半導体の単分子膜および多層組織膜の調製と電子輸送特性に関する研究	永野修作	VBL
12	構造制御された機能性高分子および超分子の設計と応用	八島栄次	工・物質制御専攻
13	DNA 二重鎖のコンフォメーション解析	浅沼浩之	工・物質制御専攻
14	精密重合反応による機能性高分子の設計	上垣外正己	工・化学・生物工学専攻
15	ホモロジーモデリングを利用した APOBEC3 ファミリーの構造機能解析	渡邊信久	シンクロトロン光研究センター
16	植物プロテアーゼ類の構造安定性	杉山康雄	遺伝子実験施設
17	分子骨格の柔軟性と元素の多様性を活かした $\pi$ 電子材料の研究	齊藤尚平	物質科学国際研究センター
18	B 型肝炎ウイルスの分子動力学シミュレーション	篠田 渉	工・化学・生物工学専攻
19	金属酸化物の電子状態の第一原理計算	吉野正人	工・マテリアル理工
20	シアノバクテリアの時計タンパク質による概日時間の生成機構	近藤孝男	理・生命理学
21	高分子の分子動力学シミュレーション	藤本和士	工・化学・生物工学専攻
22	機能性ペプチドの探索とデザイン	本多裕之	工・化学・生物工学専攻
23	バナジウム系水素透過合金の電子状態の解析	湯川 宏	工・マテリアル理工学専攻





# 有機低誘電率膜エッチングにおける加工形状の基板温度依存性 Dependence of Wafer Temperature on Etch Profile of Organic Low Dielectric film

工学研究科 電子情報システム専攻  
福永裕介(M1)、堤 隆嘉(D3)、竹田圭吾(助教)、近藤博基(准教授)、  
石川健治(特任教授)、関根 誠(特任教授)、堀 勝(教授)

素子の微細化に伴い、超大規模集積回路(ULSI)の製造プロセスの一つである絶縁膜エッチングプロセスには、選択比・加工形状などのエッチング特性の向上が求められている。今後さらに微細化を進めていく上において、エッチングプロセスにおいては 10 nm 未満の微細パターンを高精度に加工する必要がある。プラズマエッチングにおける加工形状を精密に制御するためには、プラズマの内部パラメータ(ラジカル密度、イオン密度やエネルギー等)に基づいたプロセス制御が重要である。特に、我々が目指す 10 nm 未満の微細パターンのエッチング形状の制御を実現するためには、プラズマの内部パラメータのみならず基板温度の影響も詳細に理解し、制御する必要がある。

そこで我々は非接触型基板温度計測システムを利用してエッチング中の基板温度の変化をリアルタイムに計測し制御することで基板温度がエッチング形状に大きく影響を与えることを明らかにした。<sup>1)</sup> 今回、高精度に基板温度を制御して有機膜のエッチング形状を評価することで、エッチング形状制御の機構を調査したので報告する。

エッチングには二周波容量結合型プラズマ装置を用い、 $H_2/N_2$ プラズマによってトレンチ幅 65 nmの有機低誘電率膜(SiLK™)を被エッチング材料として、基板温度変化に対するエッチングレートならびにパターン形状の評価を行った。基板温度は周波数領域型低コヒーレンス干渉計により 0.05 秒毎に計測した。<sup>2)</sup> 下部電極に RF(2 MHz)、上部電極に VHF(100 MHz)を印加し、プラズマ生成をOn/Offすることで基板温度を所望の温度範囲になるように制御した。基板裏面He導入型の静電チャックでウェハを下部電極に保持し、下部電極温度は 10°Cおよび 90°Cに設定した。エッチング後のSiLK™のエッチングレートならびにパターン形状はベンチャービジネスラボラトリー内の走査型電子顕微鏡S5200にて評価を行った。

Fig. 1 に基板温度を  $20 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、 $100 \pm 1.5^\circ\text{C}$  に制御したときの有機膜のトレンチ幅の経時変化を示す。基板温度  $20^\circ\text{C}$  の場合(a, b, c)は、エッチング中の側壁保護作用によりトレンチ幅に変化はみられなかったが、 $100^\circ\text{C}$  の場合(d, e, f)では、オーバーエッチング中(40 sから 50 s)にトレンチ幅が 8 nm 広がった。保護作用には表面の窒化や反応生成物の堆積が寄与する。オーバーエッチング中は反応生成物の量が減少することから、今回の結果は基板温度  $100^\circ\text{C}$  の条件では反応生成物の堆積による保護作用が支配的であることを示唆すると考えられる。

## 参考文献

- 1) H. Yamamoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 016401.
- 2) T. Tsutsumi et al., Appl. Phys. Lett. **103**, (2013) 182102.

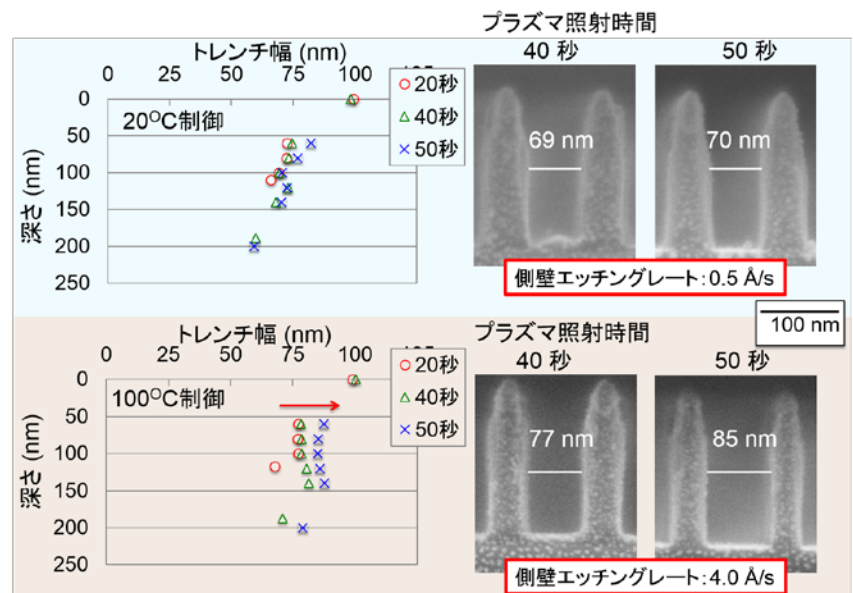


Fig. 1 SEM images of cross-sections of etched profiles that were exposed to plasma for (a), (d) 20 s, (b), (e) 40 s and (c), (f) 50 s. Wafer temperatures were controlled (a), (b) and (c) at  $20^\circ\text{C}$  and (d), (e) and (f) at  $100^\circ\text{C}$  during each processes.

# 可視光励起光電子分光法を用いた半導体超格子における伝導電子のエネルギー分布測定

工学研究科 マテリアル理工学専攻

市橋史朗(D3)、西谷健治(M2)、董鑫宇(B4)、川口昂彦(博士研究員)、  
 栗原真人(助教)、原田俊太(助教)、田川美穂(准教授)、伊藤孝寛(准教授)、宇治原徹(教授)

中間バンド型太陽電池、ホットキャリア型太陽電池などの第三世代太陽電池[1]では、バンド構造やキャリア挙動の精密な制御が求められる。これらを評価する新たな手法として、我々は「可視光励起光電子分光(VPS)法」の開発を進めている。VPS法では、測定試料に負の電子親和力(NEA)表面を形成することで、可視光で伝導帯に励起した電子を直接真空中に取り出す。この光電子に対して角度分解光電子分光を行うことにより、伝導帯の構造とその中でのキャリア挙動を知ることが可能である。本研究では、InGaAs/GaAsP 超格子試料に対してVPS法を適応し、得られるスペクトルの励起光エネルギーによる変化について調べた。

超格子試料は有機金属気相成長法により作製した。半絶縁性 GaAs(001)基板上に 2.6 nm の GaAs<sub>0.83</sub>P<sub>0.17</sub> 障壁層と 4.2 nm の In<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>As 井戸層を 20 ペア成長し、最表面層を 2.6 nm の GaAs<sub>0.83</sub>P<sub>0.17</sub> とした。また、すべての層に  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の Zn をドーピングした。図 1 に model-solid 理論および Kronig-Penney モデルにより求めた InGaAs/GaAsP 超格子のエネルギーバンド図を示す。励起光エネルギー  $h\nu = 1.25, 1.43, 1.59, 1.88 \text{ eV}$  のレーザー光を用いて、 $-80 \text{ V}$  のバイアスを印加しながら VPS 測定を行った。

図 2 にそれぞれの励起光における放出角度  $\theta = 0^\circ$  でのエネルギー分布スペクトルを示す。横軸は測定された運動エネルギー ( $E_m$ )、縦軸は光電子強度であり、 $E_m = 76.91 \text{ eV}$  での強度で規格化している。 $h\nu = 1.25 \text{ eV}$  はバンドギャップ ( $1.32 \text{ eV}$ ) よりエネルギーが低いが、ピークが観測されている。このピークは、伝導帯ミニバンド由来ではなく、最表面に形成されるバンドベンディング領域で励起された電子に起因していると考えられる。これに加え、 $h\nu = 1.43 \text{ eV}$  以上の光では  $E_m = 77.0 \text{ eV}$  付近にもピークが観測された。これは 1 次伝導帯ミニバンド中の伝導電子に起因すると考えられる。さらに、 $h\nu = 1.59 \text{ eV}$  では  $E_m = 77.1 \text{ eV}$  付近から強度の増加がみられた。この強度増加は、2 次伝導帯ミニバンド中の伝導電子由来であると考えられる。また、 $h\nu = 1.88 \text{ eV}$  ではこの強度増加が顕著になっており、2 次ミニバンド中のより高いエネルギーまで伝導電子が存在していることが示唆された。

本研究は科研費・挑戦的萌芽研究(25600088)の成果である。また、先端計測分析技術・機器開発プログラムにおいて(株)VIC インターナショナルと MBS ジャパン(株)と共同で VPS 装置の開発を進めている。

[1] M. A. Green, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **9**, 123 (2001).

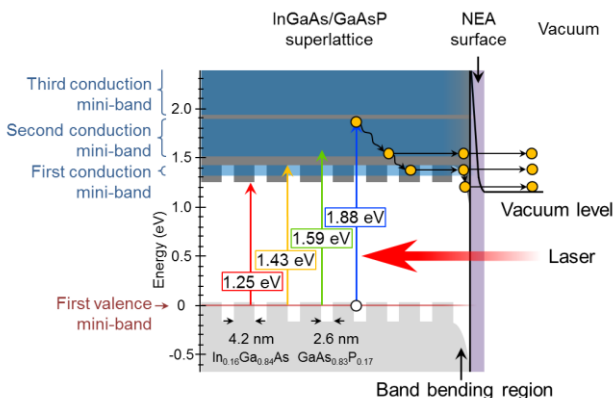


図1: InGaAs/GaAsP 超格子の試料構造と、Kronig-Penney モデルおよび Model-solid 理論によって算出したエネルギーバンド図。

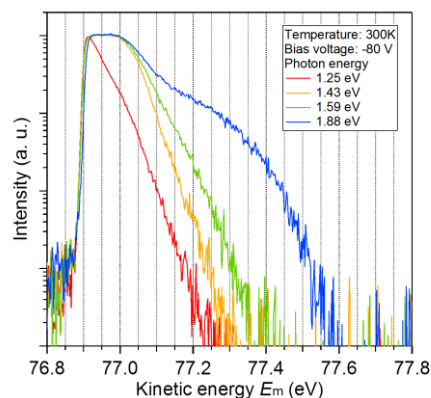


図2: 図1で示した試料に対してVPS法を用いて測定された、放出角度  $\theta = 0^\circ$  におけるエネルギー分布曲線。

## カーボンナノマテリアルの創製とデバイス応用

### Development of carbon nanomaterials and their device applications

エコトピア科学研究所, 工学研究科 量子工学専攻

大野雄高(教授), 岸本茂(助教), グエン シュアン ビエット(博士研究員), 廣谷潤(博士研究員), 安西智洋(D1), 松井遼太郎(M2), 三善利忠(M2), 名倉広貴(M2), 前田迪彦(M2), 藤本尚也(M2), 山田竜也(M2), 宇佐美拓也(M1), 大西健夫(M1), 松浦芳幸(M1), 山中俊範(M1)

カーボンナノチューブ(CNT)を用いると柔軟なプラスチック基板上に簡便な方法により高性能な薄膜トランジスタを実現でき、フレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待される。昨年度は、CNT のみで構成された全カーボン集積回路を実現した。今年度は、CNT フレキシブルデバイスの機能集積化をテーマとし、フレキシブルバイオセンサの創製と薄膜トランジスタの歩留まり向上を行った。

CNT は高い電子輸送特性や広い電位窓、良好な生体適合性など、バイオセンサ材料として優れた特性を持つ。また、簡易的な成膜プロセスにより、例えば、プラスチックフィルムや紙の上にセンサを実現でき、安価なバイオセンサを提供できる。これまでに、CNT を用いたバイオセンサの報告は数多くあるものの、一般的な溶液プロセスや素子プロセスに由来する CNT 表面の汚染の影響については、センサ応用の場合には特に重要であるにもかかわらず、ほとんど調べられていない。本研究では、(1) ドライ転写プロセスによるCNT 薄膜形成と、(2) 素子プロセス中の保護膜導入により、清浄な表面を持つ CNT 薄膜バイオセンサを柔軟なプラスチックフィルム上に実現した。

図1はPEN基板上に作製したCNT薄膜バイオセンサである。35個のバイオセンサ用電極が $10 \times 15 \text{ mm}^2$ のPEN基板上に形成されている。作製したCNT薄膜バイオセンサの電気化学的特性を $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ のサイクリックボルタンメトリにより評価した。典型的な微小電極の静特性を示し、2つの四分位電位の差 $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ は60 mVであった。この値は理想的な値(59 mV)に近く、作製したCNT薄膜電極は高い電子交換速度を持つことを示している。CNT薄膜表面に金微粒子を電気化学的に析出させ、電気化学的反応点の面内分布を調べたところ、従来手法により作製したCNT薄膜と比較し、極めて高い面内均一性をもつことを確認した。また、CNT薄膜電極の電気化学的な安定性について、神経伝達物質の一種であるドーパミンのサイクリックボルタンメトリ測定を繰り返すことにより検証した。通常の1000倍程度のドーパミン濃度として加速試験を行い、10回の繰り返し測定において、二分位電位点の変化は23 mVであった。市販のカーボンファイバー電極の場合は67 mV、金電極の場合は94 mVであったことから、作製したCNT薄膜電極が高い電気化学的安定性をもつことを明らかにした。

また、集積デバイスの実現のためには基本素子であるトランジスタの歩留まりと均一性の向上が不可欠である。今年度はゲルクロマトグラフィにより分離した高純度半導体 CNT の薄膜化技術と素子特性ばらつきについて評価を行った。薄膜化については、吸引濾過法により CNT 薄膜をメンブランフィルタ上に形成し、基板に転写する技術を確認した。数千個の素子について、プロセス由来の欠陥以外、全素子の動作を確認した。メンブランフィルタ由来のCNT薄膜密度の面内ばらつきが見られたものの、それを無視できる領域ではオン電流のばらつきは~5%程度であり、極めて高い均一性をもつことを示した。

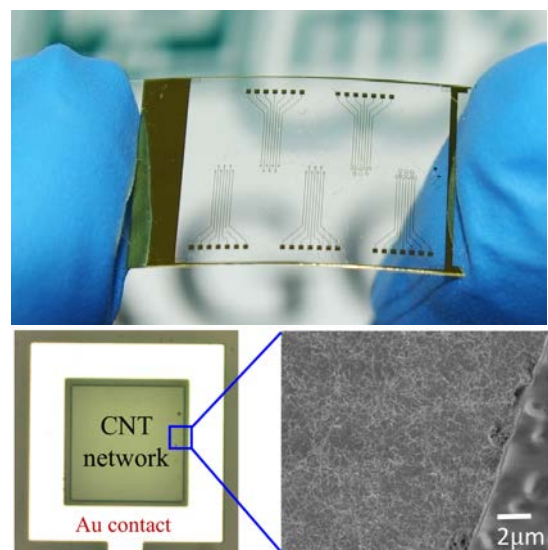


図1. PEN基板上に作製したCNT薄膜バイオセンサ。(上段)全体写真,(下段)素子の顕微鏡写真とCNT薄膜のSEM像。

# Ar ガス中熱分解による SiC(0001)面上へのグラフェン成長 Growth of graphene on SiC(0001) by thermal decomposition in Ar gas

工学研究科 量子工学専攻  
Akkawat Ruammaitree(D4)、中原 仁(助教)、齋藤 弥八(教授)

グラフェンは炭素原子がハニカム格子に配置された単原子厚さの炭素の同素体である。グラフェン中の価電子はその速度が波長によらず一定(光速の 300 分の1)、電荷キャリアの高い移動度、機械的強靱性と柔軟性、高い熱伝導率、高い光透過性などの特異な物性を有し、これらの特性を生かした高周波トランジスタ、スピントロニクス、透明導電膜などへの応用研究が活発に展開されている。ここでは、アルゴン雰囲気中での 6H-SiC 単結晶の熱分解により形成されるグラフェンのうち、新たに見出されたステップ端でのグラフェンの盛り上がり成長[1]およびリング状グラフェンの成長[2]について報告する。

## 1. グラフェンの作製;アルゴンガス中での熱分解

6H-SiC 単結晶基板の研磨された Si 面(0001)に Si を 2 layers 堆積し、それを Ar ガス中での通電加熱により形成された(0001)面上のグラフェンを反射高速電子回折(RHEED)、表面 X 線回折、原子間力顕微鏡(AFM)、STM/SEM 複合装置、顕微ラマン評価装置などにより評価した。熱分解時の Ar ガスの圧力は 0.05 および 0.3 気圧で、加熱温度は 900 °C から 1550 °C (Ar 0.05 気圧の場合)または 1675 °C (Ar 0.3 気圧の場合)までとした。

## 2. ステップ端でのグラフェンの凸成長

従来報告されている超高真空中あるいは低圧(~0.05 気圧以下) Ar ガス中での SiC の熱分解では、ステップエッジのトップテラスの窪みにグラフェンが成長することが知られている(図 1a)。これは、ステップエッジでの Si の選択的な蒸発のためである。これに対して、Ar ガス圧 0.3 気圧の雰囲気中、1675°C の熱処理温度を行なうと、ステップエッジのトップにおいて、テラスの上に盛り上がったグラフェン(図 1b)がステップに沿って縞状に成長することを見出した。この表面モルフォロジーを AFM により観察した例を図 2 に示す。この成長形態は、超高真空中あるいは低圧(~0.05 気圧以下の) Ar ガス中での熱分解によって成長するグラフェンの成長様式とは全く異なり、グラフェン成長機構に関する新しい知見を与えている。今回の凸状成長は、分解した C 原子がテラス上を拡散し、エッジで核生成したことを示唆している。実際に、この成長は C 原子の昇華が抑制される Ar ガス中での SiC のグラフェン成長初期において観察される。このテラス上に盛り上がって成長したグラ

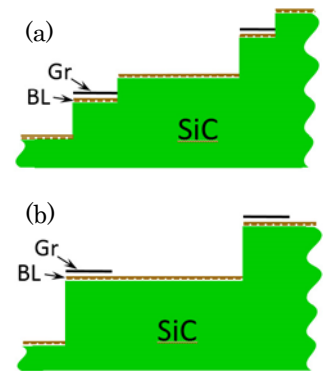


図 1 (a)凹型 (b)凸型成長  
Gr; graphene, BL=buffer 層

フェンにおいては、その端が SiC と結合していないので、自由なグラフェンとしての性質が期待される。

## 3. リング状グラフェンの成長

Ar ガス 0.05 気圧中で 1600°C の熱処理を 10-15 分行った SiC(0001)面上に、図 3 に示すリングの形態を持つグラフェンが成長した。このグラフェンリングの直径は約 500nm であり、SiC の 3-bilayer の高さを持つピット内に三角形の形態に成長し、その端はアームチェア型をもつ。中心の偏心したグラフェンリングでは、光学アンテナとして、電磁波エネルギーの局在化に優れているとの理論予測があるので、偏心したグラフェンリングの選択的成長が可能となれば、フォトニクスへの研究展開が期待される。

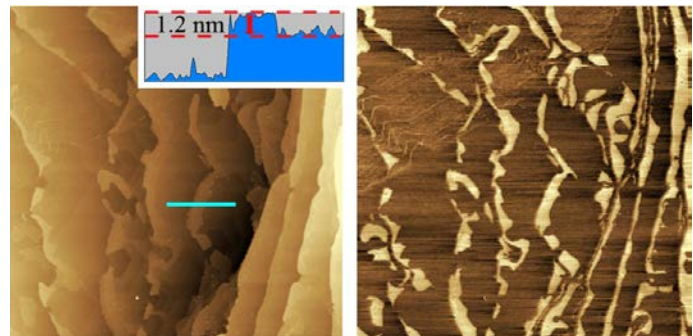


図 2 10×10 μm<sup>2</sup> AFM 像 (左)Height, (右) Phase 像

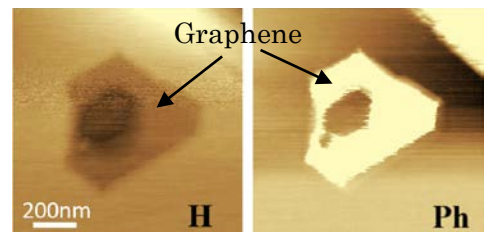


図 3 リング状グラフェンの AFM 像

[1] A. Ruammaitree, H. Nakahara, K. Soda, Y. Saito; Inter. J. of Engin. Innov. Tech. (Online) 3 (2014) 34.

[2] A. Ruammaitree, H. Nakahara, Y. Saito; Appl. Surface Sci. 307 (2014) 136.

## 3次元ナノワイヤデバイスによる超高速DNA解析 Three-Dimensional Nanowire Devices for Ultrafast Analysis of DNA

工学研究科 化学・生物工学専攻  
安井隆雄 (助教)、加地範匡(准教授)、馬場嘉信(教授)

DNA の解析は、がん、認知症、生活習慣病や感染症を超早期に診断することにつながり、疾患を早期治療・予防する上で極めて重要です。しかし、現在の最先端の技術をもってしても DNA の解析には、数時間を要していました。本研究では、デバイス上にクリスマスツリー型の3次元ナノワイヤを形成する技術を開発し、デバイス中のマイクロチャンネル内に、ナノクリスマスツリーの森のような構造を形成することに成功しました (図1)。さらに、ナノクリスマスツリー内に DNA を導入することで、数秒で DNA を解析できる技術の開発に成功しました。

まず、石英デバイス上にマイクロチャンネルを構築し、マイクロチャンネルの底面の望みの場所に望みの数のナノワイヤを形成することに成功しました。また、ナノワイヤの太さ (10~100nm) と長さ (1 $\mu$ m~100 $\mu$ m) も自在に制御することを実現しました。さらに、第1段階で形成したナノワイヤの側面から枝分かれのナノワイヤを形成することに成功し、このステップを数回繰り返すことで、枝分かれ構造を有する3次元ナノワイヤを形成し、ナノクリスマスツリー構造を構築しました (図1)。

3次元ナノワイヤ構造を精密に制御することで、DNA のサイズに合わせて、DNA が通過するナノワイヤ間の間隙のナノサイズを精密に制御することに成功しました。本ナノ間隙を精密に制御することにより、本デバイス内に導入した DNA を数秒で解析することに成功し、従来法より数千倍~数万倍の高速化を実現しました。[1, 2]

本3次元ナノワイヤデバイスは、DNA 解析によるがんなどの疾患の早期診断に活用されるのみならず、ナノ間隙を制御することで、がん・認知症診断で最近注目されているエクソソームおよびエクソソーム内のマイクロ RNA 解析への応用されており、近い将来、臨床研究へと発展する予定です。

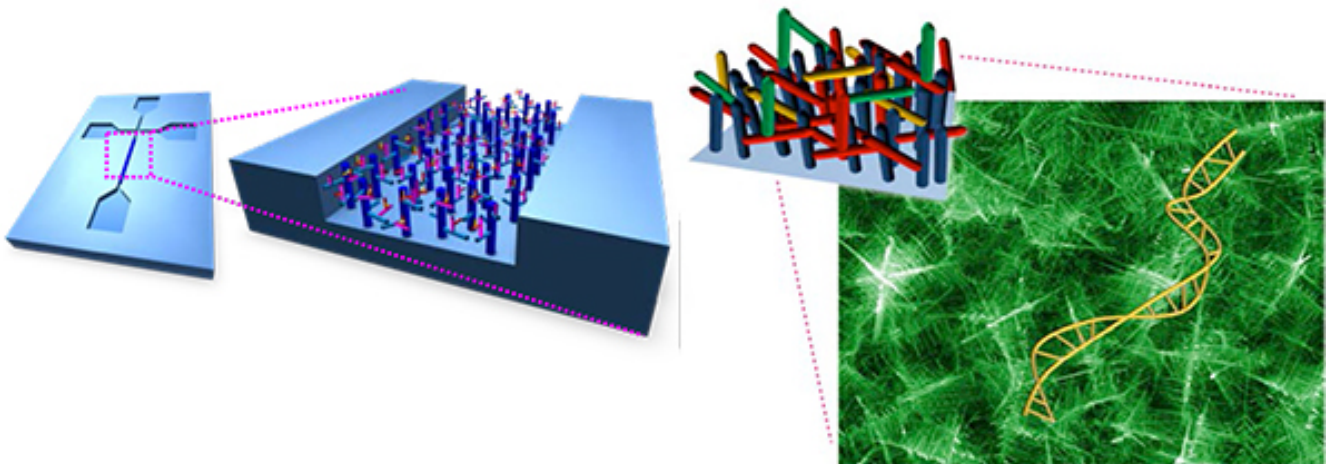


図1 3次元ナノワイヤデバイス

1. Sakon Rahong, Takao Yasui, Takeshi Yanagida, Kazuki Nagashima, Masaki Kanai, Anop Klamchuen, Gang Meng, Yong He, Fuwei Zhuge, Noritada Kaji, Tomoji Kawai and Yoshinobu Baba, Ultrafast and Wide Range Analysis of DNA Molecules Using Rigid Network Structure of Solid Nanowires, *Scientific Reports*, 2014, 4, Article number: 5252 doi:10.1038/srep05252
2. Sakon Rahong, Takao Yasui, Takeshi Yanagida, Masaki Kanai, Kazuki Nagashima, Noritada Kaji, Tomoji Kawai and Yoshinobu Baba, Ultrafast Separation of Small Biomolecules by Three-Dimensional Nanowire Structure, *Micro Total Analysis Systems* 2014, 2014, 2432-2434

# 有機低次元電子系材料における新しい光・電子応答現象の探索

## Search for novel optical and electric responses in low-dimensional organic electronic materials

工学研究科マテリアル理工学専攻

岸田英夫(教授)、小山剛史(講師)、鶴沼毅也(助教)、山田成紀(M2)、松野泰己(M2)、石原圭一郎(M1)

有機低次元電子系材料の一つである共役系高分子は現在種々の応用的観点から研究されている。とくに共役系高分子の電気伝導性は重要な機能性であり、その電気伝導のメカニズムに関する研究が種々の方法を用いておこなわれている。この電気伝導性は高分子内に発生した電荷キャリアの振る舞いによって支配されている。電荷キャリアは化学的ドーピングや光励起によるドーピングによって生成することができる。キャリアの振る舞いの理解は電子材料の観点からは極めて重要である。そこで我々は有機低次元電子系材料における種々のキャリアの性質を光学的に明らかにすることを目的に研究を行ってきた[1-3]。以下に今年度の研究内容の一部を紹介する。

### 1. 共役系高分子のポーラロンキャリアに関する光学的研究

共役系高分子に対し、負の電荷をもつイオン性物質をドーピングすると、高分子鎖内に正の電荷をもつキャリアが生成される。本研究ではポリチオフェンに $\text{ClO}_4^-$ 分子をドーピングした試料について、フェムト秒ポンプローブ分光を適用し、その電子状態について検討した[2]。化学ドーピングを行うと可視光領域の $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収強度が著しく減少し、より低エネルギー側に遷移強度を有するようになる。そこに紫外光領域のフェムト秒励起レーザーを照射したところ、 $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収強度はさらに減少し、2eV以下の低エネルギー領域の吸収強度が増加した。この振る舞いから、この試料における化学ドーピング状態について考察を行った。さらにピコ秒領域における光学応答の時間変化とスペクトル変化の解析から光励起直後の電子状態について考察を行った。

### 2. 共役系高分子によるテラヘルツ光発生に関する研究

電場印加状態において、共役系高分子に超短パルスレーザーを照射すると、高分子主鎖内において光生成されたキャリアが電場により運動し、電磁波を放出する。100 フェムト秒(フェムト $=10^{-15}$ )程度のパルスを照射すると、おおよそピコ秒程度の時間スケールで電子の運動が誘起されピコ秒程度の時間幅の電場パルスが生成される。このパルスはテラヘルツ領域の周波数成分から主に構成されている。発生した電場パルスの時間波形を詳細に解析することにより、光照射後の電荷キャリアの運動の時間変化をとらえることができる。実験では、ポリチオフェンおよびポリフェニレンビニレンを対象に測定を行った。どちらの試料においても、瞬時的に生成された分極によるテラヘルツ領域の電磁波を観測した。また励起光強度依存性からこの分極の起源について考察を行った[3]。

[1] Takeshi Koyama, Arao Nakamura, and Hideo Kishida, "Microscopic Mobility of Polarons in Chemically Doped Polythiophenes Measured by Employing Photoluminescence Spectroscopy", ACS Photonics, **1**, (2014) 655-661.

[2] 松野泰己, 小山剛史, 岸田英夫, "導電性高分子PEDOT- $\text{ClO}_4$ 膜のフェムト秒過渡吸収分光", 第75回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学), 18p-A2-9, 平成26年9月18日

[3] 山田成紀, 鶴沼毅也, 岸田英夫, "電場印加下における共役系高分子のテラヘルツ放射分光", 日本物理学会2014年秋季大会(中部大学), 10aPS-82, 平成26年9月10日

## 混合膜系の p 型および n 型導電性高分子の分子配向

### Orientation of p- and n-type Semiconducting Polymers in thin films

工学研究科 物質制御工学専攻、ベンチャービジネスラボラトリー

大野 慶太(M1)、水野 佑(M1)、原 光生(助教)、永野 修作(VBL 専任准教授)、関 隆広 (教授)

高分子半導体デバイスは、構成する半導体高分子の分子配向構造に強く影響を受ける。当研究グループではこれまでに、疎水性高分子と液晶分子を水面に共展開することで疎水性高分子の主鎖が広がった単分子膜の調製が可能なることを報告している(液晶混合展開法)<sup>1)</sup>。本研究では、この手法を用い、p型およびn型半導体高分子の分子配向構造が制御された単独膜および混合膜を調製し、斜入射小角X線散乱(GI-SAXS)測定にて薄膜中の高分子の配向構造を考察した結果を報告する。

p型およびn型半導体高分子にはそれぞれ、P3HTおよびN2200を用いた(Figure 1)。これらの高分子の混合溶液から、スピんキャスト膜を調製した。また、液晶混合展開法<sup>1)</sup>を用い、P3HTおよびN2200の単分子膜を交互に6層累積した交互6層累積膜、P3HTとN2200を水面共展開して得られた膜を6層累積した混合単分子6層累積膜を調製した。得られた膜の構造を、GI-SAXS測定、原子間力顕微鏡観察にて解析した。

P3HTおよびN2200のラメラ構造由来のそれぞれ、 $q = 3.83 \text{ nm}^{-1}$ (約 1.6 nm)および  $q = 2.62 \text{ nm}^{-1}$ (約 2.4 nm)の散乱の異方性から薄膜中の高分子ドメインの配向構造を解析できる。混合スピんキャスト膜は、P3HTおよびN2200のラメラ構造由来の散乱がそれぞれ、面外方向および面内方向に観測された。よって、この膜中では、P3HTはedge-on配向が、N2200はface-on配向が優先されることがわかった。混合単分子累積膜および交互累積膜では、各高分子のラメラ構造由来の散乱がともに面外方向に観測された。よって、これらの膜中では、各高分子はともにedge-on配向をとることが明らかになった。また、これら累積膜は、各高分子のラメラ構造の中間に帰属される $q = 3.12 \text{ nm}^{-1}$ (約 2.0 nm)に強い散乱ピークが観測され、edge-on配向を十分に保ったまま多層累積されていることがわかった。以上より、本手法を利用することで、配向構造の異なるp型およびn型半導体高分子の薄膜調製が可能であることを示した。

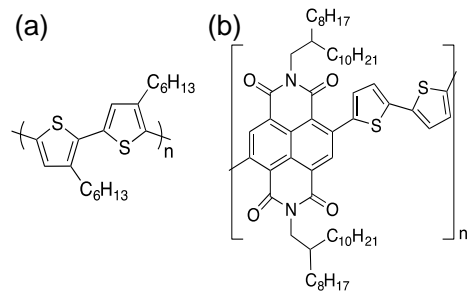


Figure 1. Chemical structures of (a)P3HT and (b)N2200

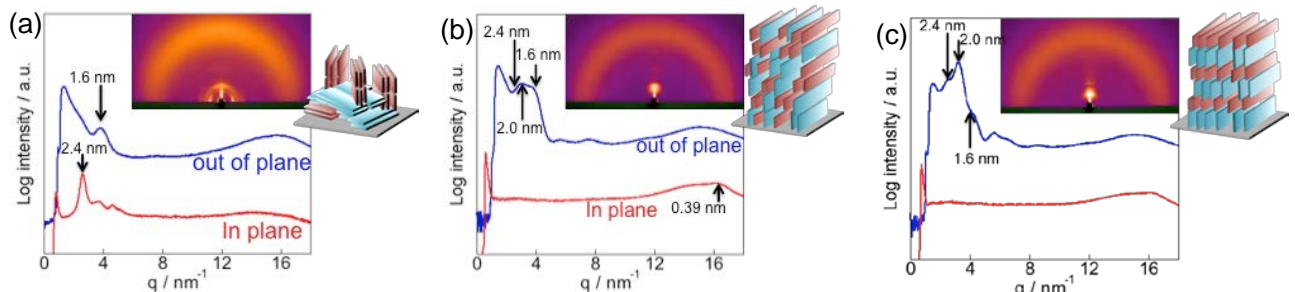


Figure.2 Out-of-plane(blue) and In-plane GI-SAXS profiles extracted from 2D images (insets) and schematic images(besides) for (a) blended spincast film, (b) 6-layered cospread monolayer film and (c) 6-layered alternating monolayer film.

#### [参考文献]

1) S. Nagano et al., *Langmuir.*, **24**, 10498 (2008)

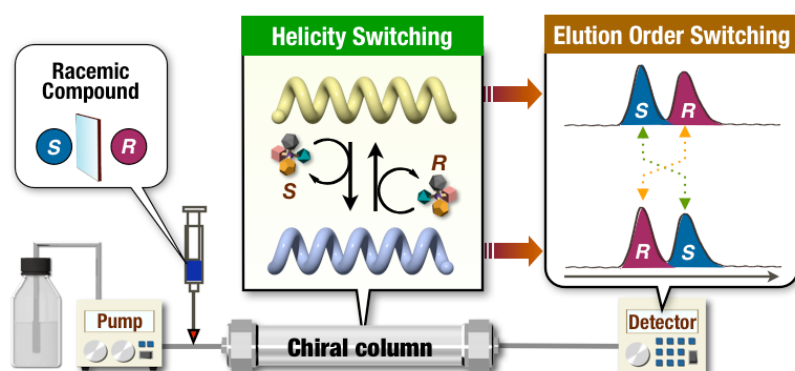
# 高分子のらせん構造制御と機能発現に関する研究 Studies on helicity control of macromolecules and their functions

工学研究科 物質制御工学専攻

八島栄次（教授）、飯田拓基（講師）、逢坂直樹（講師）、田浦大輔（助教）

## （１）らせん構造を記憶として保持したらせん高分子の開発と光学分割カラムへの応用

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）による光学異性体の分離（光学分割）は、光学活性体の分取と分析の両方に有効であるため、医薬品を含むキラル化合物・キラル材料の研究・開発において極めて重要な技術となっている。これまでも、様々な HPLC 用キラル固定相が開発されているが、光学異性体の溶出順序を自在に制御可能なキラル固定相は無かった。本研究では、ポリアセチレンの側鎖にビフェニル基を導入した新規ポリアセチレン誘導体を合成し、このポリマーが固体状態で光学活性アルコールと相互作用させることによって、ポリマー主鎖に一方向巻きのらせん構造が誘起されるだけでなく、一旦誘起されたらせん構造が光学活性アルコールを完全に除去した後も記憶として保持されることを見出した。さらに、このポリマーをシリカゲルにコーティングし、HPLC 用のキラル固定相として応用したところ、光学活性アルコールを含む溶離液をカラム内に通液する前処理により、ポリマーのらせんの巻き方向を自在に制御でき、結果として、光学異性体の溶出順序をスイッチングすることに初めて成功した。本研究で開発した HPLC 用キラルカラムを用いることにより、これまで困難であった、高純度の光学活性体の取得とより精度の高い光学純度の測定が可能になると期待される。



固体状態で一方向巻きの  
らせん誘起と記憶が可能な  
ポリアセチレン誘導体を利用  
した溶出順序の制御が可能な  
HPLC 用キラル固定相

## （２）カルボキシル基を有する共役高分子からなる光学活性二重らせん高分子の開発

カルボキシル基を有する *m*-ターフェニル骨格を単位構造としたカルボン酸ポリマーが、カルボキシル基同士の分子間水素結合を介して右巻きおよび左巻きの二重らせん構造を形成することを見出している。本研究では、側鎖に光学活性な置換基を導入したカルボン酸ポリマーを新たに合成し、その自己会合挙動について検討した。有機溶媒中、ポリマーの円二色性（CD）スペクトルを測定したところ、弱いながらも誘起 CD が主鎖の吸収領域に観測され、ポリマーが一方向巻きに片寄った二重らせんを形成することが分かった。一方、アキラルまたはキラルなアミン存在下、アミンを包接した二重らせんを形成し、巻き方向の片寄りが増幅することも見出した。さらに様々な光学純度のキラルアミンを用いて、その鏡像体過剰率（ee）に対する CD 強度の非線形効果を調べたところ、正の非線形効果を示し、らせんの片寄りが ee に対して不斉増幅することも明らかになった。



# DNA 二重鎖のコンフォメーション解析 (Conformation analysis of the DNA duplex)

工学研究科物質制御工学専攻

浅沼浩之(教授)、檉田啓(准教授)、神谷由紀子(講師)、村山恵司(博士3年)、土居哲也(博士2年)

我々は蛍光色素の自己消光能を利用した、ステム構造を必要としない新たなリニアプローブを設計し、DNAの配列特異的蛍光検出に成功した<sup>1,2)</sup>。そこで mRNA の検出を目指して、高いヌクレアーゼ耐性を持ち、しかも細胞内で RNA の高感度検出が可能なりニアプローブの設計を目指した<sup>3)</sup>。

本研究では、DsRed をコードしているプラスミドから転写される mRNA の一部をターゲットとしたリニアプローブを設計した。天然の D-ribose と全く異なる骨格を持つ本研究の核酸アナログは、高い酵素耐性をリニアプローブに付与すると期待できる。そこで Fig.1 のように両末端近傍に  $E_2$  を導入した様々なリニアプローブを設計・合成し、その RNA 認識挙動を、Buffer のみの溶液中でまず調べた。その結果、天然のヌクレオチド 2 残基毎に  $E_2$  を 8 残基導入したリニアプローブ  $8E_2-2$  は、ターゲット RNA (Ds-ORN) 非存在下では十分に消光したものの、Ds-ORN との二重鎖形成に伴う蛍光増強は低かった。そこで  $E_2$  を 2 残基減らした  $6E_2-2$  および  $6E_2-3$  を設計したところ、Ds-ORN 存在下で十分強い蛍光を発生し、シグナル/バックグラウンド比 (S/B 比) が 500 前後に達する高感度リニアプローブが設計出来た。またいずれのプローブも高いヌクレアーゼ耐性を有しており、Cell lysate 中で 24 時間インキュベーションしても分解されなかった。

次に細胞内での mRNA の蛍光検出を想定し、Cell lysate 中でも Ds-ORN が検出可能か検討した。しかし Cell lysate 中に含まれるタンパク質や様々な夾雑物とリニアプローブが相互作用したためか、Ds-ORN が存在しなくても蛍光を発生してしまった。そこで、夾雑物が存在しても十分に消光させるため、ペリレンの効率的な消光剤であるアントラキノン (Q) を導入したリニアプローブ  $2Q-4E_2$  を設計した。その際、1) 高いヌクレアーゼ耐性を維持し、2) ターゲット RNA と二重鎖形成した際にペリレンを消光させないため、Q 残基を末端近傍に導入し、 $E_2$  残基との間に天然のヌクレオチドを 4 残基挿入した (Fig.1 参照)。このようにリニアプローブ中に消光色素を導入したところ、Ds-ORN 非存在下でのバックグラウンド蛍光はさらに低下した。一方ターゲット RNA 存在下では消光色素を含まない  $6E_2-2$  と遜色ない程の蛍光増強を示した。その結果、Buffer 中での S/B 比は 1600 にも達した (Fig.2b)。我々の知る限り、S/B=1600 は世界最高感度である。また Cell lysate 中でのバックグラウンド蛍光も Q 残基により十分抑制され、Lysate 中でも S/B=40 と十分な感度を維持できた (Fig.2a)。

最後に  $2Q-4E_2$  を使用して、実際に精細胞中の mRNA の検出を試みた。その結果、DsRed をコードしているプラスミドをトランスフェクションしていない細胞ではほとんど蛍光を発生しなかったのに対し、DsRed が発現している細胞中ではペリレンに基づく青い蛍光が観察された。

$8E_2-2$ : 5'-CE<sub>2</sub>ACE<sub>2</sub>GCE<sub>2</sub>CCE<sub>2</sub>TTE<sub>2</sub>GAE<sub>2</sub>ACE<sub>2</sub>TTE<sub>2</sub>C-3'  
 $6E_2-2$ : 5'-CE<sub>2</sub>ACE<sub>2</sub>GCE<sub>2</sub>CCTTGAEE<sub>2</sub>ACE<sub>2</sub>TTE<sub>2</sub>C-3'  
 $6E_2-3$ : 5'-CE<sub>2</sub>ACGE<sub>2</sub>CCCE<sub>2</sub>TTE<sub>2</sub>GAAEE<sub>2</sub>CTTE<sub>2</sub>C-3'  
 $2Q-4E_2$ : 5'-CQACGE<sub>2</sub>CCE<sub>2</sub>TTE<sub>2</sub>GAE<sub>2</sub>ACTTQC-3'  
 Ds-ORN: 3'-GUGC GGGAACUUGAAG-5'

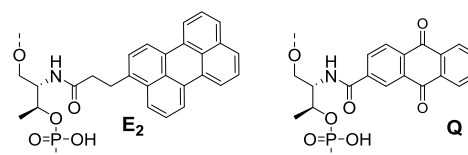


Fig.1. Sequences of the probes, substrate RNA, and chemical structures of the perylene and anthraquinone linked to D-threoinol scaffolds.

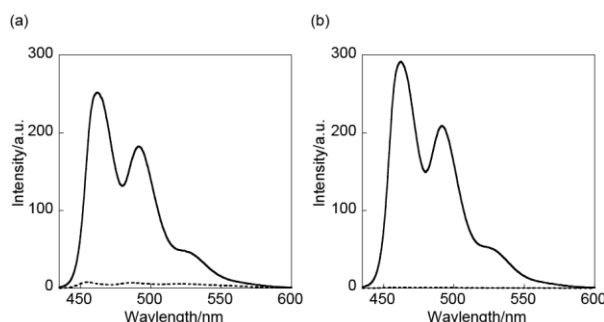


Fig. 2. Fluorescence emission spectra of  $2Q-4E_2$  in (a) the HeLa lysate and (b) buffer. Solid and dotted lines indicate in the presence and absence of Ds-ORN, respectively. Solution conditions were 1.0  $\mu$ M probe, 2.0  $\mu$ M Ds-ORN, 37 °C.

## 文献

- 1) H. Asanuma and M. Akahane *et al.*, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 3165-3169.
- 2) H. Asanuma, H. Kashida, and Y. Kamiya, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 1055-1069.
- 3) H. Asanuma and M. Akahane *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 4315-4319.

# 高分子の構造制御と機能発現に関する研究

## Studies on structure control and functions of macromolecules

工学研究科 化学・生物工学専攻  
上垣外正己（教授）、佐藤浩太郎（准教授）

本研究では、構造が制御された高分子の合成手法の開発と、制御された高分子の構造に基づく機能の発現と応用をめざして、以下のテーマを中心に研究を進めている。

### （１）退化的連鎖移動による新規リビングカチオン重合系の開発

ビニル化合物の付加重合において、さまざまなリビング重合系が近年見出されており、分子量の制御のみならず、構造の制御された種々の高分子の精密合成が可能となり、これに基づき機能性高分子の構築が行われるようになってきた。カチオン重合においては、一般に、炭素—ハロゲン結合などの共有結合を金属ルイス酸で可逆的に活性化し炭素カチオンを生成させることで、リビングカチオン重合が可能となっている。最近、本研究室において、リビングラジカル重合で用いられるチオカルボニル化合物を、少量のプロトン酸から生じる炭素カチオンにより、可逆的付加開裂型連鎖移動（RAFT）機構を介して可逆的に活性化することで、カチオン重合でもリビング重合が可能なることを見出した。この重合系は金属触媒フリーのリビング重合系として応用面からも興味深い。本年度は、チオエステルに代わり、チオエーテルを用いても同様な退化的連鎖移動（DT）機構により、ビニルエーテルや電子供与性基を有するスチレン誘導体のリビングカチオン重合が可能となることを見出した。さらに、官能基を有する二官能性チオエーテルを用いることにより、両末端官能性のポリマーが合成可能であった。このようなチオエーテルは簡便に合成できると共に、重合系も簡便なため、今後の応用展開が期待される。

### （２）モノマー配列が制御された高分子の精密合成

高分子合成における究極の課題の一つは、天然の高分子のようにモノマー配列が制御された高分子合成法を開発することであり、これにより合成高分子に対して高度な性能や機能の賦与が可能となると期待されている。本研究室では最近、遷移金属触媒によるラジカル付加反応により、ビニルモノマーを原料として配列が組み込まれた三量体などのオリゴマーを合成し、これをラジカル重付加反応により逐次的に連結することで、配列の制御されたビニルポリマーの等価体を合成してきたが、逐次機構でもあることから高分子量ポリマーの合成が困難であった。本年度は、側鎖にスチレンやアクリル酸エステルなどのモノマー配列が二量体や三量体として組み込まれたマレイミド誘導体を合成し、これをスチレンと連鎖機構でラジカル交互共重合することで、側鎖と主鎖のモノマー配列が制御された高分子量ポリマーの合成に成功した。生成ポリマーは、組成が全く同じであっても、側鎖のモノマー配列の順序により、ポリマーの溶解性や熱物性などにおいて異なる性質を示した。とくに、側鎖の外側に極性基があるほど、極性溶媒に対する溶解性が向上し、モノマー配列によって、ポリマーの物性を精密に制御することが可能なることが明らかとなった。

### （３）植物由来モノマーの精密重合と機能性高分子の合成

近年、持続可能な社会構築の観点から、再生可能資源であり天然に豊富に存在する植物由来の化合物を原料とするバイオベースポリマーの開発が重要視されてきている。本研究室では、テルペン類やフェニルプロパノイド類に豊富に含まれる天然由来のビニル化合物に着目し、これらの化学構造に基づいて、石油由来モノマーと同じようにオレフィン系、スチレン系、アクリル系のように分類し、従来の重合の知見を活かして適切な重合系を開発し、天然由来の特殊な骨格に基づく特性を有する新規バイオベースポリマーの開発を行っている。松脂油に多量に含まれる $\alpha$ -ピネンは、三置換オレフィンでありそれ自体の重合反応性はほとんどないが、光増感剤の存在下で可視光を照射することで、一重項酸素により酸化され、高い重合反応性を示す $\beta$ -ピネンと類似の環外二重結合を有し、四員環と六員環からなるピノカルボンへ定量的に変換可能なことに着目し、その重合を検討した。とくに、フルオロアルコール中では、四員環がほぼ100%開環する開環選択ラジカル重合が可能であり、生成ポリマーは六員環を主鎖に有する耐熱性が高い（ $T_g \sim 160^\circ\text{C}$ ）ポリマーとなることを見出した。

# シチジン脱アミノ化酵素 APOBEC3H の核酸結合領域の予測

## Prediction of DNA/RNA binding site of cytidine deaminase APOBEC3H

工学研究科 化学・生物工学専攻 黒沢哲平(M2), 中島雅晶(D2), 渡邊信久(教授)  
名古屋医療センター 臨床研究センター 感染・免疫研究部 岩谷靖雅(室長), 杉浦互(部長)

### 背景

シチジン脱アミノ化酵素 APOBEC3 (A3) は, HIV-1 をはじめとするレトロウイルスの増殖を抑制することが知られており, 基質である一本鎖 DNA のデオキシシチジンをデオキシウリジンに変換する酵素活性を有する. A3 ファミリータンパク質は 7 種類存在するが, どの A3 においても一本鎖 DNA との結合様式は明らかになっていない. A3 ファミリータンパク質の 1 つである A3H の酵素活性は一本鎖 RNA により阻害される. この性質は, 他の A3 には見られない A3H 特有のものである. しかし, 一本鎖 RNA が A3H の酵素活性を阻害する機構は, 一本鎖 DNA との結合様式と同様に解明されていない. A3H の立体構造情報は得られていないため, 一本鎖 RNA による A3H の酵素活性の阻害機構をホモロジーモデルから予測することを研究目的とした.

### 実験

Discovery Studio 4.0 (Accelrys 社) により, A3H のホモログの中でアミノ酸の相同性が最も高い A3C の結晶構造を鋳型にして A3H のホモロジーモデルを構築し, その静電ポテンシャルを計算した.

### 結果

A3H の静電ポテンシャルは二分化しており, 酵素活性中心周辺は他の A3 ファミリータンパク質と比較して, 極端に偏った強い正電荷 (青), それ以外の領域は負電荷 (赤) を帯びていること, さらに酵素活性中心周辺の正電荷を帯びた領域は A3 の構造で共通してみられる溝を形成していることがわかった (Fig. 1). DNA や RNA が, リン酸基に由来する負電荷を帯びることから, 酵素活性中心の正電荷と静電相互作用が生じると考えられる. このことから, 一本鎖 DNA と一本鎖 RNA の結合領域は重複しており, 一本鎖 RNA が競合阻害剤として A3H の酵素活性を阻害することが予測される.

さらに, A3H の活性中心付近の電荷は極端に正に偏っていたが, これは他の立体構造既知の A3 には見られない特徴であった. このことから DNA と RNA を識別しない A3H 特有の核酸認識機構に, 活性中心付近の強い正電荷が寄与している可能性がある.

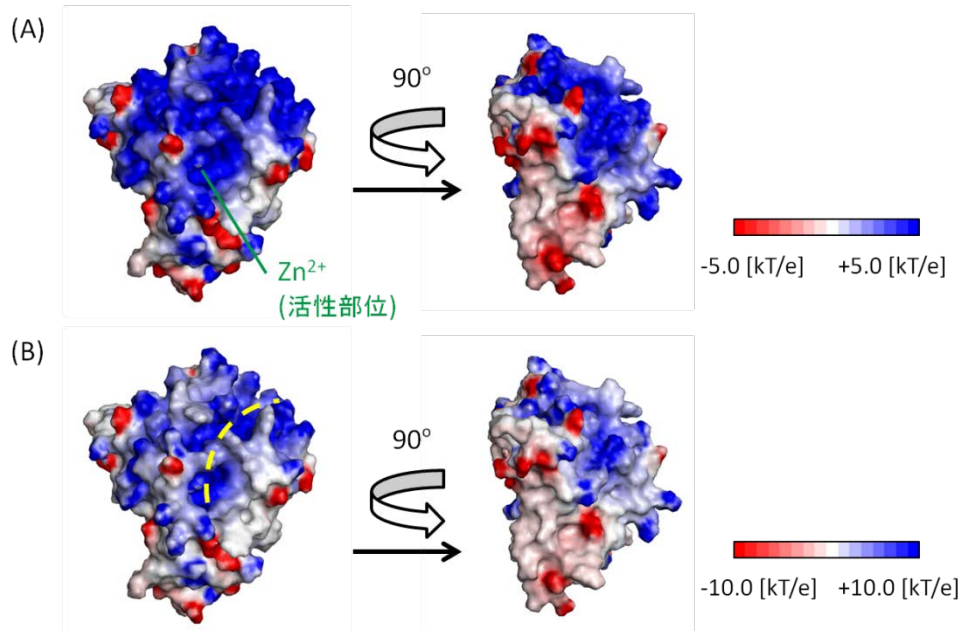


Fig. 1 A3H のホモロジーモデル

A3C を鋳型に A3H のホモロジーモデルを構築し, 静電ポテンシャルを計算した.

(A)  $\pm 5.0$ , (B)  $\pm 10.0$  のスケールで静電ポテンシャルを表示した. 赤色が負電荷, 青色が正電荷を表す. B のモデル上に黄色の点線で核酸結合予測部位を示した.

# 植物プロテアーゼ類の構造安定性

## Structural stability of the plant proteases

遺伝子実験施設

杉山康雄(准教授)

### 【はじめに】

近年、ゲノム解析によって高等動植物には多機能酵素であるプロテアーゼ類(セリンプロテアーゼ, システインプロテアーゼ, アスパラギン酸プロテアーゼ, 金属プロテアーゼに分類される)が多数存在することが分かってきた。このうち、植物システインプロテアーゼ類(パパイファミリー)はプログラム細胞死, 成長誘引や病原体への応答など多岐にわたる生物機能に関わる。その中でも活性や構造安定性において優れた能力を有するパパイインやブロメラインは古くから薬理作用をもつことが知られていて, それ故, 広く産業利用法が開発されてきた。一方で同じファミリーのキウイフルーツ, マタタビ, サルナシに含まれるプロテアーゼの研究は進んでこなかった。

我々は, サルナシ果実から比活性の異なるプロテアーゼ・アイソザイムを単離し, 高活性型アイソザイムの立体構造を決定した。さらに, アイソザイムをコードする8種類の完全長 cDNA を単離した。そこで, これらの cDNA を用いて異種発現系を構築し, インビトロで大量に調製した組換えプロテアーゼ・アイソザイムの諸物性を比較して活性に違いをもたらす構造的要因などを明らかにした上で構造安定性の優れた改変サルナシプロテアーゼを作成する計画を立てた。

数年間, 大腸菌で発現させたサルナシプロテアーゼ封入体を用いたリフォールディング条件を検討してきたが活性のある組換えタンパク質が得られていない。その検討過程で, リフォールディング透析後のサンプルが低温保存に伴い分解されていくことを見出した。今年度はその原因を探った。

### 【結果と考察】

#### 1. 異種発現系の構築とインビトロ・リフォールディング

プロテアーゼ比活性の異なるサルナシプロテアーゼ 2 種類(高活性 SaruA-01 型と低活性型 SaruA-07)について, N 端プロペプチドから C 端プロペプチドまでの cDNA 領域を PCR 増幅し, 大腸菌発現ベクター pET へ連結した(前駆体型)。これらの発現ベクターで大腸菌を形質転換した。大量発現したプロテアーゼ前駆体型は可溶化剤として尿素を用いて Ni-NTA でアフィニティー精製した(尿素可溶化精製サンプル)。また封入体も調製し尿素で可溶化した(尿素可溶化封入体サンプル)。尿素可溶化精製サンプルをリフォールディングバッファー #1 (50mM Tris-HCl, pH 8.0, 300mM NaCl, 1mM EDTA, 1mM GSH:Glutathione Reduced Form, 0.1mM GSSH:Glutathione Oxidized Form, 0.5M アルギニン, 4°C)あるいはリフォールディングバッファー #2 (20mM Na-phosphate, pH 7.0, 300mM NaCl, 1mM EDTA, 1mM GSH:Glutathione Reduced Form, 0.1mM GSSH:Glutathione Oxidized Form, 0.5M アルギニン, 4°C)に対して透析した。次いで, GSH, GSSG, アルギニンを透析で除去した。生じた沈殿を遠心で除去し, 上清の紫外吸収スペクトルと CD スペクトルを測定した。濃縮後, 冷蔵保存し, 分解過程を SDS-PAGE で追跡した。

#### 2. インビトロ・リフォールディング後のサンプルの分解

前駆体型サンプルのリフォールディング後の CD スペクトルは, 正しくフォールディングしているように見えたが, パパイインで報告されているプロペプチドの切断条件では成熟型に変換しなかった。しかしながら, このリフォールディングサンプルを 4°C で保存したところ, 数日から 10 日程度で分解された。分解のパターンとして, 全て分子量 1 万以下になる場合, 分子量 1.5 万程度の断片が残る場合などが観察された。この低温保存分解はリフォールディングバッファー #2 を用いた時が顕著であった。また, 30°C で保存すると分解速度が速まった。現在, 様々な条件で保存したサンプルの分解過程を比較解析中であるが, まだ, 明快な結論は得られていない。

### 【今後の計画】

尿素で変性した前駆体型サンプルから尿素を除去すると自己分解が起こるようだ。自己分解の起きない条件を見出す必要がある。一方, これは, 前駆体型ポリペプチド配列の中に弱いペプチド結合切断活性を示す領域が有ることを示す実験事実であって, プロテアーゼの起源を探る手掛かりになるのかもしれない。

# Highly Bent Crystals Formed by Restrained $\pi$ Stacked Columns Connected via Alkylene Linkers

理学研究科 物質理学専攻化学系 機能有機化学研究室  
齊藤尚平(助教)、信末俊平(博士研究員)、山口茂弘(教授)

## 1. はじめに

$\pi$  共役分子の固体物性は、一般に結晶中の分子配列に大きく依存するため、分子配向を制御することは重要な課題である。しかし、目的に応じて分子配向を的確に制御することは未だ困難である。我々は、分子配向制御の新たな戦略として、柔軟な二本のアルキレン鎖によって二つの  $\pi$  共役骨格を連結した環状二量体を設計し、わずかなアルキレン鎖の違いに応じて、固体状態において  $\pi$  共役骨格間の配向が大きく異なるパッキング構造をとることを報告している。今回我々は、アントラセンを中心骨格とする大きな  $\pi$  共役骨格を、異なる長さのアルキレン鎖で架橋した環状二量体 **1-3** を合成し (Fig.1)、鎖長の違いによる柔軟さの違いが分子の結晶構造にどのような影響を及ぼすかを調査した。

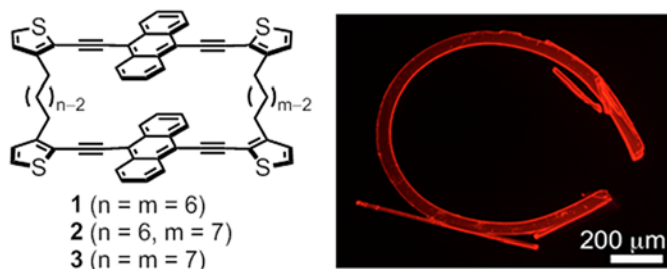
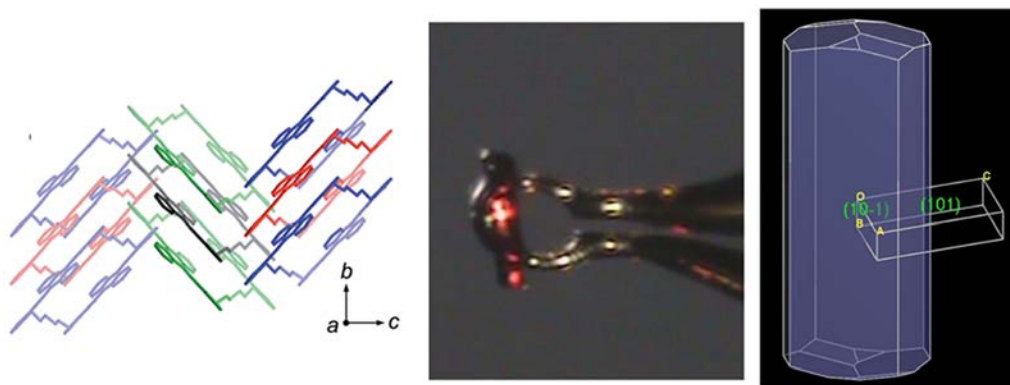


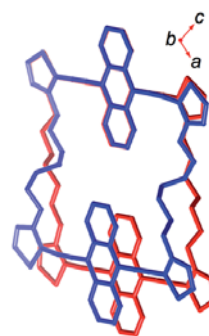
Fig. 1. Macrocyclic dimers **1-3** and the bent crystal of **3**.

## 2. 結果と考察

鎖長の短い分子 **1** および **2** はいずれも針状の結晶のみを形成した。これらの結晶構造をもとに Materials Studio 7.0 の Morphology プログラムを用いて、BFDH 法による結晶外形予測を行ったところ、 $\pi$  スタッキング方向 ( $b$  軸) に大きく伸びた異方的な結晶構造をとるという計算結果が得られた (Fig.2)。また、X 線回折を用いた面指数測定からも、針状結晶の長軸方向が  $\pi$  スタッキングの方向と一致していることが確認された。



一方、鎖長の長い環状分子 **3** は、著しく歪曲した結晶を形成した (Fig.1)。そこで結晶構造の温度変化を調べたところ DSC 測定および X 線構造解析から、化合物 **3** は高温相と低温相とで結晶中で異なる配座をとることがわかった (Fig.3)。つまり、化合物 **3** は、環状構造の隙間を埋めるようにアルキレン鎖の配座を柔軟に変えることができる。そのため、異なる配座をもつ分子からなる二つの相が結晶形成の際に混ざることによって、曲がった結晶が得られたものと考えられる。これらの知見は、 $\pi$  共役分子の結晶外形を分子レベルの設計にもとづいてデザインする上で興味深い。



## 論文発表

C.-M. Chou, S. Nobusue, S. Saito, D. Inoue, D. Hashizume, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2354-2359.

# B 型肝炎ウイルスの分子動力学シミュレーション

## Molecular Dynamics Simulation of Human Hepatitis B Virus

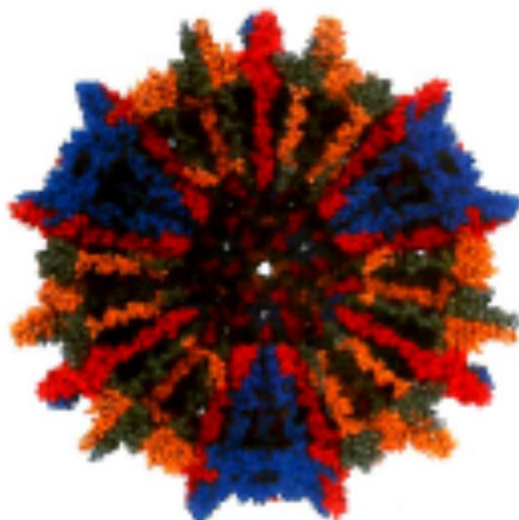
工学研究科 化学・生物工学専攻  
篠田 渉(准教授)

B 型肝炎ウイルス(HBV)は、血液等を介して人間に感染する。感染は一過性の場合と、ウイルスキャリアとなり持続する場合がある。キャリアは体内の HBV により慢性的な肝炎を引き起こす可能性があり、その結果、肝硬変や肝細胞癌等の合併症になる。WHO は全世界で 4 億人が B 型慢性肝炎をわずらっており、その1/4は慢性肝炎の合併症で死亡すると推測している。

HBV の治療薬として、その増殖サイクルを阻害する阻害剤が開発されている。代表的な Entecavir は、HBV の DNA の合成過程を阻害する、ヌクレオチドの構造をまねて作成された薬剤である。現在 Entecavir が体内でどのように作用しているのかはわかっていない。治療に当たっては、Entecavir は年オーダーで投与する必要がある。その中で、阻害剤に耐性を持つウイルスが生まれてきており、新たな薬の開発が望まれている。

新薬開発は探索的なもので、開発は偶然の要素が大きかった。変異により耐性を持ちうるウイルスに対して、このようなプロセスでの薬剤開発は難しい。効果的な薬剤を開発するためには、従来の薬剤がどのようにウイルスに働いているのかを知ることが、大きなヒントとなる。そのため、Entecavir がどのようにウイルスに取り込まれているのかを分子動力学計算から明らかにすることが、本研究の目的である。

計算をするためには、HBV ウィルスカプシドの座標を用意する必要がある。しかしながら、現在公開されている Protein Data Bank (PDB) のデータには、全てのドメインに対して 147-185 残基が欠損しており、それらを補完する必要がある。Discovery Studio の Modeller を用いてこれらの欠損残基を補完した。(図 1) 今後、このウィルスカプシドに RNA を入れ、分子動力学計算を行っていく。



Modeller に欠損残基が補完された HBV ウィルスカプシド。

# 高分子の分子動力学シミュレーション

## Molecular Dynamics Calculation of Polymer

工学研究科 化学・生物工学専攻  
藤本和士(助教)

高分子材料は日常生活のあらゆるところで用いられており、今なおその開発が大学、企業を問わず行われている。新たな高分子の合成だけでなく、高分子物性の理解の研究も古くからおこなわれてきており、これまでに、高分子物性の理解のために様々な物理モデルが提案されている。また、シミュレーションの分野においても、高分子をビーズとバネだけで表現したモデルでの分子動力学(MD)計算を行うことで、高分子を引っ張ることによるクラック成長の研究等、多くの研究が行われてきている。しかしながら、このモデルは高分子を粒子とバネだけで表す粗視化モデルのため、化学的な描像が取り入れられていないという欠点がある。また、化学的描像を取り入れた全原子モデルでのMD計算も行われているものの、一分子当たりの重合度が小さく、高分子の物性を完全に反映しているとはいえない。

本研究は、一分子当たりの重合度を実在の高分子の重合度により近づけ、さらに全原子モデルでのMD計算を目指す。MD計算を行うにあたって、もっともらしい初期座標を準備する必要がある。そこで、本年度では、初期座標の準備を行った。数多くある高分子の中で、よくその物性が知られており、構造が単重なポリエチレン(PE)をターゲットとした。初期構造の作成には広く使用されている、Material Studioに付随したAmorphous builderを用いて、密度が0.5、0.6、0.7 g/cm<sup>3</sup>になるように作成した(図1)。図よりアモルファス状態のポリエチレンが作成された。この3種類の初期座標から初めて、Simulation Annealingを用いてよりよい初期座標の作成を行っている。

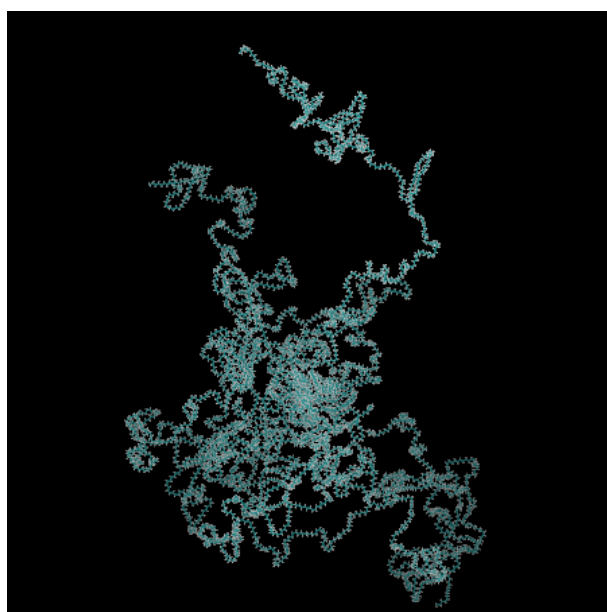


図1 Amorphous builderを用いて作成された密度0.5 g/cm<sup>3</sup>でのポリエチレンのスナップショット。図中には分子量5000のポリエチレンが8本存在している。

# α-アミラーゼ阻害ペプチドの酵素活性阻害機能解析

工学研究科 化学生物工学専攻 生物機能工学分野  
 荻原沙緒理(M2)、本多裕之(教授)

[緒言] 私たちの研究室ではFmoc固相合成法によるスポット合成でセルロース膜上にペプチドライブラリーを作製(ペプチドアレイ)し、短鎖機能性ペプチドの探索を研究している。この技術で8残基のα-アミラーゼ阻害ペプチド、RHWYYRYWの探索に成功し、酵素速度論的実験により、膵液由来α-アミラーゼ(P-Amy)および唾液由来のα-アミラーゼ(A-Amy)を阻害することを明らかにした<sup>1)</sup>。また、阻害活性は市販の糖尿病治療薬アカルボースに匹敵することも明らかにした。さらに、でんぷん溶液と共にマウスに投与する動物実験を行ったところ、マウスの血糖値上昇を抑制することを確認した。でんぷんに作用する酵素としては、α-グルコシダーゼ(Glu)もあり、アカルボースはP-Amy、A-Amyだけでなく小腸由来Glu(I-Glu)活性も阻害するが、探索したペプチドはP-Amy、A-Amyは阻害するもののI-Gluは阻害せず、酵母由来のGlu(Y-Glu)活性を阻害することがわかった。そこで、本研究では、上記の阻害活性のパターンの違いを明らかにするために、Discovery Studioを用いて、探索したペプチドとヒト膵液由来α-アミラーゼP-Amy(PDB 2QV4)とヒト小腸由来α-グルコシダーゼI-Glu(PDB 3TOP)および酵母由来α-グルコシダーゼY-Glu(PDB 2F6D)の活性部位とのドッキングシミュレーションを行った。具体的には、酵素とアカルボースの結合部位情報を元に、レセプター分子(各酵素)の結合部位定義を行い、α-アミラーゼ阻害ペプチドと酵素との相互作用をドッキングシミュレーションで確認した。

[実験方法および結果] Discovery Studio を使用してα-アミラーゼと阻害ペプチドのドッキングシミュレーションを行い、レセプター分子との相互作用を確認した結果をFig.1に示す。α-アミラーゼ阻害ペプチドの重要部位である配列WYYRはアカルボースとほぼ同じ部位に結合することが予測された。また、レセプター分子との相互作用に関しても、安定して活性部位に結合していることが予測される。8残基のペプチドに関しては、酵素分子の活性部位と相互作用するリガンドのコンフォメーション候補はいくつか計算されたが、アカルボースや4残基ペプチドWYYRのコンフォメーションと比較すると結合の仕様が異なっていた。次に由来の異なる2種のグルコシダーゼ(I-Glu、Y-Glu)に対して、阻害ペプチドとのドッキングシミュレーションを行った。結果をFig.2に示す。どちらの酵素に対しても、阻害ペプチドの重要配列WYYRがアカルボースの結合部位とほぼ同じ部位に結合していることが予測された。分子の結合しやすさの指標である相互作用エネルギーに関しては、Y-Gluの分子間相互作用エネルギー値+リガンド分子内部エネルギーは73.8であり、I-Gluの分子間相互作用エネルギー値+リガンド分子内部エネルギーは66.3であった。この相互作用エネルギーの違いから、Y-GluはI-Gluよりもα-アミラーゼ阻害ペプチドと結合しやすいことが予測された。この結果は酵素速度論的実験結果と相関があり、この結合しやすさの違いから、I-Gluに対する阻害効果は認められず、Y-Gluに対しては濃度依存的な阻害効果が得られたと考えられる。

[文献] 1) Ochiai *et al.*, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 76(4), 819-824 (2012)

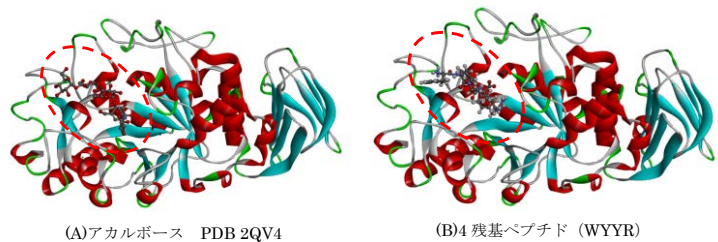


Figure 1 α-アミラーゼのドッキングシミュレーション

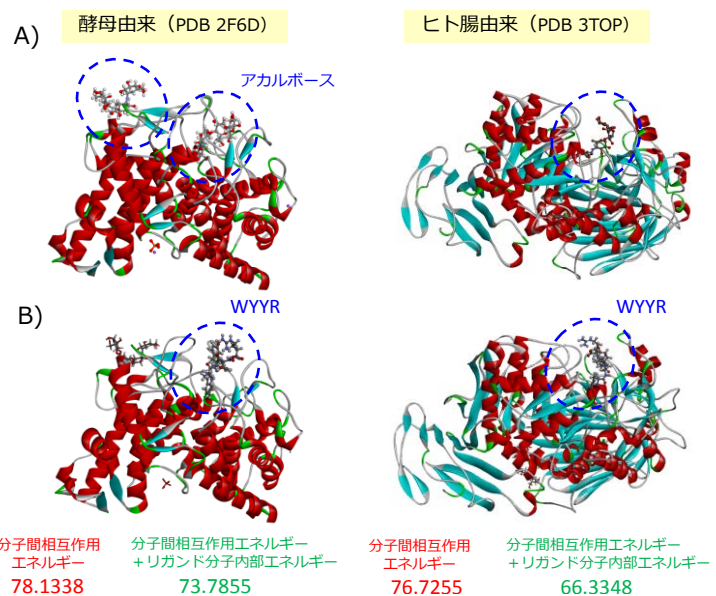


Figure 2 α-グルコシダーゼとアカルボース (A) および阻害ペプチドWYYR (B) の結合



# バナジウム系水素透過合金の電子状態の解析

## Analysis of electronic state of V-based hydrogen permeable alloys

工学研究科 マテリアル理工学専攻  
湯川宏(助教)、鈴木飛鳥(M2)

### 1. 背景

FCV に代表される水素社会の実現に向けて、水素原子のみを金属中に溶解・拡散させる原子レベルのフィルターとして機能する「水素透過金属膜」が近年注目されている。すでに実用化されている水素透過合金としてパラジウム(Pd)系合金があるが、Pd は高価な貴金属であり、水素透過能もあまり大きくない。そこで、その代替材料の一つとしてバナジウム(V)系合金が注目されている。

水素透過金属膜の特性は「水素溶解特性」と「水素の拡散性」によって記述される。したがって、水素透過合金膜を設計する上で、これら2つの特性に与える合金効果を理解することは重要である。こうした合金効果は本質的には母金属中の水素原子と合金元素の電子的な相互作用によって決定されると考えられる。

そこで本研究では、バナジウム系水素透過合金における水素原子と合金元素との相互作用に対する理解を深めるために、第一原理に基づく電子状態計算を行った。

### 2. 計算方法

平面波基底擬ポテンシャル法の一つである CASTEP コードを用いて、構造最適化計算を行った。擬ポテンシャルには Vanderbilt の ultrasoft 型のもを用い、交換相関汎関数は GGA-PBE を用いた。

計算に用いたスーパーセル( $V_{15}X_1H_1$ )の模式図をFig. 1に示す。Vのbcc単位格子を $x \times y \times z = 2 \times 2 \times 2$ まで拡張し、中心の原子を合金元素X(X=Fe, Al)で置換し、さらに、水素原子を合金元素Xの第一近接の四面体空隙位置(Tサイト)に挿入したモデルである。第一近接のTサイトに水素を挿入することで、V中での水素原子と合金元素Xの最も顕著な相互作用を抽出することができると考えられる。

構造最適化における計算精度ではCASTEPの推奨する最も精度の高い ultra-fine を選択した。なお、本研究における構造最適化計算ではスーパーセル内のすべての原子を緩和している。

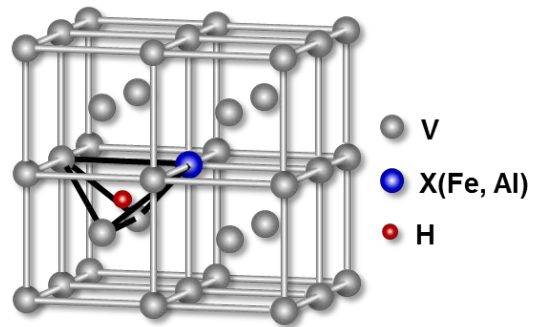


Fig. 1 計算に用いたスーパーセルの模式図

### 3. 計算結果

Fig. 2 (a), (b)に $V_{15}Fe_1H_1$ ,  $V_{15}Al_1H_1$ の構造最適化計算の結果をそれぞれ示す。Fig. 2 (a)より、合金元素がFeの場合では、水素原子はその第一近接のTサイトを占有することができる。一方Fig. 2 (b)に示すように、合金元素がAlの場合では、水素原子はAlの第一近接のTサイトから第二近接のTサイトまで移動していた。本来bcc格子のTサイトは水素原子にとって安定位置である。したがって、これらの計算結果はV中のAlと水素原子の間に大きな反発的な相互作用が生じることを示していると考えられる。このようにV中の水素と合金元素の相互作用には、合金元素の種類によって顕著な違いがあることが明らかとなった。

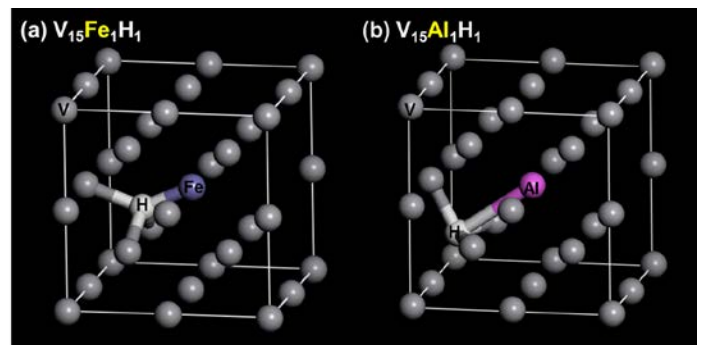


Fig. 2 (a)  $V_{15}Fe_1H_1$  と (b)  $V_{15}Al_1H_1$  の格子緩和後の構造

今後は、電子状態の観点から相互作用に顕著な違いが生じる主要因を明らかにするとともに、計算と実験を対応づけることで、V系水素透過合金の特性に有利に働く添加元素を考察する必要があると考えられる。

## 3.2 非常勤研究員の活動

(Activities of VBL Postdoctoral Research Associates)



# ジカチオンイオン液体([C<sub>n</sub>(MIm)<sub>2</sub>][TFSA]<sub>2</sub>)表面構造の長時間緩和過程

VBL 非常勤研究員 酒井 康成

## 【序】

近年注目を集めている物質のひとつに、「イオン液体」と呼ばれる100°C以下で液体となる塩がある。多くの場合、イオン液体は有機カチオンと種々のアニオンからなり、低い蒸気圧・難燃性・各種物質に対する幅広い溶解能・比較的高いイオン電導性などの性質を有している。さらに、カチオン・アニオンの化学構造の多様性とその組み合わせにより、目的に応じた機能設計を行うことも可能である。難燃性やイオン伝導性に注目したリチウムイオンバッテリーの溶媒としての利用や、難燃性や溶解能に注目した有機溶媒の代替としての反応溶媒や抽出溶媒へ利用などが検討されている。

イオン液体ではカチオン・アニオンの組み合わせによりその物性が大きく変わることが知られている。中でも、2つのカチオンをアルキル鎖やポリエーテル鎖等のスペーサーで繋いだジカチオンを有するイオン液体は、モノカチオンイオン液体と比較し、粘度や密度、熱安定性が高いことが報告されている<sup>1,2</sup>。また、モノカチオンイオン液体を含む熔融塩に関して、表面張力とモル体積の間に一定の相関があることが報告されているが<sup>3</sup>、ジカチオン型イオン液体は異なる相関を示すため<sup>4</sup>、その表面構造等もモノカチオンイオン液体と大きく異なる可能性がある。

本研究では、ジカチオンイオン液体[C<sub>n</sub>(MIm)<sub>2</sub>][TFSA]<sub>2</sub>の表面構造を表面選択性の高い振動分光法である、赤外-可視和周波発生振動分光(IV-SFG)法を用いて調べた。

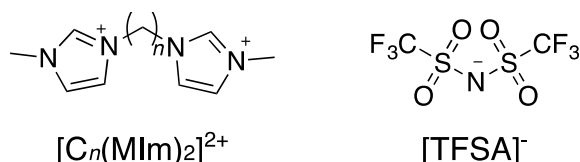


図 1. [C<sub>n</sub>(MIm)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>および[TFSA]<sup>-</sup>の構造式

## 【理論】

本研究で用いた、IV-SFG法は二次の非線形光学効果を利用した振動分光であり、試料表面に可視光( $\omega_{vis}$ )と赤外光( $\omega_{IR}$ )を同時に照射したときに発生する和周波光( $\omega_{sf} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$ )を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFGは表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{sf}(\omega_{IR})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 $\chi_{NR}$ と共鳴成分 $\chi_R$ から以下のように表される

$$I_{sf}(\omega_{IR}) \propto |x_{NR} + x_R|^2 = \left| x_{NR} + \sum_q \frac{A_{q,eff}}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで $\omega_q$ 、 $\Gamma_q$ はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。 $A_{q,eff}$ は $q$ 番目の基準振動モードの実効強度で、その基準振動を有する分子種の表面における数密度や、基準振動モードベクトルの配向などに依存している。SFGスペクトルを(1)式を用いてフィッティングすることで、表面に存在する分子の配向状態や数密度・分子間相互作用状態などを検討することができる。

## 【実験】

本研究では 2 つのメチルイミダゾリウム環を鎖長の異なるアルキレン鎖でつないだジカチオンを有するイオン液体[C<sub>n</sub>(MIm)<sub>2</sub>][TFSA]<sub>2</sub> ( $n = 4 \sim 10, 12$ )を使用した。

IV-SFG測定には、ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAGレーザー(EKSPLA、10Hz)を光源とするシステム<sup>5</sup>を用いた。IV-SFG測定は図2のようなセットアップで行った。イオン液体は温調したガラス製容器に入れ、液体表面に波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)をそれぞれ50°、69°で入射した。反射方向に発生した和周波光(SF光)は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

### 【結果と考察】

IV-SFG測定を行った結果、スペクトル形状が時間経過とともに変化する緩和現象を観測した。さらに、この緩和現象にはアルキレン鎖長依存性も観測された。

図3にアルキレン鎖長 $n=8$ のイオン液体( $[C_8(MIm)_2][TFSA]_2$ )のIV-SFGスペクトルの時間依存性を示す。偏光組み合わせSSP(SF光: S偏光、可視光: S偏光、赤外光: P偏光)のものを示してある。ピークの帰属は $2850\text{ cm}^{-1}$ がアルキレン鎖の $\text{CH}_2$ 対称伸縮振動、 $2900\text{ cm}^{-1}$ がアルキレン鎖の $\text{CH}_2$ 反対称伸縮振動である。 $[C_n(MIm)_2][TFSA]_2$  ( $n \geq 8$ )のジカチオンイオン液体ではすべて図のようなスペクトル形状の緩和が観測された。一方で、鎖長の短い $[C_n(MIm)_2][TFSA]_2$  ( $n < 7$ )のジカチオンイオン液体やモノカチオンイオン液体では同様な非常に遅い緩和現象は観測されていない。

図4にIV-SFGおよびFT-IRスペクトルにおける $\text{CH}_2$ 対称伸縮振動のピーク位置を示す。 $n < 8$ のジカチオンイオン液体ではIV-SFGにおけるピーク位置がバルクFT-IRよりも $3\text{ cm}^{-1}$ ほど高波数に存在している。一方、 $n \geq 8$ の場合にはIV-SFGとバルクFT-IRではほぼ同じ波数にピークが存在している。エネルギーシフト理論<sup>6</sup>によるとピーク位置のシフトは官能基周りの誘電率に依存し、周囲の誘電率が高くなるほど低波数へとシフトする。従って、 $n < 8$ のジカチオンイオン液体のアルキレン鎖は低誘電環境下に、 $n \geq 8$ のジカチオンイオン液体は高誘電環境下にあることが分かった。モノカチオンイオン液体に対する準安定励起原子電子分光研究<sup>7</sup>及びIV-SFG研究<sup>8</sup>より、モノカチオンイオン液体は表面にアルキル鎖層を形成し、空気側に出ている末端の $\text{CH}_3$ 基は低誘電環境下に、アルキル鎖層に埋もれている $\text{CH}_2$ 基は高誘電環境下にあることが知られている。ジカチオンでも同様であると考え、低誘電環境下にある $n < 8$ のジカチオンイオン液体のアルキレン鎖は空気と接しており、 $n \geq 8$ のイオン液体ではアルキレン鎖が表面を覆っていると考えられる。

さらに、鎖長 $n \geq 8$ において、 $\text{CH}_2$ 対称・反対称伸縮振動の振幅強度が増大しており、 $n \geq 8$ のイオン液体はア

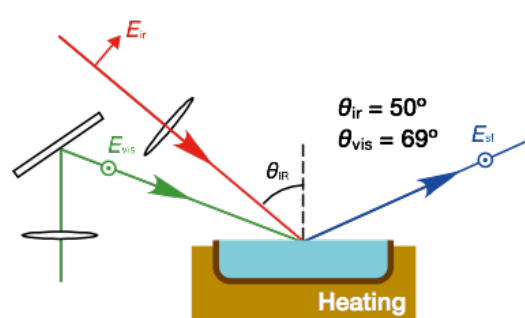


図2. IV-SFG 測定 の サンプル セットアップ

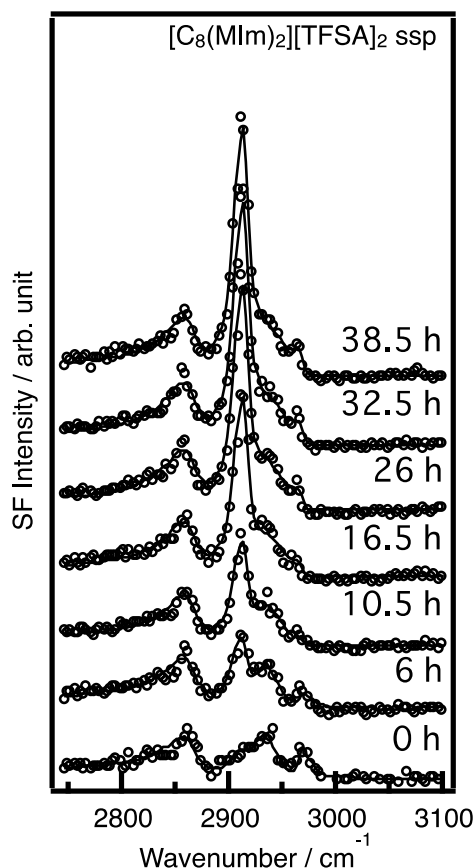


図3.  $[C_8(MIm)_2][TFSA]_2$  の  $70^\circ\text{C}$  における IV-SFG スペクトルの時間依存性

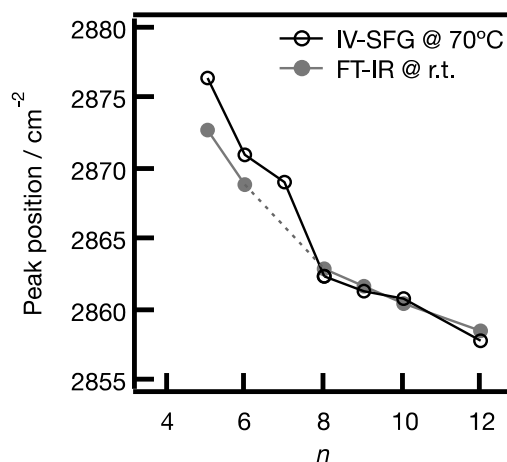


図4.  $[C_n(MIm)_2][TFSA]_2$  の IV-SFG および FT-IR スペクトルにおける  $\text{CH}_2$  対称伸縮振動のピーク位置

ルキレン鎖にゴーシュ構造を含むことがわかる。さらに、対称伸縮振動と反対称伸縮振動の強度比を、結合加算モデルによりシミュレートすると、3箇所以上のゴーシュ構造をアルキレン鎖に含んでいる必要があることが判明した。

以上の結果より予想される表面構造は図5の様になる。アルキレン鎖長が短い場合( $n < 8$ )には、ジカチオンはほぼゴーシュ構造を含まない。アルキレン鎖長が長くなる( $n \geq 8$ )とアルキレン鎖に3箇所以上のゴーシュ構造を含み、最表面はアルキレン鎖により形成される構造を取ることが判明した。

次に緩和現象について議論する。図7に異なる温度で測定した $[C_8(MIm)_2][TFSA]_2$ の $CH_2$ 反対称伸縮振動の振幅強度の変化を示す。SF活性が低い構造(A)からSF活性が高い構造(B)への変化が変化速度 $d[B]/dt = k[A][B]$ で起こると仮定すると、図のように実験結果をよく再現するフィッティングとなる。この結果は構造変化が自己触媒反応的な過程で起こっていることを示している。さらに速度定数 $k$ のArrhenius解析から活性化エネルギーは $19 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度あることが判明した。良く知られた $n$ -butaneのゴーシュトランス回転障壁が $14 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるので構造変化としては妥当な活性化エネルギーであると言える。一方で、アニオン由来のピークでは、緩和現象は観測されなかった。

構造変化が自己触媒的となる理由の一例は、クーロン相互作用によりイオン間ネットワークの形成によりカチオン単独の構造変化が抑制されており、ネットワーク欠陥となるような部分(SF活性の高い構造Bの周辺)でのみ構造変化が起きているというものである。

### 【まとめ】

赤外-可視和周波発振分光法を用いてジカチオンイオン液体 $[C_n(MIm)_2][TFSA]_2$ の表面構造を調べた。 $CH_2$ 対称伸縮振動のピーク位置の解析から、 $n \geq 8$ のイオン液体ではアルキレン鎖にゴーシュ構造を含み表面にアルキレン鎖層を形成していることが判明した。

さらに、 $n \geq 8$ のジカチオンイオン液体ではIV-SFGスペクトルの非常に遅い緩和現象が観測された。このような表面構造の緩和はカチオンイオン液体では見られない現象である。振動ピークの振幅強度解析から、この緩和現象は自己触媒反応的な過程でありその活性化エネルギーは $19 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることが判明した。

### 【参考文献】

- [1] K. Ito, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1295.
- [2] J. L. Anderson, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 593.
- [3] H. Ji, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 81.
- [4] H. Shirota, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2543.
- [5] T. Iwahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.
- [6] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, **1939**
- [7] T. Iwahashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 19237
- [8] T. Iimori, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4860

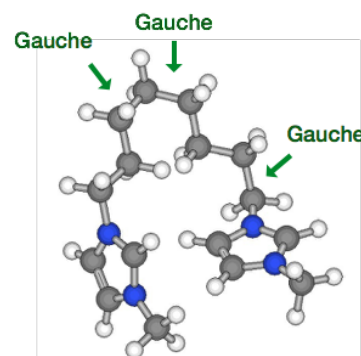


図5.  $[C_8(MIm)_2][TFSA]_2$ のモデル構造

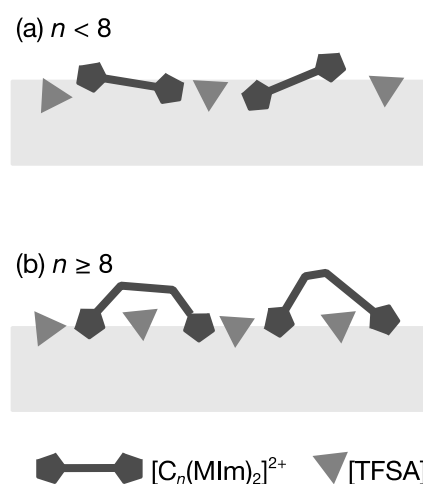


図6.  $[C_n(MIm)_2][TFSA]_2$ の表面構造のモデル (a)  $n < 8$  (b)  $n \geq 8$

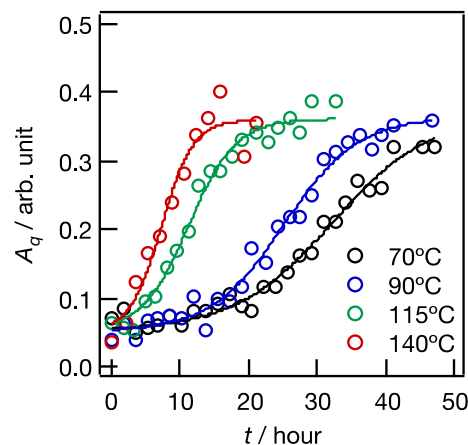


図7.  $[C_8(MIm)_2][TFSA]_2$ の $CH_2$ 反対称伸縮振動の振幅強度; ○は実験値, 実線はフィッティング結果

# 光電子収率分光法による熱酸化 SiO<sub>2</sub>/SiC 構造の電子状態分析

VBL 非常勤研究員 大田 晃生

## 1. 背景・目的

ワイドバンドギャップ半導体である 4H-SiC は高い絶縁破壊電界や高い熱伝導度を有することから、高温、高耐圧、高速動作のパワーデバイスを実現する材料の一つとして注目を浴びている。これまでに、SiC ウェハを熱酸化することで、SiO<sub>2</sub> が成長することが知られているが、SiO<sub>2</sub>/SiC 界面近傍での残留する炭素もしくはその脱離に起因した欠陥が生成することが報告されている[1]。これらの欠陥は、MOSFET の ON 抵抗の増大やチャネル移動度の低下を引き起こすため、欠陥生成機構の理解とその制御が重要な技術課題となる。そこで、本研究では、光電子分光手法による熱酸化 SiO<sub>2</sub>/SiC 構造の化学結合および電子状態の詳細分析を行った。光電子収率分光法(PYS)は、単色化した紫外光を試料に入射し、その際に生じる光電子の放出レートを入射光の関数として計測し、バンドギャップに相当するエネルギー領域の電子占有欠陥や表面準位を観測できる[2]。さらに、絶縁体/半導体構造において、ウェットエッチングによる絶縁膜層の薄膜化と PYS および XPS 分析を組み合わせることで、欠陥準位密度や化学組成の深さ方向分布を定量できる[3, 4]。本年度は、市販の XPS 装置の分光器を利用した PYS システムを構築すると共に、熱酸化 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 構造の欠陥準位密度の深さ方向分布を調べた。

## 2. 実験方法

エピタキシャル成長した n 型 4H-SiC(0001) の Si 面を化学溶液洗浄後、O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 雰囲気中での 1080°C の熱酸化により異なる厚さの SiO<sub>2</sub> を成長させた。一部の試料は、深さ方向分析のために、希釈 HF 溶液に浸漬し、SiO<sub>2</sub> の薄膜化を行った。その後、XPS および PYS 測定を真空一貫で行った。また、XPS により測定した Si2p 内殻光電子信号より、薄膜化後の SiO<sub>2</sub> 膜厚を算出した。

## 3. 結果および考察

図 1 および図 2 に、SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 構造のエネルギーバンド図と化学溶液洗浄した 4H-SiC 上に SiO<sub>2</sub> 層形成前後で測定した PYS スペクトルを示す。図 1 のエネルギーバンド構造に示す様に、測定エネルギー領域は SiO<sub>2</sub> および SiC のエネルギーバンドギャップに相当するために、理想的な構造では光電子放出は生じない。しかしながら、図 2 に示す実測した PYS スペクトルでは、4.5%HF 溶液で化学溶液洗浄した SiC においても、入射エネルギー 4.7eV 以上の領域で表面準位や結晶欠陥に起因した光電子収率が観測される。熱酸化後では、4.6eV 付近の電子占有欠陥が増大し界面準位の形成が認められる。また、厚さ 3.1nm の SiO<sub>2</sub> を形成した試料では、同様の 7.6nm および 21.8nm の試料に比べ、4.0eV 付近の収率が增大し、SiO<sub>2</sub>/SiC 界面近傍で高密度欠陥が存在することが分った。

そこで、欠陥密度の深さ方向分布に注目し、ウェットエッチングにより SiO<sub>2</sub> 層の薄膜化を行った。図 3 には、厚さ 21.8nm の SiO<sub>2</sub> を徐々に薄膜化しながら各エッチング過程で測定した PYS スペクトルを示す。まず、SiO<sub>2</sub> 層の厚さが 7.9nm 以上の場合では、光電子収率に明瞭な変化は認められないことから、膜中の欠陥分布は少ないことが分る。その後、

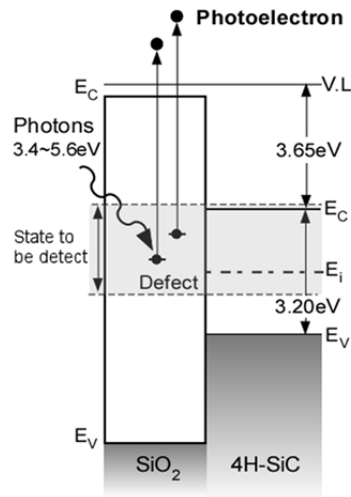


図 1. SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 構造のエネルギーバンド図

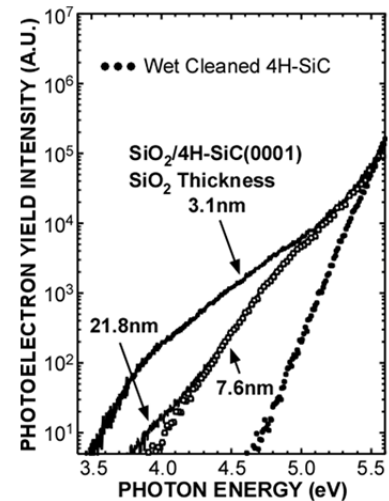


図 2. 化学溶液洗浄した 4H-SiC 表面および SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 構造の PYS スペクトル

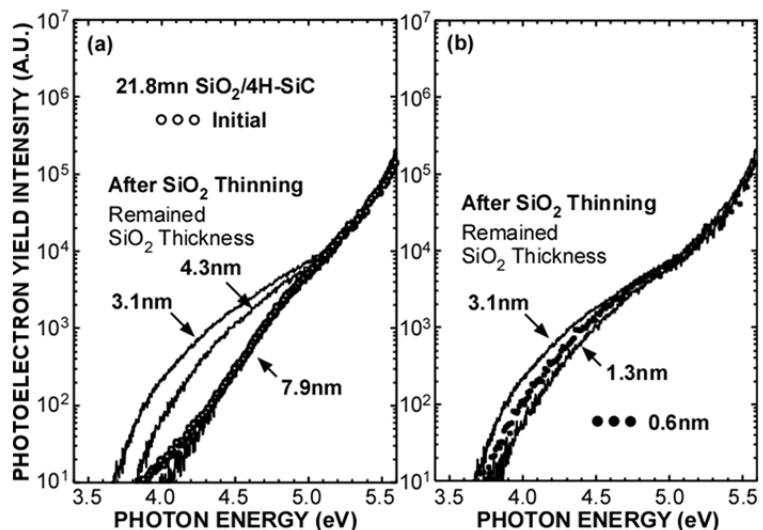


図 3. 4H-SiC 上に成長した厚さ 21.8nm SiO<sub>2</sub> 層を希釈 HF 溶液による薄膜化の各過程で測定した PYS スペクトル

3.1nm まで SiO<sub>2</sub> 層を薄膜化すると、4.0eV 付近の光電子収率が顕著に増大する。さらに、SiO<sub>2</sub> 層を 3.1nm から 1.3nm にすることで、光電子収率は徐々に減少し、0.6nm では若干の増大が認められた。この結果は、SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面近傍の SiO<sub>2</sub> 層内に電子占有欠陥が偏在することを意味する。前述したように、PYS 測定では、入射エネルギーをパラメータとするために、状態密度をエネルギー積分した結果がスペクトルとして反映される。そこで、PYS スペクトルを入射エネルギーで微分することにより、状態密度を換算できる。その後、薄膜化過程での状態密度の変化量を SiO<sub>2</sub> 層の厚さに対してまとめた結果を図 4 に示す。図中には、SiO<sub>2</sub> 層の厚さが 7.6nm の試料に対しても、同様に評価した結果を参考として示す。SiO<sub>2</sub> 層の初期膜厚が 21.8nm および 7.6nm のどちら試料においても、SiO<sub>2</sub>/SiC 界面から SiO<sub>2</sub> 側に ~3nm 付近で高密度欠陥が存在し、特に、ミッドギャップよりも伝導帯側で顕著であることが分かった。また、初期 SiO<sub>2</sub> 膜厚が 21.8nm の試料では、7.6nm の試料に比べて、界面近傍での電子占有欠陥が増大した。

PYS 分析と同様に、SiO<sub>2</sub> 層の薄膜化過程で XPS 測定を行った。図 5 に、初期膜厚 21.8nm の SiO<sub>2</sub> をエッチングする過程で測定した Si2p<sub>3/2</sub> スペクトルを示す。各スペクトルはスピン軌道相互作用成分を分離し、Si-C 基板成分で結合エネルギー位置を補正した。SiO<sub>2</sub> 層を薄膜化に伴い、Si-O 結合成分のピークエネルギー位置が、4.5nm 付近でわずかに増大し、その後の徐々に減少する。SiO<sub>2</sub> 層の薄膜化過程で観測された Si-O 結合成分のエネルギー変化を図 6 にまとめた。同様の傾向が初期膜厚 7.6nm においても観測された。これまでに熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 構造では、Si-O 結合のエネルギー位置は、SiO<sub>2</sub> 層の厚さが 2nm 以下の領域では、膜厚の増大に伴って徐々に増大し、それよりも厚い領域では、エネルギー位置は一定となることが知られており [5, 6]、本研究の結果とは異なる。また、O1s 信号で観測される Si-O 結合成分のエネルギー位置は、Si2p<sub>3/2</sub> と同様の变化である。したがって、Si-O 結合成分で観測された特異なエネルギーシフトは、SiO<sub>2</sub>/SiC 界面近傍での化学結合状態の変化よりも、電位変化として解釈できる。PYS 分析結果を考慮すると、電子占有欠陥が SiO<sub>2</sub>/SiC 界面近傍に偏在するために、SiO<sub>2</sub> 膜の電位変化を生じさせたと考えられ、SiO<sub>2</sub> 膜を薄膜化することで、電子占有欠陥の除去に伴い、電位変化が解消し結合エネルギーが増大したと言える。

#### 4. まとめ

光電子収率分光システムを立ち上げ、熱酸化 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 構造の化学構造および電子状態を評価した。4.5%HF 処理した 4H-SiC 表面において、高濃度の表面準位が残留することが分かった。熱酸化によりミッドギャップよりも伝導帯側に電子占有準位が増大することが分かった。電子占有欠陥が SiO<sub>2</sub> 膜厚に対して大きく分布し、特に 4H-SiC 表面から ~3nm 付近で増大することが分かった。また、XPS 内殻光電子信号のエネルギーシフトにおいても、SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面近傍で電子占有欠陥に起因する電位変化を観測した。

#### 5. 謝辞

研究を遂行するに当たり御指導・御協力頂いた工学研究科量子工学専攻の宮崎誠一教授、牧原克典准教授、並びに研究室の学生諸氏に感謝致します。

#### 参考文献

- [1] V. V. Afanas'ev et al., *Microelectr. Eng.*, **36** (1997) 149. [2] S. Miyazaki, et al., *Microelectro. Eng.*, **48** (1999) 63. [3] S.Miyazaki, et al., *ECSTransaction*, **3** (2006) 171. [4] A. Ohta, et al., *Microelectr. Eng.*, **84** (2007) 2386. [5] A. Ishizuka et al., *Surf. Sci.*, **84** (1979) 355. [6] R. Fisch et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975) 305.

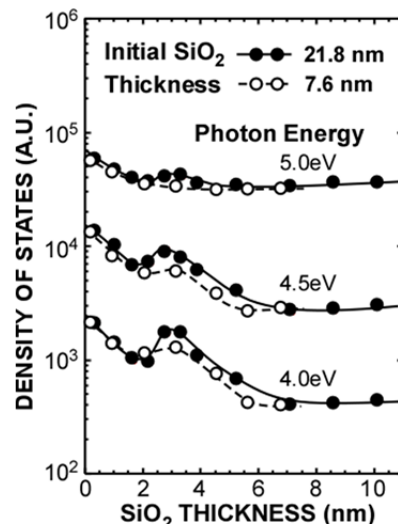


図 4. PYS 測定により算出した SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 構造の電子占有欠陥の深さ方向分布

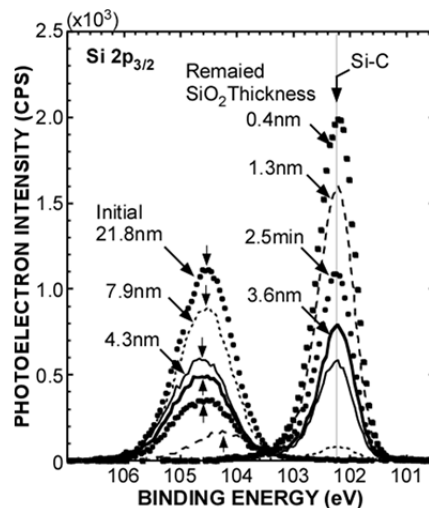


図 5. 厚さ 21.8nm SiO<sub>2</sub> 層を希釈 HF 溶液による薄膜化の各過程で測定した Si2p<sub>3/2</sub> スペクトル

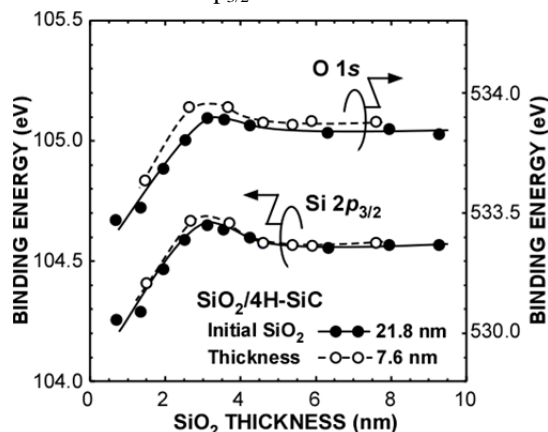


図 6. 希釈 HF による SiO<sub>2</sub> 膜薄膜化の各過程での内殻光電子のエネルギーシフト量



# 実時間・その場電子スピン共鳴法を用いたCF<sub>4</sub>プラズマエッチング中のシリコン窒化膜表面反応の観察

## Observation of Surface Reaction in Silicon Nitride Films during CF<sub>4</sub> Plasma Etching using Real-time / *in-situ* Electron Spin Resonance

宮脇雄大<sup>1,2</sup>、石川健治<sup>2</sup>、竹田圭吾<sup>2,3</sup>、近藤博基<sup>2,3</sup>、関根誠<sup>2</sup>、堀勝<sup>2,3</sup>

Y. Miyawaki, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori

<sup>1</sup>名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー

<sup>2</sup>工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター

<sup>3</sup>工学研究科電子情報システム専攻集積プロセス講座ナノプロセス研究グループ

### 1. はじめに

現在、超大規模集積回路 (Ultra-Large-Scale-Integrated circuits : ULSI) は高集積化、大容量化のために、微細化が進められている。ULSI製造工程の一つである回路の配線形成工程においては、ULSIの微細化に伴って、高精度な加工形状の制御が必要となってきた。また、被エッチング材料の一つであり、層間絶縁膜として使用されるシリコン酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) やシリコン窒化膜 (SiN) の膜厚もULSIの微細化に伴って、薄くなってきている。

例として、Bit-Cost-Scalable Flash (BiCs) <sup>[1]</sup>の製造工程においては、SiO<sub>2</sub>ならびにSiN薄膜をCF<sub>4</sub>やC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>といったフルオロカーボンガススペースのプラズマエッチングにより交互に加工していく。BiCsにおけるエッチング工程においては、高精度な加工形状の制御のみならずSiO<sub>2</sub>に対するSiN高選択比獲得、SiNに対するSiO<sub>2</sub>高選択比獲得のキープロセスとなってくる<sup>[2,3]</sup>。よって、さらなるULSIの微細化において、SiO<sub>2</sub>やSiNの高精度なエッチング形状の制御を実現するためには、プラズマとSiO<sub>2</sub>やSiN薄膜表面の原子レベルでの反応過程の理解が重要であるといえる。

図1はCF<sub>4</sub>ガスを用いたプラズマエッチングプロセス中のSiN膜表面の反応機構のモデル図である。プラズマから生成されたFやCF<sub>x</sub>といったラジカル種がSiN膜表面に吸着し、化学結合が形成され、表面にダングリングボンドの形成・再結合が生じる。表面反応の原子レベルでの理解にはダングリングボンド形成の観察ならびに形成過程を含む表面反応の理解が重要であるといえる。

ダングリングボンドの形成過程を含む表面反応を理解するために、これまでに我々は実時間・その場電子スピン共鳴法 (ESR) を用いたダングリングボンドの観察法を確立してきた<sup>[4]</sup>。ESRはその特徴として、ダングリングボンドの観察とダング

リングボンドを持つ原子の周辺の分子構造の同定が可能となる分光法である。

今回、我々は実時間・その場 ESR を用いてダングリングボンド形成・消滅を観察することによって、SiN 膜表面反応の詳細を分析することで表面反応の原子レベルでの理解を目指した。

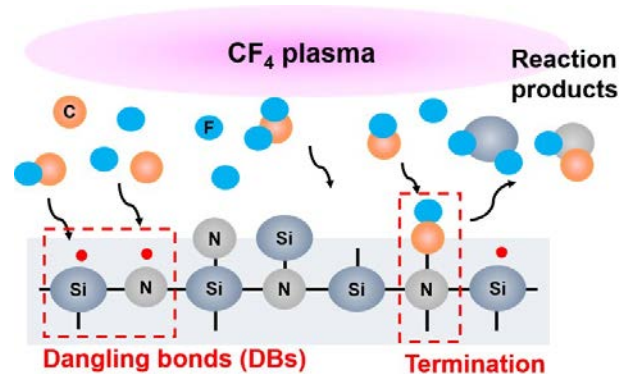


図1. CF<sub>4</sub>ガスを用いたプラズマエッチングプロセス中のSiN膜表面反応機構のモデル図

### 2. 実験方法

本研究ではフルオロカーボンガスプラズマ-SiN膜表面間の反応を評価するためにCF<sub>4</sub>ガスを用いた。

図2は実時間・その場ESR評価システムの図である。石英管にCF<sub>4</sub>ガスを導入 (CF<sub>4</sub>ガス流量 = 50 sccm、石英管内圧力 = 100 Pa) し、2.45 GHzのマイクロ波を50W印加することでプラズマを生成した。本研究で用いたSiN膜はベアSi基板上にプラズマCVD法で500 nm堆積させたものを使用し、SiN膜はESRキャビティの中に挿入することで、プラズマから生成されSiN膜表面に到達するラジカルならびにSiN表面に形成されるダングリングボンドの双方を実時間・その場観測することが可能となる。また石英管を蛇行形にし、光遮蔽板を用いてプラズマからSiN膜へ入射する紫外光ならびに真空紫外光を遮蔽することで、SiN膜とプラズマか

らのラジカルをのみ表面反応を分析することが可能となる。

プラズマ照射後の SiN 膜厚は光学干渉膜厚計で評価することで、エッチング特性とダングリングボンド形成との関係性を評価することで SiN 膜表面反応の詳細を分析し、表面反応の原子レベルでの理解を目指した。

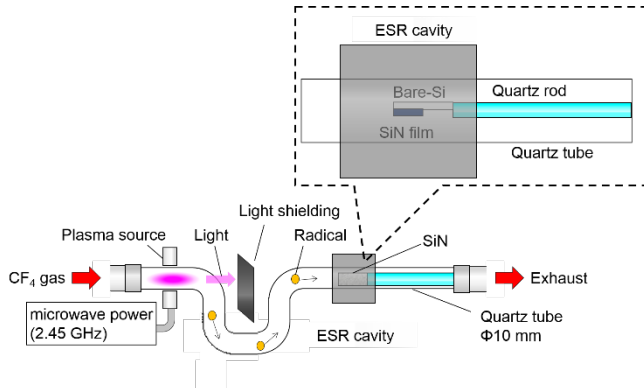


図 2. 実時間・その場電子スピン共鳴 (ESR) 評価システム

### 3. 実験結果ならびに議論

図 3 に実時間・その場 ESR により測定した SiN 膜の ESR 信号を示す。CF<sub>4</sub> プラズマ照射前 (a) において ESR 信号は観測されないが、CF<sub>4</sub> プラズマ照射中 (b) ではブロードな ESR 信号が観測される。このブロードな ESR 信号は SiN 膜に形成されたダングリングボンドを表している。しかしながら、CF<sub>4</sub> プラズマ照射時間 = 11 min ならびに CF<sub>4</sub> プラズマ照射後 (c) では ESR 信号は観測されない。プラズマ照射中に観測された ESR 信号は g 値 = 2.001 であり、ピーク幅  $\Delta H_{pp}$  は 51 G であった。

図 4 は CF<sub>4</sub> プラズマ照射中の ESR 信号強度ならびに SiN 膜厚の経時変化である。プラズマ照射時間 11 min 以降では SiN 膜はエッチングされ、下地の Si 膜がプラズマに曝露され、それと同時に SiN 膜の ESR 信号は消滅してしまう。ESR 信号は SiN 膜が ESR キャビティ内に存在し、CF<sub>4</sub> プラズマを照射しているときのみ観測されていることから、ESR 信号は SiN 膜と F や CF<sub>x</sub> (X = 1-3) といったラジカル種との反応により形成されたダングリングボンドを示していることがいえる。

またプラズマ照射時間の経過に伴い、SiN 膜の ESR 信号強度は一定であるのに対して、SiN 膜厚は減少し続ける。ここで、ダングリングボンドが SiN 膜全体に形成されていれば SiN 膜厚の減少に対して ESR 信号強度も同時に減少していくことが示唆されるが、SiN 膜の ESR 信号強度は一定である。以上のことから、ダングリングボンドは SiN 膜表面で

のみ形成されていることが示唆される。この挙動はフルオロカーボンプラズマを用いた SiO<sub>2</sub> 膜のエッチング中の SiO<sub>2</sub> 膜の E' センターの信号強度の挙動と同様の傾向を示すことが明らかとなった<sup>[5, 6]</sup>。

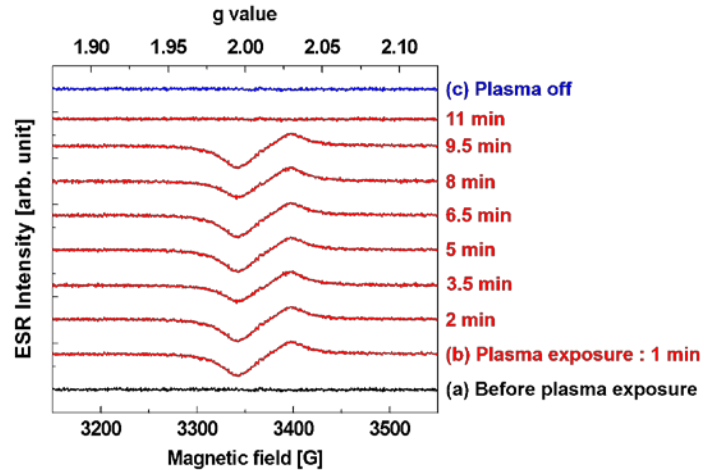


図 3. CF<sub>4</sub> プラズマ照射中の ESR 信号経時変化

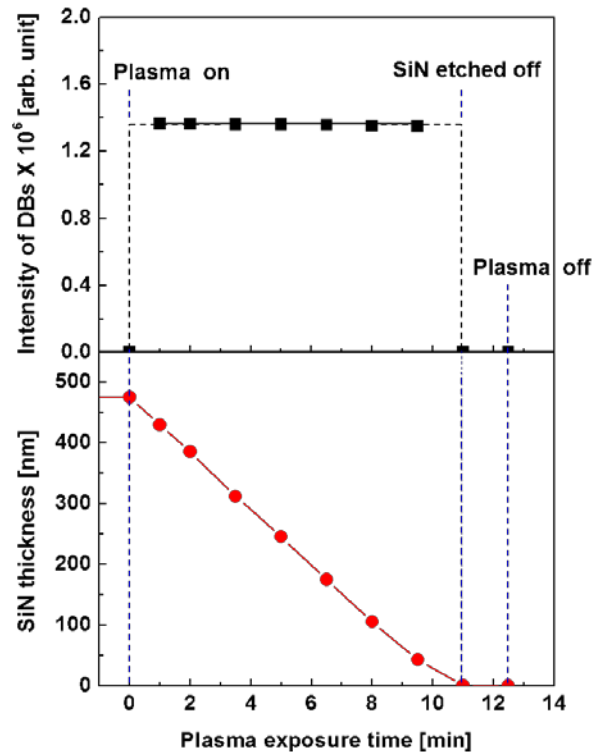


図 4. CF<sub>4</sub> プラズマ照射中の ESR 信号強度ならびに SiN 膜厚の経時変化

観測された ESR 信号は下記のダングリングボン

ドが候補になることが推測される。

- (1) 周囲にFやCF<sub>x</sub>の原子や分子が存在するSiN膜上のSiダングリングボンド
- (2) SiN膜上に堆積したフルオロカーボン膜中のCダングリングボンド<sup>15, 61</sup>
- (3) 周囲にFやCF<sub>x</sub>の原子や分子が存在するSiN膜上のNダングリングボンド

よって、SiN膜表面のダングリングボンドはどのラジカル種によって形成されるのかを同定するために、Ar/NF<sub>3</sub>プラズマをSiN膜へ、CF<sub>4</sub>プラズマをpoly-Si膜に照射した場合のESR信号の観測・評価を行った。

図4はそれぞれ (a) Ar/NF<sub>3</sub>プラズマをSiN膜に照射した場合、(b) CF<sub>4</sub>プラズマをpoly-Si膜に照射した場合、(c) CF<sub>4</sub>プラズマをSiN膜に照射した場合のESR信号である。(a) および (b) の場合、ESR信号は観測されていない。ここで、SiN膜表面のダングリングボンドがFラジカルによって形成されるのであれば、Ar/NF<sub>3</sub>プラズマ照射の場合でもESR信号が観測されるはずである。そしてダングリングボンドがSiとFやCF<sub>x</sub>ラジカルとの反応によって形成されるのであれば、CF<sub>4</sub>プラズマをpoly-Si膜に照射した場合でもESR信号は観測されるはずである。以上のことからESR信号はCF<sub>4</sub>プラズマをSiN膜に照射した場合のみ観測されるという結果は非常に興味深いものである。そして、得られたESR信号はプラズマ中のCF<sub>x</sub>ラジカルとSiN表面のN原子の反応によるものであることが示唆される。

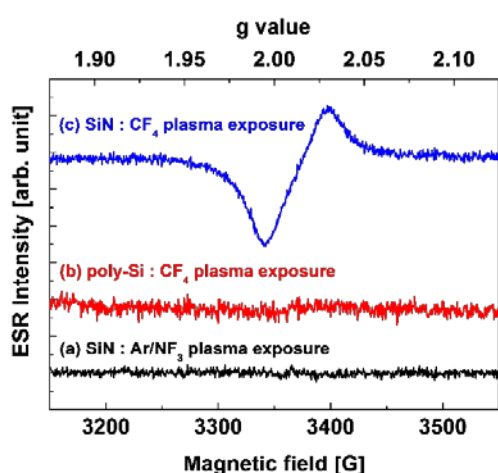


図5. (a) Ar/NF<sub>3</sub>プラズマをSiN膜に照射した場合、(b) CF<sub>4</sub>プラズマをpoly-Si膜に照射した場合、(c) CF<sub>4</sub>プラズマをSiN膜に照射した場合のESR信号

さらにESR信号の同定を行うため、図5 (b) CF<sub>4</sub>プラズマをpoly-Si膜に照射した場合に着目する。観測されたESR信号がSi上に堆積したフルオロカーボン膜中のCダングリングボンドである場合、CF<sub>4</sub>プラズマをpoly-Si膜に照射した場合でもESR信号が観測されるはずである。しかしながら、CF<sub>4</sub>プラズマをpoly-Si膜に照射した場合にはESR信号が観測されていないため、ESR信号はSiN膜上に堆積したフルオロカーボン膜中のCダングリングボンドではないことがわかる。

WarrenらはSiN膜へUV光を当てた場合、g値 = 2.003、 $\Delta H_{pp} = 12.6$  GのSiダングリングボンド形成によるESR信号が観測されることを報告している<sup>17</sup>。また、FujitaらはCVD法で成膜されたフッ化したSiN膜からはg値 = 2.003、 $\Delta H_{pp} = 21.6$  GのSiダングリングボンドが検出され、これはSiにFが結合し、Fの超微細相互作用によってSiダングリングボンドのESR信号の幅が増大することを報告している<sup>18</sup>。しかしながら、我々の評価から得られた結果は、WarrenらやFujitaらの報告とは異なる結果となっている。一方、NadolinniyらはSiN膜にUV光を照射した評価から、SiN膜中のN原子のダングリングボンドは短寿命であることを報告している<sup>19</sup>。我々の評価から得られたESR信号はCF<sub>4</sub>プラズマ照射中にのみ観察され、照射後はESR信号が消滅してしまう。以上のことから、我々の得られた結果はNadolinniyらの報告と一致しており、観測されたESR信号はN原子のダングリングボンドである可能性が示唆される。

またCF<sub>x</sub>種がN原子に結合し、-N-Fや-N-CF<sub>x</sub>といったダングリングボンドが形成された場合、FやCF<sub>x</sub>による超微細相互作用によりESR信号が分裂するはずであるが、得られたESR信号では分裂が見られていない。得られたESR信号はCF<sub>x</sub>種がN原子に結合し、-N-Fや-N-CF<sub>x</sub>といったダングリングボンドではないことが考えられる。以上のことから、観測されたESR信号はCF<sub>4</sub>プラズマから生成されたCF<sub>x</sub>がSiと結合し、N原子のダングリングボンドがSi-CF<sub>x</sub>結合中のCF<sub>x</sub>との超微細相互作用によってESR信号がブロードになったものであることが示唆される。

最後に得られた結果から、SiN表面反応モデルを議論する。SiN膜とF原子のみの表面反応の場合、F原子はSiN膜のSiやN原子と結合し、SiF<sub>x</sub>やNF<sub>x</sub>といった反応生成種が形成され、SiN表面から脱離していく。これはF原子によるSiN膜のエッチングを表している。CF<sub>x</sub>がSiN膜表面のN原子に結合した場合、C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub>といった反応生成物が形成され

SiN表面から脱離していく。これは $CF_x$ によるSiN膜のエッチングを表している。一方で、 $CF_x$ がSiN膜表面のSi原子に結合した場合、 $Si-C_xF_y$ がSiN膜表面で形成されるが、 $Si-C_xF_y$ がSiN膜表面から脱離しない。これはSiN上でのフルオロカーボン膜の重合を表している。そして、N原子のダングリングボンドと $Si-CF_x$ 結合中の $CF_x$ との超微細相互作用によってブロードなN原子のダングリングボンドのESR信号が観察されることが考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では $CF_4$ プラズマエッチング中のSiN膜表面反応を実時間・その場ESRを用いて、ダングリングボンド形成・消滅を観察・分析することで表面反応の原子レベルでの理解を目指した。

$CF_4$ プラズマ照射中、SiN膜から $g$ 値 = 2.001、 $\Delta H_{pp} = 51$  GのESR信号が観測された。観測されたESR信号は $CF_4$ プラズマとSiN膜との反応によって形成されたダングリングボンドであり、このダングリングボンドはSiN膜の表面でのみ形成されることが明らかとなった。

観測されたESR信号の同定手法として、Ar/NF<sub>3</sub>プラズマをSiN膜へ、 $CF_4$ プラズマをpoly-Si膜に照射した場合のESR信号の観測・評価を行った結果から、本研究で得られたESR信号は $CF_4$ プラズマから生成された $CF_x$ がSiと結合し、N原子のダングリングボンドが $Si-CF_x$ 結合中の $CF_x$ との超微細相互作用によってブロードになったものであることが明らかとなり、このN原子のダングリングボンドの寿命は短いものであった。

最後に我々は、ダングリングボンドの形成・再結合を実時間・その場ESRを用いて評価することによって、 $CF_4$ プラズマとSiN膜表面反応の詳細を原子レベルで分析・理解できることを言及する。

#### 参考文献

- [1] T. Tanaka, *et al.*, VLSI 2007.
- [2] M. Matsui, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. **A20** 117 (2002).
- [3] Y. Miyawaki, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 016201 (2013).
- [4] K. Ishikawa, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 1278 (2011).
- [5] K. Ishikawa, *et al.*, Appl. Phys. Phys. Lett. **81** 1773 (2002).
- [6] K. Ishikawa, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86** 264104 (2005).
- [7] W. L. Warren, *et al.*, J. Electrochem. Soc. **139**, 880 (1992).
- [8] S. Fujita, *et al.*, J. Appl. Phys. **64** 3481 (1998).

- [9] V. A. Nadolinnyi, *et al.*, J. Status Solidi. A **61**, K105 (1989).

# キラル 3,3'-二置換ビナフチルジスルホン酸をビルディングブロックとして用いる高次機能ナノ超分子触媒の開発

VBL 非常勤研究員 西川圭祐

## 【研究目的と背景】

酸性プロトンを持つ  $C_2$  対称なキラルビナフチル化合物は、金属イオンに対するキラル配位子やキラル有機分子触媒として優れた機能を発揮し、多くの不斉触媒反応で用いられている(図 1)。これらの Brønsted 酸触媒は、天然のキラル源とは異なり、両鏡像体が安価に入手可能な人工分子である(*R*)-または(*S*)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジオール(BINOL)から合成できるため、所望する反応生成物の絶対立体配置に合わせて鏡像体を使い分けられる。

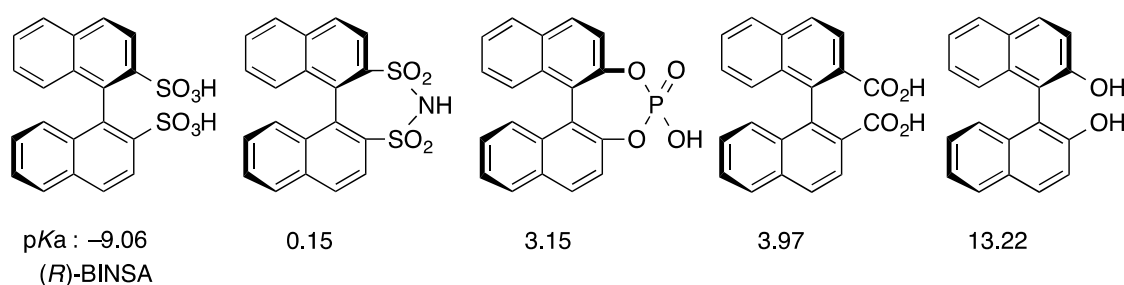
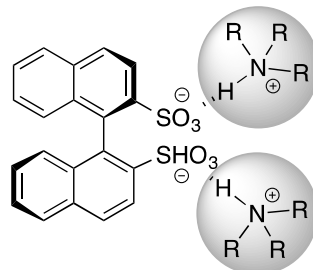


図 1 様々なキラルビナフチル Brønsted 酸触媒の pKa 値

一般的に、触媒における Brønsted 酸性の強さは触媒活性を特徴づける大きな要因となる。そこで我々は、カルボン酸、リン酸、リン酸イミドよりも遥かに酸性の強い官能基であるスルホン酸に着目し、その酸性度に見合った高い触媒活性が期待できるキラル 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジスルホン酸(BINSA)を開発済みである<sup>1)</sup>。特に、3,3'位が無置換のキラル BINSA とアキラルなアミンからなるキラル BINSA アンモニウム塩触媒を創製し、直截的不斉 Mannich 型反応、アザ-Friedel-Crafts 反応、直截的不斉アミナル化反応を開発済みである<sup>1-5)</sup>。本触媒は、基質に合わせてテラーメイドで嵩高い塩を形成させ、ナノスケールで不斉場を制御する独創的な触媒設計だが、期待する本来の強酸性度は低下する(図 2)。本研究では、まず初年度(H26 年度)は、既に開発済みのキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSA

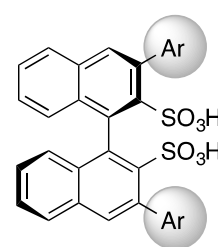
合成法の汎用性を確かめるため、様々なアリール基に対してキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSA を合成する。次年度(H27 年度)は、初年度で合成した様々なキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSA をキラルビルディングブロックとして用いて、スルホン酸本来の強い酸性

従来のキラル BINSA アンモニウム塩



・アンモニウム塩になることで、酸性度が低下

キラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSA



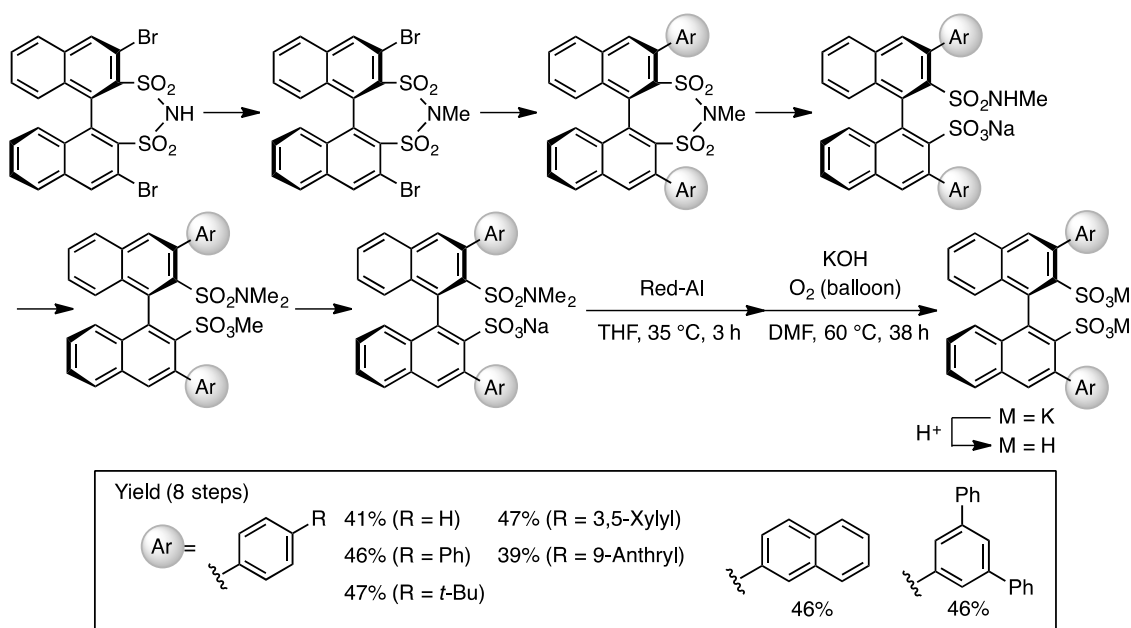
・単独で十分な立体効果を持ち、高い酸性度を保持

図2 キラルBINSAの触媒設計

度を活かした高次機能ナノ超分子触媒による新規不斉触媒反応の開発を行う。

## [成果]

一般にキラルピナフチル化合物の 3,3'位へのアリール基の導入は、立体的及び電子的効果から触媒設計の常套手段である。従って、キラル BINSAs においても新たな不斉触媒反応を開拓するにあたって 3,3'位へのアリール基導入が期待される。しかし、キラル BINSAs の場合には、スルホン酸の強い酸性度と立体的な嵩高さから 3,3'位置換基導入が合成上困難であり、ごく一部の化合物の合成例に限られていた<sup>2,6)</sup>。試行錯誤の末、我々は既知化合物である 3,3'-ジブロモジスルホンイミドを出発原料とすることで酸性度と立体障害の問題を解決し、鍵反応となるその後の Red-Al 還元による高選択的なスルフィン酸生成と引き続き温和な酸素酸化による合成法を開発済みである<sup>7)</sup>。本年度は、様々なアリール基を 3,3'位に導入し、本合成法の汎用性を調べた(スキーム 1)。その結果、従来は合成することが難しかった非電子求引性アリール基を有する様々な嵩高いキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSAs を 8 ステップでいずれも良好な収率で合成することができた。本研究成果は 3 月末の日本化学会第 95 春季年会で発表予定である<sup>8)</sup>。来年度は、本研究で新たに開発したキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSAs を高次機能ナノ超分子触媒として用いる新しい不斉触媒反応の開発を行う。



スキーム 1 キラル 3,3'-ジアリールピナフチルジスルホン酸の合成

## 参考文献

- Hatano, M.; Maki, T.; Moriyama, K.; Arinobe, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16858.
- Hatano, M.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1311.
- Hatano, M.; Sugiura, Y.; Akakura, M.; Ishihara, K. *Synlett* **2011**, 1247.
- Hatano, M.; Ozaki, T.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4986.
- Hatano, M.; Ishihara, K. *Asian. J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 352.
- García-García, P.; Lay, F.; García-García, P.; Rabalakos, C.; List, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4363.
- Hatano, M.; Ozaki, T.; Nishikawa, K.; Ishihara, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10405.
- 西川圭祐, 波多野学, 石原一彰 日本化学会第 95 春季年会(2015)、2E3-01(2015 年 3 月 27 日)

#### 4. VBLで過ごした日々 (Days Spent at VBL)

# Visit Report

**Dr. Fengdong Jia**

**School of Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing China**

It is a pleasure to submit this report, summarizing important aspects of my stay at Nagoya during the period of 1 February to 14 February 2015 as a Visiting Professor at Nagoya University. First, I would like to acknowledge the funding provided by VBL for my entire stay at Nagoya and the close interactions with Professors Masaru Hori, Keigo Takeda, Kenji Ishikawa, whose hospitality and intellectual capacities made my visit an unforgettable cultural and scientific experience.

During my stay at Nagoya, I had the opportunity to directly interact with graduate students and several faculties, and work closely with Professors Hori and Takeda on plasma diagnosis work. We have got the spatial distribution of OH radical generated by atmospheric pressure plasma which is created by Prof. Hori's lab, the results show a uniform distribution with high density OH radical which is very suitable for the applications on medical care, I do believe that Prof. Hori's lab will show great contribution in the fields of plasma medicine. And I also discussed with some Chinese students and teach them about the plasma diagnosis.

During my stay at Nagoya, I also visited the exhibition of Nobel Physics Prize of 2014, I was impressed by the great work of Professors Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, I really hope that the Asian scientists could get more Nobel Prize in the future.

Finally, I am very appreciative to all who made my stay at VBL/Nagoya University both a productive and an entertaining experience. I hope that my visit will lead to long-term interactions with VBL faculty, resulting in joint research programs, the plasma diagnosis and plasma medicine. I really love Japan and hope to return to this beautiful country in the very near future.

Sincerely yours,  
Fengdong Jia  
2015.3.30



Days Spent at VBL, Nagoya University  
From April 14, 2014 to August 14, 2014

Dr. Lijia LIU, Ph.D.  
Polymer Materials Research Center, Harbin Engineering University, Harbin,  
China  
Liulijia@hrbeu.edu.cn

First of all, I would like to express my appreciation to the Board of the Venture Business Laboratory, Nagoya University, and in particular to Prof. Eiji Yashima for providing me the chance to spend 4 months at VBL as an invited visiting scientist. In these 4 months, I worked with the members of Prof. Yashima's group together; all the people are very kind and helped me very much in both work and life. Here, I will also give my deep thanks to Prof. Okamoto, Dr. Ousaka, Dr. Iida, Dr. Taura, and Mr. Makiguchi, Mr. Tanabe, Mr. Tsuda and all people who had given me help during my stay. My life in Nagoya has been a unique and unforgettable experience not only for the chemical research but also for feeling Japanese culture.

During my stay at VBL, I had the chance to touch the high level research and discuss with researchers and students of Prof. Yashima's group at the Graduate School of Engineering, and to learn the advanced concepts in polymer chemistry which was developed by Nagoya University.

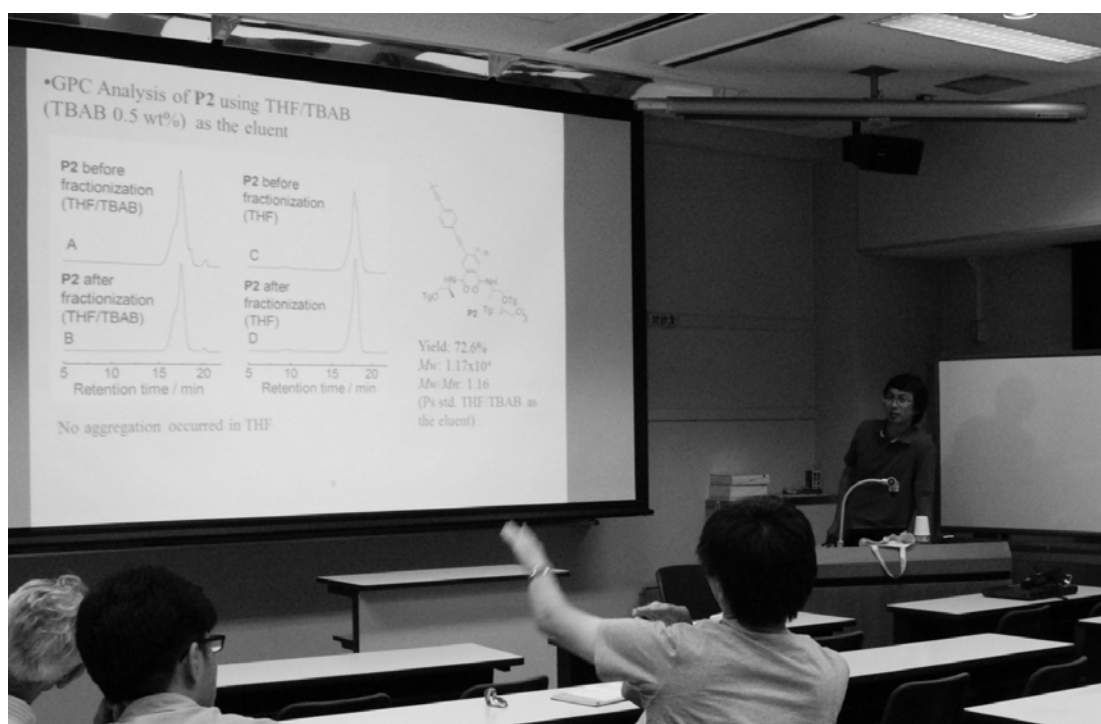
I enjoyed the 4 months' research work very much together with the members here and was deeply moved by the diligence, perseverance and strong passion of the members of Prof. Yashima's group at the Graduate School of Engineering. It was especially enjoyable to feel and expose our research work together with the member here with so much enthusiasm and motivation.

It is very impressive the broad variety and high scientific level of research works which are being carried out in Prof. Yashima's group at the Graduate School of Engineering. All research works are excellent and of a high quality. Working in Prof. Yashima's group provided me a deep insight into the variety and complexity

of the chemistry in the fascinating fields of organic stereochemistry, chiral polymers, supramolecular chemistry, and other unique features related to chirality.

I benefited so much from my stay at Nagoya University and in Japan, it was not only a happy and unforgettable memories in scientific research but it was also a fantastic opportunity to learn more about Japan, the Japanese style of life and unique culture.

Finally, I would like to thank once again Prof. Eiji Yashima, Prof. Yoshio Okamoto, Dr. Naoki Ousaka and all the people who had given me help.



## Memorable days spent in VBL, Nagoya University

From November 1 to December 1, 2014

Prof. Xingguo Liang

Department of Food Science and Engineering, Ocean University of China  
Qingdao 266003, China

On April 30, 2011, after more than 5 years' work in Nagoya University, I went back to China and started my work in Ocean University of China. As I studied and worked in The University of Tokyo from 1998 to 2003, I had lived in Japan for more than 10 years. I loved the life with both hardship and happiness in Japan, and many days are so memorable. It is my great pleasure to have worked again for one month in Nagoya. Here, I express my great gratitude to the nice management of Venture Business Laboratory. Especially, I appreciate professor Kamigaito, professor Asanuma, and associate professor Nagono for their warm invitation. I also felt very happy to visit Nagoya University just one month after professor Akasaki and professor Amano were announced to win 2014 Nobel prize.

Professor Asanuma and I have worked for more than 15 years on the construction of light-controllable nano-devices by using azobenzene-modified DNA. One of our collaborated research projects was the photoregulation of gene expression by using a photoresponsive T7 promoter. The light energy which causes *trans-cis* photoisomerization of azobenzene was employed to switch the movement and activity of functional DNA. By using modification of azobenzene, 2,6-dimethyl-methylthioazobenzene (S-DM-Azo), which were *trans-to-cis* isomerized by 400 nm visible light, GFP gene expression was successfully photoregulated.

The aim of another research work on "Nano-process technology for advanced functions" was the design of a photoresponsive DNA gel, whose shape or hardness is expected to be able to be controlled by light. However, for preparing a photoresponsive DNA gel, we met a big challenge of low *trans-to-cis* photo-isomerization yield due to high concentration of azobenzene residues. Unlike normal DNA nanodevices at a concentration level of less than 1.0  $\mu\text{M}$ , the concentration of DNA oligomers has to be larger than 1000  $\mu\text{M}$  to form a DNA gel. As a result, the concentration of azobenzene residues was higher than 5.0 mM so that the absorbance (even with 1 mm optical path length) at 360 nm (for photo-isomerization) was larger than 10. Obviously, light cannot transmit to cause enough photo-isomerization. We tried to mix natural DNA oligomers to lower the concentration of azobenzenes, but the effect of photoswitch was not good

enough. Maybe it is a good idea to mix with other gel like agarose without absorption at 360 nm. We are still working on this.

During my visit in VBL, I also participated in the regular seminars of professor Asanuma's Lab, which were carried out twice a week. It was so nice to discuss with the young students. I learned a lot and contributed my suggestions without reservation. On Nov 27, I presented a lecture titled "Nucleic acids and molecular recognition - Mystery we understood from study on nucleic acids", discussing my research experience on nucleic acids. I also talked with many professors and friends in the area of nucleic acid chemistry, including professor Komiyama, my supervisor when I was a doctoral student.



A photo for the Lecture in VBL on November 27, 2014

It was a nice experience for this special month staying in VBL. I hope all of us are encouraged by the spirit of Nagoya University and by the outstanding contributions of our 6 Nobel prize winners. I will keep working hard and expect to visit Japan again and again as my second hometown. Finally, I thank again all people who made my stay in VBL so productive and happy.

5. 事業委員会および専門委員会の活動  
(Activities of VBL Committee)



## 5.1 事業委員会

### 委員会委員

上垣外正巳(委員長、工学研究科、教授、ラボラトリー長)

山田基成(経済学研究科、教授)

阿波賀邦夫(理学研究科、教授)

佐宗章弘(工学研究科、教授)

八島栄次(工学研究科、教授)

天野 浩(工学研究科、教授)

内田浩二(生命農学研究科、教授)

枝廣正人(情報科学研究科、教授)

早川直樹(エコトピア科学研究所、教授)

### オブザーバー

永野修作(工学研究科、准教授、VBL専任)

- ・第1回事業委員会 平成26年6月17日(火)

#### 審議事項:

平成26年度事業計画(案)について

平成25年度決算(案)について

平成26年度予算(案)について

平成26年非常勤研究員の募集について

平成26年海外派遣者及び招へい研究者の追加募集について

その他

#### 報告事項:

平成26年度非常勤研究員、招へい研究者及び海外派遣者について

平成25年度事業報告について

その他

- ・第2回事業委員会 平成26年8月6日(水) 書面審議のみ
- ・第3回事業委員会 平成26年8月18日(月) 書面審議のみ
- ・第4回事業委員会 平成26年11月28日(金) 書面審議のみ

- ・第5回事業委員会 平成27年1月27日(木)

#### 審議事項:

平成27年度中核的研究機関研究員、外国人研究員、海外派遣者の採用について

その他

#### 報告事項:

平成26年度中核的研究機関研究員、外国人研究員、海外派遣者について

平成26年度事業報告について

その他

## 5.2 研究推進専門委員会

### 委員会委員

上垣外正己	(工学研究科、教授、VBL長)
天野 浩	(工学研究科、教授、委員長)
宇治原徹	(工学研究科、教授)
八島栄次	(工学研究科、教授)
馬場嘉信	(工学研究科、教授)
齋藤弥八	(工学研究科、教授)
渡邊信久	(シンクロトロン光研究センター、教授)
中里和郎	(工学研究科、教授)
堀 勝	(工学研究科、教授)
伊藤正行	(理学研究科、教授)
阿波賀邦夫	(物質科学国際研究センター、教授)
松下未知雄	(理学研究科、准教授)
早川直樹	(エコトピア科学研究所、教授)
大野雄高	(エコトピア科学研究所、教授)
田淵雅夫	(シンクロトロン光研究センター、教授)
永野修作	(工学研究科、准教授、VBL専任教員)
久志本真希	(工学研究科、博士課程後期課程2年)

- ・委員会開催：隔月を目安に開催

参加者は、上記委員の他、関係研究グループの構成員、施設利用者、VBL専任教官、VBL非常勤研究員など。

- ・審議事項：年間事業計画、研究計画、教育プログラム企画、施設維持管理体制、予算執行計画など。



## 5.3 研究企画専門委員会

### 委員会委員

- 上垣外正巳 (工学研究科、教授、ラボラトリー長、委員長)  
佐宗章弘 (工学研究科、教授、外部委員)  
内田浩二 (生命農学研究科、教授、外部委員)  
天野 浩 (工学研究科、教授、内部委員)  
伊藤正行 (理学研究科、教授、内部委員)  
早川直樹 (エコトピア科学研究所、教授、内部委員)  
山内幸二 (東レ(株) 化成品研究所 樹脂研究室、室長・リサーチフェロー、学外委員)  
恩田正一 ((株)デンソー機能材料研究部(株)、部長、学外委員)

### オブザーバー

- 永野修作 (工学研究科、准教授、VBL 専任教員)

日時: 平成 27 年 3 月 25 日(水) 10:00-12:00

場所: VBL セミナー室

### 議題:

1. VBL の事業概要 (上垣外 VBL 長)
2. VBL の研究活動
  - (1) カーボンナノプロセス、齋藤弥八教授  
題目: カーボンナノチューブ・ワイヤ, ヒータの動的振舞
  - (2) 高分子ナノプロセス、永野修作准教授  
題目: 自由界面からの高分子液晶薄膜の配向制御
3. 意見 (外部委員)

6. ナノテクノロジープラットフォーム  
(Nanotechnology Platform)



## 6.1 文部科学省「ナノテクプラットフォーム」

前年度までの「中部ナノテク総合支援」の後継のプロジェクトとして、本年度から新たに「ナノテクノロジープラットフォーム」が開始されました。本事業は、全国の大学と物材機構および分子研が密に連携することにより、最先端の研究設備とその活用のノウハウとともに、産官学を問わず共同利用を進める。「微細構造解析」、「微細加工」、「分子・物質合成」の3技術領域において、設備の共同利用を促進し、産業界や研究現場が有する技術的課題の解決へのアプローチを提供するとともに、産学官連携や異分野融合を推進する。

## 6.2 名古屋大学における支援

名古屋大学は、微細構造解析領域に「エコトピア科学研究所・超高压電子顕微鏡施設」、微細加工領域にナノ関連研究センターである「先端技術研究センター、プラズマナノ工学研究センター、ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(VBL)」、分子・物質合成領域には「名古屋大学工学研究科応用化学専攻および物質制御工学専攻」が参画し、三つのすべての領域の支援体制を構築している。本事業に参加する25機関のうち、東北大、阪大とならんで3領域すべてに参画する特徴的な機関であり、名古屋大学内にてこれらの領域を横断、融合した連携を基軸に、最先端のナノテクノロジー支援を産学官の利用者に提供できる。

## 6.3 VBLにおける支援

VBLでは、本事業の前身である「中部ナノテク支援」の実績を踏まえ、化合物半導体やカーボンナノチューブをはじめとする新規材料の半導体ナノデバイス構造作製評価技術を支援する。具体的には、分子線結晶成長装置や電子ビーム描画装置をはじめとする高度な装置に加えて、フォトリソグラフィ装置、絶縁体薄膜形成装置、金属蒸着装置などの基本的な半導体プロセス技術を提供し、ナノ構造・ナノデバイス作製を可能とする。さらにこれらの構造を評価するための走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、元素分析装置、原子結合状態評価装置等の高度な評価技術を提供し、高品質ナノ構造・ナノデバイスの研究開発を支援する。

## 6.4 支援実績

電子顕微鏡の利用を中心に、52件の利用があり、開始当初から順調に利用件数を増やしている。現状、学内の利用者が多く、ナノテクノロジープラットフォーム事業の目標として、今後、学外の利用、特に企業からの利用者を増大していく予定である。

## 6.5 支援制度利用者リスト

名古屋大学VBLへのナノテクプラットフォーム申請は、支援制度を直接利用して申請される場合と、VBLの従来の課題申請の枠組みを通して併用で申請される場合がある。ここでは、ナノテクプラットフォームを利用して申請された課題のリストを掲載する。6.6節にはその成果報告をまとめた。

1	薄膜材料の試作評価	世古尚嗣	CKD 株式会社
2	プラズマ照射試料の表面構造観察	梶田 信	名古屋大学
3	ヨウ素化合物を有機分子触媒として用いる酸化的カップリング反応の開発	石原一彰	名古屋大学
4	He プラズマ照射タングステン光触媒の表面構造観察	吉田朋子	名古屋大学
5	エピタキシャルグラフェンの研究	乗松 航	名古屋大学
6	神経細胞ネットワークの形成デバイス装置の微細加工	王 志宏	名古屋大学
7	担持金属ナノ粒子触媒を用いたバイオマスの有効資源化	大山順也	名古屋大学
8	IV族半導体－金属合金化反応制御による強磁性ナノドットの高密度形成と時期的特性	牧原克典	名古屋大学
9	次世代半導体デバイスのための材料およびプロセスの開発研究	財満鎮明	名古屋大学
10	機能性ナノワイヤの創製と性能評価に関する研究	森田康之	名古屋大学
11	GaAs を用いたマイクロ波 AFM プローブの開発	森田康之	名古屋大学
12	医用複合材料の微細形態と組成の分析	大槻主税	名古屋大学
13	ラマン分光法を用いたグリオーマ診断の研究	夏目敦至	名古屋大学
14	ハーフメタルを用いたスピンドバイスの研究	植田研二	名古屋大学
15	機能性磁性積層膜の開発と評価	岩田 聡	名古屋大学
16	ナノバイオデバイスの開発	馬場嘉信	名古屋大学
17	GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究	本田 善央	名古屋大学
18	シリコンナノデバイス及び分子・バイオ CMOS 融合デバイスの研究	中里和郎	名古屋大学
19	高次機能ナノプロセスに関する研究	宇治原徹	名古屋大学
20	カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用	齋藤弥八	名古屋大学
21	有機低次元電子系材料における新しい光・電子応答現象の探索	岸田英夫	名古屋大学
22	高品位鉄系超伝導薄膜の MBE 成長と接合作製	生田博志	名古屋大学
23	有機ラジカル薄膜の分析	松下未知雄	名古屋大学
24	次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究	関根 誠	名古屋大学
25	量子ナノ構造デバイスの研究	大野雄高	名古屋大学
26	平面基板タイプの超小型 MI センサ素子開発	王国安	マグネデザイン
27	超臨界流体を利用した貧溶媒化法による微粒子製造	後藤元信	名古屋大学
28	磁性薄膜の磁壁を利用したスピン散乱効果の検証	桑原真人	名古屋大学
29	低コストを実現する LED 構造と製造プロセスの開発	加藤良裕	東京エレクトロン(株)
30	金属酸化物ナノロッドの構造解析とその電気的特性	徳永智春	名古屋大学
31	テンプレート分子を用いたナノカーボン物質の超精密合成	宮内雄平	名古屋大学
32	無機ナノ複合材料の開発及び特性評価	棚橋 満	名古屋大学
33	がん細胞分離・濃縮バイオデバイスの技術開発	宋 元儀	名古屋大学
34	オンチップロボティクスを基盤とする光合成細胞の機能計測	長谷川貴之	名古屋大学
35	フロー式細胞力学パラメータ計測システムの構築	杉浦広峻	名古屋大学

36	DNA の金属化	Z. Anatoly	名古屋大学
37	傾斜機能誘電体による高性能電気絶縁技術に関する研究	早川直樹	名古屋大学
38	X 線・中性子回析格子干渉計のための光学素子の作製	矢代 航	東北大学多元物質科学研究所
39	機能性光学材料の開発	森山聡	KH ネオケム株式会社
40	医療用マイクロデバイスとマイクロ流体デバイスの研究	福田敏男	名城大学
41	マイクロロボットの開発	市川明彦	名城大学
42	半導体のプロセス技術検討	武田恭英	株式会社ジェイテクト
43	顎関節の器官構築に向けた 3 次元器官培養法の開発	寺尾文恵	九州大学大学院歯学研究院
44	卵細胞の粘弾性の異方性を測る革新的マイクロロボットシステムへの挑戦	馮 林	名古屋大学
45	非侵襲生体センシング技術	室崎裕一	名古屋大学
46	細胞解析用マイクロデバイスの作製	劉 恒君	名古屋大学
47	繋ぐ技術で拓く弾性型血管の創生とバイオニックシミュレータ	浮亀光弘	名古屋大学
48	太陽光励起レーザ、単色太陽電池結合発電	加納大樹	名古屋大学
49	EB 蒸着膜の形成および密着性検討	牧田健一	東ソー株式会社
50	アルミ誘起成長法を利用した Si 薄膜の作成と固相エピタキシャル成長	高橋 勲	マテリアル理工学
51	細胞培養マイクロデバイスの開発	清水一憲	名古屋大学
52	Magnetic Sensor Fabrication	Alan Wang	Insentek Inc.

## 6.6 ナノテクプラットフォーム利用報告





課題番号 : F-14-NU-0014  
 利用形態 : 装置利用  
 利用課題名(日本語) : IV族半導体-金属合金化反応制御による強磁性ナノドットの高密度形成と磁気的特性  
 Program Title (English) : Formation of high density ferromagnetic nanodots by controlled alloying of group IV semiconductors with metals and its magnetic properties  
 利用者名(日本語) : 牧原克典<sup>1)</sup>, 張海<sup>1)</sup>, 温映輝<sup>2)</sup>, 大田晃生<sup>3)</sup>  
 Username (English) : K. Makihara<sup>1)</sup>, H. Zhang<sup>1)</sup>, Y. Wen<sup>2)</sup>, A. Ohta<sup>3)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院量子工学専攻, 2) 名古屋大学大学院電子情報システム専攻  
 Affiliation (English) : 1) Dep. Quantum Engineering, Nagoya Univ., 2) Dep. Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya Univ., 3) VBL, Nagoya Univ.

### 1. 概要(Summary)

本申請では、シリサイドやジャーマナイドのナノドットにおいて構造(サイズ、化学組成、結晶性、相構造)に依存して発現する固有の電子状態や物理現象を精密制御することを目的として、ナノドットの高密度形成技術の研究を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ・利用した主な装置

電子ビーム蒸着装置、走査型電子顕微鏡、磁気特性評価システム群

#### ・実験方法

p-Si(100)基板を 1000°C、2%O<sub>2</sub>中で酸化して形成した厚さ 3.6nmのSiO<sub>2</sub>膜上に、化学量論組成比がFe:Si=3:1になるように、Fe/Si(~2.0nm)/Fe積層構造を電子線蒸着により連続堆積した。その後、外部非加熱で、H<sub>2</sub>ガスのリモートプラズマ(H<sub>2</sub>-RP)処理を行った。H<sub>2</sub>-RP処理前後の表面形状像をAFM、磁化・帯磁特性をAGMおよびMFMにより室温で評価した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

H<sub>2</sub>-RP処理前後の表面形状像測定において、Fe(~2.0nm)/Si(~2.0nm)/Fe(~1.5nm)積層構造から面密度~4.9×10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>、平均ドット高さ~8.3nmのナノドット一括形成を確認した。さらに、AFM探針を使った電子注入・放出後の表面電位計測により個々のナノドットが電氣的に分離していることを明らかにした。形成したFeシリサイドナノドットの室温磁化特性を調べた結果、僅かながらヒステリシスが認められ(Hc // 11Oe, Hc ⊥ ~17 Oe)、飽和磁化値は~750emu/ccであった(Fig.1)。この結果は、DO<sub>3</sub>型Fe<sub>3</sub>Si結晶薄膜(厚さ~50nm)の報

告値と同程度であることから、規則合金DO<sub>3</sub>型 Fe<sub>3</sub>Si ナノドットの形成が示唆される。また、磁性金属コート探針(保磁力: 220 Oe)を用いてナノドットの帯磁特性を評価した結果、探針磁化方向と同一方向に試料を着磁した場合、ドットに対応する領域に探針-試料間の磁気的引力に起因する明るいコントラストが観測された。一方、試料と探針を逆方向に着磁し、同一条件でMFM測定した場合には、斥力を反映したコントラストの反転が確認できた。これらの結果は、形成したナノドットが磁性合金であることを示しており、磁化特性の結果と矛盾しない。

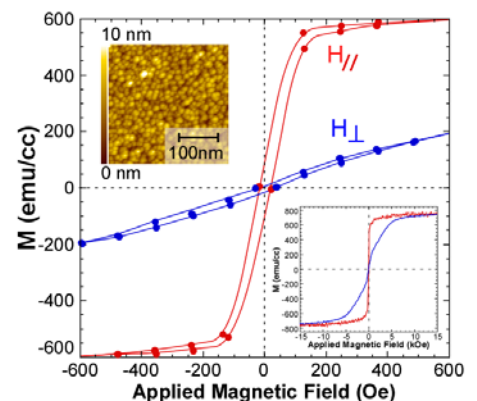


Fig. 1 Hysteresis Loops of Fe-silicide NDs at room temperature. An AFM image of Fe-silicide NDs is also shown in the inset.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 張海、牧原克典、大田晃生、壁谷悠希、宮崎誠一、「リモート水素プラズマ支援による Fe シリサイドナノドットの高密度一括形成と磁化特性評価」第 62 回春季応用物理学会、(於 東海大学)、2015 年(3 月 13 日)

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0015  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 医用複合材料の微細形態と組成の分析  
 Program Title (English) : Analyses of microstructure and composition of composite biomaterials  
 利用者名(日本語) : 大槻 主税  
 Username (English) : Chikara Ohtsuki  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

次世代の骨修復材料には、適切な機械的特性とともに細胞や組織の挙動を制御する機能の発現が求められている。この機能を満たす材料として、生体分子に類似したポリペプチドと無機結晶を複合化した骨類似型有機/無機複合体が期待されている。骨に類似した複合体を構築するには、ポリペプチドの配列した官能基によるヒドロキシアパタイト(HAp)結晶の形成の誘起が重要となる。

本研究では、有機/無機複合体を構築するための有機基板として、エラスチン類似ポリペプチドのナノシートに着目した。エラスチン類似ペプチドのナノシート表面に存在する配列した官能基は、HAp結晶の核形成を誘起すると期待される。本報告では、ナノシートの周期構造や平滑性を調べ、有機基板としての適性を評価した結果について述べる。

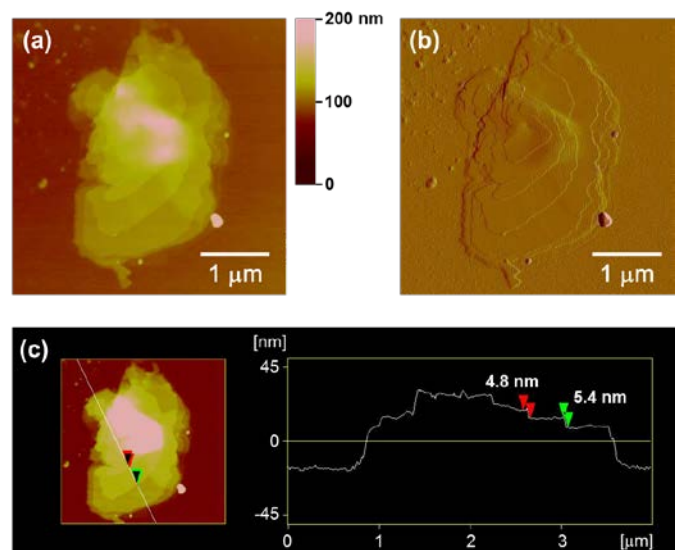
### 2. 実験(Experimental)

エラスチン類似ポリペプチドをトリフルオロエタノール(TFE)に溶解して 37 °C で保持し、ポリペプチド集合体を形成させた。これをマイカ基板に吸着させて自然乾燥したのち、原子間力顕微鏡(AFM, NanoScopeIIIa, ビーコ社製)で観察した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

エラスチン類似ポリペプチドを TFE 中で 1 週間保持したあとに得られた集合体の AFM 像を Figure 1 に示す。高さ像 (Figure 1(a)) より、幅 2~3 μm 程度、高さ 150 nm 程度の平板の集合体が観察された。集合体表面の振幅像 (Figure 1(b)) に、明確なステップ構造が観察された。高さ像の断面解析 (Figure 1(c)) より、ステップの表面は平滑で、ひとつのステップは 4~6 nm になることがわかった。このように明確なステップ構造が観察されたことから、ポリペプチドは分子が配列した結晶構造を形成してい

る可能性が高い。エラスチン類似ポリペプチドのナノシートは、分子の結晶性に由来する配列した官能基を持ち、HAp 結晶の核形成を誘起する基板になり得ると期待される。



**Figure 1.** AFM images of a nanosheet of elastin-like polypeptides adsorbed on a mica substrate. (a) height image, (b) amplitude image, and (c) heights of layers determined from the section analysis.

### 4. その他・特記事項(Others)

参考文献

1) D. H. T. Le, R. Hanamura, D.-H. Pham, M. Kato, D. A. Tirrell, T. Okubo, A. Sugawara-Narutaki, *Biomacromolecules*, **14**, 1028-1034 (2013).

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0016  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : プレーナーパッチクランプ基板製作  
 Program Title (English) : Fabrication of planar patch-clamp chip  
 利用者名(日本語) : 宇理須 恒雄、王 志宏、宇野 秀隆  
 Username (English) : T. Urisu, Z-H Wang, H. Uno  
 所属名(日本語) : 名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター  
 Affiliation (English) : Green Mobility Collaborative Research Center, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

我々のグループで開発を進めている、培養型プレーナーパッチクランプ技術で用いる基板の開発で、ナノプラットの各種微細加工装置を利用した。目指す基板の断面構造を Fig.1 に示すが、2 ミクロン系の貫通穴形成が最も重要な技術課題で、従来は、ポリカーボネイトを基板材料とし、ホットエンボスで微細貫通穴以外の部分を成型し、微細貫通穴を収束イオンビームで加工していたが、コストの面で実用化の最大の障害となっていた。

今回、基板材料を Si に変更し、ボッシュプロセスで微細加工を行うことを試みたが、本課題では、2 ミクロンのパターン形成の時に用いるホットマスクをレーザー描画装置で作成した。

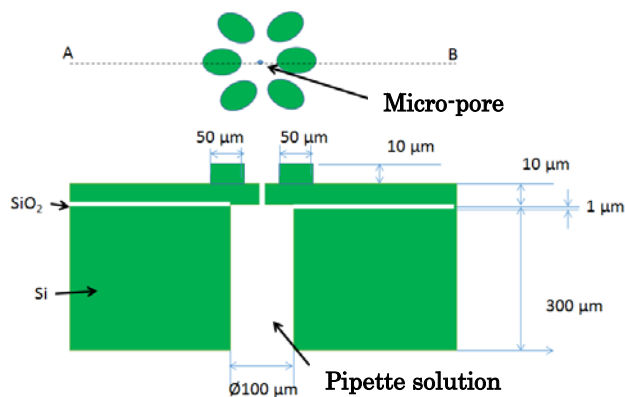


Fig. 1 Cross section of the incubation-type planar patch-clamp chip, and the top view of the cell cage pattern.

### 2. 実験(Experimental)

•利用した主な装置  
 レーザー描画装置

#### •実験方法

斎藤清範氏にお願いし、レーザー描画装置により 2 ミクロン微細パターンを持つホットマスクを製作していただいた。このマスクを用い、Si 基板表面にレジストパターンを形成し、そののちボッシュプロセスにより、微細貫通穴を形成した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

3 月中に上記の予備実験を終え、良好な結果を得た。結果を Fig.2 に示す。

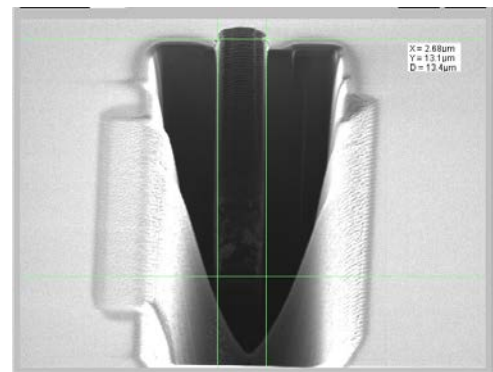


Fig.2 It has been certified that micro-pore of the planar patch clamp chip can be formed by the Bosch process (100 cycle). Diameter: 2.7 μm, Depth: 18.5 μm.

### 4. その他・特記事項(Others)

•戦略的創造研究推進事業(CREST)「光神経電子集積回路開発と機能解析・応用」(H21-26)及び「培養型プレーナーパッチクランプ」(H26-31)の活動として実施。前者ではイオンチャンネル電流計測用基板として利用。後者では単一細胞解析用基板として利用。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NM-1234  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : キラル金ナノ構造体により誘起されるねじれた光場中でのキラル結晶化制御  
Program Title (English) : Control of Crystal Chirality using Superchiral Light Filed Induced by Au Chiral Nanostructure  
利用者名(日本語) : 新家寛正<sup>1)</sup>, 宇治原徹<sup>2)</sup>  
Username (English) : H. Niinomi<sup>1)</sup>, T. Ujihara<sup>1)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院工学研究科  
Affiliation (English) : 1) Nagoya University, 2)

### 1. 概要(Summary)

光と金属ナノ微細構造との相互作用により誘起される金属表面の自由電子の集団運動である表面プラズモンにより増強された電場は、新たな光-物質相互作用をもたらすことが期待されている。金属ナノ構造体にキラリティを付与した場合、その表面プラズモン増強電場の近接場成分において極度にねじれた光が発生し、このねじれた光が物質のキラリティと左右非対称に強く相互作用することが報告されている。我々は、このねじれた光場中でキラル結晶化を誘起することにより結晶キラリティ制御を実現すべく、キラル金ナノ構造体を作成することを目的として名古屋大学ナノテクノロジープラットフォームの設備を利用して微細加工を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ・利用した主な装置

電子線描画装置、汎用触針式プロファイラーDektak

#### ・実験方法

電子線描画装置を用いて、ガラス基板上に一辺400nmの卍型を構成単位とした100nm間隔の周期パターンのレジスト膜を500 $\mu$ m四方の広さで作成し、金薄膜を蒸着後、リフトオフすることにより、キラル金ナノ構造体を作成した。また、汎用触針式プロファイラを用いて作成したキラル金ナノ構造体の厚さを測定した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

微細加工実験により得られたキラル金ナノ構造体の走査型電子顕微鏡造をFig.1に示す。500 $\mu$ m四方のパターン描画の大部分に設計通りの構造体を作成することに成功した。しかし、薄膜の厚みに不均質性が観察された(Fig.1左)。また、金ナノ構造体構成単位に着目すると、歪んだ卍型がところどころ形成していることが分かった

(Fig.1右)。薄膜の厚みの不均質性は、ガラス基板のキズ・汚れに起因していることが考えられる。また、卍の歪は、電子線描画の際に集光電子線の進行方向がガラス基板のチャージアップによって曲げられたことが原因であると考えられる。今後、ガラス基板の研磨を行うことにより、薄膜厚みの不均質化を抑制し、また、適切な導電性エスペイサーを露光前に塗布し、基板のチャージアップを防ぎことにより、より良質なパターンを作成していく。

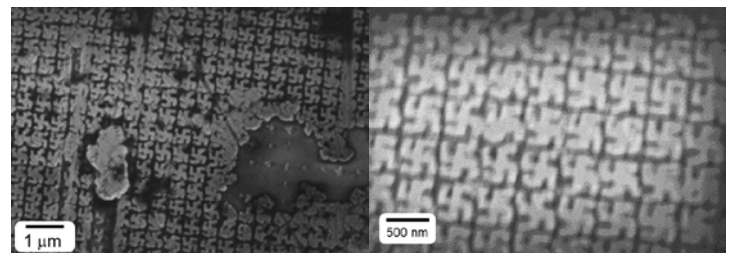


Fig. 1 Scanning electron microscopic images of gamma-madion-type chiral Au nanostructure fabricated with electron beam lithography. (Left) 13000 of magnification (Right) 30000 of magnification

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

- E. Hendry *et al.*, Nat. Nanotech. 5, (2010), 783.  
V. K. Valev *et al.* Adv. Mater., 25(18), (2013), 2517.

・加藤剛志様、大島大輝様(名古屋大学エコトピア科学研究所岩田研究室)に感謝申し上げます。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

利用課題番号 : F-14-NU-0021  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : シリコンナノデバイス及び分子・バイオ CMOS 融合デバイスの研究  
ーバイオ CMOS 融合デバイス実現のための SEM を用いた電極観察ー  
Program Title(English) : Observation of electrode formation by using SEM for developing Bio-CMOS integrated device  
利用者名(日本語) : 太田 晶子、新津 葵一、中里 和郎  
Username(English) : S. Ota, K. Niitsu, K. Nakazato  
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
Affiliation(English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

バイオ CMOS 融合デバイス実現にむけて、電子顕微鏡による電極観察を行った。近年、微細化に限界が見えつつあるシリコン半導体集積回路の次世代アプリケーション創成技術として、バイオ CMOS 融合デバイスが注目を浴びている。本課題においては、バイオ CMOS 融合デバイスにおける最重要基盤技術である電極形成における観察を行うことを目的としている。

### 2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置  
走査型電子顕微鏡

#### ・実験方法

無電解金メッキ法を用いて、金電極の形成を行った。金はイオン化傾向の観点からバイオ CMOS 融合デバイスにおいて最も適した材料であるが、従来の CMOS 製造プロセスへの導入には適しておらず、CMOS プロセス後の後工程で作成する必要がある。後工程プロセスとしては、コンタクトフォトリソグラフィを用いた手法が広く使用されてきたが加工精度の限界により電極小型化が困難であった。本研究においてはより小さいサイズの電極を作成するために、無電解金メッキ法を活用した。

SEM を用いて、表面観察をおこなった。表面観察を行った後に電気化学特性の評価をおこなった。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 に SEM による電極観察結果を示す。CMOS 集積回路上への電極形成の確認に成功した。

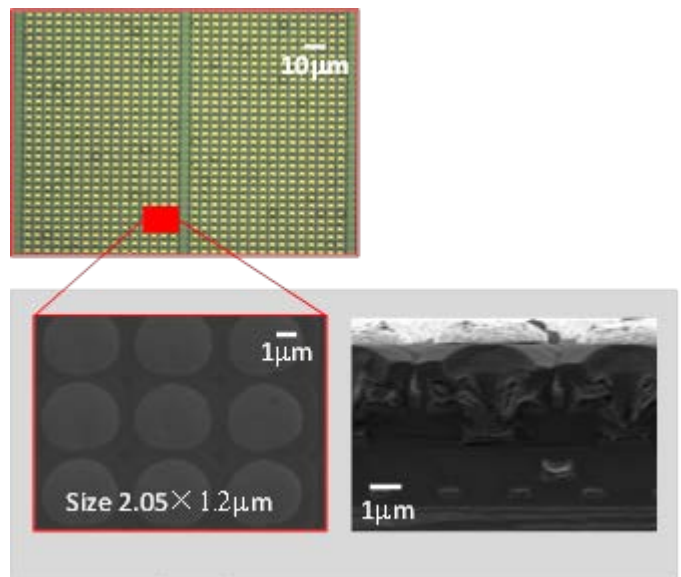


Fig.1 SEM observation of the electroless-plated Au microelectrode array on CMOS integrated circuit.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) S. Ota, K. Niitsu, H. Kondo, M. Hori, and K. Nakazato, "A CMOS Sensor Platform with 1.2  $\mu\text{m} \times 2.05 \mu\text{m}$  Electroless-Plated 1024  $\times$  1024 Microelectrode Array for High-Sensitivity Rapid Direct Bacteria Counting," in Proc. IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS 2014), Oct. 2014, pp. 460-463.

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0022  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用  
Program Title (English) : Growth Control of Nanocarbon Material and Application to Electron Source  
利用者名(日本語) : 齋藤 弥八, 安坂 幸師, 中原 仁  
Username (English) : Y. Saito, K. Asaka, H. Nakahara  
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院 工学研究科  
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

グラフェンは炭素原子がハニカム格子に配置された単原子厚さの炭素の同素体である。グラフェン中の価電子はその速度が波長によらず一定(光速度の 300 分の1)、電荷キャリアの高い移動度、機械的強靱性と柔軟性、高い熱伝導率、高い光透過性などの特異な物性を有し、これらの特性を生かした高周波トランジスタ、スピントロニクス、透明導電膜などへの応用研究が活発に展開されている。我々は、アルゴン雰囲気中での 6H-SiC 単結晶の熱分解によるグラフェン形成において、ステップ端でのグラフェンの盛り上がり成長およびリング状グラフェンの成長を新たに見出した。

## 2. 実験(Experimental)

6H-SiC 単結晶基板の研磨された Si 面(0001)に Si を 2 layers 堆積し、それを Ar ガス中での通電加熱により形成された(0001)面上のグラフェンを反射高速電子回折(RHEED)、表面 X 線回折、原子間力顕微鏡(AFM)、STM/SEM 複合装置、顕微ラマン評価装置により評価した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

超高真空中あるいは低圧(~0.05 気圧以下)Ar ガス中での SiC の熱分解では、ステップエッジのトップテラスの窪みにグラフェンが成長することが従来から知られているが、これに対して、Ar ガス圧 0.3 気圧の雰囲気中、1675°Cの熱処理温度を行なうと、ステップエッジのトップにおいて、テラスの上に盛り上がったグラフェンがステップに沿って縞状に成長することを今回新たに見出した。この成長形態は、既報の成長様式とは全く異なり、グラフェン成長機構に関して新たな知見を与えている。今回の凸状成長は、分解した炭素原子がテラス上を拡散し、エッジで核生成したことを示唆している。実際に、この成長は炭素原子の昇華が抑制される Ar ガス中での SiC のグラフェン

成長初期において観察される。このテラス上に盛り上がって成長したグラフェンにおいては、その端が SiC と結合していないので、自由なグラフェンとしての性質が期待される。

また、リングの形態を持つグラフェンが成長することを新たに見出した。このグラフェンリングの直径は約 500nm であり、SiC の 3-bilayer の高さを持つピット内に三角形の形態に成長し、その端はアームチェア型であった。このグラフェンリングの中心は、偏心していた。偏心したグラフェンリングでは、光学アンテナとして、電磁波エネルギーの局在化に優れているとの理論予測があるので、偏心したグラフェンリングの選択成長が可能となれば、フォトニクスへの研究展開が期待される。

## 4. その他・特記事項(Others)

なし

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) A. Ruammitree, H. Nakahara, Y. Saito, Appl. Surface Sci. Vol. 307 (2014) pp.136–141.
- (2) A. Ruammitree, H. Nakahara, Y. Saito, Surface & Interface Analysis Vol. 46 (2014) pp. 1156–1159.
- (3) C. Wang, H. Nakahara, K. Asaka, Y. Saito, 第 47 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, 平成 26 年 9 月 3 日.
- (4) A. Ruammitree, H. Nakahara, Y. Saito, 第 47 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, 平成 26 年 9 月 4 日.

## 6. 関連特許(Patent)

なし

課題番号 : F-14-NU-0023  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究  
 Program Title (English) : Study of Growth and evaluation of micro-structure GaN  
 利用者名(日本語) : 鄭 柄午 , Bae SIYOUNG , 本田 善央 , 天野 浩  
 Username (English) : J. BYUNGOH, B. SIYOUNG, Y. Honda , H. Amano  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

窒化物半導体は青色発光ダイオードに代表される光デバイスに利用されてきている。これまでに 200lm/W を超える白色 LED が開発され、一般照明から車のヘッドライトのような照明にとって代わってきている。しかしながら、これらの LED を構成する GaN 結晶は非常に多くの転位が存在しており、効率向上の可能性が未だ残されている。GaN ナノコラム結晶を用いると、転位の伝搬が抑制可能であり、光取り出し効率も高く、さらに表面積を大きく出来ることから更なる高品質な光デバイスに応用できると考えられる。そこで、本研究では GaN ナノコラム成長技術と光デバイス応用を目的とし、微細構造の作製を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ・利用した主な装置

走査電子顕微鏡, ICP エッチング装置

#### ・実験方法

サファイア基板上に成長した GaN テンプレートの上に、スパッタリングを用いて SiO<sub>2</sub> 膜を堆積し、ナノインプリントにより直径 250nm のパターンを作製した。結晶成長は TMGa 及び NH<sub>3</sub> を原料とし、III 族、V 族を交互に供給する ALE 成長により行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. に様々な条件下で成長したナノコラムの鳥瞰 SEM 像を示している。a) にナノコラムの模式図を示す。本構造では、挿入図にあるように InGaN MQW 等を作製することで高効率の LED に応用が可能である。本構造の室温における PL 発光特性を b) に示す。363nm に急峻なバンド端の発光が得られており、550nm 付近のイエロー発光が非常に弱い。このことから、光学的に優れた結晶が得られていることが分かる。c)-e) には様々な条件において得ら

れた結晶の SEM 像を示しているが、成長温度が高く、TMG 供給量が少ない場合に縦方向への成長速度が横方向速度に対して相対的に早く、e) の像に示したような、より長尺なナノコラムが得られることが分かった。

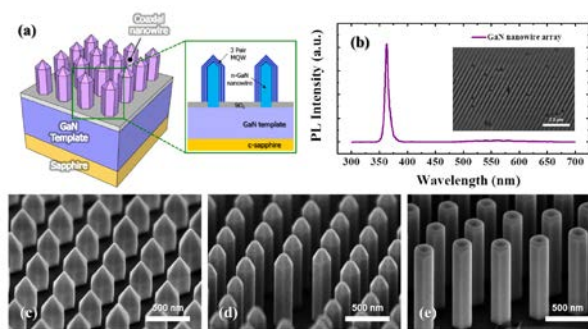


Fig. GaN nanocolumns grown by MOVPE. a) Schematic image, b) PL spectrum, c-e) Nanocolumns dependence on TMG flow rate.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) B.O. Jung, S.Y. Bae, S.Y. Kim, S. Lee, J.Y. Lee, D.S. Lee, Y. Kato, Y. Honda and H. Amano, "Highly ordered catalyst-free InGaN/GaN core-shell architecture arrays with expanded active area region" Nano Energy (2014) Vol. 11, 294-303
- (2) B.O. Jung, S.Y. Bae, S.Y. Kim, D.S. Lee, Y. Honda, and H. Amano, "Selective area grown GaN nanowire based InGaN/GaN MQWs coaxial array : structural characterization and luminescent properties" 2014/11/29-12/7, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit (Boston, USA)

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

利用課題番号 : F-14-NU-0024  
利用形態 : 装置利用  
利用課題名 (日本語) : 有機低次元電子系材料における新しい光・電子応答現象の探索  
Program Title (English) : Search for novel optical and electronic responses  
in low-dimensional organic electronic materials  
利用者名 (日本語) : 岸田英夫、小山剛史、鶴沼毅也、山田成紀、松野泰己、石原圭一郎  
Username (English) : H. Kishida, T. Koyama, T. Unuma, N. Yamada, T. Matsuno, K. Ishihara  
所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary):

共役系高分子は柔らかい構造をもち、ドーピングにより高い電気伝導性を示す。光学的には、ドーピングによって生じるポーラロン準位に起因して赤外光領域に吸収が現れ、元の $\pi$ 、 $\pi^*$ バンド間の励起子吸収(可視光領域)が減少する。これらの特徴を活かし、フレキシブルな透明電極として共役系高分子の応用が期待されている。特に、ポリチオフェン poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) が poly(styrenesulfonate) (PSS) によって化学的にドーブされた PEDOT-PSS は応用的観点から広く研究されている。

透明電極への応用上、光学応答や光励起状態の詳細を知ることは重要であるが、PEDOT-PSSの光励起状態の緩和過程はほとんど知られていない。我々は、PEDOT-PSSの光励起状態の緩和の研究を行ってきた。今年度は、PEDOT-PSSおよびPEDOTとポリエチレングリコールの重合体が過塩素酸によってドーブされた PEDOT-ClO<sub>4</sub>に対して、フェムト秒過渡吸収分光(ポンプ・プローブ分光)および時間分解発光分光による研究を行った。その研究において、ナノテクノロジープラットフォームの装置を利用した。ここでは、PEDOT-ClO<sub>4</sub>に対してポンプ・プローブ測定を行った研究について報告を行う。

### 2. 実験(Experimental):

スピコーティング法により成膜されたPEDOT-ClO<sub>4</sub>の膜厚を、段差計Dektak150を用いて測定した。光学測定は当研究室に設置されている装置を用いて行った。ポンプ・プローブ測定では、フェムト秒チタンサファイアレーザーの再生増幅パルス(光子エネルギー1.55eV)を用いた。このパルスの二次高調波をポンプ光として使用し、再生増幅パルスを水セルに照射することで自己位相変調によ

り発生した白色光パルスをプローブ光として使用した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion):

ポンプ光照射直後の過渡吸収スペクトルから照射前のスペクトルを差し引いた差分吸収スペクトルでは、およそ2.1eV より高いエネルギー位置にて吸収減少が観測された。ドーブされていない PEDOT の吸収スペクトルとの比較から、観測された吸収減少は、 $\pi$ 、 $\pi^*$ バンド間の励起子吸収帯の退色であることが示唆される。差分吸収スペクトルの時間発展から、この吸収減少は 10ps 程度で回復することがわかった。

### 4. その他・特記事項(Others):

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation):

- (1) T. Koyama, A. Nakamura, H. Kishida, Microscopic mobility of polarons in chemically doped polythiophenes measured by employing photoluminescence spectroscopy, *ACS Photonics* **1**, 655 (2014).
- (2) 松野泰己, 小山剛史, 岸田英夫, “導電性高分子 PEDOT-ClO<sub>4</sub>膜のフェムト秒過渡吸収分光”, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A2-9, 平成26年9月18日, 北海道大学

### 6. 関連特許(Patent):

なし。



課題番号 : F-14-NU-0025  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究  
 Program Title (English) : Studies on advanced functional processes for the next generation nano-devices  
 利用者名(日本語) : 関根 誠  
 Username (English) : M. Sekine  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

近年、燃料電池は発電効率がよく地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を排出しないため注目されている。燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池は、低温で動作するため小型化が可能であり燃料電池車等への応用が期待されている。固体高分子形燃料電池の電極は、一般的にカーボンブラックと白金触媒により構成されている。しかし、カーボンブラックは化学安定性が低く劣化されやすく、白金は貴金属であるため高コストになってしまう問題点がある。そこで、より化学安定性の高いカーボンナノ材料や白金代替触媒に向けた研究が進められてきた。近年の白金代替触媒の研究で鉄等の遷移金属元素と炭素と窒素の結合が触媒性能をもつことが報告されている<sup>[1]</sup>。

本研究室では液中プラズマを用いたナノグラフェンの合成法を開発し、従来と比較して高速かつ高結晶性なナノグラフェンが合成可能である<sup>[2]</sup>。そこで本研究では液中プラズマを用いてナノグラフェンと窒素、鉄の複合材料合成とその構造解析を目的としている。

### 2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置

X線光電子分光装置

・実験方法

ビーカー下部にナノグラフェンの原料であるエタノールとFe錯体を合計300ml導入し(Fe錯体の量を0ml,3mlと変化させた)、電源電圧60Hz 10kV、窒素流量10slm、合成時間は60minとしてそれぞれ実験を行った。合成後濾過器を用いてナノグラフェンを捕集して、X線光電子分光法(XPS)にて構造解析を行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1は合成したナノグラフェンにおけるXPSスペクトル

である。酸素還元反応においてグラファイト型の結合を持った窒素が寄与しているという報告がある。Fe錯体の量が増加する程、それぞれの窒素と炭素の結合型(ピロール型、ピリジン型、グラファイト型)の組成比が異なった。しかしながらナノグラフェン中の窒素と炭素の結合の多さはFe錯体の量が増加する程少なくなった。このことから鉄と炭素の結合、窒素と炭素の結合の合計には限界があり、鉄との結合が増えると窒素との結合が減少すると考えられる。今後は触媒活性の議論として鉄による影響と窒素による影響を突き詰めていき、ナノグラフェンの原子ドープメカニズムの解明を行っていく必要があるのではないかと考える。

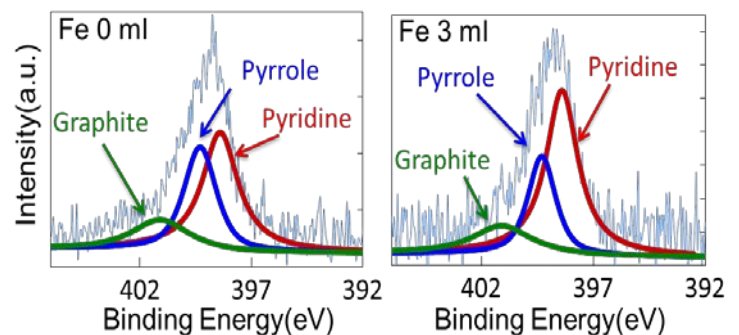


Fig.1 XPS spectra of nano-graphene.

### 4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] J. Ozaki et al.: *Electrochim. Acta.* **55** (2010) pp. 1864 - 1871  
 [2] T. Hagino et al.: *Applied Physics Express*, **5** (2012) 035101.

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0028  
利用形態 : 機器利用  
Program Title (English) : Magnetoresistive Magnetic Field Sensor Fabrication  
利用者名(日本語) : 王國安, 袁輔德, 高培鈞  
Username (English) : Wang Guo Ann, Yuan Fu Te, and Kao Pei Chung  
所属名(日本語) : 愛盛科技  
Affiliation (English) : iSentek Inc.

### 1. 概要(Summary)

Magnetic field sensor used as compass in intelligence phones, tablets, and portable devices becomes more and more important due to the increasing needs of various local-based services. The motivation of this study is to develop 3-axis MR-based magnetometers with compact size and high sensitivity.

### 2. 実験(Experimental)

Facility used:

Laser lithography, sputter system, magnetic field annealing, spin coater, exposer, AGM, hot plate, alpha-step.

Experiment:

In the first stage, the focus is placed on processing and basic geometry optimization. For AMR, the optimization includes thin film deposition, thickness, and barber-pole geometry; for GMR, it contains field cooling condition of prepared GMR films, patterned element shape, width, length, gap, etc. Electric and magnetic properties are characterized by measurements of MR and AGM.

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

For AMR, we have prepared Ta/NiFe(Py)/Ta films with three different thickness of Py layer for sensing stripes. The tapered Py stripes were successfully formed by RIE, although slight rounding of the taper-ends appeared as shown in Fig. 1. The precision of exposure needs to be improved. The fabrication of barber-pole structure failed. The exposure and development of the photo resistor seems okay, but the lift-off process failed. The removal of metal (Au) film with photo resistor underneath ripped off the patterned parts as shown in Fig. 1. This reflects the insufficient adhesion of electrode on substrate. Thinner metal and thicker photo resistor could be helpful. Additionally, multilayered electrode is also an option to enhance the adhesion.



Fig. 1 Failure mode of AMR element.

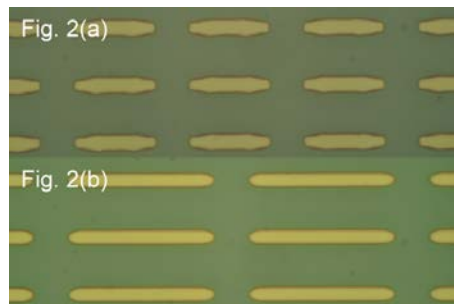


Fig. 2 Shape GMR element.

For GMR, the first task is to form a pinning direction of the pinned layer via magnetic field annealing. After the heat treatment with external field of  $\sim 2.5$  kOe, the pinning direction is found perpendicular to the field direction. The photo mask needs to be rotated by 90 degree. The patterning of GMR element was done by RIE. The quality of fabricated photo mask is good, but the resolution of the exposure is not sufficient for the 1- $\mu\text{m}$ -wide patterns. No patterns of such dimension were formed. For the 2- $\mu\text{m}$ -wide elements showed in Fig. 2(a), designed shape of sharp ends and the body were distorted. The distortion of 3- $\mu\text{m}$ -wide structures was smaller, but end-rounding was still obvious as shown in Fig. 2(b). It can be conclude that high precision exposure is essential for our element fabrication.

### 4. その他・特記事項(Others)

•We acknowledge Prof. Satoshi Iwata, Prof. Takeshi Kato, and Dr. Daiki Oshima for their great help on micro-processes.

利用課題番号 : F-14-NU-0030  
 利用形態 : 装置利用  
 利用課題名 (日本語) : 高品位鉄系超伝導薄膜の MBE 成長と接合作製  
 Program Title (English) : MBE growth and junction fabrication of iron-based superconductors  
 利用者名 (日本語) : 角谷直紀、千原真志、藤本亮祐、中村伊吹、荒井健太、畑野敬史、生田博志  
 Username (English) : N. Sumiya, M. Chihara, R. Fujimoto, I. Nakamura, K. Arai, T. Hatano, H. Ikuta  
 所属名 (日本語) : 名古屋大学  
 Affiliation (English) : Nagoya University

## 1. 概要 (Summary)

新規高温超伝導体として注目を集める鉄系超伝導体 NdFeAs(O,F) と  $A\text{Fe}_2(\text{As,P})_2$  ( $A=\text{Ba, Ca}$ ) の高品位薄膜成長に取り組むとともに、トンネル接合作製した。これらの薄膜の詳細な評価と接合作製に必要な微細加工にナノテク PF を活用した。

## 2. 実験 (Experimental)

### ・利用した主な装置

フォトリソグラフィ装置、RIE エッチング装置、レーザー描画装置、電子ビーム蒸着装置、段差計

### ・実験方法

薄膜成長には分子線エピタキシー法を用いた。得られた薄膜は X 線回折や抵抗率測定、オージェ電子分光法による組成の深さ分析等により評価した。また、ナノテク PF の装置を利用して接合作製した。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

我々は、鉄系で超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が最高の系である NdFeAs(O,F) の薄膜成長に成功しているが、従来は母相 NdFeAsO 薄膜上に NdOF を成長し、そこからの F 拡散により超伝導薄膜を得ていた。しかし、接合作製上、最上層に異相が存在するのは望ましくない。そこで、成膜条件を詳細に再検討し、特にマイグレーション向上の工夫をしたところ、NdFeAs(O,F) 薄膜の直接成長に成功した。ただし、再現性がまだ不完全であり、今後はさらなる最適化が必要であると考えている。

一方、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  については、既に超伝導転移の鋭い、高品位な薄膜が得られている。そこで、これらの薄膜上に超伝導/絶縁体/常伝導金属のトンネル接合作製した。Fig. 1 に接合断面図と、絶縁層を成膜した後の接合エリア付近の写真を示す。絶縁体には  $\text{CaF}_2$

を用いた。 $\text{CaF}_2$  は膜厚を 10 nm まで増加させたが、電流-電圧特性にアンドレーエフ反射に起因すると考えられる非線形性が見られたものの、依然、リーク電流が大きい。これは、 $\text{CaF}_2$  が島状成長するためにピンホールが多く生じたためと考えられる。今後は、絶縁体に用いる材料選択を含め、絶縁体層の最適化が必要であると考えている。また、NdFeAs(O,F) の接合作製にも取り組む予定である。

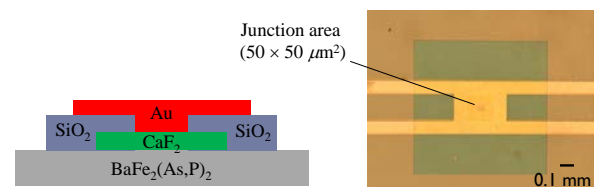


Fig. 1 A schematic cross-section drawing of the junction prepared on  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  thin film (left) and a micrograph after the deposition of  $\text{CaF}_2$  layer (right).

## 4. その他・特記事項 (Others)

・SICORP (JST) 「鉄系超伝導体デバイスの物理的・工学的基盤の構築」

## 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) N. Sumiya *et al.*, "Growth of a smooth  $\text{CaF}_2$  layer on NdFeAsO thin film" J. Phys.: Conf. Ser. **507** (2014) 012047.
- (2) F. Kurth *et al.*, "Unusually high critical current of clean P-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  single crystalline thin film" Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 072602.
- (3) H. Ikuta, "Thin film growth of  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  and NdFeAs(O,F) on single-crystal and IBAD-MgO buffered substrates" CCA2014 (invited), 2014 年 12 月 3 日

## 6. 関連特許 (Patent)

なし

利用課題番号 : F-14-NU-0031  
利用形態 : 装置利用  
利用課題名 (日本語) : 量子ナノ構造デバイスの研究  
Program Title (English) : Study on quantum nanostructure devices  
利用者名 (日本語) : 大野雄高  
Username (English) : Y. Ohno  
所属名 (日本語) : 名古屋大学  
Affiliation (English) : Nagoya University

### 1. 概要 (Summary) :

高い柔軟性と性能を兼ね備えたカーボンナノチューブ (CNT) 薄膜をフレキシブルデバイスに応用する研究を推進するため、ベンチャービジネスラボラト (VBL) に設置されている各種装置を利用した。その結果、フレキシブルで高性能な CNT バイオセンサを実現するなどの成果を得た。

### 2. 実験 (Experimental) :

これまでに、CNT を用いたバイオセンサの報告は数多くあるものの、一般的な溶液プロセスや素子プロセスに由来する CNT 表面の汚染の影響については、センサ応用の場合には特に重要であるにもかかわらず、ほとんど調べられていない。本研究では、(1) ドライ転写プロセスによる CNT 薄膜形成と、(2) 素子プロセス中の保護膜導入により、清浄な表面を持つ CNT 薄膜バイオセンサを柔軟なプラスチックフィルム上に実現し、その特性を評価した。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion) :

図 1 はPEN基板上に作製したCNT薄膜バイオセンサである。電気化学的特性を $K_4[Fe(CN)_6]$ のサイクリックボルタンメトリにより評価したところ、典型的な微小電極の静特性を示し、高い電子交換速度を持つことを明らかにした。CNT薄膜表面に金微粒子を電気化学的に析出させ、反応点の面内分布を調べ、従来手法により作製したCNT薄膜と比較し、良好な面内均一性をもつことを確認した。また、CNT薄膜電極の電気化学的な安定性について、神経伝達物質の一種であるドーパミンのサイクリックボルタンメトリ測定を繰り返すことにより検証し、市販のカーボンファイバー電極や金電極に比べて、高い電気化学的な安定性をもつことを明らかにした。

### 4. その他・特記事項 (Others) :

今後はバイオセンサとセンシングアンプ等の機能回路を集積し、ウェアラブルスマートセンサなどの構築を目指す。

### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

M. Maeda, J. Hirotsu, R. Matsui, K. Higuchi, S. Kishimoto, T. Tomura, M. Takesue, K. Hata, and Y. Ohno, "Printed, short-channel, top-gate carbon nanotube thin-film transistors on flexible plastic film", Appl. Phys. Exp. 8, 045102 (2015).

F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, and K. Matsuda, "Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers", Nature Commn. 6, 6305-1-4 (2015).

N. Fukaya, D. Y. Kim, S. Kishimoto, S. Noda, and Y. Ohno, "One-Step Sub-10 um Patterning of Carbon-Nanotube Thin Films for Transparent Conductor Applications", ACS Nano 8, 3285-3293 (2014).

### 6. 関連特許 (Patent) :

なし。

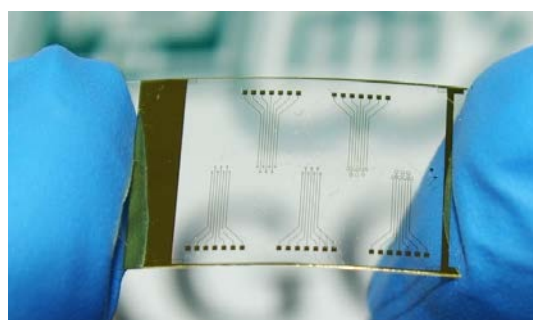


図1. PEN基板上に作製したCNT薄膜バイオセンサ。

課題番号 : F-14-NU-0032  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 有機薄膜ラジカルの分析  
 Program Title (English) : Investigations on organic radial thin film  
 利用者名(日本語) : 南條知紘<sup>1)</sup>, 松下未知雄<sup>1)</sup>, 阿波賀邦夫<sup>2)</sup>  
 Username (English) : C. Nanjo<sup>1)</sup>, M. M. Matsushita<sup>2)</sup>, K. Awaga<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院理学研究科, 2) 名古屋大学物質科学国際研究センター  
 Affiliation (English) : 1) Graduate School of Science, Nagoya University, 2) RCMS, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

有機薄膜太陽電池等に用いられるバルクヘテロ接合構造においては、2種類の有機材料(ドナー分子/ホール輸送材料・アクセプター分子/電子輸送材料)がそれぞれパーコレーション経路を形成していると言われていたが、実験的な証拠は示されて来なかった。本研究では、有機ラジカル分子である VOPc と VOTTPDz を用いてバルクヘテロ構造を作成し(Fig.1)、ゲート電極から静電的にキャリア注入を行うことで、膜界面における電荷輸送能を検討した。

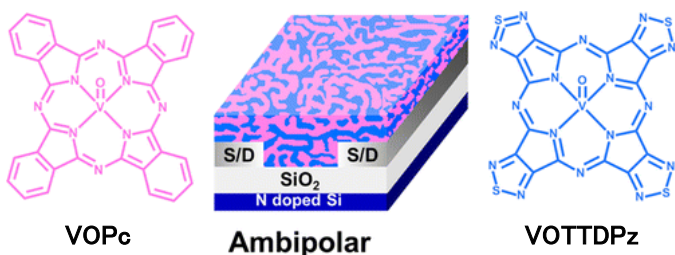


Fig. 1. Molecular structures of VOPc and VOTTPDz and schematic drawing of bulk-hetero junction device.

### 2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置  
 段差計

・実験方法

真空蒸着装置により、ドナー分子・アクセプター分子である VOPc と VOTTPDz を表面酸化シリコン基板上に同時に蒸着し、FET 素子構造を作成した。2種類の分子の蒸着比率を変化させ、その膜の FET 測定を行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

共蒸着膜のトランジスタは、いずれの比率においても両極性動作を示した。Fig.2 に共蒸着膜中に含まれる VOPc と VOTTPDz の比率(x 及び 1-x)に対する移動度の系統的な変化を示す。VOPc の含有率が高いほどホール移動度が高く、VOTTPDz の含有率が高いほど電子移

動度が高く、2次元の臨界パーコレーション濃度である 0.44 以下で、いずれもほぼ0となることが判る。以上の結果から、バルクヘテロ構造におけるパーコレーション的キャリア輸送特性が実験的に証明された。

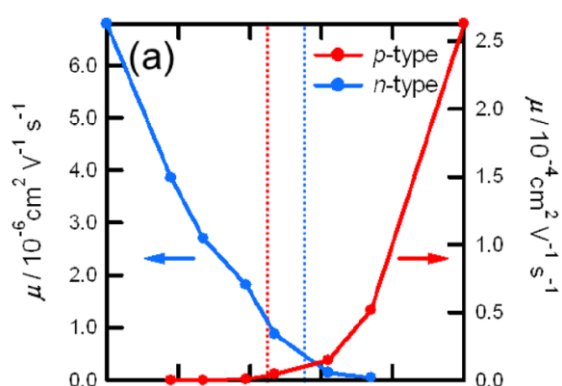


Fig. 2. Composition dependence of the transistor parameters for the thin film of (VOPc)<sub>x</sub>(VOTTPDz)<sub>1-x</sub>: p- and n-type mobilities.

### 4. その他・特記事項(Others)

・南條知紘 第8回分子科学討論会 優秀講演賞受賞  
 受賞 (平成26年9月21-24日)

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Nanjo, Chihiro; Fujimoto, Takuya; Matsushita, Michio M.; Awaga, Kunio, "Ambipolar Transport in Phase-Separated Thin Films of p- and n-Type Vanadylporphyrazines with Two-Dimensional Percolation", Journal of Physical Chemistry C (2014), 118(26), 14142-14149.
- (2) 南條知紘, 藤本卓也, 松下未知雄, 阿波賀邦夫, "有機相分離薄膜におけるキャリア輸送と混合比率に依存した電子構造変化", 第8回分子科学討論会, 平成26年9月24日(広島大学東広島キャンパス).

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0034  
 支援課題名 (日本語) : 超臨界流体噴霧による天然有価物の微粒子化  
 Program Title (in English) : Microparticulation of valuable substances by supercritical fluid  
 利用者名 (日本語) : 後藤元信  
 Username (in English) : Motonobu Goto  
 所属名 (日本語) : Nagoya University  
 Affiliation (in English) : 名古屋大学

概要 (Summary) :

超臨界CO<sub>2</sub>と植物由来疎水性色素であるカロテノイドを溶解した有機溶媒を、同軸二重ノズルの内管と外管から各々噴射して、均一混合することにより、溶媒溶存色素を超臨界CO<sub>2</sub>で貧溶媒化することで、従来技術では製作が困難だった、疎水性色素のサブμm粒子を作成した。

実験 (Experimental) :

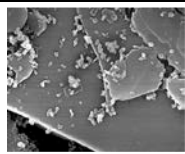
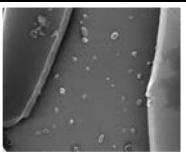
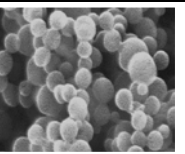
使用する微粒子化槽は一般的には円柱型が用いられるが、チューブ型に変更することで粒子にどのような影響が与えられるかを検討した。

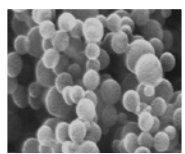


圧力 14 MPa、温度 40 °Cを固定し、溶液流量 (0.25 ~ 0.1 mL/min)、超臨界CO<sub>2</sub>流量 (10~20) の条件域において、得られるカロテノイド粒子の粒径分布との関連性を電子顕微鏡観察によって把握した。カロテノイドのサブμm粒子化に適した条件を解明した。

結果と考察 (Results and Discussion) :

カロテノイドの一種であるβカロテンの微粒子化の結果を例に示す。溶液流量一定で、CO<sub>2</sub>流量を変化させた場合、得られた粒子は流量に伴ってプレート状の大きな粒子から球形の微細なナノ粒子となった。一方、溶液流量依存性試験では、溶液流量の増加に伴って微細な球形粒子からかなりサイズの大きい不定形粒子へと変化した。これは、カロテノイド溶液に対し超臨界CO<sub>2</sub>をより多く吹き込むことで、効率よくミキシングでき、貧溶媒化が促進されることにより粒子が

微細化すると考えられる。また、CO<sub>2</sub>流量を増加することで噴霧後の液滴自体が細くなるため、粒子結晶の成長を抑制していることも考えられる。本電子顕微鏡観察により、当初の研究計画を達成できた。

CO <sub>2</sub>	5 mL/min	10 mL/min	20 mL/min
溶液 0.25 mL/min	 5 μm	 5 μm	 500 nm

溶液	0.25 mL/min	0.5 mL/min	1.0 mL/min
CO <sub>2</sub> 20 mL/min	 500 nm	 50 μm	 50 μm

共同研究者等 (Coauthor) :

根路銘葉月、Nadezhda Tcareva、Siti Machmudah  
 Wahyudiono

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

- 紛体工学会年会 1件  
 (ベストプレゼンテーション賞受賞)
- 分離技術会年会 1件
- 分離技術会国際会議 1件
- 化学工学会年会 1件

課題番号 : F-14-NU-0035  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : GaN ナノワイヤー成長技術の開発  
 Program Title (English) : Development of GaN nanowire growth technology  
 利用者名(日本語) : 加藤良裕, 根石浩司, 三浦仁嗣  
 Username (English) : Y. Kato, K. Neishi, H. Miura  
 所属名(日本語) : 東京エレクトロン株式会社  
 Affiliation (English) : Tokyo Electron Limited

### 1. 概要(Summary)

GaN ナノワイヤーは低転位、低応力、無極性面が利用可能といった特長を有することから、発光デバイスや電子デバイスへの応用が期待されている。このような GaN ナノワイヤーの成長条件による形状や膜質の評価を行うにあたり、名古屋大学 VBL に設置されている FE-SEM(S-5200)を利用して形状観察を行った。

### 2. 実験(Experimental)

GaN ナノワイヤーは名古屋大学に設置されている MOCVD 装置を用い、SiO<sub>2</sub> マスクでホールパターンを形成した GaN テンプレート上に選択成長した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

ホール径 230nm、ピッチ 460nm の SiO<sub>2</sub> マスクパターンを有する GaN テンプレート上に GaN ナノワイヤーの成長を行った(Fig.1)。この結果、成長条件を最適化することにより、目標とする 1μm 以上の高さで選択成長出来ることが確認出来た。結晶性を確認するためナノワイヤー断面の制限視野電子線回折パターン(SADP)測定及び高分解能 TEM(HR-TEM)観察を行ったところ、単結晶であり積層欠陥等もないことが確認された(Fig.2)。

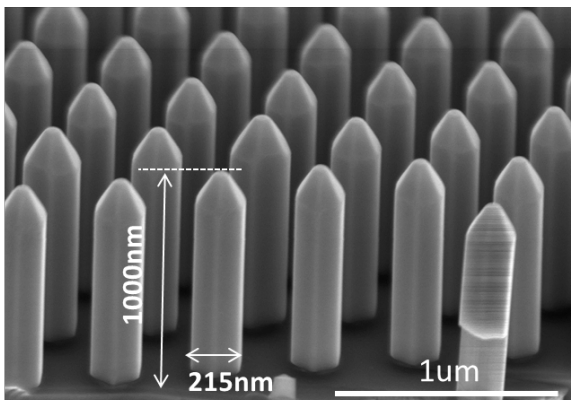


Fig.1 SEM image: Tilt view of GaN nanowire

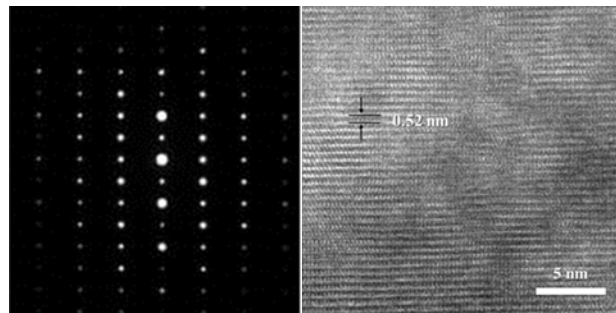


Fig.2 Crystallinity of GaN nanowire  
 (a) SADP, (b)HR-TEM image

成長パラメータによる形状、膜質への影響を調査することにより、ナノワイヤー成長の制御が可能であることが確認できたため、今後この成長技術を応用していきたいと考えている。

### 4. その他・特記事項(Others)

- ・競争的資金: NEDO「戦略的省エネルギー技術革新プログラム」(2012年12月～2014年2月)
- ・共同研究者: 名古屋大学大学院工学研究科・電子情報システム専攻 天野浩先生、本田善央先生

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし

### 6. 関連特許(Patent)

なし

課題番号 : F-14-NU-0036  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 鉄酸化物ナノロッドの構造及び成長メカニズム  
 Program Title (English) : Structure and Growth Mechanism Analysis of Iron Oxide Nanorods  
 利用者名(日本語) : 平山 堅太郎<sup>1)</sup> 徳永 智春<sup>1)</sup>, (課題申請者にアンダーライン)  
 Username (English) : T. Tokunaga<sup>1)</sup>, K. Hirayama<sup>1)</sup>  
 所属名(日本語) : <sup>1)</sup> 名古屋大学  
 Affiliation (English) : <sup>1)</sup> Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

一次元ナノ構造体であるナノロッドは、量子サイズ効果や表面効果といったナノサイズ特有の性質を有することからナノテクノロジー分野で研究されており、触媒やセンサー、電子デバイスへの応用が検討されている。中でも鉄酸化物系ナノロッド(以下、ナノロッド)は、純鉄を酸素雰囲気中で加熱するという簡便な方法により合成できるため、注目されている材料の一つである (Fig.1)。しかしながら、その成長条件や詳細な構造、成長メカニズムについては明らかにされていない。そこで本研究では、純鉄の大気中加熱実験を行い、ナノロッドの構造解析及び成長メカニズムについて考察を行った。

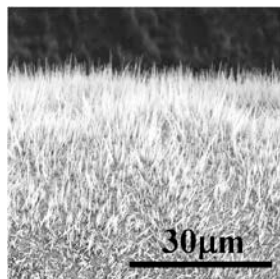


Fig. 1 SEM image of iron oxide nanorod

## 2. 実験(Experimental)

純鉄箔を大気中において加熱温度 700°C で、加熱時間を変化させ、熱処理を行い、鉄箔上にナノロッドを成長させた。ナノロッドを SEM (S-4300, 日立社製) により観察することで、ナノロッドの加熱時間とナノロッドの長さ及び幅の関係を調査した。TEM を用いて基板の内部構造及びナノロッドと基板の界面観察を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 2 に加熱時間とナノロッドの長さ及び幅の関係のグラフを示す。このグラフから、加熱時間 300 秒まではナノロッドの長さ及び幅が共に急激に増加するが、それ以降は緩やかに上昇し、加熱時間 1800 秒では成長が停止することが判明した。加熱後の基板内部の構造をTEM観察した結果、ナノロッドは最表面に存在する $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子から成長し、それより基板内部方向にはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層が続いており、加熱時間が長くなるにつれ、

最表面の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は厚くなること明らかにになった。このことから、加熱初期におけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が薄い段階ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>界面からナノ

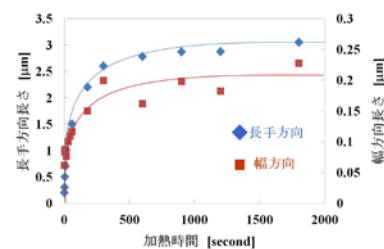


Fig. 2: Relationship between growth time and shape of nanorod.

ロッドまでのFeの粒界拡散経路が短いためFeは十分に供給され、ナノロッドは成長し、加熱時間が長くなるにつれ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚さが増加すると、拡散経路が長くなり、Feの供給量が不足し、その結果、ナノロッドの成長が停止すると考えられた。また、ナノロッドと基板界面のTEM観察結果から、最表面に存在する一つの $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子から、粒子と同一の結晶方位を有するナノロッドが成長することが判明した。さらに、ナノロッドの幅と根本粒子の大きさが一致していたことから、ナノロッドの幅は根本粒子の粒子径に依存すると考えられる。ナノロッドの側面は、ラフ形状になっており、ナノロッドの中腹辺りに成長方向に対して斜めに傾いた段差が観察された。これはナノロッドが沿面成長していることを示唆している。さらに、ナノロッドの先端形状に関して、ナノロッド全体の長さが短いものは先端がラフであり、長いものは先端が部分的にファセットを有していた。これはナノロッドの根本から先端までの拡散長が長くなるため、先端へのFeの供給量が減少し、結晶成長の駆動力が小さくなることで先端がファセット形状となると考えられる。

## 4. その他・特記事項(Others)

なし。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。



課題番号 : F-14-NU-0061  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : パワーデバイスの作製  
 Program Title (English) : Fabrication of PowerDevice  
 利用者名(日本語) : 遠藤誠一, 武田恭英  
 Username (English) : S.Endo, Y.Takeda  
 所属名(日本語) : 株式会社ジェイテクト  
 Affiliation (English) : JTEKT, Co., Ltd

### 1. 概要(Summary)

パワーデバイスの素子分離を ICP エッチングにより行い、ボロンイオン注入による素子分離を行った場合との特性比較を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ■使用装置

ICP エッチング装置, 段差計

#### ■実験内容

試料片に素子分離パターンを露光, 現像したものに対して, ICP エッチングにて素子分離を行った. その後, ボロンイオンの注入により素子分離を行ったものとリーク電流, 耐圧の比較をした.

なお, それぞれの条件は以下のとおりである.

ICP エッチング条件: 塩素雰囲気, 150W, 420 秒(およそ 280nm のエッチング量)

ボロンイオンの注入条件(エネルギー/ドーズ量):

① 50keV/1E-14atoms/cm<sup>2</sup>、② 100keV/1E-14、③ 100keV/1E-15、④ 150keV/1E-14

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

作成したパワーデバイスを Fig 1 に示す. 光学顕微鏡での観察からは目立った形状異常も見られず、パワーデバイスが正常に形成できていることを確認した。

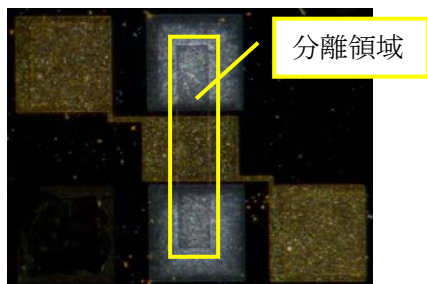


Fig 1:PowerDevice

作成したパワーデバイスの分離耐圧特性を Fig 2 に示す. (refが ICP エッチングによるもの.)

ICP エッチングによる素子分離は, ボロンイオン注入によるものと比ベリーク電流, 耐圧といった電気特性において優れており, 設計・製造技術に大きな問題がないことがわかった. 今後はエッチング量, エッチング後の表面処理の最適化を図っていく.

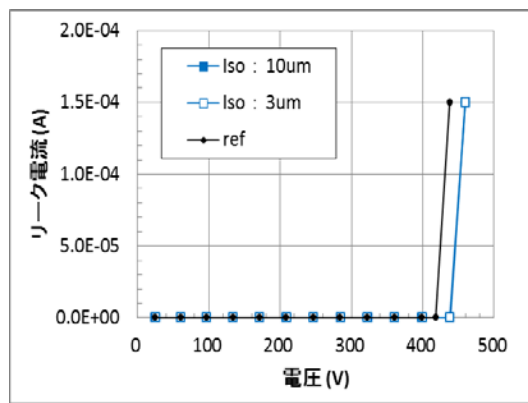


Fig 2:Isolation breakdown voltage

### 4. その他・特記事項(Others)

なし

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし

### 6. 関連特許(Patent)

なし

課題番号 : F-14-NU-0071  
 利用形態 : 装置利用  
 利用課題名(日本語) : EB 蒸着膜の形成および密着性検討  
 Program Title (English) : Preparation of Electron Beam Evaporated Thin Film and Evaluation of Its Adhesion  
 利用者名(日本語) : 牧田 健一、藤島 崇、弓野 翔平  
 Username (English) : K.Makita, T.Fujishima, S.Yumino  
 所属名(日本語) : 東ソー株式会社  
 Affiliation (English) : Tosoh Corporation

### 1. 概要(Summary)

名古屋大学微細加工PF所有の電子ビーム蒸着装置を活用し、プラスチックフィルム(開発品)に無機膜を蒸着し、無機膜の密着性に関して評価および解析を行なった。

無機膜の密着性は、無機膜の表面エネルギーと相関性が見られた。本検討によって、無機膜の密着性を推測する上で、無機膜の表面エネルギーが有効な指標になる知見を得ることができた。

### 2. 実験(Experimental)

装置 : 電子ビーム(EB)蒸着装置  
 アルバック社製 EBX-10D  
 サンプル : プラスチックフィルム (開発品)  
 蒸着材料 : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (膜厚 100~300nm)  
 実験方法 : サンプル (5cm 角) を試料台に固定し、真空下SiO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を所定の膜厚で蒸着を行なった。  
 蒸着後のサンプルは碁盤目試験により密着性を評価した。  
 また、接触角法によって表面エネルギーを求めた。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

プラスチックフィルム(開発品)に無機膜として、SiO<sub>2</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のEB蒸着を実施。

蒸着後の無機膜付きプラスチックフィルムは、外観の変化はなく、良好なサンプルを作製できた。

無機膜の種類によってプラスチックフィルムとの密着性に差異が見られた。接触角法から求めた表面エネルギー

は無機膜の密着性と相関性が見られ、表面エネルギーが低い程、プラスチックフィルムへの密着性が高い傾向を示した。【表1】

表1. 無機膜の密着性と表面エネルギー

無機膜	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
密着性 <sup>*1</sup>	72/100	99/100
表面エネルギー <sup>*2</sup> (mN/m)	66	29

<sup>\*1</sup> 碁盤目試験(100マス中の密着数)

<sup>\*2</sup> 接触角法より算出

本検討により、プラスチックフィルムに対する無機膜の密着性を推測する上で、無機膜の表面エネルギーが有効な指標となる知見を得ることができた。

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0072  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : アルミ誘起成長法を利用した Si 薄膜の作製と固相エピタキシャル成長  
 Program Title (English) : Solid phase epitaxy based on the Si thin film grown by Aluminium induced crystallization  
 利用者名(日本語) : 高橋勲、星祐介、筋原康博、中川慶彦  
 Username (English) : I. Takahashi, Y. Hoshi, Y. Sujihara, Y. Nakagawa  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.

### 1. 概要(Summary)

太陽電池用 Si 薄膜の高品質化のためにアルミ誘起成長法(AIC)による Si 薄膜をテンプレートとした固相エピタキシャル成長を試みている。AIC は Al と Si の膜厚が重要な成長パラメータであるため微細加工プラットフォーム所有の段差計を利用することでナノスケールでの膜厚制御を行った。その結果、膜厚を薄くすることで結晶方位のそろった高品質な膜が得られることが分かった。今後はさらに、この膜をテンプレートとした Si の固相エピタキシャル成長を実施する予定である。

### 2. 実験(Experimental)

- ・利用した装置: 段差計(アルバック社製、Dektak 150)
- ・実験方法

石英ガラス上にスパッタリングにより Al と Si をそれぞれ成膜した試料を作製し、段差計により膜厚を測定した。膜厚は、成膜前に試料の一部にマスクを施し、成膜後にはがすことで段差を作り評価した。

AIC の成長では、図 1 のようにガラス基板上に Al と Si の積層膜を成膜し、550℃で熱処理することで Si の多結晶膜を成長させた。この時、各膜厚を 60nm と 90nm とした 2 種類の試料を作製した。

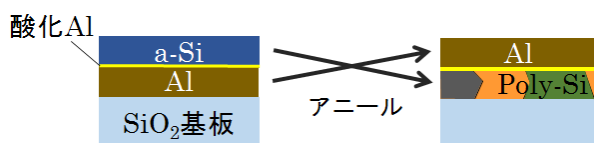


Fig. 1 AIC の成長概念図

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.2 に Al の膜厚を変えて AIC を行った試料の方位解析画像を示す。この図では結晶方位を色で表しており、

例えば青紫色の領域が{111}面を表している。Al の膜厚が 90nm の試料では様々な方位の結晶粒が見られるのに対し、60nm の試料ではほぼ全面に渡って{111}面となっていることが分かる。したがって、AIC の Al 膜厚を小さくすることで、結晶方位がそろった高品質の Si 薄膜が成長できることが分かる。この原因として、核形成の場所が考えられる。膜厚が薄い場合、ガラス基板上で核形成が起こるため、基板の界面エネルギーを小さくするような方位となる。一方膜厚が厚いと膜の内部で 3 次元核形成するため方位がランダムとなったと考えられる。

今後の予定として、この高品質 Si 薄膜の上にもう一度スパッタリングによりアモルファス Si 膜を成膜し、熱処理することで固相エピタキシャル成長を行う。これにより太陽電池のデバイス作製が可能となる。

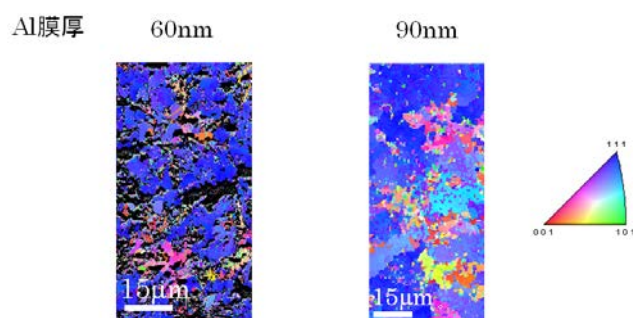


Fig. 2 方位解析画像

### 4. その他・特記事項(Others)

装置の使用に関して齋藤清範様にご協力いただきました。感謝申し上げます。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 筋原 康博, Sergii Tutashkonko, 高橋 勲, 宇佐美 徳隆, 「Al 誘起成長による Si 薄膜をテンプレートとした Si 薄膜の固相成長」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、平成 26 年 9 月 19 日

課題番号 : F-14-NU-0085  
利用形態 : 装置利用  
利用課題名(日本語) : As 保護膜を使用した Cs/GaAs 系半導体構造の特性評価  
Program Title (English) : Characterization of Cs/GaAs surface covered with As  
利用者名(日本語) : 田淵雅夫<sup>1)</sup>, 西谷智博<sup>1)</sup>  
Username (English) : T. Masao<sup>1)</sup>, T. Nishitani<sup>2)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学 シンクロトロン光研究センター  
Affiliation (English) : 1) Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

光励起で電子放出をコントロールする、フォトカソードの基礎材料として、Cs/半導体構造の表面に関する研究を行っている。フォトカソードとして機能するCs/半導体構造は、極めて高い真空度 ( $1 \times 10^{-8}$  Paオーダー)の環境下で作製する必要がある。そのため、その下地となる半導体表面も、気体分子の吸着や金属イオンによる汚染等が極力少ない清浄な表面であることが望ましい。このような目的に対して、VBLのMBE装置は Cs/半導体構造の下地半導体として有望なGaAsの結晶成長を行うことができ結晶成長によって吸着や汚染の無い清浄な表面を得られる。さらに結晶成長後、表面に保護膜としてAs膜を形成できるため、得られた清浄表面に対する汚染を極力抑えながらCs/GaAs 構造形成用の別の装置に搬送できると期待した。

## 2. 実験(Experimental)

名古屋大学 VBL の MBE 装置を使用した。平成 27 年度の利用では、この装置で下地となる GaAs の良好な結晶が成長できる条件を探すことに尽力した。

GaAs 系半導体の MBE 法による結晶成長は、基本的な条件は決まっているものの、各個別の装置で、その条件をどの様に実現するかについては条件を探る必要がある。また、この条件は常に変化せず一定なわけではなく、装置の状態によっても変化するため、目的とする高品質の結晶成長を行うためには、条件確認のために事前に十分な予備実験が必要となる。

具体的には、As 分子線源の温度(As 分子線圧)、GaAs 基板温度、Ga 分子線源の温度(結晶成長速度)を様々に変化させながら、結晶成長を行い、その時の表面を RHEED により観察することで、良好な結晶成長が行える条件を探した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

As分子線圧に関しては、これの過不足によって結晶成長開始直前の表面状態が変化することを利用して、おおよその適正值を決めた。今回は、分子線源温度 320°C前後、背景のAs蒸気圧  $2 \times 10^{-6}$  Pa程度の時良好な表面が得られた。これはMBEによってGaAs結晶成長を行う際の標準的な条件に一致した。

基板温度に関しては、標準的には 600°C前後で結晶成長を行うべきところ、表示温度で 800°Cを超えるような条件でないと結晶成長できなかった。これは、基板の温度をモニターする熱電対の位置の問題か、装置中で基板を維持している基板ホルダーと基板加熱ヒーターの位置関係の問題であると考えられる。この点に関しては、今後、装置の調整を行うかどうか検討する必要がある。

結晶成長速度はRHEED像を観察しつつ結晶成長を行い、像が変化する周期を測ることで決定するのが一般的であるが、今回の実験の範囲内では、このRHEED振動が観察されなかった。このことに関しては、原因が2つ考えられる。一つは、As圧や基板温度がまだ最適ではない可能性がある。もう一つは、現状VBLのMBE装置の状態は最良というわけではなく、Q-MASSでみるとO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>の分圧が観察され、微小なリークが存在するものと考えられ、これが結晶成長に悪影響を及ぼしている可能性が高い。この点に関しては、今後装置の調整を行うことが望ましい。

## 4. その他・特記事項(Others)

なし

該当がなければ、「なし。」と記載してください。

## 6. 関連特許(Patent)

なし

6. ナノテクノロジープラットフォーム  
(Nanotechnology Platform)

## 6.1 文部科学省「ナノテクプラットフォーム」

前年度までの「中部ナノテク総合支援」の後継のプロジェクトとして、本年度から新たに「ナノテクノロジープラットフォーム」が開始されました。本事業は、全国の大学と物材機構および分子研が密に連携することにより、最先端の研究設備とその活用のノウハウとともに、産官学を問わず共同利用を進める。「微細構造解析」、「微細加工」、「分子・物質合成」の3技術領域において、設備の共同利用を促進し、産業界や研究現場が有する技術的課題の解決へのアプローチを提供するとともに、産学官連携や異分野融合を推進する。

## 6.2 名古屋大学における支援

名古屋大学は、微細構造解析領域に「エコトピア科学研究所・超高压電子顕微鏡施設」、微細加工領域にナノ関連研究センターである「先端技術研究センター、プラズマナノ工学研究センター、ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(VBL)」、分子・物質合成領域には「名古屋大学工学研究科応用化学専攻および物質制御工学専攻」が参画し、三つのすべての領域の支援体制を構築している。本事業に参加する25機関のうち、東北大、阪大とならんで3領域すべてに参画する特徴的な機関であり、名古屋大学内にてこれらの領域を横断、融合した連携を基軸に、最先端のナノテクノロジー支援を産学官の利用者に提供できる。

## 6.3 VBLにおける支援

VBLでは、本事業の前身である「中部ナノテク支援」の実績を踏まえ、化合物半導体やカーボンナノチューブをはじめとする新規材料の半導体ナノデバイス構造作製評価技術を支援する。具体的には、分子線結晶成長装置や電子ビーム描画装置をはじめとする高度な装置に加えて、フォトリソグラフィ装置、絶縁体薄膜形成装置、金属蒸着装置などの基本的な半導体プロセス技術を提供し、ナノ構造・ナノデバイス作製を可能とする。さらにこれらの構造を評価するための走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、元素分析装置、原子結合状態評価装置等の高度な評価技術を提供し、高品質ナノ構造・ナノデバイスの研究開発を支援する。

## 6.4 支援実績

電子顕微鏡の利用を中心に、52件の利用があり、開始当初から順調に利用件数を増やしている。現状、学内の利用者が多く、ナノテクノロジープラットフォーム事業の目標として、今後、学外の利用、特に企業からの利用者を増大していく予定である。

## 6.5 支援制度利用者リスト

名古屋大学VBLへのナノテクプラットフォーム申請は、支援制度を直接利用して申請される場合と、VBLの従来の課題申請の枠組みを通して併用で申請される場合がある。ここでは、ナノテクプラットフォームを利用して申請された課題のリストを掲載する。6.6節にはその成果報告をまとめた。

1	薄膜材料の試作評価	世古尚嗣	CKD 株式会社
2	プラズマ照射試料の表面構造観察	梶田 信	名古屋大学
3	ヨウ素化合物を有機分子触媒として用いる酸化的カップリング反応の開発	石原一彰	名古屋大学
4	He プラズマ照射タングステン光触媒の表面構造観察	吉田朋子	名古屋大学
5	エピタキシャルグラフェンの研究	乗松 航	名古屋大学
6	神経細胞ネットワークの形成デバイス装置の微細加工	王 志宏	名古屋大学
7	担持金属ナノ粒子触媒を用いたバイオマスの有効資源化	大山順也	名古屋大学
8	IV族半導体－金属合金酸化反応制御による強磁性ナノドットの高密度形成と時期的特性	牧原克典	名古屋大学
9	次世代半導体デバイスのための材料およびプロセスの開発研究	財満鎮明	名古屋大学
10	機能性ナノワイヤの創製と性能評価に関する研究	森田康之	名古屋大学
11	GaAs を用いたマイクロ波 AFM プローブの開発	森田康之	名古屋大学
12	医用複合材料の微細形態と組成の分析	大槻主税	名古屋大学
13	ラマン分光法を用いたグリオーマ診断の研究	夏目敦至	名古屋大学
14	ハーフメタルを用いたスピンドバイスの研究	植田研二	名古屋大学
15	機能性磁性積層膜の開発と評価	岩田 聡	名古屋大学
16	ナノバイオデバイスの開発	馬場嘉信	名古屋大学
17	GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究	本田 善央	名古屋大学
18	シリコンナノデバイス及び分子・バイオ CMOS 融合デバイスの研究	中里和郎	名古屋大学
19	高次機能ナノプロセスに関する研究	宇治原徹	名古屋大学
20	カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用	齋藤弥八	名古屋大学
21	有機低次元電子系材料における新しい光・電子応答現象の探索	岸田英夫	名古屋大学
22	高品位鉄系超伝導薄膜の MBE 成長と接合作製	生田博志	名古屋大学
23	有機ラジカル薄膜の分析	松下未知雄	名古屋大学
24	次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究	関根 誠	名古屋大学
25	量子ナノ構造デバイスの研究	大野雄高	名古屋大学
26	平面基板タイプの超小型 MI センサ素子開発	王国安	マグネデザイン
27	超臨界流体を利用した貧溶媒化法による微粒子製造	後藤元信	名古屋大学
28	磁性薄膜の磁壁を利用したスピン散乱効果の検証	桑原真人	名古屋大学
29	低コストを実現する LED 構造と製造プロセスの開発	加藤良裕	東京エレクトロン(株)
30	金属酸化物ナノロッドの構造解析とその電気的特性	徳永智春	名古屋大学
31	テンプレート分子を用いたナノカーボン物質の超精密合成	宮内雄平	名古屋大学
32	無機ナノ複合材料の開発及び特性評価	棚橋 満	名古屋大学
33	がん細胞分離・濃縮バイオデバイスの技術開発	宋 元儀	名古屋大学
34	オンチップロボティクスを基盤とする光合成細胞の機能計測	長谷川貴之	名古屋大学
35	フロー式細胞力学パラメータ計測システムの構築	杉浦広峻	名古屋大学

36	DNA の金属化	Z. Anatoly	名古屋大学
37	傾斜機能誘電体による高性能電気絶縁技術に関する研究	早川直樹	名古屋大学
38	X 線・中性子回析格子干渉計のための光学素子の作製	矢代 航	東北大学多元物質科学研究所
39	機能性光学材料の開発	森山聡	KH ネオケム株式会社
40	医療用マイクロデバイスとマイクロ流体デバイスの研究	福田敏男	名城大学
41	マイクロロボットの開発	市川明彦	名城大学
42	半導体のプロセス技術検討	武田恭英	株式会社ジェイテクト
43	顎関節の器官構築に向けた 3 次元器官培養法の開発	寺尾文恵	九州大学大学院歯学研究院
44	卵細胞の粘弾性の異方性を測る革新的マイクロロボットシステムへの挑戦	馮 林	名古屋大学
45	非侵襲生体センシング技術	室崎裕一	名古屋大学
46	細胞解析用マイクロデバイスの作製	劉 恒君	名古屋大学
47	繋ぐ技術で拓く弾性型血管の創生とバイオニックシミュレータ	浮亀光弘	名古屋大学
48	太陽光励起レーザ、単色太陽電池結合発電	加納大樹	名古屋大学
49	EB 蒸着膜の形成および密着性検討	牧田健一	東ソー株式会社
50	アルミ誘起成長法を利用した Si 薄膜の作成と固相エピタキシャル成長	高橋 勲	マテリアル理工学
51	細胞培養マイクロデバイスの開発	清水一憲	名古屋大学
52	Magnetic Sensor Fabrication	Alan Wang	Insentek Inc.



## 6.6 ナノテクプラットフォーム利用報告

課題番号 : F-14-NU-0014  
 利用形態 : 装置利用  
 利用課題名(日本語) : IV族半導体-金属合金化反応制御による強磁性ナノドットの高密度形成と磁気的特性  
 Program Title(English) : Formation of high density ferromagnetic nanodots by controlled alloying of group IV semiconductors with metals and its magnetic properties  
 利用者名(日本語) : 牧原克典<sup>1)</sup>, 張海<sup>1)</sup>, 温映輝<sup>2)</sup>, 大田晃生<sup>3)</sup>  
 Username(English) : K. Makihara<sup>1)</sup>, H. Zhang<sup>1)</sup>, Y. Wen<sup>2)</sup>, A. Ohta<sup>3)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院量子工学専攻, 2) 名古屋大学大学院電子情報システム専攻  
 Affiliation(English) : 1) Dep. Quantum Engineering, Nagoya Univ., 2) Dep. Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya Univ., 3) VBL, Nagoya Univ.

### 1. 概要(Summary)

本申請では、シリサイドやジャーマナイドのナノドットにおいて構造(サイズ、化学組成、結晶性、相構造)に依存して発現する固有の電子状態や物理現象を精密制御することを目的として、ナノドットの高密度形成技術の研究を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ・利用した主な装置

電子ビーム蒸着装置、走査型電子顕微鏡、磁気特性評価システム群

#### ・実験方法

p-Si(100)基板を 1000°C、2%O<sub>2</sub>中で酸化して形成した厚さ 3.6nmのSiO<sub>2</sub>膜上に、化学量論組成比がFe:Si=3:1になるように、Fe/Si(~2.0nm)/Fe積層構造を電子線蒸着により連続堆積した。その後、外部非加熱で、H<sub>2</sub>ガスのリモートプラズマ(H<sub>2</sub>-RP)処理を行った。H<sub>2</sub>-RP処理前後の表面形状像をAFM、磁化・帯磁特性をAGMおよびMFMにより室温で評価した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

H<sub>2</sub>-RP処理前後の表面形状像測定において、Fe(~2.0nm)/Si(~2.0nm)/Fe(~1.5nm)積層構造から面密度~4.9×10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>、平均ドット高さ~8.3nmのナノドット一括形成を確認した。さらに、AFM探針を使った電子注入・放出後の表面電位計測により個々のナノドットが電氣的に分離していることを明らかにした。形成したFeシリサイドナノドットの室温磁化特性を調べた結果、僅かながらヒステリシスが認められ(H<sub>c</sub> // 11Oe, H<sub>c</sub> ⊥ ~17 Oe)、飽和磁化値は~750emu/ccであった(Fig.1)。この結果は、DO<sub>3</sub>型Fe<sub>3</sub>Si結晶薄膜(厚さ~50nm)の報

告値と同程度であることから、規則合金DO<sub>3</sub>型 Fe<sub>3</sub>Si ナノドットの形成が示唆される。また、磁性金属コート探針(保磁力: 220 Oe)を用いてナノドットの帯磁特性を評価した結果、探針磁化方向と同一方向に試料を着磁した場合、ドットに対応する領域に探針-試料間の磁氣的引力に起因する明るいコントラストが観測された。一方、試料と探針を逆方向に着磁し、同一条件でMFM測定した場合には、斥力を反映したコントラストの反転が確認できた。これらの結果は、形成したナノドットが磁性合金であることを示しており、磁化特性の結果と矛盾しない。

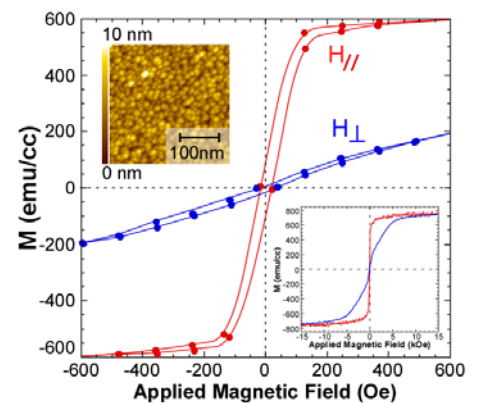


Fig. 1 Hysteresis Loops of Fe-silicide NDs at room temperature. An AFM image of Fe-silicide NDs is also shown in the inset.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 張海、牧原克典、大田晃生、壁谷悠希、宮崎誠一、「リモート水素プラズマ支援による Fe シリサイドナノドットの高密度一括形成と磁化特性評価」第 62 回春季応用物理学会、(於 東海大学)、2015 年(3 月 13 日)

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0015  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 医用複合材料の微細形態と組成の分析  
 Program Title (English) : Analyses of microstructure and composition of composite biomaterials  
 利用者名(日本語) : 大槻 主税  
 Username (English) : Chikara Ohtsuki  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

次世代の骨修復材料には、適切な機械的特性とともに細胞や組織の挙動を制御する機能の発現が求められている。この機能を満たす材料として、生体分子に類似したポリペプチドと無機結晶を複合化した骨類似型有機/無機複合体が期待されている。骨に類似した複合体を構築するには、ポリペプチドの配列した官能基によるヒドロキシアパタイト(HAp)結晶の形成の誘起が重要となる。

本研究では、有機/無機複合体を構築するための有機基板として、エラスチン類似ポリペプチドのナノシートに着目した。エラスチン類似ペプチドのナノシート表面に存在する配列した官能基は、HAp結晶の核形成を誘起すると期待される。本報告では、ナノシートの周期構造や平滑性を調べ、有機基板としての適性を評価した結果について述べる。

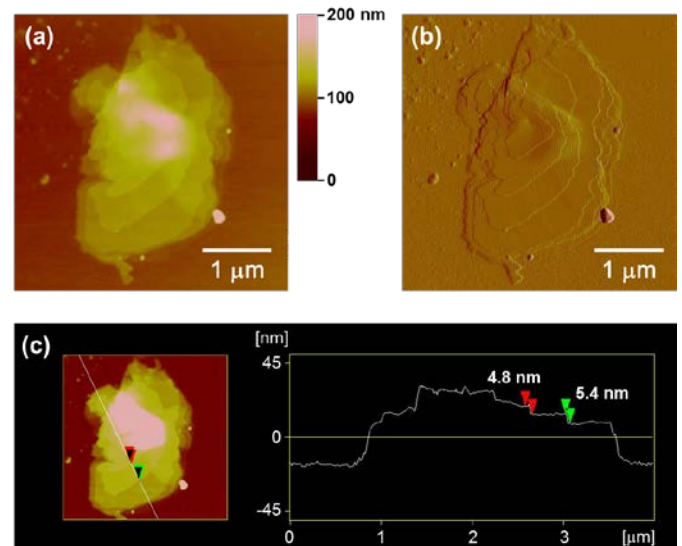
### 2. 実験(Experimental)

エラスチン類似ポリペプチドをトリフルオロエタノール(TFE)に溶解して37℃で保持し、ポリペプチド集合体を形成させた。これをマイカ基板に吸着させて自然乾燥したのち、原子間力顕微鏡(AFM, NanoScopeIIIa, ビーコ社製)で観察した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

エラスチン類似ポリペプチドをTFE中で1週間保持したあとに得られた集合体のAFM像をFigure 1に示す。高さ像(Figure 1(a))より、幅2~3 μm程度、高さ150 nm程度の平板の集合体が観察された。集合体表面の振幅像(Figure 1(b))に、明確なステップ構造が観察された。高さ像の断面解析(Figure 1(c))より、ステップの表面は平滑で、ひとつのステップは4~6 nmになることがわかった。このように明確なステップ構造が観察されたことから、ポリペプチドは分子が配列した結晶構造を形成してい

る可能性が高い。エラスチン類似ポリペプチドのナノシートは、分子の結晶性に由来する配列した官能基を持ち、HAp結晶の核形成を誘起する基板になり得ると期待される。



**Figure 1.** AFM images of a nanosheet of elastin-like polypeptides adsorbed on a mica substrate. (a) height image, (b) amplitude image, and (c) heights of layers determined from the section analysis.

### 4. その他・特記事項(Others)

参考文献

1) D. H. T. Le, R. Hanamura, D.-H. Pham, M. Kato, D. A. Tirrell, T. Okubo, A. Sugawara-Narutaki, *Biomacromolecules*, **14**, 1028-1034 (2013).

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0016  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : プレーナーパッチクランプ基板製作  
 Program Title (English) : Fabrication of planar patch-clamp chip  
 利用者名(日本語) : 宇理須 恒雄、王 志宏、宇野 秀隆  
 Username (English) : T. Urisu, Z-H Wang, H. Uno  
 所属名(日本語) : 名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター  
 Affiliation (English) : Green Mobility Collaborative Research Center, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

我々のグループで開発を進めている、培養型プレーナーパッチクランプ技術で用いる基板の開発で、ナノプラットの各種微細加工装置を利用した。目指す基板の断面構造を Fig.1 に示すが、2 ミクロン系の貫通穴形成が最も重要な技術課題で、従来は、ポリカーボネイトを基板材料とし、ホットエンボスで微細貫通穴以外の部分を成型し、微細貫通穴を収束イオンビームで加工していたが、コストの面で実用化の最大の障害となっていた。

今回、基板材料を Si に変更し、ボッシュプロセスで微細加工を行うことを試みたが、本課題では、2 ミクロンのパターン形成の時に用いるホットマスクをレーザー描画装置で作成した。

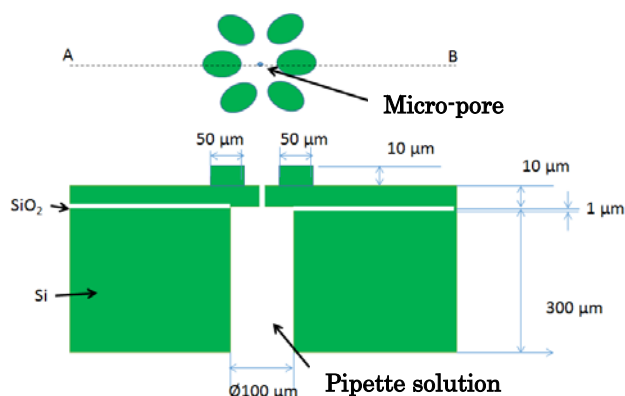


Fig. 1 Cross section of the incubation-type planar patch-clamp chip, and the top view of the cell cage pattern.

### 2. 実験(Experimental)

•利用した主な装置  
 レーザー描画装置

#### •実験方法

斎藤清範氏にお願いし、レーザー描画装置により 2 ミクロン微細パターンを持つホットマスクを製作していただいた。このマスクを用い、Si 基板表面にレジストパターンを形成し、そののちボッシュプロセスにより、微細貫通穴を形成した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

3 月中に上記の予備実験を終え、良好な結果を得た。結果を Fig.2 に示す。

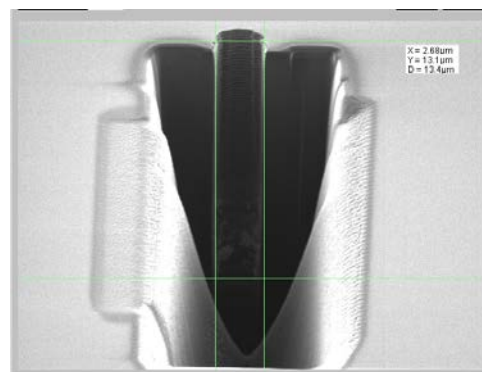


Fig.2 It has been certified that micro-pore of the planar patch clamp chip can be formed by the Bosch process (100 cycle). Diameter: 2.7  $\mu\text{m}$ , Depth: 18.5  $\mu\text{m}$ .

### 4. その他・特記事項(Others)

•戦略的創造研究推進事業(CREST)「光神経電子集積回路開発と機能解析・応用」(H21-26)及び「培養型プレーナーパッチクランプ」(H26-31)の活動として実施。前者ではイオンチャンネル電流計測用基板として利用。後者では単一細胞解析用基板として利用。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NM-1234  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : キラル金ナノ構造体により誘起されるねじれた光場中でのキラル結晶化制御  
Program Title (English) : Control of Crystal Chirality using Superchiral Light Filed Induced by Au Chiral Nanostructure  
利用者名(日本語) : 新家寛正<sup>1)</sup>, 宇治原徹<sup>2)</sup>  
Username (English) : H. Niinomi<sup>1)</sup>, T. Ujihara<sup>1)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院工学研究科  
Affiliation (English) : 1) Nagoya University, 2)

### 1. 概要(Summary)

光と金属ナノ微細構造との相互作用により誘起される金属表面の自由電子の集団運動である表面プラズモンにより増強された電場は、新たな光-物質相互作用をもたらすことが期待されている。金属ナノ構造体にキラリティを付与した場合、その表面プラズモン増強電場の近接場成分において極度にねじれた光が発生し、このねじれた光が物質のキラリティと左右非対称に強く相互作用することが報告されている。我々は、このねじれた光場中でキラル結晶化を誘起することにより結晶キラリティ制御を実現すべく、キラル金ナノ構造体を作成することを目的として名古屋大学ナノテクノロジープラットフォームの設備を利用して微細加工を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ・利用した主な装置

電子線描画装置、汎用触針式プロファイラーDektak

#### ・実験方法

電子線描画装置を用いて、ガラス基板上に一辺400nmの卍型を構成単位とした100nm間隔の周期パターンのレジスト膜を500 $\mu$ m四方の広さで作成し、金薄膜を蒸着後、リフトオフすることにより、キラル金ナノ構造体を作成した。また、汎用触針式プロファイラを用いて作成したキラル金ナノ構造体の厚さを測定した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

微細加工実験により得られたキラル金ナノ構造体の走査型電子顕微鏡造をFig.1に示す。500 $\mu$ m四方のパターン描画の大部分に設計通りの構造体を作成することに成功した。しかし、薄膜の厚みに不均質性が観察された(Fig.1左)。また、金ナノ構造体構成単位に着目すると、歪んだ卍型がところどころ形成していることが分かった

(Fig.1右)。薄膜の厚みの不均質性は、ガラス基板のキズ・汚れに起因していることが考えられる。また、卍の歪は、電子線描画の際に集光電子線の進行方向がガラス基板のチャージアップによって曲げられたことが原因であると考えられる。今後、ガラス基板の研磨を行うことにより、薄膜厚みの不均質化を抑制し、また、適切な導電性エスペイサーを露光前に塗布し、基板のチャージアップを防ぎことにより、より良質なパターンを作成していく。

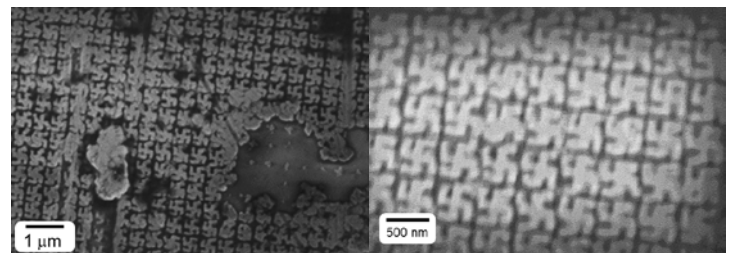


Fig. 1 Scanning electron microscopic images of gammadion-type chiral Au nanostructure fabricated with electron beam lithography. (Left) 13000 of magnification (Right) 30000 of magnification

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

- E. Hendry *et al.*, Nat. Nanotech. 5, (2010), 783.  
V. K. Valev *et al.* Adv. Mater., 25(18), (2013), 2517.

・加藤剛志様、大島大輝様(名古屋大学エコトピア科学研究所岩田研究室)に感謝申し上げます。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

利用課題番号 : F-14-NU-0021  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : シリコンナノデバイス及び分子・バイオ CMOS 融合デバイスの研究  
ーバイオ CMOS 融合デバイス実現のための SEM を用いた電極観察ー  
Program Title(English) : Observation of electrode formation by using SEM for developing Bio-CMOS integrated device  
利用者名(日本語) : 太田 晶子、新津 葵一、中里 和郎  
Username(English) : S. Ota, K. Niitsu, K. Nakazato  
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
Affiliation(English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

バイオ CMOS 融合デバイス実現にむけて、電子顕微鏡による電極観察を行った。近年、微細化に限界が見えつつあるシリコン半導体集積回路の次世代アプリケーション創成技術として、バイオ CMOS 融合デバイスが注目を浴びている。本課題においては、バイオ CMOS 融合デバイスにおける最重要基盤技術である電極形成における観察を行うことを目的としている。

### 2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置  
走査型電子顕微鏡

#### ・実験方法

無電解金メッキ法を用いて、金電極の形成を行った。金はイオン化傾向の観点からバイオ CMOS 融合デバイスにおいて最も適した材料であるが、従来の CMOS 製造プロセスへの導入には適しておらず、CMOS プロセス後の後工程で作成する必要がある。後工程プロセスとしては、コンタクトフォトリソグラフィを用いた手法が広く使用されてきたが加工精度の限界により電極小型化が困難であった。本研究においてはより小さいサイズの電極を作成するために、無電解金メッキ法を活用した。

SEM を用いて、表面観察をおこなった。表面観察を行った後に電気化学特性の評価をおこなった。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 に SEM による電極観察結果を示す。CMOS 集積回路上への電極形成の確認に成功した。

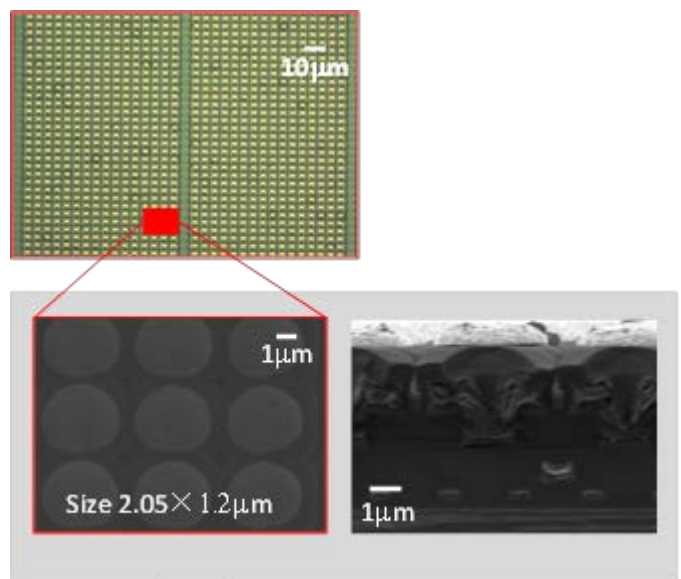


Fig.1 SEM observation of the electroless-plated Au microelectrode array on CMOS integrated circuit.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) S. Ota, K. Niitsu, H. Kondo, M. Hori, and K. Nakazato, "A CMOS Sensor Platform with 1.2  $\mu\text{m} \times 2.05 \mu\text{m}$  Electroless-Plated 1024  $\times$  1024 Microelectrode Array for High-Sensitivity Rapid Direct Bacteria Counting," in Proc. IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS 2014), Oct. 2014, pp. 460-463.

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0022  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用  
Program Title (English) : Growth Control of Nanocarbon Material and Application to Electron Source  
利用者名(日本語) : 齋藤 弥八, 安坂 幸師, 中原 仁  
Username (English) : Y. Saito, K. Asaka, H. Nakahara  
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院 工学研究科  
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

グラフェンは炭素原子がハニカム格子に配置された単原子厚さの炭素の同素体である。グラフェン中の価電子はその速度が波長によらず一定(光速度の 300 分の1)、電荷キャリアの高い移動度、機械的強靱性と柔軟性、高い熱伝導率、高い光透過性などの特異な物性を有し、これらの特性を生かした高周波トランジスタ、スピントロニクス、透明導電膜などへの応用研究が活発に展開されている。我々は、アルゴン雰囲気中での 6H-SiC 単結晶の熱分解によるグラフェン形成において、ステップ端でのグラフェンの盛り上がり成長およびリング状グラフェンの成長を新たに見出した。

### 2. 実験(Experimental)

6H-SiC 単結晶基板の研磨された Si 面(0001)に Si を 2 layers 堆積し、それを Ar ガス中での通電加熱により形成された(0001)面上のグラフェンを反射高速電子回折(RHEED)、表面 X 線回折、原子間力顕微鏡(AFM)、STM/SEM 複合装置、顕微ラマン評価装置により評価した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

超高真空中あるいは低圧(~0.05 気圧以下)Ar ガス中での SiC の熱分解では、ステップエッジのトップテラスの窪みにグラフェンが成長することが従来から知られているが、これに対して、Ar ガス圧 0.3 気圧の雰囲気中、1675°Cの熱処理温度を行なうと、ステップエッジのトップにおいて、テラスの上に盛り上がったグラフェンがステップに沿って縞状に成長することを今回新たに見出した。この成長形態は、既報の成長様式とは全く異なり、グラフェン成長機構に関して新たな知見を与えている。今回の凸状成長は、分解した炭素原子がテラス上を拡散し、エッジで核生成したことを示唆している。実際に、この成長は炭素原子の昇華が抑制される Ar ガス中での SiC のグラフェン

成長初期において観察される。このテラス上に盛り上がって成長したグラフェンにおいては、その端が SiC と結合していないので、自由なグラフェンとしての性質が期待される。

また、リングの形態を持つグラフェンが成長することを新たに見出した。このグラフェンリングの直径は約 500nm であり、SiC の 3-bilayer の高さを持つピット内に三角形の形態に成長し、その端はアームチェア型であった。このグラフェンリングの中心は、偏心していた。偏心したグラフェンリングでは、光学アンテナとして、電磁波エネルギーの局在化に優れているとの理論予測があるので、偏心したグラフェンリングの選択成長が可能となれば、フォトニクスへの研究展開が期待される。

### 4. その他・特記事項(Others)

なし

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) A. Ruammitree, H. Nakahara, Y. Saito, Appl. Surface Sci. Vol. 307 (2014) pp.136–141.
- (2) A. Ruammitree, H. Nakahara, Y. Saito, Surface & Interface Analysis Vol. 46 (2014) pp. 1156–1159.
- (3) C. Wang, H. Nakahara, K. Asaka, Y. Saito, 第 47 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, 平成 26 年 9 月 3 日.
- (4) A. Ruammitree, H. Nakahara, Y. Saito, 第 47 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, 平成 26 年 9 月 4 日.

### 6. 関連特許(Patent)

なし

課題番号 : F-14-NU-0023  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究  
 Program Title (English) : Study of Growth and evaluation of micro-structure GaN  
 利用者名(日本語) : 鄭 柄午 , Bae SIYOUNG , 本田 善央 , 天野 浩  
 Username (English) : J. BYUNGOH, B. SIYOUNG, Y. Honda , H. Amano  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

窒化物半導体は青色発光ダイオードに代表される光デバイスに利用されてきている。これまでに 200lm/W を超える白色 LED が開発され、一般照明から車のヘッドライトのような照明にとって代わってきている。しかしながら、これらの LED を構成する GaN 結晶は非常に多くの転位が存在しており、効率向上の可能性が未だ残されている。GaN ナノコラム結晶を用いると、転位の伝搬が抑制可能であり、光取り出し効率も高く、さらに表面積を大きく出来ることから更なる高品質な光デバイスに応用できると考えられる。そこで、本研究では GaN ナノコラム成長技術と光デバイス応用を目的とし、微細構造の作製を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ・利用した主な装置

走査電子顕微鏡, ICP エッチング装置

#### ・実験方法

サファイア基板上に成長した GaN テンプレートの上に、スパッタリングを用いて SiO<sub>2</sub> 膜を堆積し、ナノインプリントにより直径 250nm のパターンを作製した。結晶成長は TMGa 及び NH<sub>3</sub> を原料とし、III 族, V 族を交互に供給する ALE 成長により行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. に様々な条件下で成長したナノコラムの鳥瞰 SEM 像を示している。a) にナノコラムの模式図を示す。本構造では、挿入図にあるように InGaN MQW 等を作製することで高効率の LED に応用が可能である。本構造の室温における PL 発光特性を b) に示す。363nm に急峻なバンド端の発光が得られており、550nm 付近のイエロー発光が非常に弱い。このことから、光学的に優れた結晶が得られていることが分かる。c)-e) には様々な条件において得ら

れた結晶の SEM 像を示しているが、成長温度が高く、TMG 供給量が少ない場合に縦方向への成長速度が横方向速度に対して相対的に早く、e) の像に示したような、より長尺なナノコラムが得られることが分かった。

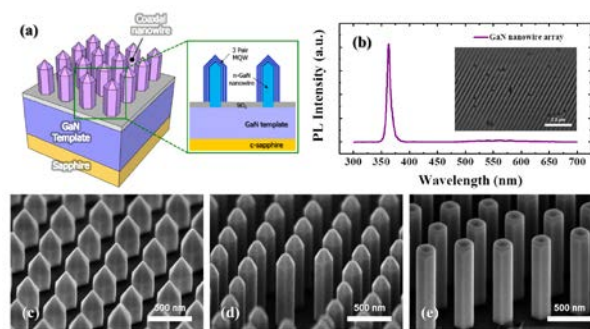


Fig. GaN nanocolumns grown by MOVPE. a) Schematic image, b) PL spectrum, c-e) Nanocolumns dependence on TMG flow rate.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) B.O. Jung, S.Y. Bae, S.Y. Kim, S. Lee, J.Y. Lee, D.S. Lee, Y. Kato, Y. Honda and H. Amano, "Highly ordered catalyst-free InGaN/GaN core-shell architecture arrays with expanded active area region" Nano Energy (2014) Vol. 11, 294-303
- (2) B.O. Jung, S.Y. Bae, S.Y. Kim, D.S. Lee, Y. Honda, and H. Amano, "Selective area grown GaN nanowire based InGaN/GaN MQWs coaxial array : structural characterization and luminescent properties" 2014/11/29-12/7, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit (Boston, USA)

### 6. 関連特許(Patent)

なし。



利用課題番号 : F-14-NU-0024  
利用形態 : 装置利用  
利用課題名 (日本語) : 有機低次元電子系材料における新しい光・電子応答現象の探索  
Program Title (English) : Search for novel optical and electronic responses  
in low-dimensional organic electronic materials  
利用者名 (日本語) : 岸田英夫、小山剛史、鶴沼毅也、山田成紀、松野泰己、石原圭一郎  
Username (English) : H. Kishida, T. Koyama, T. Unuma, N. Yamada, T. Matsuno, K. Ishihara  
所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary):

共役系高分子は柔らかい構造をもち、ドーピングにより高い電気伝導性を示す。光学的には、ドーピングによって生じるポーラロン準位に起因して赤外光領域に吸収が現れ、元の $\pi$ 、 $\pi^*$ バンド間の励起子吸収(可視光領域)が減少する。これらの特徴を活かし、フレキシブルな透明電極として共役系高分子の応用が期待されている。特に、ポリチオフェン poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) が poly(styrenesulfonate) (PSS) によって化学的にドーブされた PEDOT-PSS は応用的観点から広く研究されている。

透明電極への応用上、光学応答や光励起状態の詳細を知ることは重要であるが、PEDOT-PSSの光励起状態の緩和過程はほとんど知られていない。我々は、PEDOT-PSSの光励起状態の緩和の研究を行ってきた。今年度は、PEDOT-PSSおよびPEDOTとポリエチレングリコールの重合体が過塩素酸によってドーブされた PEDOT-ClO<sub>4</sub>に対して、フェムト秒過渡吸収分光(ポンプ・プローブ分光)および時間分解発光分光による研究を行った。その研究において、ナノテクノロジープラットフォームの装置を利用した。ここでは、PEDOT-ClO<sub>4</sub>に対してポンプ・プローブ測定を行った研究について報告を行う。

### 2. 実験(Experimental):

スピコーティング法により成膜されたPEDOT-ClO<sub>4</sub>の膜厚を、段差計Dektak150を用いて測定した。光学測定は当研究室に設置されている装置を用いて行った。ポンプ・プローブ測定では、フェムト秒チタンサファイアレーザーの再生増幅パルス(光子エネルギー1.55eV)を用いた。このパルスの二次高調波をポンプ光として使用し、再生増幅パルスを水セルに照射することで自己位相変調によ

り発生した白色光パルスをプローブ光として使用した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion):

ポンプ光照射直後の過渡吸収スペクトルから照射前のスペクトルを差し引いた差分吸収スペクトルでは、およそ2.1eV より高いエネルギー位置にて吸収減少が観測された。ドーブされていない PEDOT の吸収スペクトルとの比較から、観測された吸収減少は、 $\pi$ 、 $\pi^*$ バンド間の励起子吸収帯の退色であることが示唆される。差分吸収スペクトルの時間発展から、この吸収減少は 10ps 程度で回復することがわかった。

### 4. その他・特記事項(Others):

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation):

- (1) T. Koyama, A. Nakamura, H. Kishida, Microscopic mobility of polarons in chemically doped polythiophenes measured by employing photoluminescence spectroscopy, *ACS Photonics* **1**, 655 (2014).
- (2) 松野泰己, 小山剛史, 岸田英夫, “導電性高分子 PEDOT-ClO<sub>4</sub>膜のフェムト秒過渡吸収分光”, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A2-9, 平成26年9月18日, 北海道大学

### 6. 関連特許(Patent):

なし。

課題番号 : F-14-NU-0025  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究  
 Program Title (English) : Studies on advanced functional processes for the next generation nano-devices  
 利用者名(日本語) : 関根 誠  
 Username (English) : M. Sekine  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

近年、燃料電池は発電効率がよく地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を排出しないため注目されている。燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池は、低温で動作するため小型化が可能であり燃料電池車等への応用が期待されている。固体高分子形燃料電池の電極は、一般的にカーボンブラックと白金触媒により構成されている。しかし、カーボンブラックは化学安定性が低く劣化されやすく、白金は貴金属であるため高コストになってしまう問題点がある。そこで、より化学安定性の高いカーボンナノ材料や白金代替触媒に向けた研究が進められてきた。近年の白金代替触媒の研究で鉄等の遷移金属元素と炭素と窒素の結合が触媒性能をもつことが報告されている<sup>[1]</sup>。

本研究室では液中プラズマを用いたナノグラフェンの合成法を開発し、従来と比較して高速かつ高結晶性なナノグラフェンが合成可能である<sup>[2]</sup>。そこで本研究では液中プラズマを用いてナノグラフェンと窒素、鉄の複合材料合成とその構造解析を目的としている。

### 2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置

X線光電子分光装置

・実験方法

ビーカー下部にナノグラフェンの原料であるエタノールとFe錯体を合計300ml導入し(Fe錯体の量を0ml,3mlと変化させた)、電源電圧60Hz 10kV、窒素流量10slm、合成時間は60minとしてそれぞれ実験を行った。合成後濾過器を用いてナノグラフェンを捕集して、X線光電子分光法(XPS)にて構造解析を行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1は合成したナノグラフェンにおけるXPSスペクトル

である。酸素還元反応においてグラファイト型の結合を持った窒素が寄与しているという報告がある。Fe錯体の量が増加する程、それぞれの窒素と炭素の結合型(ピロール型、ピリジン型、グラファイト型)の組成比が異なった。しかしながらナノグラフェン中の窒素と炭素の結合の多さはFe錯体の量が増加する程少なくなった。このことから鉄と炭素の結合、窒素と炭素の結合の合計には限界があり、鉄との結合が増えると窒素との結合が減少すると考えられる。今後は触媒活性の議論として鉄による影響と窒素による影響を突き詰めていき、ナノグラフェンの原子ドープメカニズムの解明を行っていく必要があるのではないかと考える。

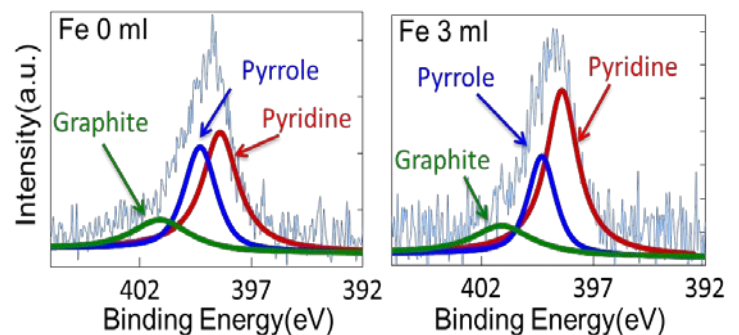


Fig.1 XPS spectra of nano-graphene.

### 4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] J. Ozaki et al.: Electrochim. Acta. **55** (2010) pp. 1864 - 1871
- [2] T. Hagino et al.: Applied Physics Express, **5** (2012) 035101.

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0028  
利用形態 : 機器利用  
Program Title (English) : Magnetoresistive Magnetic Field Sensor Fabrication  
利用者名(日本語) : 王國安, 袁輔德, 高培鈞  
Username (English) : Wang Guo Ann, Yuan Fu Te, and Kao Pei Chung  
所属名(日本語) : 愛盛科技  
Affiliation (English) : iSentek Inc.

### 1. 概要(Summary)

Magnetic field sensor used as compass in intelligence phones, tablets, and portable devices becomes more and more important due to the increasing needs of various local-based services. The motivation of this study is to develop 3-axis MR-based magnetometers with compact size and high sensitivity.

### 2. 実験(Experimental)

Facility used:

Laser lithography, sputter system, magnetic field annealing, spin coater, exposer, AGM, hot plate, alpha-step.

Experiment:

In the first stage, the focus is placed on processing and basic geometry optimization. For AMR, the optimization includes thin film deposition, thickness, and barber-pole geometry; for GMR, it contains field cooling condition of prepared GMR films, patterned element shape, width, length, gap, etc. Electric and magnetic properties are characterized by measurements of MR and AGM.

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

For AMR, we have prepared Ta/NiFe(Py)/Ta films with three different thickness of Py layer for sensing stripes. The tapered Py stripes were successfully formed by RIE, although slight rounding of the taper-ends appeared as shown in Fig. 1. The precision of exposure needs to be improved. The fabrication of barber-pole structure failed. The exposure and development of the photo resistor seems okay, but the lift-off process failed. The removal of metal (Au) film with photo resistor underneath ripped off the patterned parts as shown in Fig. 1. This reflects the insufficient adhesion of electrode on substrate. Thinner metal and thicker photo resistor could be helpful. Additionally, multilayered electrode is also an option to enhance the adhesion.



Fig. 1 Failure mode of AMR element.

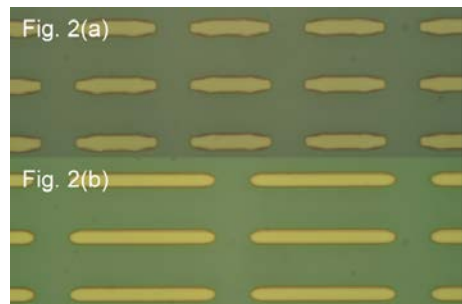


Fig. 2 Shape GMR element.

For GMR, the first task is to form a pinning direction of the pinned layer via magnetic field annealing. After the heat treatment with external field of  $\sim 2.5$  kOe, the pinning direction is found perpendicular to the field direction. The photo mask needs to be rotated by 90 degree. The patterning of GMR element was done by RIE. The quality of fabricated photo mask is good, but the resolution of the exposure is not sufficient for the 1- $\mu$ m-wide patterns. No patterns of such dimension were formed. For the 2- $\mu$ m-wide elements showed in Fig. 2(a), designed shape of sharp ends and the body were distorted. The distortion of 3- $\mu$ m-wide structures was smaller, but end-rounding was still obvious as shown in Fig. 2(b). It can be conclude that high precision exposure is essential for our element fabrication.

### 4. その他・特記事項(Others)

•We acknowledge Prof. Satoshi Iwata, Prof. Takeshi Kato, and Dr. Daiki Oshima for their great help on micro-processes.

利用課題番号 : F-14-NU-0030  
 利用形態 : 装置利用  
 利用課題名 (日本語) : 高品位鉄系超伝導薄膜の MBE 成長と接合作製  
 Program Title (English) : MBE growth and junction fabrication of iron-based superconductors  
 利用者名 (日本語) : 角谷直紀、千原真志、藤本亮祐、中村伊吹、荒井健太、畑野敬史、生田博志  
 Username (English) : N. Sumiya, M. Chihara, R. Fujimoto, I. Nakamura, K. Arai, T. Hatano, H. Ikuta  
 所属名 (日本語) : 名古屋大学  
 Affiliation (English) : Nagoya University

## 1. 概要 (Summary)

新規高温超伝導体として注目を集める鉄系超伝導体NdFeAs(O,F)と $A\text{Fe}_2(\text{As,P})_2$  ( $A\text{E}=\text{Ba, Ca}$ )の高品位薄膜成長に取り組むとともに、トンネル接合作製した。これらの薄膜の詳細な評価と接合作製に必要な微細加工にナノテクPFを活用した。

## 2. 実験 (Experimental)

### ・利用した主な装置

フォトリソグラフィ装置、RIE エッチング装置、レーザー描画装置、電子ビーム蒸着装置、段差計

### ・実験方法

薄膜成長には分子線エピタキシー法を用いた。得られた薄膜はX線回折や抵抗率測定、オージェ電子分光法による組成の深さ分析等により評価した。また、ナノテクPFの装置を利用して接合作製した。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

我々は、鉄系で超伝導転移温度( $T_c$ )が最高の系であるNdFeAs(O,F)の薄膜成長に成功しているが、従来は母相NdFeAsO薄膜上にNdOFを成長し、そこからのF拡散により超伝導薄膜を得ていた。しかし、接合作製上、最上層に異相が存在するのは望ましくない。そこで、成膜条件を詳細に再検討し、特にマイグレーション向上の工夫をしたところ、NdFeAs(O,F)薄膜の直接成長に成功した。ただし、再現性がまだ不完全であり、今後はさらなる最適化が必要であると考えている。

一方、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ については、既に超伝導転移の鋭い、高品位な薄膜が得られている。そこで、これらの薄膜上に超伝導/絶縁体/常伝導金属のトンネル接合作製した。Fig. 1に接合断面図と、絶縁層を成膜した後の接合エリア付近の写真を示す。絶縁体には $\text{CaF}_2$

を用いた。 $\text{CaF}_2$ は膜厚を10 nmまで増加させたが、電流-電圧特性にアンドレーエフ反射に起因すると考えられる非線形性が見られたものの、依然、リーク電流が大きい。これは、 $\text{CaF}_2$ が島状成長するためにピンホールが多く生じたためと考えられる。今後は、絶縁体に用いる材料選択を含め、絶縁体層の最適化が必要であると考えている。また、NdFeAs(O,F)の接合作製にも取り組む予定である。

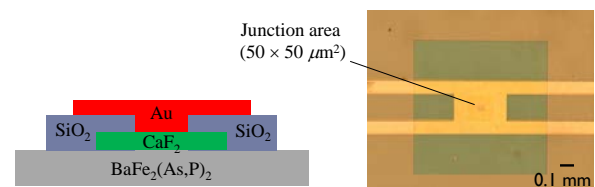


Fig. 1 A schematic cross-section drawing of the junction prepared on  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  thin film (left) and a micrograph after the deposition of  $\text{CaF}_2$  layer (right).

## 4. その他・特記事項 (Others)

・SICORP (JST) 「鉄系超伝導体デバイスの物理的・工学的基盤の構築」

## 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) N. Sumiya *et al.*, "Growth of a smooth  $\text{CaF}_2$  layer on NdFeAsO thin film" J. Phys.: Conf. Ser. **507** (2014) 012047.
- (2) F. Kurth *et al.*, "Unusually high critical current of clean P-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  single crystalline thin film" Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 072602.
- (3) H. Ikuta, "Thin film growth of  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  and NdFeAs(O,F) on single-crystal and IBAD-MgO buffered substrates" CCA2014 (invited), 2014年12月3日

## 6. 関連特許 (Patent)

なし

利用課題番号 : F-14-NU-0031  
利用形態 : 装置利用  
利用課題名 (日本語) : 量子ナノ構造デバイスの研究  
Program Title (English) : Study on quantum nanostructure devices  
利用者名 (日本語) : 大野雄高  
Username (English) : Y. Ohno  
所属名 (日本語) : 名古屋大学  
Affiliation (English) : Nagoya University

### 1. 概要 (Summary) :

高い柔軟性と性能を兼ね備えたカーボンナノチューブ (CNT) 薄膜をフレキシブルデバイスに応用する研究を推進するため、ベンチャービジネスラボラト (VBL) に設置されている各種装置を利用した。その結果、フレキシブルで高性能な CNT バイオセンサを実現するなどの成果を得た。

### 2. 実験 (Experimental) :

これまでに、CNT を用いたバイオセンサの報告は数多くあるものの、一般的な溶液プロセスや素子プロセスに由来する CNT 表面の汚染の影響については、センサ応用の場合には特に重要であるにもかかわらず、ほとんど調べられていない。本研究では、(1) ドライ転写プロセスによる CNT 薄膜形成と、(2) 素子プロセス中の保護膜導入により、清浄な表面を持つ CNT 薄膜バイオセンサを柔軟なプラスチックフィルム上に実現し、その特性を評価した。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion) :

図 1 はPEN基板上に作製したCNT薄膜バイオセンサである。電気化学的特性を $K_4[Fe(CN)_6]$ のサイクリックボルタンメトリにより評価したところ、典型的な微小電極の静特性を示し、高い電子交換速度を持つことを明らかにした。CNT薄膜表面に金微粒子を電気化学的に析出させ、反応点の面内分布を調べ、従来手法により作製したCNT薄膜と比較し、良好な面内均一性をもつことを確認した。また、CNT薄膜電極の電気化学的な安定性について、神経伝達物質の一種であるドーパミンのサイクリックボルタンメトリ測定を繰り返すことにより検証し、市販のカーボンファイバー電極や金電極に比べて、高い電気化学的安定性をもつことを明らかにした。

### 4. その他・特記事項 (Others) :

今後はバイオセンサとセンシングアンプ等の機能回路を集積し、ウェアラブルスマートセンサなどの構築を目指す。

### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

M. Maeda, J. Hirotsu, R. Matsui, K. Higuchi, S. Kishimoto, T. Tomura, M. Takesue, K. Hata, and Y. Ohno, "Printed, short-channel, top-gate carbon nanotube thin-film transistors on flexible plastic film", Appl. Phys. Exp. 8, 045102 (2015).  
F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, and K. Matsuda, "Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers", Nature Commn. 6, 6305-1-4 (2015).  
N. Fukaya, D. Y. Kim, S. Kishimoto, S. Noda, and Y. Ohno, "One-Step Sub-10 um Patterning of Carbon-Nanotube Thin Films for Transparent Conductor Applications", ACS Nano 8, 3285-3293 (2014).

### 6. 関連特許 (Patent) :

なし。

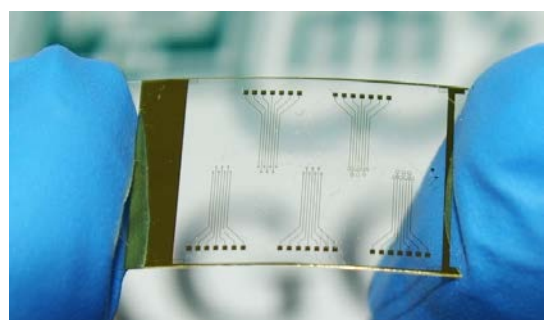


図1. PEN基板上に作製したCNT薄膜バイオセンサ。

課題番号 : F-14-NU-0032  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 有機薄膜ラジカルの分析  
 Program Title (English) : Investigations on organic radial thin film  
 利用者名(日本語) : 南條知紘<sup>1)</sup>, 松下未知雄<sup>1)</sup>, 阿波賀邦夫<sup>2)</sup>  
 Username (English) : C. Nanjo<sup>1)</sup>, M. M. Matsushita<sup>2)</sup>, K. Awaga<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院理学研究科, 2) 名古屋大学物質科学国際研究センター  
 Affiliation (English) : 1) Graduate School of Science, Nagoya University, 2) RCMS, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

有機薄膜太陽電池等に用いられるバルクヘテロ接合構造においては、2種類の有機材料(ドナー分子/ホール輸送材料・アクセプター分子/電子輸送材料)がそれぞれパーコレーション経路を形成していると言われていたが、実験的な証拠は示されて来なかった。本研究では、有機ラジカル分子である VOPc と VOTTPDz を用いてバルクヘテロ構造を作成し(Fig.1)、ゲート電極から静電的にキャリア注入を行うことで、膜界面における電荷輸送能を検討した。

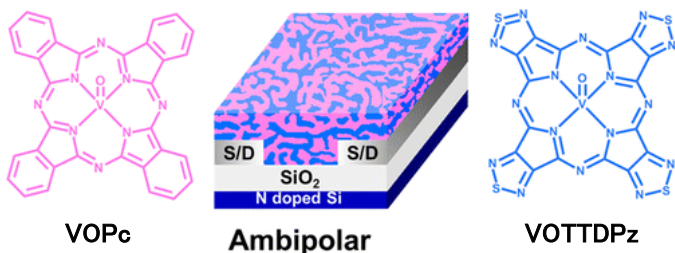


Fig. 1. Molecular structures of VOPc and VOTTPDz and schematic drawing of bulk-hetero junction device.

### 2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置  
 段差計

・実験方法

真空蒸着装置により、ドナー分子・アクセプター分子である VOPc と VOTTPDz を表面酸化シリコン基板上に同時に蒸着し、FET 素子構造を作成した。2種類の分子の蒸着比率を変化させ、その膜の FET 測定を行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

共蒸着膜のトランジスタは、いずれの比率においても両極性動作を示した。Fig.2 に共蒸着膜中に含まれる VOPc と VOTTPDz の比率(x 及び 1-x)に対する移動度の系統的な変化を示す。VOPc の含有率が高いほどホール移動度が高く、VOTTPDz の含有率が高いほど電子移

動度が高く、2次元の臨界パーコレーション濃度である 0.44 以下で、いずれもほぼ0となるのが判る。以上の結果から、バルクヘテロ構造におけるパーコレーション的キャリア輸送特性が実験的に証明された。

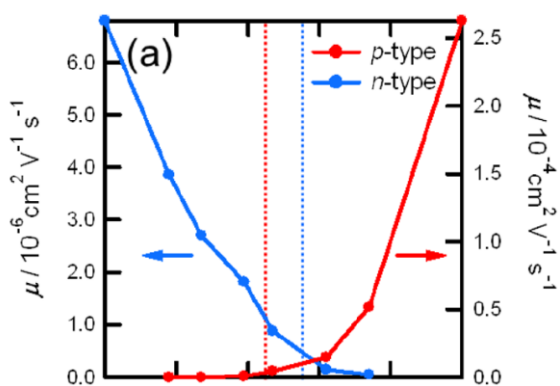


Fig. 2. Composition dependence of the transistor parameters for the thin film of (VOPc)<sub>x</sub>(VOTTPDz)<sub>1-x</sub>: p- and n-type mobilities.

### 4. その他・特記事項(Others)

・南條知紘 第8回分子科学討論会 優秀講演賞受賞  
 受賞 (平成26年9月21-24日)

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Nanjo, Chihiro; Fujimoto, Takuya; Matsushita, Michio M.; Awaga, Kunio, “Ambipolar Transport in Phase-Separated Thin Films of p- and n-Type Vanadylporphyrazines with Two-Dimensional Percolation”, Journal of Physical Chemistry C (2014), 118(26), 14142-14149.
- (2) 南條知紘, 藤本卓也, 松下未知雄, 阿波賀邦夫, “有機相分離薄膜におけるキャリア輸送と混合比率に依存した電子構造変化”, 第8回分子科学討論会, 平成26年9月24日(広島大学東広島キャンパス).

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-14-NU-0034  
 \*支援課題名 (日本語) : 超臨界流体噴霧による天然有価物の微粒子化  
 \*Program Title (in English) : Microparticulation of valuable substances by supercritical fluid  
 \*利用者名 (日本語) : 後藤元信  
 \*Username (in English) : Motonobu Goto  
 \*所属名 (日本語) : Nagoya University  
 \*Affiliation (in English) : 名古屋大学

※概要 (Summary) :

超臨界CO<sub>2</sub>と植物由来疎水性色素であるカロテノイドを溶解した有機溶媒を、同軸二重ノズルの内管と外管から各々噴射して、均一混合することにより、溶媒溶存色素を超臨界CO<sub>2</sub>で貧溶媒化することで、従来技術では製作が困難だった、疎水性色素のサブμm粒子を作成した。

※実験 (Experimental) :

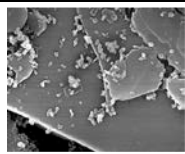
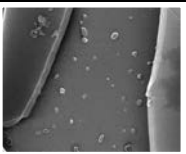
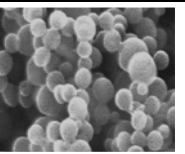
使用する微粒子化槽は一般的には円柱型が用いられるが、チューブ型に変更することで粒子にどのような影響が与えられるかを検討した。

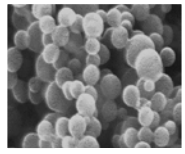

圧力 14 MPa、温度 40 °Cを固定し、溶液流量 (0.25 ~ 0.1 mL/min)、超臨界CO<sub>2</sub>流量 (10~20) の条件域において、得られるカロテノイド粒子の粒径分布との関連性を電子顕微鏡観察によって把握した。カロテノイドのサブμm粒子化に適した条件を解明した。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

カロテノイドの一種であるβカロテンの微粒子化の結果を例に示す。溶液流量一定で、CO<sub>2</sub>流量を変化させた場合、得られた粒子は流量に伴ってプレート状の大きな粒子から球形の微細なナノ粒子となった。一方、溶液流量依存性試験では、溶液流量の増加に伴って微細な球形粒子からかなりサイズの大きい不定形粒子へと変化した。これは、カロテノイド溶液に対し超臨界CO<sub>2</sub>をより多く吹き込むことで、効率よくミキシングでき、貧溶媒化が促進されることにより粒子が

微細化すると考えられる。また、CO<sub>2</sub>流量を増加することで噴霧後の液滴自体が細くなるため、粒子結晶の成長を抑制していることも考えられる。本電子顕微鏡観察により、当初の研究計画を達成できた。

CO <sub>2</sub>	5 mL/min	10 mL/min	20 mL/min
溶液 0.25 mL/min	 5 μm	 5 μm	 500 nm

溶液	0.25 mL/min	0.5 mL/min	1.0 mL/min
CO <sub>2</sub> 20 mL/min	 500 nm	 50 μm	 50 μm

共同研究者等 (Coauthor) :

根路銘葉月、Nadezhda Tcareva、Siti Machmudah  
Wahyudiono

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

紛体工学会年会 1件  
 (ベストプレゼンテーション賞受賞)  
 分離技術会年会 1件  
 分離技術会国際会議 1件  
 化学工学会年会 1件

課題番号 : F-14-NU-0035  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : GaN ナノワイヤー成長技術の開発  
 Program Title (English) : Development of GaN nanowire growth technology  
 利用者名(日本語) : 加藤良裕, 根石浩司, 三浦仁嗣  
 Username (English) : Y. Kato, K. Neishi, H. Miura  
 所属名(日本語) : 東京エレクトロン株式会社  
 Affiliation (English) : Tokyo Electron Limited

### 1. 概要(Summary)

GaN ナノワイヤーは低転位、低応力、無極性面が利用可能といった特長を有することから、発光デバイスや電子デバイスへの応用が期待されている。このような GaN ナノワイヤーの成長条件による形状や膜質の評価を行うにあたり、名古屋大学 VBL に設置されている FE-SEM(S-5200)を利用して形状観察を行った。

### 2. 実験(Experimental)

GaN ナノワイヤーは名古屋大学に設置されている MOCVD 装置を用い、SiO<sub>2</sub> マスクでホールパターンを形成した GaN テンプレート上に選択成長した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

ホール径 230nm、ピッチ 460nm の SiO<sub>2</sub> マスクパターンを有する GaN テンプレート上に GaN ナノワイヤーの成長を行った(Fig.1)。この結果、成長条件を最適化することにより、目標とする 1 $\mu$ m 以上の高さで選択成長出来ることが確認出来た。結晶性を確認するためナノワイヤー断面の制限視野電子線回折パターン(SADP)測定及び高分解能 TEM(HR-TEM)観察を行ったところ、単結晶であり積層欠陥等もないことが確認された(Fig.2)。

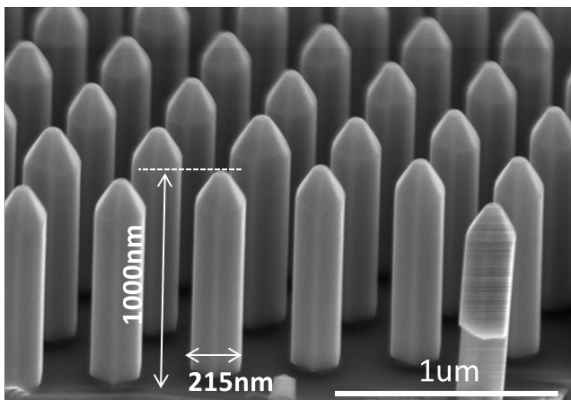


Fig.1 SEM image: Tilt view of GaN nanowire

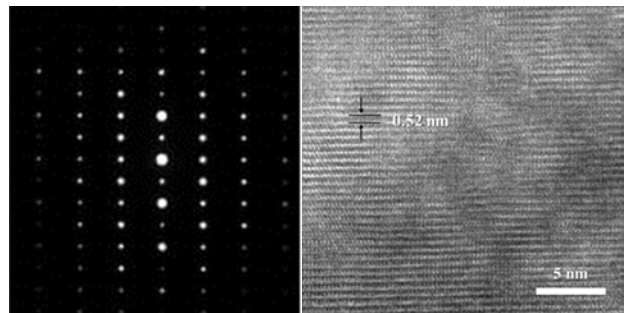


Fig.2 Crystallinity of GaN nanowire  
 (a) SADP, (b)HR-TEM image

成長パラメータによる形状、膜質への影響を調査することにより、ナノワイヤー成長の制御が可能であることが確認できたため、今後この成長技術を応用していきたいと考えている。

### 4. その他・特記事項(Others)

- ・競争的資金:NEDO「戦略的省エネルギー技術革新プログラム」(2012年12月～2014年2月)
- ・共同研究者:名古屋大学大学院工学研究科・電子情報システム専攻 天野浩先生、本田善央先生

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし

### 6. 関連特許(Patent)

なし



課題番号 : F-14-NU-0036  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 鉄酸化物ナノロッドの構造及び成長メカニズム  
 Program Title (English) : Structure and Growth Mechanism Analysis of Iron Oxide Nanorods  
 利用者名(日本語) : 平山 堅太郎<sup>1)</sup> 徳永 智春<sup>1)</sup>, (課題申請者にアンダーライン)  
 Username (English) : T. Tokunaga<sup>1)</sup>, K. Hirayama<sup>1)</sup>  
 所属名(日本語) : <sup>1)</sup> 名古屋大学  
 Affiliation (English) : <sup>1)</sup> Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

一次元ナノ構造体であるナノロッドは、量子サイズ効果や表面効果といったナノサイズ特有の性質を有することからナノテクノロジー分野で研究されており、触媒やセンサー、電子デバイスへの応用が検討されている。中でも鉄酸化物系ナノロッド(以下、ナノロッド)は、純鉄を酸素雰囲気中で加熱するという簡便な方法により合成できるため、注目されている材料の一つである (Fig.1)。しかしながら、その成長条件や詳細な構造、成長メカニズムについては明らかにされていない。そこで本研究では、純鉄の大気中加熱実験を行い、ナノロッドの構造解析及び成長メカニズムについて考察を行った。

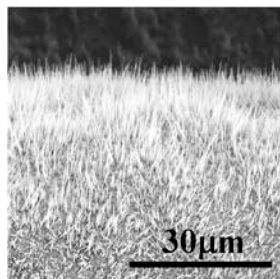


Fig. 1 SEM image of iron oxide nanorod

## 2. 実験(Experimental)

純鉄箔を大気中において加熱温度 700°C で、加熱時間を変化させ、熱処理を行い、鉄箔上にナノロッドを成長させた。ナノロッドを SEM (S-4300, 日立社製) により観察することで、ナノロッドの加熱時間とナノロッドの長さ及び幅の関係を調査した。TEM を用いて基板の内部構造及びナノロッドと基板の界面観察を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 2 に加熱時間とナノロッドの長さ及び幅の関係のグラフを示す。このグラフから、加熱時間 300 秒まではナノロッドの長さ及び幅が共に急激に増加するが、それ以降は緩やかに上昇し、加熱時間 1800 秒では成長が停止することが判明した。加熱後の基板内部の構造をTEM観察した結果、ナノロッドは最表面に存在する $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子から成長し、それより基板内部方向にはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層が続いており、加熱時間が長くなるにつれ、

最表面の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は厚くなること明らかにになった。このことから、加熱初期におけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が薄い段階ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>界面からナノ

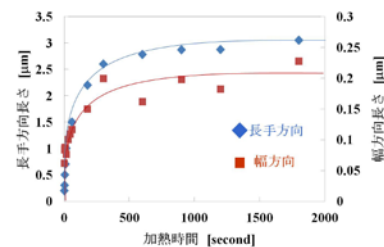


Fig. 2: Relationship between growth time and shape of nanorod.

ロッドまでのFeの粒界拡散経路が短いためFeは十分に供給され、ナノロッドは成長し、加熱時間が長くなるにつれ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚さが増加すると、拡散経路が長くなり、Feの供給量が不足し、その結果、ナノロッドの成長が停止すると考えられた。また、ナノロッドと基板界面のTEM観察結果から、最表面に存在する一つの $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子から、粒子と同一の結晶方位を有するナノロッドが成長することが判明した。さらに、ナノロッドの幅と根本粒子の大きさが一致していたことから、ナノロッドの幅は根本粒子の粒子径に依存すると考えられる。ナノロッドの側面は、ラフ形状になっており、ナノロッドの中腹辺りに成長方向に対して斜めに傾いた段差が観察された。これはナノロッドが沿面成長していることを示唆している。さらに、ナノロッドの先端形状に関して、ナノロッド全体の長さが短いものは先端がラフであり、長いものは先端が部分的にファセットを有していた。これはナノロッドの根本から先端までの拡散長が長くなるため、先端へのFeの供給量が減少し、結晶成長の駆動力が小さくなることで先端がファセット形状となると考えられる。

## 4. その他・特記事項(Others)

なし。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0061  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : パワーデバイスの作製  
 Program Title (English) : Fabrication of PowerDevice  
 利用者名(日本語) : 遠藤誠一, 武田恭英  
 Username (English) : S.Endo, Y.Takeda  
 所属名(日本語) : 株式会社ジェイテクト  
 Affiliation (English) : JTEKT, Co., Ltd

### 1. 概要(Summary)

パワーデバイスの素子分離を ICP エッチングにより行い、ボロンイオン注入による素子分離を行った場合との特性比較を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### ■使用装置

ICP エッチング装置, 段差計

#### ■実験内容

試料片に素子分離パターンを露光, 現像したものに対して, ICP エッチングにて素子分離を行った。その後, ボロンイオンの注入により素子分離を行ったものとリーク電流, 耐圧の比較をした。

なお, それぞれの条件は以下のとおりである。

ICP エッチング条件: 塩素雰囲気, 150W, 420 秒(およそ 280nm のエッチング量)

ボロンイオンの注入条件(エネルギー/ドーズ量):

① 50keV/1E-14atoms/cm<sup>2</sup>、② 100keV/1E-14、③ 100keV/1E-15、④ 150keV/1E-14

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

作成したパワーデバイスを Fig 1 に示す。光学顕微鏡での観察からは目立った形状異常も見られず、パワーデバイスが正常に形成できていることを確認した。

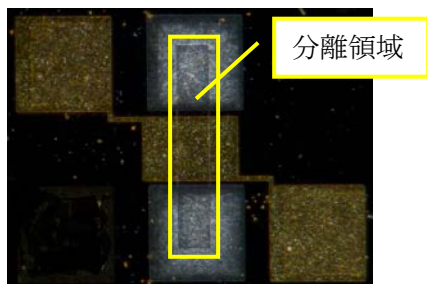


Fig 1:PowerDevice

作成したパワーデバイスの分離耐圧特性を Fig 2 に示す。(refが ICP エッチングによるもの。)

ICP エッチングによる素子分離は, ボロンイオン注入によるものと比ベリーク電流, 耐圧といった電気特性において優れており, 設計・製造技術に大きな問題がないことがわかった。今後はエッチング量, エッチング後の表面処理の最適化を図っていく。

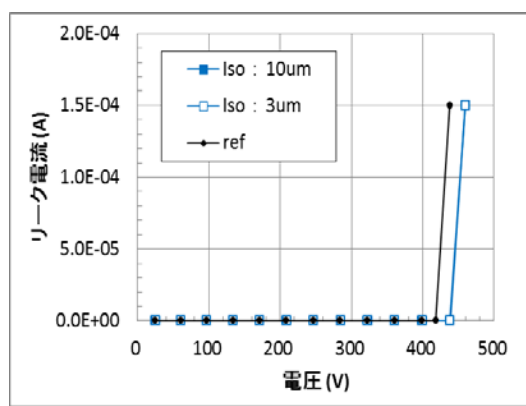


Fig 2:Isolation breakdown voltage

### 4. その他・特記事項(Others)

なし

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし

### 6. 関連特許(Patent)

なし

課題番号 : F-14-NU-0071  
 利用形態 : 装置利用  
 利用課題名(日本語) : EB 蒸着膜の形成および密着性検討  
 Program Title (English) : Preparation of Electron Beam Evaporated Thin Film and Evaluation of Its Adhesion  
 利用者名(日本語) : 牧田 健一、藤島 崇、弓野 翔平  
 Username (English) : K.Makita, T.Fujishima, S.Yumino  
 所属名(日本語) : 東ソー株式会社  
 Affiliation (English) : Tosoh Corporation

### 1. 概要(Summary)

名古屋大学微細加工PF所有の電子ビーム蒸着装置を活用し、プラスチックフィルム(開発品)に無機膜を蒸着し、無機膜の密着性に関して評価および解析を行なった。

無機膜の密着性は、無機膜の表面エネルギーと相関性が見られた。本検討によって、無機膜の密着性を推測する上で、無機膜の表面エネルギーが有効な指標になる知見を得ることができた。

### 2. 実験(Experimental)

装置 : 電子ビーム(EB)蒸着装置  
 アルバック社製 EBX-10D  
 サンプル : プラスチックフィルム (開発品)  
 蒸着材料 : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (膜厚 100~300nm)  
 実験方法 : サンプル (5cm 角) を試料台に固定し、真空下SiO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を所定の膜厚で蒸着を行なった。  
 蒸着後のサンプルは碁盤目試験により密着性を評価した。  
 また、接触角法によって表面エネルギーを求めた。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

プラスチックフィルム(開発品)に無機膜として、SiO<sub>2</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のEB蒸着を実施。

蒸着後の無機膜付きプラスチックフィルムは、外観の変化はなく、良好なサンプルを作製できた。

無機膜の種類によってプラスチックフィルムとの密着性に差異が見られた。接触角法から求めた表面エネルギー

は無機膜の密着性と相関性が見られ、表面エネルギーが低い程、プラスチックフィルムへの密着性が高い傾向を示した。【表1】

表1. 無機膜の密着性と表面エネルギー

無機膜	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
密着性 <sup>*1</sup>	72/100	99/100
表面エネルギー <sup>*2</sup> (mN/m)	66	29

<sup>\*1</sup> 碁盤目試験(100マス中の密着数)

<sup>\*2</sup> 接触角法より算出

本検討により、プラスチックフィルムに対する無機膜の密着性を推測する上で、無機膜の表面エネルギーが有効な指標となる知見を得ることができた。

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-14-NU-0072  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : アルミ誘起成長法を利用した Si 薄膜の作製と固相エピタキシャル成長  
 Program Title (English) : Solid phase epitaxy based on the Si thin film grown by Aluminium induced crystallization  
 利用者名(日本語) : 高橋勲、星祐介、筋原康博、中川慶彦  
 Username (English) : I. Takahashi, Y. Hoshi, Y. Sujihara, Y. Nakagawa  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.

### 1. 概要(Summary)

太陽電池用 Si 薄膜の高品質化のためにアルミ誘起成長法(AIC)による Si 薄膜をテンプレートとした固相エピタキシャル成長を試みている。AIC は Al と Si の膜厚が重要な成長パラメータであるため微細加工プラットフォーム所有の段差計を利用することでナノスケールでの膜厚制御を行った。その結果、膜厚を薄くすることで結晶方位のそろった高品質な膜が得られることが分かった。今後はさらに、この膜をテンプレートとした Si の固相エピタキシャル成長を実施する予定である。

### 2. 実験(Experimental)

- ・利用した装置: 段差計(アルバック社製、Dektak 150)
- ・実験方法

石英ガラス上にスパッタリングにより Al と Si をそれぞれ成膜した試料を作製し、段差計により膜厚を測定した。膜厚は、成膜前に試料の一部にマスクを施し、成膜後にはがすことで段差を作り評価した。

AIC の成長では、図 1 のようにガラス基板上に Al と Si の積層膜を成膜し、550°C で熱処理することで Si の多結晶膜を成長させた。この時、各膜厚を 60nm と 90nm とした 2 種類の試料を作製した。

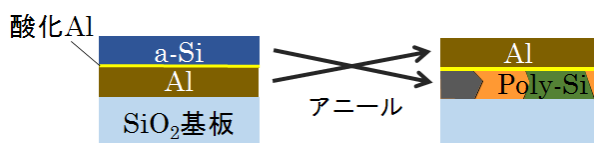


Fig. 1 AIC の成長概念図

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.2 に Al の膜厚を変えて AIC を行った試料の方位解析画像を示す。この図では結晶方位を色で表しており、

例えば青紫色の領域が{111}面を表している。Al の膜厚が 90nm の試料では様々な方位の結晶粒が見られるのに対し、60nm の試料ではほぼ全面に渡って{111}面となっていることが分かる。したがって、AIC の Al 膜厚を小さくすることで、結晶方位がそろった高品質の Si 薄膜が成長できることが分かる。この原因として、核形成の場所が考えられる。膜厚が薄い場合、ガラス基板上で核形成が起こるため、基板の界面エネルギーを小さくするような方位となる。一方膜厚が厚いと膜の内部で 3 次元核形成するため方位がランダムとなったと考えられる。

今後の予定として、この高品質 Si 薄膜の上にもう一度スパッタリングによりアモルファス Si 膜を成膜し、熱処理することで固相エピタキシャル成長を行う。これにより太陽電池のデバイス作製が可能となる。

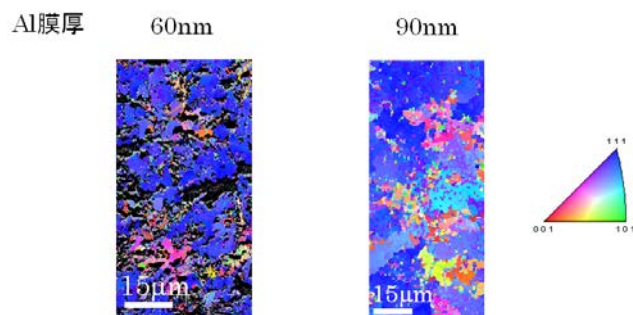


Fig. 2 方位解析画像

### 4. その他・特記事項(Others)

装置の使用に関して齋藤清範様にご協力いただきました。感謝申し上げます。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 筋原 康博, Sergii Tutashkonko, 高橋 勲, 宇佐美 徳隆, 「Al 誘起成長による Si 薄膜をテンプレートとした Si 薄膜の固相成長」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、平成 26 年 9 月 19 日

課題番号 : F-14-NU-0085  
利用形態 : 装置利用  
利用課題名(日本語) : As 保護膜を使用した Cs/GaAs 系半導体構造の特性評価  
Program Title (English) : Characterization of Cs/GaAs surface covered with As  
利用者名(日本語) : 田淵雅夫<sup>1)</sup>, 西谷智博<sup>1)</sup>  
Username (English) : T. Masao<sup>1)</sup>, T. Nishitani<sup>2)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学 シンクロトロン光研究センター  
Affiliation (English) : 1) Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

光励起で電子放出をコントロールする、フォトカソードの基礎材料として、Cs/半導体構造の表面に関する研究を行っている。フォトカソードとして機能するCs/半導体構造は、極めて高い真空度 ( $1 \times 10^{-8}$  Paオーダー)の環境下で作製する必要がある。そのため、その下地となる半導体表面も、気体分子の吸着や金属イオンによる汚染等が極力少ない清浄な表面であることが望ましい。この様な目的に対して、VBLのMBE装置は Cs/半導体構造の下地半導体として有望なGaAsの結晶成長を行うことができ結晶成長によって吸着や汚染の無い清浄な表面を得られる。さらに結晶成長後、表面に保護膜としてAs膜を形成できるため、得られた清浄表面に対する汚染を極力抑えながらCs/GaAs 構造形成用の別の装置に搬送できると期待した。

## 2. 実験(Experimental)

名古屋大学 VBL の MBE 装置を使用した。平成 27 年度の利用では、この装置で下地となる GaAs の良好な結晶が成長できる条件を探すことに尽力した。

GaAs 系半導体の MBE 法による結晶成長は、基本的な条件は決まっているものの、各個別の装置で、その条件をどの様に実現するかについては条件を探る必要がある。また、この条件は常に変化せず一定なわけではなく、装置の状態によっても変化するため、目的とする高品質の結晶成長を行うためには、条件確認のために事前に十分な予備実験が必要となる。

具体的には、As 分子線源の温度(As 分子線圧)、GaAs 基板温度、Ga 分子線源の温度(結晶成長速度)を様々に変化させながら、結晶成長を行い、その時の表面を RHEED により観察することで、良好な結晶成長が行える条件を探した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

As分子線圧に関しては、これの過不足によって結晶成長開始直前の表面状態が変化することを利用して、おおよその適正值を決めた。今回は、分子線源温度 320°C前後、背景のAs蒸気圧  $2 \times 10^{-6}$  Pa程度の時良好な表面が得られた。これはMBEによってGaAs結晶成長を行う際の標準的な条件に一致した。

基板温度に関しては、標準的には 600°C前後で結晶成長を行うべきところ、表示温度で 800°Cを超えるような条件でないと結晶成長できなかった。これは、基板の温度をモニターする熱電対の位置の問題か、装置中で基板を維持している基板ホルダーと基板加熱ヒーターの位置関係の問題であると考えられる。この点に関しては、今後、装置の調整を行うかどうか検討する必要がある。

結晶成長速度はRHEED像を観察しつつ結晶成長を行い、像が変化する周期を測ることで決定するのが一般的であるが、今回の実験の範囲内では、このRHEED振動が観察されなかった。このことに関しては、原因が2つ考えられる。一つは、As圧や基板温度がまだ最適ではない可能性がある。もう一つは、現状VBLのMBE装置の状態は最良というわけではなく、Q-MASSでみるとO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>の分圧が観察され、微小なリークが存在するものと考えられ、これが結晶成長に悪影響を及ぼしている可能性が高い。この点に関しては、今後装置の調整を行うことが望ましい。

## 4. その他・特記事項(Others)

なし

該当がなければ、「なし。」と記載してください。

## 6. 関連特許(Patent)

なし

7. 他機関との交流  
(Reports of Collaborations)



1. 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交換」  
グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹  
フランス国立科学研究センター (CNRS)、Grenoble INP - MINATEC、Didier Chaussende  
数年前から SiC 結晶成長で交流があり、2010 年に宇治原が 2.5 ヶ月 MINATEC に滞在、また、2010～2011 年に二国間交流事業(SAKURA Program)を実施し、現在に至っている。SiC 溶液成長については、日本とフランスが世界の最先端を走っており、SiC 溶液成長技術を世界のスタンダードにすべく研究連携を行っている。本年度は 9 月と 1 月に宇治原教授が Chaussende 氏の研究室を訪問し意見交換を行った。
  
2. 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交換」  
グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹  
IMRA EUROPE 吉柳考二  
本年度 9 月に宇治原が IMRA EUROPE を訪問し、また 12 月に IMRA EUROPE 吉柳氏らが名古屋大学宇治原研究室を訪問し、パワーデバイス研究における最新の技術動向の情報収集・意見交換を行なった。
  
3. 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交換」  
グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹  
KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (KERI) Power  
Semiconductor Research Center HVDC Research Division、Jeong Hyun Moon  
本年度 11 月に宇治原が KERI を訪問し、パワーデバイス研究における最新の技術動向の情報収集・意見交換を行なった。
  
4. 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交換」  
グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹  
財団法人 工業技術研究院 材料與化工研究所 金属材料研究組 馮芳瑞  
本年度 11 月に馮氏が名古屋大学宇治原研究室を訪問し、パワーデバイス研究における最新の技術動向の意見交換を行なった。
  
5. 「タンデムセル太陽電池に向けた  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜の結晶成長と電気的特性評価」(共同研究)  
工学研究科 天野 浩  
東北大学 松岡研究室  
平成 26 年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究：課題番号 14K0038
  
6. 「分極を有する半導体の物理構築と深紫外発光素子への展開」(共同研究)



工学研究科 天野 浩  
三重大学 三宅秀人准教授  
名城大学 成塚重弥教授 竹内哲也准教授 岩谷素顕准教授  
科研費 特別推進研究

7. 「ポストシリコン超高効率太陽電池の研究開発（広帯域A1GaInN）」（共同研究）

工学研究科 天野 浩  
名城大学 岩谷素顕准教授  
NEDO 新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発（革新型太陽電池国際研究拠点整備事業）

8. 「プラズマナノ・バイオ科学技術に係る研究」

（共同研究）

未来社会創造機構 堀 勝  
名城大学 理工学部 プラズマバイオ科学技術研究センター 伊藤 昌文  
豊田工業大学 工学部 マイクロメカトロニクス研究室 佐々木 実  
先進プラズマナノ科学・工学を核として、省エネ・環境負荷低減に貢献するナノ先進部材の高機能化やナノ加工技術の高度化、そして、プラズマのバイオ技術応用に向けた研究開発を実施している。

9. 「ナノカーボン電界エミッタを用いた小型高性能電子顕微鏡の開発」（共同研究）

工学研究科 量子工学専攻 齋藤弥八  
名城大学・理工学部 村田英一  
三重大学・工学研究科 永井滋一

カーボンナノチューブ（CNT）は、既存のタングステン冷電界エミッタに勝る輝度を持ち、超高真空を必要とせず通常真空でも安定動作するという特長を持つ。このCNTの電子源としての優位性を利用して、革新的電子線装置を開発することを目的とし、電子レンズ系の最適設計、電子銃傾斜機能の付加により、nmサイズの極微収束電子ビーム形成のための小型高分解能SEMの開発を行っている。

10. 「カーボンナノチューブ電界エミッタの電子放出特性の評価」（共同研究）

工学研究科 量子工学専攻 齋藤弥八  
Korea University（高麗大学）教授・Cheol Jin Lee（李 鐵眞）

カーボンナノチューブを集合させたバンドルおよびフィルムを電界放出電子源に用いた場合の電子放出特性、耐久性などを評価する。

11. 「カーボンナノチューブ薄膜の形成とトランジスタ応用」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
Aalto 大学 (フィンランド) Esko I. Kauppinen
12. 「カーボンナノチューブ接合におけるキャリア伝導の微視的解析」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
国立化学研究所 (スロベニア) Abdou Hassanien
13. 「FWCNT を用いたフレキシブル配線・電極」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
東京大学 野田優
14. 「高性能カーボンナノチューブ透明導電膜を用いた太陽電池」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
京都大学 松田一成
15. 「InSb MOSFET の作製」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
富山大学 前澤宏一
16. 「印刷プロセスによるカーボンナノチューブ薄膜トランジスタの作製」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
バンドー化学 畑克彦
17. 「CNT 振動子を使ったナノ情報処理デバイス」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
豊田中央研究所 田所幸浩
18. 「CNT の成長とセンサ応用」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
昭和電工 篠竜徳
19. 「CNT 薄膜の形成と応用」(共同研究)  
エコトピア科学研究所 大野雄高  
デンソー 大島久純

20. 「システムバイオロジーナノデバイスに関する研究」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信  
オランダ トウェンテ大学 Albert van den Berg 教授  
細胞中の遺伝子のバイオロバストネスを解析するための新規デバイス開発を進め、その要素技術について論文発表した。
21. 「遺伝子治療技術開発に関する研究」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信  
北海道大学大学院薬学研究科 原島秀吉教授  
遺伝子治療の効率を向上させるためのナノデバイス開発とナノデバイス構築のためのチップ開発を行い、特許出願するとともに、論文を発表した。本成果は、ナノテクノロジーネットワークの5大成果に選ばれた。
22. 「シンクロトロン放射光ビームラインの設計および運用支援」(協定に基づく支援)  
シンクロトロン光研究センター 渡邊信久  
あいちシンクロトロン光センター  
名古屋大学ビームラインの調整作業および、トポグラフィー用の新規ビームラインの設置支援、新規 XAFS 用ビームラインの検討支援を実施した。
23. 「シンクロトロン放射光を用いた深海生物由来酵素蛋白質の耐圧機構の研究」(共同研究)  
シンクロトロン光研究センター 渡邊 信久  
(独)海洋研究開発機構 海洋・極限環境生物圏領域 加藤千秋  
昨年度に引き続き、IPMDH と DHFR の耐圧性獲得メカニズムの解明を目指し、各種変異体および複合体の高圧下結晶構造解析を実施した。
24. 「新規抗 HIV 薬の開発に向けた APOBEC3 ファミリー蛋白質の構造研究」(共同研究)  
シンクロトロン光研究センター 渡邊 信久  
(独)国立病院機構 名古屋医療センター臨床研究センター 岩谷 靖雅  
HIV が属するレトロウイルスの増殖を抑制する細胞内防御タンパク質 APOBEC3 を活用した新規抗 HIV 薬の開発にむけ、X線結晶構造解析と変異体作製による機能解析実験を継続して行っている。
25. 「立体特異性リビングラジカル重合による立体規則性環状ポリマーのステレオコンプレックス形成に関する研究」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 上垣外正己、佐藤浩太郎

豪州・メルボルン大学 化学生物工学科 G. G. Qiao, J. M. Ren

豪州・RMIT 大学 A. J. Christofferson, G. Yiapanis, I. Yarovsky

立体特異性リビングラジカル重合と後反応により合成した、直鎖状および環状シ  
ンジオタクチックポリメタクリル酸メチルと、直鎖状のイソタクチックポリメタクリ  
ル酸メチルとのステレオコンプレックス形成に関して、X 線粉末散乱解析とシミュレ  
ーションによりその構造を解析した。

26. 「4分岐ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) を用いた高分子ゲルに関する研究」  
(共同研究)

工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 佐藤浩太郎、上垣外正己

工学研究科 物質制御工学専攻 竹岡敬和、関隆広

リビングラジカル重合において、4官能開始剤を用いることで4分岐ポリ (*N*-イ  
ソプロピルアクリルアミド) を合成し、これを用いた刺激応答性高分子ゲルに関する  
研究を行った。

27. 「新規バイオベースポリマーに向けた植物オイル由来テルペンのカチオン重合」(共同  
研究)

工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 上垣外正己、佐藤浩太郎、大崎桂史  
積水化学工業株式会社 江口勇司

植物オイル由来の環状共役ジエン化合物のカチオン重合およびリビングカチオン  
重合を検討し、生成ポリマーおよびその水添体の透明性、耐熱性などの評価を行った。

28. 「周期的に多点水素結合部位を導入したポリアクリレートの合成と物性」(共同研究)

工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 佐藤浩太郎、上垣外正己

東亜合成株式会社 柴田晃嗣、河合道弘

リビングラジカル重合とクリック反応を用いて、ポリマー主鎖中に周期的に多点  
水素結合部位を有するポリアクリレートを作成し、粘弾性などの物性評価を行った。

29.  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  の軌道状態と磁性 (共同研究)

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

物質・材料研究機構 桜井裕也、茨城大 石垣徹 星川晃範 吉田幸彦

$\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造を持つ $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ は、正方対称の結晶場とスピン軌道相互作用によって、  
 $3d$ 電子系では特異な磁気八極子秩序や軌道秩序が起き得ることが理論的に指摘され、  
興味が持たれている。粉末試料を用いた中性子散乱実験を行い、約 100K で構造相転移  
を示し、3つの相が存在することを見出した。

30. A サイト秩序型ペロブスカイトクロム酸化物  $ACu_3Cr_4O_{12}$  (A= La, Bi) の相転移 (共同研究)

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

マックスプランク研究所 磯部正彦、物質・材料研究機構 桜井裕也

A サイト秩序型ペロブスカイトクロム酸化物  $ACu_3Cr_4O_{12}$  (A= La, Bi) は、特異な相転移を示すことが報告され、その起源が注目されている。核磁気共鳴 (NMR) 実験と核四重極共鳴 (NQR) 実験を行い、相転移において、La 系では、サイト間の電荷移動が起きていること、Bi 系では、電荷不均化転移が起きていることを見出した。

31. 梯子型鉄系化合物  $CsFe_2Se_3$  の磁性 (共同研究)

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

東北大学 大串研也、東大物性研 平田靖透

鉄系超伝導体関連物質では、ブロック型やストライプ型などの磁気構造が現れることが知られており、磁気構造について統一的な理解が求められている。そのような系の1つである梯子型鉄系化合物  $CsFe_2Se_3$  を対象に NMR 実験を行い、連続的な磁気転移を起こすことを見出し、幾つかの磁気構造がエネルギー的に競合していることを指摘した。

32. 「強相関分子系の新しい有機エレクトロニクス」(共同研究)

理学研究科 物質理学専攻 阿波賀邦夫・松下未知雄

北海道大学大学院総合化学院 稲辺保・高橋幸裕・横倉聖也

VBL2階実験室に設置のCVD装置を用い、有機半導体結晶表面に有機絶縁体薄膜(パリレン)を形成した。さらにその上に北大で金を蒸着することで有機単結晶 FET 素子を形成し、様々な温度における導電特性を測定し、その電気伝導メカニズムの詳細を明らかにした。

33. 「プロトン伝導性ポリイミド配向膜の調製と構造評価」(共同研究)

VBL 永野修作

北陸先端科学技術大学大学院 長尾祐樹

プロトン伝導性高分子材料の主鎖配向手法の研究およびその構造評価を行っている。名古屋大学の研究グループで開発された疎水性高分子に適用可能な液晶混合展開法を用いた Langmuir-Blodgett 法を用いたアルキルスルホン化ポリイミドの一軸配向膜の調製や湿度下の *in-situ* 斜入射 X 線散乱測定による薄膜構造の評価を行っている。

34. 「プロトン伝導性高分子組織体の構築と構造評価」(共同研究)

VBL 永野修作

山形大学 松井淳

プロトン伝導性高分子材料の主鎖配向手法の研究およびその構造評価を行っている。山形大学にて開発されているプロトン伝導性高分子の Langmuir-Blodgett 膜の構造評価を湿度下の *in-situ* 斜入射 X 線散乱測定にて行っている。

35. 「ブロック共重合体を用いた垂直チャネル構築と構造評価」(共同研究)

VBL 永野修作

名古屋工業大学 山本勝宏

名古屋工業大学の研究グループで開発された垂直配向シリンダー構造の構造評価を行っている。

36. 「プラズマ重合膜の表面近傍の内部構造解析」(共同研究)

VBL 永野修作

名古屋工業大学 石井大佑

名古屋工業大学の研究グループで開発されたプラズマ重合膜の斜入射 X 線散乱測定による内部構造評価を行っている。

37. 「T-LOC 処理被膜の表面構造および表面組成分析」(共同研究)

VBL 永野修作

タイムオートマシン株式会社 武藤和彦

8. 発表論文リスト  
(List of Published Papers)

## 8.1 原著論文

1. N. Sumiya, T. Kawaguchi, M. Chihara, M. Tabuchi, T. Ujihara, A. Ichinose, I. Tsukada H. Ikuta, "Growth of a smooth CaF<sub>2</sub> layer on NdFeAsO thin film", *Journal of Physics: Conference Series*, **507(1)**, 012047 (2014).
2. K. Kusunoki, K. Kamei, K. Seki, S. Harada, T. Ujihara, "Nitrogen doping of 4H- SiC by the top-seeded solution growth technique using Si-Ti solvent", *J. Cryst. Growth*, **392**, 60-65 (2014).
3. H. Niinomi, A. Horio, S. Harada, T. Ujihara, H. Miura, Y. Kimura, K. Tsukamoto, "Solubility measurement of a metastable achiral crystal of sodium chlorate in solution growth", *J. Cryst. Growth*, **394**, 106-111(2014).
4. T. Isogai, A. Piednoir, E. Akada, Y. Akahoshi, R. Tero, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, "Forming two-dimensional structure of DNA-functionalized Au nanoparticles via lipid diffusion in supported lipid bilayers", *J. Cryst. Growth*, **401**, 494 (2014).
5. T. Kawaguchi, A. Sakagami, Y. Mori, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, "The strain effect on the superconducting properties of BaFe<sub>2</sub>(As, P)<sub>2</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy", *Superconductor Science and Technology*, **27**, 065005 (2014).
6. Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, D. Koike, M. Tagawa, T. Ujihara, "Low-dislocation-density 4H-SiC crystal growth utilizing dislocation conversion during solution method", *Applied Physics Express*, **7**, 065501 (2014).
7. H. Niinomi, H. Miura, Y. Kimura, M. Uwaha, H. Katsuno, S. Harada, T. Ujihara, K. Tsukamoto, "Emergence and Amplification of Chirality via Achiral-Chiral Polymorphic Transformation in Sodium Chlorate Solution Growth", *Cryst. Growth Des.*, **4(7)**, 3596–3602 (2014).
8. T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, "Growth rate and surface morphology of 4H SiC crystals grown from Si-Cr-C and Si-Cr-Al-C solutions under various temperature gradient conditions", *J. Cryst. Growth*, **401**, 681–685 (2014).
9. K. Kusunoki, N. Okada, K. Kamei, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, T. Bessho, T. Ujihara, "Top-seeded solution growth of three-inch-diameter 4H-SiC using



- convection control technique", *J. Cryst. Growth*, **395**, 68-73 (2014).
10. S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, M. Tagawa, T. Ujihara, "Different behavior of threading edge dislocation conversion during the solution growth of 4H-SiC depending on the Burgers vector", *Acta Materialia*, **81**, 284-290 (2014).
  11. M. Kushimoto, T. Tanikawa, Y. Honda, H. Amano, "Optically pumped lasing properties of (1-1 01) InGaN/GaN stripe multiquantum wells with ridge cavity structure on patterned (001) Si substrates", *Applied Physics Express*, **8**, 022702 (2015).
  12. M. Forsberg, C. Hemmingsson, H. Amano, G. Pozina, "Dynamic properties of excitons in ZnO/AlGaIn/GaN hybrid nanostructures", *Scientific Reports*, **5**, 7889 (2015).
  13. K. Yamada, Y. Furusawa, S. Nagai, A. Hirano, M. Ippommatsu, K. Aosaki, N. Morishima, H. Amano, I. Akasaki, "Development of underfilling and encapsulation for deep-ultraviolet LEDs", *Applied Physics Express*, **8**, 012101 (2015).
  14. BO Jung, SY Bae, SY Kim, S. Lee. Jy. Lee. DS Lee. Y. Kato, Y. Honda, H. Amano, "Highly ordered catalyst-free InGaIn/GaN core-shell architecture arrays with expanded active area region", *Nano Energy*, **11**, 294 (2014).
  15. GX. Ju, S. Fuchi, M. Tabuchi, H. Amano, Y. Takeda, "Continuous in situ X-ray reflectivity investigation on epitaxial growth of InGaIn by metalorganic vapor phase epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, **407**, 68-73 (2014).
  16. T. Nishitani, M. Tabuchi, H. Amano, T. Maekawa, M. Kuwahara, T. Meguro, "Photoemission lifetime of a negative electron affinity gallium nitride photocathode", *Journal of vacuum science & Technology B*, **32**, 06F901 (2014).
  17. S. Khromov, D. Gregorius, R. Schiller, J. Losch, M. Wahl, M. Kopnarski, H. Amano, B. Monemar, L. Hultman, G. Pozina, "Atom probe tomography study of Mg-doped GaN layers", *Nanotechnology*, **25**, 275701, (2014).
  18. JS. Son, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, "Characterization of nonpolar a-plane InGaIn/GaN multiple quantum well using double nanopillar SiO<sub>2</sub> mask", *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**, 05FL01 (2014).

19. S. Ito, H. Kobayashi, K. Araki, K. Suzuki, N. Sawaki, K. Yamashita, Y. Honda, H. Amano, "Resonant Raman and FTIR spectra of carbon doped GaN", *Journal of Crystal Growth*, **414**, 56 (2015).
20. S. Ito, T. Nakagita, N. Sawaki, HS Ahn, M. Irie, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi and H. Amano, "Nature of yellow luminescence band in GaN grown on Si substrate", *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**, 11RC02 (2014).
21. Y. Lu, H. Kondo, K. Ishikawa, O. Oda, K. Takeda, M. Sekine, H. Amano, M. Hori, "Epitaxial growth of GaN by radical-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (REMOCVD) in the downflow of a very high frequency (VHF) N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> excited plasma – effect of TMG flow rate and VHF power", *Journal of Crystal Growth*, **391**, 97 (2014).
22. T. Suzuki, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, "Temporal changes in absolute atom densities in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> mixture gas plasmas by surface modifications of reactor wall", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 050301 (2014).
23. T. Suzuki, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, "Recovery of atom density drift caused by change in reactor wall conditioned by real-time autonomous control", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 422002 (2014).
24. R. Shimane, S. Kumagai, H. Hashizume, T. Ohta, M. Ito, M. Hori, and M. Sasaki, "Localized plasma irradiation through a micronozzle for individual cell treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 11RB03 (2014).
25. B. B. Sahu, Kyung Sik Shin, Su. B. Jin, Jeon G. Han, K. Ishikawa, and M. Hori, "Effectiveness of plasma diagnostic in ultra high frequency and radio frequency hybrid plasmas for synthesis of silicon nitride film at low temperature", *J. Appl. Phys.*, **116**, 134903 (2014).
26. H. Hashizume, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hori, and M. Ito "Quantitative clarification of inactivation mechanism of *Penicillium digitatum* spores treated with neutral oxygen radicals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 01AG05 (2014).
27. T. Tsutsumi, T. Ohta, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, and M. Ito, "Robust characteristics of semiconductor-substrate temperature-measurement method using

- auto-correlation type frequency-domain low-coherence interferometry", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 01AB03 (2014).
28. H. Watanabe, H. Kondo, Y. Okamoto, M. Hiramatsu, M. Sekine, Y. Baba, and M. Hori, "Carbon nanowall scaffold to control culturing of cervical cancer cells", *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 244105 (2014).
29. 高島成剛, 浅見悦男, 早川雅浩, 山川晃司, 山本博之, 田昭治, 和田仁志, 堀 勝, "アルミニウム合金のプラズマ窒化処理と処理物", *アルトピア*, **44**, 18-23 (2014).
30. B. B. Sahu, J. G. Han, M. Hori, and K. Takeda, "Langmuir probe and optical emission spectroscopy studies in magnetron sputtering plasmas for Al-doped ZnO film deposition", *J. Appl. Phys.*, **117**, 023301 (2015).
31. Y. Kondo, Y. Miyawaki, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, "Hydrofluorocarbon ion density of argon- or krypton-diluted CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> plasmas: Generation of CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> and CHF<sub>2</sub><sup>+</sup> by dissociative-ionization in charge exchange collisions", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 045202 (2015).
32. B. B. Sahu, J. G. Han, H. R. Kim, K. Ishikawa, and M. Hori, "Experimental evidence of warm electron populations in magnetron sputtering plasmas", *J. Appl. Phys.*, **117**, 033301 (2015).
33. Y. Arai, Y. Noto, Y. Goto, S. Takahashi, M. Yamamoto, A. Kono, T. Ishijima, K. Ishikawa, M. Hori, and H. Horibe "Study of the decomposition mechanism of PMMA-type polymers by hydrogen radicals", *Thin Solid Film*, **575**, 12-16 (2015).
34. A. Kono, Y. Arai, Y. Goto, M. Yamamoto, S. Takahashi, T. Yamagishi, K. Ishikawa, M. Hori, and H. Horibe, "Estimation of activation energies for decomposition reaction of polymer by hydrogen radicals generated using hot-wire catalyzer", *Thin Solid Film*, **575**, 17-20 (2015).
35. B. B. Sahu, J. G. Han, K. S. Shin, K. Ishikawa, M. Hori, and Y. Miyawaki, "Plasma diagnostic approach for high rate nanocrystalline Si synthesis in RF/UHF hybrid plasmas using a PECVD process", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **24**, 025019 (2015).
36. Y. Kondo, K. Ishikawa, T. Hayashi, Y. Miyawaki, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, "CF<sub>3</sub><sup>+</sup> fragmentation by electron impact ionization of perfluoro-propyl-vinyl-ethers, C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>O,

- in gas phase", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 040301 (2015).
37. Y. Kondo, K. Ishikawa, T. Hayashi, Y. Miyawaki, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori "Silicon nitride (SiN) etch performance of CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> plasmas diluted with argon or krypton", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 040303 (2015).
38. H. Nakahara, S. Ito, S. Ichikawa and Y. Saito, "Fabrication of Self-Aligned Nano-Structured Electron Emitters for Field Emission Scanning Electron Microscopy", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (Online)*, **12**, 192-196 (2014).
39. A. Ruammaitree, H. Nakahara, Y. Saito, "Growth of non-concentric graphene ring on 6H-SiC (0001) surface", *Applied Surface Science*, **307**, 136–141 (2014).
40. Dong Hoon Shin, Seung Il Jung, Ki Nam Yun, Guohai Chen, Yoon-Ho Song, Yahachi Saito, William I. Milne, and Cheol Jin Lee, "Field emission properties from flexible field emitters using carbon nanotube film", *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 033110 (2014).
41. Takeshi Koyama, Takuya Tsunekawa, Takeshi Saito, Koji Asaka, Yahachi Saito, Hideo Kishida, and Arao Nakamura, "Synthesis and Photophysics of Quaterylene Molecules in Single-Walled Carbon Nanotubes: Excitation Energy Transfer between a Nanoscale Cylinder and Encapsulated Molecules", *J. Phys. Chem. C*, **118** (37), 21671-21681 (2014).
42. Koji Asaka, Tomohiro Terada, Yahachi Saito, "Transformation of silicon nanoparticles on a carbon nanotube heater into hollow graphitic nanocapsules via silicon carbide", *Diamond & Related Materials*, **50**, 49-54 (2014).
43. A. Ruammaitree, H. Nakahara, Y. Saito, "Growth of protrusive graphene ring on Si-terminated 6H-SiC (0001)", *Surface & Interface Analysis*, **46**, 1156-1159 (2014).
44. M. Maeda, J. Hirotsu, R. Matsui, K. Higuchi, S. Kishimoto, T. Tomura, M. Takesue, K. Hata, and Y. Ohno, "Printed, short-channel, top-gate carbon nanotube thin-film transistors on flexible plastic film", *Appl. Phys. Exp.*, **8**, 045102 (2015).
45. F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, and K. Matsuda, "Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers", *Nature Commn.*, **6**, 6305 (2015).

46. N. Fukaya, D. Y. Kim, S. Kishimoto, S. Noda, and Y. Ohno, "One-Step Sub-10 um Patterning of Carbon-Nanotube Thin Films for Transparent Conductor Applications", *ACS Nano*, **8**, 3285-3293 (2014).
47. D. Nagakubo, M. Shirai, Y. Nakamura, N. Kaji, C. Arisato, S. Watanabe, A. Takasugi, and F. Asai, "Prophylactic effects of the glucagon-like Peptide-1 analog liraglutide on hyperglycemia in a rat model of type 2 diabetes mellitus associated with chronic pancreatitis and obesity", *Comp Med*, **64(2)**, 121, (2014).
48. Rahong, S., T. Yasui, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, A. Klamchuen, G. Meng, Y. He, F. Zhuge, N. Kaji, T. Kawai, and Y. Baba, "Ultrafast and wide range analysis of DNA molecules using rigid network structure of solid nanowires", *Scientific Reports, Research Support, Non-U.S. Gov't*, **4**, 5252 (2014).
49. J. Wang, M. Aki, D. Onoshima, K. Arinaga, N. Kaji, M. Tokeshi, S. Fujita, N. Yokoyama, and Y. Baba, "Microfluidic biosensor for the detection of DNA by fluorescence enhancement and the following streptavidin detection by fluorescence quenching", *Biosens Bioelectron*, **51(0)**, 280-5 (2014).
50. 加地範匡, 安井隆雄, 馬場嘉信: ナノ流路を用いた単一分子解析技術, *ぶんせき*, **7**, 348-354 (2014).
51. N. Kaji, and Y. Baba, "Nanobiodevice-based single biomolecule analysis, single-cell analysis, and in vivo imaging for cancer diagnosis, cancer theranostics, and iPS cell-based regenerative medicine", *Analytical Sciences*, **30(9)**, 859-64 (2014).
52. H. Yukawa, S. Nakagawa, Y. Yoshizumi, M. Watanabe, H. Saito, Y. Miyamoto, H. Noguchi, K. Oishi, K. Ono, M. Sawada, I. Kato, D. Onoshima, M. Obayashi, Y. Hayashi, N. Kaji, T. Ishikawa, S. Hayashi, and Y. Baba, "Nobel positively charged nanoparticle labeling for in vivo imaging of adipose tissue-derived stem cells", *PLOS One*, **9(11)**, e110142 (2014).
53. T. Yasui, S. Rahong, N. Kaji, and Y. Baba, "Nanopillar, Nanowall, and Nanowire Devices for Fast Separation of Biomolecules", *Israel Journal of Chemistry*, **54(11 - 12)**, 1556-1563 (2014).

54. H. Yukawa, M. Watanabe, N. Kaji, and Y. Baba, "Influence of Autofluorescence Derived from Living Body on In Vivo Fluorescence Imaging Using Quantum Dots", *Cell Medicine*, in press, (2014).
55. H. Yasaki, D. Onoshima, T. Yasui, H. Yukawa, N. Kaji, and Y. Baba, "Microfluidic transfer of liquid interface for parallel stretching and stamping of terminal-unmodified single DNA molecules in zigzag-shaped microgrooves", *Lab Chip*, **15(1)**, 135-40 (2014).
56. 加地範匡, 渡慶次学, 馬場嘉信: 超解像蛍光顕微鏡の開発, *現代化学*, **525**, 31-34 (2014)
57. H. Yasaki, D. Onoshima, T. Yasui, H. Yukawa, N. Kaji, and Y. Baba, "Microfluidic transfer of liquid interface for parallel stretching and stamping of terminal-unmodified single DNA molecules in zigzag-shaped microgrooves", *Lab on a chip*, **15(1)**, 135-40 (2015).
58. 岡本行広, 日比野理人, 加地範匡, 渡慶次学, 馬場嘉信: マイクロ抽出場によるヒト腫瘍細胞由来のマイクロ RNA 抽出法 *Development of a Micro RNA Extraction Chip from Human Tumor Cells*, *分析化学 Bunseki Kagaku*, **64(1)**, 9-13 (2015).
59. T. Tachi, T. Hase, Y. Okamoto, N. Kaji, T. Arima, H. Matsumoto, M. Kondo, M. Tokeshi, Y. Hasegawa, and Y. Baba, "A clinical trial for therapeutic drug monitoring using microchip-based FPIA", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2015)
60. T. Yasui, S. Ito, T. Yanagida, Y. He, S. Rahong, M. Kanai, K. Nagashima, H. Yukawa, N. Kaji, T. Kawai, and Y. Baba, "EXOSOMAL MICRO-RNA ANALYSIS IN URINE OR SERUM USING NANOWIRE STRUCTURES", *MicroTAS 2014*, 680-682.
61. H. Yasaki, T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, and Y. Baba, "MICROPOROUS CHANNEL-BASED SIMULTANEOUS ELECTRICAL AND OPTICAL SENSING FROM SINGLE BIOMOLECULES, SINGLE EXOSOMES TO SINGLE CELLS", *MicroTAS 2014*, 2161-2163.
62. Q. Wu, T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, M. Kanai, N. Kaji, M. Tokeshi, K. Nagashima, T. Kawai, and Y. Baba, "A MILLISECOND MICRO-RNA EXTRACTION TECHNIQUE FOR NANOPOROUS-BASED NUCLEIC ACID SEQUENCING", *MicroTAS 2014*, 233-235.
63. D. Takeshita, D. Onoshima, Y. Hiroshi, T. Yashui, N. Kaji, and Y. Baba, "MICROFLUIDIC

- STRETCHING OF DNA WITH FLUORESCENT GOLD NANOPARTICLE FOR OPTICAL/ELECTRON MICROSCOPIC IMAGING OF A SINGLE DNA METHYLATION", *MicroTAS 2014*, 2348-2350.
64. X. Sun, T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, and Y. Baba, "GEOMETRICAL CONTROL OF A SINGLE DNA MOLECULE TRANSLOCATION VELOCITY IN NANOPORE CHANNELS", *MicroTAS 2014*, 1338-1340.
  65. M. Sano, T. Yasui, N. Kaji, M. Taniguchi, T. Kawai, and Y. Baba, "QUANTITATIVE EVALUATION OF INSULATING PERFORMANCE ON SILICON NANOBIODEVICES FOR FULLY INTEGRATED NANOPORE SINGLE DNA SEQUENCING", *MicroTAS 2014*, 1479-1481.
  66. S. Rahong, T. Yasui, T. Yanagida, Yanagida, M. Kanai, K. Nagashima, N. Kaji, T. Kawai, and Y. Baba, "ULTRAFAST SEPARATION OF SMALL BIOMOLECULES BY THREE-DIMENSIONAL NANOWIRE STRUCTURE", *MicroTAS 2014*, 2432-2434.
  67. D. Onoshima, N. Kawakita, D. Takeshita, H. Yukawa, and Y. Baba, "SIZING AND SORTING OF SINGLE DNA MOLECULES BY MICROFLUIDIC MOLECULAR COMBING DEVICE", *MicroTAS 2014*, 1775-1777.
  68. T. Naito, M. Nakamura, T. Kubo, T. Yasui, N. Kaji, Y. Baba, and K. Otsuka, "ADDITIVE MANUFACTURING BASED ON INJECTION MOLDING FOR THREE DIMENSIONAL MICROFLUIDICS", *MicroTAS 2014*, 1686-1688.
  69. Y. Konakade, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, Y. He, M. Kanai, K. Nagashima, H. Yukawa, T. Kawai, and Y. Baba, "EXOSOMAL MEMBRANE PROTEIN DETECTION BY NANOWIRE DEVICE", *MicroTAS 2014*, 2017-2019.
  70. T. Kasama, Y. Hasegawa, H. Kondo, T. Ozawa, N. Kaji, M. Tokeshi, and Y. Baba, "DEVELOPMENT OF IMMUNO-WALL DEVICES AND A MOBILE FLUORESCENCE READER FOR ON-SITE SAMPLE-TO-ANSWER IMMUNOASSAY", *MicroTAS 2014*, 935-937.
  71. N. Kaji, and Y. Baba, "Nanobiodevices for single DNA and cell analysis", *MicroTAS 2014*, 264-266.

72. H. Yamada, Nagae, T. and Watanabe, N, "High-pressure protein crystallography of hen egg-white lysozyme", *Acta Cryst. section D*, accepted.
73. K. Koiwai, Kubota, T., Watanabe, N., Hori, K., Koiwai, O. and Masai, H, "Definition of the transcription factor TdIF1 consensus binding sequence through genome-wide mapping of its binding sites", *Genes to Cells*, accepted.
74. T. Kawamura, T. Kobayashi, and N. Watanabe, "Analysis of the HindIII catalyzed reaction by Time-Resolved Crystallography", *Acta Cryst.*, **D71(2)**, 256-265 (2015).
75. T. Hayashi, Y. Tanaka, N. Sakai, U. Okada, M. Yao, N. Watanabe, T. Tamura, I. Tanaka, "Structural and genomic DNA analysis of the putative TetR transcriptional repressor SCO7518 from *Streptomyces coelicolor* A3(2)", *FEBS Lett.* **588(23)**, 4311-4318 (2014).
76. Y. Hamajima, T. Nagae, N. Watanabe, K. Yamada, Y. Imai, T. and C. Kato, "Pressure Effects of the Chimeric 3-Isopropylmalate Dehydrogenases of the Deep-Sea Piezophilic *Shewanella benthica* and the Atmospheric Pressure Adapted *Shewanella oneidensis*", *Biosci. Biotech. Biochem.*, **78(3)**, 469-471 (2014)..
77. J. M. Ren, K. Satoh, T. K. Goh, A. Blencowe, K. Nagai, K. Ishitake, A. J. Christofferson, G. Yiapanis, I. Yarovsky, M. Kamigaito, and G. G. Qiao, "Stereospecific Cyclic Poly(methyl Methacrylate) and Its Topology-Guided Hierarchically-Controlled Supramolecular Assemblies", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 459-464 (2014).
78. K. Satoh, D.-H. Lee, K. Nagai, and M. Kamigaito, "Precision Synthesis of Bio-Based Acrylic Thermoplastic Elastomer by RAFT Polymerization of Itaconic Acid Derivatives", *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 161-167 (2014).
79. Y. Tsujimoto, K. Satoh, H. Sugimori, H. Jinnai, and M. Kamigaito, "Synthesis of Titanium-Containing Block, Random, End- and Junction-Functionalized Polymers via Ruthenium-Catalyzed Living Radical Polymerization and Direct Observation of Titanium Domains by Electron Microscopy", *Macromolecules*, **47**, 944-953 (2014).
80. Y. Nonoyama, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Renewable Methylstyrenes for Bio-Based Heat-Resistant Styrenic Copolymers: Radical Copolymerization Enhanced by Fluoroalcohol and



- Controlled/Living Copolymerization by RAFT", *Polym. Chem.*, **5**, 3182-3189 (2014).
81. K. Satoh, A. Nakahara, K. Mukunoki, H. Sugiyama, H. Saito, and M. Kamigaito, "Sustainable Cycloolefin Polymer from Pine Tree Oil for Optoelectronics Material: Living Cationic Polymerization of  $\alpha$ -Pinene and Catalytic Hydrogenation for High-Molecular-Weight Hydrogenated Poly( $\alpha$ -pinene)", *Polym. Chem.*, **5**, 3222-3230 (2014).
  82. M. Mizutani, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Construction of Vinyl Polymer and Polyester or Polyamide Units in a Single Polymer Chain via Metal-Catalyzed Simultaneous Chain- and Step-Growth Radical Polymerization of Various Monomers", *Aust. J. Chem.*, **67**, 544-554 (2014).
  83. T. Soejima, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Synthesis of Side-Chain-Sequenced Copolymers Using Vinyl Oligomonomers via Sequential Single-Monomer ATRA", *ACS. Symp. Ser.*, **1170**, 189-200 (2014).
  84. H. Aoshima, M. Uchiyama, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Interconvertible Living Radical and Cationic Polymerization through Reversible Activation of Dormant Species with Dual Activity", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10932-10936 (2014).
  85. M. Uchiyama, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Cationic RAFT Polymerization Using ppm Concentrations of Organic Acid", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 1924-1928 (2015).
  86. A. J. Christofferson, G. Yiapanis, J. M. Ren, G. G. Qiao, K. Satoh, M. Kamigaito, and I. Yarovsky, "Molecular Mapping of Poly(methyl Methacrylate) Super-Helix Stereocomplexes", *Chem. Sci.*, **6**, 11370-1378 (2015)
  87. K. Satoh, D. Ito, and M. Kamigaito, "Periodic Introduction of Water-Tolerant Titanatrane Complex to Poly(NIPAM) Prepared by Simultaneous Step-Growth and Living Radical Polymerization", *ACS Symp. Ser.*, in press.
  88. C. S. Biswas, K. Mitra, S. Singh, K. Ramesh, N. Misra, B. Miti, A. K. Panda, P. Maiti, M. Kamigaito, Y. Okamoto, and B. Ray, "Study of the Effect of Isotacticity on Some Physical Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)", *Colloid Polym. Sci.*, in press.
  89. S. Iwahana, H. Iida, E. Yashima, G. Pescitelli, L. Di Bari, A. G. Petrovic, and N. Berova,

- "Absolute Stereochemistry of a 4a-Hydroxyriboflavin Analogue of the Key Intermediate of the FAD-Monooxygenase Cycle", *Chem. Eur. J.*, **20**, 4386-4395 (2014).
90. H. Iida, M. Miki, S. Iwahana, and E. Yashima, "Riboflavin-Based Fluorogenic Sensor for Chemo- and Enantioselective Detection of Amine Vapors", *Chem. Eur. J.*, **2**, 4257-4262 (2015).
91. K. Shimomura, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima, and K. Maeda, "Switchable Enantioseparation Based on Macromolecular Memory of a Helical Polyacetylene in the Solid State", *Nature Chem.*, **6**, 429-434 (2014).
92. N. Ousaka, T. Yamaguchi, and E. Yashima, "Remarkable Enhancement of Stability and Helix-Sense Excess of Oligo(phenylene ethynylene) Foldamers Assisted by Linking with Achiral (Metallo)salen Tethers and Their Application to Asymmetric Catalysis", *Chem. Lett.*, **43**, 512-514 (2014).
93. E. Anger, H. Iida, T. Yamaguchi, K. Hayashi, D. Kumano, J. Crassous, N. Vanthuyne, C. Roussel, and E. Yashima, "Synthesis and Chiral Recognition Ability of Helical Polyacetylenes Bearing Helicene Pendants", *Polym. Chem.*, **5**, 4909-4914 (2014).
94. M. Horie, N. Ousaka, D. Taura, and E. Yashima, "Chiral Tether-Mediated Stabilization and Helix-Sense Control of Complementary Metallo-Double Helices", *Chem. Sci.*, **6**, 714-723 (2015).
95. W. Makiguchi, S. Kobayashi, K. Furukawa, H. Iida, Y. Furusho, and E. Yashima, "Homo-Double Helix Formation of an Optically Active Conjugated Polymer Bearing Carboxy Groups and Amplification of the Helicity upon Complexation with Achiral and Chiral Amines", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **53**, 990-999 (2015).
96. Hamajima, Y., Nagae, T., Watanabe, N., Kato-Yamada, Y., Imai, T. and Kato, C.: "Pressure Effects of the Chimeric 3-Isopropylmalate Dehydrogenases of the Deep-Sea Piezophilic *Shewanella benthica* and the Atmospheric Pressure Adapted *Shewanella oneidensis*", *Biosci. Biotech. Biochem.*, **78(3)**, 469-471 (2014).
97. M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, and M. Sato, "Lower symmetrical behaviour of electronic state in the FeAs plane of Ba(Fe<sub>1-x</sub>Cox)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> -75As NMR study", *J. Phys. : Conf. Series* , **568**, 022029 (2014).

98. Y. Kobayashi, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato, “Emergence of superconductivity and magnetic ordering tuned by Fe-vacancy in alkali-metal Fe chalcogenides  $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ ”, *J. Phys. : Conf. Series*, **568**, 022024 (2014).
99. K. Ikeuchi, M. Sato, R. Kajimoto, Y. Kobayashi, K. Suzuki, M. Itoh, P. Bourges, A. D. Chistianson, H. Nakamura, M. Machida, “Phonons and spin excitations in Fe-based superconductor  $Ca_{10}Pt_4As_8(Fe_{1-x}Pt_xAs)_{10}$  ( $x \sim 0.2$ )”, *JPS Conf. Proc.*, **3**, 015043 (2014).
100. K. Ikeuchi, M. Sato, S. Li, M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, P. Miao, S. Torii, Y. Ishikawa, T. Kamiyama, “Detailed study of the phase diagram of Fe-based superconductor  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  by super high-resolution neutron diffraction measurements”, *J. Phys. : Conf. Series*, **592**, 012071 (2015).
101. Y. Kobayashi, S. Kototani, K. Ohishi, M. Itoh, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, M. Sato, “Identification of various coexisting phases in superconducting and non-superconducting samples of  $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **84**, 044710 (2015).
102. Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, “Monitoring the Solid-state Electrochemistry of  $Cu(2,7-AQDC)$  (AQDC=anthraquinone dicarboxylate) in a Lithium Battery: Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a Metal-Organic Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136(46)**, 16112-16115 (2014).
103. Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, K. Awaga, “Crystal-to-Crystal Transformation in Solid-State Electrochemical Doping of  $Cl^-$  Ions to a Nano-Porous Neutral Radical, Lithium Phthalocyanine; Revelation of Electron-Electron Correlations in a 1D Half-Filled System”, *CrystEngComm*, **16(39)**, 9266-9272 (2014).
104. S. Vela, F. Mota, M. Deumal, R. Suizu, Y. Shuku, A. Mizuno, K. Awaga, M. Shiga, J. J Novoa, & J. Ribas-Arino, “The key role of vibrational entropy in the phase transitions of dithiazolyl-based bistable magnetic materials”, *Nature Communications*, **5**, 4411 (2014).
105. C. Nanjo, T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, “Ambipolar Transport in Phase-Separated Thin Films of p- and n-Type Vanadylporphyrazines with Two-Dimensional Percolation”, *J. Phys. Chem. C*, **118(26)**, 14142-14149 (2014).
106. Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Irle, “Super-reduced

- polyoxometalates: Excellent molecular cluster battery components and semipermeable molecular capacitors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136(25)**, 9042-9052 (2014).
107. T. Yamada, K. Morita, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, “The solid-state electrochemical reduction process of magnetite in Li batteries: in-situ magnetic measurements toward electrochemical magnets”, *J. Mater. Chem. C*, **2(26)**, 5183-5188 (2014).
108. H. Wang, T. Yamada, S. Hamanaka, H. Yoshikawa, K. Awaga, “Cathode Composition Dependence of the Battery Performance of Polyoxometalate (POM)-Molecular Cluster Batteries”, *Chem. Lett.*, **43**, 1067-1069 (2014).
109. Y. Nishimoto, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Lundberg, and S. Irle, “Theoretical investigation of molecular and electronic structure changes of the molecular magnet Mn<sub>12</sub> cluster upon super-reduction”, *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, **8(6)**, 517-521 (2014).
110. J. Qian, J. Hu, H. Yoshikawa, J. Zhang, K. Awaga, and C. Zhang, “A Three-Dimensional Hetero-Bimetallic Coordination Polymer with Unusual (4,5)-Connected Topology and Ferrimagnetic Property Based on Octacyanotungstate and Polydentate Ligand”, *Cryst. Growth Des.*, **14(5)**, 2288-2295 (2014).
111. K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao, “Proton conductivity enhancement in oriented, sulfonated polyimide thin films”, *Journal of Materials Chemistry A*, **2(19)**, 6895-6903 (2014).
112. Y. Guanghui Cui, M. Fujikawa, S. Nagano, M. Sano, H. Takase, T. Miyazaki, S. Sakurai, K. Yamamoto, “Perpendicular oriented cylinders via directional coalescence of spheres embedded in block copolymer films induced by solvent annealing”, *Polymer*, **55(6)**, 1601-1608 (2014).
113. M. Sano, S. Nakamura, M. Hara, S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, “Pathways toward Photoinduced Alignment Switching in Liquid Crystalline Block Copolymer Films”, *Macromolecules*, **47(20)**, 7178-7186 (2014).
114. K. Fukuhara, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, “Free Surface-Induced Planar Orientation in Liquid Crystalline Block Copolymer Films: On the Design of Additive Surface Active Polymer Layer”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **601(1)**, 11-19 (2014).

115. K. Krishnan, T. Yamada, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, K. Otsubo, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, Y. Nagano, "Influence of Confined Polymer Structure on Proton Transport Property in Sulfonated Polyimide Thin Films, *Electrochemistry*", **82(10)**, 865-869 (2014).
116. G. Cui, M. Fujikawa, S. Nagano, K. Shimokita, T. Miyazaki, S. Sakurai, K. Yamamoto, "Macroscopic Alignment of Cylinders via Directional Coalescence of Spheres along Annealing Solvent Permeation Directions in Block Copolymer Thick Films", *Macromolecules*, **47(17)**, 5989-5999 (2014).
117. D. Yamaoka, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, "Photoalignable Radical Initiator for Anisotropic Polymerization in Liquid Crystalline Media", *Macromolecules*, **48(4)**, 908-914 (2015).

## 8.2 総説

1. 齋藤弥八, “True Nanoの世界:カーボンナノチューブ「ナノの世界の魅力に満ちたカーボンナノチューブ」”, *パリティ*, **29(9)**, 4-5 (2014).
2. 大野雄高, “透明で柔軟なオールカーボン電子デバイス”, *応用物理*, **84**, 142-145 (2015).
3. 大野雄高, “True Nanoの世界:カーボンナノチューブ「特異な物性を活かした電子デバイス」”, *パリティ* **29**, 18-21 (2014).
4. 大野雄高, “カーボンナノチューブ薄膜で実現した柔軟で透明な集積回路”, *マテリアルステージ*, **14**, 54-57 (2014).
5. 湯川博, 馬場嘉信, “量子ドットイメージング”, *Organ Biology*, **21**, (2014).
6. 湯川博, 馬場嘉信, “肝がん細胞由来エクソソーム凍結保存の血管形成機能に及ぼす影響”, *Organ Biology*, **21**, 237-240 (2014).
7. 湯川博, 馬場嘉信, “ここまで進んだがんの診断・超早期がんの診断を可能にするがん診断マーカー”, *ライフライン 21 がんの先進医療*, **13**, 31-34, (2014).
8. 湯川博, 馬場嘉信, “量子ドット(quantum dot)”, *再生医療 日本再生医療学会雑誌*, **13**, 168-169 (2014).
9. 湯川博, 安井隆雄, 馬場嘉信, “ナノバイオデバイスによるエクソソーム解析”, *BIO Clinica*, **29**, 556-559, (2014).
10. 笠間敏博, 馬場嘉信, “ここまで進んだ がんの診断② 血中循環がん細胞の最新検出技術”, *葺書房ライフライン 21 がんの先進医療*, **14**, 44-46 (2014).
11. 安井隆雄, “化学とマイクロ・ナノシステム学会「ナノ構造体を用いた生体分子解析」”, *化学とマイクロ・ナノシステム学会誌*, **19** (2014).
12. 小野島大介, 馬場嘉信, “ここまで進んだがんの診断・血中マーカーによる診断と呼気診断の最前線” *葺書房ライフライン 21 がんの先進医療*, **15**, 46-48 (2014).

13. T. Yasui, S. Rahong, N. Kaji, Y. Baba, "Nanopillar, nanowall, and nanowire devices for fast separation of biomolecules", *Israel Journal of Chemistry*, **54**, 1556–1563 (2014).
14. 湯川博, 馬場嘉信, “量子ドットによる移植幹細胞 in vivo イメージング”, 分析化学, in press.
15. 湯川博, 馬場嘉信, “ここまで進んだがんの診断エクソソーム・マイクロRNAによる超早期がん診断の最前線”, ライフライン 21 がんの先進医療, **16**, 46-48, (2015).
16. 加地範匡, 安井隆雄, 馬場嘉信, “社団法人日本分析化学会 ナノ流路を用いた単一分子解析技術”, ぶんせき, **7**, 348-354 (2014).
17. 安井隆雄, “一般社団法人 化学とマイクロ・ナノシステム学会 ナノ構造体を用いた生体分子解析” 化学とマイクロ・ナノシステム学会誌, **13**, 19 (2014).
18. 佐藤浩太郎, 上垣外正己, “ビニルポリマーにおけるモノマー配列制御”, 高分子, **63**, 715-717 (2014).
19. 佐藤浩太郎, 上垣外正己, “植物由来テルペンの精密重合系の開発”, 高分子論文集, in press.
20. K. Satoh, "Controlled/Living Polymerization of Renewable Vinyl Monomers into Bio-Based Polymers", *Polym. J.*, in press.
21. 永野 修作, 関 隆広, “液晶性高分子薄膜の自由界面からの配向制御”, 液晶, **19(1)**, 7-14 (2015).

### 8.3 著書

1. H. Amano, “Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy, 2nd ed., **2**, 16 - MOCVD of Nitrides”, 683-704, Edited by: Tom Kuech,
2. 齋藤弥八, “日本学術振興会第 141 委員会編集 マイクロビームアナリシス・ハンドブック”, オーム社, 編集委員長, 序文, 736 (2014).
3. 大野雄高, “CNT 薄膜による柔軟で透明な集積デバイスの開発”, カーボンナノチューブ 応用最前線, シーエムシー出版, 311-317 (2014).

4. N. Kaji, Y. Baba, Royal Society of Chemistry, Nanopillars and Nanoballs for DNA Separation, Nanofluidics, (2014).
5. N. Kaji, Y. Baba, The Japan Society for Analytical Chemistry, Nanobiodevice-based single biomolecule analysis, single-cell analysis, and in vivo imaging for cancer diagnosis, cancer theranostics, and iPS cell-based regenerative medicine. Analytical Sciences, **30**, 859-864, (2014).
6. T. Yasui, S. Rahong, N. Kaji, Y. Baba, "Nanopillar, nanowall, nanowire devices for fast separation of biomolecules", *Israel Journal of Chemistry*, **54** (2014).
7. 渡邊信久, 進化を続ける構造生物学 (長波長 X 線の利用と展望 - できれば簡単に構造解析したいじゃないですか) , 松島正明, 伊中浩治編, 化学同人, 55-66 (2014)
8. 岩谷靖雅, 渡邊信久, 最先端メディカルエンジニアリング (新規抗 HIV 薬の開発に向けて), 名古屋大学最先端メディカルエンジニアリング編集委員会, 一粒書房, 79-82 (2014)
9. 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "熱可塑性樹脂", 化学便覧 応用化学編 第7版, 日本化学会編, 丸善, 1133-1143 (2014).
10. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, "リビングラジカル重合", 高分子ナノテクノロジーハンドブック~最新ポリマーABC 技術を中心に~, 西敏夫 他編, エヌ・ティー・エス, 265-271 (2014)
11. 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "植物由来モノマーからのポリマー合成", 進化する医療用バイオベースマテリアル, 監修 大矢裕一, 相羽誠一, シーエムシー出版, 100-108 (2015)
12. M. Kamigaito and K. Satoh, "Control of Polymer Sequences", In "McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology 2015", McGraw-Hill, New York, USA, in press.
13. M. Kamigaito and K. Satoh, "Bio-Based Hydrocarbon Polymers", In "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", S. Kobayashi, K. Müllen eds., Springer, Germany, in press.
14. M. Kamigaito, "Living Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization", In "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", S. Kobayashi, K. Müllen eds., Springer, Germany, in press.
15. K. Satoh, "Poly(vinyl alcohol) (PVA)", In "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", S.



Kobayashi, K. Müllen eds., Springer, Germany, in press.

9. 研究助成金リスト  
(List of Research Grants)

1. 宇治原徹：高品質化の鍵となる SiC 貫通転位変換過程のその場観察  
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (A)
2. 宇治原徹 (分担者)：高品質・低抵抗 SiC 結晶の実現  
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (A)
3. 宇治原徹：可視光励起光電子分光法による伝導バンド高速・高精度測定  
文部科学省科学研究費補助金, 挑戦的萌芽研究
4. 宇治原徹：溶液法による超高品質 SiC 結晶安定成長技術の開発  
科学技術交流財団受託研究
5. 宇治原徹：低炭素社会を実現する新材料パワー半導体プロジェクト  
技術研究組合次世代パワーエレクトロニクス研究開発機構 FUPET 共同研究
6. 宇治原徹：太陽電池伝導キャリア分光システムの開発  
独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 (先端計測分析技術・機器開発プログラム)
7. 宇治原徹：SiC 単結晶の研究  
民間との共同研究
8. 宇治原徹：AlN 多結晶作製に関する研究  
民間との共同研究
9. 宇治原徹：SiC 単結晶の結晶成長手法に関する研究  
民間との共同研究
10. 宇治原徹：サーマルマネジメント用新規材料の可能性調査  
民間との共同研究
11. 宇治原徹：炭素材料及び異種基板上への SiC 形成技術に関する研究  
民間との共同研究
12. 宇治原徹：炭化珪素溶液成長における表面モフォロジーへの溶媒の影響  
民間との共同研究

13. 宇治原徹：SiC 溶液成長における転位挙動メカニズムの基礎的研究  
民間との共同研究
14. 宇治原徹：半導体溶液からの結晶成長挙動に関する研究  
民間との共同研究
15. 宇治原徹：LED の素子特性および信頼性に及ぼす結晶欠陥の影響に関する研究  
民間との共同研究
16. 宇治原徹：溶液法 SiC 結晶とデバイス開発 科学技術交流財団 共同研究
17. 宇治原徹：サーマルマネジメント用 AlN 結晶とデバイス開発  
科学技術交流財団 共同研究
18. 天野 浩：日本学術振興会科学研究費助成事業（科学研究費補助金（特別推進研究））
19. 堀 勝：プラズマ医療科学創成に関する総括研究  
文部科学省科学研究費補助金，新学術領域研究(研究領域提案型)
20. 堀 勝：プラズマ医療のための気相・表界面反応ダイナミクスの計測と体系化  
文部科学省科学研究費補助金，新学術領域研究(研究領域提案型)
21. 堀 勝：ハイブリッドナノカーボン積層構造形成技術に関する研究  
科学技術振興機構，戦略的創造研究推進事業 ALCA 先端的低炭素化技術開発
22. 堀 勝：先進プラズマナノ表面改質技術の開発  
科学技術振興機構，研究成果展開事業 スーパークラスタープログラム
23. 堀 勝：AlInN/GaN 系次世代半導体材料の RE-MOCVD 法による開発  
科学技術振興機構，研究成果展開事業 スーパークラスタープログラム
24. 関根 誠：プラズマ微細加工におけるナノ揺らぎ制御に係わるプラズマ科学の創成  
文部科学省科学研究費補助金，基盤研究(B)

25. 石川健治：プラズマで生成された生体内フリーラジカルの実時間計測とプラズマ滅菌処理の研究  
文部科学省科学研究費補助金，基盤研究(B)，663万円
26. 近藤 博基：プラズマ照射下その場原子分解能観察による垂直成長ナノグラフェン成長素過程の解明  
文部科学省科学研究費補助金，基盤研究(B)
27. 近藤 博基：気液プラズマ照射下におけるバイオマテリアル形態変化のその場電子顕微鏡観察  
文部科学省科学研究費補助金，挑戦的萌芽研究
28. 齋藤弥八：ナノカーボン電界エミッタを用いた小型高性能電子顕微鏡およびX線顕微鏡の開発  
文部科学省科学研究費補助金，基盤研究(B)
29. 大野雄高：「超省資源ナノチューブフレキシブルエレクトロニクス」  
科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発
30. 大野雄高：「単層カーボンナノチューブ薄膜によるインジウム代替」  
科学技術振興機構・国際科学技術共同研究推進事業（戦略的国際共同研究プログラム）
31. 大野雄高：「ナノカーボン材料に基づく熱可塑性電子デバイスの創製」  
日本学術振興会・科学研究費補助金 若手 (A)
32. 大野雄高：「グラフェンによるフレキシブルデバイスのパシベーション」  
文部科学省・科学研究費補助金・新学術領域公募研究
33. 馬場嘉信：文部科学省 科学研究費補助金 基盤研究 (A)
34. 馬場嘉信：文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム
35. 馬場嘉信：愛知県知の拠点 重点研究プロジェクト 研究費
36. 馬場嘉信：JST「再生医療実現拠点ネットワークプログラム」『技術開発個別課題』  
iPS細胞分化・がん化の量子スイッチング in vivo Theranostics 研究費

37. 馬場嘉信：文部科学省「革新的イノベーション創出プログラム（COI STREAM）」拠点  
多様化・個別化社会イノベーションデザイン拠点 研究費
38. 馬場嘉信：ST 革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）
39. 馬場嘉信：体液中マイクロ RNA 検出のための基礎技術開発  
NEDO
40. 馬場嘉信：新規 PAI-1 阻害剤による慢性骨髄性白血病（CML）根治の作用機序解明  
A-STEP ハイリスク挑戦タイプ
41. 馬場嘉信：慢性骨髄性白血病の幹細胞を標的とした低分子医薬の開発  
文部科学省「次世代がん研究シーズ戦略的育成プログラム」
42. 上垣外正己："天然物由来透明フィルムの創出"  
研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP フィージビリティースタ  
ディーステージ シーズ顕在化タイプ
43. 上垣外正己：" $\alpha$ -ピネンより誘導されるピノカルボンの精密重合に基づく新規バイオベ  
ースポリマーの開発"  
公益財団法人 長瀬科学技術振興財団
44. 上垣外正己、佐藤浩太郎、内山峰人："両親媒性ブロックポリマーの開発"  
民間との共同研究
45. 上垣外正己、佐藤浩太郎："環状 PPS、環状 PEEK の重合触媒、重合機構に関する研究"  
民間との共同研究
46. 上垣外正己、佐藤浩太郎、石神有香子："官能基を導入した構造制御アクリルポリマー  
の合成検討とその粘接着剤及び機能剤への応用検討"  
民間との共同研究
47. 佐藤浩太郎："可逆活性種変換を伴う新規ビニルモノマー共重合系の開発"  
科学研究費補助金 基盤研究(A)

48. 佐藤浩太郎："リビングラジカル重合による金属含有特殊構造ポリマーの開発"  
科学研究費補助金
49. 佐藤浩太郎："異種反応を介した高分子共重合体の自在設計技術の構築"  
科学技術推進機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ
50. 八島 栄次：ラセン構造からなるナノ空間の精密制御を基盤とする革新的キラル材料の  
創製  
科学研究費補助金 基盤研究(S)
51. 飯田 拓基：リボフラビンを用いた光学活性高分子・超分子の合成と機能性キラル材料  
への応用  
学術研究助成基金助成金 若手研究(B)
52. 飯田 拓基：らせん構造制御を基盤とする超分子・高分子有機触媒の開発  
科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)
53. 逢坂 直樹：階層的なキラル情報伝達システムの創製と応用  
学術研究助成基金助成金 若手研究(B)
54. 田浦 大輔：物理的な外部刺激に応答する伸縮性分子スプリングの創製と応用  
学術研究助成基金助成金 若手研究(B)
55. 伊藤正行 複合自由度が競合・協調した多軌道強相関電子系における新規な軌道物性  
の探究  
日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 B
56. 伊藤正行 軌道分解核磁気共鳴法の開発と軌道状態の観測  
日本学術振興会科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究
57. 阿波賀 邦夫：ナノラジカル界面からの電子機能発現  
JST CREST
58. 阿波賀 邦夫：強相関分子系の新しい有機エレクトロニクス  
J S P S 研究拠点形成事業 A.先端拠点形成型

59. 阿波賀 邦夫：微粒子がつくる固液界面を利用した蓄電機能と光電子機能  
旭硝子財団ステップアップ助成
  
60. 永野修作：マイクロ相分離構造の光配向技術に基づく新規デバイスナノ材料の創製  
日本学術振興会 基盤研究(B)
  
61. 大田晃生：シリコン酸化薄膜を用いた微細抵抗変化型メモリの研究  
日本学術振興会 科学研究費補助金, 若手研究 (B)



## 10. 特許 (Patents)

1. 発明の名称：AIN 結晶の作製方法、AIN 結晶、及び AIN 結晶を含む有機化合物  
発明者：宇治原徹、竹内幸久、陳鳴宇、永治仁  
出願番号：2014-112691
2. 発明者：宇治原徹、永治仁、渡邊将太、陳鳴宇、竹内幸久  
発明の名称：AIN 単結晶とその製造方法  
出願番号：2014-174171
3. 発明者：宇治原徹、竹内幸久、陳鳴宇、永治仁  
発明の名称：AIN 結晶の作製方法、AIN 結晶、及び AIN 結晶を含む有機化合物  
出願番号：2014-181289
4. 発明者：宇治原徹、原田俊太、古池 大輝、梅崎 智典  
発明の名称：炭化ケイ素の結晶の製造方法及び結晶製造装置  
出願番号：2014-184978
5. 発明者：桑原真人、田仲信夫、宇治原徹、斉藤晃  
発明の名称：スピン偏極電子線のコヒーレンス測定装置  
出願番号：2014-208345
6. 発明者：湯川博、馬場嘉信、鳥本司、西弘泰、  
発明の名称：Semiconductor Nanoparticle and fluorescent Probe for Biological Labeling  
出願日：2014 年 3 月 28 日  
出願番号：US 14/056,329  
出願人：名古屋大学（単独出願）
7. 発明者：鳥本司、馬場嘉信、亀山達矢、石神裕二郎  
発明の名称：テルル化合物ナノ粒子及びその製法  
出願日：2014 年 3 月 28 日  
出願番号：特願 2014-068504  
出願人：名古屋大学
8. 発明者：安井隆雄、柳田剛、加地範匡、川合知二、馬場嘉信  
発明の名称：生体分子の分離・抽出用デバイス及びその製造方法、並びに生体分子の分

離・抽出方法

出願日：2014年6月3日

出願番号：PCT/JP2014/055867

出願人：名古屋大学、大阪大学

9. 発明者：馬場嘉信、加地範匡、安井隆雄、矢崎啓寿、川合知二、柳田剛

発明の名称：電気測定用チップ、及び電気測定装置

出願日：2014年10月20日

出願番号：特願 2014-214090

出願人：名古屋大学、大阪大学

10. 発明者：馬場嘉信、加地範匡、安井隆雄、宮田令子、川合知二、谷口正輝、柳田剛

発明の名称：基材及び該基材の製造方法

出願日：2014年9月25日

出願番号：特願 2014-195081

出願人：名古屋大学、大阪大学

11. 発明者：阿波賀邦夫、吉川浩史、張中岳、

発明の名称：“二次電池”

特願 2015-042831.

他 16 件(上垣外研究室)

11. VBL 関連講座の博士・修士論文リスト  
(List of Doctor and Master-Degree Theses)

## 11.1 博士論文

1. 楠一彦 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
溶液法 4H-SiC バルク結晶成長と伝導型制御に関する研究
2. 新家寛正 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
Emergence and Control of Crystal Chirality via Achiral Precursor in Sodium Chlorate Crystallization from Aqueous Solution
3. 光成 正 (工学研究科電子情報システム専攻)  
Si 基板上可視光デバイス応用に向けた窒化物半導体結晶成長に関する研究
4. 近藤 祐介 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Studies on control of active species and design of gas molecules for etching of dielectric films in fluorocarbon and related-gas plasmas
5. 堤 隆嘉 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Study on atomic-scale plasma process based on substrate-temperature control by frequency-domain low-coherence interferometry
6. A. Ruammitree (工学研究科 量子工学専攻)  
Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC and Its Characterization by Surface Analysis Methods (6H-SiC 上のエピタキシャルグラフェンの成長と表面分析法によるその評価)
7. 山田裕之 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
高压 X 線結晶構造解析法を用いた蛋白質の高エネルギー準安定構造の研究
8. 牧口 航 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
特異的水素結合を駆動力とした合成二重らせん超分子および高分子の合成と構造に関する研究
9. 佐野誠実 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
Photoinduced Cooperative Orientational Switching of Different Hierarchical Architectures in Liquid Crystalline Block Copolymer Films (液晶性ブロック共重合体が形成する高次階層構造の動的な光再配向)

## 11.2 修士論文

1. 西谷健治 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
可視光励起光電子分光を用いた半導体超格子構造における伝導帯ミニバンド構造の実測
2. 古池大輝 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
SiC 溶液成長法における非対称過飽和度分布下での界面形状制御
3. 山本翔太 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
立方晶 SiC 溶液成長における過飽和度と双晶分布
4. 陳鳴宇 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
窒素雰囲気下における多元溶媒からの AlN ウィスカー成長
5. 永治仁 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
CALPHAD 法に基づく過飽和度分布制御による AlN 単結晶溶液成長
6. 武藤拓也 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)  
SiC 溶液成長によるステップフリー表面形成とグラフェン作製
7. 木津 良祐 (工学研究科電子情報システム専攻)  
MBE 法による III-V 族化合物半導体ナノワイヤの無触媒結晶成長に関する研究
8. 曾根 康和 (工学研究科電子情報システム専攻)  
加工 Si 基板上半極性 InGaN/GaN ヘテロ成長における格子不整合低減に関する研究
9. 石井 貴大 (工学研究科電子情報システム専攻)  
窒化物半導体の分極構造および不純物添加を用いた伝導性制御
10. 袴田 涼馬 (工学研究科電子情報システム専攻)  
昇華法を用いた AlN バルク結晶成長に関する研究
11. 呂 迪 (工学研究科電子情報システム専攻)  
GaN HEMT on 3C-SiC/Si(111) substrate (3C-SiC/Si(111)基板上 GaN HEMT に関する研究)

12. 天野 智貴 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
液中プラズマ法を用いたナノグラフェンの高速合成と燃料電池への応用に関する研究
13. 張 彦 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Study of the Mechanisms of Surface Roughness Formation on Photoresist in Plasma Processes and its Precise Control
14. 梁 思潔 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Studies on Generation Mechanism of activated species of AC Power Excited Non-equilibrium Atmospheric Pressure Plasma
15. 三輪 佳大 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
高効率薄膜太陽電池作製に向けたラジカル制御プラズマ化学気相成長法の開発とその成膜機構の解明
16. 中村 将之 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
プラズマ化学気相堆積法によるアモルファスカーボン膜の成膜とその電気的特性に関する研究
17. 徐 達 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Study on structure control of fluorinated amorphous carbon film grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for photovoltaic applications
18. 加古 隆 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
次世代 GaN パワーデバイスのダメージレスエッチングとその反応機構の解明
19. 松井遼太郎 (工学研究科量子工学専攻)  
高純度半導体カーボンナノチューブを用いた薄膜トランジスタの作製と電気特性評価に関する研究
20. 三善利忠 (工学研究科量子工学専攻)  
フレキシブルカーボンナノチューブ集積回路の高速化に関する研究
21. 名倉宏貴 (工学研究科量子工学専攻)  
ダイヤモンド電界効果トランジスタの作製技術と電圧破壊現象に関する研究

22. 藤本尚也（工学研究科量子工学専攻）カーボンナノチューブ透明電極の深紫外 LED 応用に関する研究
23. 前田迪彦（工学研究科量子工学専攻）印刷型カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの微細化に関する研究
24. 山田竜也（工学研究科量子工学専攻）カーボンナノチューブ透明電極における電界集中効果とその素子応用に関する研究
25. 小中出侑樹（工学研究科化学・生物工学専攻）  
ナノワイヤデバイスによる細胞外分泌小胞体アッセイ系の構築
26. 小山諒（工学研究科化学・生物工学専攻）  
マイクロチャンバーデバイスによる単一ヒト細胞核解析
27. 牧野正隆（工学研究科化学・生物工学専攻）  
分子クラウディング環境における酵素活性に関する研究
28. 矢崎啓寿（工学研究科化学・生物工学専攻）  
電気・光学的同時計測系の構築とそのバイオ分析への展開
29. 林沙也加（工学研究科化学・生物工学専攻）  
フォトクロミック ATP アナログを結合したミオシン S1 の X 線小角散乱
30. 黒沢哲平（工学研究科化学・生物工学専攻）  
抗 HIV-1 作用を有する APOBEC3H の酵素活性を制御する構造学的要因
31. 下赤直人（工学研究科化学・生物工学専攻）  
高压下結晶構造解析によるヒトユビキチンの水和構造変化の直接観察
32. 兼田祥（工学研究科、化学・生物工学専攻）
33. 縮環三環式骨格を含む環状モノマーの重合による剛直高分子の合成
34. 近藤智文（工学研究科、化学・生物工学専攻）  
炭素-ハロゲン結合を介したリビングラジカル重合/アニオン重合変換重合系の開発



35. 宮治久宜 (工学研究科、化学・生物工学専攻)  
植物由来  $\alpha$ -ピネンから誘導されるピノカルボンの開環ラジカル重合制御による新規バイオベースポリマーの合成
36. 岩田 欣明 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
シンジオタクチックポリメタクリル酸メチルが形成するらせん空孔へのペプチドフラ  
ーレン誘導体の包接とらせん誘起
37. 熊野 大輔 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
不斉識別能を有するキラル材料の創製と応用
38. 中村 太紀 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
ビピリジン  $N,N'$ -ジオキシド部位を有する光学活性二重らせんヘリケートの酸・塩基を  
駆動力とした伸縮運動の制御と不斉触媒への応用
39. 林 孝太郎 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
側鎖にイミダゾリジノン誘導体を有するポリフェニルアセチレンの合成と応用
40. 井口基成 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
A サイト秩序型ペロブスカイトクロム酸化物  $ACu_3Cr_4O_{12}$ (A=La, Bi)の NMR/NQR によ  
る研究
41. 大平朋範 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
巨大ラシュバ分裂系層状化合物  $BiTeI$  の物性研究
42. 加藤貴雄 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
擬一次元フラストレートスピン系の NMR 研究
43. 吉岡大介 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
遷移金属化合物  $LiV_2O_4$ 、 $TiSe_2$  における物性への元素置換効果
44. 吉村政洋 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
重い電子系スピネル型バナジウム酸化物  $LiV_2O_4$  の軌道状態と磁気揺らぎの圧力効果
45. 李 尚 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))

遷移金属ニクタイト  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ 、 $Ru_{1-x}Rh_xP$ 、 $BaNi_2(Ge_{1-x}Px)_2$  の構造不安定性と超伝導

46. 小高真慧 (理学研究科 物質理学専攻)  
電解質がつくる電気二重層を利用した新規有機光電セル
47. 水野麻人 (理学研究科 物質理学専攻)  
三角分子 NDI- $\Delta$  を用いたラジカルアニオン塩の合成と物性-分子性 K4 構造の構築
48. 平川 篤史 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
インクジェット法による高分子薄膜表面エンジニアリング
49. 武島隆宏 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
液晶性アゾベンゼン高分子の弾性・膜厚変調を利用した表面リンクルパターンの新規光制御手法の開発

12. その他  
(Misc.)

## 12.1 受賞リスト

1. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)  
賞名：文化功労者顕彰  
文化庁, 平成 26 年 11 月
2. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)  
賞名：文化勲章  
内閣府, 平成 26 年 11 月
3. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)  
賞名：ノーベル物理学賞  
スウェーデン王立科学アカデミー, 平成 26 年 12 月
4. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)  
賞名：静岡県民栄誉賞  
静岡県, 平成 27 年 1 月
5. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)  
賞名：愛知県学術顕彰  
愛知県, 平成 27 年 1 月
6. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)  
賞名：名古屋市学術表彰  
名古屋市, 平成 27 年 1 月
7. 古田凌 (工学研究科電子情報システム専攻, 堀研究室)  
賞名：電気学会東海支部長賞  
電気学会東海支部, 平成 27 年 3 月 1 日
8. 新家寛正 (マテリアル理工学専攻, 宇治原研究室)  
賞名：日本地球惑星科学連合 2014 「学生優秀発表賞」  
日本地球惑星科学連合, 2014 年 5 月 29 日
9. 原田俊太 (グリーンモビリティ連携研究センター)  
賞名：Award for Encouragement of Research in IUMRS-ICA 2014

IUMRS-ICA, 2014 年 9 月 9 日

10. 原田俊太 (グリーンモビリティ連携研究センター)  
賞名：愛知県若手研究者イノベーション創出奨励事業第 9 回「わかしゃち奨励賞」の最優秀賞  
愛知県, 2015 年 1 月 16 日
11. 湊 拓郎 (工学研究科 量子工学専攻, 齋藤研究室)  
受賞題目：「低圧化学気相成長法によるグラフェン成長過程の反射高速電子回折その場観察」  
賞名：第 36 回 (2014 年春季) 応用物理学会講演奨励賞  
応用物理学会
12. 安井隆雄 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
受賞題目：3 次元ネットワーク構造体による DNA 高速分離  
日本化学会, 2014 年 5 月 2 日
13. 小山 諒 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 馬場研究室)  
受賞題目：Plant Live-Cell Imaging and Microdevices  
賞名：Poster Award, International ERATO Higashiyama Live-Holonics Symposium 2014  
2014 年 9 月 10 日
14. 服部篤紀 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 馬場研究室)  
受賞題目：1 分子ゲノム DNA のメチル化部位検出法の開発  
賞名：第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 優秀ポスター賞  
2014 年 11 月 12 日
15. 安井隆雄 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
受賞題目：1 次元フォトニック結晶による感染症の無標識診断技術の開発  
賞名：研究開発奨励賞  
一般財団法人エヌエフ基金, 2014 年 11 月 21 日
16. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
受賞業績：ナノバイオデバイスの創製と生体分子の高性能分離法の開発  
賞名：クロマトグラフィー科学会賞  
2014 年 12 月 1 日

17. 小中出侑樹 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 馬場研究室)  
受賞研究: Nanowire Devices For Exosomal Membrane Protein Sensing  
賞名: APCE2014 最優秀ポスター賞  
2014年12月10日
  
18. 上垣外正己 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
長瀬研究振興賞  
公益財団法人 長瀬科学技術振興財団, 2014年4月25日
  
19. 内山峰人 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 上垣外研究室)  
受賞題目: リビングカチオン RAFT 重合:可逆的連鎖移動によるカチオン重合の制御と新規ブロック共重合体の合成  
賞名: 日本化学会第94春季年会学生講演賞  
公益社団法人 日本化学会, 2014年4月10日
  
20. 小鹿将誉(工学研究科 化学・生物工学専攻, 上垣外研究室)  
受賞題目: リモネン/マレイミド誘導体の多元ラジカル共重合による新規配列制御高分子の合成"  
賞名: 高分子学会優秀ポスター賞  
2014年5月30日、公益社団法人 高分子学会
  
21. 副島敬正 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 上垣外研究室)  
受賞題目: アクリレート/スチレン型定序配列三量体を側鎖に有するスチレン/マレイミド交互共重合の合成および解析  
賞名: 東海高分子研究会学生研究奨励賞  
公益社団法人 高分子学会 東海支部, 2014年9月6日
  
22. 宮治久宜 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 上垣外研究室)  
受賞題目:  $\alpha$ -ピネンから誘導されるピノカルボンの開環ラジカル重合の制御による新規バイオベースポリマーの合成  
賞名: 第4回 CSJ 化学フェスタ 2014 優秀ポスター発表賞  
公益社団法人 日本化学会, 2014年11月10日
  
23. 内山峰人 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 上垣外研究室)  
受賞題目: Living Cationic Polymerization via Thioether-Mediated Degenerative Chain Transfer

賞名：IPC2014 Yong Scientist Poster Award

The Society of Polymer Science, Japan, 2014年12月5日

24. 宮治久宜 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 上垣外研究室)  
受賞題目：植物由来 $\alpha$ -ピネンから誘導されるピノカルボンの開環ラジカル重合とその制御  
賞名：東海高分子優秀学生発表賞  
社団法人高分子学会東海支部, 2014年12月8日
  
25. 中島 慶美 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：第63回高分子学会年次大会, 優秀ポスター賞  
公益社団法人 高分子学会, 2014年5月30日
  
26. 中島 慶美 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：シンポジウム モレキュラー・キラリティー 2014 (MC2014)、ポスター賞  
シンポジウム モレキュラー・キラリティー 実行委員会, 2014年6月7日
  
27. 鈴木 規真 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：シンポジウム モレキュラー・キラリティー 2014 (MC2014), ポスター賞  
シンポジウム モレキュラー・キラリティー 実行委員会, 2014年6月7日
  
28. 間宮 文彦 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：シンポジウム モレキュラー・キラリティー 2014 (MC2014), 最優秀ポスター賞  
シンポジウム モレキュラー・キラリティー 実行委員会, 2014年6月7日
  
29. 熊野 大輔 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：第149回東海高分子研究会講演会 (夏期合宿)、東海高分子研究会学生研究奨励賞  
公益社団法人 高分子学会 東海支部、2014年9月6日
  
30. 間宮 文彦 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：第149回東海高分子研究会講演会 (夏期合宿)、東海高分子研究会学生研究奨励賞  
公益社団法人 高分子学会 東海支部、2014年9月6日
  
31. 間宮 文彦 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)

賞名：Molecular Chirality Asia 2014、Poster Award

The Organizing Committee of Molecular Chirality Asia 2014、2014年10月31日

32. 牧口 航 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：応化会・博士学術賞  
名古屋大学 工学部・工学研究科 応用化学系関連分野同窓会、2014年9月30日
33. 日置 尚悟 (工学研究科 物質制御工学専攻, 八島研究室)  
賞名：第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、東海高分子優秀学生発表賞  
公益社団法人 高分子学会 東海支部長、2014年12月8日
34. 八島 栄次 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
賞名：第67回日本化学会賞  
公益社団法人 日本化学会、2015年3月28日
35. 佐野誠実 (工学研究科 物質制御工学専攻, 関研究室)  
受賞題目：「Incorporation of Hetero Liquid Crystal Orientations and Monoaxial Photoaligned Microphase Separated Structure in LC-LC Diblock Copolymer Thin Film」  
賞名：ADMD 2014 Poster Award  
The 18th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2014),  
2014年7月25日
36. 田中大介 (工学研究科 物質制御工学専攻, 関研究室)  
受賞題目：「アゾベンゼンメソゲンとオリゴエチレンオキサイドを側鎖にもつランダム共重合体の親水-疎水ラメラ構造とその配向制御」  
受賞名：東海高分子研究会学生奨励賞  
公益社団法人 高分子学会 東海支部, 2014年9月6日
37. 向井孝次(工学研究科 物質制御工学専攻, 関研究室)  
受賞題目：「表面偏析した側鎖型液晶性ブロックコポリマー鎖の液晶構造」  
受賞名：東海高分子研究会学生奨励賞  
公益社団法人 高分子学会 東海支部, 2014年9月6日



## 12.2 報道リスト

1. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が2014年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成26年10月8日, 中日新聞, 他5社
2. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 濱口総長や学生が見守る中、赤崎記念研究館に赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の2014年度ノーベル物理学賞受賞を祝う垂れ幕が設置された, 平成26年10月9日, 日経新聞, 朝日新聞
3. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 濱口総長が赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の2014年度ノーベル物理学賞受賞に対し「製造業の中核である名古屋にふさわしい」と話した, 平成26年10月9日, 日経新聞
4. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の2014年度ノーベル物理学賞受賞に対しての喜びのコメントが紹介される, 平成26年10月9日, 読売新聞他4社
5. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授の研究室の学生が同教授について「いつも優しい」などと話す, 平成26年10月9日, 日経新聞, 中日新聞
6. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の2014年度ノーベル物理学賞受賞に対し安倍晋三総理大臣が「日本の学術、技術開発のレベルの高さが示された」などと述べた, 平成26年10月9日, 朝日新聞
7. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の2014年度ノーベル物理学賞受賞に対し関係者が祝福、解説する, 平成26年10月9日, 朝日新聞, 他2社
8. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014年ノーベル物理学賞を受賞した天野 浩工学研究科教授を中部国際空港で研究室の学生たちが出迎えた, 平成26年10月10日, 毎日新聞
9. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014年ノーベル物理学賞を受賞した赤崎 勇特別教授と天野 浩工学研究科教授が本学で共同記者会見を行った, 平成26年10月10日, 朝日新聞, 日経新聞, 他8社
10. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 青輝く<sup>Ⓜ</sup>: 「実験の鬼」世紀の発見 天野 浩工学研究科教授, 平成26年10月11日, 読売新聞
11. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 文部科学省は天野 浩工学研究科教授と米国カリフォルニア大学サンタバーバラ校教授中村修二氏に文化勲章を贈る準備をすすめている, 平成26年10月11日, 中日新聞
12. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014年ノーベル物理学賞を受賞した天野 浩工学研究科教授が産学連携でまだまだ発展すると語る, 平成26年10月11日, 日経新聞

13. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 就職難続く「ポストク」 天野 浩工学研究科教授がノーベル賞受賞につながる業績挙げた年齢が 20 代だったと紹介される, 平成 26 年 10 月 12 日, 中日新聞
14. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 核心: 2014 年ノーベル物理学賞を受賞した赤崎 勇特別教授と天野 浩工学研究科教授について 1973 年にノーベル物理学賞を受賞した横浜薬科大学長江崎玲於奈氏が「われわれの生活にこれほど大きなインパクトを与えたノーベル賞はないのではないか」と語る, 平成 26 年 10 月 12 日, 中日新聞, 読売新聞
15. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇特別教授と天野 浩工学研究科教授が執筆したノーベル賞に関係した論文を応用物理学会で公開, 平成 26 年 10 月 13 日, 読売新聞
16. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年ノーベル物理学賞を受賞した天野 浩工学研究科教授を愛知工業大学で特別講義を行った, 平成 26 年 10 月 15 日, 中日新聞, 他 4 社
17. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年ノーベル物理学賞を受賞した赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授が名古屋市から市学術表彰を贈られることになった, 平成 26 年 10 月 15 日, 中日新聞, 他 4 社
18. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 第 10 回名古屋大学ホームカミングデイ 開催: 18 日 2014 年ノーベル物理学賞受賞者天野 浩工学研究科教授が登壇してあいさつを行った, 平成 26 年 10 月 16 日, 中日新聞
19. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年ノーベル物理学賞を受賞した赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授を祝う横断幕が豊田合成株式会社本社をはじめ国内 8 拠点に掲げられた, 平成 26 年 10 月 16 日, 中日新聞
20. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 未来照らす「光」に脚光 ノーベル物理学賞 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授, 平成 26 年 10 月 16 日, 朝日新聞
21. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ノーベル賞自然科学部門 社会を変えた独創に栄誉 物理学賞 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授, 平成 26 年 10 月 16 日, 毎日新聞
22. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成 26 年 10 月 17 日, 科学新聞
23. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞した赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授への角界からお祝いメッセージ, 平成 26 年 10 月 17 日, 科学新聞

24. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : ニュースがってん : 日本の3人にノーベル賞 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授, 平成26年10月18日, 中日新聞
25. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 第10回名古屋大学ホームカミングデイ 開催 : 18日 天野 浩工学研究科教授は卒業生などが集う会に登場し全学同窓会会長豊田章一郎氏から祝福を受けた, 平成26年10月19日, 朝日新聞, 他3社
26. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : ノーベル賞受賞者を囲むフォーラム「次世代へのメッセージ」開催 : 10月18日 益川敏英本学特別教授と下村 脩同特別教授が名古屋国際会議場で講演し、今年のノーベル物理学賞を受賞した赤崎 勇同特別教授と天野 浩工学研究科教授からメッセージが届く, 平成26年10月19日, 読売新聞
27. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 愛知県は赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授に県学術顕彰を贈ると発表, 平成26年10月11日, 日経新聞, 他3社
28. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 2014年度ノーベル物理学賞受賞者赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授と野依良治本学特別教授が本学で鼎談, 平成26年10月21日, 中日新聞
29. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 時事英語に挑戦 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞したニュースが題材に取り上げられる, 平成26年10月21日, 朝日新聞
30. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 天野 浩工学研究科教授が下村博文文部科学相と面会し「自由に研究できる環境がよかった」と語る, 平成26年10月23日, 朝日新聞, 読売新聞, 他5社
31. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 天野 浩工学研究科教授が安倍晋三首相と会談し「(LEDが世界に)広がったのはたくさんの方の努力によるものだ」と語る, 平成26年10月23日, 日経新聞, 他4社
32. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 名古屋からノーベル賞 3氏が語る 2001年化学賞 野依良治本学特別教授、2014年物理学賞赤崎 勇同特別教授、天野 浩工学研究科教授, 平成26年10月23日, 中日新聞
33. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : ノーベル物理学賞 青色LED開発の3氏に 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授, 平成26年10月23日, 日刊工業新聞, 毎日新聞
34. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 2014年文化勲章、同文化功労者を天野 浩工学研究科教授に、同文化功労者を法政大学名誉教授小池和男氏元本学教授に贈られることが決定, 平成26年10月23-31日, 中日新聞, 読売新聞, 他7社
35. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻) : 文化勲章の受章が決まった天野 浩工学研究科教授の会見が本学で行われた, 平成26年10月25日, 朝日新聞, 他3社

36. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): なばなの里ウィンターイルミネーション「冬華(とうか)の競演」の内覧会が行われ、赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授がノーベル賞を受賞した特別な年になったと取り上げられる, 平成 26 年 10 月 25 日, 日経新聞
37. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ESD み一つけた①: 名古屋テレビ塔 LED 照らす地球の未来 地元の赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授がノーベル賞を受賞したことが取り上げられる, 平成 26 年 10 月 26 日, 中日新聞
38. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): いちからわかる!: 最近のノーベル賞受賞者名大ゆかりの人が多いい? 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授で計 6 人, 平成 26 年 10 月 27 日, 朝日新聞
39. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 物理学賞 受賞まで 20 年 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授の青色 LED の研究が取り上げられる, 平成 26 年 11 月 3 日, 毎日新聞
40. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 文化勲章を受章した天野 浩工学研究科教授が勲章を受け取った, 平成 26 年 11 月 4-9 日, 毎日新聞, 他 4 社
41. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 文化勲章を受章した天野 浩工学研究科教授が天皇、皇后両陛下が開いた茶会に出席, 平成 26 年 11 月 5 日, 日経新聞, 他 2 社
42. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 中日新聞月イチ: 2014 年 10 月 今月のトピック 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の 2014 年度ノーベル物理学賞受賞が取り上げられる, 平成 26 年 11 月 7 日, 中日新聞
43. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 10 月読者の声から: ノーベル賞に賞賛 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授のノーベル物理学賞受賞のニュースに大きな反響があった, 平成 26 年 11 月 9 日, 読売新聞
44. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): LAST WEEK 先週の出来事: 文化勲章を受章した天野 浩工学研究科教授が勲章を受け取った, 平成 26 年 11 月 9 日, 毎日新聞
45. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ニュースのおさらいジュニア向け: 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成 26 年 11 月 10 日, 朝日新聞
46. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が赤崎記念研究館に来訪された下村博文文部科学相に青色 LED の研究成果を説明, 平成 26 年 11 月 10-11 日, 中日新聞, 読売新聞
47. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 時流の先へトヨタの系譜: 第 4 部 支える企業群<番外編> 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授の指導を受け青色 LED の製品化に成功した豊田合成株式会社, 平成 26 年 11 月 13 日, 中日新聞
48. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 名古屋・栄「NAGOYA アカリナイト」点灯式開催: 14 日 同式に参加した天野 浩工学研究科教授は「ものすごくきれいで

びっくりした。LEDをもっと使ってもらえるように研究に励みたい」と語る，平成26年11月15日，朝日新聞，他4社

49. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：深層断面：未来のノーベル賞候補育成 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞した青色LEDの研究について，平成26年11月20日，日刊工業新聞
50. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授などノーベル物理学賞を受賞した三人で「LED」の文字をつくる人形が神戸・異人館「うろこの家」に取り付けられた，平成26年11月20日，中日新聞，朝日新聞
51. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：ノーベル賞受賞者を囲むフォーラム「次世代へのメッセージ」開催：20日 1973年にノーベル物理学賞を受賞した横浜薬科大学長江崎玲於奈氏が赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授などがノーベル物理学賞を受賞したことについて「生活の役に立つ分野の業績が評価され、うれしい」と語る，平成26年11月21日，読売新聞
52. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：天野 浩工学研究科教授がスウェーデン大使館で行われたノーベル賞受賞祝賀会に出席，平成26年11月22日，中日新聞，他2社
53. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞した研究生活について「自由な研究環境にあったことがよかった」と述べたことが取り上げられる，平成26年11月26日，日刊工業新聞
54. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：光の軌跡－2014 ノーベル物理学賞②：遊びにも論理的思考 天野 浩工学研究科教授，平成26年11月27日，中日新聞
55. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授が執筆したノーベル賞に関係した論文を応用物理学会で公開，平成26年11月27日，朝日新聞
56. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：天野研のあした⑤：広がる世界 みんなで討論 本田善央工学研究科准教授は研究室の全員で討論する場を設けて話し合うことについて「1人では浮かばなかった新しい考えが浮かび、考える力もついた」と語る，平成26年11月28日，朝日新聞
57. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：光の軌跡－2014 ノーベル物理学賞③：手作り装置で荒野へ 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授，平成26年11月29日，中日新聞
58. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻)：天野研のあした⑥：盆栽みたいに 地道に研究 久志本真希さん工学研究科博士後期課程2年生は「結晶の成長の方法など、研究室に代々引き継がれるノウハウを継承しなければ」と語る，平成26年11月29日，朝日新聞

59. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 光の軌跡—2014 ノーベル物理学賞④: 1500回“失恋” 情熱結晶 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授, 平成26年11月30日, 中日新聞
60. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野研のあした①②: 結晶づくり 留学で刺激 光成 正さん工学研究科博士後期課程3年生は「いろいろな国の人と困難な課題を達成して、信頼関係を築きたい」と語る, 平成26年11月30日, 朝日新聞
61. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 「第1回 NEDO パワーエレクトロニクスシンポジウム」開催:11月28日 天野 浩工学研究科教授が講演し「エネルギー事情を考えれば、パワーデバイスのさらなる高効率化が必要だ」と語る, 平成26年12月1日, 日刊工業新聞
62. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 光の軌跡—2014 ノーベル物理学賞⑤: 輝きは無限の可能性 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授, 平成26年12月1日, 中日新聞
63. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 今年の主なニュースで10月7日に赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞したことが取り上げられる, 平成26年12月2日, 読売新聞
64. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が2014年度ノーベル物理学賞を受賞した青色LEDの研究について同賞の選考委員長スウェーデン・チャルマース工科大学教授パー・デルシング氏は「全人類の生活の向上と地球環境の保護に貢献した」と語る, 平成26年12月5-8日, 読売新聞, 毎日新聞, 日経新聞, 朝日新聞
65. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授は2014年度ノーベル賞受賞式の出発前に中部国際空港で開いた会見で「ノーベル賞をスウェーデンの人がいかに大切にしているか、味わってきたい」と語る, 平成26年12月5-6日, 日経新聞, 読売新聞, 他3社
66. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がノーベル賞受賞式が行われるスウェーデン・ストックホルムに到着, 平成26年12月6日, 日経新聞, 他2社
67. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 「ノーベル・プライズ・ダイアログ・東京2015」開催:3月1日 天野 浩工学研究科教授が講演, 平成26年12月6日, 読売新聞
68. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 日経ものづくりシンポジウム「ものづくりと中部の将来-日本製造業復権と大学の役割」開催:5日 濱口総長が赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞したことについて「師匠の指導のもと、若い世代が自由な発想で研究できた、豊田合成の支援が早期に得られたことも大きい」と語る, 平成26年12月6日, 日経新聞

69. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がストックホルム市のノーベル博物館を訪れ、受賞者がカフェの椅子の裏にサインするのが恒例となっており、椅子に名前を英語と日本語でサインした, 平成 26 年 12 月 7 日, 読売新聞, 他 4 社
70. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ストーリー: 「俺が青く光らせる」-LED 「実験の鬼」の信念 天野 浩工学研究科教授, 平成 26 年 12 月 7 日, 毎日新聞
71. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がスウェーデン王立科学アカデミーで会見に臨み「青色 LED の発明はとても困難だったが、そこを評価していただいた」と語る, 平成 26 年 12 月 8 日, 朝日新聞, 他 3 社
72. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が亡き父へ感謝を語る, 平成 26 年 12 月 8 日, 読売新聞
73. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授は日本から多くのノーベル賞受賞者が輩出されたことについて「日本のアカデミーは基礎研究に力を入れている、それが要因ではないか」と語る, 平成 26 年 12 月 8 日, 日経新聞
74. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がストックホルム大学で受賞記念講演に臨んだ, 平成 26 年 12 月 9-12 日, 日経新聞, 毎日新聞, 他 4 社
75. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が祖母(故人)へ感謝の気持ちを語る, 平成 26 年 12 月 9 日, 日刊工業新聞
76. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ノーベル賞受賞者を囲むフォーラム「次世代へのメッセージ」開催: 11 月 20 日 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授のメッセージが紹介される, 平成 26 年 12 月 9 日, 読売新聞
77. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授は記念講演後「『若い人をいかに励ますかだけ』を目的に登壇した」と語る, 平成 26 年 12 月 9 日, 中日新聞
78. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): スtockホルムの大手新聞 2 紙が天野 浩工学研究科教授の特集記事を掲載, 平成 26 年 12 月 9 日, 毎日新聞
79. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授と共にストックホルム市のノーベル博物館を訪れた赤崎 勇同特別教授がカフェの椅子に名前を英語と日本語でサインした, 平成 26 年 12 月 10 日, 毎日新聞, 他 4 社
80. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ノーベル賞受賞者を歓迎する恒例のコンサートを赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授が鑑賞, 平成 26 年 12 月 10 日, 毎日新聞
81. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がスウェーデンのストックホルム郊外にある IT 産業の集積地「シスタ・サンエンスシティ」を訪れた, 平成 26 年 12 月 10 日, 日経新聞

82. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が授賞式に続いて行われる晩餐会でスウェーデン王妃の横に座ることになった, 平成 26 年 12 月 10 日, 中日新聞
83. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が 1 年ぶりに家族で集い晴れ舞台を祝う, 12.10(水), 毎日新聞
84. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 憂楽帳: 天野 浩工学研究科教授が大学院生時代に奨学金を受けていたことについて「ものすごく助かりました」と語る, 平成 26 年 12 月 10 日, 毎日新聞
85. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授の実験の機材を提供した元豊田中央研究所橋本雅文氏が紹介される, 平成 26 年 12 月 10 日, 中日新聞
86. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ノーベル賞受賞式の地元スウェーデンのファンが天野 浩工学研究科教授にサインをもらい「本当に親切で良い男だった」と語る, 平成 26 年 12 月 10 日, 朝日新聞
87. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がノーベル賞授賞式に出席, 平成 26 年 12 月 11 日, 中日新聞, 他 5 社
88. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ノーベル物理学賞 受賞 3 氏の功績 赤崎 勇本学特別教授「窒化ガリウム」 天野 浩工学研究科教授「結晶装置」, 平成 26 年 12 月 11 日, 読売新聞
89. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授は 11 日に帰国の途につき天野 浩工学研究科教授は 16 日に帰国する予定, 平成 26 年 12 月 11 日, 毎日新聞
90. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ノーベル賞授賞式で赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授を支えた家族の笑顔も輝いた, 平成 26 年 12 月 11 日, 中日新聞
91. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授の共通点は努力家, 平成 26 年 12 月 11 日, 南日本新聞
92. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授は独自の視点で省エネルギー推進, 平成 26 年 12 月 11 日, 南日本新聞
93. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授が授賞式を終え、メダルを手に記念撮影を行った, 平成 26 年 12 月 11-12 日, 毎日新聞, 日刊工業新聞, 他 5 社
94. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 新田英之理学研究科特任講師は赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授のように「今の若手からノーベル賞受賞者を出すのは難しい」と語る, 平成 26 年 12 月 12 日, 朝日新聞



95. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がスウェーデンのカール 16 世グスタフ国王主催の晩餐会に出席, 平成 26 年 12 月 12-13 日, 中日新聞, 日経新聞, 読売新聞
96. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がノーベルウィークの閉会レセプションに参加, 平成 26 年 12 月 13 日, 毎日新聞
97. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が行きつけの居酒屋で青色 LED にちなんだ特製カクテル「天野ブルー」の提供をはじめ代金代わりに募金を呼びかけたところ、約 10 万円が集まった, 平成 26 年 12 月 13 日, 中日新聞, 毎日新聞
98. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がノーベルウィークの様々な行事を終え「早く戻って研究を続けている学生と議論をしたい」と語る, 平成 26 年 12 月 14 日, 朝日新聞
99. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がウプサラ大学で講演, 平成 26 年 12 月 14 日, 読売新聞
100. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞したのを記念して稲沢市から「祝ノーベル物理学賞受賞」などと記した懸垂幕を市役所正面玄関に掲げた, 平成 26 年 12 月 14 日, 読売新聞
101. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): プレーバック 1 週間: 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がノーベル賞授賞式, 平成 26 年 12 月 15 日, 朝日新聞
102. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 社会部長が選ぶ今年の十大ニュースの選考会があり、6 位に「青色 LED で日本人 3 氏がノーベル物理学賞」が選ばれた, 平成 26 年 12 月 16 日, 毎日新聞, 中日新聞
103. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授がノーベル授賞式などの行事を終え帰国し濱口総長らが中部国際空港で花束を贈呈, 平成 26 年 12 月 16-17 日, 日経新聞, 中日新聞, 他 5 社
104. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が行きつけの居酒屋で青色 LED にちなんだ特製カクテル「天野ブルー」の提供をはじめ代金代わりに募金を呼びかけたところ、約 10 万円が集まった, 平成 26 年 12 月 16 日, 日経新聞
105. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 日経ものづくりシンポジウム「ものづくりと中部の将来-日本製造業復権と大学の役割」開催: 5 日 濱口総長が赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞したことについて「師匠の指導のもと、若い世代が自由な発想で研究できた、豊田合成の支援が早期に得られたことも大きい」と語る, 平成 26 年 12 月 18 日, 日経新聞
106. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 夕映え: ノーベル物理学賞に赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授, 平成 26 年 12 月 22 日, 朝日新聞

107. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が行きつけの居酒屋で青色 LED にちなんだ特製カクテル「天野ブルー」の提供をはじめ代金代わりに募金を呼びかけたところ、約 10 万円が集まり近くの児童養護施設に寄付される予定、平成 26 年 12 月 22 日, 朝日新聞
108. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 14 年産業界 10 大ニュース: 1 位 ノーベル物理学賞に LED 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授、特別編 第 13 代経団連会長に東レ株式会社代表取締役会長榊原定征氏本学卒業生, 平成 26 年 12 月 24 日, 日刊工業新聞
109. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年の主な科学技術ニュース: 10 月 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞受賞決定, 平成 26 年 12 月 24 日, 読売新聞
110. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 東山哲也トランスフォーマティブ生命分子研究所教授はかつて天野 浩工学研究科教授も選ばれた科学技術・学術政策研究所の 2014 年の注目の研究者 10 人「ナイスステップな研究者」に選出された, 平成 26 年 12 月 24 日, 日刊工業新聞, 毎日新聞
111. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ひと `14 ありのままキラリ: ノーベル物理学賞 世界を照らす笑顔 天野 浩工学研究科教授, 平成 26 年 12 月 24 日, 毎日新聞
112. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年 科学 10 大ニュース 第 2 位 LED ノーベル賞に 3 氏 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授, 平成 26 年 12 月 25 日, 朝日新聞
113. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授に静岡県民栄誉賞が贈られることになった, 平成 26 年 12 月 26 日, 中日新聞
114. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 岸田外相がスウェーデン・バルストロム外相と会談し、赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授のノーベル物理学賞受賞にふれ、科学技術分野の協力拡大を提案し、スウェーデン・バルストロム外相は「受賞は日本人の美点である強い意志と勤勉さの表れだ」と語る, 平成 26 年 12 月 26 日, 読売新聞
115. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 探訪サイエンス: ノーベル博物館 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授がサインした椅子があり、ノーベル賞のメダルをかたどったチョコレートが購入できる, 平成 26 年 12 月 26 日, 日経新聞
116. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年 読者が選んだ日本 10 大ニュース③ 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成 26 年 12 月 27-30 日, 読売新聞, 中日新聞

117. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 「日中省エネルギー・環境総合フォーラム」開催: 28日 天野 浩工学研究科教授が講演, 平成 26 年 12 月 29 日, 中日新聞, 毎日新聞
118. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成 26 年 12 月 29-31 日, 読売新聞, 日経新聞, 毎日新聞
119. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 中部 9 県 3 大ニュース ①赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成 26 年 12 月 29 日, 中日新聞
120. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2014 年 読者が選んだ日本 10 大ニュース ③赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成 26 年 12 月 30 日, 中日新聞
121. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 回顧 ‘14①夢: 注目を集めた日本の技術 青色 LED を開発した赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が 2014 年度ノーベル物理学賞を受賞, 平成 26 年 12 月 31 日, 読売新聞
122. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 光が変える ノーベル賞の「協演」光る 繭 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の研究、青色 LED と下村 脩本学特別教授の研究、緑色蛍光たんぱく質, 平成 27 年 1 月 1 日, 朝日新聞
123. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が浜松市内で開かれた母校の浜松西高等学校同窓会で講演, 平成 27 年 1 月 3 日, 日経新聞
124. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 声: 天野 浩工学研究科教授の出身高校である浜松西高等学校の同窓会の様子が同窓生から寄せられる, 平成 27 年 1 月 7 日, 朝日新聞
125. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が取り組んでいるパワー半導体の研究拠点を本学に設ける考えを下村文部科学相が明らかにした, 平成 27 年 1 月 7-8 日, 朝日新聞, 毎日新聞, 日刊工業新聞
126. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 「ノーベル・プライズ・ダイアログ・東京 2015」開催: 3 月 1 日 天野 浩工学研究科教授が講演, 平成 27 年 1 月 8 日, 毎日新聞
127. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が行きつけの居酒屋が青色 LED にちなんだ特製カクテル「天野ブルー」の代金代わりにの募金で集まった 10 万円を名古屋市内の児童養護施設に寄付, 平成 27 年 1 月 9 日, 朝日新聞, 毎日新聞
128. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が取り組んでいるパワー半導体の研究拠点を本学に設けるため文部科学省 2014 年度補正予算が盛り込まれた, 平成 27 年 1 月 11-13 日, 中日新聞, 毎日新聞, 日刊工業新聞, 他 2 社

129. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が新成人にメッセージを寄せ「自分の住む社会は自分たちでつくる。この機会に社会との関りに方について考えてみてください」と呼び掛けた, 平成 27 年 1 月 12 日, 中日新聞
130. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 放課後: 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授のノーベル賞記念講演の英語のスピーチが取り上げられる, 平成 27 年 1 月 12 日, 中日新聞
131. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 中部発: 浜松・母校に協力約束 天野 浩工学研究科教授が母校の浜松市立蛸塚中学校にサイン入り色紙などを贈った, 平成 27 年 1 月 14 日, 中日新聞
132. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授の実験の機材を貸し出すなど赤崎研究室を支えた元豊田中央研究所橋本雅文氏本学卒業生をねぎらう会が開かれた, 平成 27 年 1 月 16 日, 中日新聞
133. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 静岡県は天野 浩工学研究科教授に静岡県民栄誉賞を贈った, 平成 27 年 1 月 22 日, 読売新聞
134. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 解: ノーベル賞だけが偉い? 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授がノーベル物理学賞を受賞したことが取り上げられる, 平成 27 年 1 月 27 日, 読売新聞
135. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授のノーベル物理学賞受賞をノーベル化学賞を 2000 年に受賞した筑波大学名誉教授白川英樹氏が触れ「『世界の人に役に立った研究をたたえる』というノーベル賞の趣旨にふさわしいものだったと思う」と語る, 平成 27 年 1 月 23 日, 毎日新聞
136. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授に贈られる名古屋市学術表彰の表彰状のデザインと記念品を名古屋市が発表, 平成 27 年 1 月 26-27 日, 中日新聞, 読売新聞, 他 2 社
137. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ノーベル物理学賞受賞記念式典開催: 30 日 赤崎 勇本学特別教授は「この度の栄誉をみなさんと分かち合いたい」と語り、天野 浩工学研究科教授は「新しい産業を起こすこと、夢を持った若い人たちを応援することをこれからやっていく」と語る, 平成 27 年 1 月 30-31 日, 中日新聞, 日経新聞, 他 4 社
138. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 名古屋大学フェア in バンコク 2015 開催: 31 日 益川敏英本学特別教授と天野 浩本学工学研究科教授が講演と座談会に臨んだ, 平成 27 年 2 月 1 日, 中日新聞, 他 2 社
139. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会開催: 3 月 13 日 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が講演, 平成 27 年 2 月 6, 12 日, 日経新聞, 毎日新聞

140. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授が確定申告の模擬体験を行った, 平成 27 年 2 月 10 日, 中日新聞, 他 4 社
141. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授が下村博文文部科学相を訪問し天野 浩工学研究科教授が進めるパワー半導体研究について「共通するところも多く協調していきたい」と語る, 平成 27 年 2 月 11 日, 中日新聞, 他 3 社
142. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 中部知財フォーラム 2014 開催: 10 日 天野 浩工学研究科教授が講演, 平成 27 年 2 月 11 日, 中日新聞
143. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 第 12 回国際照明総合展開催: 3 月 3 日 天野 浩工学研究科教授が講演, 平成 27 年 2 月 12 日, 日経新聞
144. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 飛躍セントレア 10 年<sup>㊦</sup>: 天野 浩工学研究科教授はセントレアについて「羽田、成田経由ではなく、目的地に直接つながる便がもっと増えてほしい」と語る, 平成 27 年 2 月 15 日, 読売新聞
145. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 皇太子さまが誕生日の記者会見で赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授が青色 LED でノーベル物理学賞を受賞したことに触れ「地道な研究の積み重ねと大学、民間企業をはじめ多くの方々の支援と協力から生まれた」と語る, 平成 27 年 2 月 23 日, 毎日新聞
146. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 「ノーベル・プライズ・ダイアログ・東京 2015」開催: 3 月 1 日 天野 浩工学研究科教授が講演し当日の様子をインターネット動画配信サービス「ユーストリーム」で配信, 平成 27 年 2 月 23 日, 3 月 1-2 日, 日刊工業新聞, 日経新聞, 読売新聞 他 5 社
147. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 本学で平成 27 年度一般入試が始まりノーベル物理学賞を受賞した天野 浩工学研究科教授の影響で本学工学部で志願倍率がアップ, 平成 27 年 2 月 25-26 日, 中日新聞, 毎日新聞, 読売新聞
148. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2015 年総合大会電子情報通信学会開催: 12 日 天野 浩工学研究科教授が講演, 平成 27 年 3 月 2 日, 日刊工業新聞
149. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 天野 浩工学研究科教授は LED の技術を医療分野に広げる研究を進める計画を明らかにした, 平成 27 年 3 月 10 日, 日経新聞
150. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): ニュースな科学: 大学と企業 橋渡しカギに 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授のノーベル物理学賞受賞式の写真が取り上げられる, 平成 27 年 3 月 13 日, 日経新聞
151. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会開催: 3 月 13 日 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授、カリフォルニア大学サンタバーバラ校教授中村修二氏が講演し、ノーベル賞受賞式後国内で初めて 3 氏揃っての登壇となった, 平成 27 年 3 月 14 日, 中日新聞, 他 2 社

152. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 本学は天野 浩工学研究科教授に特別教授の称号を授与し、同教授からはノーベル賞メダルのレプリカが寄贈された, 平成 27 年 3 月 6 日, 中日新聞, 他 2 社
153. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 産業春秋: 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授の研究に取り組む姿勢が取り上げられる, 平成 27 年 3 月 17 日, 日刊工業新聞
154. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授と天野 浩工学研究科教授がノーベル賞メダルのレプリカを名城大学に寄贈, 平成 27 年 3 月 17, 19 日, 読売, 日刊工業新聞, 他 4 社
155. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 「ノーベル・プライズ・ダイアログ・東京 2015」開催: 1 日 天野 浩工学研究科教授が講演し LED の技術を医療分野に広げる研究を進める計画を明らかにした, 平成 27 年 3 月 18 日, 読売新聞
156. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): レーザー: 主体性引き出せ 天野 浩工学研究科教授, 平成 27 年 3 月 18 日, 日刊工業新聞
157. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 日本真空工業会創立 30 周年記念特別基調講演開催: 9 月 9 日 天野 浩工学研究科教授が講演, 平成 27 年 3 月 23 日, 日刊工業新聞
158. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 最先端 挑む名大 ノーベル賞続々 野 依良治本学特別教授、小林 誠同特別教授、益川敏英同特別教授、下村 脩同特別教授、赤崎 勇同特別教授、天野 浩工学研究科教授の歴代ノーベル賞受賞者が取り上げられる, 平成 27 年 3 月 25 日, 読売新聞
159. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 本学で平成 26 年度卒業式が行われ、濱口総長が赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授などの功績や言葉を引き合いに「不屈、貢献、挑戦。この言葉を覚えておいて下さい」と語る, 平成 27 年 3 月 25-26 日, 中日新聞, 毎日新聞, 読売新聞, 朝日新聞
160. 天野 浩 (工学研究科電子情報システム専攻): 赤崎 勇本学特別教授、天野 浩工学研究科教授の青色 LED の開発について豊田合成株式会社顧問太田光一氏が窒化ガリウムを使うことは「誰も予期していなかった発明」と語る, 平成 27 年 3 月 27 日, 日経新聞
161. 大野 雄高 (エコトピア科学研究機構): ナノチューブで回路作製, 名大, 樹脂シートに付着, 2014 年 4 月 16 日, 日経産業新聞
162. 大野 雄高 (エコトピア科学研究機構): 名大、1 ステップで CNT 薄膜の微細パターンが形成できる技術を開発, 2014 年 4 月 4 日, マイナビニュース
163. 大野 雄高 (エコトピア科学研究機構): 感染症の遺伝子検査「数秒で」 新ナノ素材、名大が開発, 2014 年 6 月 12 日, 朝日新聞
164. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻): DNA 数秒で解析 名大大学院教授ら成功, 2014 年 6 月 12 日, 毎日新聞

165. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : DNA 数秒で解析 従来は数十時間 名大院実用化へ 名古屋大、DNA を数秒で解析 「ナノツリー」で実現, 2014 年 6 月 12 日, 中日新聞
166. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 世界で初めて、モノクリスタルスツリーによる DNA の超高速解析に成功, 2014 年 6 月 12 日, Nanotech Japan Web
167. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 世界で初めて、ナノクリスタルスツリーによる DNA の超高速解析に成功, 2014 年 6 月 12 日, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 分子・物質合成プラットフォーム hp
168. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大/阪大 ナノワイヤー構造体 数秒で DNA 解析, 2014 年 6 月 24 日, 化学工業日報新聞
169. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 共同通信
170. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術, 2014 年 7 月 9 日, 大分合同新聞
171. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 宮崎日日新聞
172. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 神戸新聞
173. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 徳島新聞
174. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 山梨日日新聞
175. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 四国新聞
176. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術, 2014 年 7 月 9 日, 佐賀新聞
177. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, デーリー東北新聞
178. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 上毛新聞
179. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 北海道新聞
180. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 西日本新聞
181. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技術 がん早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 東奥日報

182. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 山形新聞
183. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 信濃毎日新聞
184. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 新潟日報
185. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 静岡新聞
186. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 福井新聞
187. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 京都新聞
188. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 山陽新聞
189. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, 山陰中央新報
190. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名古屋大、数秒での遺伝子診断を可能に  
する“ナノクリスマスツリー”素材を開発, 2014 年 6 月 13 日, Livedoor News
191. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、DNA を数秒間解析するだけで遺  
伝子診断を可能とする技術を開発, 2014 年 6 月 13 日, マイナビニュース
192. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名古屋大 数秒で DNA 解析、新技术開  
発 感染症、がん早期発見, 2014 年 7 月 10 日, Sankei Biz
193. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 数秒で DNA 解析可能に 名大、がん早  
期発見も, 2014 年 7 月 9 日, Sankei Photo
194. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 名大、数秒で DNA 解析の新技术 がん  
早期発見など活用期待, 2014 年 7 月 9 日, Goo ニュース
195. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 科学の扉 次世代の DNA 読み取り技術,  
2014 年 11 月 3 日, 朝日新聞
196. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : ナノバイオデバイスが拓く未来医療, 2014  
年 12 月 25 日, Nanotech Japan Bulletin Vol.7, No.6
197. 上垣外正己 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : ポリマー合成で新手法, 2014 年 8 月 14 日,  
化学工業日報
198. 上垣外正己 (工学研究科 化学・生物工学専攻) : 2 つの原料→高分子合成, 2014 年 8 月 19  
日, 日経産業新聞