

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

## 平成27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28年3月





第19回VBLシンポジウムにてご講演を行った速水真也先生(熊本大学、左上)、山田豊和先生(千葉大学、右上)、高村禅先生(北陸先端科学技術大、左下)、宮内雄平先生(京都大学、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。

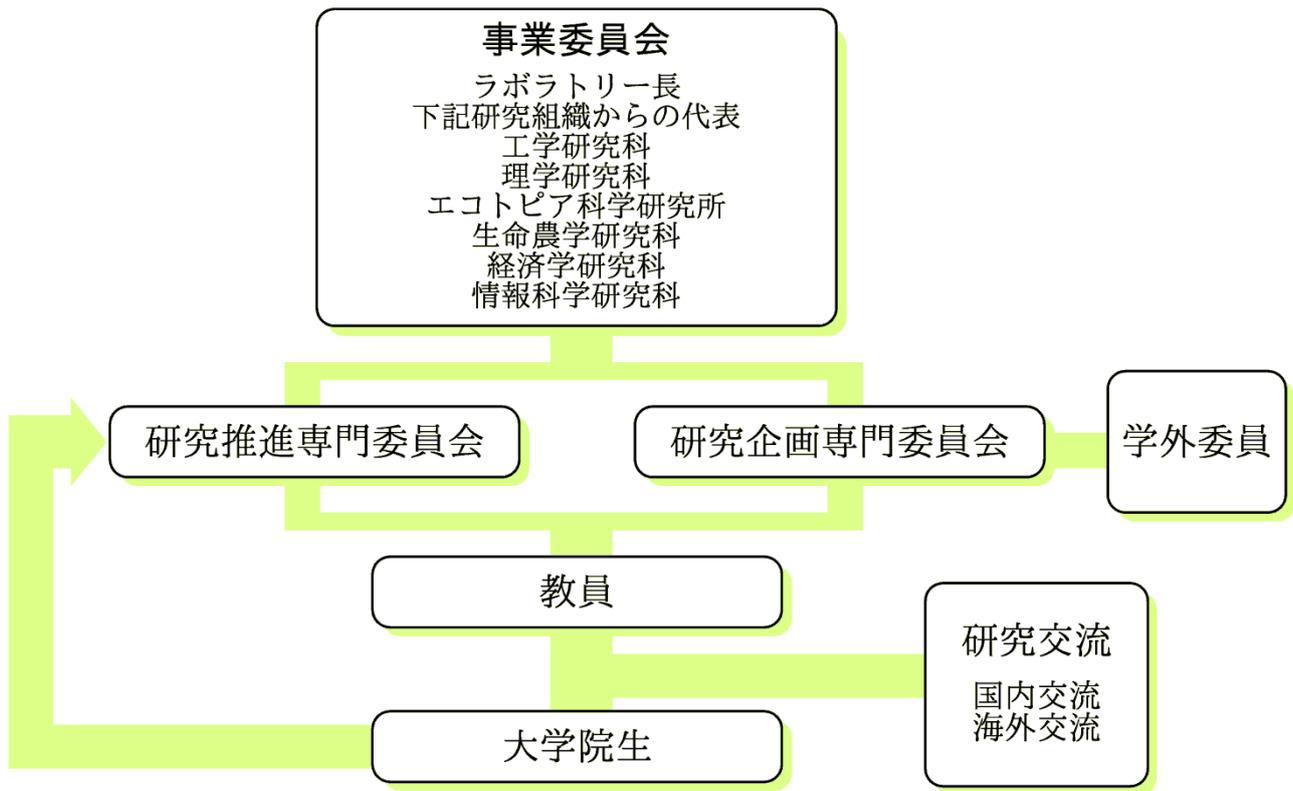
このためにも、国内外の研究者を招へいし、また、名古屋大学からは若手の研究者を海外に派遣し、研究交流と共同研究を積極的に行っている。

### 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
- ・有機分子ナノ界面物性グループ
- ・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
	大田 晃生	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
	西川 圭祐	VBL専任	非常勤研究員
	Nissar Mohammad Karim	VBL専任	非常勤研究員
	Kaddour Lekhal	VBL専任	非常勤研究員
	山田 裕之	VBL専任	非常勤研究員
	村山 恵司	VBL専任	非常勤研究員
	珠玖 良昭	VBL専任	非常勤研究員
	山田 裕之	VBL専任	非常勤研究員

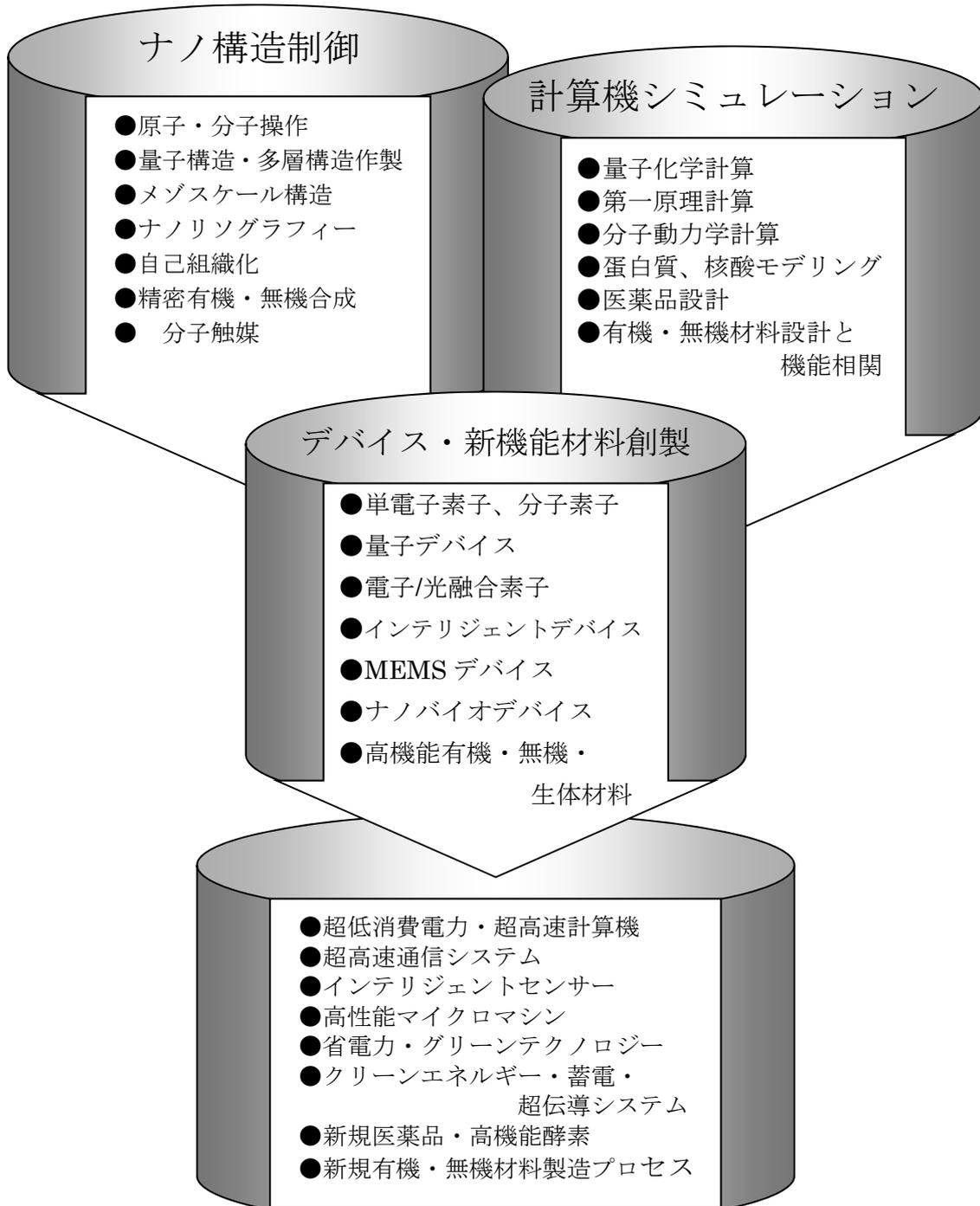
## 関連教員

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
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
田淵雅夫	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、我々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ミ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) 液晶性高分子薄膜の自由界面からの配向制御

#### (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) 液晶性高分子薄膜の自由界面からの配向制御

液晶分子は、固体表面や空気との界面に接することで特定の分子配向が誘起される。自由界面では排除体積を示す分子や界面がないため、界面に対し垂直に配向(ホメオトロピック配向)して、排除体積を小さくしようとする傾向が強い。特に自由界面を持つ側鎖型液晶高分子の薄膜(free-standing膜)は、このような理由からホメオトロピック配向性が強い。本研究では、高分子薄膜の自由界面を表面自由エネルギーの観点から設計し、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。ライフサイエンス分野のタンパク質などの生体材料のシミュレーションには、ダッソー・システムズ社BIOVIA Discovery Studio、物質材料分野では、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、ダッソー・システムズ社BIOVIA Material Studioが利用できる。

## 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 27 年 11 月 9 日 (月)、10 日 (火) の両日に、VBL(フロンティアプラザ)3階ベンチャーホールにて、第 19 回 VBL シンポジウム「有機ナノ電子デバイスの物理と化学」(共催：日比科学技術振興財団)を開催しました。

初日は、熊本大学の速水 真也 先生と千葉大学の山田 豊和 先生による招待講演、名古屋大学の鳥本 司 先生、土射津 昌久 先生による講演がなされました。速水先生には、「スーパーマテリアルとしての酸化グラフェン」という題目で、酸化グラフェンのプロトン伝導特性や電池材料への応用研究などの成果を紹介して頂きました。山田先生には、「STM による有機分子1 個の電子状態と電子伝導測定」という題目で、STM を用いた分子マニピュレーションやスピントロニクスへの応用に向けた成果についてご講演を頂きました。

二日目は、北陸先端科学技術大学院大学の高村 禅 先生と京都大学の宮内 雄平 先生による招待講演、名古屋大学の堀 勝 先生、中里 和郎 先生による講演がなされました。高村先生には、「マイクロ流体デバイスとそのバイオセンサ応用」という題目で、操作性の高い高感度なマイクロ流体デバイスや熱パルスイオン源を用いた小型質量分析装置を作製された成果についてご紹介を頂きました。宮内先生は、「ナノカーボン・原子層物質の光機能」という題目で、量子ドット様の局在状態を導入したカーボンナノチューブの高効率な蛍光特性やアップコンバージョン発光といった光機能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た約70 名がシンポジウムに参加し、多数の参加者による活発な質疑応答が行われました。



第19回VBLシンポジウムにてご講演を行った速水真也先生(熊本大学、左上)、山田豊和先生(千葉大学、右上)、高村禅先生(北陸先端科学技術大、左下)、宮内雄平先生(京都大学、右下)

## 第 19 回 VBL シンポジウムプログラム

### 主題：「有機ナノ電子デバイスの物理と化学」

**趣旨：**有機半導体分子材料やカーボンナノ材料は、従来の無機半導体にはない柔軟かつ多様な機能と特徴を持ち、フレキシブルデバイスや医療デバイスへの応用が提案されている。本シンポジウムでは、「有機ナノ電子デバイスの物理と化学」をテーマに掲げ、「物理」と「化学」、「学理」と「技術」を融合した有機系ナノ電子材料のナノ構造の基礎物性からデバイス応用までを網羅した議論を目指す。有機ナノ電子デバイスの材料設計、合成、プロセス、基礎物性に立脚し、様々なデバイス応用に至るまで最新の研究成果を著名な講師からご講演頂き、光・電子物性から医療応用まで、本領域の幅広い産業応用分野を見渡すことを目的とする。有機ナノ電子材料の構造物性および電子物性から様々な新産業創成のための新規デバイス開発について学び、考え、議論する機会としたい。

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

### 1 日目：平成 27 年 11 月 9 日(月) 13:00～16:55

開会挨拶 上垣外正己 (VBL 長)

鳥本司 (名大) 「量子ドット太陽電池への応用を目指した新規低毒性半導体ナノ粒子の合成」

速水真也 (熊科大) 「スーパーマテリアルとしての酸化グラフェン」

山田豊和 (千葉大) 「STM による有機分子 1 個の電子状態と電子伝導計測」

土射津昌久 (名大) 「3 次元 sp<sup>2</sup> 結晶におけるディラック・コーン」

### 2 日目：平成 27 年 11 月 10 日(火) 9:00～12:55

堀 勝 (名大) 「プラズマエレクトロニクスと医療」

中里和郎 (名大) 「半導体の医療・環境への応用」

高村禪 (JAIST) 「マイクロ流体デバイスとそのバイオセンサ応用」

宮内雄平 (京大) 「ナノカーボン・原子層物質の光機能」

閉会挨拶 大野雄高 (名大)

## 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、招聘研究員の方々やVBL 海外派遣教員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および報告文を示す。

### 平成 27 年度第 1 回 VBL セミナー

日時：平成 27 年 5 月 28 日 (木) 10 時 30 分～12 時 00 分

場所：VBL ベンチャーホール (VBL 3 階)

題目：Some open questions: Fe-pnictide superconductors

講師：Dr. Vadim Grinenko (VBL 客員准教授, IFW Dresden)

要旨：

Since of the discovery of superconductivity in iron pnictides with the  $T_c$  above 50 K in 2008 a lot of efforts were applied to understand physical properties of these compounds. However, there are still a lot of open questions. In this talk I will touch some of them.

- 1) It is believed that the most of the compounds at least around optimal doping have  $s^+$  - superconducting pairing symmetry mediated by spin fluctuations (SF). However, with the doping, pressure or disorder the transition to other pairing states such as  $d$ - wave or  $s^{++}$  is possible. Therefore, the question is if the change of the pairing symmetry is observed in experiment?
- 2) To make the change of the symmetry possible other pairing channels different from the SF with the nesting vector  $Q = (\pi; \pi)$  should have similar energy. In particular, the orbital fluctuations can be responsible for the  $s^{++}$  wave superconductivity and lead to the nematic transition above the antiferromagnetic one driven by the SF. Therefore, the second question is if these two phase transitions have a different origin?
- 3) The presence of the distinct phase transitions can lead to two quantum critical points (QCP) beneath the superconducting dome. The third question is what is the effect of the QCPs on superconducting properties?

開催報告：

平成 27 年 5 月 7 日より Vadim Grinenko 博士 (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden) が、VBL に 6 月 5 日まで滞在した。期間中、同博士は工学研究科結晶材料工学専攻の生田研究室と共同研究を行うと共に、平成 27 年 5 月 28 日 (木) 10 時 30 分から 12 時 00 分まで VBL ベンチャーホールにてセミナーを行った。

本セミナーで Grinenko 博士は、「Some open questions: Fe-pnictide superconductors」というタイ

トルで、鉄系超伝導体における電子対の対称性、電子ネマティック相の存在、量子臨界点が超伝導特性に及ぼす影響の3つのトピックについて講演した。最初のトピックでは、これまでに報告されている文献に基づき電子対の対称性を実験的に確かめる方法を提案した。それは、ドーピング量を変化させた試料の傾角粒界が臨界電流に及ぼす影響を調べることである。鉄系超伝導体の電子対の対称性は、超伝導転移温度( $T_c$ )が最も高くなる最適キャリア量近傍で符号反転の有る s 波( $s_{\pm}$ )と報告されている。しかし、キャリア量を最適より多く入れると電子対の対称性が d 波あるいは  $s_{++}$ 波に変わる可能性がある。Grinenko 博士が提案した実験を行えば、鉄系超伝導体における電子対の対称性について、手がかりが得られるものと考えられる。

一方、2つめのトピックでは、Grinenko 博士が報告者の飯田と共同で研究している  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  薄膜の電子ネマティック相の存在について講演した。特に薄膜ではバルク単結晶に比べて、電子ネマティック相と磁気相転移が現れる温度差が大きくなることを示し、これは基板と薄膜の格子ミスマッチ、あるいは熱膨張ミスマッチによる歪みの影響ではないかと考察した。また、超伝導転移温度、ネール温度、電子ネマティック相の出現温度は、ホール効果から求めたキャリア数でスケール出来ることなどを報告した。

さらに3つ目のトピックである量子臨界点については、 $BaFe_2(As_{1-x}Px)_2$  は最適ドーピング量近傍で有効質量が著しく増大することが報告されている。実際に生田研究室で作製された最適ドーピング量を有する  $BaFe_2(As_{1-x}Px)_2$  薄膜の自己磁場中における臨界電流密度も非常に大きい( $\sim 10 \text{ MA/cm}^2 @ 4.2 \text{ K}$ )ことが分かっている。また量子臨界点から外れた低キャリアドーピング領域の  $BaFe_2(As_{1-x}Px)_2$  薄膜は、低温領域で上部臨界磁場( $H_{c2}$ )が急激に増大する特異な振る舞いを示す。これは  $BaFe_2(As_{1-x}Px)_2$  の低ドーピング領域の超伝導状態に Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO)状態が実現している可能性を示唆している。FFLO 状態が出現する温度はリン置換量により変化しないものの、 $H_{c2}$  は変化することが報告された。 $T_c$  近傍における  $H_{c2}$  の傾きの変化もリン置換量により変化する。これら一連の変化について、Grinenko 博士はフェルミエネルギーが小さいことで説明ができると報告した。

飯田 和昌 (工学研究科 結晶材料工学専攻)

## 平成 27 年度第 2 回 VBL セミナー

日時：平成27年7月2日（木）17時00分～18時30分

場所：名古屋大学VBL4階・セミナー室

題目：Precision Synthesis of Polymers: from Microstructures to Topologies

講師：Prof. Zhengbiao Zhang (VBL客員教授、蘇州大学／教授)

要旨：

Natural polymers generated by sophisticatedly biological mechanisms, such as DNA, proteins and peptides, are known to possess precisely controlled structures, enabling these polymers with accurate and unique functions. The precision synthesis of macromolecules with tailor-made microstructures and topologies is one of the ultimate goals for polymer chemists, despite highly challenging. Here, I share some of our recent attempts

on this issue. Firstly, the hydrogen bonding interaction was used in controlled radical polymerization for enabling advance control over molecular weights, tacticity and monomer sequence. Then, the chain ends of the well-defined polymer from controlled radical polymerization can be effectively modified to “clickable” terminals. Finally, using these macromolecules with “clickable” chain ends as building blocks, diverse macromolecules with well-defined architectures can be constructed, including tadpole-, spiro-, fused-dicyclic tadpole, cyclic-brush shaped, nano-diamond-ring-like and so on.

開催報告：

VBL 外国人招へい研究者としてお招きした中国 蘇州大学材料・化学工学部の張正彪（Zhengbiao Zhang）教授により、表記セミナーが平成 27 年 7 月 2 日 17 時 00 分から 18 時 40 分まで VBL4 階セミナー室にて開催されました。講演題目は「Precision Synthesis of Polymers: from Microstructures to Topologies」であり、張教授が行っている、水素結合を利用した精密ラジカル重合反応、ポリマー末端基のクリック反応を利用した高分子合成、環状構造をもつ高分子の精密合成について講演をされました。天然に存在する高分子の水素結合の重要性から始まり、水素結合を利用した立体規則性高分子や配列制御高分子の合成、リビングラジカル重合末端の変換反応を用いたクリック反応への利用、さらにそれを利用したさまざまな環状構造をもつ高分子合成に関して、最新の研究成果も踏まえて大変わかりやすく講演をして頂きました。20 名以上の参加者があり、講演終了後には活発な議論が時間を延長して展開され、高分子の精密重合に基づくナノ構造制御に関連した有意義なセミナーとなりました。

上垣外 正己（工学研究科 化学・生物工学専攻）



写真：Zhengbiao Zhang 教授による講演風景

# 平成 27 年度第 3 回 VBL セミナー

日時：平成27年10月26日（月）15時00分～16時30分

場所：名古屋大学VBL3階ベンチャーホール

題目：Switching of Aqueous Self-Assembly of Aromatic Amphiphiles

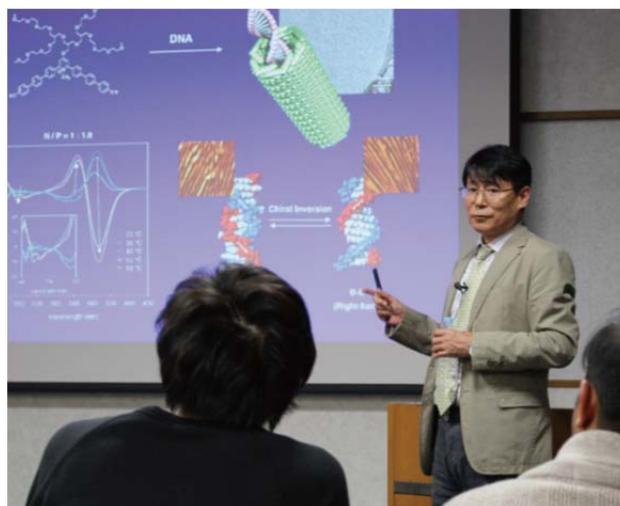
講師：Prof. Myongsoo Lee (Jilin University, VBL客員教授)

要旨：

Despite recent advances in synthetic nanometer-scale self-assembly, conferral of dynamic response characteristics to the structures remains a challenge. I will present self-assembled nanostructures that undergo a reversible switching between stable two states. For example, aromatic rod building blocks self-assemble into dynamic nanofibers that undergo reversible switching between active and inactive states for living cells. Self-assembled hexameric macrocycles spontaneously stack to form squeezable tubules with chiral switching to regulate guest interactions. In the case of covalent aromatic macrocycles, the tubules are able to undergo open-closed switching driven by thermal signal. The tubular walls function as semipermeable membrane to capture larger molecules in the closed state. As a result, the pore-switching mediates a water pumping action for the dehydrative reaction in water such as cyclization of adenosine monophosphate and imine formation reaction. Several other examples with switching behavior will be discussed with their application potentials.

開催報告：

VBL 外国人招へい研究者（VBL 客員教授）としてお招きした中国 吉林大学 化学学院の李明洙（Myongsoo LEE）教授により、標記セミナーが平成 27 年 10 月 26 日 15 時から 16 時 30 分まで 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「Switching of Aqueous Self-Assembly of Aromatic Amphiphiles」であり、超分子化学の分野において世界的に著名な李教授が研究されてきた、精密な分子設計に基づくユニークな芳香族両親媒性分子の合成から自己組織化によるマクロサイクルの



写真： Myongsoo LEE 教授による講演風景

形成、さらに、それが一次的に積層して得られるナノチューブの示す様々な機能など、最新の研究成果について分かりやすく講演していただきました。当日は、40 名を超える聴衆にお集りいただき、教員のみならず、学生からの質問も多数あり、活発な議論が交わされる有意義な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）

# 平成 27 年度第 4 回 VBL セミナー

日時：平成27年12月4日（金）13時00分～

場所：名古屋大学VBL 4階 セミナー室

題目：微小スケール温度場において誘起される熱遷移流の研究  
～エクス - マルセイユ大学での在外研究を通じて～

講師：山口 浩樹 准教授（工学研究科 マイクロ・ナノシステム工学専攻）

要旨：

クヌッセン数が大きくなる微小スケールにおいては、温度勾配により熱遷移（匍匐）流と呼ばれる流れが誘起される。この流れの特性について、実験的に計測した結果とその解析について報告する。

開催報告：

平成27年12月4日（金）13時より約1時間、VBL セミナー室において、本年度7月12日から10月3日までの報告者自身によるフランスのエクス - マルセイユ大学へのVBL 海外派遣の報告会としてのセミナーが、「微小スケール温度場において誘起される熱遷移流の研究～エクス - マルセイユ大学での在外研究を通じて～」という題目で実施されました。講演においては、高クヌッセン数流れとなる微小スケールにおいて、温度勾配のみによって駆動される熱遷移（匍匐）流に関する実験とその解析について報告されました。この熱遷移流の実験的計測はこれまでほとんど行われていませんでしたが、派遣先では新しい計測手法を開発しており、実際に計測した結果として新たに明らかになった問題点とともに詳細に計測手法が紹介されました。それだけではなく、フランスにおける議論好きな研究者たちの様子、消耗品の貸借も含めた日常的な研究グループ間の密接な連携状況、大学院生の日常生活、そして博士論文審査会の様子などのエピソードも報告され、参加者の興味を引いていました。また、特にワークライフバランスに対する文化の違いには衝撃を受けている様子もうかがえました。17名の参加者にお集まり頂き、活気のあるセミナーとなりました。



写真：山口 浩樹 准教授による講演風景

## 平成 27 年度第 5 回 VBL セミナー

日時：平成27年12月15日（火）15時～17時

場所：知の拠点あいち あいちシンクロトロン光センター2階小会議室

講師：Prof. N. Sokolov (VBL客員教授, ヨッフエ物理工学研究所研究グループ長/教授(ロシア))

題目：Recent studies of laser MBE growth of oxide heterostructures at Ioffe Institute

講師：Prof. S. Suturin (VBL招へい研究員, ヨッフエ物理工学研究所 シニア研究員(ロシア))

題目：Structural and magnetic investigation of iron oxide epitaxial films on GaN(0001)- laser MBE growth, 3D diffraction studies and stabilization of a rare  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorph

## 平成 27 年度第 6 回 VBL セミナー

日時：平成28年3月3日（木）11時00分～

場所：名古屋大学工学部1号館 4階 141講義室

題目：外部刺激応答光機能性分子の合成および解析についての研究  
～ヴァージニア大学での在外研究を通じて～

講師：廣戸 聡 助教（工学研究科 化学・生物工学専攻）

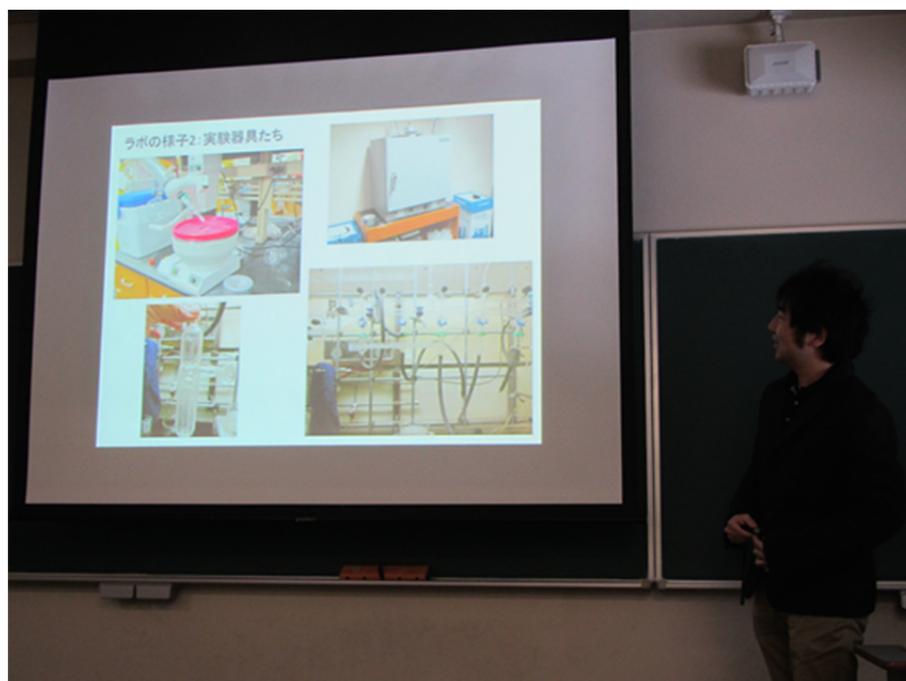
要旨：

ジケトボロン色素は簡便に合成できるにもかかわらず、メカノクロミズムと室温でのリン光発光など興味深い性質を示す。アメリカでの体験をまじえながら、新しい色素合成に関する実験の詳細を発表したい。

開催報告：

平成28年3月4日（金）11時より約1時間、工学部1号館141講義室において、報告者自身によるVBL海外派遣の報告会が「外部刺激応答光機能性分子の合成および解析についての研究」という題目で開かれました。報告者は平成27年度8月から2月までアメリカのヴァージニア大学に派遣され、Cassandra L. Fraser教授のもと、圧力応答性を示す有機色素の合成およびその物性評価、高分子化によるゲル化挙動の発現についての研究成果を報告されました。派遣先では高分子を用いた生体イメージング材料の応用

展開を始めており、既存の色素を用いて細胞への親和性を高めた材料設計やそれに伴う自己組織化能の発現について紹介されました。それだけではなく、アメリカ人のみで構成される研究室の、研究時間の使い方の違いや、共同研究の展開の早さなどアメリカと日本の研究の仕方の違いについて紹介されました。また、派遣先でアメリカ人の学生に対する講義をさせてもらえた経験談についても話され、参加者の興味を惹いていました。講演会には19名の参加者にお集りいただき、活気のあるセミナーとなりました。



写真：廣戸 聡 助教による講演風景

## 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。

2015年度も下記の内容で、VBL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400名近くの受講者があり、例年同様の賑わいのある講義となりました。アセット・ウイ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まで、様々なスタイルの講義を提供していただいております。多くの学生が真剣に講義内容に集中し、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。写真は、豊田合成の太田先生の講義風景です。本年度は、新規事業の創出に関連した産学連携の重要性の他、ノーベル賞受賞式に出席された興味深いお話を頂きました。



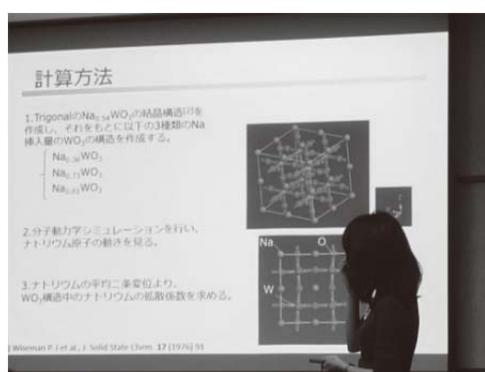
写真：太田先生による講義風景

## 平成 27 年度 ベンチャービジネス特論 I

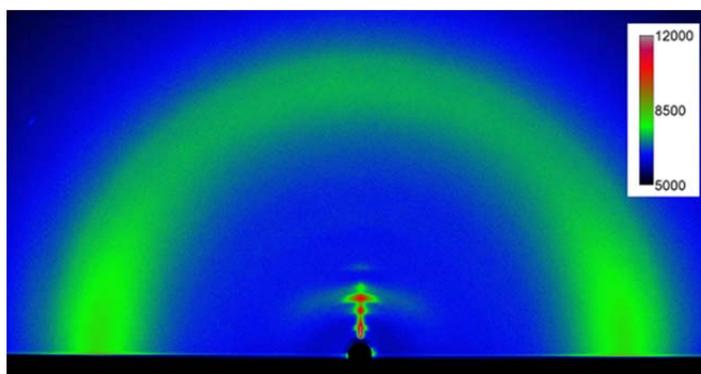
4/16(木)	イントロダクション	名古屋大学 准教授	永野修作
4/30(木)	事業化と起業の知識と準備 大学の研究から事業化起業へ(1)	アセット・ウイツ 代表取締役	南部修太郎
5/7(木)	大学の研究から事業化起業へ(2) 事業化の推進	アセット・ウイツ 代表取締役	南部修太郎
5/21(木)	「メタルジェットプリンターの開発と応用ビジネス」 「ファイバー砥石の開発と応用ビジネス」	メジエップ代表取締役	山口勝美
6/18(木)	「ナノバイオデバイスが拓く未来医療 ～ナノ空間生命科学から医療デバイス実用化へ～」	名古屋大学 教授	馬場嘉信
6/25(木)	「青色 LED の開発・事業化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
7/2(木)	「研究成果の特許化するための知識と準備」 まとめ	青山学院大学 准教授 名古屋大学 准教授	瀧真悟 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(ダッソー・システムズ社 BAIQVIA Materials Studio 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分野8名、ライフサイエンス分野2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、「斜入射X線散乱手法による高分子液晶薄膜の配向解析」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、12月2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：成果報告会の様子



図右：ナノプロセス分野の液晶性高分子膜のX線解析

以下、成果発表のプログラム示す。

日時: 平成 27 年 12 月 2 日 (水) 10:00 ~

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

10:00 ~ 開会挨拶 永野修作 (VBL)

10:05 ~ 「表面偏析を利用した液晶性高分子薄膜の面外コマンドサーフェス」  
関研究室 M1 仲井 崇

10:15 ~ 「Confirming of possible combination for bulk silicon carbide growth」  
宇治原研究室 D1 李相一

10:25 ~ 「酸化タングステンへのナトリウム挿入による構造変化」  
宇治原研究室 M2 中村彩乃

10:35 ~ 「サファイア基板上への AlN の吸着安定性評価と構造解析」  
宇治原研究室 B4 小久保信彦

10:40 ~ 総評・閉会 渡邊 信久 (シンクロトロン光研究センター)

## 2.4 講習会 (Training Courses)

### VBL 安全講習会

2015年6月4日午後1時から1時間、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102名と100名を超え、教職員11名、研究員7名、DC8名、MC29名、B4 47名、研究室は工学研究科18、理学研究科2、その他2、共同研究の企業1であった。内容は装置の紹介や研究申請手続きなどと、クリーンルームを利用するにあたり一般的な注意事項とVBLで取り決めている事項など、利用するための具体的な説明があった。終了後、希望者に空気呼吸器の装着練習を行い、参加者からは「緊急時に直ぐに行動できるよう、このような経験は重要ですね」、との声があった。



### 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27日・28日の2日間に分けて行った (受講者12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。磁性体や粉体試料は利用できないことなど利用時の注意点及び予約方法を確認した後に、よくトラブルが発生する試料取付けロッドのハンドリングが重点的に行われた。EDX は支援センターの齋藤氏に依頼すれば別途説明会を行っていただける。



### レーザーリソグラフィ利用者講習会

6月3日に受講者10名で支援センターの齋藤氏の担当で行われた。内容はCADデータの変換と転送、基板の取付け、ジョブの作成と実行、現像及びCrエッチングの方法でマスク作成の一連のプロセスが行われた。装置故障の原因となる基板固定について注意することと直猫を行うときはマスクブランク用の描画条件とは異なる条件設定となるなど具体的な説明があった。本装置の仕様説明では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 mm<sup>2</sup>/min) の2つでデフォルトは1 μm 用。光学またはエアール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。本装置も講習会受講者のみの利用としている。

### 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が6月10日、6名の受講者で行われた。利用時及び予約時の注意点を確認した後に、ICP と RIE の操作手順についてダミー基板を使ってエッチング操作を行いながら説明があった。ICP では塩素系ガス、RIE ではフッ素系ガスを使用するため、エッチング対象によって装置を選択するよう説明があった。ICP では、ロードロックの扉の取扱いが粗雑な為故障した事例が紹介され丁寧に取扱うことやガスライン保全のため終了時に塩素ガスの排気を実際に行い窒素置換するよう説明があった。また、RIE では、装置の扉上が薬品によって腐食している事に触れ、薬品棚から試薬びんを取り出す際に装置を台にしないよう呼びかけがあった。



## 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 39、40 号の発行した。

### 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 27 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	未来材料・システム研究所
4.	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
5	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
6	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
7	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
8	有機電子材料における新しい光・電子応答現象の探索	岸田英夫	工・応用物理学専攻
9	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
10	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
11	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
12	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
13	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
14	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
15	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
16	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
17	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
18	フェロシアン化物の電子状態の第一原理計算	渡邊真太	工・マテリアル理工学専攻

# プラズマ励起化学気相堆積法で成長したアモルファスカーボン膜の膜構造及び電子物性に対するイオン照射効果

## Effects of ion irradiation on film structures and electronic properties of amorphous carbon films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition system

工学研究科 電子情報システム専攻

杉浦 啓嗣(M2)、賈 凌雲(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)

アモルファスカーボン(a-C)は、炭素(C)の  $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合、更に水素(H)の構成比によって多様な構造と物性を示すことから、表面保護膜からデバイス材料まで様々な応用が期待されている。良好な半導体特性を実現できれば、次世代の太陽電池材料としても期待されるが、一般的に a-C 膜は  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台の高い欠陥密度を有するため、光起電力効果は実現されていない[1]。またプラズマ励起化学気相堆積(PECVD)法における a-C 膜の成膜機構や、膜構造と電気的特性との関係は明らかとなっていない。我々はこれまでに、PECVD 法において、ガス種の滞在時間の減少に伴うラジカル種の変化によって、a-C 膜の光学バンドギャップが制御可能なことを明らかにした[2]。今回、a-C 膜の成膜機構を更に詳細に調べるために、容量結合型プラズマ源(CCP)に印加する高周波電力の変化が、膜構造に与える影響を調査したので報告する。

表面波励起プラズマ源(SWP, 2.45 GHz)とCCP(100 MHz)の2つのプラズマ源が上下に接続されたラジカル注入型PECVD装置を用い、 $550^\circ\text{C}$ 、 $5 \text{ Pa}$ において合成石英基板上にa-C膜を成長させた。基板ステージ(CCP下部電極)には  $49 \text{ W}$ 、 $13.56 \text{ MHz}$ のRFバイアスを印加した。SWPに $\text{H}_2$  ( $250 \text{ sccm}$ )を、CCPに $\text{CH}_4$  ( $500 \text{ sccm}$ )を導入し、SWPには  $400 \text{ W}$ を印加し、CCPへの印加電力は  $20 \text{ W}$ から  $250 \text{ W}$ まで変化させた。成膜したa-C膜の結合状態をベンチャービジネスラボラトリー内のラマン分光器を用いて行った。

Figure 1 は、a-C膜の堆積速度と、分光光度計によって調べた光学バンドギャップのCCP電力依存性である。CCP電力の増加に伴って、堆積速度が増加するのに対し、光学バンドギャップは減少していることが分かる。Figure 2 は、a-C膜のラマンスペクトルである。CCP電力の増加に伴い、 $sp^2$  結合の六員環構造の乱れに由来するDバンドピークが増加することが分かる。一方、 $sp^2$  結合に由来するGバンドピークの半値全幅はほとんど変化していない。以上より、CCP電力の増加に対して、 $100 \text{ W}$ 以上で成膜機構に変化が生じ六員環構造が増加した結果、光学的バンドギャップが減少していると考えられる。

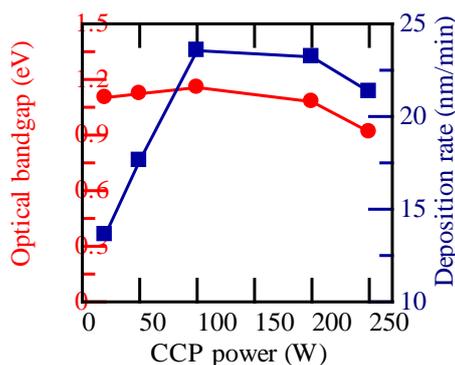


Fig. 1 Optical bandgap and deposition rate as a function of VHF power applied to the CCP.

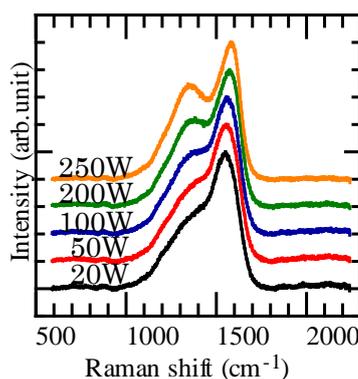


Fig. 2 Raman spectra of a-C films grown with different CCP powers

### 参考文献

- [1] H. Zhu, et al.: Solar Energy Materials & Solar Cells 93, 1461 (2009).
- [2] L. Jia, et al, 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2014, 05pP72

## 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

未来材料・システム研究所, 工学研究科 電子情報システム専攻・量子工学専攻  
大野雄高(教授), 岸本茂(助教), 廣谷潤(博士研究員), グエン シュアン ビエット(博士研究員),  
安西智洋(D2), 宇佐美拓也(M2), 大西健夫(M2), 松浦芳幸(M2), 山中俊範(M2),  
生田真人(M1), 牛山拓也(M1), Tan Fu-wen(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。CNT のみで構成されたオールカーボン集積回路やフレキシブルバイオセンサの創製を進めている。今年度は人体に直接接着可能な高い伸縮性をもつデバイスを実現した。また、バイオセンサについては、清浄表面をもつカーボンナノチューブ楕形電極を作成する技術を確立し、Redox cycle により高感度かつ選択的にドーパミンを検出する手法を開発した。

伸縮可能なエレクトロニクスは、電子皮膚や健康・医療デバイスなどのウェアラブルデバイスへの応用が期待される。導電性ポリマーや多結晶シリコンなどの様々な導電性材料と比較して CNT 薄膜はキャリア移動度、透明性、伸縮性や柔軟性など多くの点で優れている。本研究では、オールカーボンデバイスを伸縮性を持つ基板上に実現した。トップゲート型 CNT TFT のチャンネル部には、高純度半導体型 CNT を用いており、電極や配線は転写法とフォトリソグラフィの組み合わせにより CNT をパターンニングすることで作製した。柔軟な PDMS(dimethylsiloxane)上に CNT TFT を実現するために、まず Si 基板上でデバイスを作製した後、PDMS にデバイスを転写した。作製したデバイスを 20%伸張したときの TFT のオン電流の変化は 8%程度であった。これは従来の報告に比べて小さいものであった。最大で 40%まで伸張しても TFT は動作した。作製したデバイスは透明であり人体への貼り付けも可能であった。作製した全カーボンナノチューブデバイスはその存在を感じさせないウェアラブルデバイスの創出に繋がる。

電気化学センサは、小型、安価で測定が高速であることから、体内埋め込みや、臨床診断が可能なデバイスへの応用が期待されている。カーボンナノチューブ薄膜は広い電位窓や少ない残余電流、速い電子交換速度、優れた汚染耐性などの優れた電極性能を持つ。本研究では、電気伝導性と表面清浄性の高いCNT薄膜を用いて楕形電極を作製し、電気化学的特性の評価、および選択的ドーパミン検出の実証を行った。微細加工プロセスを用いて、ポリエチレンナフタレート(PEN)基板上にCNT楕形電極を作製した。浮遊触媒化学気相成長法により成長したCNTを直接メンブレンフィルタにより収集し、基板上に転写することにより清浄なCNT薄膜を形成した。素子プロセスによるCNT薄膜の汚染を防ぐため、プロセス中はCNTをSiO<sub>2</sub>により保護した。シアン化鉄イオンのサイクリックボルタンメトリ(CV)を行い、作製した CNT 楕形電極の特性を評価した。CV において generator 電流、collector 電流ともに典型的な定常電流応答波形を示し、redox cycle の収集効率 $\eta$ は 92.4 %であった。単一の平面電極の場合に比べ、信号電流は 14 倍であった。作製した電極を用いて CV によりドーパミンの検出を行った。10 nM から 1  $\mu$ M 程度の領域において線形な応答を確認した。また、高濃度のドーパミン中で繰り返し測定を行い、電極の汚染耐性の評価を行ったところ、CNT 電極は金電極よりも優れた汚染耐性を持つことを確認した。さらに、生体内でドーパミン検出を行う際に主な阻害物質となる L-アスコルビン酸の存在下においてドーパミンの選択的検出を行った。楕形構造において、可逆な酸化還元反応を持つ物質は redox cycle により増幅された酸化電流と還元電流が観測されるが、一方、不可逆な酸化還元種の場合は redox cycle が生ずることなく、酸化電流または還元電流のみが検出される。L-アスコルビン酸は不可逆な酸化反応を生ずることから、L-アスコルビン酸存在下においてドーパミンの検出が可能となる。collector 側(還元電流)の CV 波形から推定される L-アスコルビン酸存在下におけるドーパミン検出限界は $\sim$ 10 nM であった。

# 6H-SiC(0001)基板に成長したグラフェンバッファ層の酸素エッチング Oxygen etching of graphene buffer layer on 6H-SiC(0001) surface

工学研究科量子工学専攻

中原 仁(助教)、王 辰星(D2)、齋藤 弥八(教授)

## 1. 研究の背景及び目的

単結晶性のグラフェンの作製手法として SiC 単結晶基板の熱分解法が広く知られている。また、SiC(0001)基板を熱分解した際には、まず表面全体にバッファ層と呼ばれる SiC 基板と強く結合した炭素層が成長し、その後 SiC ステップ端から単層グラフェンが成長することも知られている。ステップ端から成長するグラフェンはリボン状であり、これをデバイスに利用することができれば、リソグラフィなどの加工プロセスを経ることなく、良好なエッジを保ったグラフェンリボンを得られると期待される。しかし、グラフェンに先立って成長するバッファ層も導電性を持つ炭素層であるため、成長したグラフェンリボンは電氣的に独立ではない。そこで、本研究ではバッファ層とグラフェン層の酸素エッチング速度の差を利用することで、バッファ層のみを選択的にエッチングし、ステップエッジに成長したグラフェンリボンのみを残すことを試みた。

## 2. 実験方法

SiC(0001)基板を脱脂洗浄した後、低加速走査電子顕微鏡(LV-SEM)/走査トンネル顕微鏡(STM)複合装置に導入し、準備室にて0.1気圧水素中アニール(1300°C15分)で表面酸化膜を除去、1気圧のAr中で1400°C180分加熱することで、数 $\mu\text{m}$ 幅の広いSiC(0001)テラスを作製する。次に、同じく1気圧のAr中で1550°C60分の加熱を行うことで、ステップエッジにグラフェン層、テラス部にバッファ層を形成する。その後、酸素分圧 $10^{-3}\text{Pa}$ を含むAr中(全圧1気圧)で1300°C15分の加熱をすることで、バッファ層のエッチングを行った。これらの作業はLV-SEM、STMによる観察も含めすべて大気に晒すことなく行なっている。なお、LV-SEMの入射電子エネルギーには2keVを用いた。

## 3. 実験結果及び考察

図1は、酸素エッチング前(a)及び酸素エッチング後(b)の基板表面のLV-SEM像である。エッチング前後でバッファ層が成長していたテラス部のコントラストのみが大きく変化していることがわかる。(b)中の四角で示した領域をSTMで観察したところ図2のようになっており、図1(b)で暗い領域は滑らかに、明るい領域はややノイズが多い状態を示す。これまでのSiC表面のSTM観察の経験から、ノイズが多い部分は高抵抗表面であり、この部分のバッファ層がなくなってSiC表面が露出していることがわかる。すなわち、バッファ層のみを選択的にエッチングしてリボン状のグラフェン層を電氣的に独立させることができた。

## 4. まとめ

適切な条件の酸素エッチングを行うことで、バッファ層とグラフェンが混在したSiC(0001)表面においてバッファ層のみを選択的にエッチングできることを実験的に示した。この手法を用いれば、リソグラフィといったグラフェンエッジにダメージを与えるリスクが高い加工手法を経ずにリボン状のグラフェンを作製することができる。

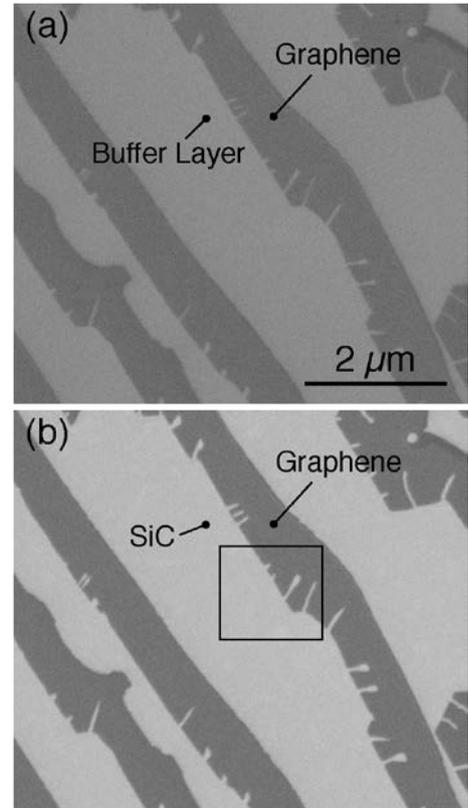


図1: (a)酸素エッチングされる前の表面のLV-SEM像および、(b)酸素エッチング後の表面のLV-SEM像。

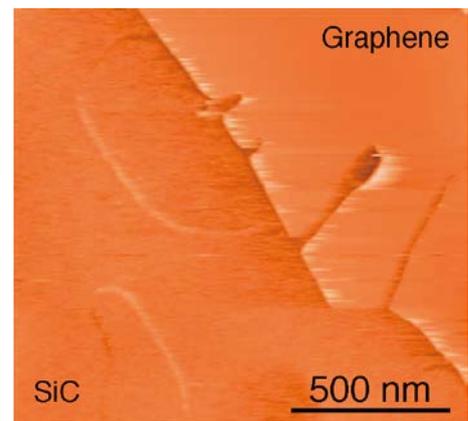


図2: 図1(b)中の四角で示した領域から得たSTM像。

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

工学研究科 化学・生物工学専攻

S. Rahong(研究員)、安井隆雄(助教)、加地範匡(准教授)、馬場嘉信(教授)

DNAに加えてタンパク質やRNAなどの生体分子解析は、がんをはじめとした疾患の発症機構解明から疾患の早期治療・予防を実現するうえで極めて重要です。しかし、現在の最先端の技術をもってしても生体分子解析には、数十分～数時間を要していました。本研究では、昨年度開発した3次元ナノワイヤを形成する技術を進展させ、デバイス上に数nm～数十nm程度の空隙を有する3次元ナノワイヤ構造を構築することに成功するとともに、DNA、RNAおよびタンパク質を数十秒で解析できる技術の開発に成功しました(図1)。本研究では、石英上にマイクロ流路を形成し、マイクロ流路内のみ3次元ナノワイヤ構造を構築することに成功しました。さらに、最初に作成したナノワイヤの側面からナノワイヤを多数成長させる技術を構築することで、枝分かれ構造を有する3次元ナノワイヤ構築に成功しました。成長過程を繰り返すことにより、容易により小さいナノ構造を構築することを実現しました。

まず、分子量の大きなDNA解析のために、3回～5回程度の繰り返し成長させた3次元ナノワイヤ構造を構築することによりDNAを高速解析することに成功しました[1]。本論文は、Nature Publishing Groupの注目の論文に選ばれました[2]。

さらに、DNAより分子量の小さいRNAおよびタンパク質を解析するために、7回以上繰り返し成長させた3次元ナノワイヤ構造を構築することにより、RNAやタンパク質を高速解析することに成功しました[3]。これは、ナノ構造による、世界で初めての研究成果であり、この論文もNature Publishing Groupの注目の論文に選ばれました[4]。

本ナノワイヤデバイスは、生体分子解析によるがんをはじめとした疾患の機構解明に応用されるのみならず、がんなどの疾患の早期診断に展開するために、名古屋大学大学院医学系研究科、国立がん研究センター等の医療機関において応用されており、近い将来、臨床研究へと発展する予定です。

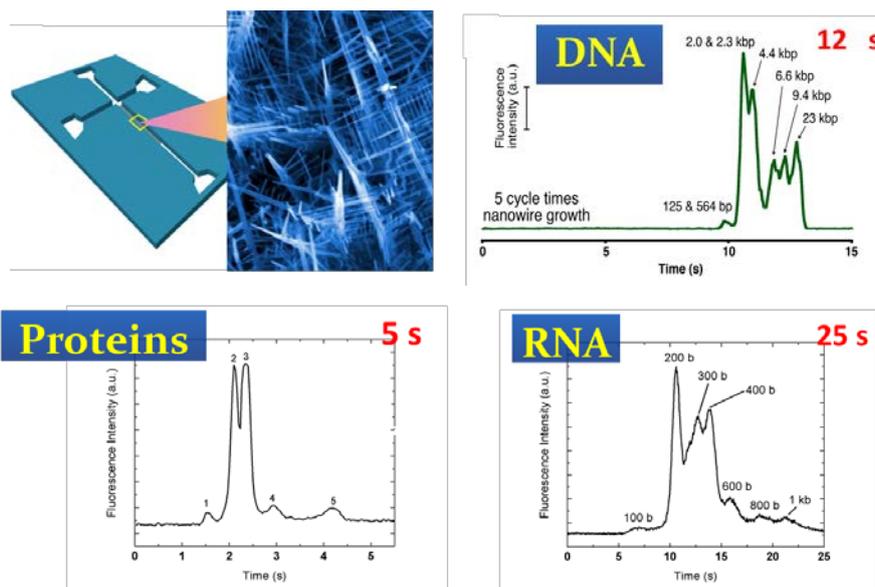


図1 3次元ナノワイヤデバイスによるDNA、RNAおよびタンパク質の解析

1. S. Rahong, et al., Ultrafast and Wide Range Analysis of DNA Molecules Using Rigid Network Structure of Solid Nanowires, *Scientific Reports*, 2014, 4, 5252.
2. Nature Publishing Group, Highlight Paper, Aug. 19, 2014, <http://www.natureasia.com/ja-jp/srep/abstracts/55185>
3. S. Rahong, et al., Three-dimensional Nanowire Structures for Ultra-Fast Separation of DNA, Protein and RNA Molecules, *Scientific Reports*, 2015, 5, 10584.
4. Nature Publishing Group, Highlight Paper, Aug. 25, 2015, <http://www.natureasia.com/ja-jp/srep/abstracts/66940>

# 有機電子材料における新しい光・電子応答現象の探索

## Search for novel optical and electronic responses in 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(准教授)、中村優斗(助教)、石原圭一郎(M2)、後藤貴哉(M1)、和田充央(M1)

共役系高分子、分子性結晶、ナノカーボン物質などの電子材料を対象に、その光・電子応答について研究を行っている。ここでは、共役系高分子における電気伝導性と光学応答の関係の解明に対する取り組みについて紹介する。

共役系高分子はドーピングにより電気伝導性が著しく上昇し、エレクトロニクス観点から様々な応用が検討されている。その電気伝導はドーピングにより生じるポーラロンと関係していると考えられているが、ドーピング、ポーラロン、電気伝導、光学応答、空間分布の相互の関係には未解明な点が多く、明らかにすべき課題が多い。現在、下記の通り、ドーピング状態について様々な分光手法を用いて研究を進めている。

### (1) ドーピング状態の発光分光 [1]

代表的な共役系高分子であるポリチオフェンに、陰イオンを化学的にドーピングすると、共役鎖上に正のポーラロンが生じる。ドーピング状態にある共役系高分子の発光に関する研究はほとんどなく、特に高ドーピング状態からの可視光領域の発光は調べられていない。しかしながら、発光は励起状態における電荷の空間的拡がりや散乱に関する情報を含むので、キャリアの性質を理解するために有効なプローブである。本研究では、ドーピング状態にあるポリチオフェン poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) の可視光領域の発光を調べた。PEDOTに $\text{ClO}_4^-$ 分子をドーピングした試料では、可視光領域における発光が極めて弱く、チオフェン環のC=C伸縮振動のラマン線に隠れることがわかった。この結果は、光吸収によって生じた励起子が高速に散乱され失活することによると解釈される。一方、強い電子求引性をもつポリスチレンスルホン酸(PSS)とPEDOTの複合体であるPEDOT/PSSは、透明電極として研究開発の場でよく使用されているが、PSSが可視光領域で発光することがわかった。光学デバイスにおいて透明電極としてPEDOT/PSSを使用する際に、注意が必要であることを示した。

### (2) ドーピング状態の光学的異方性

フルオレンとベンゾチアジアゾールからなる交互重合型のポリマーは、単一ユニットの繰り返しからなるホモポリマーと同様に、ドーピングによってポーラロン状態を形成する。この交互重合型ポリマーのポーラロンの吸収スペクトルは、ホモポリマーのそれと類似している。一方で、 $\pi$ 共役系が主鎖方向と直交した方向にも広がっていると考えられるが、そのポーラロンの空間的広がりや偏光特性は明らかではない。そこで、フルオレン系ポリマーの配向薄膜を作製し、さらにドーピングを施し、光学測定を行った。その結果、ドーピング状態の遷移双極子モーメントは主鎖方向に平行であることが分かった。さらにポーラロンの空間的な広がりをラマン散乱分光により明らかにした。

### (3) ドーピング状態のテラヘルツ分光

一般に、伝導機構のミクロスコピックな情報を得るには、テラヘルツ領域の光学スペクトル測定が有用である。共役系高分子の電気伝導機構の詳細な理解を目的に、テラヘルツ領域の吸収スペクトルのドーピングレベル依存性について研究を行っている。テラヘルツ領域の分光を可能にするために、シリコン基板からなる電気化学セルを作製した。ドーパントにはイオン液体を用い、安定かつ高濃度のドーピングを目指した。このシリコン基板セルを用いることにより、ドーピング濃度を制御した状態においてテラヘルツ領域の光学測定が可能であることを示した。詳細な電子状態の解明のためには、イオン液体の選択や、電極材料の選択が重要であり、これらは今後の課題である。

[1] Takeshi Koyama, Taiki Matsuno, Yasunori Yokoyama and Hideo Kishida, "Photoluminescence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in the visible region", *Journal of Materials Chemistry C* **3** (32), (2015) 8307–8310.

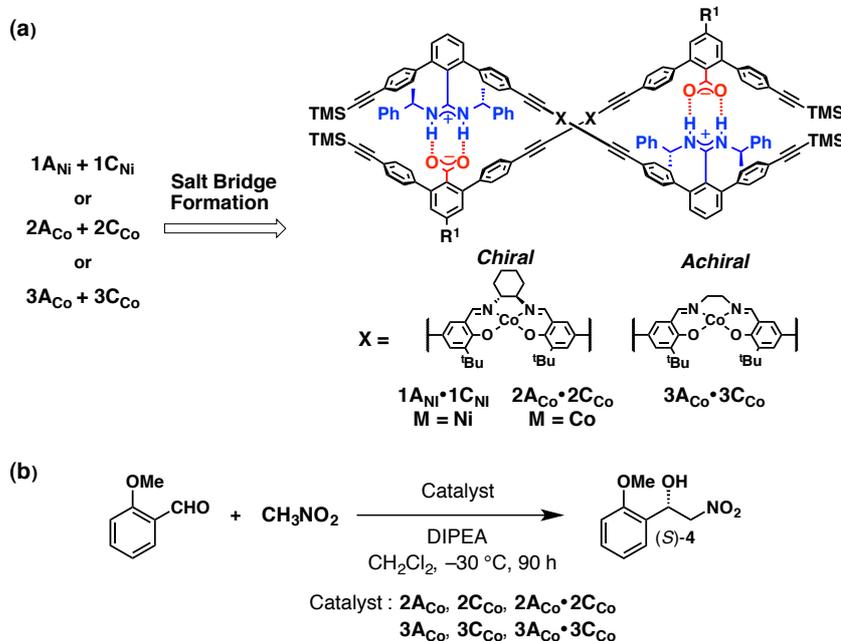
# 高分子・超分子のらせん構造制御と機能発現に関する研究 Studies on helicity control of polymers and supramolecules and their functions

工学研究科 物質制御工学専攻  
八島栄次 (教授)、逢坂直樹 (講師)、田浦大輔 (助教)

## (1) 金属サレン錯体を導入した相補的二重らせん分子の合成と応用

*m*-ターフェニル骨格を有する光学活性なアミジン二量体とカルボン酸二量体は、アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を駆動力として、一方向巻きに片寄った相補的な二重らせん構造を形成する。さらに、らせん構造を保持したまま、リンカー部位に様々な官能基を導入することが可能である。本研究では、触媒能を有する新規二重らせん分子の創製を目指し、リンカー部位に種々の金属サレン錯体を導入したアミジン (**1A<sub>Ni</sub>**, **2A<sub>Co</sub>**, **3A<sub>Co</sub>**) およびカルボン酸 (**1C<sub>Ni</sub>**, **2C<sub>Co</sub>**, **3C<sub>Co</sub>**) 二量体を合成し、キラルあるいはアキラルなコバルト (II) サレン錯体を有する相補的二重らせん分子を触媒として用いた不斉 Henry 反応について検討を行った。

その結果、それぞれの二量体 (**2A<sub>Co</sub>**, **2C<sub>Co</sub>**) のみの場合と比べて、得られる生成物 ((*S*)-**4**) の不斉選択性が增大することが明らかとなった。さらに、アキラルなコバルト (II) サレン錯体を有する相補的二重らせん分子 (**3A<sub>Co</sub>**・**3C<sub>Co</sub>**) を触媒として用いた場合、触媒活性部位がアキラルであるにも関わらず、不斉選択性が発現した。すなわち、アミジンのキラリティによる一方向巻きの二重らせん構造が不斉 Henry 反応の不斉選択性に重要な役割を演じていることを明らかにした。



## (2) $3_{10}/\alpha$ -ヘリックス転移を利用した面性キラルなマクロサイクルの不斉制御

キラルな情報が、アキラルペプチド鎖の一方向巻きのらせん誘起を介して伝達可能である特徴をらせんペプチド鎖を有するトリスビピリジン金属錯体に応用し、金属中心周りのプロペラ状のキラリティをほぼ完全に遠隔制御することに成功している。本研究では、このらせんペプチド鎖を介した遠隔制御を動的な面性キラリティを有するマクロサイクルへと応用し、その制御について検討を行った。その結果、CHCl3 中でマクロサイクルが明確な CD を発現し、ペプチド鎖の一方向巻きのらせん誘起を介したキラル情報の伝達により、マクロサイクルが有する動的な面性キラリティを遠隔制御することに成功した。また、溶媒によるペプチド鎖の特異な  $3_{10}/\alpha$ -ヘリックス転移を利用することで、面性キラリティの反転速度が制御可能であることを見出し、8 量体ペプチド鎖を有するマクロサイクルでは動的な面性キラリティが静的な面性キラリティへと変換されることも明らかにした。

# 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）可逆的付加開裂型連鎖移動（RAFT）機構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、リン酸エステルを用いても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を可能とし、ホスホニウムイオンを中間体とした RAFT 機構で重合が進行していることを明らかとした。さらに、カチオン重合における一連の可逆的連鎖移動剤の連鎖移動定数を求め、その性能を評価した。リン酸エステルは、無色、無臭で、安全、安価なため、今後、工業的な応用も期待される。

### （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、一分子ラジカル付加を繰り返すことでスチレンとアクリル酸メチルから成る 8 種類全ての三量体を合成し、末端にマレイミド基を導入し、これをモノマーとして用いてスチレンと交互ラジカル共重合などを行うことで、側鎖と主鎖のモノマー配列が制御された一連のポリマー群の合成に成功した。組成が全く同じであっても、側鎖のモノマー配列が異なると、ポリマーの溶解性やガラス転移温度に影響があることを明らかとした。また、カルボン酸やアミンなどの官能基を配列制御して導入したポリマーの合成にも成功し、モノマー配列が凝集挙動に及ぼす影響を明らかとした。

### （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。レモンなどの柑橘油の主成分であるリモネンは単独重合性を示さないが、マレイミドとのラジカル共重合において、フルオロアルコールを溶媒として用いることで 1:2 の交互ラジカル共重合を起こすことを明らかとした。さらに第三成分として本来リモネンとは共重合しにくいメタクリル酸メチル（MMA）を加えると、この三元系では、リモネンとマレイミドの 1:2 から成る連鎖に MMA がランダムに組み込まれる形で共重合が進行し、特異的なモノマー連鎖が形成され、リモネンをアクリル系ポリマーに効率よく取り込む上でも興味深い重合系であることを見出した。

## ニワトリ卵白リゾチーム構造の圧力安定性評価

### Pressure stability evaluation of the structure of hen egg white lysozyme ベンチャー・

ビジネス・ラボラトリー 山田裕之(中核的研究機関研究員)

工学研究科 化学・生物工学専攻 渡邊信久(教授)

#### 背景

蛋白質はその機能を発現するために熱力学的に揺らいでおり、基底状態や準安定状態など様々な状態の平衡状態にある。そういった平衡状態は、蛋白質に圧力をかけることでシフトさせることが出来るため、通常の条件では観測困難な高エネルギーの準安定状態を観測することを可能となる。本研究では、ニワトリ卵白リゾチーム(HEWL)の常圧と高压条件下の結晶構造を用いて、圧力をパラメータにして分子動力学(MD)シミュレーションを実施した。これにより常圧および高压構造が持つ自由エネルギーの圧力に対する推移を調べた。

#### 実験

Discovery Studio 4.5(BIOVIA 社)を用いて、常圧構造(PDB ID: 4WLD)と高压構造(PDB ID: 水溶媒モデルを付加した後(図1)、常圧から 300 圧力条件で MD シミュレーションを行い、各構造エネルギーを計算した。

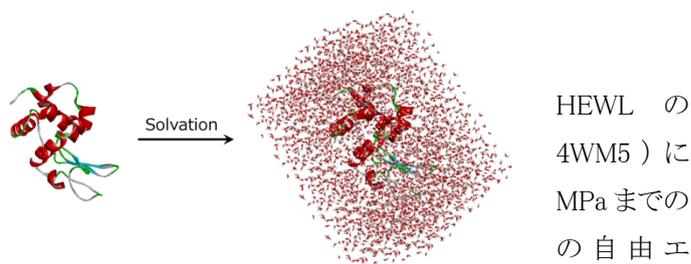


図1. 蛋白質構造に対する水溶媒モデルの付加

#### 結果

MDシミュレーションの結果、常圧構造は圧力の上昇に伴い、自由エネルギーが増加していくことが示された(図2)。逆に高压構造は、圧力の上昇に伴って自由エネルギーが減少していくことが示された。これらのことは、常圧条件では不安定で観測困難であった高压条件で安定化され、逆に常圧条件では安定であった構造が高压条件では不安定化され<sup>(1)</sup>、が逆転していく様子を捉えることに成功した。現在、論文化を目指してさらなる解析



図2. 加圧に伴う自由エネルギーの変化

#### 参考文献

(1) Yamada, H., Nagae, T., & Watanabe, N. (2015). *Acta cryst. D*, **71**, 742-753.

# Circadian pacemaker of cyanobacteria by clock protein KaiC

理学研究科 生命理学専攻

伊藤 久美子(研究員)、中西 華代(研究員)、近藤 孝男(特任教授)

研究課題名: 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

概日リズムは地球の 24 時間で変動する環境変化に適応するために生物が持つ、約 24 時間周期のリズムである。概日リズムは 1. 恒常条件下での約 24 時間周期のリズム、2. 周期が温度に影響されない温度補償性、3. 環境サイクルへの同調という3つの特性を持つ。

シアノバクテリア (*Synechococcus elongatus* PCC 7942) の時計タンパク質 KaiC, KaiA, KaiB と ATP を試験管内で混合するだけで、KaiC のリン酸化状態は概日リズムを示す。KaiC は CI および CII ドメインからなる2つの ATPase ドメインが重複した6量体の P-loop ATPase である。CI ドメインは ATPase 活性の多くを担い、CII ドメインは2か所のリン酸化部位が存在してリン酸化サイクルを担う。KaiC の ATPase 活性は KaiC1 分子あたり1日に約 15 個の ATP を分解するのみと極めて低い。しかしながら KaiC の ATPase 活性は温度補償されており、さらにリン酸化リズムが短周期の変異体では ATPase 活性が高く、長周期の変異体では ATPase 活性が低いという周期との相関が見られることから、KaiC の ATPase 活性が *in vitro* リン酸化リズムの周期を規定するペースメーカーであることが分かっている。我々の研究室では KaiC ATPase が温度補償された約 24 時間周期の概日リズムを発振するメカニズムを生化学的な観点から解明する事を目指している。このためにすでに明らかになっている KaiC の結晶構造をもとに、VBL の Discovery Studio (BIOVIA) を利用して構造計算を行い、以下の解析を行った。

## <KaiC の温度補償性に関わるアミノ酸の同定>

研究室ではすでに *in vitro* リン酸化リズムの周期および ATPase 活性の温度補償性が見られなくなる KaiC 変異体が得られている。我々はこの情報をもとに Discovery Studio を利用して、温度補償性に関わる KaiC のアミノ酸部位の同定および生化学的な解析を進めている。

## <KaiC 部位特異的変異体の安定性評価>

KaiC のホモ6量体は、N 末端側 CI ドメイン、C 末端 CII ドメインからなるダブルリング構造をとっている。これまでの研究で、CI と CII リングそれぞれの構造が、自己リン酸化・脱リン酸化の概日振動に伴って変化することが分かっている。したがって KaiC 作動機構を明らかにするには、概日振動に伴う ATP 加水分解活性や自己リン酸化活性の概日変動と、KaiC の CI と CII リングの 6 量体単位での構造変化を対応させる必要がある。そこで、我々は KaiC の CI と CII リングそれぞれの構造変化を可視化するために、任意のアミノ酸残基を微小環境変化応答性蛍光試薬で特異的に修飾することで、構造変化を検出する実験系を構築することにした。具体的には、Discovery Studio を利用して任意のアミノ酸の water accessibility および変異分子の安定性を計算し、算出された Mutation energy からアミノ酸置換の効果が Neutral と判定されたアミノ酸残基を選定した。そのアミノ酸置換体タンパク質を調製して、KaiC の自己リン酸化・脱リン酸化の概日リズムを測定したところ、実際にリズムの周期や振幅への影響がない、もしくは、少ない置換基を選定することができた。現在はさらなる変異体の選定を進めており、微小環境変化応答性蛍光試薬で特異的に修飾して、構造変化を検出する実験系の構築を進めている。

# 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。

昨年度は Polyethylene (PE)をターゲットに初期座標の準備を行った。本年度はガラス性高分子の Polymethyl methacrylate (PMMA)をターゲットにモデル化を行った。

Material Studio に付随した Amorphous builder を用いて、PMMA2 分子のアモルファス状態を作成し、これを x, y, z 軸方向にコピーし、PMMA 分子数が合計 16 本になるように作成した。その後、500 K で 800 ns の長時間 MD 計算を行うことにより、構造の緩和をさせた。(図 1)

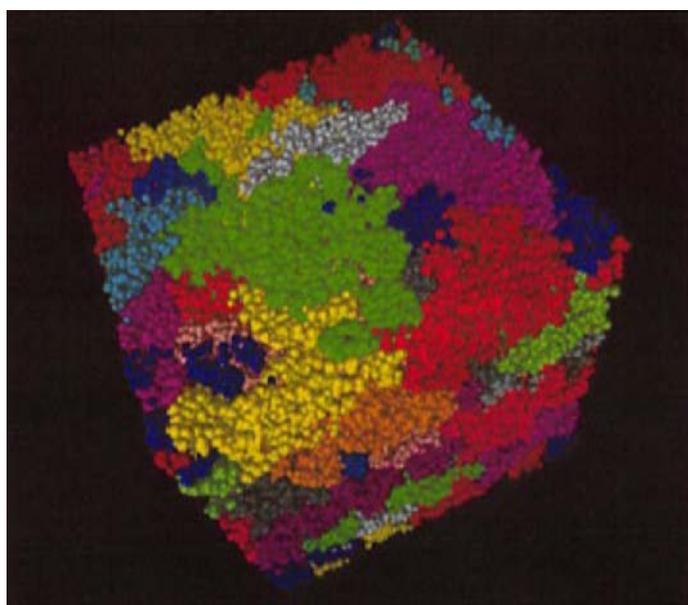


図 1 Amorphous Cell で作成された PMMA を、温度 500K で 800 ns の長時間 MD 計算を行った構造。異なる PMMA は異なる色で表示している。

# 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(D1)

### 1. 背景

バナジウム (V) 系合金は水素透過材料の 1 つとして注目されている。しかし、V は約 200°C 以下の温度で安定な水素化物を形成し膜の脆性破壊の要因となり得る。そこで、V 水素化物の安定性に及ぼす合金効果を調査することは重要である。

水素化物の安定性は一般に、平衡プラトー圧を用いて評価されてきたが、水素化物の形成・分解温度も重要な評価指針であると考えられる。そこで本研究では、β 相の分解・形成温度に及ぼす合金効果について、第一原理計算に基づく考察を行った。

### 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コードを用いた。計算に用いたスーパーセルの模式図をFig. 1 に示す。V のbcc格子を $xyxz=2 \times 2 \times 2$  まで拡張しており、スーパーセルの中心原子を合金元素 (X) に置換している。α相およびβ相の水素濃度はいずれも 0.5(H/M)であるが、水素の占有サイトが異なることに注意されたい。基底関数のカットオフエネルギーは 600eV, k 点のサンプリングは  $8 \times 8 \times 8$  とした。各相について格子定数を決定した後、スーパーセル内部の原子位置のみを緩和することで構造最適化を行った。計算より得られた全エネルギーの値をもとに、α相、β相の形成エネルギー $\Delta E^\alpha$ ,  $\Delta E^\beta$ 、およびα相に対するβ相のエネルギー変化 $\Delta E^{\alpha \rightarrow \beta}$ を以下の式より求めた。

$$\Delta E^{\alpha(\beta)} = E^{\alpha(\beta)}(V_{15}X_1H_8) - E(V_{15}X_1) - 4E(H_2) \quad (1)$$

$$\Delta E^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta E^\beta - \Delta E^\alpha \quad (2)$$

### 3. 計算結果

V に Fe を添加することでα相とβ相の平衡プラトー圧は増加することが知られている<sup>[2]</sup>。一方、β相の形成・分解温度はFeの添加により上昇することが報告されている<sup>[1]</sup>。

そこで、V および V-Fe 合金について、全エネルギー計算を行った。その結果をTable 1 に示す。Fe を添加にすることで、α相およびβ相の形成エネルギー $\Delta E^\alpha$ ,  $\Delta E^\beta$ は増加しており、2つの相はともに不安定化している。一方で、α相に対するβ相のエネルギー変化 $\Delta E^{\alpha \rightarrow \beta}$ はFeを添加することで減少している。これはFeがβ相に比べてα相をより不安定化することを示している。すなわち、V ではα相の方が安定な温度でも、V-Fe合金ではβ相が安定となり、形成・分解温度が上昇すると考えられる。

また、α相とβ相の相違点は水素原子がそれぞれ T サイトと O サイトを占有することである。したがって、Fe は T サイトを占有した水素原子を不安定化する効果が大きいと考えられる。

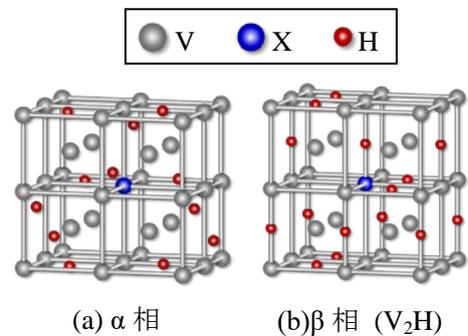


Fig. 1 計算に用いたスーパーセルの模式図

Table 1 計算結果

Supercell	Energy / eV		
	$\Delta E^\alpha$	$\Delta E^\beta$	$\Delta E^{\alpha \rightarrow \beta}$
$V_{16}H_8$	-3.53	-3.81	-0.28
$V_{15}Fe_1H_8$	-2.81	-3.11	-0.30

[1] Y. Saito *et al.*, J. Less-Common Met., 138 (1988) 161-172.

[2] H. Yukawa *et al.*, Mater. Trans. 43 11 (2002) 2757-2762.

# フェロシアン化物の電子状態の第一原理計算

## First-principles calculations of electronic structure of ferrocyanides

工学研究科 マテリアル理工学専攻

渡邊真太(特任助教) 澤田裕貴(M1) 中谷真人(准教授) 尾上順(教授)

原子力発電所の廃炉措置過程や使用済み核燃料の再処理過程で出る高レベル放射性廃液 (HLLW) を安全に最終処理するためのガラス固化技術の開発が急がれている。しかしながら、このプロセスにおいて、白金族元素 (Pd, Ru, Rh) がフロックを形成しガラス溶融炉側壁に沈着することや、モリブデン (Mo) 化合物が析出 (イエローフェーズ) することで、ガラス固化体の不均質化、ガラス溶融炉洗浄のための余分な固化体増加による処理費用および処理スペースの増加、ガラスメルトの短寿命化等の問題を引き起こしている。これらの問題を解決するために、我々のグループでは有機金属骨格体 (MOF) を有するフェロシアン化物  $M(\text{III})_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]_3$  を用いて、それらの元素の一括回収プロセスの開発を行っている。

これまでにフェロシアン化物に対する金属イオンの吸着等温線の測定結果から、金属イオンの吸着機構として3種類の吸着パターンが得られている。それらは、表面吸着、内部侵入、およびMOFを形成する三価金属イオン $M^{3+}$ との置換であると考えられる。しかしながら、詳しい吸着機構は不明である。これらの吸着機構を分子レベルかつ電子論的に解明するためには、合成した種々のフェロシアン化物ナノ粒子について、電子状態を正確に理解する必要がある。とくに、 $\text{Fe}^{2+}$ - $M^{3+}$ 間の電荷移動型遷移 (MM' CT) は、各フェロシアン化物と吸着金属イオンとの組み合わせにより、多様に変化するため、吸着パターンを解明する上で大きな手がかりとなりうる。

そこで、本研究では、フェロシアン化物ナノ粒子の紫外可視 (UV-Vis) 拡散反射スペクトルを測定し、第一原理計算により得られた状態密度図から定性的なスペクトル解析を行った。

UV-Vis 拡散反射スペクトルを測定し、第一原理バンド計算法である CASTEP コードを用いて解析を行った。第一原理計算では、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、一般化勾配近似 (GGA-PBE) により交換相関ポテンシャルを考慮した。さらに、遷移金属の3d軌道については、バンド位置をより正確に算出するため、オンサイトクーロン項  $U$  を Rotationally invariant 形式により取り入れた。 $k$ 点のサンプリングは、Monkhorst-Pack グリッド法で  $5 \times 5 \times 5$  とし、平面波基底のカットオフエネルギーは 550 eV とした。第一原理計算では、まず、構造最適化計算から理論構造を計算し、それらの構造を用いて、吸収スペクトルおよび状態密度 (DOS) を計算した。なお、これらの第一原理計算ではプリミティブセルを用いた。

図1に  $M\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $M = \text{なし}, \text{K}, \text{Cs}$ ) のDOSを示す。3d<sup>6</sup>電子系である $\text{Fe}^{2+}$ は低スピン状態をとり、 $E_F$ 近傍に電子の詰まった3d- $t_{2g}$ 軌道が現れた。一方で、3d<sup>5</sup>電子系である $\text{Fe}^{3+}$ は高スピン状態をとり、3d- $t_{2g}$ 軌道におけるdownスピンの非占有状態となった。これら $\text{Fe}^{3+}$ の非占有軌道と $E_F$ 近傍の $\text{Fe}^{2+}$ の3d- $t_{2g}$ 軌道とのエネルギー差が可視領域に相当するためにMM' CTが観測されたと定性的に解釈することができる。その他の金属を有する試料についても、UV-Visスペクトルにおける可視領域の吸収帯の有無は、第一原理計算により算出したDOSにおいて、 $\text{Fe}^{2+}$ の3d- $t_{2g}$ 軌道と $M^{3+}$ の非占有軌道のエネルギー差に注目することで定性的に解釈できることが分かった。すなわち、電子が詰まった状態である低スピン $\text{Fe}^{2+}$ の3d- $t_{2g}$ 軌道と $M^{3+}$ の最下位非占有軌道とのエネルギー差をDOSから見積もることで、可視領域に吸収帯が観測されるか否かを判断できると言える。

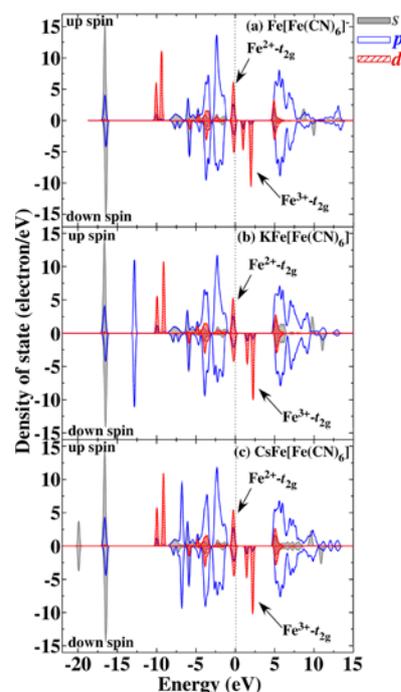


図1  $M\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $M = \text{なし}, \text{K}, \text{Cs}$ ) の状態密度 (DOS)

## 3.2 非常勤研究員の活動

(Activities of VBL Postdoctoral Research Associates)

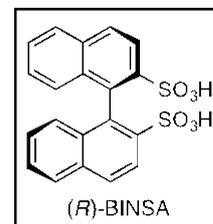


# キラル 3,3'-二置換ビナフチルジスルホン酸をビルディングブロックとして用いる高次機能ナノ超分子触媒の開発

VBL 非常勤研究員 西川圭祐

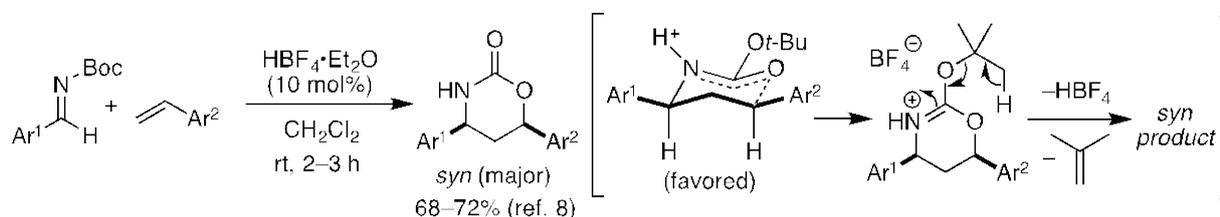
## [研究目的と背景]

酸性プロトンを持つキラルビナフチル化合物は、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。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>1-4)</sup>。一方、一般にキラルビナフチル化合物の 3,3'位へのアリアル基の導入は、立体的及び電子的効果から触媒設計の常套手段である。しかし、キラルBINSA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'位置置換基導入が困難であり、合成できる化合物はわずか数種に限られていた。我々は、試行錯誤の末、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に選び、酸性度と立体障害の問題を克服し、温和な条件での加水分解、選択的還元及び酸化を経る効率的合成法を開発した<sup>5-7)</sup>。本研究では、初年度(H26年度)に、既に開発済みの合成法の汎用性を確かめるため、様々なアリアル基を有するキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSAを合成した。今年後(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った。



## [成果]

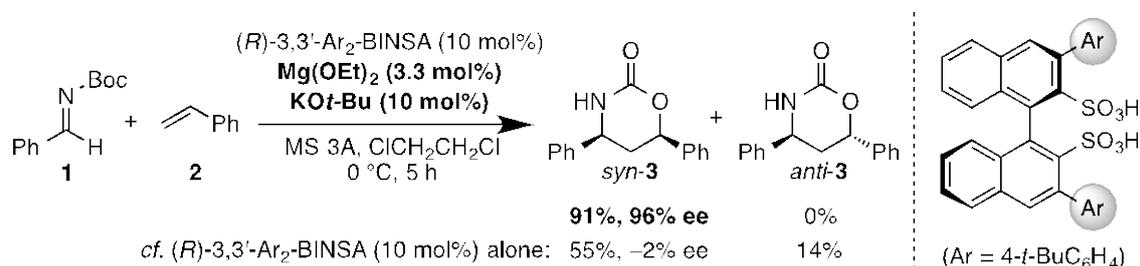
キラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSAの強力なBrønsted酸性度を存分に発揮させるため、スチレンと *N*-Bocアルジミンの付加環化連続反応に着目した(スキーム 1)。この反応では、環化して生じる中間体の *t*-Bu基の分解を促進するために、強酸が必要である。既にアキラルなBrønsted酸(HBF<sub>4</sub>)を用いた反応が開発されていたが<sup>8)</sup>、不斉触媒化の報告はなかった。



スキーム 1 HBF<sub>4</sub>を用いるスチレンとアルジミンの不斉付加環化連続反応<sup>8)</sup>

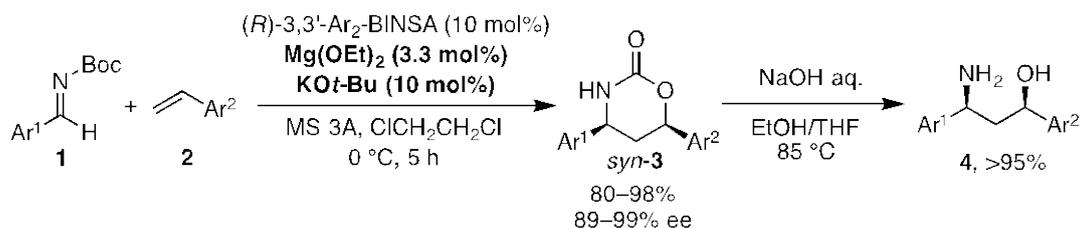
実際に、まずキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSA (Ar = 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)を有機触媒として用いて、アルジミン 1 とスチレン 2 の付加環化連続反応を検討した(スキーム 2)。その結果、反応は進行したものの、生成物 3 のエナンチオ選択性は期待に反してわずか 2% eeであった。一方、

3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSAs (10 mol%), KO<sup>t</sup>-Bu (10 mol%), Mg(OEt)<sub>2</sub> (3.3 mol%)から調製した触媒を用いると、91%収率、96% eeで化合物 **3** が得られた。興味深いことに、カリウム塩単独及びマグネシウム塩単独では、反応は進行するもののエナンチオ選択性は極めて低かった。



### スキーム 2 キラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSAを用いるスチレンとアルジミンの不斉付加環化連続反応

次に、基質一般性の検討を行った(スキーム 3)。その結果、アルジミン **1** の芳香環上の置換基の位置や種類によらず、いずれの場合も高収率、高ジアステレオかつ高エナンチオ選択的に生成物 **3** が得られた。化合物 **3** は加水分解により光学純度を保持しまま対応する光学活性アミノアルコール **4** へとほぼ定量的に変換できるため、有機合成上極めて有用である。本研究成果は、平成 27 年 11 月の第 108 回有機合成シンポジウム及び平成 28 年 3 月末の日本化学会第 96 春季年会等で発表済である<sup>9-12</sup>)。来年度は、本研究で新たに創製したキラル 3,3'-Ar<sub>2</sub>-BINSA:K:Mg触媒の詳細な錯体構造や触媒機能の解明を行う。



### スキーム 3 本不斉触媒反応の基質一般性並びに生成物の有用化合物への誘導

#### 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.; Ozaki, T.; Nishikawa, K.; Ishihara, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10405.
- 波多野学、西川圭祐、石原一彰 *TCI メール* **2014**, No. 160, 2.
- Hatano, M.; Ishihara, K. *Asian. J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 352.
- Uddin, N.; Ulicki, J. S.; Foersterling, F. H.; Hossain, M. M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4353.
- 西川圭祐、波多野学、石原一彰 第 108 回有機合成シンポジウム、O-24(2015 年 11 月 5 日)
- Ishihara, K.; Hatano, M.; Nishikawa, K. *Pacificchem 2015*, 1728(2015 年 12 月 18 日)
- 西川圭祐、波多野学、石原一彰 日本化学会第 96 春季年会、4H1-11(2016 年 3 月 27 日)
- 望月拓哉、西川圭祐、波多野学、石原一彰 日本化学会第 96 春季年会、4H1-13(2016 年 3 月 27 日)

## Energy Level Analysis of Multilayered Nickel Bis (Dithiolene) Nanosheet

KARIM Nissar Mohammad

### ***Abstract:***

*In this article, we an analysis on the energy level of multilayered Nickel Bis (Dithiolene) Nanosheet. From the measured data of Cyclic Voltammetry, energy level of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the energy level of the lowest unoccupied molecular orbital is estimated in this paper.*

**Keywords:** Nanosheet, HOMO, LUMO, Band Gap.

Since the past decade, nanosheets have become an interesting field of research. The world have seen two Nobel Prizes on nanosheet research very recently (Nobel Prize, 2010 by Andre Geim & Konstantin Novoselov on two dimensional materials). Nanosheets show an exceptional level of electronic, magnetic, and optical properties and contribute to variety of important applications. According to [1], nanosheets have potential to surpass the performance of Carbon Nano Tubes (CNT) and fullerenes in near future, which is dependent on the development of an inexpensive market price, large scale production and better processing methods for nanosheets. It is worth mentioning that nanosheets are candidates for applications such as biomedicine, reinforced composites, sensors, catalysis, energy conversion, storage devices, electronics, transparent electrodes for displays and solar cells.

Nanosheets can be either monolayered or bi-layered or multilayered (less than 10 layers). However, all types of nanosheet materials are gaining importance due to their unique physical and chemical properties. As of today, Graphene is one of the most researched nanosheet materials. Its' high carrier mobility is one of the reasons for this [2]. Scientists are not limiting their research to Graphene only. Rather, they have researched silicon nanosheets, metal oxides, metal hydroxides and metal sulfides; which have resulted in excellent electrical[3][4], optical[5] and magnetic[6] properties. Most of the nanosheets mentioned above have been synthesized via exfoliation of bulk layered material which is also referred as a top-down method [2]. However, properties like composition and structure are not tunable using a top-down method. Bottom-up method overcomes this issue. Most importantly, nanosheets produced from a bottom-up approach are not limited to the layers of bulk materials. One of the rarely explored nanosheets made from bottom-up method is  $\pi$  conjugated nanosheet comprised of Nickel Bis (dithiolene). Nickel Bis (dithiolene) has been recently developed in the Tokyo University by [2]. Figure 1 shows the atomic structure of Nickel Bis (dithiolene) lattice.

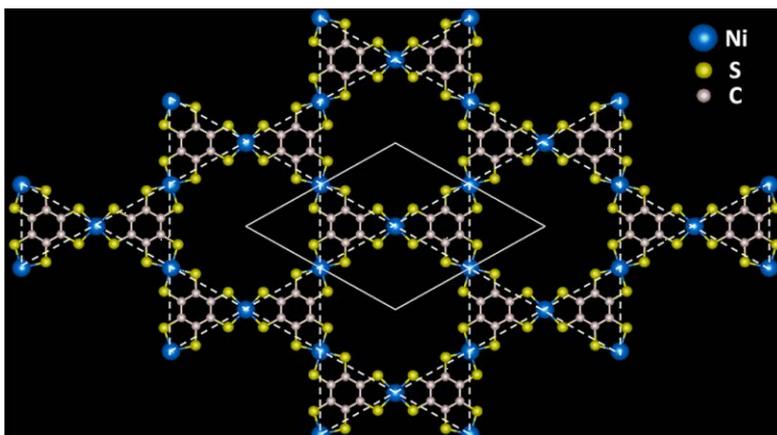


Figure 1. Atomic structure of Nickel Bis (dithiolene) lattice synthesized by [2]

Nickel Bis (dithiolene) is a newly invented nanosheet and the level of highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the bandgap is not known to us. Therefore, in this paper we will estimate the level of HOMO, LUMO and bandgap.

Previously, [7] estimated the energy band diagram of organic materials using cyclic voltammetry. In our case, we will exploit the same method. In the case of our target nanosheet, HOMO is the energy required to perform an oxidation process in a molecule. Similarly, LUMO is the energy required to perform a reduction process in a molecule. In order to extract the oxidation and reduction data we will refer to Figure 2. from [2].

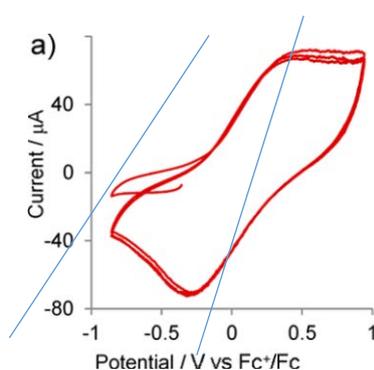


Figure 2. Cyclic Voltammogram of Nickel Bis (dithiolene) in [2]

According to [8] LUMO and HOMO energy levels are,

$$E(\text{LUMO}) = -(4.4 - E^{\text{red}}(\text{onset}))$$

$$E(\text{HOMO}) = -(4.4 - E^{\text{ox}}(\text{onset}))$$

Therefore in the case of Ni Bis (Dithiolene), LUMO energy level is -4eV and HOMO energy level is -5.1eV. Their difference gives a bandgap of 1.1eV.

## References:

- [1] S. Guo and S. Dong, "Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2644–2672, 2011.
- [2] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J.-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, and M. Takata, " $\pi$ -Conjugated Nickel Bis (dithiolene) Complex Nanosheet," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 7, pp. 2462–2465, 2013.
- [3] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, and H. Zhang, "Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 47, pp. 11093–11097, 2011.
- [4] N. Sakai, K. Fukuda, Y. Omomo, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, "Hetero-Nanostructured Films of Titanium and Manganese Oxide Nanosheets: Photoinduced Charge Transfer and Electrochemical Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 13, pp. 5197–5202, 2008.
- [5] D. Yan, J. Lu, J. Ma, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, "Reversibly thermochromic, fluorescent ultrathin films with a supramolecular architecture," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 3, pp. 720–723, 2011.
- [6] H. S. Lee, S. Min, M. K. Park, Y. T. Lee, P. J. Jeon, J. H. Kim, S. Ryu, and S. Im, "MoS<sub>2</sub> Nanosheets for Top - Gate Nonvolatile Memory Transistor Channel," *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3111–3115, 2012.
- [7] F. N. Crespilho, V. Zucolotto, and A. J. F. Carvalho, "Using electrochemical data to obtain energy diagrams for layer-by-layer films from metallic phthalocyanines," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 1, pp. 151–159, 2006.
- [8] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, and R. R. Chance, "Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 22, pp. 6555–6559, 1983.

# チアジアゾールジオキシド化合物の合成、構造解析、物性測定

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

珠玖良昭

**【序】** 分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、低次元的な物性、超伝導や強磁性など様々な特性が見出されてきた。ラジカル化合物は、不対電子がキャリアとスピン両方の性質を持つことから注目を集めている。分子磁性体の分野においては、 $\text{TCNE}^{\bullet-}$ 、 $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ や $\text{DCNQI}^{\bullet-}$ といった有機電子受容性分子のラジカルアニオンの塩で、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用と金属イオンへの配位結合により三次元的なネットワーク構造を有するものが多く見つかっている。特にTCNEは室温で強磁性体となる $\text{V}\cdot\text{TCNE}$  [1]をはじめ多くの磁気秩序を示すラジカルアニオン錯体が報告されており、配位能を有するラジカルアニオン化合物が分子磁性体を構築するうえで有用なビルディングブロックであることを示している。現在までに、我々はフェナントロリン骨格にチアジアゾールジオキシド部位を導入した 1,10-tdapO<sub>2</sub>が良好な電子受容性を有し、安定なラジカルアニオン種を生成することを報告してきた[2]。これは、チアジアゾールジオキシド部位の強い電子吸引力によるもので、本研究ではこのチアジアゾールジオキシド部位によってもたらされる特殊な電子構造に基づいた物性の発現を目指した。

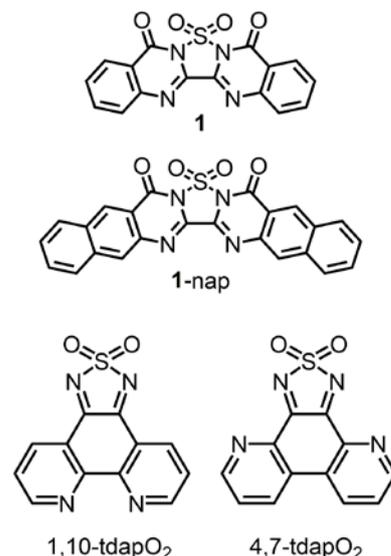


図 1 合成を行ったチアジアゾールジオキシド化合物の一覧

**【結果】** 図 1 に本研究で合成を行った化合物の一覧を示した。これらの化合物やそのラジカルアニオン種について、単結晶作成・構造解析および各種物性測定を行った。

図 1 に示した化合物 1 は、1975 年に合成の報告がなされた化合物であるが[3]、今回我々は 1 が固体状態で蛍光を示すことを見出した。また、1

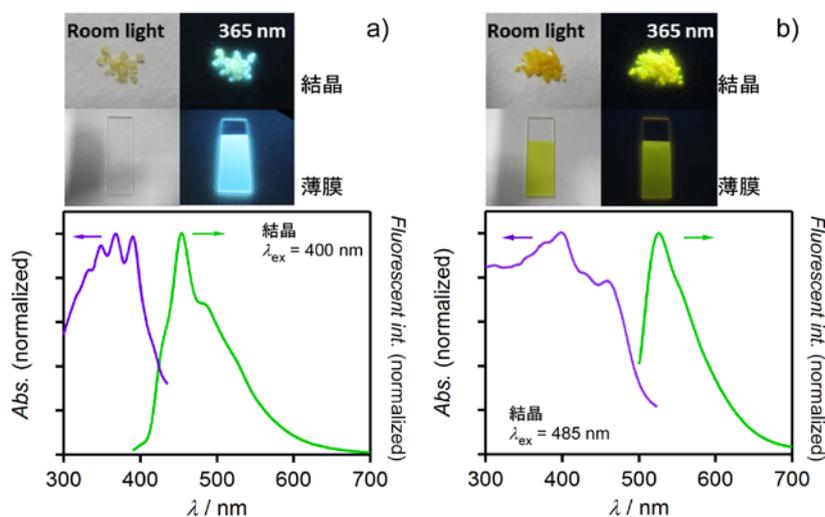


図 2 1 (a)および 1-nap (b)の固体状態における蛍光特性

の共役系を拡張した **1-nap** の合成も新規に行った。真空昇華法により分子 **1** および **1-nap** の単結晶作成に成功し、その結晶構造解析によって **1** および **1-nap** の結晶構造は $\pi$ 相互作用による一次元スタック構造を形成することが分かった。また、真空蒸着法により **1** および **1-nap** の薄膜の作成も行った。図 2a に分子 **1** の結晶の発光スペクトルを示す。**1** は固体状態で、453 nm に発光極大を有する青色の発光を示し、その量子収率は $\Phi = 0.23$  と比較的良好な固体発光を示すことが分かった。また、新規に合成を行った **1** の類縁体 (**1-nap**) の蛍光特性についても調べたところ (図 2b)、その発行極大は 526 nm と $\pi$ 共役系の拡張による長波長シフトを示した。

1,10-フェナントロリンおよび4,7-フェナントロリン骨格を有するチアジアゾールジオキンド化合物 (1,10-tdapO<sub>2</sub>および4,7-tdapO<sub>2</sub>、図 1 下) はそれぞれ-0.52 および-0.45 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>に第一還元電位を有する良好な電子受容性化合物であり、さらにジイミン骨格での錯体形成も期待できる配位子である。我々は以前に、1,10-tdapO<sub>2</sub>を配位子とし二価のマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛を中心金属とした錯体の結晶化に成功しており (図 3)、錯体分子の三つの配位子うち二つ (**L1** および**L1'**) がラジカルアニオン種で一つが中性 (**L2**) であることが分かっている。本錯体において、中心金属-ラジカルアニオン配位子間の

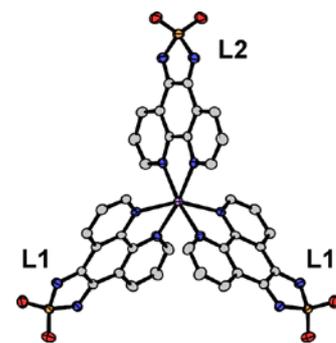


図 3 [M(1,10-tdapO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]の分子構造。(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

磁氣的相互作用は弱く、強い相互作用を有する分子磁性体の構築には分子設計による配位部位のスピン密度の向上が必要であった。そこで、配位部位により大きなスピン密度を有する4,7-tdapO<sub>2</sub>ラジカルアニオンを配位子とした錯体の合成を行い、銅錯体の結晶化に成功した。X線構造解析から、4,7-tdapO<sub>2</sub>の銅錯体は図 4 に示したように配位結合による一次元鎖構造を形成することが分かった。また、銅は+1価でありすべての4,7-tdapO<sub>2</sub>配位子はラジカルアニオン種であった。Cu<sup>+</sup>は閉殻構造であることから、より強い磁気相互作用を目指して開殻遷移金属イオンを中心金属とした錯体の合成に取り組んでいる。

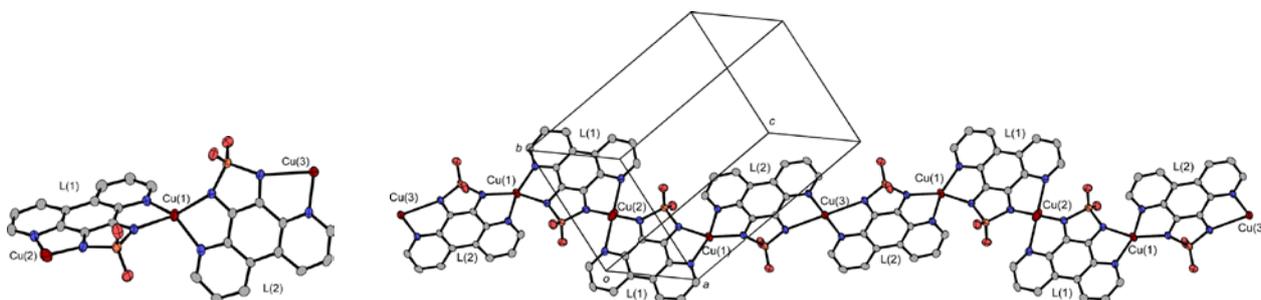


図 4 [Cu(4,7-tdapO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]の結晶構造。非対称ユニット (左) と一次元鎖構造 (右)。

- [1] J. M. Manriquez, G. T. Tee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **1993**, 252, 1415-1417.  
 [2] a) Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11859-11861. b) Y. Shuku, R. Suizu, A. Domingo, C. J. Calzado, V. Robert, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9921-9930. c) Y. Shuku, K. Awaga, *Molecules*, **2014**, 19, 609-640.  
 [3] R. Y. Wen, A. P. Komin, R. W. Street, M. Carmack, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2743-2748.

# 高压結晶構造解析法による蛋白質の高エネルギー準安定構造の研究

VBL 中核的研究機関研究員 山田裕之

## 【背景】

蛋白質は機能を発現するために揺らぎながら基底状態や準安定状態などのさまざまなコンフォメーションをとる。例として酵素蛋白質の場合、補酵素や基質が結合するステップや反応後に生成物を放出するステップにおいて **open** コンフォメーションを経る場合が多い。そうした構造は安定な **closed** コンフォメーションよりも自由エネルギーが高く、一般的な X 線結晶構造解析では観測することが出来ない。

圧力は部分モル体積差を利用してコンフォメーション間の平衡を移動させることで、部分モル体積の小さな準安定状態を安定化させることができ、常圧下では存在率が少なく観測することが難しい準安定構造を観測することができる。このため、圧力は蛋白質の構造研究に新たな知見を与える要素として注目されている。

これまでに我々はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高压結晶構造解析により、大腸菌由来ジヒドロ葉酸還元酵素 (ecDHFR) のミカエリス複合体アナログの高エネルギー準安定状態の観測に成功している (図 1)。高压下では ecDHFR に結合する補酵素 NADP<sup>+</sup> のニコチンアミド環が活性サイトから外れ (1(a), 1(b))、基質アナログである葉酸についても高压下では認識部位に水分子が侵入して結合様式が変化している (1(c), 1(d))。これらの構造は、補酵素・基質の認識機構の初期段階の構造を捕捉したものであると考えられる。

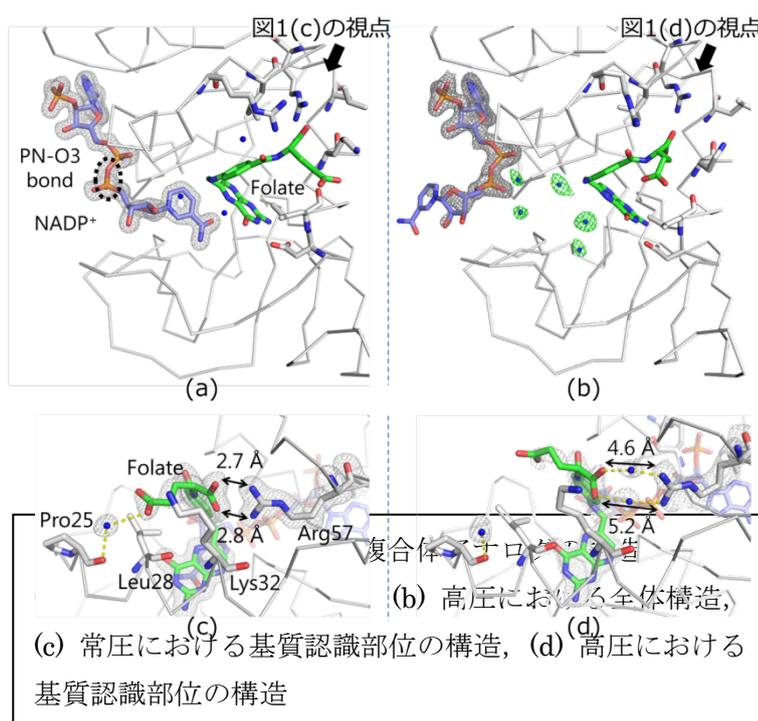
ながら、これらの構造は ecDHFR の反応サイクルの進もなって構造を変化させるループ [1] が結晶学的接触による **open** コンフォメーションに固まっているという問題があった。

本年度は、M20 ループが本 closed コンフォメーションをいる ecDHFR のミカエリス複ナログの高压結晶構造解析結けた結晶の作成を行い、同結晶た高エネルギー準安定状態の試みた。

## 【実験】

高压結晶構造解析法では通常の結晶構造解析よりも多くの結晶を作成する必要があるため、大腸菌発現系を用いて ecDHFR を調製した。遺伝子工学的手法によって His タグ融合 ecDHFR 発現プラスミドを作成し、ヒートショック法によって大腸菌 BL21(DE3) に導入、大量培養・蛋白質発現誘導をした後、菌体を回収した。回収菌体を超音波破碎して遠心分離を行い、上澄み画分を Ni アフィニティークロマトグラフィで精製し、His タグを切断した後、ゲルろ過クロマトグラフィによる精製を行った。

結晶化は蛋白質に基質と補酵素が結合したミカエリス複合体のアナログ (ecDHFR・葉酸・NADP<sup>+</sup>) に



しかし  
行にと  
M20  
り  
定され  
来の  
とって  
合体ア  
晶に向  
を用い  
観測を

常の結

ついて行った。結晶化はハンギングドロップ蒸気拡散法にて行い、1  $\mu\text{L}$ の蛋白質溶液 (40  $\text{mg mL}^{-1}$  ecDHFR, 3 当量の葉酸及びNADP+) と1  $\mu\text{L}$ の結晶化溶液 (18% PEG400, 100 mM  $\text{CaCl}_2$ , 20 mM imidazole pH 6.0) を混合し、500  $\mu\text{L}$ の結晶化溶液に対して4°Cで静置することで初期結晶が得られた。

回折実験に用いた結晶はマイクロシーディング法で得た。結晶化ドロップは1.2  $\mu\text{L}$ の結晶化溶液を、22% PEG400を含んだ1.2  $\mu\text{L}$ の結晶化溶液と混合して作成した。結晶は一週間で0.2 $\times$ 0.4 $\times$ 0.1程度の大きさに成長した。

圧力媒体は結晶化溶液に、蛋白質溶液と同じ濃度で葉酸とNADP+を添加した溶液を使用した。圧力媒体に使用するPEG400濃度の変化のショックを緩和するため、実験前に40% PEG400を含んだ圧力媒体に結晶をソーキングして24時間以上静置し、高圧実験の直前に50% PEG400を含んだ圧力媒体に再度ソーキングした。50% PEG400を含んだ圧力媒体とともにダイヤモンドアンビルセルの試料室に結晶を充填し、高圧結晶構造解析に使用した。

ダイヤモンドによるX線の吸収を低減するため、あいちシンクロトロン光センターのビームラインBL2S1にて、0.75 Åの短波長X線を使用し、常圧 (0.1 MPa) から800 MPaまでの圧力下で結晶構造解析を行った。

#### 【結果と考察】

常圧及び220 MPa, 400 MPa, 650 MPa, 800 MPaの高圧構造を決定した。M20ループについては常圧から400 MPaまではclosedコンフォメーションをとっていたが、650 MPaと800 MPa構造においては電子密度が薄く、結晶中で複数のコンフォメーションが混在していることが示唆された。

図2には常圧, 400 MPa, 650 MPa, 800 MPaまでの高圧構造の各残基について主鎖の温度因子の相対値を示す。なお、650 MPa, 800 MPaについては電子密度が薄い領域にも原子を置き、自動精密化を行っている。各残基の主鎖温度因子をそれぞれの圧力における平均温度因子で規格化してある。常圧, 400 MPa, 650 MPaについて比較すると、M20ループ (Val10-Leu24) の温度因子の相対値は加圧に伴い上昇し、特に650 MPaにおいて非常に高い値を示していた。さらに800 MPaにおいてはM20ループに加えて $\alpha$ ヘリックス1や $\beta$ ストランド1を含むVal40の前後まで温度因子の相対値が高い領域が拡大していた。これらの領域は電子密度が薄くなった領域と一致しており、高圧下でM20ループが揺らいだ構造をとっていることを支持する。

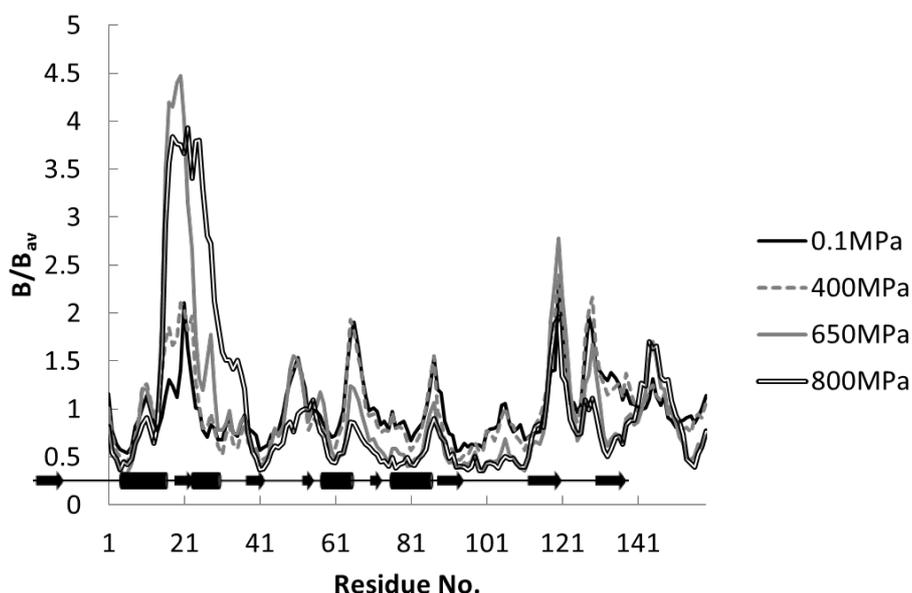


図 2. 圧力による各残基の主鎖温度因子の相対値変化. 横軸は残基番号, 縦軸は主鎖温度因子の相対値. グラフ下部には ecDHFR の二次構造を示す(円筒,  $\alpha$ ヘリックス; 矢印,  $\beta$ ストランド; 直線, ループ).

またM20 ループに加えて, NADP<sup>+</sup>についても 650 MPa以上の高圧構造において結合サイト中に存在した電子密度が薄くなり, ニコチンアミド環が活性サイトから外に出た構造の存在率が常圧と比較して上昇したことが示唆された. これはM20 ループがclosedコンフォメーションの結晶に圧力をかけたことでM20 ループが別のコンフォメーションをとる割合が上がり, それによって活性サイトが開き, M20 ループに蓋をされていたNADP<sup>+</sup>のニコチンアミド環が活性サイトから外に出ることが可能になったと考えられる. 以前我々が観測した高エネルギー構造はM20 ループがopenコンフォメーションの結晶を使用して得られたものであるため, ループとNADP<sup>+</sup>の動きの連動を観測することは出来なかったが, 今回closedコンフォメーションの結晶を使用して得られた高圧構造から, NADP<sup>+</sup>が認識され結合し始める高エネルギーの状態では活性サイトが開いており, NADP<sup>+</sup>がアデニン側でのみ酵素に結合しているが, ニコチンアミド環が活性サイトに収まり, M20 ループがclosedコンフォメーションをとることで安定なミカエリス複合体が形成されるというプロセスを高圧結晶構造解析により捕らえることに成功したと考えている.

#### 参考文献

[1] Sawaya, M. R., & Kraut, J. (1997). *Biochemistry*, **36**, 586-603.

# 研究成果報告書

(氏名 村山 恵司 )

## 研究内容：新規非環状型人工核酸の創製と主鎖骨格のキラリティの役割の解明

### [背景・これまでの研究成果]

我々はこれまでに、非環状骨格を持つ新たな3種の人工核酸 *acyclic* D-Threoninol Nucleic Acid (*D-aTNA*)、*acyclic* L-Threoninol Nucleic Acid (*L-aTNA*)、Serinol Nucleic Acid (SNA)を開発してきた(Fig. 1)<sup>[1-4]</sup>。これら3つの人工核酸は非常に似た主鎖骨格を持っているにもかかわらず、異なる二重鎖形成能を示した。具体的には、ホモ二重鎖については主鎖骨格にメチル基を有する*D-aTNA*/*D-aTNA*と*L-aTNA*/*L-aTNA*は、メチル基の無いSNA/SNAよりも安定となった。

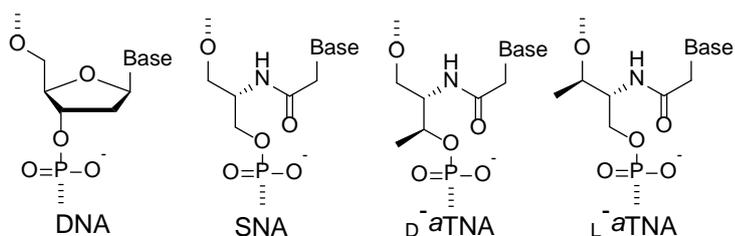


Figure 1. 非環状人工核酸の構造

一方でヘテロ二重鎖に関して、*D-aTNA* はDNA, RNAと二重鎖を形成しなかったのに対し、SNA 及び*L-aTNA*はDNA, RNAとも二重鎖を形成し、リン酸ジエステル結合を持つ非環状型人工核酸の中で天然核酸と二重鎖を形成する初の例となった。以上のように主鎖骨格中のメチル基の有無とその位置に応じて二重鎖形成能が大きく変化することが明らかにしたが、主鎖骨格上のアミド基及びメチル基の立体配置の役割については未だに明確にできていなかった。

### [研究目的]

*aTNA* のジアステレオマーである *allo-aTNA* を合成し、二重鎖形成能の評価を行うことで、メチル基の立体配置の果たす役割を明らかにする。*allo* 体の *aTNA* は通常の *aTNA* に比べメチル基の立体配置が異なっているため、Figure 2の通り、計4種の *aTNA* が設計できる。これらの *aTNA* の二重鎖形成能や構造情報を系統的に調べることで、主鎖骨格上のキラリティが果たす役割を解明できると考えた。本研究で得られる知見は、新たな非環状型人工核酸の設計に極めて有用である。

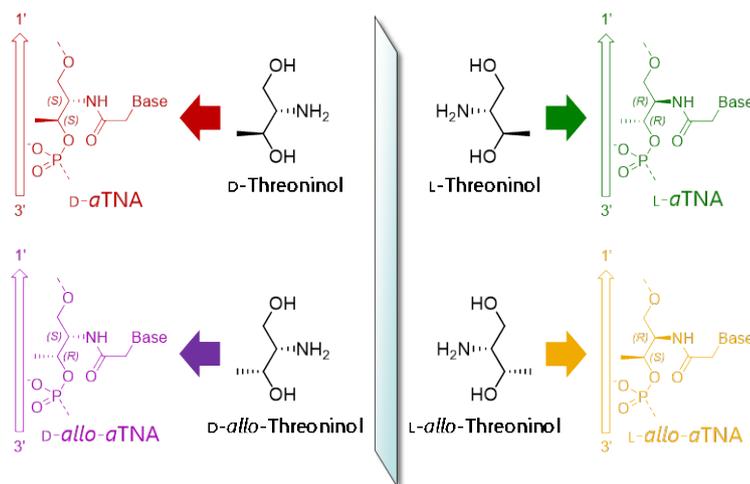
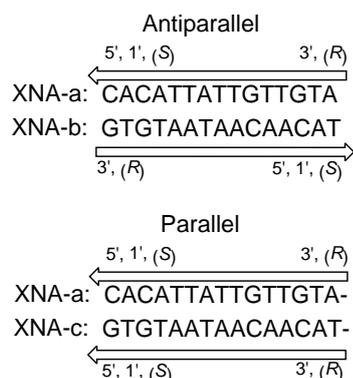


Figure 2. *allo* 体を含む4種の *aTNA* の構造

### [実験・結果・考察]

15-mer の *D-aTNA*, *L-aTNA*, *D-allo-aTNA* 及び *L-allo-aTNA* 配列(Scheme 1)を合成し、融解温度測定による二重鎖形成能の評価と CD スペクトル測定による構造解析を行った。



Scheme 1. Sequences of the 15-mer XNAs used in this study. The single-headed arrows indicate the direction of the XNA synthesis. Antiparallel and parallel orientation duplexes were achieved by using these three sequences (XNA-a, b and c).

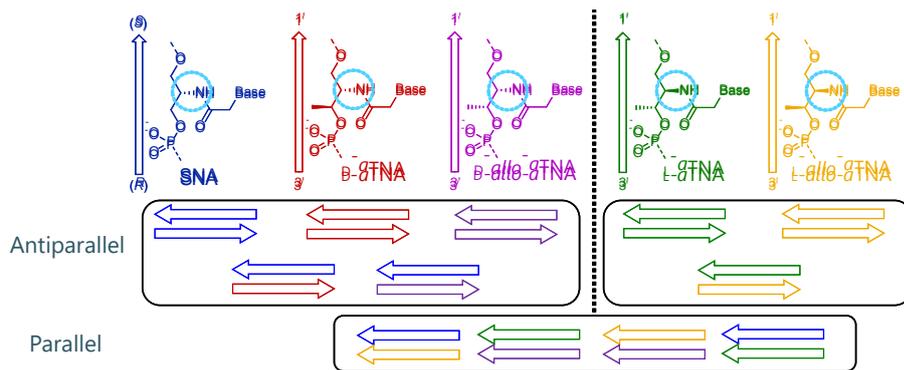


Figure 3. Orientation of duplexes of acyclic nucleic acids.

## 二重鎖の方向性

融解温度測定の結果、15-mer の D-allo-aTNA 及び L-allo-aTNA のホモ二重鎖は、Antiparallel の組み合わせでのみ一本鎖状態とは異なるシグモイド曲線を示したことから、Antiparallel 型の二重鎖形成が示された (data not shown)。このことから、これまで合成した全ての非環状型人工核酸は天然核酸同様に Antiparallel の配向を特異的に認識しホモ二重鎖形成することが確認された。そこで、二重鎖の方向性と主鎖骨格構造の関係性を明らかにするため、人工核酸同士のヘテロ二重鎖の安定性を評価した。その結果、今回合成した全ての非環状核酸は、それぞれ特定の人工核酸とヘテロ二重鎖を形成することが示され、その際、Antiparallel か Parallel どちらか一方の配向で選択的に二重鎖形成することが確認された (Figure 3)。この配向選択性には 2' 位のアミドの立体配置と相関があり、同じ方向を向いているもの同士は Antiparallel、異なる方向のもの同士は Parallel 型二重鎖となった。つまり、2' 位のアミドの立体配置は、二重鎖の方向性を決定する役割を担っていることが確認された。このような二重鎖の配向選択性があらわれた原因として、2' 位のアミドの向きが二重鎖状態の塩基のグループの向きを決定している可能性が考えられる (Figure 4)。

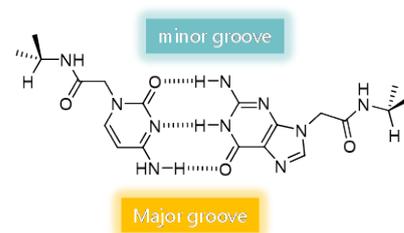


Figure 4. Groove direction of XNA duplexes.

## ホモ二重鎖の熱的安定性

ホモ二重鎖の融解温度を比較した結果、二重鎖の熱的安定性の順序は aTNA > SNA > DNA > allo-aTNA となった (Figure 5)。このように、aTNA と allo-aTNA は共に SNA 骨格にメチル基を一分子導入した構造で有るにも関わらず、そのメチル基の立体配置によってホモ二重鎖の安定性が大幅に変わってしまうことが確認された。

## 天然核酸とのヘテロ二重鎖

次に、天然核酸 (DNA, RNA) との二重鎖形成能を評価した結果、D-allo-aTNA は D-aTNA 同様天然核酸と二重鎖形成しなかったのに対し、L-allo-aTNA は L-aTNA と同じく Parallel 型の二重鎖を形成することを見出した。しかし、ヘテロ二重鎖の安定性は過去に報告している SNA, L-aTNA に比べると大幅に低下した (Figure 6)。その結果、天然核酸に対する結合能は L-aTNA > SNA >> L-allo-aTNA >> D-aTNA, D-allo-aTNA の順となった。

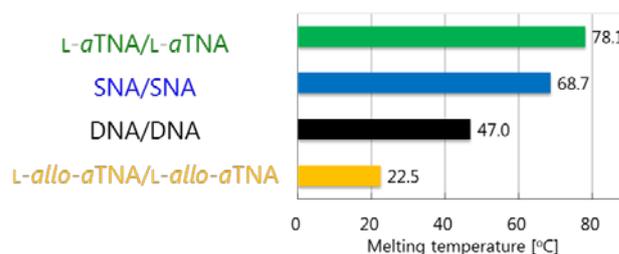


Figure 5. Melting temperatures of homo-duplexes.

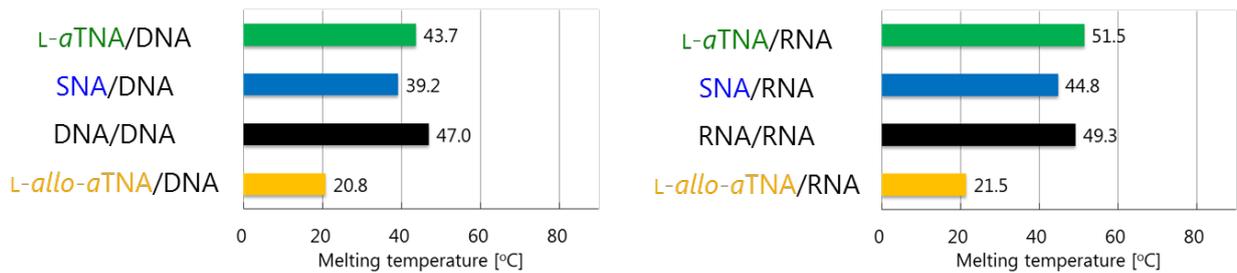


Figure 6. Melting temperatures of hetero-duplexes with DNA and RNA.

やはりメチル基の立体配置は天然核酸との二重鎖にも影響を与えることが明らかとなった。

### メチル基の立体配置が構造に与える影響

二重鎖の構造情報を得るため、CD スペクトルを測定した。L-*a*TNA と D-*a*TNA は互いに鏡像異性体であるため、二重鎖の巻き方が反転していることが確認された(Figure 7 左)。また、L-*a*TNA 一本鎖状態では L-*a*TNA 二重鎖と同様の CD 形状を示したことから、プレオーガナイズ様の剛直性が発生していることが示唆された。つまり、DNA や RNA 同様の右巻きの剛直性を持つ L-*a*TNA は SNA よりも天然核酸認識能が高く、左巻きの剛直性を持つ D-*a*TNA は右巻きの天然核酸を認識できなかったと考えられる。一方で *allo-a*TNA 二重鎖の CD 強度は明らかに弱く、螺旋をうまく誘起できていないことが示唆された(Figure 7 右)。つまり、*allo* 体のメチル基は二重螺旋構造を乱す効果があり、ホモ二重鎖を不安定化してしまったと考えられる。しかし、CD の形状に注目すると、L-*allo-a*TNA は L-*a*TNA と同じパターンを示しており、右巻きである可能性が高い。従って、D-*allo-a*TNA は D-*a*TNA は左巻きであると考えられ、これらは左巻きを誘発することで右巻きの天然核酸との結合が大きく阻害されていることが示された。

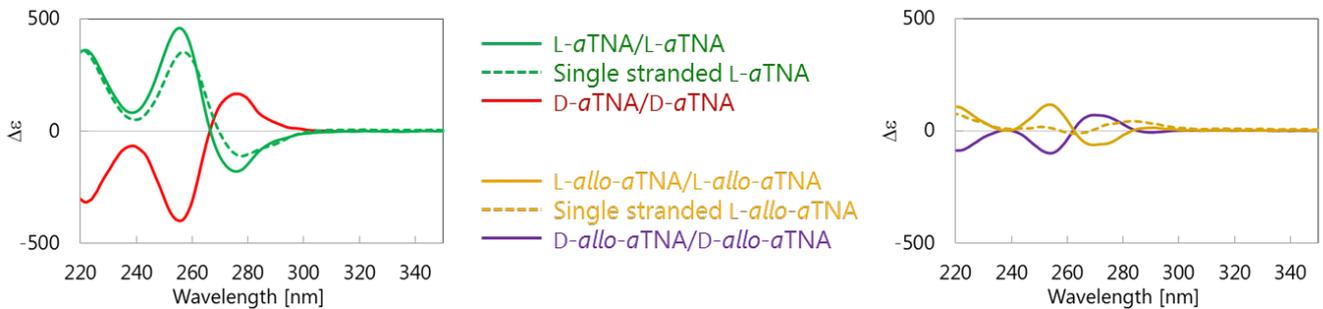
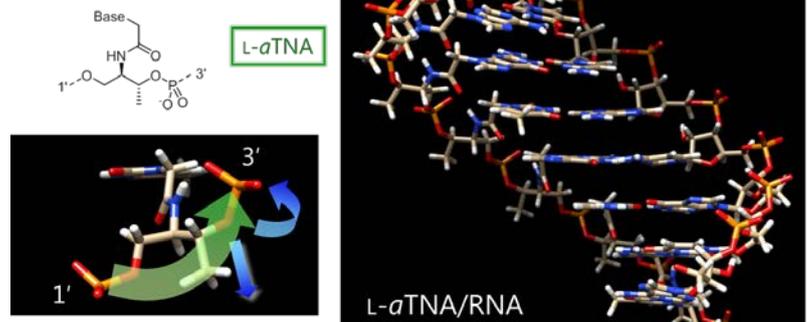


Figure 7. CD spectra of homo-duplexes of acyclic artificial nucleic acids.

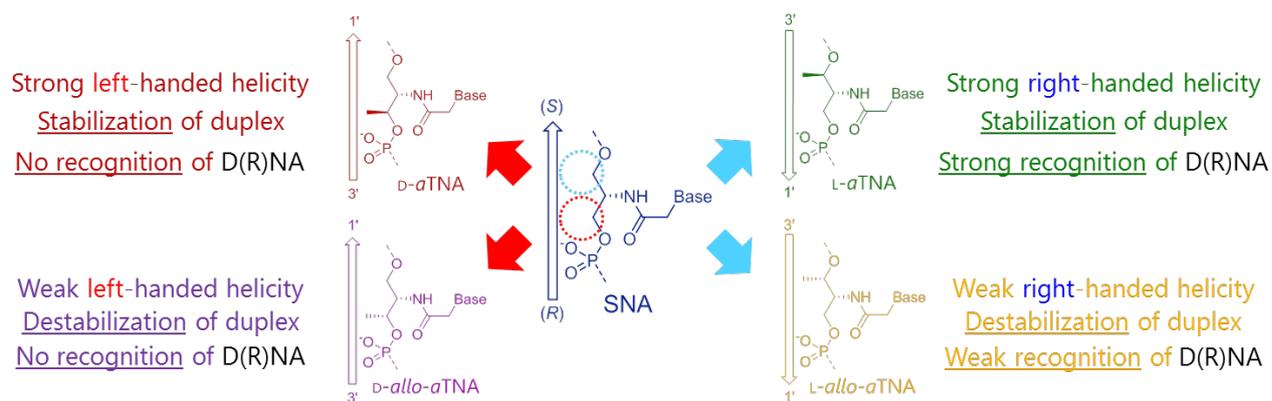
L-*a*TNA/RNA 二重鎖の構造計算を行った結果(Figure 8)、L-*a*TNA のメチル基がメジャーグループ側に突き出すことで、うまく理想的な右巻きのらせん構造が誘起されていることが示唆された。この構造を保持しながらメチル基の立体配置を L-*allo-a*TNA に変えた場合、メチル基が比較的親水的なマイナーグループ側に位置することになり、構造的に無理が生じると考えられる。従って、*allo-a*TNA のメチル基は、理想的な二重らせん構造形成を



Insight II/Discover3.98.0 program package (Molecular Simulation, Inc.) was used for conformational energy minimization. The AMBER95 force field was used for the calculation.

Figure 8. Energy minimized structure of L-*a*TNA/RNA duplex.

阻害する効果があると予測される。



[結論]

本研究では、我々が開発してきた C3 ジオールを基本骨格とする非環状型人工核酸が、主鎖上のメチル基及びアミド基の立体配置に応じて、二重鎖形成能を顕著に変化させることを明らかにした。この結果は、人工核酸を新たに設計する上での重要な知見となる。

[文献]

- [1] H. Kashida, K. Murayama, T. Toda, H. Asanuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1285-1288.
- [2] H. Asanuma, T. Toda, K. Murayama, X.G. Liang, H. Kashida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14702-14703.
- [3] K. Murayama, H. Kashida, H. Asanuma. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 6500-6503.
- [4] K. Murayama, Y. Tanaka, T. Toda, H. Kashida, H. Asanuma, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14151-14158.

# Annual report

**Kaddour LEKHAL**

**Period of research: 01/04/2015 to 30/09/2015**

## Research background

During the last decade, the growth of semiconducting nanowires has attracted lots of attention because of their potential applications in areas such as photovoltaic, sensor, electronics and optoelectronics. Due to their one dimensional character (1D) nanowires might allow overcoming different technological obstacles for efficient light emitting diode realizations, compatible with general lighting market requirements in term of cost and performances [1, 2].

The GaN wires and nanowires have attracted extensive interest from III-V nitride research community for applications in electronics and optoelectronics. The growth of GaN nanowires was demonstrated for the first time by Calleja et al. using MBE (molecular beam epitaxy) method [3]. Synthesizing GaN nanowires using VLS-MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy) method was demonstrated three years after by Kuykendell et al. [4]. Today's GaN nanowires are still synthesized by MBE and MOVPE and in the world there are only a few groups working on the HVPE (hydride vapor phase epitaxy) method for growing nitrides III-V semiconductors Ga(In)N nanowires (see Fig. 1).



**Figure 1.** The research groups which develop the growth of nanowires by HVPE process, including Nagoya University.

## Research methodology

HVPE is the least polluting and cheapest VPE process. This growth method exploits a near-equilibrium condensation process which relies on element III (GaCl) chloride molecules as growth precursors. A rapid decomposition of GaCl leads to immediate increase or decrease of the supersaturation of the vapor phase and favor the axial growth (i.e. no competition between radial and axial growth) leading to unique HVPE ultra-long and high crystalline quality nanowires in short growth times [5, 6].

Developed in the early 60's for the growth of the first III-V epilayers, HVPE was essentially abandoned when low dimensional heterostructures became prominent. Renewed interest in HVPE has emerged recently with the synthesis of GaN free standing templates which can be performed at a high growth rate of 100  $\mu\text{m/hr}$  and his capability to grow ultra-long GaN and GaAs nanowires with high optical and structural quality [7].

The most common growth techniques of GaN nanowires are MBE, MOVPE and CVD (chemical vapor deposition). Only few investigations reported the growth of GaN nanowires by HVPE.

GaN nanowires are generally obtained through two ways (Fig. 2) : a catalyst-assisted (VLS and VSS growth) or a catalyst-free approach. These two solutions proposed by III-V semiconductors community have been

implemented during my postdoc as VBL fellowship for growing GaN nanowires using HVPE technique.

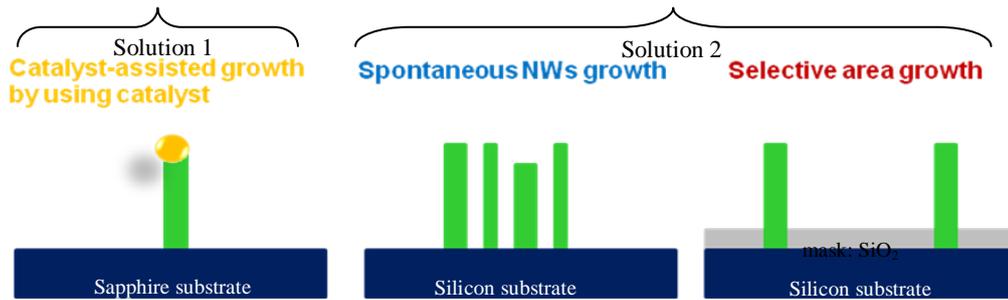


Figure 2. Shows various approaches to synthesis GaN nanowires.

The growth of GaN nanowires synthesized by VLS method is mainly governed by the atoms comes from either the substrate or the sidewalls by diffusion and then incorporate to the liquid droplet. The diffusion-induced mechanism leads to the growth of nanowires of short length ( $<10\ \mu\text{m}$ ) and tapered morphology with a high density of the stacking faults (see Fig. 3). One should promote untapered morphologies for laser applications where uniform diameters are expected to enhance the nanowire performance as a resonant cavity. The GaN nanowires synthesized by VLS-MBE, VLS-MOVPE and VLS-HVPE often reported high density of stacking faults and broadening in the photoluminescence spectra. Further addition, the VLS method often produced non-oriented or wildfire-ravaged forest of nanowires. The well-oriented GaN nanowires with high aspect ratio and high optical and structural qualities still difficult to achieve. For these reasons, the growth of the GaN nanowires via VLS method has been partially abandoned by the nitrides community. The second approach, catalyst-free method, has attracted more attention for his capability to produce well-aligned GaN nanowires on different substrates.

The growth is also governed by the atoms comes from either the substrate or the sidewalls by diffusion and then incorporate on the top of the nanowire. By MBE the nanowires are no longer ( $<5\ \mu\text{m}$ ) strain-free, single crystal and exhibit a good optical properties. For MOCVD catalyst-free process, the vertical growth rate of undoped wires is limited and adding the  $\text{SiH}_4$  flow during the growth is necessary to strongly enhance the axial growth. However, the intensity of the photoluminescence spectra decreases while the full width at half-maximum (FWHM) increases which is explained by a reduce crystal quality of the wires under  $\text{SiH}_4$  flow.

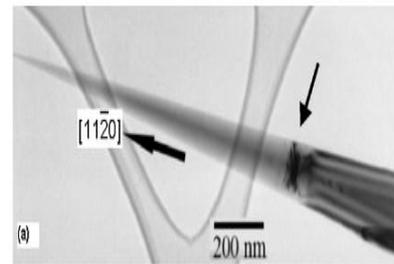


Figure 3. Tapered morphology of GaN nanowires grown by VLS-MOCVD indicated the presence of defects.

## 6. Research implementation and results

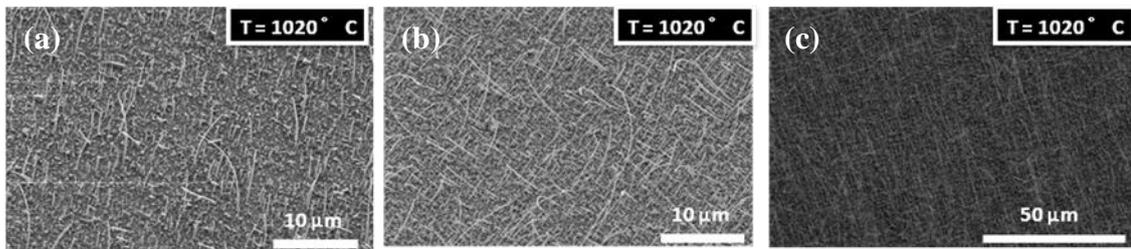
During my Postdoc in the Professor Amano's laboratory, the growth of ultra-long and defect-free GaN nanowires have demonstrated either by VLS-HVPE and selective area growth SAG-HVPE. In this work, we show that in contrast to other growth methods, the VLS-HVPE leads to synthesis uniform nanowires without stacking faults and with high optical quality. This particular feature is due to the use of chloride molecules as element III precursors. We also demonstrated for the first time in the world the controlled morphology of GaN wires and nanowires with SAG-HVPE

### **VLS growth of GaN nanowires:**

In VLS growth, a liquid catalyst droplet serves as a preferential site for absorption and decomposition of gas-phase reactant, resulting in supersaturated catalyst droplet. Therefore the atoms precipitate out the supersaturated liquid catalyst droplet at the liquid-surface interface where it crystallized to initiate the nanowires growth.

Catalyzed GaN nanowires were grown on sapphire c, r and m-plane in a horizontal home-built HVPE reactor at atmospheric pressure. In a first upward zone, GaCl vapor species are formed by reacting gaseous HCl with liquid gallium at 780 °C. The nitrogen source was ammonia (NH<sub>3</sub>), used as the group V flow, is directly introduced into the deposition zone. A mixed N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> was used as carrier gas. For VLS-HVPE growth, the surface of the substrates are coated with a thin layers of Ni, Au or Au/Ni catalysts by electron-beam evaporation that act as a catalyst for the VLS growth of GaN nanowires.

The figure 4 (a-c) shows the SEM images of GaN nanowires grown on preannealed Au/Ni bimetallic catalyst-covered sapphire c, r and m-plane substrates after 30 min of growth. At high V/III ratio the perturbed surface substrate were observed and the thickness of the rough underlying layer was of 15 μm, corresponding to a growth rate of 30 μm/hr. By using low V/III ratio high density of GaN nanowires were obtained (see Fig. 4).



**Figure 4.** SEM image of GaN nanowires grown at 1020 °C by Au/Ni-assisted HVPE on (a) sapphire c-plane, (b) sapphire r-plane and (c) sapphire m-plane.

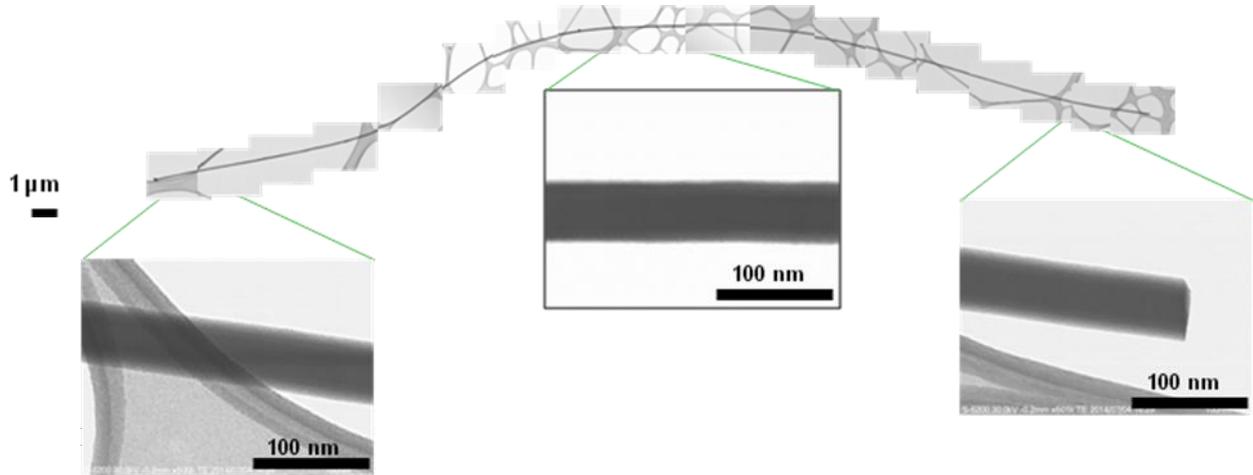
The nanowires exhibit exceptional length, from 10 to more than 100 μm for a mean diameter of 20-100 nm, and their density is 10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup>. The axial growth rate is greater than 300 μm/hr for the longest nanowires. The interesting feature is the perfect untapered morphology from bottom to top: nanowires are rodlike and wurtzite (WZ) monocrystalline phase objects (see Fig. 5). These results are very important for III-V nitride community, where the GaN nanowires grown by VLS-MBE and VLS-MOVPE are tapered and show the presence of high density of stacking faults.

The GaN nanowires grown by VLS-HVPE show the highest aspect ratio until 1500 which makes them very promising for sensors or biosensors applications in the future.

Replacing the Au and Ni catalyst by a bimetallic catalyst Au/Ni leads to an increase the growth rate of GaN nanowires through the lowering the melting point. In fact, the AuNi alloy have a eutectic melting point 255 °C lower than NiGa eutectic melting point.

The synthesis of ultra-long nanowires in a short growth time (30 min) could be explained by the physics of growth of HVPE. At the growth temperature between 950-1020 °C, there is no doubt that the AuNi droplets should be liquid. The mechanism responsible for the growth of ultra-long GaN nanowires catalyzed by Au/Ni in HVPE environment at high temperature is vapor-liquid-solid (VLS). In HVPE, we can expect a continue and rapid incorporation of Ga atoms into the AuNi liquid droplet. This is favored by the high dechlorination frequency of the GaCl molecules which are quickly decomposed, probably as soon as they adsorb on the surface

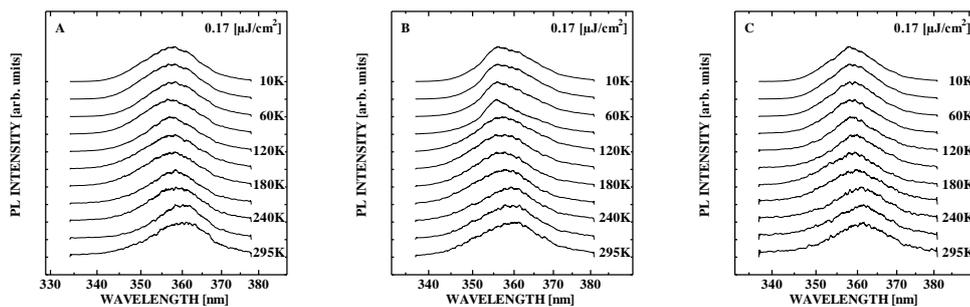
of the catalyst droplet, where a fast solidification (up to 100  $\mu\text{m/hr}$ ) could occur. The untapered morphology of GaN nanowires grown by VLS-HVPE with length of tens microns excludes any surface diffusion of atoms from the surface of the substrate along the nanowires sidewalls.



**Figure 5.** TEM image of one single GaN nanowires 50  $\mu\text{m}$  long, with constant diameter of 55 nm.

The room temperature photoluminescence spectrum on an ensemble of GaN nanowires grown by VLS-HVPE, reported in Fig. 6, exhibits only a single peak around the GaN band edge.

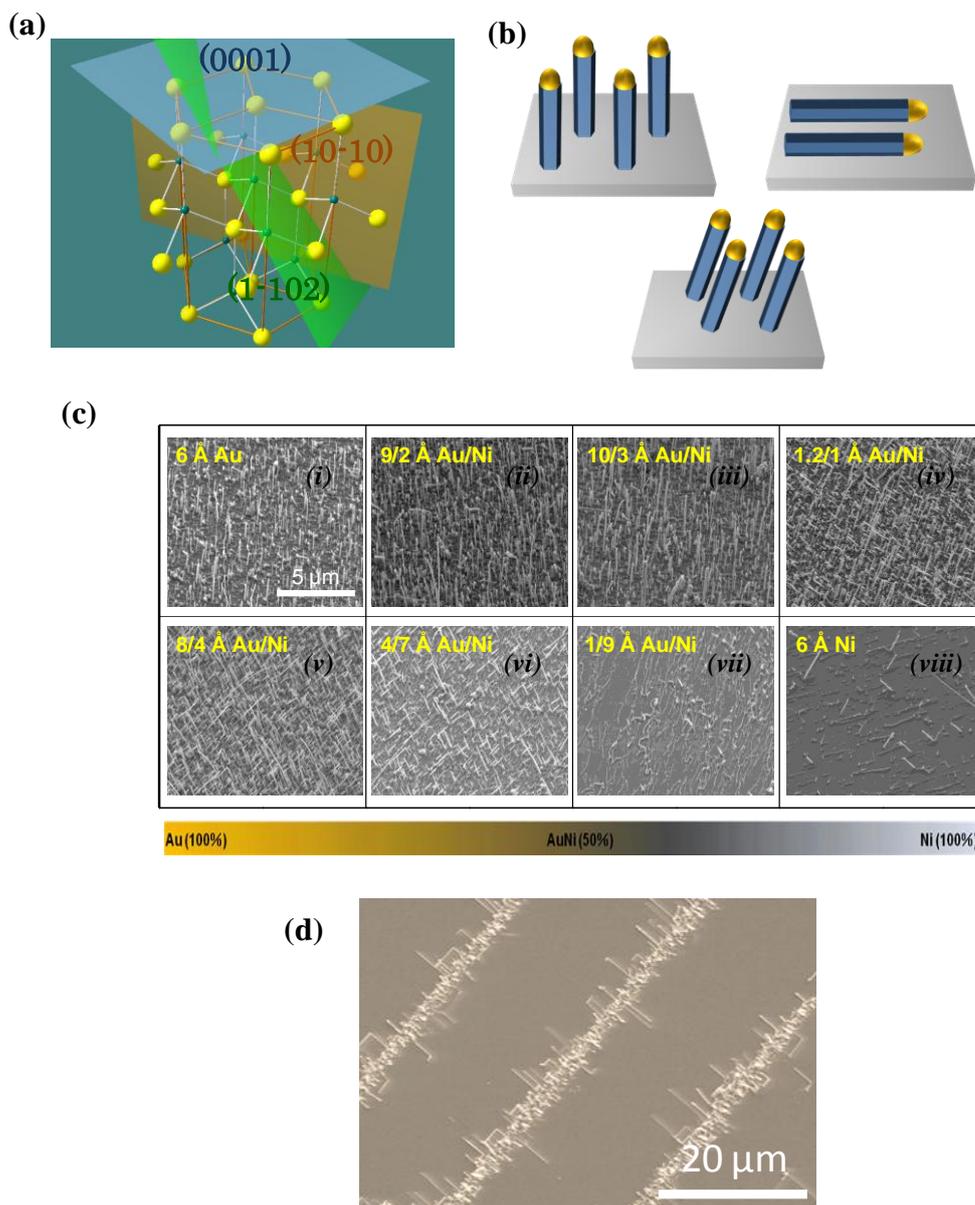
The ultra-long GaN nanowires grown by VLS-HVPE presents a high crystalline quality corresponding to a better optical properties with a stronger near band edge emission and the absence of the yellow emission peak. The time-resolved photoluminescence and internal quantum efficiency measurements conducted by Professor Yamada at Yamaguchi University, shown that at high density excitation of 17  $\mu\text{J/cm}^2$ , the ultra-long GaN nanowires exhibits relatively high internal quantum efficiency of 50% at room temperature.



**Figure 6.** Temperature-dependence PL of GaN nanowires grown by Au/Ni-assisted HVPE excited at 0.17  $\mu\text{J/cm}^2$  (a) on sapphire c-plane substrate, (b) on sapphire r-plane and (c) on sapphire m-plane.

The large scale high-precision incorporation of as-grown out-of-plane (aligned) nanowires into nanodevices remains challenging, which nowadays slow down the advance of the fabrication of electronic devices such as integrated circuit based on the nanowires. Many postgrowth alignment methods have been developed to align the as-grown vertical semiconductors nanowires in-plane with the substrates, but none of them have the precise nanowire positioning capability required for making large-scale integrated circuit. For that we have proposed in this work a new method to synthesis horizontal GaN nanowires in one step growth. In this project, the horizontal growth was achieved by controlling the composition ratio of Au/Ni catalyst droplet. The nanowires were grown on different planes of sapphire substrate (see Fig. 7a).

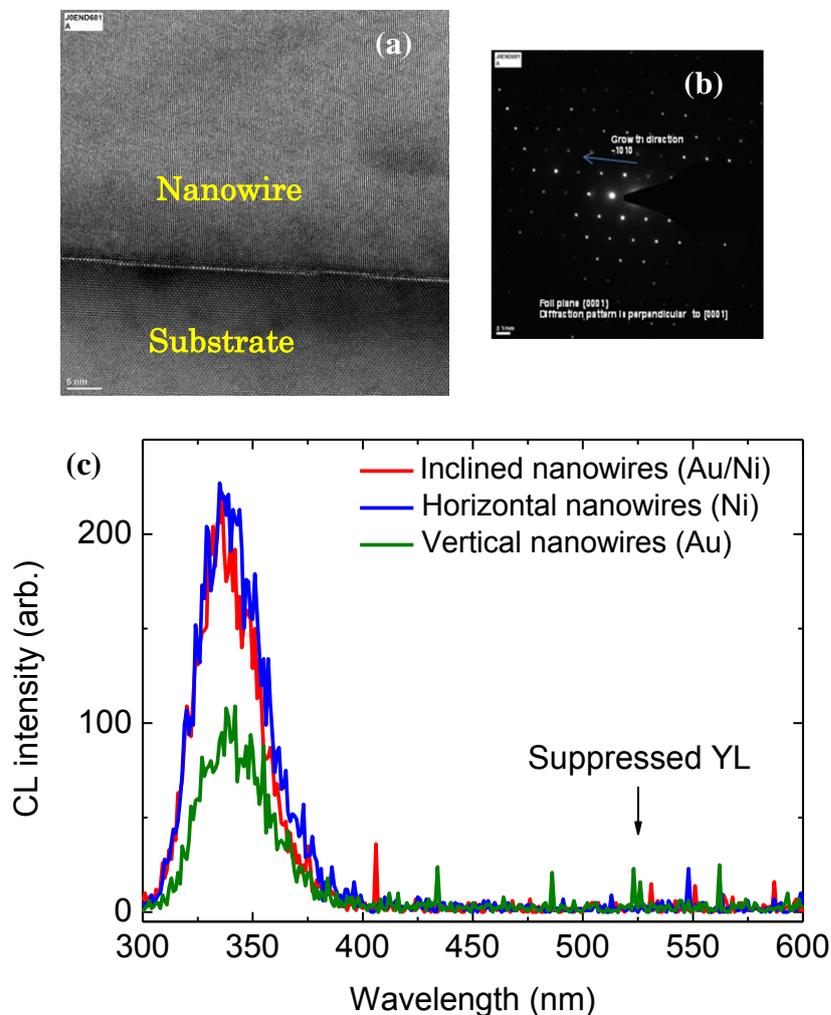
The Fig. 7c shows the SEM images of GaN nanowires grown with different catalyst composition. From here, we can see that the catalyst composition was the most important factor in controlling the orientation of the nanowires. The nanowires were grown perpendicularly on the surface with pure gold catalyst (Fig. 7c (i)). By adding the nickel in the gold catalyst, i.e. gold-rich condition, the nanowires still grow out-of plane and normal on the surface (Fig. 7c (ii and iii)). With 50% gold and 50% nickel, the nanowires were tilted from the normal direction (Fig. 7c (iv)). At nickel-rich condition, the nanowires still grow out-of plane and tilted from the normal direction (Fig. 7c (v and vi)). Surprisingly, with high nickel composition and pure nickel, the out-of plane nanowires were almost suppressed and still the place to only horizontal nanowires (Fig. 7c (vii and viii)).



**Figure 7.** (a) Sapphire crystal planes. (b) Three possible orientations of grown GaN nanowires by VLS-HVPE. (c) SEM images of nanowires grown as a function of the catalyst concentration. (d) SEM image of horizontal GaN nanowires grown on patterned sapphire c-plane substrate.

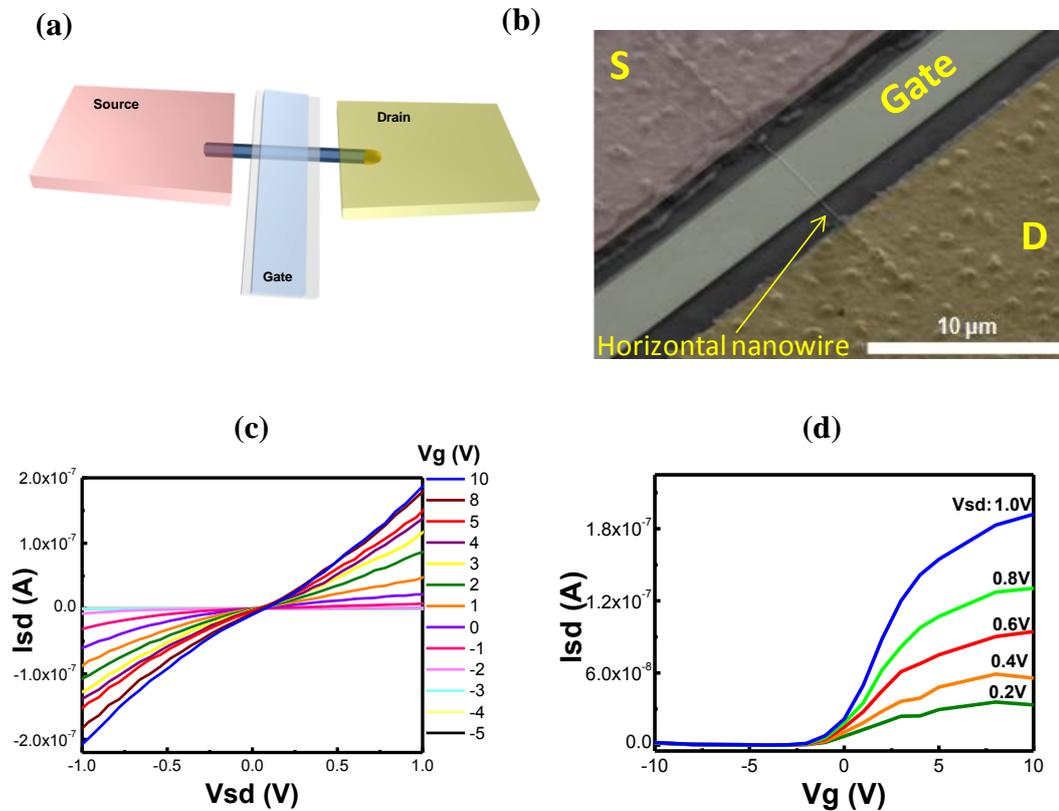
The growth of horizontal nanowires is very desired which could overcome the issues related to postgrowth assembly by combing the growth of the nanowires and the assembly of the nanowires after the growth. The important advantages of these horizontal nanowires that we can easily integrated them in devices such as light emitting diodes, field effect transistors, gas captors, biosensors and photodetectors.

Cross-sectional TEM analysis shows that the horizontal nanowires are free of stacking faults (see Fig. 8a). The cathodoluminescence analysis reveals the good optical quality of the horizontal GaN nanowires similar to those grown vertically (see Fig. 8c). This indicated that the interaction of the GaN nanowires with sapphire substrate does not affects the structural properties, in contrast to 2D layer growth.



**Figure 8.** (a) Cross-sectional HR-TEM image of horizontal GaN nanowire without staking faults. (b) FFT of a cross-sectional TEM image. (c) Optical characterization of inclined, horizontal and vertical GaN nanowires grown on sapphire substrate obtained with different catalyst composition .

The electrical properties can be also affected by the defects. We characterized the electric properties of the horizontal nanowires by building single-nanowires field-effect transistors with top gate (see Fig. 9 a and b). Source and drain were defined by photolithography followed by electron beam evaporation of Ti/Al/Ti/Au (30/100/30/100 nm) and electrical transport measurement were made at room temperature. The top-gate was also designed by photolithography, then a thin layer of silicon oxide (50 nm) is first deposited on horizontal GaN nanowires using sputtering, followed by electron beam evaporation of Ni/Au (50/100 nm) as gate electrode. Fig. 9c shows a set typical current vs source-drain voltage ( $I_{sd}$ - $V_{sd}$ ) data obtained from a single-nanowires field-effect transistor at different gate voltage ( $V_g$ ). At a positive gate bias, the  $I_{sd}$  increase markedly, which shows that the horizontal GaN nanowires are n-type with mobility  $\mu = 40$  to  $220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and electron density  $n_e = 1 \times 10^{18}$  to  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Based on the studied reported previously on bulk GaN [10], we can attribute the n-type behavior in nominally undoped GaN to the nitrogen vacancies and/or oxygen impurities which can come from the quartz reactor.



**Figure 9.** (a) Schematic showing horizontal single-nanowires field-effect transistor. (b) SEM image of horizontal GaN nanowires field-effect transistor. (c) Gate-dependence  $I$ - $V_{sd}$  data and (d)  $I$ - $V_g$  recorded for values of  $V_{sd} = 0.2$ – $1 \text{ V}$ .

#### SAG growth of GaN nanowires:

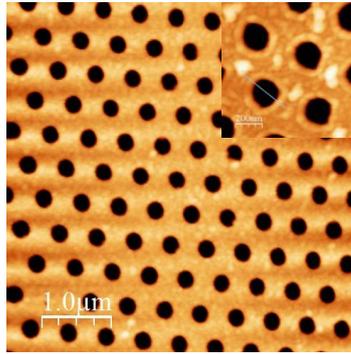
In the state of the art, significant efforts have already been devoted to control the growth of GaN nanowires in terms of size, position and density by selective-area-growth (SAG) using MOVPE and MBE methods. To the best of our knowledge, no study was published until now on the growth of GaN wires and nanowires by SAG-HVPE approach. This motivates us to use HVPE process in order to synthesis GaN wires and nanowires. In addition, the growth of GaN wires and nanowires on silicon substrate remains difficult by MOCVD method. In the SAG approach, nanoimprint lithography and optical lithography were used to grow GaN wires and

nanowires by HVPE. The benefit of Ga(In)N wires synthesized by optical lithography, in comparison to nanowires obtained by nanoimprint for LED applications, in a cheap and fast optical lithography step.

GaN crystals were synthesized in a horizontal home-built HVPE reactor at atmospheric pressure. The SAG of c-oriented GaN nanowires were performed on GaN/sapphire template, GaN/AlN/Si(111) and AlN/Si(111) substrates. The process for the patterning obtained by nanoimprint lithography is as below:

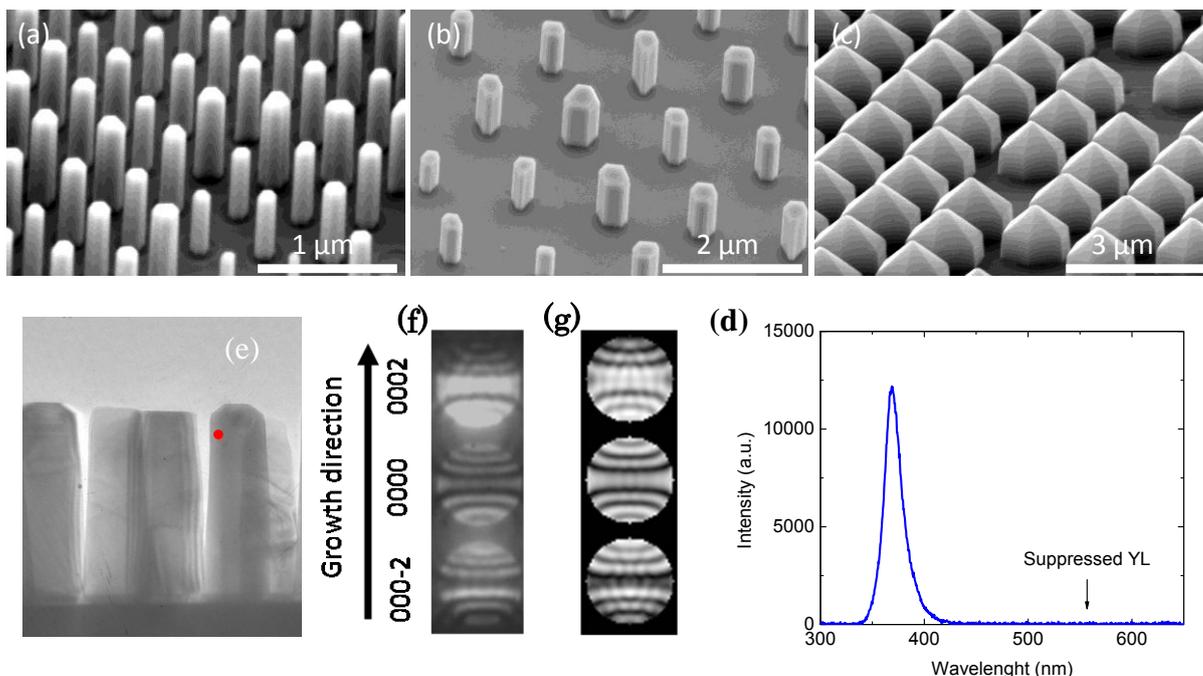
- (1) A 35 nm-thick SiO<sub>2</sub> dielectric mask is deposited by DC sputtering at room temperature.
- (2) A 200 nm-thick resist is spread and soft-backed at 140 °C for 15 minutes. The imprint process is done at 140°C using a contact force in Scivax X500 nanoimprint equipment.
- (3) The resist and SiO<sub>2</sub> are etched by using CF<sub>4</sub> plasma (for 4 minutes) followed by lifting-off in acetone.

The Fig. 11 shows the AFM image of the surface-patterned AlN/Si(111) after nanoimprint. The diameter is 230 nm and the depth of the hole is 40 nm.



*Figure 11. Typical AFM image of the patterned SiO<sub>2</sub> mask: array of 230 nm.*

Same in the case of the catalyst-assisted growth, the SAG-HVPE of GaN nanowires is performed with a low NH<sub>3</sub> flow which is about 10 times less than 2D layer growth. As shown in Fig. 12a, high densities of c-plane oriented GaN nanowires are obtained at 950 °C. The average diameter of the GaN nanowires is about 210 nm that means there is no lateral growth. In the case of SAG-MOCVD, it was reported that the growth under low NH<sub>3</sub> flow growth induce the incorporation of more oxygen and carbon impurity. This could lead to the presence of relatively strong yellow emission and nonradiative recombination centers in the materials and quench the emission intensity. The room temperature photoluminescence spectrum on an ensemble of GaN nanowires grown by SAG-HVPE, reported in Fig. 12d, exhibits only a single peak around the GaN band edge in the range of 300 - 650 nm. The yellow emission in GaN is not observed here, indicating the high optical quality of GaN nanowires and the potential of the HVPE process for controlled shaping of matter on the nanoscale.



**Figure 12.** SEM image of selectively grown 3D GaN structures with different hole diameters. (a)  $d=230$  nm, (b)  $d=460$  nm, and (c)  $d=1$   $\mu\text{m}$ . (e) Low-magnification cross-section TEM image of GaN nanowires grown by SAG-HVPE. (f) Experimental CBED patterns of the points marked in red color. As a reference, the simulated CBED pattern is given in (g). CBED patterns show Ga-polarity of GaN nanowires grown by SAG-HVPE.

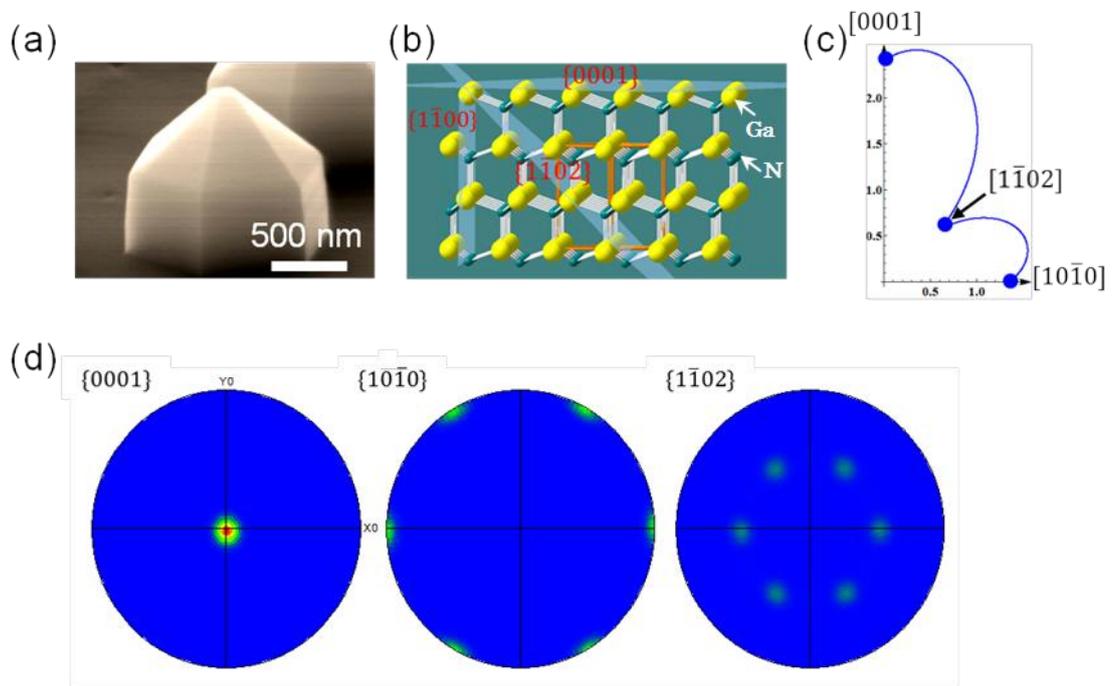
By increasing the hole size "d" and pitch "p" to  $d=460$  nm/ $p=960$  nm and  $1$   $\mu\text{m}/p=1$   $\mu\text{m}$ , we could grow GaN structures with almost same height (Fig. 12 b and c). Here, the change of the hole size and the pitch does not play an important role in SAG-HVPE and this is valuable for GaN/sapphire template and GaN/AlN/Si (111) substrates used for the growth of GaN wires and nanowires.

The nanowires with the diameter of 230 nm and 460 nm have a flat surface and surrounded by m-plane facet. Convergent beam electron diffraction indicated that the GaN nanowires grown by SAG-HVPE are Ga-polar.

The GaN wires shows the presence of pyramidal shapes on the top, were attributed to the metal polarity of the GaN layer. Chen et al. [11] showed that the polarity plays a key role in obtaining c-oriented GaN structures: a Ga-polar layer results in pyramidal structures, whereas a N-polar layer induces rodlike structures. In this study, we used a conventional Ga-polar GaN layer on sapphire and on AlN/Si(111) substrates. Hence, the pyramidal features may have been induced by the mother layer despite the use of HVPE.

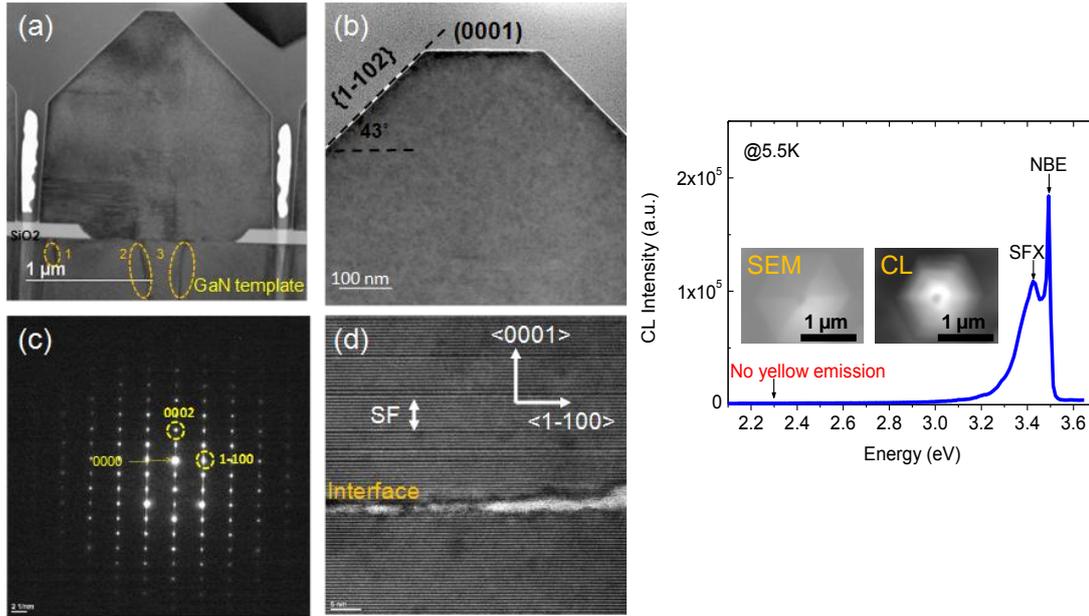
Figure 13b illustrates the atomic structure of GaN with a Ga-polar surface, revealing that the  $\{1\bar{1}02\}$  surface is terminated with N atoms. During the growth by HVPE, the  $\text{H}_2$  atoms upstream of the substrate originated from the carrier gas and the decomposition of  $\text{NH}_3$ . We consider that the  $\{1\bar{1}02\}$  planes are passivated with N-H bonds, which leads to stable  $\{1\bar{1}02\}$  planes and reduces the growth rate on these planes. Also according to kinetic Wulff growth theory, the equilibrium shapes of grown structures are determined by the growth rates in different directions. This concept can also be applied to HVPE since the grown structures feature 3D equilibrium

shapes. The kinetic Wulff plot based on the growth rates in different directions is shown in Fig. 13c. The cusp in the  $[\bar{1}102]$  direction is deeper than those in the  $[0001]$  and  $[10\bar{1}0]$  directions, which leads to the dominance of pyramidal shapes. However, the emergence of the  $m$ -plane may have occurred owing to suppressed growth along the  $[10\bar{1}0]$  direction compared with that along the  $[0001]$  direction. The crystal orientations of the wires were also obtained from the pole figures acquired by electron backscatter diffraction (EBSD), as shown in Fig. 13d. The grown structures were highly aligned in the  $\langle 0001 \rangle$  direction and were surrounded by well-aligned sixfold-symmetric features such as  $\{1\bar{1}00\}$  and  $\{1\bar{1}02\}$  planes. Note that the EBSD measurement was performed for arrays of GaN wires and indicated a high in-plane preferential orientation over the whole of each structure.



**Figure 4.** (a) Tilted SEM image of GaN microrod. (b) Schematic drawing of GaN atomic structure with top Ga-polar surface. (c) Kinetic Wulff's plot of grown Ga-polar GaN microrod. (d) Pole figures of EBSD with  $\{0001\}$ ,  $\{1\bar{1}00\}$ , and  $\{1\bar{1}02\}$ .

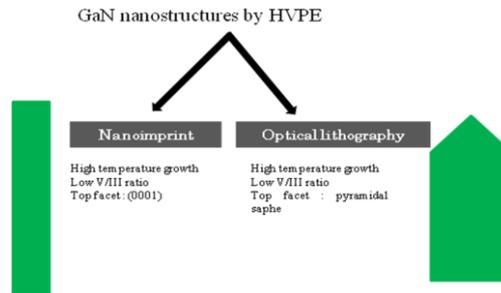
TEM and HR-TEM measurements were performed on grown GaN wires to reveal their structural properties. In Fig. 14a we can observe three threading dislocations in the GaN template (circled in orange). The first dislocation is stopped by the  $\text{SiO}_2$  layer, whereas the second and third dislocations are stopped at the interface at the starting point of wire growth. Interestingly, despite the large diameter of the GaN wires ( $> 1 \mu\text{m}$ ), the dislocations do not penetrate into the wire. The blocking of the threading dislocations at the interface might be related to the compressive strain induced in GaN by the  $\text{SiO}_2$  mask owing to their different thermal expansion coefficients. Stacking faults were observed at the bottom of the wire (Fig. 14d). Lateral strain relaxation during the growth of the GaN microrod may have led to the formation of the stacking faults.



**Figure 14.** (a) Low-magnification cross-section TEM image of GaN wire grown by SAG-HVPE, showing that the threading dislocation are stopped at the starting point of microrod growth. (b) Low-magnification cross-section TEM image taken on the upper part showing that the GaN wire is free from the threading dislocations. (c) Selective area electron pattern from the same wire. (d) Cross-sectional HR-TEM image of the wire-substrate interface. (e) CL spectrum of GaN wire taken from the top view. The insets show SEM image (left) and monochromatic CL emission image at 367 nm (right), respectively.

The optical properties of GaN wires were characterized by low-temperature (5.5 K) CL using a 5 kV acceleration voltage, as shown in Fig. 14. We observed near-band emission (NBE) at 3.49 eV with a full width at half maximum (FWHM) of 23 meV. It is noteworthy that an intense and narrow peak of NBE and no yellow emission, i.e., well-known defect-induced yellow luminescence, were observed, indicating the high crystal quality of the 3D GaN wires. The CL results also indicated a slight blue-shift of the NBE from common NBE emission of 3.47 eV at 5 K. This shift of the NBE in the GaN wires is attributed to the compressive strain exerted by the mother template. Another peak observed at 3.42 eV is attributed to the exciton emission trapped by stacking faults (SFX). Hence, the LT-CL spectra properly reflect the microstructural properties of GaN wires, as evident from the TEM results in Fig. 5.

We demonstrated that the high homogeneity selectivity can be achieved only on one-step growth at high temperature growth combined with low V/III ratio. The GaN wires and nanowires grow on GaN/sapphire template and GaN/AlN/Si(111) gives better optical and structural properties with the absence of yellow band emission. The Fig. 15 show the final morphology of grown GaN structures synthesized by SAG-HVPE in this work.



**Figure 15.** The diagram shows the final morphology growth of GaN wires and nanowires by SAG-HVPE.

### Conclusion

In conclusion, we have demonstrated the feasibility of catalyst-assisted VLS growth in a HVPE environment. Ultra-long, vertical and horizontal GaN nanowires were grown by bimetallic catalyst Au/Ni with a constant diameter over tens micrometers long, exhibiting the highest aspect ratio ever observed for VLS-MOCVD and VLS-MBE methods. We have also demonstrated the control of the orientation growth of GaN nanowires by engineering the catalyst composition. The achievement of ultra long and uniform horizontal GaN nanowires by VLS-HVPE may pave the way to new applications such as field-effect transistors demonstrated in this work. High densities of c-plane oriented GaN were synthesized by selective area growth at micrometer and sub-micrometer scale on GaN/sapphire template and Si(111) substrates. This study allows to consider the prospects of applications related to GaN wires and nanowires synthesized by SAG-HVPE in optoelectronic and electronic devices. Finally, In the context of Nanoscience, the fast growth HVPE method deserves a wider audience and thus could be considered as an effective complementary tool to MOVPE and MBE processes for the controlled shaping of matter on the nanoscale.

### References

- [1] <http://www.glo.se/technology.html>
- [2] <http://www.aledia.com/en/>
- [3] Calleja E ; Sanchez-Garcia M A ; Sanchez F J; Calle F; Naranjo F B; Munoz E; Jahn U and Ploog K 2000 Physical Review B 62 16826
- [4] Kuykendall T; Pauzaskie P; Lee S; Zhang Y; Goldberger J and Yang P 2003 Nano Letters 3 1063
- [5] Avit G; Lekhal K; André Y; Bougerol C; Réveret F; Leymarie J; Gil E; Monier G; Castelluci D and Trassoudaine A 2014 Nanoletters 14 559
- [6] Gil E; Dubrovskii V G; Leroux C; Avit G; André Y; Lekhal K; Trassoudaine A; Hoggan P; Castelluci D; Monier G and Glas F 2014 Nanoletters 14 3938
- [7] PhD thesis, Kaddour LEKHAL, Blaise Pascal University 2013
- [8] Ji H; Kuball M; Burke R A; Redwing J M 2007 Nanotechnology 18 445704
- [9] Kakko J P; Haggren T; Dhaka V; Huhtio T; Peltonen A; Jiang H; Kauppinen E and Lipsanen H 2015 Nanoletters 15 1679
- [10] Pankov J I; Moustakas T D, Gallium Nitride (GaN) I; Willardson R K; Weber E R; Eds.; *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press: San Diego, CA, 1998; Vol. 50, pp 259-265
- [11] Chen X Y; Perillat-Merceroz G; Sam-Giao D; Durand C; and Eymery J Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 151909

## 4. VBLで過ごした日々 (Days Spent at VBL)



**One grate month in Nagoya University**  
**From May 6 to June 5, 2015**

Dr. Vadim Grinenko

Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW-Dresden),  
Dresden, 01069, Germany

First of all, I would like to acknowledge the management of Venture Business Laboratory, Nagoya University for giving me the opportunity to spend one exciting month of my life at amazing Nagoya University for the purpose of conducting research on 'superconducting thin film growth by molecular beam epitaxy (MBE)' in collaboration with Professor Hiroshi Ikuta, and associate professor Kazumasa Iida, assistant professor Takafumi Hatano of the Graduate School of Engineering. I knowledg them for their smooth arrangement to come to Nagoya University as a Foreign Visiting Research Fellow, for warm reception, productive working days, and interesting leisure time. This visit is a continuation of our fruitful collaboration which have begun several years ago.

This was my fourth and longest visit to Japan. Before I had an opportunity to come only for conferences which were held in Tokyo. Thus, before I had seen only Tokyo as a tourist. However, this time I can deep to a Japanese life and get a better understanding of Japanese people and culture. Here, I would like to admit that one month is definitely insufficient to get deep knowledge of the culture since it is very rich and complex; for that one needs to spend the whole life in Japan. Therefore, correctly speaking I had an introduction to Japan culture and community of Nagoya University.

The scientific goal of my visit was to get introduction to MBE technique and prepare samples for future investigations. There are several kind of samples which we planned to prepare. 1. Superconducting thin films of  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  with low P doping level which are in the coexistence state between superconductivity and antiferromagnetic spin density wave phase. 2. Superconducting thin films of  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  with various doping levels on bicrystal substrates. 3. Multilayers of conventional superconductor with s-

wave symmetry of the order parameter such as Nb and unconventional  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  presumably with  $s_{\pm}$  - wave superconducting order parameter. The obtained samples are going to be investigated using various experimental techniques such as transport measurements in high magnetic fields, nuclear magnetic resonance, and muon spin rotation measurements. These measurements are going to be performed in US and Europe but with a strong collaboration with Nagoya University.



*The photo was taken during the seminar at Nagoya University*

During my stay I had an opportunity to give a seminar 'Some open questions: Fe-pnictides superconductors'. The seminar was mainly devoted to works, which have been done in close collaboration with Nagoya University. Additionally, we had a lot of chances to discuss the scientific results together with Prof. Hiroshi Ikuta, associate professor Kazumasa Iida, assistant professor Takafumi Hatano and other members of the laboratory including students Ibuki Nakamura, Ryosuke Fujimoto. The students were especially helpful in performing the experiments and teaching me the basic of MBE techniques. As a result of our discussion and experimental work done in Nagoya, the paper on high magnetic field properties of  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  thin films will be prepared within several months.

## **VBL Visiting Research Fellow**

Zhengbiao Zhang

Soochow University, China

Nagoya University has very strong background on polymer science; the same is Professor Masami Kamigaito's group on polymer chemistry. It is my great honor to have the opportunity to do research in Professor Kamigaito's group as a Venture Business Laboratory (VBL) visiting research fellow from June 25 to August 6. Under the help and guidance of Professor Kamigaito and other group members, some research experiments have been implemented. At the same time, I have discussed with some polymer science-related professors of Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering in Nagoya University. All these academic activities renewed the relationships and offered potential collaborations in the future.

Precision control over the microstructure of polymer is one of the ultimate goals for polymer chemists. The controlled radical polymerization (CRP) technique is a powerful and robust platform for the synthesis of well-defined molecular weight and architectures. However, the control over the microstructure, such as tacticity and monomer unit sequence cannot be realized by a typical CRP. It has been reported that hydrogen bonding interaction between solvent and monomer can impose significant effects on the behavior of controlled radical polymerization. Therefore, some fine tunes on molecular weight, tacticity and monomer unit sequence could be realized to some degree. My motivation of this research project is the controlled synthesis of well-defined poly(N-vinyl caprolactam) by CRP in the presence of hydrogen bonding interaction. Prior to the start of the project, I was trained to grasp the operation skills for the well-developed Ru-mediated CRP. Good results were obtained. Firstly, N-vinyl caprolactam (NVCL) were recrystallized from benzene and the purity was guaranteed by nuclear magnetic resonance. Then, common radical polymerization of N-vinyl caprolactam (NVCL) initiated by azobisisobutyronitrile (AIBN) were conducted in the presence of the hydrogen bonding donor solvent, trifluoroethanol (TFE). For a comparison purpose, the polymerizations under identical conditions were

conducted in the presence of toluene, a non-hydrogen bonding solvent. The results indicated that the polymerization rate in TFE is higher than those in toluene.  $^1\text{H}$  NMR spectra of the mixture of NVCL and TFE denoted a slight change of the chemical shifts of the protons of vinyl double bonds. The influence of the hydrogen bonding on the activity of NVCL may be responsible for the higher polymerization rate. Due to the limited time, the further investigation on this project could be continued.



VBL Seminar on July 2, 2015

Besides, some valuable discussions were made with Professors in Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering in Nagoya University, including Professor Kamigaito, Dr. Satoh, Dr. Takano, Professor Seki, Professor Yashima. I enjoyed all these academic activities and benefited much. In Nagoya University and Professor Kamigaito's group, all the professors and graduate students are very nice. Impressively, they are working hard and seriously. I and our students in Soochow University must learn their rigorous and professional ethics towards academic research.

5. 海外に派遣されて  
(Report of Exchange Researcher)



## エクス - マルセイユ大学 派遣報告

名古屋大学大学院 工学研究科 マイクロ・ナノシステム専攻  
山口 浩樹

平成 27 年 7 月 12 日から 10 月 3 日の約 3 か月間、VBL の海外派遣により、フランスマルセイユにあるエクス - マルセイユ大学 (Aix-Marseille Université) の IUSTI (Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels) にある Prof. Irina Graur の研究室で、Dr. Pierre Perrier とともに微小スケールの温度場において誘起される熱遷移 (匍匐) 流に関する研究および調査を行った。

エクス - マルセイユ大学は 2012 年 1 月に 3 つの大学が合併して創設されており、マルセイユやエクス・アン・プロヴァンスを中心にいくつものキャンパスが点在している。

IUSTI はマルセイユ北部にある大学や企業などが集まっている Technopôle de Château-Gombert に位置している (図 1)。研究所には熱流体系の研究グループが集まっており、研究グループを超えて、気軽な議論や装置の貸借、共同研究を行っており、非常に刺激的な環境となっていた。また、興味深いことに博士課程の大学院生の居室は、研究グループに依らない大部屋となっており、学生間での交流があるだけでなく、他の研究グループのスタッフとも交流していたのが印象的であった。さらには、派遣先の Aix-Marseille Université において、博士論文の審査員として審査会に参加したのも非常に良い経験となった。

本派遣において研究および調査対象としたのは、微小スケールにおける熱遷移流である。熱遷移流とは、微小スケールにおける気体流れのように、流体となる気体分子の平均自由行程と系の代表長さの比であるクヌッセン数が大きくなる、高クヌッセン数流れにおいて特異的にみられる流れである。このような流れ場において流路壁面に温度勾配が存在した場合、温度勾配の低温側から高温側に向かって流れが生じる。これは平均自由行程が温度勾配に比べて無視できないために、固体表面に衝突する分子がその衝突位置の温度とは異なる温度に従う速度で入射してくることに起因する。マイクロテクノロジーの進展とともに微小スケールにおける熱流動場が広く利用されるようになってきているが、温度勾配のみによって駆動される流れがその性能などに影響を与える可能性は否定できず、その特性の理解が非常に重要である。しかし一方で、実験的解析がほとんど行われておらず、その性質が十分に明らかになっていないだけでなく、数値解析の検証にも支障をきたしている。ただ、温度勾配によって熱遷移流が誘起された結果として低温側と高温側に圧力差が生じると圧力駆動の流れが同時に生じてしまうために、純粋な熱遷移流のみの計測を行うことが非常に難しいという問題もある。



図 1 IUSTI 外観

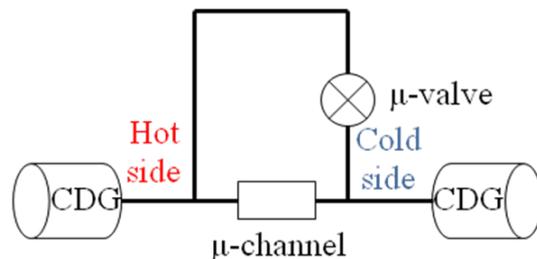


図 2 熱遷移流計測システム

派遣先の研究グループにおいては、図2に示す計測システムを構築し、熱遷移流の流量計測を実施してきた。温度勾配を付加したマイクロ流路の外部に大口径の配管で貯気室間を接続することにより低温側と高温側の圧力差が生じないようにしてあり、配管に挿入した高速駆動のマイクロバルブを遮断することによる圧力変化を計測することにより、圧力駆動流の影響を受けずに熱遷移流のみによる流量を計測することが可能となっている。本派遣においては、この計測システムを利用して計測された熱遷移流による質量流量を詳細に解析し、熱遷移流における気体分子種の影響を調査するとともに、クヌッセン数が比較的大きい遷移流領域においても詳細な特性解析を実施した。さらに、すべり流領域と呼ばれる比較的小さいクヌッセン数が小さく連続流領域に近い流動条件において用いられる熱的すべり係数の導出を試みた。その結果、数値解析によって示されていた値と定性的のみならず定量的にも良い一致を示すことが明らかとなった。これらの結果として、熱遷移流の気体分子種に対する特性に関する詳細な知見を得ることができた。この知見は名古屋大学における今後の研究にもつながる非常に有意義なものであると言える。

最後に、このような機会を下さった諸先生方及び本派遣プログラムに、そしてバカンス期間を含んでいるにも関わらず研究への協力を惜しまずにして下さった派遣先の Prof. Irina Graur, Dr. Pierre Perrier に心より感謝申し上げます。

## ヴァージニア大学に留学して

名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物工学専攻  
廣戸 聡

平成 27 年 8 月から平成 28 年 2 月までの約半年間、VBL 海外派遣研究の助成をいただきまして米国ヴァージニア州のヴァージニア大学の Cassandra L. Fraser 教授の研究室に客員研究員として留学する機会をいただきました。

ヴァージニア大学はアメリカ東海岸のシャルロッツビルという小さな街にある大学です。シャルロッツビルはワシントンから南に車で約 2 時間下ったところであり、緯度としては日本の仙台と同程度の位置にあります。人口は約 45,000 人で大体が大学関係者および学生という完全な大学街でしたので、街自体は比較的安全で自然豊かなところでした。ヴァージニア大学は第 3 代アメリカ大統領トマス=ジェファーソンが創設した由緒ある大学で、いたるところに銅像が置いてありました。ヴァージニア大学は州立大学でアメリカ最高の高等教育機関として知られており、特にバイオ関連の研究が有名です。

Fraser 研はヴァージニア大学の化学科 (Department of Chemistry) に所属しており、留学した段階ではポスドクが 1 名、院生 (Graduate Student) が 3 名、学部生 (Undergraduate Student) が 2 名の小さな研究室でした。在籍している学生は全てアメリカ人で、ネイティブな英語やアメリカの研究生活を直に体験できる環境でした。研究内容としては高分子の合成を行いつつ、私が専攻している低分子発光材料の研究も行っているという二分野にまたがる研究を展開しており、このように私自身の研究内容を活かしつつネイティブな環境に身をおけるとい点が、私が Fraser 研を留学先として選んだ理由となっております。私はポスドクが丁度辞めるところに来たため、空いた実験台と机を与えられまして、そこで実験をさせていただくことになりました。



写真 1 : 化学棟と報告者

Fraser 研での研究は、発光性有機分子の力学応答特性および材料化の研究、高分子をもちいた室温リン光発光材料の創成および酸素センサーへの応用という、二大テーマが進行していました。私は自身の有機合成の経験を活かし、力学応答材料の修飾反応の開発と誘導體化、発光材料の生体センサーへの展開につながる色素開発をテーマとして考え、半年間研究を進めさせていただきました。その結果、これまでとは逆の力学応答性を示す色素の開発およびゲル化能をもつ色素を開発することができました。併せて、高分子系色素の光物性評価方法や力学応答材料の物性評価の手法を学ぶことができ、非常に勉強になりました。今後、名古屋大学にて共同研究という形でさらに進めることができれば、と思っております。



写真 2 : 英語授業の様子

Fraser 研では毎週水曜日の朝 8 時より、Group Meeting が開催され白熱した議論が展開されました。私自身も 4 回、発表する機会をいただき、名古屋大学での研究内容と、Fraser 研での研究の進捗状況を報告させていただきました。ネイティブな英語で議論をする体験をさせていただくことができ、大変勉強になったと思っております。また、Fraser 教授が長期出張の際に、Undergraduate Student に対する有機化学の講義を 2 回代行させていただく機会もいただきました。英語での Full 講義の授業は初めてでしたが、貴重な体験をさせていただきまして私自身の英語の表現力の勉強になったと思います。留学の最後にヴァージニア大学化学科での講演をさせていただき、ヴァージニア大学の化学系の研究者と研究内容を議論させていただく機会をいただきました。

半年間という短い間でしたが、高分子の分野だけでなく、生物化学の研究者とも議論することもでき、また、ヴァージニア大学の様々な研究室の学生と話すことでアメリカと日本の研究生活の違いや考え方の違い

を認識することができ、大変勉強になったと思います。

最後に、半年間の留学に送り出していただいた忍久保先生、三宅先生、研究室の皆様、および私を半年間快く受け入れていただいた **Fraser** 教授および **Fraser** 研の皆様、留学に際してご支援していただき、また色々お世話していただいた **VBL** 関係者の皆様、および工学部の事務室の皆様には深く感謝申し上げます。

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



## 6.1 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)

齋藤弥八(工学研究科、教授)

天野 浩(未来材料・システム研究所、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)

大野雄高(未来材料・システム研究所、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27年6月15日(月)

##### 審議事項:

平成27年度事業計画(案)について

平成26年度決算(案)について

平成27年度予算(案)について

平成27年非常勤研究員の募集について

その他

##### 報告事項:

平成27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26年度事業報告について

ラボラトリー長選考内規の一部改正について

その他

#### ・第2回事業委員会 平成27年8月4日(火) 書面審議のみ

##### 審議事項:

平成27年度中核的研究機関研究員(非常勤研究員)の採用について

#### ・第3回事業委員会 平成27年11月27日(金) 書面審議のみ

##### 審議事項:

平成28年度中核的研究機関研究員(非常勤研究員)の募集について

平成28年度外国人研究員(外国人招へい研究員)の募集について

平成28年度海外派遣者の募集について

#### ・第4回事業委員会 平成27年12月21日(月)

##### 審議事項:

次期ラボラトリー長候補者の選考について

その他

##### 報告事項:

ラボラトリー規程及び専門委員会に関する申合せの一部改正について

その他

・第5回事業委員会 平成28年2月9日(火)

審議事項:

次期ラボラトリー長候補者の選考について

次期事業委員会委員の推薦依頼について

平成28年度中核的研究機関研究員、外国人研究員及び海外派遣者の採用について

その他

報告事項:

平成27年度中核的研究機関研究員、外国人研究員及び海外派遣者について

平成27年度事業報告について

その他

## 6.2 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	(未来材料・システム研究所、教授、委員長)
宇治原徹	(未来材料・システム研究所、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)
大野雄高	(未来材料・システム研究所、教授、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。

## 6.3 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 (未来材料・システム研究所、教授、内部委員)  
伊藤正行 (理学研究科、教授、内部委員)  
大野雄高 (未来材料・システム研究所、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 28 年 3 月 11 日(金) 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、大野雄高教授  
題目: カーボンナノチューブ薄膜デバイス
  - (2) 半導体ナノプロセス・半導体などの結晶成長、宇治原徹教授  
題目: 超高品質 SiC 溶液成長
3. 意見 (外部委員)

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



## 7.1 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。

## 7.2 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。

## 7.3 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。

## 7.4 支援実績

電子顕微鏡の利用を中心に、54件の利用があり、開始当初から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。

## 7.5 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。7.6節にはその成果報告をまとめた。

1	ナノバイオデバイスの開発	馬場嘉信	名古屋大学
2	有機ラジカル薄膜の分析	松下未知雄	名古屋大学
3	ハーフメタルを用いたスピンデバイスの研究	植田研二	名古屋大学
4	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
5	機能性磁性積層膜の開発と評価	大島大輝	名古屋大学
6	工秩序ナノ構造体の創製と評価に関する研究	徳 悠葵	名古屋大学
7	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
8	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
9	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	高橋 勲	名古屋大学
10	プラズマ照射試料の表面構造観察	梶田 信	名古屋大学
11	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
12	LSAT 基板最表面の構造解析	徳永智春	名古屋大学
13	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
14	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
15	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
16	感光性樹脂の研究	石川雄大	株式会社 FSCE
17	細胞培養マイクロデバイスの開発	清水一憲	名古屋大学
18	GSR sensor 素子の試作	菊池永喜	マグネデザイン
19	磁性合金ナノドットハイブリッド集積によるスピン物性制御と新機能メモリ応用	牧原克典	名古屋大学
20	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
21	3 $\omega$ 法を利用した CFRP の熱伝導率測定	置塩章伍	名古屋大学
22	量子ナノ構造デバイスの研究	大野雄高	名古屋大学
23	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
24	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
25	マイクロロボットの開発	市川明彦	名城大学
26	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
27	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
28	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
29	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
30	エネルギー変換デバイスの構築および物性評価	草野雄也	名古屋大学

31	SiC 表面上エピタキシャルグラフェン成長の研究	乗松 航	名古屋大学
32	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
33	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
34	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
35	オンチップ細胞計測を基盤とする光合成細胞の外部刺激応答特性の解明	長谷川貴之	名古屋大学
36	振動誘起流れによる非接触三軸姿勢制御を用いた卵細胞の非侵襲活性評価への挑戦	中原 康	名古屋大学
37	非侵襲生体センシング技術	室崎裕一	名古屋大学
38	オープンチップを用いた超高速細胞分取システムの開発	笠井宥佑	名古屋大学
39	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
40	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
41	レンチキュラーレンズの試作加工の低コスト化検証	井上智春	株式会社イノックス
42	プラズマ処理によるフッ素樹脂の親水性表面改質	武藤和彦	タイムオートマシシ(株)
43	Si-Ge 系スーパーアトム構造のセルフアライン集積による光・電子物性制御	牧原克典	名古屋大学
44	電子線露光装置における 100nm 以下微細パタンの形成特性の検討	高橋千春	NTT-AT 株式会社
45	赤外線天体観測用フォトリソニック結晶スーパーレンズの開発	藤代尚文	京都産業大学
46	プラズマインジケータの開発	中村 慶子	(株)サクラクレパス
47	微細加工形状の評価	石川健治	名古屋大学
48	白金薄膜抵抗温度計の作製と評価	山田智明	名古屋大学
49	蛍光性ナノ粒子を利用した深部高解像イメージング	山中真仁	名古屋大学
50	GaN 系半導体光・電子デバイスの開発のための EB, レーザーによるフォトリソマスクの作製	岡田成仁	山口大学
51	Magnetic Sensor Fabrication	Alan Wang	Insentek Inc.
52	グラフェン量子ドットの周辺官能基化反応の開発	小田一磨	名古屋大学
53	スピネル酸化物強磁性体のイオン照射による磁性制御とパターン形成	喜多英治	筑波大学

他 成果非公開自主事業 1 件



## 7.6 ナノテクプラットフォーム利用報告



課題番号 : F-15-NU-0004  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 微粒子分離用マイクロ構造体の作製  
 Program Title (English) : Fabrication of micro-sized structure for the separation of miniscule particles  
 利用者名(日本語) : 稲垣成剛, 安井隆雄, 加地範匡, 馬場嘉信  
 Username (English) : S. Inagaki, T. Yasui, N. Kaji, Y. Baba  
 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)

流体力学的直径によって微粒子群を複数のサイズ帯へ分離するマイクロ流体デバイスの作製の為に、名古屋大学新井研究室の Deep Si Etcher を利用した。シリコン基板上にマイクロポストアレイを内包するマイクロチャンネルを作成し、そこへ微粒子を導入することで受動的な微粒子分離を達成した。これまでに 7.0  $\mu\text{m}$ , 4.0  $\mu\text{m}$ , 2.5  $\mu\text{m}$  を閾値とする 3 つの分離を実証している。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

Deep Si Etcher

#### 【実験方法】

シリコン基板上に回転塗布した感光性レジスト上にマイクロポストアレイを内包するチャンネルのパターニングを行い、Deep Si Etcher にて 20  $\mu\text{m}$  の深さになるようエッチングを行った。その後超音波ドリルを用いてアクセスホールを開け、加工したシリコン基板と SD2 ガラスを 300 $^{\circ}\text{C}$ , 3 V 条件で陽極接合をすることでチャンネルの密閉を行った。アクセスホールに PEEK チューブを取り付け、外部との流体接続を行い、各インレットへ適切な流量、あるいは圧力を印加することでサンプルの導入を行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

閾値 7.0  $\mu\text{m}$  の分離アレイに導入した 10  $\mu\text{m}$  と 6  $\mu\text{m}$  ビーズの連続写真を Fig. 1 に示す。臨界直径よりも大きなビーズはポストに衝突しながら横方向に逸れながら流れるのに対し、小さなビーズはポストの間をすり抜けるように流れた。流体力学的直径によってそれぞれ異なる軌跡を取っていることが分かる。次にアウトレット近傍の蛍光画像を Fig. 2 に示す。流体力学的直径によって、横に排除されたビーズと直進するビーズでは到達するアウトレットが異なっている。

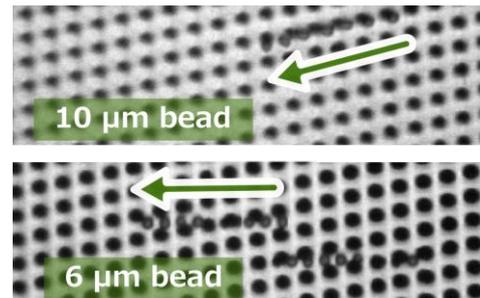


Fig. 1 Sequential micrograph of microbeads migrating in micropost array.

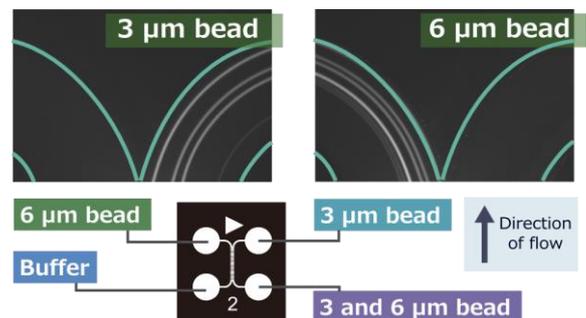


Fig. 2 Fluorescent micrograph of outlet channel showing size-selective separation of microbead

### 4. その他・特記事項(Others)

本研究は内閣府革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の支援を受けています。

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

(1) Passive and Continuous Hydrodynamic Sorting of PM<sub>2.5</sub> using a micropost array, Pacifichem 2015, 2015 年 12 月 18 日

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0009  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 有機ラジカル薄膜の分析  
 Program Title (English) : Characterization of organic radical thin-films  
 利用者名(日本語) : ダルギッシュ サイモン<sup>1),2)</sup>, レイシグ ルイーザ<sup>1)</sup>, 松下未知雄<sup>1)</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1)</sup>  
 Username (English) : S. Dalgleish<sup>1),2)</sup>, L. Reissig<sup>1)</sup>, M. M. Matsushita<sup>1)</sup>, K. Awaga<sup>1),3)</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 YLC, 3) 名古屋大学 RCMS  
 Affiliation (English) : 1) Graduate School of Science, Nagoya Univ., 2) YLC, Nagoya Univ., 3) RCMS, Nagoya Univ.

## 1. 概要(Summary)

金属/半導体/絶縁体/金属型(MSIM 型)の素子構造を持つ過渡応答型光センサーについて、絶縁体にイオン液体を用いることにより、電極や半導体との界面に形成される電気 2 重層の大きな分極とその静電容量を利用して、それぞれの電極が同一平面上に配列した透明電極を必要としない素子構造を実現した。このデバイス構造において、電極材料や電極間の間隔、およびイオン液体の種類を変化させ、それぞれの要素が過渡光電流変換機能に与える影響を検討した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

段差計

### 【実験方法】

真空蒸着装置を用いてガラス基板上に1対の帯状の金属電極を形成した後、一方の電極上に C<sub>60</sub>と VO ナフタロシアニンの 2 種類の有機半導体の共蒸着膜を形成した。蒸着膜の厚さは段差計を用いて測定した。その後、Fig. 1(a) に示すように、基板外縁部にスペーサーを取付けて基板上にイオン液体を満たし、カバーガラスを被せることによりイオン液体を絶縁層としてもつ MSIM 型の光電セルを作成した。波形発生装置で生成した矩形波信号で LED 光源を駆動し、光ファイバーを通じて素子の有機半導体部位に照射し、発生する電流を電流アンプで電圧信号に変換した後にオシロスコープで観察・記録した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

作成した素子への光照射の ON/OFF によって、Fig. 1(b) に示すような正および負の符号をもつ過渡電流が観察された。過渡電流の大きさは電極間の間隔を離すと徐々に低下するものの、7 mm まで離れた場合でも明確

な光電流信号が検出された。マクロスケールな間隔の電極間にも光電流が観察されることは、電極間の静電容量のほとんどがイオン液体と電極および有機半導体との界面に形成される電気 2 重層に集中するため、イオン液体を絶縁体として用いる MSIM 型素子の特徴といえる。

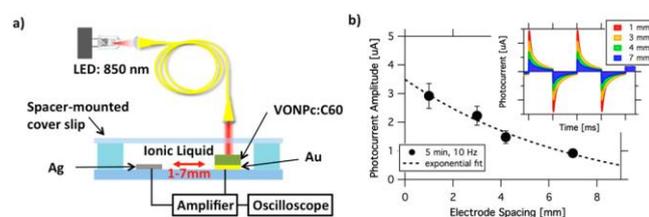


Fig1. (a) Profile view of the novel planar device architecture and experimental setup. (b) Dependence of the total amplitude (max-min) of the initial photocurrent response on inter-electrode spacing for EMIM-BF<sub>4</sub> device (inset).

## 4. その他・特記事項(Others)

なし。

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

- (1) S. Dalgleish, L. Reissig, L. Hu, M. M. Matsushita, Y. Sudo and K. Awaga, *Langmuir*, **31**, 5235-5243 (2015).
- (2) L. Hu, X. Liu, S. Dalgleish, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa and K. Awaga, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5122-5135 (2015).
- (3) Kunio Awaga, the 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS XXII), 平成 27 年 7 月 15 日 (基調講演)

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0010  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 次世代半導体デバイスのための材料およびプロセス開発研究  
 Program Title(English) : Materials and Process Developments for Future Semiconductor Devices  
 利用者名(日本語) : 矢野翔大<sup>1)</sup>, 山羽隆<sup>1)</sup>, 志村洋介<sup>1)</sup>, 財満鎮明<sup>2)</sup>  
 Username(English) : S. Yano<sup>1)</sup>, T. Yamaha<sup>1)</sup>, Y. Shimura<sup>1)</sup>, S. Zaima<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院工学研究科, 2) 名古屋大学 未来材料・システム研究所  
 Affiliation(English) : 1) Graduate school of Eng., Nagoya Univ. , 2) IMaSS, Nagoya Univ.

## 1. 概要(Summary)

1.4 eV のエネルギーバンドギャップ( $E_g$ )をもつ半導体は、単層太陽電池セルにおいて、最大のエネルギー変換効率が期待される。 $Si_{1-y}C_y$ は、C 組成を 6%とすることで  $E_g$ は 1.4 eV となる。しかしながら、C の Si 中への熱平衡固溶限は  $10^{-3}$  at.% と非常に低く[1]、C は容易に析出する。そのため、Si 中に C の格子置換位置への取り込みが課題となる。そこで我々は  $Si_{1-y}C_y$  に Sn を導入した  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  に着目している。これまでに 2.7% の高い C 組成の  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  エピタキシャル成長層の形成に成功し [2]、また、数値計算の結果から Sn-C 結合の安定性が示され [3]、 $Si_{1-y}C_y$  への Sn の導入の有効性が裏付けられている。本研究では、更なる高 C 組成を目指し、C の析出を抑制した固相成長法による多結晶  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  層を形成し、その構造を評価した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

X 線光電子分光(XPS)装置

### 【実験方法】

石英基板上に高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、膜厚 100 nm のアモルファス  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  層を室温で堆積した。その後、窒素雰囲気中での熱処理を行い、固相成長を行った。Ar スパッタリングによるエッチングを併用した XPS 観察により、膜中の C の化学結合状態および各元素の組成の評価を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Sn 組成を 10% および C 組成を 5% に設計し、 $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  層を堆積した試料について、600°C、1 時間の熱処理で固相成長を行った。 $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  層はラマン散乱分光測定によって結晶化を確認した。この試料の XPS により測定した Ar スパッタ前後の  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  層の C1s コアスペクトルを Fig. 1 に示す。Ar スパッタ前では試料表面の C 汚染によるピークのみが観察されるが、Ar スパッタ後は  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  膜中の C 由来のピークのみを評価することができる。また、 $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  膜中の C1s コアスペクトルには Si-C 結合および Sn-C 結合と C-C 結合に起因するピークが観察される [4]。これらのピークをそれぞれ格子置換位置および格子間位置の C として、C 組成を

評価した。その結果、格子置換位置 C の組成比は平衡固溶限を上回る 4.0% と評価できた。また、総 C 量( $C_{total}$ )に対する格子置換位置の C 量割合( $C_{sub.}$ )の熱処理温度依存性を Fig. 2 に示す。低い温度の固相成長では格子置換位置の C 割合は増加している。さらに、X 線回折測定の結果から、低温熱処理では Sn の析出を抑制できることが分かった。これらの結果から低温での固相成長によって Sn および C の析出は抑制され、4.0% の C 組成の  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$  層形成に成功した。

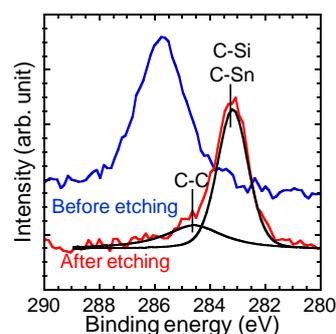


Fig. 1 XPS C1s spectra of poly- $Si_{0.85}Sn_{0.10}C_{0.05}$  before and after etching

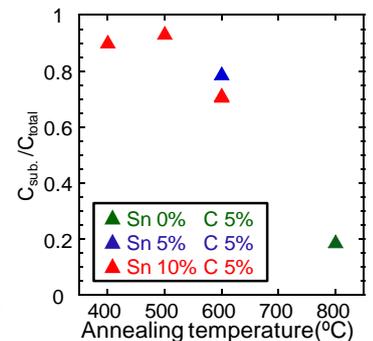


Fig. 2 The annealing temperature dependence of the  $C_{sub.}/C_{total}$  ratio of  $Si_{1-x-y}Sn_xC_y$

## 4. その他・特記事項(Others)

### ・参考文献

- [1] R. W. Olesinski *et al.*, Bull. Alloy Phase Diagrams 5, 486 (1984).
- [2] T. Yamaha *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 08KA11 (2015).
- [3] R. Matsutani *et al.*, Phys. Status Solidi C 11, 1718 (2014).
- [4] S. Y. Park *et al.*, J. Appl. Phys. 91, 5725 (2002).

### ・ALCA(JST)「多層セル型太陽電池用IV族多元系混晶の結晶成長と界面構造制御」

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

- (1) 矢野ら, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 13p-2W-12 (2015).

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0011  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名 (日本語) : ハーフメタルを用いたスピンドバイスの研究  
 Program Title (English) : Research for spin device using half-metals  
 利用者名 (日本語) : 植田研二  
 Username (English) : K. Ueda  
 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)

スピントロニクス分野において、磁気メモリへの情報書き込みの際の消費電力低減が重要な課題になっている。通常磁気メモリに用いられる強磁性体トンネル接合では書き込みに必要な電流(磁化スイッチング臨界電流密度( $I_c$ ))が $\sim 10^7$  A/cm<sup>2</sup>と非常に大きく、 $I_c$ の低減に向けて、適切な材料の検討とそのメカニズムの解明が求められている。その様な背景の中、我々は、高スピン分極率を持つ強磁性体  $\text{Co}_3\text{FeN}$  や、磁気体積効果などの特性を持つ反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{GaN}$ 、比較的高いネール点を持つ反強磁性体  $\text{MnN}$  など、豊富な物性バリエーションを有する窒化物磁性体に着目し、研究を行っている。本研究では、反強磁性体( $\text{Mn}_3\text{GaN}$ )/強磁性体( $\text{Co}_3\text{FeN}$ )窒化物積層構造による、 $I_c$ の低減を試みた。

### 2. 実験 (Experimental)

#### 【利用した主な装置】

薄膜 X 線回折装置、フォトリソグラフィー装置

#### 【実験方法】

$\text{Ar}+\text{N}_2$  ガスを用いた反応性スパッタ法により、 $\text{MgO}(001)$ 基板上に  $\text{Mn}_3\text{GaN}/\text{Co}_3\text{FeN}$  積層膜を作製した。得られた薄膜の構造解析は X 線回折装置 (利用設備) により行った。フォトリソグラフィー装置 (利用設備) を用いて素子パターン形成後、イオンミリングにより試料の細線化 ( $80 \times 20 \mu\text{m}$ ) を行い、電気・磁気測定を行った。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig.1(a), (b)に、成長温度 $\sim 350^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ar}+\sim 10\%\text{N}_2$  雰囲気中で  $\text{MgO}$  上に作製した  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  (MGN)単層膜及び  $\text{Mn}_3\text{GaN}/\text{Co}_3\text{FeN}$  (CFN)積層膜の X 線回折(XRD)パターンを示す。単層膜及び積層膜の双方が  $\text{MgO}$  基板上で c 軸配向している事が分かった。また、積層膜の面内 XRD パターン(Fig.1(c))と合わせて、MGN 及び CFN が  $\text{MgO}$  基板上にエピタキシャル成長 (配向関係は CFN (001) [100]// MGN (001) [100] //  $\text{MgO}$  (001) [100]) している事が分かった(Fig.1)。

磁場中アニール処理を施した MGN (20 nm)/CFN (5 nm) 二層膜の 4K での磁化測定結果(Fig.2)から、負磁場側にシフトしたヒステリシス曲線が観測された。交換結合磁界( $H_{ex}$ )及び保磁力( $H_c$ )はそれぞれ、430 Oe 及び 880 Oe となり、MGN と CFN が強く磁気結合 (交換結合) している事が分かった。MGN/CFN 二層膜を用いて磁気

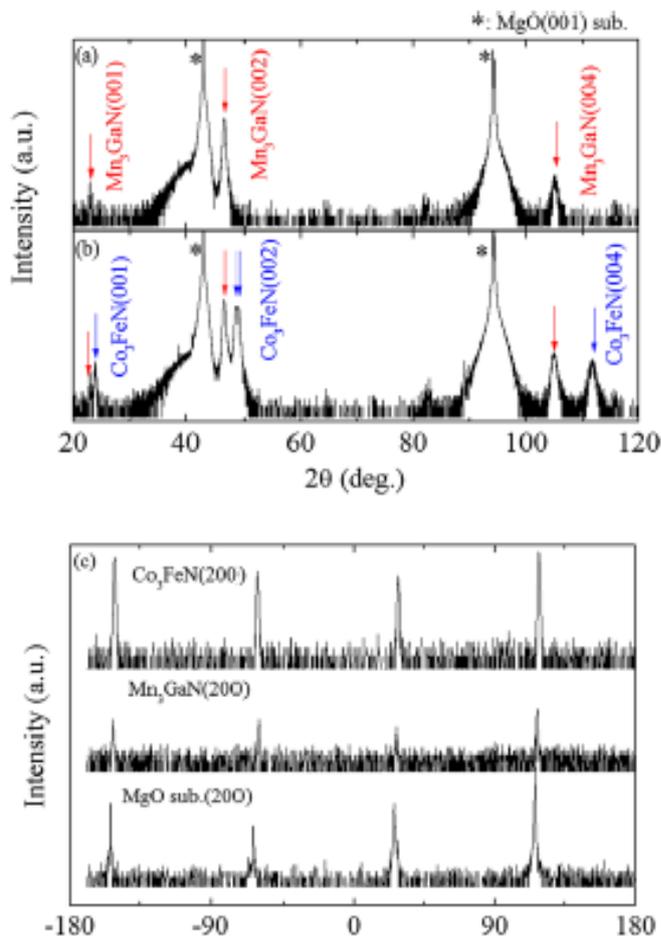


Fig. 1: (a) Out-of-plane ( $2\theta-\theta$ ) XRD patterns for  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  films and (b) for  $\text{Mn}_3\text{GaN}/\text{Co}_3\text{FeN}$  bilayers. (c) in-plane XRD patterns for  $\text{Mn}_3\text{GaN}/\text{Co}_3\text{FeN}$  bilayers.

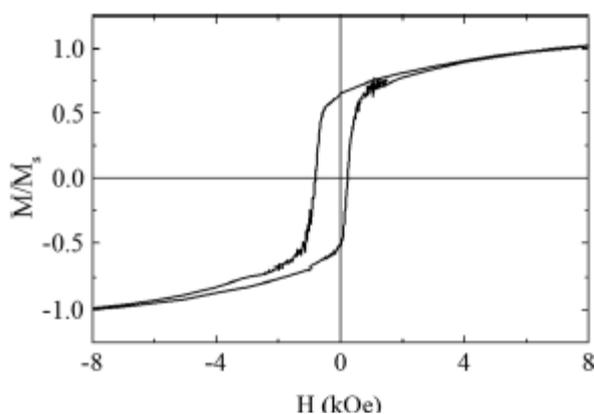


Fig. 2: Ferromagnetic hysteresis loop of for  $\text{Mn}_3\text{GaN}(20 \text{ nm})/\text{Co}_3\text{FeN}(5 \text{ nm})$  bilayers at 4 K after annealing at 325 K in the field of 10 kOe for 30 min.

抵抗効果測定を行った所、大きな負の AMR (異方性磁気抵抗効果) ( $-0.88\%$ @4K) が観測され、CFN が積層後もハーフメタル性を示す事が示唆された。

MGN/CFN 細線を用い、磁場中 ( $\sim 10\text{kOe}$ ) 電流印可による磁気スイッチングを試みた所、 $10\text{mA}$  以上の電流を流した時に、磁化スイッチングが起こる事が分かった。この時  $I_c$  は  $\sim 1.0 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$  と見積もられたが、これは通常の強磁性トンネル接合の磁化反転に有する電流値より 1桁程度低く、MGN/CFN-反強磁性/強磁性構造を磁気メモリに組み込む事で、磁化反転電流密度の低減が期待できる事が示唆された。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

なし。

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

- (1) Magnetic properties and anisotropic magnetoresistance of antiperovskite nitride  $\text{Mn}_3\text{GaN}/\text{Co}_3\text{FeN}$  exchange-coupled bilayers, H. Sakakibara, H. Ando, Y. Kuroki, S. Kawai, K. Ueda, and H. Asano, J. Appl. Phys., 117 (2015) 17D725.
- (2) Current induced magnetization switching in an antiperovskite nitride exchange-coupled bilayer, Y. Kuroki, H. Sakakibara, H. Ando, S. Kawai, T. Hajiri, K. Ueda and H. Asano, INTERMAG 2015, Beijing, China, May11-15 (May 12), 2015.
- (3) Magnetic and transport properties of antiperovskite nitride  $\text{Co}_3\text{FeN}$  films, S. Kawai, H. Ando, H. Sakakibara, Y. Kuroki, T. Hajiri, K. Ueda and H. Asano, INTERMAG 2015, Beijing, China, May11-15 (May 13), 2015.

#### 6. 関連特許 (Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0012  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 機能性磁性積層膜の開発と評価  
 Program Title (English) : Fabrication and evaluation of functional multi-layered magnetic thin films  
 利用者名(日本語) : 大島大輝<sup>1)</sup>, 松永隆雅<sup>2)</sup>  
 Username (English) : D. Oshima<sup>1)</sup>, T. Matsunaga<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学 未来材料・システム研究所, 2) 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : 1) Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University  
 2) Graduate School of Engineering, Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

我々は、次世代の高密度磁気記録媒体として MnGa を用いたイオン照射型ビットパターン媒体を提案しており、実際に 80 nm ピッチの磁気パターンの作製に成功している[1]。しかし、ビットパターン媒体が目指す記録密度は最低でも 1 Tb/in<sup>2</sup> であり、これを達成するには 25 nm ピッチのパターンを作製しなければならない。そのため、本研究課題ではマスクとなるレジストパターンのさらなる微細化を行い、超微細磁気パターンの作製を目指す。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

電子線露光装置、イオン注入装置、磁気特性評価システム群、走査型電子顕微鏡、8 元マグネトロンスパッタ装置

### 【実験方法】

サンプルには MnGa 膜を用いた。マスクに使用するレジストは ZEP520A とし、レジスト膜厚を薄くするために Anisole で希釈したものをサンプル上にスピコートで塗布した。このときのレジスト厚は 40 nm であった。まず、レイオン照射した際に、40 nm 厚のレジストにより MnGa 膜を保護できるか調べるために、パターンニングを行わずにイオン照射を行った。その後、別のサンプル上に電子ビーム露光装置でレジストパターンを作製した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

レジストで保護した MnGa 膜の Kr<sup>+</sup>イオン照射前後の磁化ループを測定した。照射エネルギーが 30 keV の場合には、Kr<sup>+</sup>イオンはレジストを貫通し、MnGa の磁気特性は変化してしまった。一方、10 keV の場合には照射前後で磁気特性は変化しなかった。このことから、レジスト厚 40 nm の場合にはイオン照射エネルギーを 10 keV 程度

(a) Resist thickness: 100 nm (b) Resist thickness: 40 nm

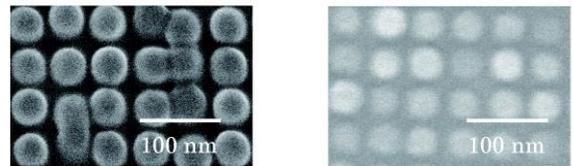


Fig. 1 50nm-pitch resist dot-patterns with the thicknesses of (a) 100 nm and (b) 40 nm, fabricated by electron beam lithography.

とする必要があることがわかった。Fig. 1 に、作製した 50 nm ピッチのレジストパターンを示す。レジスト厚が 100 nm のときにはレジストがたおれてしまっている様子が確認されるが、レジスト厚 40 nm のときにはそのような様子は観察されず、50 nm ピッチのパターンを作製することに成功したと言える。今後はこのレジストマスクを用いて磁気パターンの作製を試みる予定である。

## 4. その他・特記事項(Others)

・参考文献:

[1] D. Oshima et. al., IEEE Trans. Magn., vol. 49 (2013), p.3608.

・謝辞 (Acknowledgement) :

機器利用に際してご助力いただきました名古屋大学 岩田聡先生、加藤剛志先生に感謝申し上げます。

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

(1) 松永隆雅 他、第 39 回日本磁気学会学術講演会、平成 27 年 9 月 10 日。

(2) 松永隆雅 他、電子情報通信学会 電子部品・材料研究会、平成 27 年 10 月 14 日。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0014  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 高秩序ナノ構造体の創製と評価に関する研究  
 Program Title (English) : Fabrication and Evaluation of Highly Ordered Nanostructures  
 利用者名(日本語) : 巨 陽, 森田 康之, 徳 悠葵  
 Username (English) : Y. Ju, Y. Morita, Y. Toku  
 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)

本研究では、フック&ループ構造の高秩序ナノワイヤ面ファスナー創製のために、下記の基礎実験を行った。

- ・ 周方向不均一被覆によるナノワイヤのフック形成
- ・ コアシェル構造を利用した薄膜残留応力の解放によるナノワイヤのループ形成

なお、本実験では単一のナノワイヤを供することにより実験条件を明確にした上、最適なフック・ループ加工条件の検討を行っている。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

スパッタリング装置一式(キャノンアネルバ製 E-200S)、高精度電子線描画装置一式(日本電子(株)製 SPG-724)など。

### 【実験方法】

まず、単一分離したアルミナナノワイヤ(直径約 110 nm)に対し、異種材料をスパッタによりコーティングした(コーティング材:Cr, 最大膜厚約 12 nm)。このとき、コーティングはナノワイヤの周方向不均一になるよう行った。これにより、膜の残留応力に偏りを持たせ、ナノワイヤを任意の方向にフック形成させた。さらに、作製したフック状ナノワイヤに対して、低融点のアルミナナノワイヤのみ流動する温度(不活性ガス中・650°C・2h)にて加熱処理することにより、薄膜の残留応力を全て解放し大きな曲げ変形を生じさせ、ループ形成を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 は、ナノワイヤの単一分離後・フック形成後・ループ形成後の観察像である。Fig.1(b)より、スパッタ源に向かってナノワイヤが変形しており、フック状の変形を確認できる。さらに、加熱処理を行いループ形成させたナノワイヤを Fig.1(c)に示す。フック状ナノワイヤの状態から曲

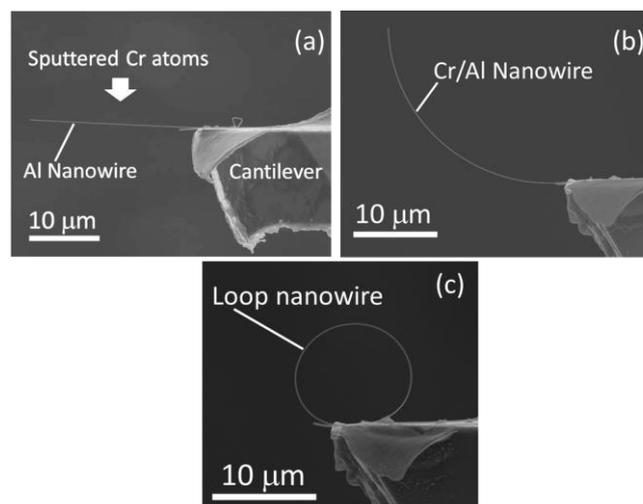


Fig. 1 (a) Single Al nanowire. (b) Hook nanowire. (c) Loop nanowire.

げ変形が進行している様子を確認できる。

以上のフック・ループナノワイヤ作製条件をナノワイヤアレイに適用することにより、フック&ループ構造のナノワイヤ面ファスナー創製が期待できる。

## 4. その他・特記事項(Others)

本研究は日本学術振興会科研費 基盤研究(A) 26249001 によったことを記し、感謝の意を表する。

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

- (1) M. Kusama, Y. Toku, Y. Ju, International conference on advanced technology in experimental mechanics 2015, Oct. 5, 2015.
- (2) 徳 悠葵, 草間 美香, 巨 陽, 日本機械学会 M&P2015 第23回機械材料・材料加工技術講演会, 平成27年11月15日.

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号	: F-15-NU-0015
利用形態	: 機器利用
利用課題名(日本語)	: 電子線露光装置を用いた金属薄膜の作製
Program Title (English)	: Preparation of the metal thin film using the electron beam lithography exposure
利用者名(日本語)	: 鈴木潤士 <sup>1)</sup> , 小泉翔太郎 <sup>1)</sup> , 青木幸太 <sup>1)</sup> , 鮫島健輔 <sup>1)</sup> , 桑原真人 <sup>1),2)</sup>
Username (English)	: S. Suzuki <sup>1)</sup> , S. Koizumi <sup>1)</sup> , K. Aoki <sup>1)</sup> , K. Sameshima <sup>1)</sup> , <u>M. Kuwahara</u> <sup>1),2)</sup>
所属名(日本語)	: 1) 名古屋大学 大学院工学研究科, 2) 名古屋大学 未来材料・システム研究所
Affiliation (English)	: 1) Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2) Institute of Materials and Systems for Sustainability.

## 1. 概要(Summary)

スピン偏極した電子線によるスピン散乱効果をTEM像および小角散乱回折図形において見出すため、最適な磁性試料を必要とする。この候補として、パーマロイ薄膜およびハーフメタル材料をパターンニングにより所定の形状を有した構造にすることで、必要とする磁壁構造を得る。この作成のため、フォトリソグラフおよび電子ビーム露光による数 $\mu\text{m}$ ~数百 nm のマスクパターン作成を行う。これにより得られたスピン効果は、電子顕微鏡で捉えることができなかった微小領域のスピン情報を引き出す新たな分析手法につながる。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

電子線露光装置

### 【実験方法】

透過電子顕微鏡において観察可能なサンプル作成をするため、基板サンプルに SiN メンブレンを用いる。これにスピンコーターを用いてレジストの薄膜を作成し、電子線露光装置を用いてスクウェアパターンを作成した。ここに、Co をスパッタ蒸着することで所定のパターンの磁性薄膜作成を実施した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

スピンコーターを用いて Si 基板の上にレジストを均一になるように塗布し、電子線露光装置を用いて、短辺  $2\mu\text{m}$ 、長辺  $15\mu\text{m}$  の長方形パターンを作製した。次に、マグネトロンスパッタ装置を用いて、パターンニングされた基板の上に Co 薄膜を蒸着した。その後、レジスト除去液に浸けることで、パターンニングされた部分のみの Co 薄膜を得た(Fig.1)。レーザー顕微鏡を用いて膜厚測定を行ったところ、Co 薄膜の膜厚は  $20\text{nm}$  のものが作成できており、レジスト膜厚とのアスペクト比はリフトオフに十分なサイズであることを確認した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて像を取得、元素分析を行い Co 薄膜が蒸着されていることも確認した。今後は、SP-TEM で透過可能な基板であるメン

ブレン TEM グリッドを用いて金属薄膜を作製していく。

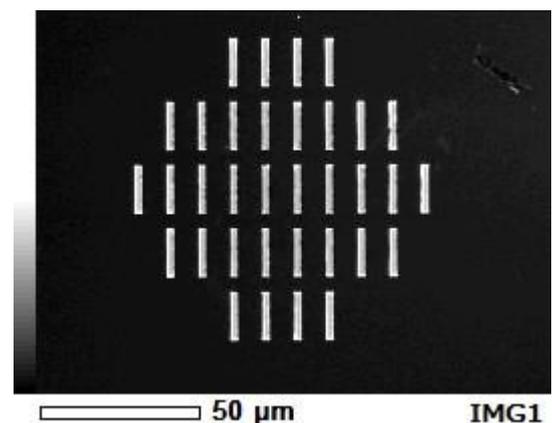


Fig.1 SEM image of Cobalt thin film fabricated on a SiN membrane film. The patterned ferromagnetic films have rectangular features to create artificial domain walls.

## 4. その他・特記事項(Others)

科研費・若手研究(A)

「非線形光学効果を応用したスピン量子ビーム源の開発」

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

- (1) 桑原真人, 第26回基礎セミナー「ナノスピン構造の作製・評価技術」, 平成27年8月3日.
- (2) 桑原真人, 南保由人, 齋藤晃, 浅野秀文, 宇治徹, 田中信夫, 日本物理学会秋季大会, 平成27年9月18日.
- (3) M. Kuwahara, K. Aoki, K. Sameshima, T. Ujihara, K. Saitoh and N. Tanaka, Young Scientists Satellite Meeting in The 2nd East-Asia Microscopy Conference, 平成27年11月27日.

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0017  
利用形態 : 技術相談  
利用課題名(日本語) : 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  
Program Title (English) : Precisely structure-controlled growth of nanocarbon materials using organic molecules as templates  
利用者名(日本語) : 宮内雄平<sup>1)</sup>, 高倉章<sup>1)</sup>, 洪流<sup>1)</sup>, 松井敬祐<sup>1,2)</sup>, 坂本祐俊<sup>1)</sup>, 三苫伸彦<sup>1)</sup>, 田中啓之<sup>1)</sup>  
Username (English) : Y. Miyauchi<sup>1)</sup>, A. Takakura<sup>1,2)</sup>, L. Hong<sup>1)</sup>, K. Matsui<sup>1)</sup>, H. Sakamoto<sup>1)</sup>, N. Mitoma<sup>1)</sup>, H. Tanaka<sup>1)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院理学研究科(Itami ERATO), 2) 株式会社ワールドインテック  
Affiliation (English) : 1) Graduate School of Science, Nagoya University (Itami ERATO), 2) WORLD INTEC CO., LTD.

## 1. 概要(Summary)

### **【相談内容】**

(1)ナノカーボン物質の超精密合成に向けた基板作製、(2)ナノカーボン物質の観察、(3)ナノカーボン物質を用いたデバイス作製を行う。具体的には、(1)スパッタ装置を利用し、ナノカーボン物質のもとになるテンプレート分子を載せる平坦な金属表面等を作製し、(2)走査型電子顕微鏡により出来上がった金属表面、合成したナノカーボン試料等のキャラクタリゼーションを行い、(3)合成したナノカーボン物質の電子輸送特性の測定用の電極作製等を行う。  
○希望利用装置：反応性イオンエッチング装置(F-NU-147), 走査型電子顕微鏡(F-NU-150), 3元マグネトロンスパッタ装置(F-NU-158), 電子ビーム蒸着装置(F-NU-165)

### **【回答】**

(1)金属表面の作製、(2)表面観察、(3)電極作製については、該当装置の利用制約上、特に問題ないと考えられ、装置利用は可能である。ただし、利用者自身のナノカーボン物質合成装置の構築と調整に時間を要しているため、該当装置の利用開始は、利用者自身のナノカーボン物質合成装置の準備が出来次第、来年度以降改めて利用申請を行うこととした。

### **【結果】**

H28年度以降に装置利用を予定。

## 2. 実験(Experimental)

<技術相談のため概要のみ記載。以下、空欄。>

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

<技術相談のため概要のみ記載。以下、空欄。>

## 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-15-NU-0018  
 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  
 Program Title (English) : Si thin film growth 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)を利用している。AICは Al 薄膜と a-Si 薄膜を積層した試料を熱処理することで、Al 膜中に Si 結晶が固相成長する現象である。AIC 法では、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、Al 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。また、シリコン基板をテンプレートとし、AIC 成長を成膜中に行う in-Situ AIC 法を考案し結晶 Si 膜の厚膜化を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

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法により Al と a-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。測定した結果よりスパッタリング法での各材料の成膜速度を計算した。

AIC の成長では、Fig. 1 のようにガラス基板上に Al を 50nm、Si を 60nm 成膜し、500°C で熱処理することで多結晶膜を成長させた。

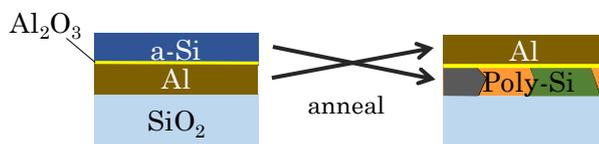


Fig. 1 Growth mechanism of AIC

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.2 に AIC 法で作製した試料の方位解析画像を示す。Al 膜と Si 膜の膜厚を適切に制御することにより、(111)面に配向した Si 薄膜を作製することに成功した。AIC 成長においては各膜厚を精度良く測定することが肝要である。本研究では、微細加工プラットフォーム所有の段差計を用いて精度良く膜厚測定できたため、この結果を達成できたと考える。

Fig.3 にスパッタリング中に 500°C の熱処理を行いながら in-Situ 成長させた結果を示す。ウエハの方位を引き継ぎエピタキシャル成長している様子が分かる。この実験ではスパッタリングの成膜速度がキーファクターである。したがって、成膜速度の評価に用いた膜厚測定の精度が重要であり、この結果に対しても微細加工プラットフォーム所有の装置の寄与が大きいと考える。

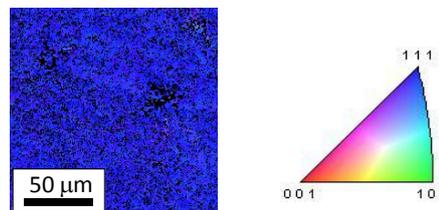


Fig. 2 An orientation map of AIC sample

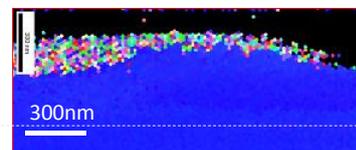


Fig. 3 in-Situ AIC growth on a Si wafer

### 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) Y.Sujihara, S.Tutashkonko, I.Takahashi, and N.Usami, 25th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition Global Photovoltaic Conference 2015, 2015/11/17.
- (2) 筋原康博、Sergii Tutashkonko、高橋勲、宇佐美徳隆, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 27 年 9 月 15 日.

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0019  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : プラズマ照射試料の表面構造観察  
 Program Title (English) : Observation of surface damages on plasma irradiated samples  
 利用者名(日本語) : 梶田信  
 Username (English) : S. Kajita  
 所属名(日本語) : 名古屋大学 未来材料・システム研究所  
 Affiliation (English) : IMaSS, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

ヘリウム(He)プラズマをタングステン(W)に照射することにより、繊維状ナノ構造と呼ばれる微細な構造が表面に形成されることが発見された[1]。このナノ構造の形成により、表面積の増加や光の吸収率の増加が確認されており、その利点を活かして光触媒などへの応用が期待されている。実際に、ナノ構造が形成されたWを用いたWO<sub>3</sub>試料は可視光応答性を有することが明らかになっている[2]。光触媒の分野でタンタル(Ta)はその化合物が可視光応答することが確認されており、新たな光触媒材料として期待されているが、ヘリウムプラズマ照射の影響は明らかとなっていない。本研究ではTaに対してHeプラズマを照射し、それによる表面構造の変化を明らかにした。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡

#### 【実験方法】

本実験のプラズマ照射には直線型プラズマ照射装置NAGDIS-II(NAGoya DIvertor Simulator)を使用した。NAGDIS-IIにおけるプラズマの電子密度はおよそ 10<sup>18</sup> m<sup>-3</sup>であり、温度はおよそ 5 eV 程度である。試料にはTa板(Nilaco Co., 10×10×0.1 mm, 99.95%)を使用した。金属試料に対し負電圧を印加することで試料への入射イオンエネルギーを制御する。照射中の試料の温度は真空装置外から観測窓を通して放射温度計を用いて計測した。その他の主要なプラズマパラメータは単針プローブを用いて計測を行った。プラズマ照射後の試料の表面観察は走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)を用いて行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

それぞれ異なったプラズマ照射条件での照射後の試料のSEM写真をFig.1(a)~(d)に示す。Fig.1(a)は1093 Kで照射を行った場合であるが、表面には平均半径 40 nm 程度の小さなピンホールが無数に形成されているのが確認された。一方で温度を 1400 K まで上げた場合(Fig.1(b))においては、表面には平均半径 250 nm 程度の(a)に比べ大きなピンホールが形成されているのが確認された。さらに照射量を上げた場合(Fig.1(c))においては、

(a)と同程度の大きさのピンホールに加え照射方向に立体的な凹凸が形成が確認された。しかしながら、温度を 600 K まで下げた場合(Fig.1(d))においては照射前とほとんど変化のない表面構造が確認された。これらの表面構造変化はWの場合と同様に、Ta中にHeバブルが形成され、そのバブルが成長することにより引き起こされたと考えられる。

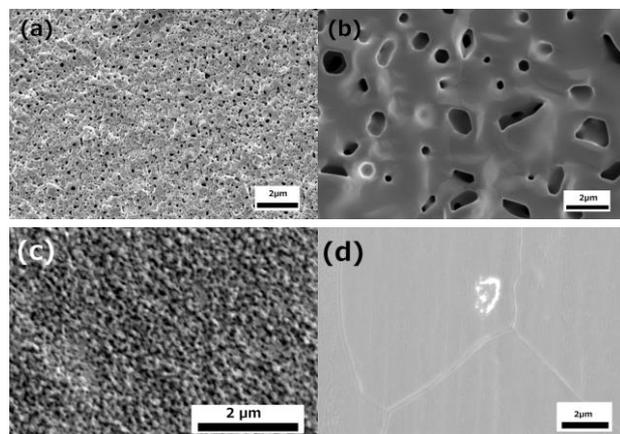


Fig. 1: SEM micrographs of tantalum samples exposed to He plasmas: (a)1093 K,46 eV, (b)1400 K,80 eV, (c)1033 K,65 eV, and (d)620 K, 55 eV.

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

- [1] S. Takamura, *et al.*, Plasma Fus. Res. **1**, (2006) 051  
 [2] S. Kajita, T. Yoshida *et al.*, J. Appl. Phys, **113** (2013) 134301

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

- [1] S. Kajita, A. Ohta, T. Ishida, *et al.*, Jpn. J. Apple Phys., **54** (2015)126201  
 [2] S.Kajita, Y.Noiri, N.Ohno, Physica Scripta, Vol.90, No.9, 095604(7 pp), 2015.  
 [3] S.Kajita, N.Yoshida, N.Ohno, Y.Tsuji, New Journal of Physics, Vol.17, 043038 (14 pp), Apr. 2015.

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0020  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : レンチキュラーレンズの試作加工の低コスト化検証  
Program Title (English) : Validation of the prototype processing of the lenticular lens  
利用者名(日本語) : 井上智晴  
Username (English) : T. Inoue<sup>1)</sup>  
所属名(日本語) : 株式会社イノックス  
Affiliation (English) : InnoX Co., Ltd

## 1. 概要(Summary)

レンチキュラーレンズ試作加工において、種々のレンズ高さを検討する場合、複数の金型が必要となり、作製時間と費用がかかっていた。今回、我々は名古屋大学の両面露光用マスクアライナを用いて、レンチキュラーレンズ試作用の金型作製を行い、ナノインプリント装置一式を用いて熱インプリントを行い、加工条件をコントロールすることで一つの金型から高さの異なる成型物を得ることを目的とした。本研究よりレンチキュラーレンズの試作加工の低コスト化及び短期間での作製が可能となると考えられる。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ、ナノインプリント装置一式、デジタルマイクروسコープ一式

### 【実験方法】

シリコンウエハ上のポジ型フォトレジストをスピナーにて塗布をし、両面露光用マスクアライナを用いてライン&スペースのパターンの描画を行った。スペースの幅は $2\mu\text{m}$ とし、ラインの幅は所望のレンズのピッチとして設計した。現像後、フォトレジストの融点以上の温度にて加熱を行いリフローさせレンズ形状を得た。

このリフローさせたレジストを金型とし、PDMSを用いて複製しレンズ形状の反転型を得た。さらにこのPDMSを金型として、ポリカーボネートフィルムへ熱インプリントすることで透明なフィルム上にレンズ形状を形成させた。この時、熱インプリントの条件を変化させることによって高さの異なるレンズを得た。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

ライン幅( $90\mu\text{m}$ )、スペースのパターン( $2\mu\text{m}$ )のガラスマ

スクと両面露光用マスクアライナを用いて描画を行い、現像後ライン&スペース構造を得た。 $160^{\circ}\text{C}$ でリフロー後を行ったところレンズ形状が得られることが確認された。

このレジスト元型として、ナノインプリント装置一式を用いてPDMSを材料として元型の複製を行い、レンズの反転形状を持った樹脂型が得られた。

樹脂型も用いて熱インプリントを実施したが、課題として面内の均一性や高さのコントロールなどが浮かび上がった。

これらの結果から、両面露光用マスクアライナ及びナノインプリント装置一式を用いることで本課題の金型を作製可能であることが判明した。したがって、レンズの試作検討におけるレンズ高さの変更が容易となり、試作検討の期間短縮、コスト削減が可能であることも判明した。今後はナノインプリント装置一式にてレンズ設計の多様化に向け、熱インプリントの検討を実施する。

## 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-15-NU-0023  
 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 Optical Field 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>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 大阪大学大学院工学研究科 2) 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (English) : 1) Graduate School of Engineering, Osaka University, 2) Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 1. 概要(Summary)

光と金属ナノ構造体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。金属ナノ構造体にカイラリティを付与した場合、表面プラズモン増強電場の近接場成分において強くねじれた光が発生し、このねじれた光が物質のカイ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。[1],[2]我々は、ねじれた光場中でカイラル結晶化を誘起することにより、結晶カイラリティ制御の実現を研究目的としている。本機器利用は、カイラル金ナノ構造体の作成を目的とした。前年度の装置利用では、円型構造を試作した。本年度の装置利用では、カイラル金ナノ構造体の作成条件の最適化を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

高精度電子線描画装置一式

#### 【実験方法】

高精度電子線描画装置一式を用いて、ガラス基板上に一辺 400nm の円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、カイラル金ナノ構造体を作成した。昨年度の装置利用では、ZEP520A を用いてレジスト膜 1 層を製膜した。一方、本年度の装置利用では、ZEP520A と比較して電子感光性の低い PMMA を ZEP520A 膜上へ製膜する、バイレイヤ法を導入し、構造の微細化を図った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

電子線描画による微細加工により得られた金ナノ構造体の原子間力顕微鏡像を、昨年度試作分と本年度作成分の比較画像を Fig.1 に示す。バイレイヤ法の導入により、本年度作成分のカイラル金属ナノ格子の円型のくびれをより明確に加工することに成功した。

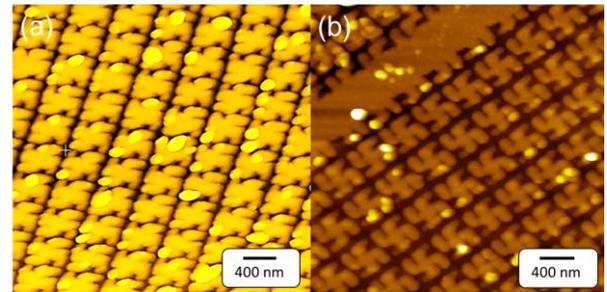


Fig. 1 Atomic force microscopic image of chiral Au nanostructures (a) gammadion-nanostructure fabricated in the previous year (b) structure fabricated in this year

今後は、作成した円型金属ナノ格子を円偏光で励起することにより、ねじれた近接場光を発生させ、その光場中でカイラル結晶化を誘起可能か検討する。また、カイラル結晶化を誘起した場合、右手型結晶と左手型結晶の晶出確率に違いが見られるかどうかを重点的に調査していく。本課題は課題番号 F-15-NU-0083 へ引き継がれた。

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

[1]Hendry *et al.*, *Nat. Nanotech.* 5, (2010), 783.

[2]Valev *et al.* *Adv. Mater.* 25(18), (2013), 2517.

・名古屋大学微細加工 NPF の加藤剛志様、大島大輝様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。

課題番号 : F-15-NU-0024  
 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  
 –分子・バイオ CMOS 融合デバイス実現に向けた電子ビームリソグラフィを用いた電極形成–  
 Program Title (English) : Formation of microelectrodes by using EB lithography for developing molecule/bio CMOS fusion device  
 利用者名(日本語) : カリム ニッサ ムハマド、新津葵一、中里和郎  
 Username (English) : Karim Nissar Mohammad, 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)

本研究においては、新規二次元原子薄膜の特性評価のための電極形成技術の確立をその目的とする。我々は、新規二次元原子薄膜である有機・無機複合二次元物質、配位ナノシートの特性評価を行っている。

配位ナノシートは、金属イオンと平面形  $\pi$  共役架橋配位子の様々な組み合わせで、多彩な化学構造、幾何構造を取り、そのドメインサイズも多様である。小さいドメインサイズの配位ナノシートの評価には微小電極形成が必須であり、本研究では電子ビーム蒸着装置を用いて電極形成を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### **【利用した主な装置】**

電子ビーム蒸着装置

#### **【実験方法】**

電子ビーム蒸着装置を用いて、配位ナノシートの特性評価が可能なサイズならびにパターンの微小電極の形成を行う。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

配位ナノシートの特性評価が可能なサイズならびにパターンをデザインした。そのデザインをもとにして、電子ビーム蒸着装置を用いて、電極形成を行った。所望の分解能・サイズの電極形成が行えることを確認できたため、現在評価中である。

### 4. その他・特記事項(Others)

・本研究は JST・CREST「二次元機能性原子・分子薄膜

の創製と利用に資する基盤技術の創出」からの支援をいただいている。

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

- (1) Kiichi Niitsu, Shoko Ota, Kohei Gamo, Hiroki Kondo, Masaru Hori, and Kazuo Nakazato, "Development of Microelectrode Arrays Using Electroless Plating for CMOS-Based Direct Counting of Bacterial and HeLa Cells," IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems (TBioCAS), vol. 9, no. 5, pp. 607-619, Nov. 2015.
- (2) Kiichi Niitsu, Kohei Yoshida, and Kazuo Nakazato, "Design and experimental demonstration of low-power CMOS magnetic cell manipulation platform using charge recycling technique," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 55, no. 3S2, 03DF13 (4 pages), Feb. 2016.
- (3) Kohei Gamo, Kiichi Niitsu, and Kazuo Nakazato, "Noise-Immune Current-Integration-Based CMOS Amperometric Sensor Platform with  $1.2 \mu\text{m} \times 2.05 \mu\text{m}$  Electroless-Plated Microelectrode Array for Robust Bacteria Counting," in Proc. IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS 2015), Oct. 2015, pp. 539-542.

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0025  
 利用形態 : 機器利用  
 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) : 千原真志、藤本亮祐、荒井健太、阿部晃大、畑野敬史、生田博志  
 Username (English) : M. Chihara, R. Fujimoto, K. Arai, A. Abe, T. Hatano, H. Ikuta  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻  
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, 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  $A\text{EFe}_2(\text{As,P})_2$  ( $A\text{E}=\text{Ba, Ca}$ )の高品位薄膜の成長に取り組み、トンネル接合や、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ(EDLT)を作製した。特に、EDLT については、電界効果によるエッチングと極薄膜へのキャリア注入の実験を行った。

## 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

### 【実験方法】

薄膜成長には分子線エピタキシー法を、薄膜評価には X 線回折、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を用いた。また、ナノテク PF にて微細加工を行い、接合や EDLT を作製した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

母相の NdFeAsO 薄膜に作製した EDLT にゲート電圧を  $0\text{ V} \rightarrow +4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$  と印加した時のドレイン電流の変化を Fig. 1(a)に示す。負電位方向( $+4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$  と  $0\text{ V} \rightarrow -4\text{ V}$ )の変化時に、ドレイン電流が減少している。これは、チャンネル部の NdFeAsO がエッチングされたためだと考えられる。最近、鉄系超伝導体の FeSe 薄膜が電界効果によりエッチングされ、得られた極薄膜にキャリア注入すると超伝導転移温度がバルクでの値よりも大きく上昇することが報告された[1]。我々の結果は、NdFeAsO 薄膜でも、同様に、電界効果を用いたエッチングが可能であることを示している。また、負電位印加時のエッチングレートが速いこと、オン/オフを繰り返すことでエッチングレートが上がることも、明らかになった。

一方、Fig. 1(b)にエッチングで得られた約 0.85 nm の

極薄膜に、ゲート電圧を印加して測定したチャンネル抵抗の温度依存性を示す。極薄膜化により抵抗値は上昇したが、温度依存性は EDLT 作製前の薄膜と一致し、超伝導転移は示さなかった。これは、前記 FeSe 薄膜の結果とは異なっており、NdFeAsO 系ではキャリア量よりも、局所的な結晶構造が超伝導発現に重要であることが示唆される。今後は、エッチングの均一性などを含め、さらに詳細な評価が必要である。

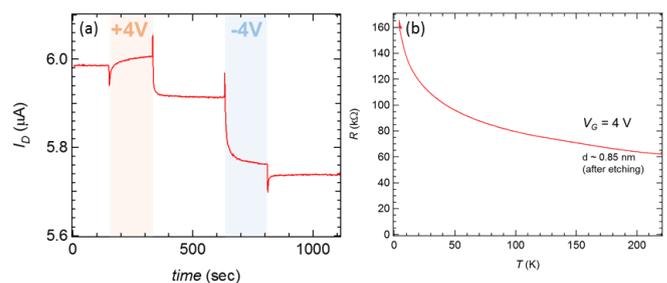


Fig. 1 (a) Time evolution of the drain current while changing the gate voltage between 0, +4, and -4 V. (b) Temperature dependence of the channel resistance with a gate voltage of +4 V.

## 4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1] J. Shioyai *et al.*, Nat. Phys. **12**, 42 (2016).

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

(1) M. Chihara *et al.*, Physica C **518**, 69 (2015).

(2) T. Hatano *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **29**, 015013 (2016).

(3) H. Ikuta, IUMRS-ICAM 2015 (invited), 2015 年 10 月 27 日

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0028  
 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、室温において約  $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の高い移動度や  $10^9 \text{ A/cm}^2$  以上の電流密度耐性など優れた特性を有しており、次世代の電子デバイスへの応用が期待されている。グラフェンの作製手法として SiC の熱分解により、その表面上にグラフェンをエピタキシャルに形成する方法が知られているが、グラフェン成長後の SiC 基板表面にはピットや凹凸が形成され、グラフェンの層数も場所により不均一に分布するのが一般的である。そこで本研究では、テラス一面にわたる均一な単層グラフェンを得ることを目指し、SiC(0001)面上でのグラフェンの成長過程を超高真空走査電子顕微鏡(UHV-SEM)および走査トンネル顕微鏡(STM)によるその場観察を行うことにより、均一な単層グラフェンを得る条件を見出した。

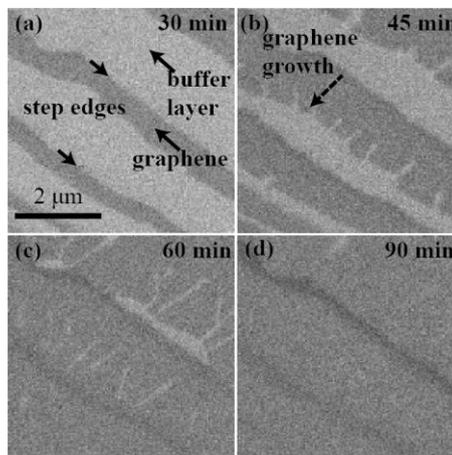


Fig. 1 A sequential series of SEM images of graphene growth.

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

レーザー描画装置, RIE エッチング装置

#### 【実験方法】

グラフェン形成に用いた SiC 基板は、単結晶 n 型 6H-SiC(0001)である。表面の観察場所を特定する目印とするために SiC(0001)表面をレーザーリソグラフィおよび反応性エッチングによりパターンを形成した。熱分解前に、0.1 気圧水素雰囲気中で SiC 基板を通電加熱することにより表面の酸化物を除去した。SiC の熱分解は 1 気圧の Ar ガス中で 1300 から 1600°C の範囲で行なった。熱処理時間 15 分毎に SiC 基板を UHV-SEM/STM 観察室に大気に晒すことなく移送して、SiC 表面の構造変化を観察した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

1 気圧 Ar 雰囲気中で 1400°C に基板を加熱することにより、表面のステップバンチングが起こり、幅広い(約  $4 \mu\text{m}$  幅)テラスが形成された。この後、1 気圧 Ar 中で 1550°C で加熱することによってグラフェンを成長させた。Fig.1 は、単層グラフェンが成長する過程を表面上の同じ場所で撮影した SEM 写真である。明るいコントラストを示す領域はバッファー層と呼ばれる SiC と共有結合した炭素の層であり、暗い領域がグラフェン(下にはバッファー層が存在)である。ステップ端からグラフェンの成長が始まり(Fig.1 a)、グラフェンの成長が更に進んでテラスの中央を越えると、バッファー層が“指”の形で残る(Fig.1 b)。その後、グラフェン領域の最前線が次のステップ端に達すると、“指”形バッファー層は縮まり消滅した(Figs.1 c, d)。テラス上に成長した単層グラフェンの STM 像(Fig. 2)には、モアレパターンが明瞭に広がっており、グレイン境界は観察されなかった。

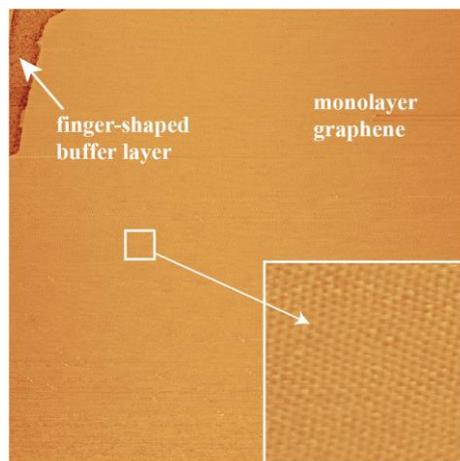


Fig. 2 STM image (800×800 nm) of monolayer graphene. The insert is an enlarged image (50×50 nm).

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

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

- (1) C. Wang, H. Nakahara, K. Asaka, Y. Saito, The 16th Inter. Conf. on the Science and Application of Nanotubes, 平成 27 年 6 月 29 日。
- (2) 王 辰星, 中原 仁, 安坂 幸師, 齋藤 弥八, 第 49 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 27 年 9 月 9 日。
- (3) C. Wang, H. Nakahara, K. Asaka, Y. Saito, 10th Inter. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 平成 27 年 10 月 28 日。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0030  
 利用形態 : 共同研究  
 利用課題名(日本語) : GSR sensor 素子の試作  
 Program Title(English) : Fabrication of GSR sensor devices  
 利用者名(日本語) : 菊池永喜, 杉下知絵, 荒川真智子  
 Username(English) : E. Kikuchi, C. Sugisita, M. Arakawa  
 所属名(日本語) : マグネデザイン(株)  
 Affiliation(English) : magedesign corporation

**1. 概要(Summary)**

GSR 素子の微細化限界の問題を解決するための候補の一つとして名古屋大学先端技術施設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】**

ダイシングソー装置、3元マグネトロンスパッタ装置、RIE エッチング装置、磁気特性評価システム、フェムト秒レーザー加工分析システム、マスクアライナ

**【実験方法】**

マスクアライナなどを用いて GSR 素子を試作した。

**3. 結果と考察(Results and Discussion)**

1ワイヤー素子、2ワイヤー素子、4ワイヤー素子の試作に成功。

**4. その他・特記事項(Others)**

・共同研究者:

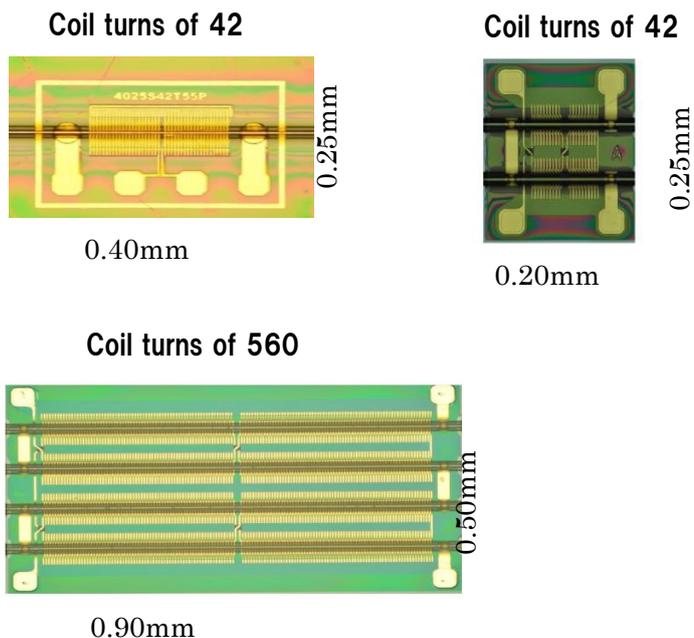
岩田聡教授(名古屋大学 未来材料・システム研究所)  
 加藤剛志准教授(名古屋大学 工学研究科)

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

なし。

**6. 関連特許(Patent)**

本蔵義信, “超高感度マイクロ磁気センサ”,  
 特許第 5839527, 平成 27 年 11 月 20 日.



dry process

Coil pitch of 5.5 μm

Fig. 1 GSR sensor element

課題番号 : F-15-NU-0031  
 利用形態 : 機器利用  
 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, 張海, 満行優介  
 Username (English) : K. Makihara, Z. Hai, Y. Mitsuyuki  
 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)

外部磁場印加時における Fe<sub>3</sub>Si ナドットの局所電気伝導特性を磁性 AFM 探針を用いて評価した結果、磁気抵抗効果が関与した電子輸送変化を室温で観測できた。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

電子ビーム蒸着装置

#### 【実験方法】

p-Si(100)基板上に膜厚~3.0nm の SiO<sub>2</sub>を形成後、Fe(~2.0nm)/Si(~2.0nm)/Fe(~1.5nm)積層構造を電子線蒸着により連続堆積した。その後、60MHz 高周波電力の誘導結合により励起・生成した高密度水素プラズマを用いて、Fe/Si/Fe 積層膜表面に外部非加熱でリモートプラズマ処理を施し、Fe<sub>3</sub>Si ナドット(平均ドット高さ:~8nm, 面密度:5.0×10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>)を形成した。Si 基板裏面には、Al 電極を蒸着形成した。Fe<sub>3</sub>Si ナドットの局所電子輸送特性の評価は、磁性 CoPtCr コート Si 探針(H<sub>c</sub>=220Oe)を用い、外部磁場は、試料直下に磁石を配置することで印加した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

磁性 AFM 探針を用いて測定した外部磁場非印加時における局所電流-電圧特性(Fig. 1)は、Tip バイアス -3.5V 近傍で電流レベルの増大が僅かながら認められるのに対し、初期探針磁化方向と同方向に外部磁場 0.5kOe を印加した場合、-0.3V で大幅な電流レベルの増大が確認された。また、0.5kOe 以上の外部磁場強度では、しきい値電圧の顕著な変化は認められなかった。表面形状像では外部磁場の印加による顕著な変化は認められないことから、Fig.1の結果は探針の物理的接触の変化では説明できない。さらに、探針磁化方向と同方向に印加した後、逆方向磁場 0.5kOe 印加した場合では電流レベルが低減し、再度同一方向に外部磁場を印加した場合、大幅な電流レベルの増大が認められた。これらの結果は、ドットの保磁力より大きな外部磁場を印加した場合、磁性コートAFM 探針と Fe<sub>3</sub>Si ナドットの磁化方向が揃うことで、抵抗が減少し、I-V 特性のしきい値電圧が低減す

ると考えられる。外部磁場 1.5kOe 未満では探針の磁化方向は反転しないことがわかっており[2]、逆方向に外部磁場 0.5kOe を印加した場合に観測された抵抗減少は Fe<sub>3</sub>Si ナドットの磁化が反転し、探針と反平行方向になったためと解釈できる。

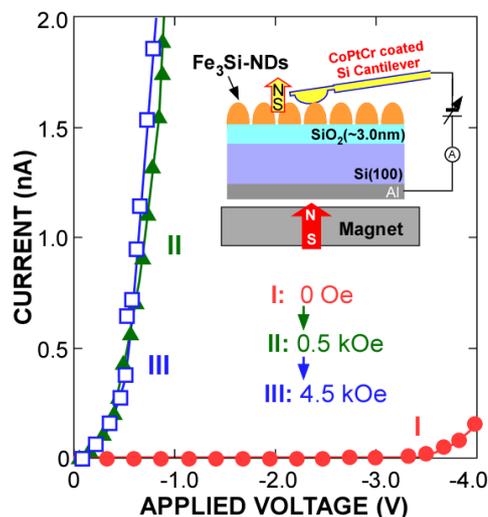


Fig. 1 I-V characteristics of the Fe<sub>3</sub>Si-NDs with and without magnetic field (0.5 or 4.5kOe) at room temperature. A schematic view of an experimental set up for local I-V measurements is shown in the inset.

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

- (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高密度形成した Fe シリサイドナドットの構造および磁化特性評価」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、(於 名古屋国際会議場), 16a-2R-2, 9 月 2015 年

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

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0032  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 細胞培養マイクロデバイスの開発  
Program Title(English) : Development of Cell Culture Microdevices  
利用者名(日本語) : 清水一憲, 山本修平, 今泉裕  
Username(English) : K. Shimizu, S. Yamamoto, Y. Imaizumi  
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)

医薬品開発において、非臨床試験として実施されている平面培養細胞実験や動物実験に代わる技術の開発が求められている。微細加工技術を用いると、時空間的制御した化学・物理刺激を培養細胞に対して負荷することが可能であると考えられ、通常の培養法より高度に生体内環境を模倣することが出来、新たな非臨床試験法になりうると期待されている。本研究では、骨格筋細胞と神経細胞の共培養を行うためのマイクロデバイスを作製することを目的として、名古屋大学の微細加工ナノプラットフォーム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】

レーザー描画装置、フォトリソグラフィ装置、パリレンコーティング装置

### 【実験方法】

レーザー描画装置を用いて、ガラス製のフォトマスクを作製した。次に、そのマスクを用いてフォトリソグラフィを行い、デバイスの鋳型を作製した。まず、Si ウェハ上にスピナーを用いて、ネガティブフォトレジストである SU-8 3050 (MicroChem) の薄膜を形成した。その後、ホットプレートを用いて、100℃で 45 分間加熱した。フォトリソグラフィ装置を用いてラインパターンマスクを用いて露光した。95℃で 5 分間加熱し、SU-8 用現像液で露光していない部分の SU-8 3050 を除去した。

上述の方法で作製した鋳型を用いて、マイクロデバイスを作製した。ポリジメチルシロキサン (PDMS) を鋳型上に注ぎ、75℃で 2 時間硬化させた。硬化したマイクロパターン付 PDMS をポリリジンコートガラスに密着させ、デバイスを完成させた。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製した細胞培養マイクロデバイス内にマウス由来の神経幹細胞を播種し、分化誘導培養を行った。その結果、神経細胞の軸索が十分に伸展し、骨格筋細胞培養を行うチャンバーへと到達していることを確認した。しかし、神経軸索の伸展には神経幹細胞の初期播種数が大いに影響することが明らかになったため、今後は初期播種数の検討やチャンバーサイズの変更が必要であると思われる。

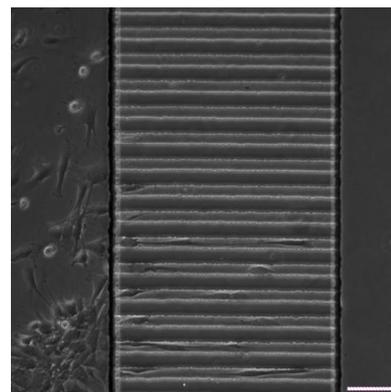


Fig. 1 Cell culture in the developed microdevice.  
Scale bar: 100  $\mu$ m

## 4. その他・特記事項(Others)

- ・科研費 若手 A (26709062)
- ・科研費 挑戦的萌芽 (26630429)

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

山本 修平、清水 一憲、森 英樹、原 正之、本多 裕之、第 67 回日本生物工学会大会、平成 27 年 10 月 26 日 (発表日)。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0034  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : CFRP 熱伝導率測定のための試料製作  
 Program Title (English) : Sample making for thermal conductivity measurement of CFRP  
 利用者名(日本語) : 置塩章悟  
 Username (English) : S. Okishio  
 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)

3σ法を用いた炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の熱伝導率測定を行う際に必要な試料の製作において、微細加工プラットフォームを利用した。試料製作には、金属細線を試料表面に加工する必要があり、主に使用した装置は、フォトリソグラフィに用いるフォトマスクの作成において使用したレーザー描画装置、試料表面へのレジスト塗布、露光において使用したフォトリソグラフィ装置、そして試料表面への金属蒸着において使用した電子ビーム蒸着装置があげられる。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

レーザー描画装置、フォトリソグラフィ装置、電子ビーム蒸着装置

#### 【実験方法】

全ての装置の使用手順に沿って試料の製作を行った。レーザー描画においては CAD データを作成し、フォトマスクブランクに加工を行った。フォトリソグラフィ装置においては、レーザー描画を行い、製作したフォトマスクを利用してレジストを塗布した試料に露光を行った。その後エッチングを行い、その試料に電子ビーム蒸着装置を利用してアルミニウムを蒸着した。最後に溶液を用いて剥離を行い、所定の形状でのアルミニウム細線の金属表面への加工を達成した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 に加工を行ったパターンを示す。このパターンを 0 度、45 度、90 度と回転させたものをフォトマスクに加工し、露光を行った。完成した試料の一つを Fig.2 に示す。一つの試料表面にアルミニウム細線が 3 つのパターンで蒸着されているのがわかる。

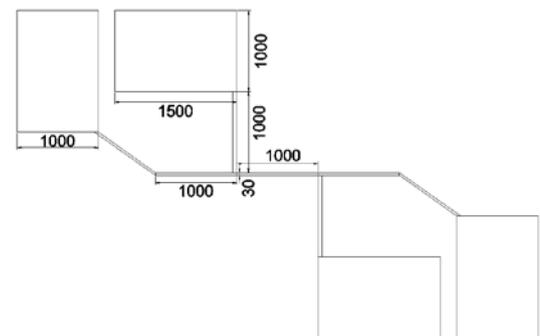


Fig. 2 Pattern of the Aluminum (μm)

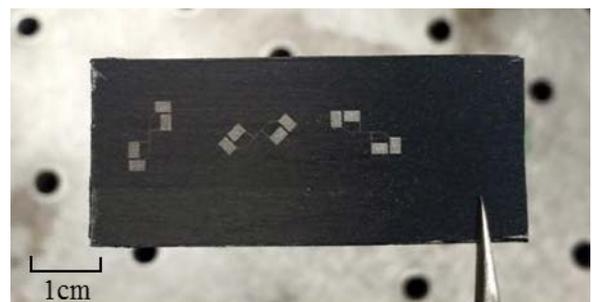


Fig. 1 Completed sample

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

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

なし。

課題番号 : F-15-NU-0035  
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) : C. 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)

エラスチン類似ポリペプチド (Elastin-Like Polypeptide; ELP) は、細胞外マトリックスタンパク質であるエラスチンに見られるアミノ酸配列を含む人工ポリペプチドであり、自己集合性やエントロピー弾性を示すユニークな材料として注目されている。なかでも、エラスチンのアミノ酸配列に見られる 2 種類の特徴的な疎水性ドメインを単純化したブロックポリペプチドである ELP-1 は、温度刺激により水中で数珠状のナノファイバーへと自己集合する性質を持つ。ELP-1 のナノファイバーは、エラスチン含有組織と類似する力学特性を持つ細胞足場材料として期待されるが、低温での構造安定性や細胞接着性が不足していた。本研究では、ELP-1 に種々の機能性モチーフを付加した融合ポリペプチドである ELP2-4 を作製して足場材料としての性能向上を目指した。ELP-2 では、ELP-1 の C 末端に架橋反応が可能なアミノ基を持つ KAAK モチーフを付加した。ELP-3 においては、この架橋モチーフに加えて細胞接着性モチーフである GRGDS 配列を付加した。ELP-4 では、ELP-3 の N 末端にさらに架橋モチーフを導入した。付加したモチーフが ELP-1 のファイバー形成能にどのような影響を与えるかを調べた。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

原子間力顕微鏡(日本 Veeco 製 NanoMan VS-1N)

### 【実験方法】

エラスチン類似ポリペプチド(ELP-2, 3, 4)粉末を純水に溶解して 45 °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)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水中、45 °C で 1 週間保持したあとに得られた集合体の AFM 像を Fig. 1 に示す。ELP-2 および ELP-3 からは数珠状のナノファイバーが観察された (Fig.1 a and b)。ELP-3 のファイバー径は ELP-2 より細かった。一方、ELP-4 は粒子の凝集体のみを生じ、ファイバーを形成しなかった (Fig.1 c)。このことから、ELP-1 の C 末端に機能性モチーフを付加した

ELP-2 と ELP-3 は、ELP-1 と同様のファイバー形成能<sup>1)</sup>を持ち、付加配列が長くなるほどファイバー径が減少する傾向を示した。多数の機能性モチーフを導入した ELP-4 ではファイバー形成が阻害されることがわかった。ELP-2 及び ELP-3 からなるファイバーは細胞足場として有用な素材であると期待できる。

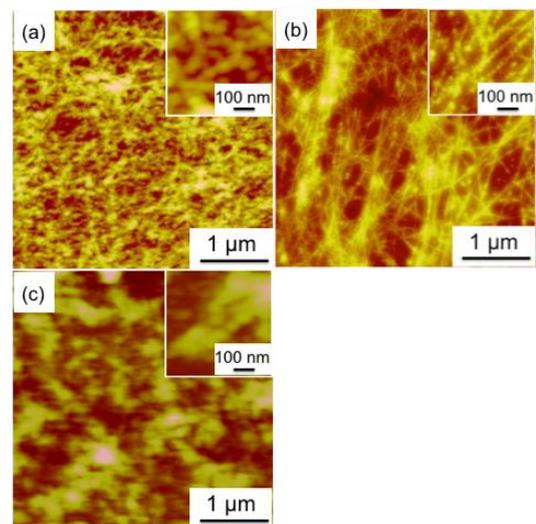


Fig. 1 AFM images of the assembled structures of (a) ELP-2, (b) ELP-3, and (c) ELP-4.

## 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)

- 1) D. H. T. Le, 川上麗子, 大久保達也, 大槻主税, 鳴瀧彩絵, 機能性モチーフを付加したエラスチン類似ブロックポリペプチドの開発, 第64回高分子討論会, 東北大学, 2015年9月15~17日。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0036  
利用形態 : 機器利用  
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 未来材料・システム研究所  
Affiliation(English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, 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、CNT 薄膜に基づく超高感度 CNT バイオセンサを実現するなどの成果を得た。

## 2. 実験(Experimental)

### **【利用した主な装置】**

走査型電子顕微鏡、レーザー描画装置、ICP エッチング装置、段差計

### **【実験方法】**

電気伝導性と表面清浄性の高いCNT 薄膜を用いて楕型電極を作製し、電気化学的特性の評価、および選択的ドーパミン検出の実証を行った。微細加工プロセスを用いて、ポリエチレンナフタレート(PEN)基板上に CNT 楕形電極を作製した。浮遊触媒化学気相成長法により成長した CNT を直接メンブレンフィルタにより収集し、基板上に転写することにより清浄な CNT 薄膜を形成した。素子プロセスによる CNT 薄膜の汚染を防ぐため、プロセス中は CNT を SiO<sub>2</sub> により保護した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

シアン化鉄イオンのサイクリックボルタンメトリ(CV)を行い、作製した CNT 楕形電極の特性を評価した。CV において generator 電流、collector 電流ともに典型的な定常電流応答波形を示し、redox cycle の収集効率率は 92.4 % であった。単一の平面電極の場合に比べ、信号電流は 14 倍であった。作製した電極を用いて CV によりドーパミンの検出を行った。10 nM から 1 μM 程度の領域において線形な応答を確認した。また、高濃度のドーパミン中で

繰り返し測定を行い、電極の汚染耐性の評価を行ったところ、CNT 電極は金電極よりも優れた汚染耐性を持つことを確認した。

さらに、生体内でドーパミン検出を行う際に主な阻害物質となる L-アスコルビン酸の存在下においてドーパミンの選択的検出を行った。楕形構造において、可逆な酸化還元反応を持つ物質は redox cycle により増幅された酸化電流と還元電流が観測されるが、一方、不可逆な酸化還元種の場合は redox cycle が生ずることなく、酸化電流または還元電流のみが検出される。L-アスコルビン酸は不可逆な酸化反応を生ずることから、L-アスコルビン酸存在下においてドーパミンの検出が可能となる。collector 側(還元電流)の CV 波形から推定される L-アスコルビン酸存在下におけるドーパミン検出限界は~10 nM であった。

## 4. その他・特記事項(Others)

なし。

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

- (1) Y. Ohno, 5th Int. Conf. on Nanotek & Expo, 2015.11.17, San Antonio, USA [Keynote]
- (2) Y. Ohno, The 6th A3 Symp. on Emerging Materials Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, 2015.11.11, Fukuoka, Japan [Invited]
- (3) Y. Ohno, 4th Int. Conf. and Exhibition on Materials Science and Engineering, 2015.09.15, Orlando, USA [Keynote]

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0037  
 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) : Advance nano-processes for next-generation nano-scaled 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)

プラズマエッチング、薄膜堆積、新規ナノ材料合成をはじめとしたプラズマナノテクノロジーに関する研究を通じて、次世代ナノデバイス製造のための高度機能プロセスの実現を目指した研究を行う。特に合成・加工された薄膜表面の形状や組成の分析を行い、反応性プラズマで生成される活性種の材料表面での反応メカニズムを解明するとともに、合成した薄膜・材料のデバイス化に向けた電気特性の評価などを実施する。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

二周波励起プラズマエッチング装置

#### 【実験方法】

プラズマナノ工学研究センター所有の 2 周波エッチングチャンバーにて、GaN 膜のエッチングを行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1と 2 にエッチング深さと表面凹凸の観察結果を示す。

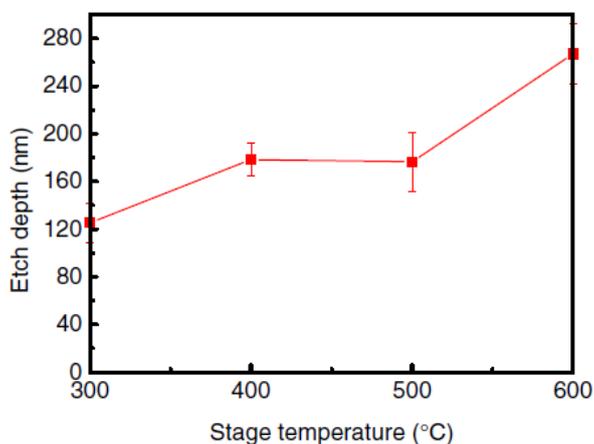


Fig. 1 Dependence of etch depth of plasma-etched GaN films on stage temperature <sup>1</sup>.

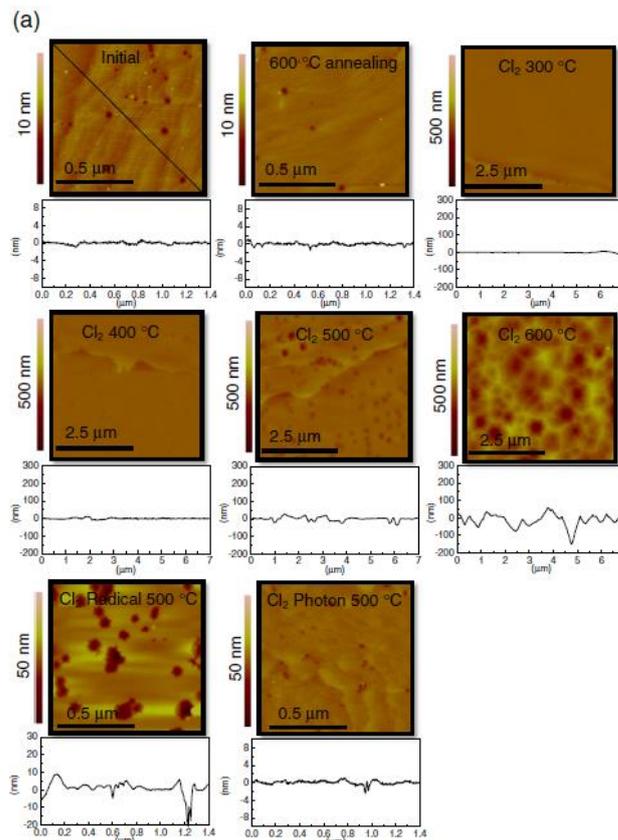


Fig. 2 AFM images and line profiles of surfaces of the plasma-etched GaN films <sup>1</sup>

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

(1) Z. Liu et al., Japan. J. Appl. Phys. 54, 06GB04 (2015)

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

(1) Z. Liu et al., Japan. J. Appl. Phys. 54, 06GB04 (2015)

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0038  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 有機電子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 organic electronic materials  
利用者名(日本語) : 岸田英夫、後藤貴哉  
Username (English) : H. Kishida, T. Goto  
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)

共役系高分子のドーピング状態における電子の応答を光学的に研究している。共役系高分子にドーピングを行うとポーラロンと呼ばれる電荷キャリアが高分子主鎖上に生成することがある。ドーピングされていない状態では可視光領域に強い光吸収を示すが、ドーピングにより可視光領域から赤外光領域にわたる広いエネルギー領域において、ポーラロンに由来する特徴的な吸収を示す。ドーピング状態について光学測定を行うことにより、電荷キャリアの性質を明らかにする。この研究に必要な薄膜の評価において、本プラットフォームの装置を利用した。

### 2. 実験(Experimental)

#### **【利用した主な装置】**

段差計 Dektak150

#### **【実験方法】**

本プラットフォームの装置である段差計を用いて、高分子薄膜の膜厚測定を行った。薄膜の一部を剥離し、その部分における段差を測定し膜厚とした。膜厚のデータは光学定数を求める際に用いる。

上記以外の試料作製および光学測定は利用者の所属研究室において行った。試料は、ジオクチルフルオレンとベンゾチアジアゾールからなるドナーアクセプター型共役系高分子 F8BT である。スピコート法により CaF<sub>2</sub> 基板上に無配向薄膜を作製した。膜厚測定は無配向状態について行った。この膜をラビング処理することにより配向薄膜を得ることができる。ドーピングは薄膜をドーパント溶液に浸すことにより行った。分光測定は、分光光度計および顕微ラマン分光装置を用いて行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

無配向薄膜および配向薄膜の吸収スペクトルを測定した。その結果、ラビング方向に高分子主鎖が配向し、ポーラロン状態は高分子鎖方向の偏光に対して強い吸収を示すことが分かった。さらに、ドーピング状態のラマン散乱測定を行い、ドーピング濃度に依存したラマン散乱スペクト

ルの変化を明らかにした。これまで、ドナーアクセプター型ではないいわゆるホモポリマーの典型物質であるポリチオフェンのドーピング状態の光学応答についても研究してきた。そのデータと比較することにより、ドナーアクセプター型共役系高分子のポーラロン状態について明らかにすることができた。これらの知見をもとに、ポーラロンの光励起状態の詳細な理解へ向けて、研究を展開している。

### 4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者: 小山剛史、中村優斗 (名古屋大学大学院工学研究科)

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

- (1) Takeshi Koyama, Taiki Matsuno, Yasunori Yokoyama and Hideo Kishida, "Photoluminescence of poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)/poly(styrenesulfonate) in the visible region", *Journal of Materials Chemistry C* **3**, (2015) 8307–8310.
- (2) 後藤貴哉、小山剛史、岸田英夫、"ドナーアクセプター型共役系ポリマーF8BTの配向薄膜の光学応答"、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月14日。
- (3) Hideo Kishida, "Charge Dynamics in Doped Conjugated Polymers Studied by Various Laser Spectroscopic Methods", India-Japan Expert Group Meeting on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJEGMBE), 2015年12月24日。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0039  
 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, B. Siyoung, 天野浩  
 Username (English) : J. Byungoh, B. Siyoung, H. Amano  
 所属名(日本語) : 名古屋大学未来材料・システム研究所  
 Affiliation (English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, 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。光デバイスとして窒化物半導体はこのように大きな成果を挙げている一方で、電子デバイスとしてもその物性から注目を集めている。高耐圧デバイスの作製に向けて多くの研究がなされているが、GaN では残留キャリア密度を下げられないため、10kV 程度の耐圧が実現されていない。SJ 構造によると、電界を均一化出来るためこのような高耐圧が可能になると考えられる。SJ 作製においては、通常イオン注入やエッチングが用いられるが、窒化物半導体では技術が確立されていない。そこで、本研究ではナノコラム構造を成長し埋め込むことにより SJ 構造の作製を目指す。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡, 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ドット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.1 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)-c)では穴径として 460nm, d)-f)では 190nm を用いている。この時、ALE 成長のサイクル数を 164~1000 サイクルまで変化し、成長プロセスを観察した。初期成長において、どちらのパターンを用いた場合でも、均一な成長が可能であった。穴径が大きい場合

はトップに六角錐の形状が見られているが、190nm では c 面成長していることが分かる。このことから、穴径を変えることで成長モードが変わっており、小さい系の方がより高速に縦方向成長していることが明らかとなった。成長サイクルを伸ばしていくと、460nm 穴径の場合は、1000 サイクルで 4 $\mu$ m 程度であるのに対して、190nm 径の場合 10 $\mu$ m を超える成長が可能であった。10kV 耐圧を得るためには、20 $\mu$ m 程度の成長が必要であるため、穴径を細くした高速成長、長時間成長により、長尺成長を検討していく予定である。

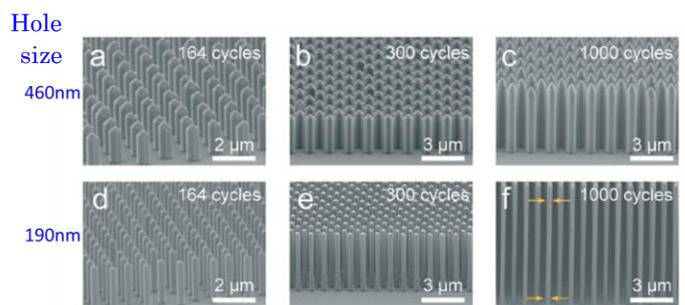


Fig.1 GaN nanocolumns grown by MOVPE. a)-c) 460nm d)-e) 190nm diameter pattern with 164, 300, 1000 cycles growth, respectively.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

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

(1) SY Bae, BO Jung, K Lekhal, SY Kim, JY Lee, DS Lee, M Deki, Y Honda, and H. Amano, "Highly elongated vertical GaN nanorod arrays on Si substrates with an AlN seed layer by pulsed-mode metal-organic vapor deposition" CrystEngComm (2016) Vol. 18, 1505-1514

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0040  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : マイクロロボットの開発  
Program Title (English) : Development of Micro-robot  
利用者名(日本語) : 市川明彦  
Username (English) : A. Ichikawa  
所属名(日本語) : 名城大学理工学部  
Affiliation (English) : Department of Science and Engineering, Meijo University

### 1. 概要(Summary)

当研究室で作成しているオンチップマイクロロボット作成のために、ナノテクプラットフォーム事業に登録されているマスク作製機器を使用し、高精度なオンチップロボット作製を実現した。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

レーザー描画装置一式、両面露光用マスクアライナ、レーザー描画装置

#### 【実験方法】

実験においては、レーザー描画装置一式、露光装置両面露光用マスクアライナ、D-UV 等を用いて、製作を行った。当研究室で研究開発を行なっているマイクロロボットは形状が複雑でかつ、複数のレイヤー処理が必要なものもある。その中で、マイクロロボットとして把持機構を有するマイクロロボットを作製しており、その作製のためのマスク作製をレーザー描画装置にて作製した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製したマイクロロボットを Fig.1 に示す。このマイクロロボットは梁構造を有しており、それを磁石で駆動することで先端部分を開閉することが可能となる。そのため、その梁構造を比較的



Fig.1 Micro-robot made of Si

広い範囲で高精度に作製する必要がある。Fig.1 に示しているものでは 30 ミクロンの梁が約 1cm の長さで作製されている。結果として、先端の開閉を実現し、これにより細

胞操作を実現した。

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

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

- (1)大矢智之, 市川明彦, 大原賢一, 福田敏男, ロボティクスメカトロニクス講演会 2015, 平成 27 年 5 月
- (2)榊原涼太, 市川明彦, 大原賢一, 竹内勝, 福田敏男, 平成 27 年 5 月
- (3)市川明彦, 伊藤隆博, 下垣外浩平, 久保貴, 福田敏男, 次世代脳血管内治療のための弁付きハイブリッドフラクタルステントの研究, 日本機械学会論文集, Vol.81, No.830, DOI: 10.1299/transjsme.14-00635, 平成 27 年 10 月

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0041  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 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  
Program Title (English) : Research of Medical Micro-devices and Micro-fluidic devices  
利用者名(日本語) : 榊原涼太, 大矢智之, 藤原崇史, 服部守, 岩本佑汰, 福田敏男  
Username (English) : R. Sakakibara<sup>1</sup>, T. Ohya, T. Fujiwara<sup>1</sup>M. Hattori, Y. Iwamoto and T. Fukuda  
所属名(日本語) : 名城大学理工学部  
Affiliation (English) : Department of Science and Engineering, Meijo University

## 1. 概要(Summary)

当研究室で作成している医療用デバイス, マイクロ流体チップ作成のために, ナノテクプラットフォーム事業に登録されているレーザ描画装置一式, 両面露光用マスクアライナ等を使用し, 高精度なデバイス作製を実現した.

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

レーザ描画装置一式, 両面露光用マスクアライナ

### 【実験方法】

実験においては, レーザ描画装置一式, 両面露光用マスクアライナ, D-UV 等を用いて, 製作を行った. マイクロ流体チップについては, SU-8 により型を作成した. その型の作成には, マスク作成装置にて, クロムマスクを作製した. SU-8 をシリコンウエハーに塗布し, そのマスクをもちいて, 露光装置にて露光を行い, 高さ約 120 ミクロンの型を作成した. その型に高分子素材である PDMS を流し込み型の形状を転写することで, 高精度な流路の作成を実現した.

また, マイクロスケールでの細胞組み上げのためのチップとして, ゲルを融解しマイクロチャネルを作製するチップの作成を行った. これには, マスク作成装置, 露光装置, スパッタリング装置を用いた.

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製したマスクを Fig.1 に示す. 今回作成したマイクロ流路では, 作成した微小構造体を組み上げる必要があり, 精度として, 数ミクロンオーダーの精度が必要となる. また, 作成した SU-8 の型を Fig.2 に示す. 本研究では, 2 層構造のマイクロ流路が必要となるため, 同様の型を 2 個作製し, 段露光を行っている. 露光には MBJ-3 を用いて, アライメントを行い, 位置合わせを行った. また, 厚みについて, 段差計を用いてレジストの厚みを計測し, 高さ方向の制御を行っている.

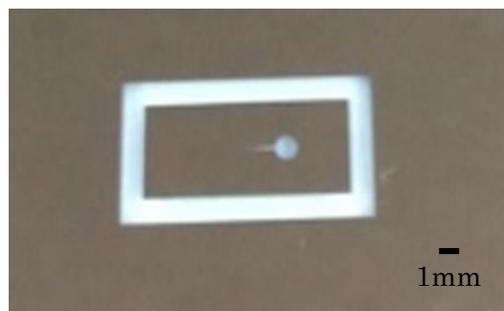


Fig.1 Cr mask for

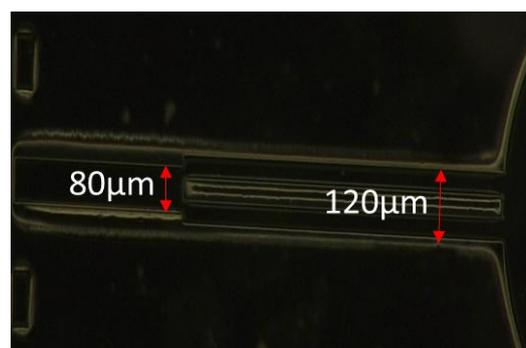


Fig.2 Su-8 mold

## 4. その他・特記事項(Others)

なし.

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

- (1) 大矢智之, 市川明彦, 大原賢一, 福田敏男, ロボティクスメカトロニクス講演会 2015, 平成 27 年 5 月
- (2) 榊原涼太, 市川明彦, 大原賢一, 竹内勝, 福田敏男, 平成 27 年 5 月
- (3) 市川明彦, 伊藤隆博, 下垣外浩平, 久保貴, 福田敏男, 次世代脳血管内治療のための弁付きハイブリッドフラクタルステントの研究, 日本機械学会論文集, Vol.81, No.830, DOI: 10.1299/transjsme.14-00635, 平成 27 年 10 月

## 6. 関連特許(Patent)

なし.

課題番号 : F-15-NU-0042  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : プラナーパッチクランプ基板の開発  
 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 μm 径の貫通孔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 μm のパターン形成の時に用いるフォトマスクをレーザー露光装置で作成した。

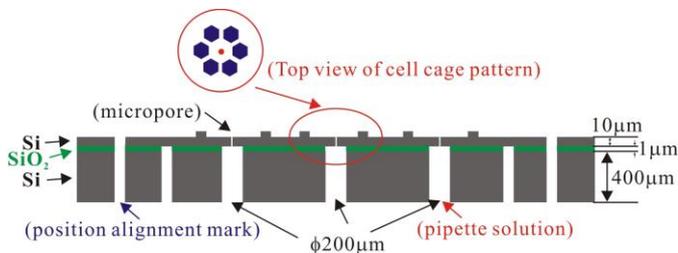


Fig. 1 Cross section of the incubation-type planar patch-clamp chip, and the top view of the cell cage pattern.

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

フォトリソグラフィ装置、段差計

#### 【実験方法】

SOI(Silicon on insulator)基板を使用して、底面の 200μm の穴をボッシュプロセスに形成し、同時に位置合わせのパターンも形成します。表面はフォトマスクを利用し、位置合わせのパターンを形成します。その後分子研のマスクレス露光装置を利用し、2 μm の微細貫通孔パターンをSi基板表面にレジストパターンを形成し、その後ボッシュプロセスにより、微細貫通孔を形成した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

計画通り実験を行った。プレーナパッチクランプの装置を利用し、微細貫通孔の電気的な導通テストを行った。実験の時、基板表面の Si のエッチング速度を段差計を利用し、Fig.2 の様に測定した。

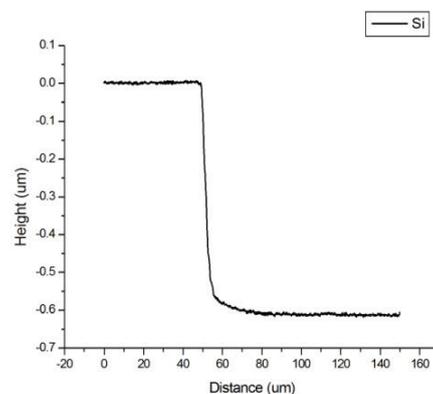


Fig.2 Si etching rate after 5 min ashing.

### 4. その他・特記事項(Others)

・CREST(JST)「培養型プレーナパッチクランプ」

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

- (1)王志宏ら, ナノ学会第 13 回大会, 2015 年 5 月 11 日 ~13 日, 東北大学, 仙台市
- (2)Zhihong Wang *et al.*, 応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日~16 日, 名古屋
- (3)Zhihong Wang *et al.*, 9th International Symposium on Nanomedicine (ISNM2015), Dec., 10~12, 2015, 三重大学, 三重県

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

利用課題番号 : F-15-NU-0043  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 出力光ファイバーと接続した導光板に密着させる太陽電池に関する研究  
Program Title(English) : The study related to a solar cell is adhered to the light-guiding plate which is connected to the output optical fiber  
利用者名(日本語) : 瀧本理<sup>1)</sup>, 草野雄也<sup>2)</sup>, 元廣友美<sup>3)</sup>  
Username(English) : S. Takimoto<sup>1)</sup>, Y. Kusano<sup>1)</sup>, T. Motohiro<sup>3)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院工学研究科, 2) 株式会社豊田中央研究所, 3) 名古屋大学 グリーンモビリティ連携研究センター  
Affiliation(English) : 1) Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2) Toyota Central R&D Labs., Inc., 3) Green Mobility Collaborative Research Center, Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

有機・無機系薄膜太陽電池であるペロブスカイト太陽電池の構造解析に、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリーの設備を利用した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

走査電子顕微鏡(日立 S4300)、段差計(アルバック Dektak150)

### 【実験方法】

電界放出型走査型電子顕微鏡を用いて、ペロブスカイト太陽電池セルの断面構造観察や、段差計 Dektak を用いて各層の膜厚測定を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

ペロブスカイト太陽電池セルの断面構造を、走査型電子顕微鏡で観察した結果 Fig. 1 の画像が観察できた。

各層をガラス基板上に成膜したものの膜厚を Dektak で調査した。緻密チタン層が 80-100 nm、多孔質な酸化チタン層が 400-500 nm、spiro-OMeTAD 層が 300-500 nm 程度であることを確認した。これの膜厚の一致性から、走査型電子顕微鏡での観察は妥当であり、ペロブスカイト太陽電池セルができていると考えられる。

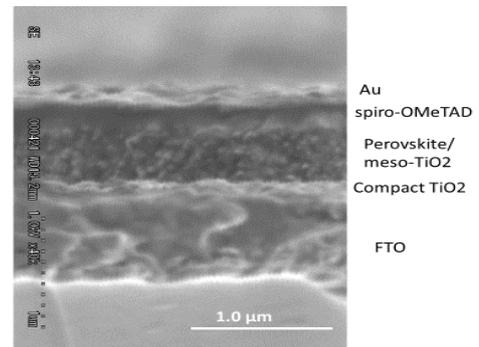


Fig. 1 Cross section of Perovskite solar cell observed by electron scanning microscope.

## 4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

(1)宮坂力:現代科学 24-29 (2014)

(2)Dai Xiaoyan, Shi Chengwu, Zhang Yanru, Wu Ni: J. Semicond., 36(7), 074003-1-4 (2015)

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

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0044  
 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 Power Device  
 利用者名(日本語) : 武田恭英  
 Username (English) : 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リーク電流値の比較を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

ICP エッチング装置, 段差計

#### 【実験方法】

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, 素子分離を ICP エッチングによるものとボロンイオンの注入によるものを作製した後, リーク電流の比較を行った。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 120nm のエッチング量)

ボロンイオンの注入条件(加速エネルギー/ドーズ量):  
 ①低エネルギー/1E+14atoms/cm<sup>2</sup>, ②低エネルギー/1E+15, ③中エネルギー/1E+14, ④中エネルギー/1E+15

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 に加速エネルギーが低い(ドーズ量は 1E+14, 1E+15atoms/cm<sup>2</sup> の 2 水準)ときと, ICP エッチングにより素子分離を行ったときのリーク電流を示す。図中の ref が ICP エッチングによるものである。同様に Fig.2 に中程度の加速エネルギーの場合のリーク電流を示す。

加速エネルギーが低いときのリーク電流値は ICP エッチングによる素子分離の場合に比べて大きい。中程度のエネルギー, 1E+14 atoms/cm<sup>2</sup> の場合も同様である。

本実験からボロンイオン注入による素子分離によってリーク電流を ICP エッチングによる素子分離と同等以下とするには, 少なくとも中程度の加速エネルギーと 1E+15 atoms/cm<sup>2</sup> のドーズ量が必要であることがわかった。

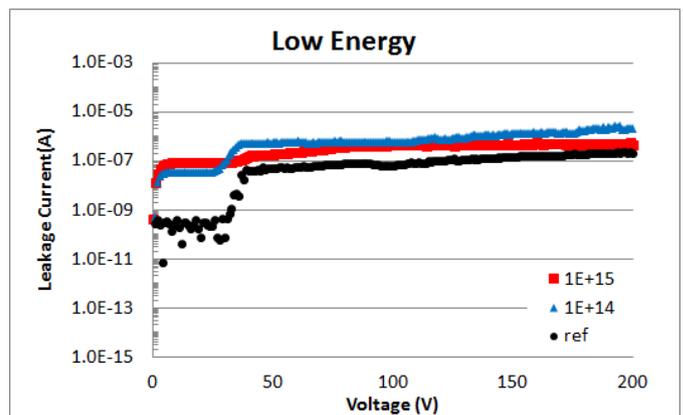


Fig.1 Leakage Current (ICP vs Low Energy Implantation)

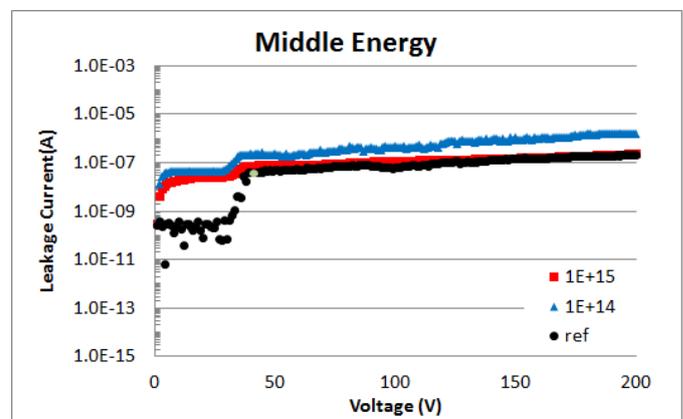


Fig.2 Leakage Current (ICP vs Middle Energy Implantation)

### 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-15-NU-0047  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 超臨界流体を利用した貧溶媒化法による微粒子製造  
 Program Title (English) : Microparticulation of valuable substances by supercritical fluid  
 利用者名(日本語) : 後藤元信, N. Tcareva, 上森千穂  
 Username (English) : M. Goto, N. Tcareva, C. Uemori  
 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)

超臨界二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と医薬品成分であるアセトアミノフェン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、溶媒溶存溶質を超臨界 CO<sub>2</sub>で貧溶媒化することで、医薬品素材のサブミクロン粒子を作成した。その他に、カロテノイドとしてβ-カロテンやリコペンの微粒子化を行った。

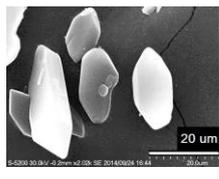
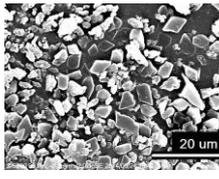
Concentration	10 mg/ml	7.5 mg/ml
35°C 10 MPa Solvent 0.5 mL/min, CO <sub>2</sub> 10 ml/min		

Table 1 Effect of solute concentration.

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡

#### 【実験方法】

溶質を有機溶媒(DMF)に溶解した原料溶液と超臨界二酸化炭素を 2 台の高圧ポンプで同軸ノズルから微粒子晶析槽に供給し、生成した微粒子をフィルターで回収した。使用する微粒子化槽を円柱型とチューブ型を比較して、生成する粒子にどのような影響が与えられるかを検討した。圧力 10, 12.5, 15 MPa、温度 35, 40, 50°C で、溶液流量(0.25~0.1 mL/min)、超臨界 CO<sub>2</sub> 流量(10~20 mL/min)、溶媒濃度(7.5 , 10 mg / ml)の条件域において溶媒として DMF を用いて、得られるアセトアミノフェン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。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

ほとんどの実験条件下で微粒子を得ることができた。微粒子化の結果の例に示す。圧力の影響では、低圧の方が粒子径は小さくなる傾向にあった。アセトアミノフェンの溶媒中の濃度の影響は大きく、Table1 に示すように、低濃度で小さい粒子が得られた。本実験条件下で得られた最適な微粒子は Table2 に示すように数百ナノ程度の粒子が得られた。

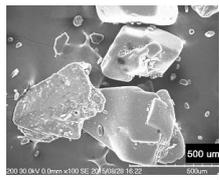
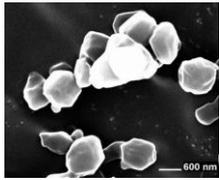
	Raw material	Micronized particle
50°C 10 MPa Solvent 0.25 mL/min, CO <sub>2</sub> 20 ml/min		

Table 2 Best results.

### 4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者: Siti Machmudah、Wahyudiono  
 (名古屋大学大学院工学研究科)

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

- (1) N. Tsareva, H. Nerome, H. Kanda, M. Goto,  
 Joint Int. Symp. on Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution and e-Asia Functional Materials and Biomass Utilization,  
 平成 27 年 10 月 1 日
- (2) 後藤元信、根路銘葉月、N. Tsareva、  
 S. Machmudah、Wahyudiono、神田英輝、化学  
 工学会第 80 年会、平成 27 年 3 月 20 日

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0049  
利用形態 : 共同研究  
利用課題名(日本語) : 微細加工とロボット技術を基盤とする細胞の機械特性計測  
Program Title (English) : Measurement of cellular mechanical characteristics based on robotics and micro-nano processing technologies  
利用者名(日本語) : 杉浦 広峻, 伊藤 啓太郎, 田代 和也, 萩原 浩, 長谷川 敬晃  
Username (English) : H. Sugiura, K. Ito, K. Tashiro, H. Ogihara, A. Hasegawa  
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)

生体機能の解明や医療, 創薬を目的として, 生体組織を細胞レベルで分析する研究が活発に行われている. 特に, 細胞の特性を決定づける要因として, 細胞と細胞外基質, または細胞同士の機械的な相互作用に着目した研究が数多く報告されている. そのため, 単一細胞レベルでの制御性の高い機械的な刺激の印加や, 刺激に対する応答解析を実現する工学的な手法は, 生体組織の状態を判断する上で非常に重要な役割を果たしている. 従来刺激の印加や応答解析には, マイクロマニピュレータや AFM が用いられてきた. マイクロマニピュレータによる計測は, 細胞の拘束, 3 次元的な操作の必要性があるため, 計測手順が煩雑であり, 大量のサンプルの計測を行うことが困難である. AFM による計測は, 高精度な計測ができる反面, 計測対象は接着細胞に限定されるため, 培地に対する接着状態が計測結果に影響することがわかっている.

そこで我々は, MEMS 技術を用いたロボット統合型マイクロ流体チップによる計測手法を提案してきた. この計測系は, 計測精度, 操作性を両立した計測を行うことを目的としている. 浮遊状態にした細胞を流体圧により搬送することで, マイクロマニピュレータのような計測構造を細胞に位置合わせする煩わしさを軽減できる. また AFM と同様に, 板ばね状の梁により, 細胞の変形に対する反力の応答計測を実現できる. さらにマイクロ流体チップは, 準閉空間であるため, 細胞に対する乾燥や汚染などの計測以外の外乱の影響を低減できると考えられる. この計測手法を用いて 10  $\mu\text{m}$  オーダの動物性真核細胞を浮遊した状態で計測することに成功した.

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ, ICP エッチング装置一式, ダイシングソー装置, スパッタリング装置一式, 3次元レーザ・リソグラフィシステム一式, 小型微細形状測定機一式, デジタルマイクロスコープ一式, Deep Si Etcher, リアクティブイオンエッチング装置

#### 【実験方法】

シリコン基板, ガラス基板上に製膜したフォトレジストを, リソグラフィ装置によってパターンニング, ドライエッチング装置によってエッチングを繰り返し, 適宜スパッタリング装置による犠牲層の積層や, プラズマ支援接合によるパッケージングなどを経て, マイクロ流体チップを作製した.

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

直方体形状のシリコンプローブを側壁に2つ設置した中空か同構造をもつマイクロ流体チップの設計に成功した(Fig.1). 例としてAFMでよく計測されているMDCK細胞に関して弾性定数を同定し単一浮遊状態で500Pa程度と計測できた.

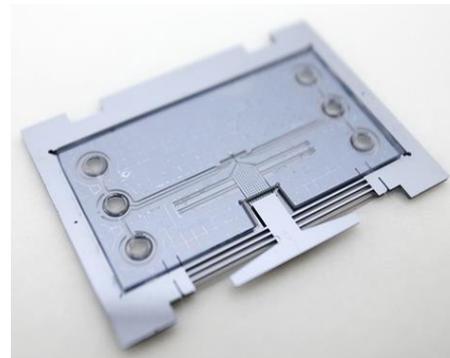


Fig. 1 Fabricated Microfluidic chip.

### 4. その他・特記事項(Others)

- ・共同研究者: 新井 史人(名古屋大学微細加工 NPF)
- ・参考文献

- (1) On-chip measurement of cellular mechanical properties using moiré fringe, Hiroataka Sugiura, Shinya Sakuma, Makoto Kaneko, Fumihito Arai, IEEE International Conference on Robotics and Automations 2015 (ICRA 2015) in Seattle(the United States)
- (2) Hiroataka Sugiura, Shinya Sakuma, Makoto Kaneko, Fumihito Arai "On-Chip Method to Measure Mechanical Characteristics of a Single Cell by Using Moiré Fringe," Micromachines, Vol. 6, pp. 660-673, 2015

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

なし.

### 6. 関連特許(Patent)

なし.

課題番号 : F-15-NU-0050  
利用形態 : 共同研究  
利用課題名(日本語) : オンチップ細胞計測を基盤とする光合成細胞の外部刺激応答特性の解明  
Program Title (English) : Measurement of responsive properties of photosynthetic cell by On-Chip Robotics Technology  
利用者名(日本語) : 長谷川 貴之, 鍵山 周一郎, 佐藤 彩夏  
Username (English) : T. Hasegawa, S. Kagiya, A. Sato  
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)

マイクロ流体チップとロボットをオンチップで統合し、光合成によりバイオフィルム(多糖)を形成するラン藻に様々な外部刺激を与えた際の応答特性を解明することを目的とする。このためにオンチップ細胞計測基盤を確立し、遺伝子操作したラン藻に対して様々な外部刺激(力刺激, pH など)を与えた後に、単一細胞レベルで応答を計測することで、ラン藻の応答特性や糖の形成を評価し、遺伝子の機能を特定する。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ、レーザ描画装置一式、スパッタリング装置一式、ICP エッチング装置一式、ダイシングソー装置、Deep Si Etcher

### 【実験方法】

まずダイシングソーを用い、ウエハから矩形の基板を切り出す。両面露光用マスクアライナを用いて、シリコン基板、ガラス基板上のフォトリソをパターンニングする。なおパターンニングでは、レーザ描画装置を用いて作製したフォトマスクを利用した。その後、スパッタリング装置や各種エッチング装置を用いることで、成膜およびエッチングを行い、基板を加工する。途中、ウエハ接合装置を用いてシリコン基板とガラス基板の接合を行うことで、オンチッププローブを有するマイクロ流体チップを作製した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

細胞の機械的特徴量計測には、細胞を計測部へ搬送することと、搬送した細胞を変形させ細胞の変形量とそのときの細胞の反力を計測することが必要となる。当研究室ではマイクロ流体チップ内で卵子を流体力で搬送し、オンチッププローブを磁気駆動することでウシ卵子(150  $\mu\text{m}$ )の機械的特徴量の連続計測に成功している。しかしながら、光合成細胞であるラン藻のように直径 2~3  $\mu\text{m}$  と非常に小さい細胞の機械的特徴量計測のためには、高精度な位置決め技術と細胞の大きさにあった薄いプローブが必要となる。

オンチッププローブの作製には、デバイス層-中間酸

化膜層-基板層の3層からなるSOIウエハを用いた。薄いオンチッププローブと力センサは微細加工技術を用いてデバイス層に形成され、中間酸化膜層を介しオンチッププローブとつながった厚いシリコン基板層をチップ外部のピエゾアクチュエータで押すことにより、オンチッププローブを直接駆動できる構造とした。

作製したチップを用いてラン藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803)の機械的特徴量計測を行った。まずラン藻の計測部への搬送には、我々の研究グループにて以前開発したホログラフィック光ピンセットシステム(HOTシステム)を用いることで、ラン藻の三次元操作・位置決め、計測部へ搬送した。その後、チップ外部のピエゾアクチュエータによりオンチッププローブを駆動し、対象のラン藻を力センサに押し当てた。サンプリングモアレ法を利用して、そのときのプローブと力センサの変位を計測し、細胞の変形量と反力を計測することでラン藻の機械的特徴量計測を行った。計測結果に対し、ヘルツの接触応力モデルを適用することで、ラン藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803)のヤング率は100 kPa程度であることが分かった。

## 4. その他・特記事項(Others)

- ・共同研究者:新井 史人(名古屋大学微細加工 NPF)
- ・参考文献

- (1) T. Hasegawa, S. Sakuma, K. Nanatani, N. Uozumi, and F. Arai, 2015 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), p. 6033-6038, Oct. 1<sup>st</sup>, 2015
- (2) 長谷川貴之, 佐久間臣耶, 七谷圭, 魚住信之, 新井史人, 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会(ROBOMECH2015), 1P1-P07, 平成27年5月18日

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

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0051  
利用形態 : 共同研究  
利用課題名(日本語) : 振動誘起流れによる非接触三軸姿勢制御を用いた卵細胞の非侵襲活性評価への挑戦  
Program Title (English) : Oocyte analysis using vibration-induced whirling flow  
利用者名(日本語) : 中原 康, M. Gallab  
Username (English) : K. Nakahara, M. Gallab  
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, 不妊治療成功率の向上を目的として, 卵子の受精能や着床能などの評価に関する研究が多く行われている。従来は形態分析など画像情報に基づいた評価方法が用いられてきたが, より定量的な評価手法として, 卵子の機械的な特徴量に基づいた評価方法に関する研究が行われてきた。卵子の機械的な特徴量は, 卵子に外力を印加し, その際の変形量と反力を計測することにより求められる。従来は, マイクロマニピュレータなどを用いて計測が行われてきた。しかしこのような操作は, その操作者に熟練した技術を要し, 再現性の高い計測が困難であった。一方で, 近年の微細加工技術の発展に伴い, マイクロ流体チップを用いた細胞操作に関する研究が行われてきた。マイクロ・ナノ領域において特徴的な低レイノルズ数の安定した環境を利用することで, ハイスループットに細胞を操作することが可能であり, 自動化システムを用いることで, 再現性の高い計測が可能となると考えられる。そこで我々は, チップ内で非接触かつ高精度駆動が可能なオンチッププローブ及び力センサを有するロボット統合型マイクロ流体チップを提案してきた。この手法では外部ポンプを用いた流体制御を必要とするためチューブによるポンプとチップとの接続が必要であった。つまり, チップ内への卵子の導入工程における予期しない流体移動により, 流路内の卵子を紛失してしまうという問題があった。そこで本研究では, 従来とは異なりオープンな流路環境を持つマイクロ流体チップの着想に至り, この問題の解決にあたった。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ, ICP エッチング装置一式, ダイシングソー装置, スパッタリング装置一式

### 【実験方法】

オープンな流路環境を達成するためには, ポンプを用いない流体制御が求められる。そこで本研究では振動誘起流れによる細胞操作技術を用いる。マイクロ流体チップ上に配置したマイクロピラーに対して回転振動を印加すると, そのピラー近傍に回転方向の流れが生じる。マイクロピラーをアレイ化し, チップ全体に回転振動を印加することで, 振動誘起流れを用いた卵子の搬送が可能となる。チップはマイクロピラー, オンチッププローブ及び力センサを有する。このようなチップの作製は, フォトリソグラフィや Deep RIE などの MEMS 技術を用いて行う。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

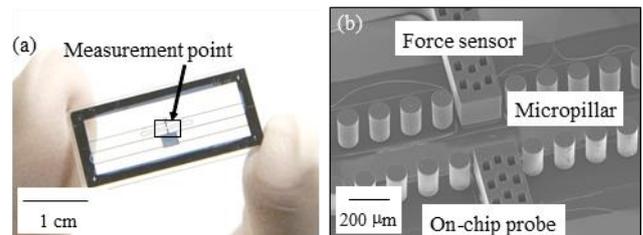


Fig. 1 Fabricated chip; (a) Overall view, (b) SEM image of measurement point

作製したチップを Fig.1 に示す。提案した計測システムを用いて実験を行った。サンプルにはマウスの卵子を用いた。卵子のチップ内への導入及び計測後の回収の成功確率はともに 100 % を達成し, 従来の計測システムの問題を解決した。次に, 卵子の搬送実験を行った。今回の計測システムでは, チップを加振する piezo 素子への入力電圧を制御し, 卵子を  $0.3 \mu\text{m/s}$  から  $78 \mu\text{m/s}$  の速度で搬送可能であることを確認した。また, 卵子の機械的な特徴量計測実験では 9 個の卵子に対して計測を行い, 計測した卵子の直径と, ヘルツの接触応力モデルを適用した際の卵子のヤング率の平均と標準偏差はそれぞれ,  $99 \pm 4 \mu\text{m}$ ,  $313.7 \pm 77.7 \text{ Pa}$  であった。以上により, 提案したシステムの有用性を確認した。

## 4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者: 新井 史人(名古屋大学微細加工 NPF)

・参考文献

- (1) K.Nakahara, S.Sakuma, T.Hayakawa, F.Arai, *Micromachines*, Vol. 6 (2015) pp.648-659.
- (2) K.Nakahara, S.Sakuma, T.Hayakawa, F.Arai, 26th 2015 Int. Symp. on Micro-NanoMechatronics and Human Science, 平成 26 年 11 月 25 日
- (3) 中原 康, 佐久間 臣耶, 早川 健, 新井 史人, 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会, 平成 26 年 5 月 18 日
- (4) 中原 康, 佐久間 臣耶, 早川 健, 新井 史人, 第 33 回日本ロボット学会学術講演会, 平成 26 年 9 月 4 日

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

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0052  
利用形態 : 共同研究  
利用課題名(日本語) : 非侵襲生体センシング技術  
Program Title (English) : Noninvasive sensing technology of biosignal  
利用者名(日本語) : 室崎 裕一  
Username (English) : Y. Murozaki  
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)

高齢者のライフログ(心拍, 呼吸, 体重, 室内移動)から生体の力計測により多くの情報を得ることができる。これらの情報を一括して取得するためのセンサとして, 荷重センサがある。健康寿命延伸のために, 高齢者のライフログを取得する荷重センサのサイズと精度向上にむけて研究開発を行う。MEMS 技術による組立統合プロセスを確立し, 水晶振動式荷重センサの小型化および耐荷重向上を実現した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

レーザー描画装置, 両面露光用マスクアライナ, スパッタリング装置一式, ICP エッチング装置一式, ダイシングソー装置

### 【実験方法】

レーザー描画装置によりガラスマスクを作成し, このパターンを両面露光用マスクアライナにより, 保持層であるシリコンウエハ上にパターン転写した。パターンニングされたシリコンを ICP エッチング装置一式により, エッチングを行うことで, 段差, 電極穴の形成を行った。スパッタリング装置を用いて水晶とシリコンに電極および接合用の金属膜を成形し原子拡散接合によって接合した後, ダイシングソーを用いて切り分けることでセンサの製作を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

原子拡散接合によるセンサの一括形成が可能となったことで, センサの小型化が可能となった。また, 水晶振動式荷重センサの製作において,  $41.7\mu\text{m}$  の水晶ウエハを用いることで, 小型化に伴う水晶振動子の発振特性の低下を防ぎ, 製作した水晶振動式センサは,  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1.04\text{ mm}$  の小型化に成功した。また, 製作したセ

ンサは  $3\text{ mN}$  の力分解能を有しており, 耐荷重としては  $300\text{ N}$  以上を有していた。これにより, 計測レンジ  $10^5$  を有する小型水晶振動式荷重センサを実現できた。一方で, シリコンと水晶においては, 熱膨張係数の大きな差から, 熱応力の影響が大きく, 温度特性の悪化が生じている。シリコンで製作している保持層を水晶に変えることで, 熱応力の影響を低減できると考えられる。今後, 水晶のエッチング加工および水晶-水晶の接合を行い, 保持層を水晶に置き換えることで, 温度特性の改善が必要となる。



Fig. 1 Fabricated QCR load sensor.

## 4. その他・特記事項(Others)

- ・共同研究者: 新井 史人(名古屋大学微細加工 NPF)
- ・参考文献

- (1) Y. Murozaki, and F. Arai, IEEE Sensors J., Vol. 15, No. 3, pp. 1913-1919, 2015.
- (2) Y. Murozaki and F. Arai, IEEE Int. Conf. on Robotics and Automation, May 28, 2015.
- (3) Y. Murozaki, S. Sakuma and F. Arai, Int. Symp. on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nov. 9, 2015.

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

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

- (1) 室崎裕一 他, “水晶振動子を用いた荷重センサ”, 特開 2015-025796, 平成 27 年 2 月 5 日。

課題番号 : F-15-NU-0053  
 利用形態 : 共同研究  
 利用課題名(日本語) : オープンチップを用いた超高速細胞分取システムの開発  
 Program Title(English) : Development of ultra-high throughput cell sorting system using open chip  
 利用者名(日本語) : 笠井 宥佑, 佐久間 臣耶, 早川 健, Hazman, 山中 俊郎  
 Username(English) : Y. Kasai, S. Sakuma, T. Hayakawa, Hazman, T. Yamanaka  
 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)

希少細胞を単一細胞レベルで高速に分取するための、オンチップ細胞分取システムの開発を目的とする。オンチップ細胞分取システムを開発するにあたり、クローズチップの流体制御性の高さと、オープンチップの細胞へのアクセスのし易さを兼ね備えた、部分的にオープンなマイクロ流体チップを作製した。細胞分取システムの基礎実験として、オープンエアにおける流体の安定性と、オープンエアでの単一ビーズ分取のフィジビリティを確認した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

レーザー描画装置, 両面露光用マスクアライナ, レーザー描画装置一式, デジタルマイクروسコープ一式, ダイシングソー装置

### 【実験方法】

プロセス図を Fig. 1 に示す。レーザー描画装置を用いてフォトマスクを作製し、作製したマスクとマスクアライナーを用いてガラスにパターンを転写した(Fig. 1 (a))。転写されたパターンにそって、ガラスをサンドブラストで加工し、流路を作製した。本プロセスでは、一枚のガラスの両面をサンドブラストで加工している。まず、Fig.1 (b)のように、入口、オープンエア、出口の三か所の穴あけ加工を行った。続いて、裏面について再びパターンニングを行い(Fig. 1 (d)), Fig. 1 (e)のように、流路となる 40  $\mu\text{m}$  の溝を掘った。その後、高温・高圧・高電圧下で、加工したガラスと非加工のガラスを接合した (Fig. 1 (g))。最後にプラズマ活性接合を用いて PDMS とガラスチップを接合し、オープンチップを作製した。実験装置については、圧力ポンプを入口側に、シリンジポンプを出口側に設置し、オープンエアを高速度カメラで観察した。観察には倒立顕微鏡を用い、上部からマイクロピペットでビーズを回収した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

まず、オープンエアの流体安定性を確認した。安定性の定義として、今回、オープンエアにおいて水が溢れる、あるいは水が乾く状態を不安定とし、一分間不安定とならなかった場合を安定とした。そして、オープンエア前後における流速をそれぞれ測定したところ、170 mm/s の流速まで安定することが確認できた。

また、オープンエアでの単一ビーズの分取を行った。今回の実験では、単一細胞分取のフィジビリティを確認するため、静止流体中において、ビーズの分取を行った。ビーズ径およびピペット径は、それぞれ 15  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$  を用いた。実験の結果、単一ビーズの分取に成功した。

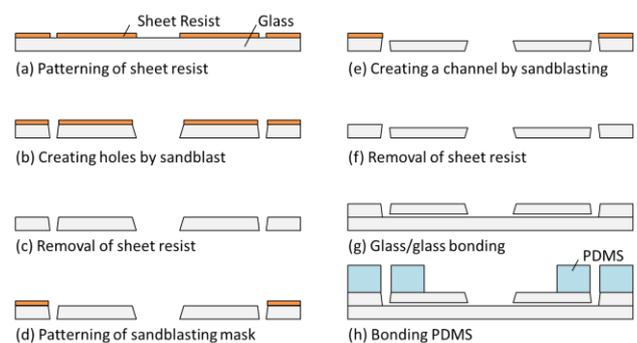


Fig. 1 Process chart

## 4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者: 新井 史人(名古屋大学微細加工 NPF)

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

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0054  
利用形態 : 共同研究  
利用課題名(日本語) : がん細胞分離・濃縮バイオデバイスの技術開発  
Program Title (English) : Development of biodevice for cancer cell isolation and enrichment  
利用者名(日本語) : 宋元儀, H. Anas  
Username (English) : W. Song, H. Anas  
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)

血中循環がん細胞(CTC)を採取するための、微粒子分離マイクロ流体チップならびに自動細胞回収装置の開発を行う。微粒子配列方法の1つである移流集積技術とマイクロ流体チップを併用し、血液中の CTC を全血から前処理等の煩雑な操作を要せずに検出・分離することを目指す。正常血液にがん細胞をスパイクしたモデル系において、高いトラップ率を確認しており、さらになるマイクロ流路の形状の最適化により 90%以上のトラップ率を目指す。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ、ICP エッチング装置一式

### 【実験方法】

事前に作成されたクロームフォトマスクを利用し、感光性樹脂がコーティングされているシリコン基板の上に、両面露光用マスクアライナを利用してパターンニングを行う。この用にしてパターンニングされたシリコン基板を ICP エッチング装置一式により、エッチングを行うことで、より深いパターンを形成することができる。このパターンを Mold とし、PDMS を転写することで目的のデバイスを作ることができた。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

上記の作成法により作成された CTC 分離チップ(Fig.1)には直径 18 $\mu\text{m}$  のマイクロポストが間隔 7 $\mu\text{m}$  に設置される。血液中の CTC は相対的に大きさが大きいため、この間隔をすり抜けることができず、捕獲される。その反面、赤血球や白血球は相対的に大きさが小さいため、マイクロポストの間隔をすり抜けて除去される。我々は人工サンプルと動物実験で 90%のトラップ率を得ることに成功した。また、がん患者を対象にした臨床試験でも、CTC を分離

することに成功した。CTC をターゲットにした希少細胞の分離、検出、回収のためのシステムおよび iPad を利用した GUI を搭載した希少細胞の自動分離システム(希少細胞ソーター)のプロトタイプを作製した。今後、シリコン基板のより深い加工を実現することにより、流路面積を増やし、サンプルの処理速度やトラップ率の向上も求められる。

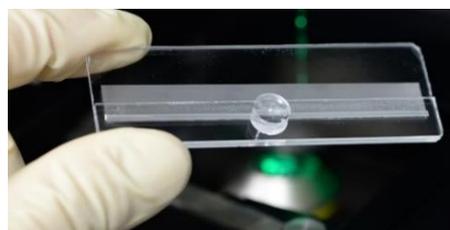


Fig. 1 Fabricated CTC isolation chip

## 4. その他・特記事項(Others)

- ・共同研究者:新井史人(名古屋大学微細加工 NPF)
- ・2015年10月5日に愛知県庁でプレス発表を行い、日経、中日、朝日新聞などに掲載。
- ・参考文献  
(1) W.Song, T. Masuda, H.Nakanishi and F. Arai, ROBOMECH2015 in Kyoto May 18, 2015.  
(2) W.Song, T. Masuda, H.Nakanishi and F. Arai, Int. Symp. on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nov. 9, 2015.  
(3) W.Song, T. Masuda, H.Nakanishi and F. Arai, SICE system integration division annual conference, Dec 15, 2015.

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

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

- (1) PCT/JP2015/058959、微粒子分離用チップ、該微粒子分離用チップを用いた微粒子分離システム及び微粒子分離方法、新井史人、益田泰輔、宋元儀

課題番号	: F-15-NU-0055
利用形態	: 共同研究
利用課題名(日本語)	: 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
Program Title (English)	: Creation of elastic vessels and bionic simulator by connecting technology
利用者名(日本語)	: 浮亀 光弘, 益田 泰輔
Username (English)	: <u>M. Ukiki</u> , T. Masuda
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)

アセンブリした組織を長期機能維持させるためには、酵素および栄養の供給源を確保するためにも外部と必ず“繋ぐ”必要があるという着想に基づき、外部の還流培養システムと融合することを前提に 3 次元組織構造体を作製し、機械システムと繋いだバイオニックシミュレータを開発する。遠心ポンプ、圧力センサならびにイメージング等から構成される還流培養システムを作製し、管状組織多層構造体との融合を進める。本システムは拍動の周期ならびに振幅調整を外部制御可能とし、管状組織多層構造体のリアルタイム培養モニタリングを行う。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

蛍光バイオイメージング装置一式、高精度電子線描画装置一式

### 【実験方法】

生分解性のポリマーである PLCL (poly(L-lactide-co-ε-caprolactone))を用いてチューブ形状のスキヤホールドを作製し、その内側表面に LBL (Layer-by-Layer) 法によって細胞を積層させる展開積層バイオアセンブリを用いて血管様多層構造チューブの作製を行った。作製した血管様多層構造チューブは「蛍光バイオイメージング装置一式」を用いて観察を行った。また「高精度電子線描画装置一式」を用いて、PLCL スキヤホールドや細胞の形態観察を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

平滑筋細胞を用いて直径 3 mm、長さ 10 mm の人工血管組織を作製し、拍動流が印加可能な循環培養システム (Fig.1) の培養器の部分に接続した。培養チャンバの直前に圧力センサを設置し、計測圧力をフィードバック制御することにより、負荷圧力を調節した循環培養を行った。

負荷する圧力は生体内を模倣した圧力波形を採用した。生体内と同弾性線維形成を形成するタンパク質 (Fibrillin-1, Fibrillin-2, SM1, Elastin) の発現量を RT-PCR によって評価した。GAPDH をリファレンス遺伝子として  $\Delta\Delta C_q$  法により整理した。拍動流を印加することで弾性線維形成タンパク質の発現量が多くなることが明らかとなった。生体内環境に近い力学刺激を与えることにより、組織の再生が促進されることが確認された。

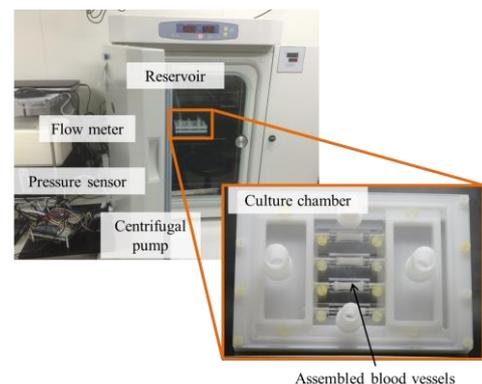


Fig. 1 Perfusion culture system

## 4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者:新井 史人(名古屋大学微細加工 NPF)

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

(1) 浮亀光弘, 益田泰輔, 松崎典弥, 明石満, 横山詩子, 新井史人, “血管様多層構造チューブの弾性線維形成誘導のための拍動循環培養システム”, 第 16 回 計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 平成 27 年 12 月 14 日

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0059  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 電子線露光装置における 100nm 以下微細パタンの形成特性の検討  
Program Title (English) : Electron Beam Lithography Exposure study in pattern formation of narrow width below 100nm.  
利用者名(日本語) : 日高裕介, 高橋千春  
Username (English) : Y. Hitaka, C. Takahashi  
所属名(日本語) : NTT アドバンステクノロジー株式会社  
Affiliation (English) : NTT Advanced Technology Corporation

## 1. 概要(Summary)

回折格子や反射防止効果などの機能を持つナノパターンを形成する方法として、電子線露光によるパターン形成とドライエッチング等の加工技術を用いる半導体製造プロセスがあり、多種多様な機能を持ったナノパターン素子が作られている。現在素子の高機能化のためにさらなる微細化が求められており、10~100nm 領域のパターン形成を要求されている。

この要求に応えるためには電子線露光装置を用いた微細パターン形成についてより詳しい知見を得る事が必要である。本検討では微細パターン形成可否と近接効果の影響などについての確認を行ない、ナノテクノロジー分野への適用性を確認する。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

電子線露光装置

### 【実験方法】

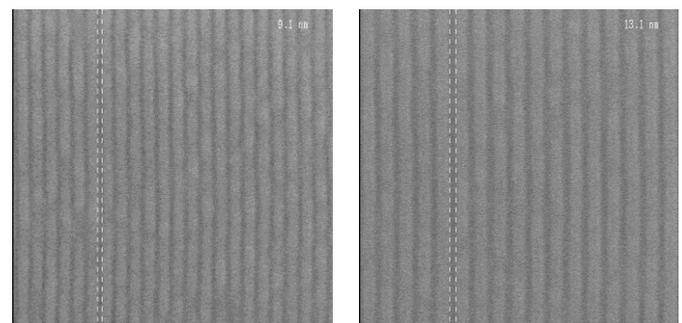
4 インチシリコンウエハ上にレジスト(日本ゼオン社製 ZEP520A)をスピンコートで塗布し、名古屋大学ナノテクノロジープラットフォーム機構の電子線露光装置(日本電子社製 JBX-6300)により描画を行った。ウエハは現像後に SEM による観察・評価を行った。

基板、描画条件は以下の通りとした。

- ・基板:4 インチシリコンウエハ(厚さ 525 $\mu$ m)
- ・レジスト:ZEP520-A 厚さ 20nm
- ・露光装置電流値:200pA
- ・パターン種類:L&S ピッチ 24~40nm
- ・パターン領域:10 $\times$ 50 $\mu$ m
- ・パターンデータ幅:2nm
- ・Dose 量:1000~5000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>
- ・現像:酢酸ヘキシル 20 秒

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

本検討で形成したピッチ 30nm(Dose:3000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>)、40nm(Dose:5000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>)の SEM 結果を Fig.1 に示す。ピッチ 30nm のパターンは凹幅 9.1nm、ピッチ 40nm のパターンは凹幅 13.1nm で解像した。今回指定したパターン領域(10 $\times$ 50 $\mu$ m)ではピッチ 30nm までは近接効果の影響は弱く、パターン形成に大きく影響を及ぼさないが、それ以下の狭ピッチパターンについては部分的な崩落~全面崩落の症状が見られた。



(a) Pitch 30nm

(b) Pitch 40nm

Fig.1 Result of SEM measurement.

以上の結果によりピッチ 30nm 以下のパターン形成のためには近接効果の影響を加味した、より細やかな条件設定を行う必要があるほか、エッチングへの影響を考慮する必要がある。このため今後は加工プロセスも組み合わせてのパターン形成検討を進めて行く予定である。

## 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-15-NU-0061  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 熱処理により形成させた LSAT 表面ステップテラス構造の AFM 観察  
 Program Title (English) : AFM observation of surface step-terrace structure formed on LSAT by heating  
 利用者名(日本語) : 西川直樹, 徳永智春, 山本剛久  
 Username (English) : N. Nishikawa, T. Tokunaga, T. Yamamoto  
 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)

高品質な薄膜成長には育成時に用いる基板表面が単位格子高さのステップと原子レベルで平坦なテラスを有することが求められている。(La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>)(Al<sub>0.65</sub>Ta<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub>:LSAT は、GaN や高温超伝導体などの多くの酸化物材料との格子整合性が高いことから、これら薄膜成長用の基板として期待されている。しかし、その複雑な組成や構造から、未だその表面制御法が確立されていない。そこで、本研究では熱処理条件を変化させることで LSAT 結晶表面への均一なステップテラス構造の構築を試みた。そして、熱処理後の表面と結晶内部の構造の違いを走査型電子顕微鏡(STEM)を用いて観察を行い、構造解析を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡

#### 【実験方法】

LSAT(001)単結晶基板を大気中および水素を含む還元雰囲気において、熱処理時間 0.5h~50h、熱処理温度 800°C~1300°C の条件で処理を行った。熱処理後に、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面の観察を行うと共に、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察により、表面近傍において元素がどのように配列しているかを観察した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

1300°C x0.5h で熱処理を行った試料は大気中と還元雰囲気中ともに結晶表面に析出物の形成が確認された。析出物の形状は熱処理雰囲気に依存し、大気中熱処理では球状、還元雰囲気中熱処理では[100]と[010]方向に伸びた短冊状の形状を有していた。これら析出物の形成を抑制するため 900°C x0.5h で熱処理を行ったところ、大気中熱処理では表面がラフ構造であったのに対し、還元雰囲気では表面にステップテラス構造が形成されていた。そこで、還元雰囲気熱処理に注目し、さらに、800°C

~900°C、0.5h~50h で熱処理を行ったところ、ステップテラス構造形成に適切な温度は、800°C から 850°C の間に存在することが明らかとなった。これら熱処理条件のうち最も明瞭にステップが形成された試料の、AFM 観察結果を Fig に示す。ステップ高さはいずれも単位格子高さである 0.4nm であった。

HAADF-STEM 法を用いて、試料最表面を観察したところ、最表面はその周期性から B サイト原子層であることが明らかとなった。また、表面において EDS による組成分析を行ったところ、結晶内部の組成より Ta-rich な組成であることが判明した。熱処理後の最表面は Ta-rich な B サイト原子層で終端するものと考えられる。

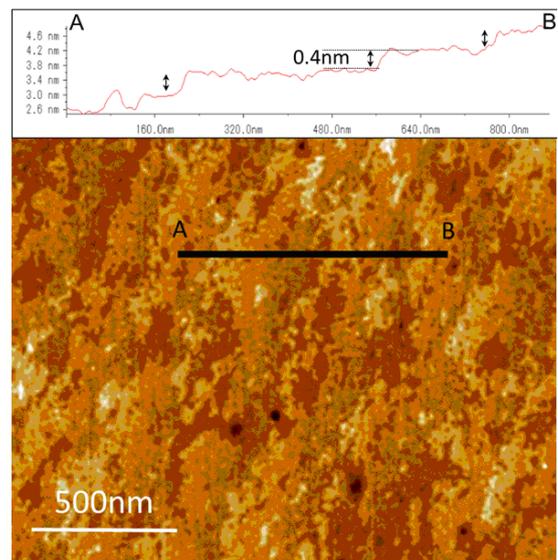


Fig.1 AFM image of LSAT after heating in reduction atmosphere

### 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-15-NU-0062  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : プラズマ処理によるフッ素樹脂の親水性表面改質  
Program Title (English) : Hydrophilic surface modification of fluorine resin by plasma treatment  
利用者名(日本語) : 武藤和彦  
Username (English) : K. Muto  
所属名(日本語) : タイムオートマシン株式会社  
Affiliation (English) : Time Auto Machine Co. Ltd.

### 1. 概要(Summary)

RIE エッチング装置にて発生させたプラズマ(Ar アルゴンガス)を PTFE 基板(4 フッ化エチレン樹脂)に照射し、親水化に寄与する表面を形成させ、PTFE 基板の表面状態変化を原子間力顕微鏡(AFM)による形状観察および表面粗さ測定を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

RIE エッチング装置、原子間力顕微鏡

#### 【実験方法】

##### ・試料・・・RIE 処理

材質 : PTFE 基板(4フッ化エチレン樹脂)

サイズ : t2×10×45mm

##### ・RIE 処理条件

出力電力 : 300W

周波数 : 13.56MHz

ガス種類 : Ar

ガス圧力 : 10Pa

ガス流量 : 10mL/min

照射時間 : 20、60、180s …… 3条件

##### ・AFM 測定条件

測定方式 : タッピング AFM モード

走査速度 : 10 μm/s (0.5s/line)

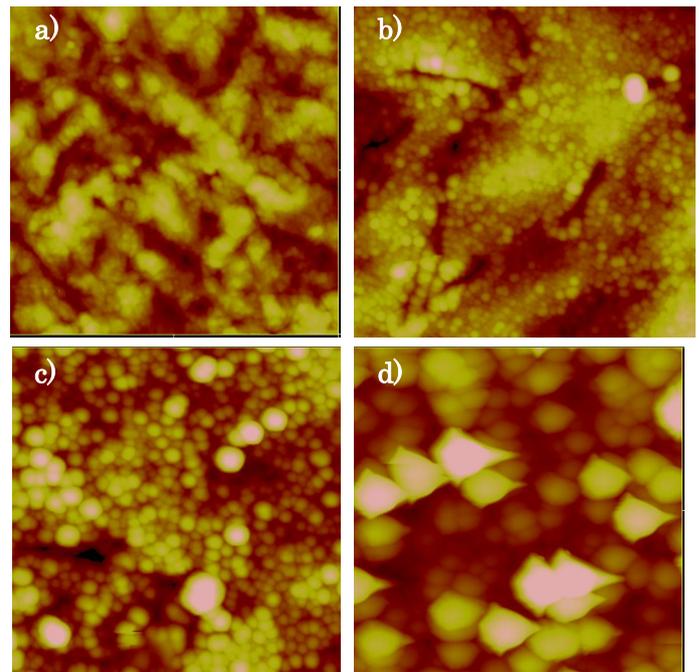
測定エリア : 5 μm×5 μm

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

PTFE 基板の表面を AFM にて観察し、RIE 処理の照射時間と表面粗さとの関係を明らかにすることができた。

Fig.1a は未処理、Fig.1b～d は RIE 処理照射時間 20 秒、60 秒、180 秒の AFM 凹凸像を示す。算術平均粗さ Ra は、(a)11nm、(b)22nm、(c)40nm、(d)150nm となり、RIE 処理が、照射時間に比例して PTFE 基板を親水化

に寄与する表面に改質できることが判った。



Measurement area: 5 μm×5 μm

Fig. 1 AFM images of an untreated PTFE substrate surface (a) and Plasma treated surfaces (b-d). Plasma treatment conducted to PTFE substrates for 20s (b), 60s (c) and 180s (d).

### 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-15-NU-0065  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : Ge コア Si 量子ドットにおける Ge コアサイズが PL 特性に及ぼす影響  
 Program Title (English) : Effect of Ge Core Size on Photoluminescence from Si Quantum Dots with Ge Core  
 利用者名(日本語) : 牧原克典, 山田健太郎, 近藤圭悟  
 Username (English) : K. Makihara, K. Yamada, K. Kondo  
 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)

Ge コア Si 量子ドットからの PL は、Ge コアの量子準位間での電子-正孔再結合が支配的であり、Ge コアサイズの制御により発光波長の制御が可能であることが分かった。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

原子間力顕微鏡(AFM)

#### 【実験方法】

p-Si (100) 基板の上に 850°C で膜厚~2nm の SiO<sub>2</sub> 膜を形成し、希釈 HF 処理後、SiH<sub>4</sub> ガスの LPCVD により Si 量子ドットを高密度(~10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>)・一括形成した。その後、GeH<sub>4</sub> ガスの LPCVD により Si 量子ドット上に Ge を選択成長した。引き続き、SiH<sub>4</sub>-LPCVD により、Ge を Si で被覆することで Ge コア/Si シェル量子ドットを形成した。その後、He 希釈 1%O<sub>2</sub> のリモートプラズマにより~2nm のラジカル酸化膜をドット表面に室温で形成した。尚、GeH<sub>4</sub>-LPCVD において、堆積時間を変化させることで異なるサイズの Ge コアを形成した。PL 測定は、検出器に PbS フォトダイオード、励起光源に半導体レーザー(波長:979nm、出力:~15W/cm<sup>2</sup>)を用い室温で行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

GeH<sub>4</sub>-LPCVD 前後の AFM 表面形状像を測定した結果、堆積時間に依らずドットの面密度(~10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>)に変化が認められないことから、予め形成した Si 量子ドット上へ Ge が選択成長したことを確認できる。また、Ge 堆積後のドット高さは、Si 量子ドットに比べ、堆積時間 2.5 分および 3 分において、それぞれ~2nm および~6nm 増加した。Ge コア上に、Si キャップを形成した後に測定したコアサイズ~6nm のコア/シェルドットの PL スペクトルには、0.6~0.8eV にブロードなスペクトルが観測された。一方、コアサイズ~2nm のコア/シェルドットでは、コアサイズ~6nm の PL に比べ~80meV 高エネルギー側にシフトした PL スペクトルが観測された(Fig. 1)。しかしながら、発光強度に顕著な変化は認められないことから、

Ge コア Si 量子ドットからの PL は、Ge コアの量子準位間の発光再結合であることを示し、Ge コアサイズの縮小による発光エネルギーのシフトは、界面組成ミキシングよりもサイズ効果による量子化エネルギーの増加として解釈できる。

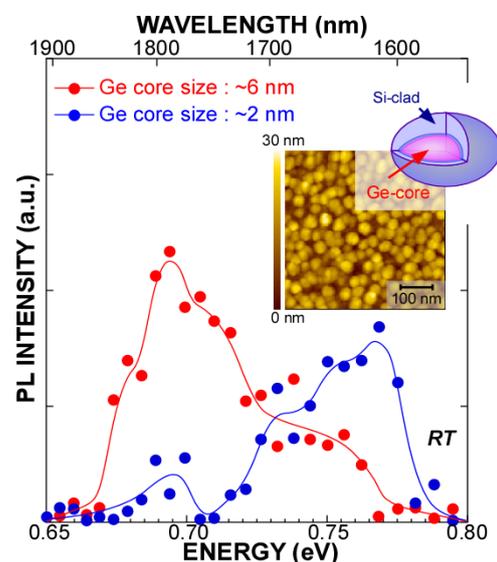


Fig. 1 PL spectra for Si-QDs with different sized Ge core. A typical AFM image of Si-QDs with ~2 nm Ge core and schematically illustration of this system

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

- (1) 近藤圭悟、牧原克典、宮崎誠一、「Ge コア Si 量子ドットからの発光スペクトル—温度依存性」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、(於 名古屋国際会議場), 16a-2D-5, 9 月 2015 年

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

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0067  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 赤外線天体観測用フォトニック結晶スーパーレンズの開発  
Program Title (English) : Development of Photonic Crystal Superlens for Infrared Astronomical Observation  
利用者名(日本語) : 藤代尚文  
Username (English) : N. Fujishiro  
所属名(日本語) : 京都産業大学 神山天文台  
Affiliation (English) : Koyama Astronomical Observatory, Kyoto Sangyo University

### 1. 概要(Summary)

我々は、天体望遠鏡の口径によって決定される回折限界を超える角度分解能が得られる、赤外線天体観測装置の実現をめざし、その実現に必要な基礎的な光学技術開発を進めている。具体的には、フォトニック結晶スーパーレンズにその可能性を見定め、その理論検討を行ってきた。導出したフォトニック結晶スーパーレンズの理論最適解を実証するため、名古屋大学工学部の施設を利用してその加工を試みている。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

レーザー描画装置一式

#### 【実験方法】

まず、結晶成形前の準備として、フォトレジスト SU-8 3050 をガラス基板の上にスピコートにて成膜したのち、65°C および 95°C に加熱したホットプレート上で Soft Bake を行った。次に、3D CAD で描画したフォトニック結晶スーパーレンズの一部分を切り出したテストモデル (Figure 1) をもとに、レーザー・リソグラフィシステムでテスト加工を実施した。その後、再びホットプレート上で Post Bake を行ったのち、溶剤 SU-8 Developer に基板を浸して不要部分を除去し、イソプロピルアルコールで洗浄を行った。最後に、京都産業大学神山天文台の光学顕微鏡にて成形された構造を観察した。

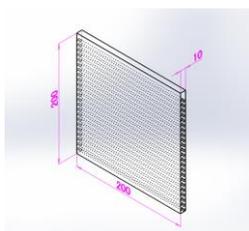


Figure 1 3D model of photonic crystal superlens (unit: micron).

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

成形したフォトニック結晶スーパーレンズのテストモデルを光学顕微鏡で撮影した結果を Figure 2 に示す。設計した構造を概ね再現できているが、部分的に欠損が見られており、スピコートによる成膜、およびベイクングの過程における条件をさらに最適化する必要があると考えられる。本テストモデルの加工で得られた知見をもとに、フォトニック結晶スーパーレンズの本加工を進めるべく準備を進めるべく、現在準備を進めている。

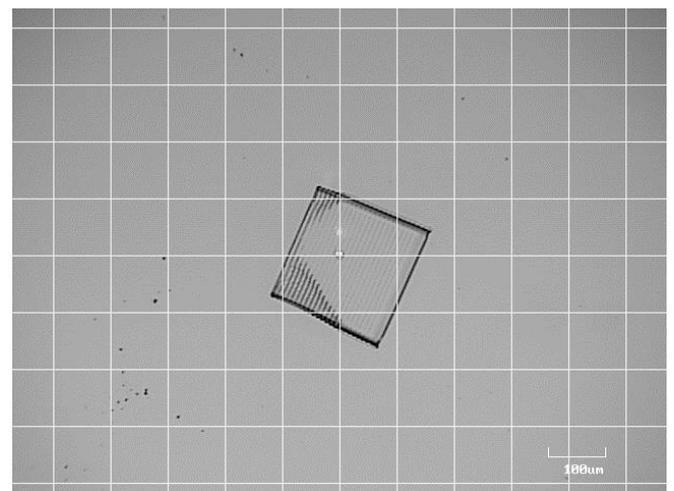


Figure 2 Microscopy image of a test piece of photonic crystal superlens.

### 4. その他・特記事項(Others)

本研究課題は、科研費（若手研究(B)，課題番号 15K17615，代表者：藤代尚文）の支援を受けて実施している。

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

なし。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0070  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : プラズマ用インジケータの開発  
 Program Title (English) : Development of indicator for plasma  
 利用者名(日本語) : 中村慶子, 山川裕  
 Username (English) : K. Nakamura, Y. Yamakawa  
 所属名(日本語) : 株式会社サクラクレパス  
 Affiliation (English) : SAKURA COLOR PRODUCTS CORPORATION

### 1. 概要(Summary)

半導体をはじめとする電子デバイスの多くの製造プロセスではプラズマが利用されている。当社ではプラズマの状態を簡易的に評価するツールとして、プラズマに反応して変色する機能性色材(プラズマインジケータ™)を開発している。今回、変色層と基材(サファイア基板)から構成されるウエハ型インジケータの Cl<sub>2</sub>プラズマ処理に対する変色の電力依存とバイアス依存について評価を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

ICP エッチング装置(アルバック社製 CE-300I)

#### 【実験方法】

シリコン基板上にウエハ型インジケータを真空グリースで貼付け、Table 1 に示す条件でプラズマ処理を行った。

Run	Gas	Flow Rate [sccm]	Pressure [Pa]	Power [W]	Bias [W]
1	Cl <sub>2</sub>	50.0	1.00	200	0.00
2	Cl <sub>2</sub>	50.0	1.00	400	0.00
3	Cl <sub>2</sub>	50.0	1.00	600	0.00
4	Cl <sub>2</sub>	50.0	1.00	400	20.0
5	Cl <sub>2</sub>	50.0	1.00	400	40.0

Table 1 Plasma treatment conditions.

インジケータの変色度合については、プラズマ処理前後のインジケータ表面を色差計で色度(L\*a\*b\*表色系)を測定し、下式により色差(ΔE\*ab)を算出した。

$$\Delta E^*ab = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 にウエハ型インジケータの変色性を示す。処理時の電力が大きくなるに従い色差が増大することがわかった(Fig. 2-A)。一方、処理時のバイアスを大きくするに従い色差は減少する傾向が見られた(Fig. 2-B)。

インジケータの変色にはプラズマ中の活性種(イオン、ラジカル、光、温度など)が寄与していると考えているが、バイアスを大きくするとプラズマ中のイオンの影響により色

材がエッチングされてしまうため、色差が減少したのではないかと考えている。変色メカニズムの解明が今後の課題である。

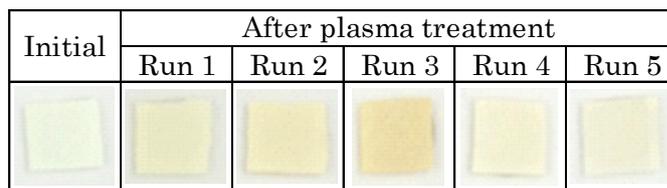


Fig. 1 Discoloration of indicator by Cl<sub>2</sub> plasma treatment.

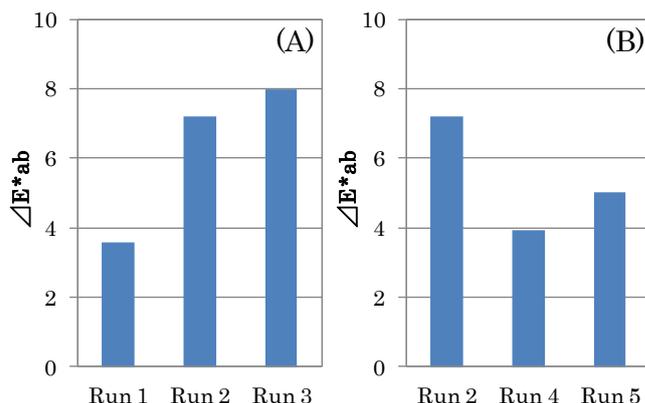


Fig. 2 Discoloration of indicator. Power dependence(A) and Bias dependence(B).

### 4. その他・特記事項(Others)

プラズマインジケータ™は株式会社サクラクレパスの商標です。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO 助成事業により実施しました。

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

(1)山川 裕, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-2Q-12 (2015)

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0071  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 微細加工形状の評価  
 Program Title(English) : Evaluation of etched feature profiles  
 利用者名(日本語) : 竹田圭吾  
 Username(English) : K. Takeda  
 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)

ウェハ温度をフィードバック制御して一定に保って有機膜をエッチングした場合のパターン断面形状の評価を行った。H<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスプラズマの微細加工は、ウェハ温度によって形状が変化する。特に、加工形状の側壁での自発的エッチングとその保護膜堆積のバランスの変化が原因であることを突き止めた。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

二周波励起プラズマエッチング装置

#### 【実験方法】

プラズマナノ工学研究センター所有の2周波エッチングチャンバーにて、100MHzの高周波と2MHzのバイアル周波を印加できるようになっている。水素と窒素の混合ガスを導入し、圧力を2Paに維持した。高周波を印加してプラズマを生成した結果、ウェハ温度が上昇する。ウェハオンは低コヒーレンス干渉計によりウェハ厚さ方向の光路長変化を高速にモニターすることで0.1°C以下の精度で計測することができる。計測した温度をリアルタイムにフィードバックして、ウェハ温度が±5°C以内になるように、プラズマを点灯オンオフした。ウェハ裏面のステージ温度を設定変更するだけで、ウェハ温度は20、60、100°Cに設定することができた。プラズマ放電を開始した直後はウェハ温度上昇率に比べ冷却能力が高いため、オン放電時間が長めになるが、次第に一定の間隔でオンオフを繰り返えるようになる。このオンオフ間隔は時間変化するが、ステージ設定温度を変えるだけで、ウェハ温度を変えることができる。すなわち、プラズマの影響は同じに反応温度の影響だけを見ることができた。試料にはシリコン酸化膜マスクの有機膜を使用した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1に各ウェハ温度でのエッチング時間の進展に応じて見られたエッチ後断面形状の観察結果を示す。高温ほど、加工形状側面の堆積物が減少して垂直な形状が得られることがわかった。

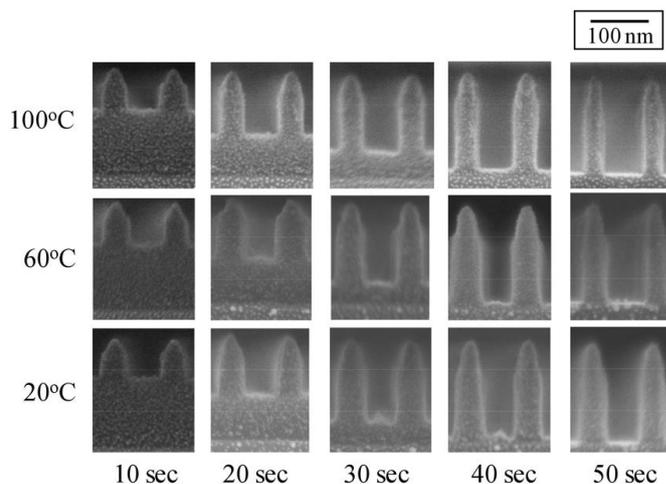


Fig. 1 Cross sectional secondary electron microscopic (SEM) images of organic film etched features for wafer temperature and cumulative discharge time<sup>1</sup>.

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

- (1) T. Tsutsumi et al., IEEE Trans. Semicond. Manufact. 28, 515 (2015).

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

- (1) T. Tsutsumi et al., IEEE Trans. Semicond. Manufact. 28, 515 (2015).

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0072  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 白金薄膜抵抗温度計の作製と評価  
Program Title (English) : Fabrication and characterization of platinum thin film resistance thermometer  
利用者名(日本語) : 山田智明<sup>1)</sup>, 松尾翔吾<sup>2)</sup>  
Username (English) : T. Yamada<sup>1)</sup>, S. Matsuo<sup>2)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院工学研究科, 2) 名古屋大学工学部  
Affiliation (English) : 1) Graduate School of Eng., Nagoya Univ., 2) School of Eng., Nagoya Univ.

## 1. 概要(Summary)

薄膜の局所的な温度変化を直接測定するためには、体積が小さな温度計が必要になる。本研究では、誘電体薄膜の温度変化を測定するために、白金薄膜細線を用いた抵抗温度計を誘電体薄膜表面に作り込むことで、精度の高い温度の直接測定の実現を目指している。

今年度は、名古屋大学微細加工 PF の設備を利用して、白金薄膜細線のリフト・オフパターンニングに必要なフォトマスクを設計・作製し、フォトリソグラフィ工程の条件最適化を行った。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

レーザー描画装置、フォトリソグラフィ装置

### 【実験方法】

レーザーリソグラフィを用いて 3 インチのブランクマスクに CAD で設計したマスクパターンを描画し、Cr エッチングを行い、フォトマスクを作製した。

次に、フォトリソグラフィ工程の条件を最適化する目的で、誘電体基板上にポジフォトレジストを塗布し、露光及び現像時間を変えながら、レジストパターンの成形状態を顕微鏡で観察した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

ブランクマスクへのマスクパターンの描画と Cr エッチングは、既に本装置で最適化されたパラメータを使用して行った。そのため、特段の条件調整なしで設計通りのフォトマスクを作製できた。

フォトリソグラフィ工程は、露光時間を 8, 10, 12 秒、現像時間を 40, 50, 60 秒と変化させて、パターンが正確に転写できる条件を調べた。その際、プリベイクとポストベイクの条件は両者ともに 115°C, 60 秒で固定した。その結果、露光時間を 10 秒以下、現像時間を 50 秒以下にする

ことで、最小 3 μm 幅の細線パターンが欠陥なく転写できることが分かった(Fig. 1)。



Fig.1 Microscopic image of fabricated resist pattern for lift-off process.

今後、電子ビーム蒸着法で白金を成膜し、リフトオフを行うことで、実際に設計した白金薄膜細線が作製できるか確認を行う予定である。

## 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-15-NU-0074  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 蛍光性ナノ粒子を用いた深部高解像イメージング  
Program Title (English) : High-resolution deep imaging by using fluorescent nanoparticles  
利用者名(日本語) : 佐藤大暉<sup>1)</sup>, 山中真仁<sup>2)</sup>  
Username (English) : D. Sato<sup>1)</sup>, M. Yamanaka<sup>2)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学工学部, 2) 名古屋大学大学院工学研究科  
Affiliation (English) : 1) School of Engineering, Nagoya University, 2) Graduate School of Engineering, Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

生体は多数の細胞で構成されており、その生命活動は複数種類の細胞が相互作用することで織りなされている。生命現象は生体表面近傍でなく、その内部で生じているため、それらを詳細に理解するためには生体深部を高空間分解能で可視化できるイメージング技術が必須である。近年、蛍光顕微鏡にて従来の光学顕微鏡の空間分解能の限界を超えた超解像顕微鏡技術が開発されており、基板上で培養した単一細胞の観察であれば数 10 nm という非常に高い空間分解能でのイメージングが可能になっている。しかしながら、原理上、屈折率分布の大きな生体深部の超解像観察は未だ容易ではない。我々は、蛍光性ナノ粒子の蛍光応答を利用し、生体深部の高空間分解能蛍光イメージングの開発を目指している。本実験では、我々が作製した蛍光性ナノ粒子の電子顕微鏡観察を行い、その粒径を確認した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡

### 【実験方法】

均一沈殿法を利用して作製した蛍光性ナノ粒子を界面活性剤溶液中に分散させ、その分散液をシリコン基板上で乾燥させることで蛍光性ナノ粒子を基板上に分散付着させた。その後、蛍光性ナノ粒子を電子顕微鏡で観察した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 が電子顕微鏡で蛍光性ナノ粒子を観察した結果である。得られた画像データから、直径小さいものでは ~60 nm 程度のナノ粒子が得られていることがわかった。今回得られた観察像では、60 nm より大きなサイズの粒

子の凝集体も観察できているが、これらは基板上に粒子を付着させる際の乾燥の過程で生じたものと考えられる。今後はより均一なサイズの粒子を作製し、蛍光イメージング用のプローブとして利用する。

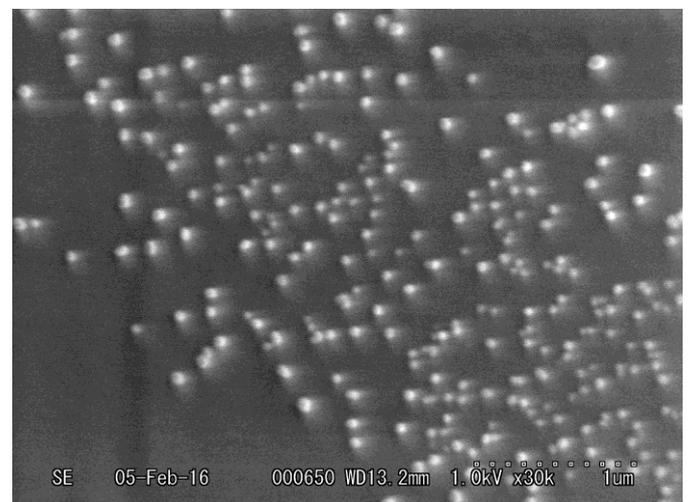


Fig.1 SEM image of fluorescent nanoparticles

## 4. その他・特記事項(Others)

・謝辞

電子顕微鏡の使用方を指導して頂いた名古屋大学大学院工学研究科の岸本茂 助教に深く感謝致します。

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

なし。

## 6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0078  
 利用形態 : 技術代行  
 利用課題名(日本語) : GaN 系半導体光・電子デバイスの開発のための EB レーザーによるフォトマスクの作製  
 Program Title (English) : Development of GaN Based Optical and Electronic Devices  
 利用者名(日本語) : 岡田 成仁  
 Username (English) : N. Okada  
 所属名(日本語) : 山口大学大学院理工学研究科  
 Affiliation (English) : Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

### 1. 概要(Summary)

GaN 系半導体光・電子デバイスの開発のための EB、レーザーによるフォトマスクの作製を実施し、そのマスクを用いて SiO<sub>2</sub> をパターニングし GaN 成長を実施した。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

- ・名古屋大学  
レーザー描画装置
- ・山口大学  
電子線描画装置(50kV)、レーザー露光装置、高速マスクレス露光装置

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

c 面サファイア基板上有機金属気相成長 (MOVPE) 法によって GaN を成長した。その上にスパッタリング法を用いて、窓幅 200 μm、マスク幅 10 μm、膜厚 200 nm の SiO<sub>2</sub> ストライプマスクを形成した。その後、HVPE 法により ELO 成長を行った。HVPE 成長は成長温度 1000~1100°C、V/III 比 20~60 の範囲で行い、約 240 μm 厚の GaN を成長した。その結果、HVPE 法による GaN 成長は高温、低 V/III 比では平坦化成長しやすい傾向であり、また低温、高 V/III 比では斜めファセット成長しやすい傾向であることがわかった。Fig. 1 に V/III 比 60、成長温度 1000, 1100°C の断面 CL 像と成長モードの概略図を、Fig. 2 に表面 CL 像と暗点密度を示す。成長温度 1000°C では断面 CL 像から明るく発光している領域、

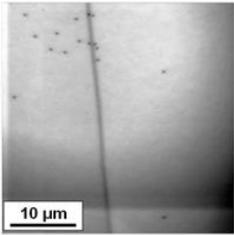
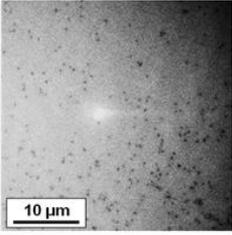
V/III ratio	60	
Growth temp.	1000 °C	1100 °C
CL image		
D.D. [cm <sup>-2</sup> ]	1.34 × 10 <sup>6</sup>	2.20 × 10 <sup>7</sup>

Fig. 2 Relationship between surface CL image and dislocation density (D.D.)

すなわち斜めファセットが成長した領域が多く、表面に伝播する転位が減少したと考えられる。その後、V/III 比 60、成長温度 1000°C の成長条件を用いて HVPE 法により GaN 膜厚約 1000 μm の厚膜成長を行った。その結果、転位密度は約 1 桁低減した。以上より、HVPE 成長の最適化された条件により、GaN ファセット制御が可能であり、転位の低減に有効であることがわかった。

今後はさらにマスク条件の最適化を行いさらに高品質の GaN 結晶の作製を目的とする。

### 4. その他・特記事項(Others)

山口大学(支援番号: F-15-YA-0032)、香川大学(支援番号: F-15-GA-0007)に協力して支援頂いた。

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

- (1) 河原 慎, 井原 洋, 傳寶 裕晶, 岡田 成仁, 山根 啓輔, 只友 一行「ハイドライド気相成長法における GaN ファセット制御」2015 年秋季第 76 回応用物理学会関係連合学術講演会, 13p-1D-6 (2015.9.13-16) 名古屋国際会議場, 愛知県

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

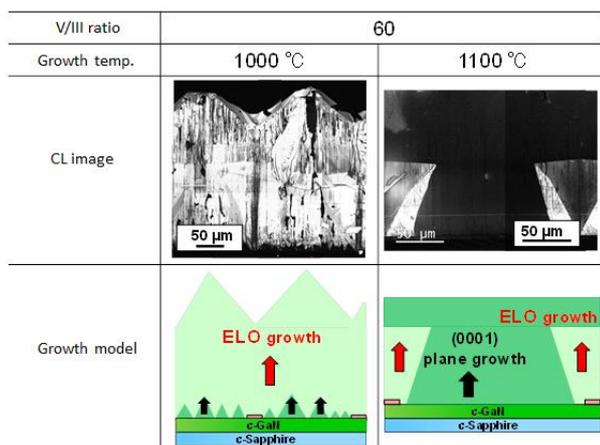


Fig. 1 CL images of HVPE grown GaN and the growth models.

課題番号 : F-15-NU-0084  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) :  
Program Title(English) : Magnetic Sensor Fabrication  
利用者名(日本語) :  
Username(English) : Wang. Guo An, Yuan. Fu Te, Kao Pei Chun  
所属名(日本語) :  
Affiliation(English) : iSentek Inc.

### 1. 概要(Summary)

The micro process of a mono-bridge 3-D magnetic field sensor was developed. The sensor detects magnetic field strength in three directions perpendicular to each other. In this experimental run, micro process was established. The device was formed. However, issues of edge roughness remains, which results in inter layer shorting.

### 2. 実験(Experimental)

#### **【利用した主な装置】**

両面露光用マスクアライナ、8元マグネトロンスパッタ装置、3元マグネトロンスパッタ装置、レーザー描画装置、ECR-SIMS エッチング装置

#### **【実験方法】**

Mask fabrication is done with laser lithography. Use 5-source sputter system to fabricate AMR multilayer film and micro process to form magnetic field sensing element. An insulating layer and a top magnetic setting coil were added on the top of the sensing element. Optical and electric testing was performed finally.

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

The mono-bridge AMR magnetic sensor was formed by micro process as shown in Fig. 1. The layer contains the first layer of AMR sensing strips on the bottom, the second layer of conductive metal wiring and barber-pole structure, the third insulating layer, the fourth magnetic setting coil layer on the top. The patterning of each layer was formed; however, the edge roughness of the patterns is very large. The edge roughness of

conductive metal results in interlayer electrical short between the magnetic sensor and magnetic sensing coil. The same roughness of insulating layer causes magnetic coil opening. The roughness results from the positive photo resist rounding induced by the process of exposing and developing. When thin films deposited on the rounded sidewall of the developed photo resist, edge fans forms. A way to solve this issue is using negative photo resist combined with over exposure to form undercut at the bottom of the pattern. The undercut of photo resist prevents the formation of edge fans after lift-off process.

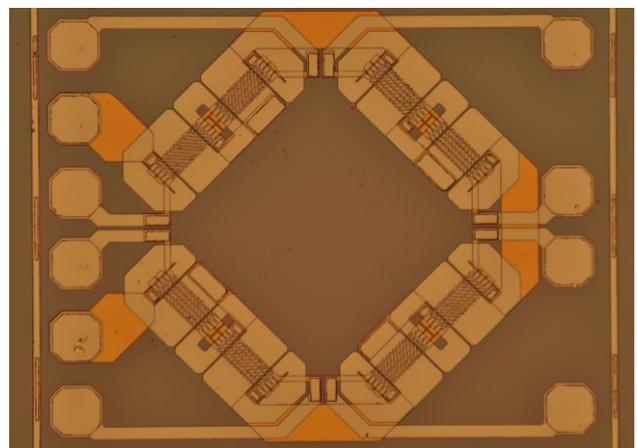


Fig. 1 Microscopic image of mono-bridge 3D AMR magnetometer.

### 4. その他・特記事項(Others)

None.

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

None.

### 6. 関連特許(Patent)

None.

課題番号 : F-15-NU-0088  
 利用形態 : 共同研究  
 利用課題名(日本語) : スピネル酸化物強磁性体のイオン照射による磁性制御とパターン形成  
 Program Title (English) : Ion implantation to spinel type ferromagnetic oxides  
 利用者名(日本語) : 喜多英治<sup>1)</sup>, 劉洋<sup>2)</sup>, 柳原英人<sup>1)</sup>  
 Username (English) : E. Kita<sup>1)</sup>, Y. Liu<sup>2)</sup>, H. Yanagihara<sup>1)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 筑波大学数理物質系, 2) 筑波大学数理物質科学研究科  
 Affiliation (English) : 1) Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba.  
 2) Graduate School of Pure and Applied sciences, University of Tsukuba

### 1. 概要(Summary)

記録媒体やデバイスへの応用のための微細構造作製を目標に、スピネル強磁性酸化物のイオン照射による磁化制御を研究している。これまでに典型的な材料である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と高い垂直磁気異方性を持つスピネル型フェライト磁性材料 Co フェライト(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CFO) について Kr イオン注入による磁化制御を行ってきた。今回はその結果を踏まえ、磁化制御によるパターン化を行った。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

イオン注入装置、原子間力顕微鏡、電子線露光装置

#### 【実験方法】

反応性 RF スパッタ法によって作製した膜厚 13-20nm の Co フェライト薄膜に対して Kr<sup>+</sup>イオンを照射した。成膜後、約 10nm のカーボン保護膜を作製した。レジストに ZEP520A を用い、EB 露光によりピッチサイズ 1000 nm から 150 nm の正方形逆ドットを描画した。パターン描画後に前年度の実験により得られた磁化消失が起こる条件、イオン加速電圧 30kV、Kr イオン照射量 5-10x10<sup>15</sup> ions /cm<sup>2</sup> でイオン照射を行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 と Fig.2 に 1000nm と 300nm ピッチでレジストが正方形に残るようにパターン描画(逆ドット)してイオン照射で周りを非磁性化した CFO 薄膜の原子力顕微鏡 (AFM)および磁気力顕微鏡(MFM)の観察像を示す。MFM 像ではビット内に細かな構造が見えることから磁区を構成していることが推察できる。300nm ピッチの描画では細かな磁区は観察されず、単一磁区に近づいていると考えられるが、垂直磁化が実現されているか判定が困難になってくることが判った

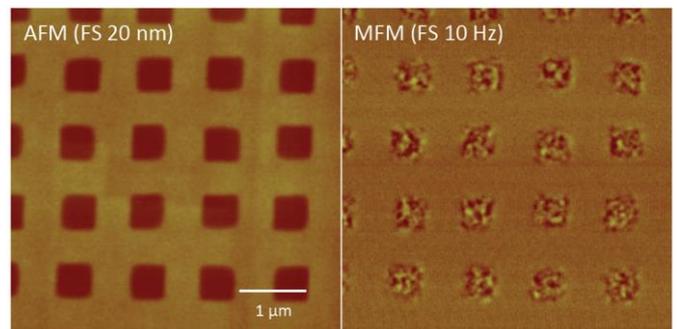


Fig. 1, AFM and MFM patterns of the 1000nm pitch patterned CFO film.

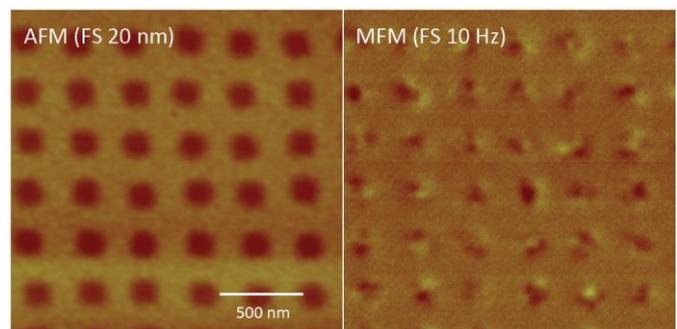


Fig. 2, AFM and MFM patterns of the 300nm pitch patterned CFO film.

### 4. その他・特記事項(Others)

- 共同研究者(支援組織従事者): 加藤剛志准教授(名古屋大学大学院 工学研究科)、岩田聡教授(名古屋大学 未来材料・システム研究所)
- 元素戦略プロジェクト「複合界面制御による白金族元素フリー機能性磁性材料の開発」の支援を受けた。

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

- (1) Joint MMM-InterMAG conference, San Diego. DS-02. “Magnetization control of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films by Kr ion implantation” 発表日 2016/1/13

### 6. 関連特許(Patent)

なし。

8. 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流」  
 グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹  
 Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Won-Jae Lee  
 ・本年度 8 月に宇治原が Dong-Eui University を訪問し、SiC パワーデバイスにおける最新の技術動向の意見交換、情報収集を行なった。
  
2. 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交流」  
 グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹  
 KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING & TECHNOLOGY (KICET)、Choi Hyoung-seuk,  
 Seong-Min Jeong  
 ・本年度 8 月に宇治原が KICET を訪問し、SiC パワーデバイスにおける最新の技術動向の意見交換、情報収集を行なった。
  
3. 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交流」  
 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 9 月から馮氏が名古屋大学宇治原研究室を複数回訪問し、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ている。
  
4. 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交流」  
 グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹  
 Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Won-Jae Lee  
 ・本年度 3 月に Won-Jae Lee 氏が名古屋大学を訪問し、SiC パワーデバイスにおける最新の技術動向の意見交換を行なった。「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
  
5. 「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  
 テクネックス工房 大野輝明  
 ・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。

6. 「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。

7. 「粒子配列技術のバイオセンサへの応用に関する研究」  
(共同研究)

工学研究科電子情報システム専攻 中里和郎

アイシン・コスモス研究所 岩田裕司、牛島栄造

・バイオセンサにおいて数 10 ミクロンのビーズにプローブ分子を固定して、バイオ反応をビーズ上で行うことが主流となっている。バイオ反応を半導体集積回路で検出するには、ビーズを正確にセンサ上に配置する必要がある。半導体基板上に Fe 膜を成膜・パターンニングし、磁氣的な力によりビーズの位置合わせができることを実証した。

8. 「ISFETを用いたバイオセンサ集積回路」  
(共同研究)

工学研究科電子情報システム専攻 中里和郎、新津葵一

日立製作所・研究開発グループ・基礎研究センタ 安藤正彦、永田真斗

東京大学先端科学技術研究センター 神崎亮平、櫻井健志、光野秀文、照月大悟

・においに反応する細胞を用い、反応の結果出てくるイオンを ISFET(ion sensitive field effect transistor)で検出する基礎実験を進めている。

9. 「BioCMOS チップの実用化の研究」  
(共同研究)

工学研究科電子情報システム専攻 中里和郎、藤井栄治

テクノフロント 本間康之、鈴木達之、田中雅樹

・半導体集積回路上でバイオ反応を検出する BioCMOS の製品化を行った。名古屋大学で回路設計を行い、TSMC で製造した半導体集積回路にメモス・コアでメモスプロセスを付加し、大分デバイステクノロジーで実装した後、PDMS のマイクロフルイドをチップ上に O<sub>2</sub> プラズマで密着させる。最初の製品 BCT-1 を販売、次の製品 BCT-2 を開発し分析展 PITTCON(アトランタ、2016 年 3 月)に出展した。

10. 「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)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
Aalto 大学 (フィンランド) 応用物理学専攻 Esko I. Kauppinen
11. 「カーボンナノチューブ透明導電膜の車載向け部材応用」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
(株) デンソー 大島 久純
12. 「カーボンナノチューブ薄膜デバイスの開発」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
昭和電工 (株) 篠 竜徳
13. 「カーボンナノチューブによるナノ情報通信技術」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
トヨタ中央研究所 田所 幸浩
14. 「カーボンナノチューブ透明導電膜の太陽電池応用」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
京都大学エネルギー理工学研究所 松田 一成
15. 「カーボンナノチューブの成長と素子応用」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
早稲田大学 先進理工学研究科 野田 優
16. 「高純度半導体カーボンナノチューブの抽出と素子応用」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 片浦 弘道

17. 「カーボンナノチューブの分離と素子応用」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
九州大学 工学研究院 中嶋 直敏
18. 「InSb MOSFET の作製」  
(共同研究)  
未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高  
富山大学 前澤宏一 「SiC パワーデバイス材料に関する意見交換」
19. 「立体規則性高密度ポリマーブラシに基づくステレオコンプレックスに関する研究」  
(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、石竹賢次  
豪州・メルボルン大学 化学生物工学科 G. G. Qiao, J. M. Ren, A. Blencowe, Q. Fu, E. H. H. Wong  
・リビングラジカル重合とオレフィンメタセシス重合を用いて、立体規則性ポリメタクリル酸メチルをグラフト鎖として有するポリマーを合成し、そのステレオコンプレックスに基づく高分子集合体の解析を行った。
20. 「リビングラジカル重合を用いたポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) 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、城地悠仁  
・リビングラジカル重合とラジカル重付加を組み合わせることで、ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) ゲルをワンポットで合成し、強靱な刺激応答性高分子ゲルを製作した。
21. 「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。

22. 「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リバスタ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。
23. 「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。「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)
24. 「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運用および、某企業の新規ビームラインの建設設置支援を実施した。
25. 「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。
26. 「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。

27. 「有機過渡光変換素子」

(共同研究)

理学研究科 物質理学専攻 阿波賀邦夫・S. Dalgleish・松下未知雄

ミュンスター大学 B. Vonhoeren・B.J. Ravoo

・光電活性物質を Layer-by-Layer 法によって電極表面に分子数層の超薄膜として形成し、イオン液体を絶縁分極層とした MSIM 型素子を作成した。VBL2 階実験室に設置のパルス光源装置、高速電流アンプ、及びオシロスコープを用いて光電変換特性の検討を行い、積層回数やイオン液体の種類による依存性を通じて、積層膜中における電化分離・電荷移動特性を明らかにした。

28. 「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、有機電荷移動錯体結晶表面に有機絶縁体薄膜 (パリレン) を形成し、さらにその上に北大で金を蒸着することで単結晶 FET 素子を作成した。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。

29. 「Sr<sub>2</sub>V<sub>04</sub> 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

・K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造を持つ Sr<sub>2</sub>V<sub>04</sub> 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る可能性が理論的に指摘され、興味を持たれている。しかし、粉末試料によるこれまでの種々の実験からは、物性について統一的な描像が得られていない。高圧合成により、単結晶試料を合成した。今後、単結晶 NMR 実験を進める予定である。

30. 「A サイト秩序型ペロブスカイトクロム酸化物 CaCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の物性」

(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、高木英典 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  $\text{ACu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  (A= La, Bi, Ca) の物性研究を進めている。本年度は、これまでパウリ常磁性体と考えられていた  $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  の核四重極共鳴 (NQR) 実験を行い、この系は遍歴反強磁性体であること、および、電荷異常を伴う相転移が存在することを見出した。

31. 「梯子型鉄系化合物  $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  の磁気構造」

(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

・梯子型鉄系化合物  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  で、超伝導が高圧下で発現することが発見され、注目を集めている。この  $\text{AFe}_2\text{B}_3$  (A=Ba, Cs ; B=S, Se) 系は、常圧下では絶縁体で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いるが、どのような磁気構造であるかまだ理解されていない。本年度は、 $\text{CsFe}_2\text{Se}_3$  を対象に単結晶 NMR 実験を進め、磁気構造に関する詳細な情報を得た。

32. 「Cu の二次元正方格子と一次元鎖をもつ  $\text{CuP}_2\text{O}_6$  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

Indian Institute of Science Education and Research K. M. Ranjith, R. C. Nath

・スピン  $S=1/2$  の量子スピン系は、フラストレーション効果などによって新奇な磁性を示す。二次元正方格子と一次元格子を合わせ持つ量子スピン系  $\text{CuP}_2\text{O}_6$  は、その構造の特異性に起因した磁性が期待されている。各格子が示す局所磁性の解明を目指し、粉末試料を用いた NMR 実験を行った。これまでに、二次元磁性体に特徴的な振る舞いを観測した。

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院大学 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. 「ブロック共重合体薄膜の内部構造解析」

(共同研究)

VBL 永野修作

東北大学 藪 浩

・東北大学の研究グループにて開発されたカテコール基を含むブロック共重合体薄膜の内部構造解析を行っている。

38. 「ポリビニルアルコールゲルの X 線散乱による構造解析」

(共同研究)

VBL 永野修作

北陸先端科学技術大学大学院 松村和明

・北陸先端科学技術大学大学院の研究グループにて開発された新しいプロセスのポリビニルアルコールゲルの構造解析を小角および中角領域の散乱測定によって行っている。

39. 「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

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



## 9.1 原著論文

1. W. Liu, M. Tagawa, H. Xin, T. Wang, H. Emamy, H. Li, K. G. Yager, F. W. Starr, A. V. Tkachenko, O. Gang, "Diamond Family of Nanoparticle Superlattices", *Science*, **351**, 582-586 (2016).
2. K. Shibata, S. Harada, T. Ujihara, "3C-SiC Crystal on Sapphire by Solution Growth Method", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 185-188 (2015).
3. S. Xiao, N. Hara, S. Harada, K. Murayama, K. Aoyagi, T. Sakai, T. Ujihara, "Research on solvent composition for different surface morphology on C face during 4H-SiC solution growth", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 39-42 (2015).
4. K. Fujii, K. Takei, M. Aoshima, N. Senguttuvan, M. Hiratani, T. Ujihara, Y. Matsumoto, T. Kato, K. Kurashige, H. Okumura, "Influences of solution flow and lateral temperature distribution on surface morphology in solution growth of SiC", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 35-38 (2015).
5. T. Umezaki, D. Koike, S. Harada, T. Ujihara, "Improvement of Surface Morphology by Solution Flow Control in Solution Growth of SiC on Off-axis Seeds", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 31-34 (2015).
6. K. Kurashige, M. Aoshima, K. Takei, K. Fujii, M. Hiratani, N. Senguttuvan, T. Kato, T. Ujihara, Y. Matsumoto, H. Okumura, "Effect of forced convection by crucible design in solution growth of SiC single crystal", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 22-25 (2015).
7. D. Koike, T. Umezaki, K. Murayama, K. Aoyagi, S. Harada, M. Tagawa, T. Sakai, T. Ujihara, "Control of interface Shape by Non-Axisymmetric Solution Convection in Top-Seeded Solution Growth of SiC Crystal", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 18-21 (2015).
8. N. Komatsu, T. Mitani, T. Takahashi, T. Kato, K. Kurashige, Y. Matsumoto, T. Ujihara, H. Okumura, "Change in surface morphology by addition of impurity elements in 4H-SiC solution growth with Si solvent", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 14-17 (2015).
9. T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, "4H-SiC Growth from Si-Cr-C Solution under Al and N Co-doping Conditions", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 9-13 (2015).

10. S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, D. Koike, T. Mutoh, K. Murayama, K. Aoyagi, T. Sakai, M. Tagawa, T. Ujihara, "Dislocation Conversion during SiC Solution Growth for High-quality Crystals", *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 3-8 (2015).
11. T. Mitsuhashi, Y. Ito, Y. Takeuchi, S. Harada, T. Ujihara, "Non-uniform electrodeposition of zinc on the (0001) plane", *Thin Solid Films*, **590**, 207-213 (2015).
12. T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, "Effect of aluminum addition on the surface step morphology of 4HSiC grown from Si-Cr-C solution", *J. Cryst. Growth*, **423**, 1 August, 45-49 (2015).
13. A. Horio, S. Harada, D. Koike, K. Murayama, K. Aoyagi, T. Sakai, M. Tagawa, T. Ujihara, "Polytype control by activity ratio of silicon to carbon during SiC solution growth using multicomponent solvents", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 01AC01, Jan. (2016).
14. T. Isogai, E. Akada, S. Nakada, N. Yoshida, R. Tero, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, "Effect of magnesium ion concentration on two-dimensional structure of DNA-functionalized nanoparticles on supported lipid bilayer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 03DF11, Feb. (2016).
15. D. H. Shin, K. N. Yun, S.-G. Jeon, J.-I. Kim, Y. Saito, W. I. Milne, C. J. Lee, "High performance field emission of carbon nanotube film emitters with a triangular shape", *Carbon*, **89**, 404-410 (2015).
16. T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, A. Nakamura, "Ultrafast excitation energy transfer from encapsulated quaterrylene to single-walled carbon nanotube", *J. Luminescence*, **169**, 645-648 (2016).
17. H. Nakahara, S. Fujita, T. Minato, Y. Saito, "In-Situ RHEED Study on Graphene Growth during Chemical Vapor Deposition", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **14**, 39-42 (2016).
18. K. Asaka and Y. Saito, "Spontaneous graphenization of amorphous carbon on clean surfaces of nanometer-sized nickel particles at room temperature", *Carbon*, **103**, 352-355 (2016).
19. Y. Yamaji, K. Niitsu, and K. Nakazato, "Design and experimental verification of low-voltage two-dimensional CMOS electrophoresis platform with 32 x 32 sample/hold cell array", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 03DF07, (2016).

20. S. Tanaka, K. Niitsu, and K. Nakazato, "A Low-Power Inverter-Based CMOS Level-Crossing A/D Converter for Low-frequency Biosignal Sensing ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 03DF10, Feb. (2016).
21. K. Niitsu, K. Yoshida, and K. Nakazato, "Design and experimental demonstration of low-power CMOS magnetic cell manipulation platform using charge recycling technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 03DF13, (2016).
22. K. Niitsu, S. Ota, K. Gamo, H. Kondo, M. Hori, and K. Nakazato, "Development of Microelectrode Arrays Using Electroless Plating for CMOS-Based Direct Counting of Bacteria and HeLa Cells", *IEEE Trans. Biomedical Circuits and Systems*, **9**(5), 607-619 (2015).
23. H. Ishihara, K. Niitsu, and K. Nakazato, "Analysis and Experimental Verification of DNA Single Base Polymerization Detection Using CMOS FET-Based Redox Potential Sensor Array," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 04DL05 (2015).
24. T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, "Electronic properties of HBr, O<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> used in Si etching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 06GA03:1-4 (2015).
25. Z. Liu, J. Pan, T. Kako, K. Ishikawa, O. Oda, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, "Suppression of plasma-induced damage on GaN etched by a Cl<sub>2</sub> plasma at high temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 06GB04:1-4 (2015).
26. M. Iida, I. Yajima, N. Ohgami, L. Xiang, C. Zou, K. Ishikawa, M. Hori, M. Kato, "Decreased expression levels of cell cycle regulators and matrix metalloproteinases in melanoma from RET-transgenic mice by single irradiation of non-equilibrium atmospheric pressure plasmas", *International Journal of Clinical and Experimental Pathology*, **8**, 9326-9331 (2015).
27. H. Uchiyama, Q.-L. Zhao, M. A. Hassan, G. Andocs, N. Nojima, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hori, T. Kondo, "EPR-Spin Trapping and Flow cytometric Studies of Free Radicals Generated using Cold Atmospheric Argon Plasma and X-ray irradiation in Aqueous Solutions and Intracellular Milieu", *PLoS One*, **10**, e0136956:1-19 (2015).
28. T. Tsutsumi, T. Ohta, K. Takeda, M. Ito, M. Hori, "Wavelength dependence for silicon-wafer temperature measurement by autocorrelation-type frequency-domain low-coherence interferometry", *Appl. Opt.*, **54**, 7088-7093 (2015).

29. H. Tanaka, M. Mizuno, K. Ishikawa, H. Kondo, K. Takeda, H. Hashizume, K. Nakamura, F. Utsumi, H. Kajiyama, H. Kano, Y. Okazaki, S. Toyokuni, S. Akiyama, S. Maruyama, S. Yamada, Y. Kodera, H. Kaneko, H. Terasaki, H. Hara, T. Adachi, M. Iida, I. Yajima, M. Kato, F. Kikkawa, M. Hori, "Plasma with high electron density and plasma-activated medium for cancer treatment", *Clinical Plasma Medicine*, **3**, 72-76 (2015).
30. N. Hattori, S. Yamada, K. Torii, S. Takeda, K. Nakamura, H. Tanaka, H. Kajiyama, M. Kanda, T. Fujii, G. Nakayama, H. Sugimoto, M. Koike, S. Nomoto, M. Fujiwara, M. Mizuno, M. Hori, Y. Kodera, "Effectiveness of plasma treatment on pancreatic cancer cells", *International journal of oncology*, **47**, 1655-1662 (2015).
31. H. Tanaka, M. Mizuno, S. Toyokuni, S. Maruyama, Y. Kodera, H. Terasaki, T. Adachi, M. Kato, F. Kikkawa, M. Hori, "Cancer therapy using non-thermal atmospheric pressure plasma with ultra-high electron density", *Phys. Plasmas*, **22**, 122004-1-5, (2015).
32. T. Tsutsumi, Y. Fukunaga, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, M. Hori, "Feedback Control System of Wafer Temperature for Advanced Plasma Processing and its Application to Organic Film Etching", *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **28**, 515-520 (2015).
33. T. Tsutsumi, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, M. Hori, "Real-time temperature-monitoring of Si substrate during plasma processing and its heat-flux analysis", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 01AB04:1-4 (2015).
34. M. Ueda, D. Yamagami, K. Watanabe, A. Mori, H. Kimura, K. Sano, H. Saji, K. Ishikawa, M. Hori, H. Sakakita, Y. Ikehara, S. Enomoto, "Histological and nuclear medical comparison of inflammation after haemostasis with non-thermal plasma and thermal coagulation", *Plasma Processes and Polymers*, **12**, 1338-1342 (2015).
35. S. Ikehara, H. Sakakita, K. Ishikawa, Y. Akimoto, T. Yamaguchi, M. Yamagishi, J. Kim, M. Ueda, J. Ikeda, H. Nakanishi, N. Shimizu, M. Hori, Y. Ikehara, "Plasma Blood Coagulation Without Involving the Activation of Platelets and Coagulation Factors", *Plasma Processes and Polymers*, **12**, 1348-1353 (2015).
36. 堀 勝, 阿部祐介, 竹田圭吾, 石川健治, 近藤博基, 関根 誠, 韓 銓建, "シリコン薄膜形成プロセスにおけるプラズマ中の水素原子の計測とその挙動", *J. Plasma Fusion Res.*, **91**, 317-322 (2015).

37. 田中宏昌, 水野正明, 豊國伸哉, 丸山彰一, 小寺泰弘、足立哲夫, 寺崎浩子, 加藤昌志, 吉川史隆, 堀勝, “プラズマ活性溶液の細胞影響”, *プラズマ・核融合学会誌*, **91**(12), 776-779 (2015).
38. 田中宏昌、水野正明、豊國伸哉、丸山彰一、小寺泰弘、吉川史隆、堀勝, “プラズマ活性溶液：作用機序解明と臨床応用・産業化を目指して”, *福岡医学雑誌*, **106**(4), 71-76 (2015).
39. H. Tanaka, Y. Ohno, Y. Tadokoro, "Angular Sensitivity of VHF-Band CNT Antenna", *IEEE Trans. Nanotechnol.* **14**, 1112-1116 (2015).
40. H. Shirae, D. Y. Kim, K. Hasegawa, T. Takenobu, Y. Ohno, S. Noda, "Overcoming the quality–quantity tradeoff in dispersion and printing of carbon nanotubes by a repetitive dispersion–extraction process", *Carbon*, **91**, 20-29 (2015).
41. M. Maeda, J. Hirotsu, R. Matsui, K. Higuchi, S. Kishimoto, T. Tomura, M. Takesue, K. Hata, Y. Ohno, "Printed, short-channel, top-gate carbon nanotube thin-film transistors on flexible plastic film", *Appl. Phys. Exp.*, **8**, 045102-1-4 (2015).
42. M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, "Cationic RAFT Polymerization Using ppm Concentrations of Organic Acid", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 1924-1928 (2015).
43. M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, "Thioether-Mediated Degenerative Chain-Transfer Cationic Polymerization: A Simple Metal-Free System for Living Cationic Polymerization", *Macromolecules*, **48**, 5533-5542 (2015).
44. T. Soejima, K. Satoh, M. Kamigaito, "Monomer Sequence Regulation in Main- and Side-Chains of Vinyl Copolymers: Synthesis of Vinyl Oligomonomers via Sequential Atom Transfer Radical Addition and Their Alternating Radical Copolymerization", *ACS Macro Lett.*, **4**, 745-749 (2015).
45. 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.*, **1188**, 1-14 (2015).
46. A. J. Christofferson, G. Yiapanis, J. M. Ren, G. G. Qiao, K. Satoh, M. Kamigaito, I. Yarovsky, "Molecular Mapping of Poly(methyl Methacrylate) Super-Helix Stereocomplexes", *Chem. Sci.*,

- 6, 1370-1378 (2015).
47. A. Kanazawa, K. Satoh, S. Kanaoka, M. Kakihana, M. Kobayashi, J. Sato, H. Imai, Y. Oaki, A. Arakaki, K. Katagiri, M. Kamigaito, S. Aoshima, "Controlled Radical Polymerization of Styrene with Magnetic Iron Oxides Prepared through Hydrothermal, Bioinspired, and Bacterial Processes", *RSC Adv.*, **5**, 51122-51129 (2015).
48. C. S. Biswas, K. Mitra, S. Singh, K. Ramesh, N. Misra, B. Miti, A. K. Panda, P. Maiti, M. Kamigaito, Y. Okamoto, B. Ray, "Study of the Effect of Isotacticity on Some Physical Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)", *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 1749-1757 (2015).
49. M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, "Phosphonium Intermediate for Cationic RAFT Polymerization", *Polym. Chem.*, **7**, 1387-1396 (2016).
50. T. Soejima, K. Satoh, M. Kamigaito, "Main- and Side-Chain Sequence-Regulated Vinyl Copolymers by Iterative Atom Transfer Radical Additions and 1:1 or 2:1 Alternating Radical Copolymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 944-954 (2016).
51. H. Miyaji, K. Satoh, M. Kamigaito, "Bio-Based Polyketones by Selective Ring-Opening Radical Polymerization of  $\alpha$ -Pinene-Derived Pinocarvone", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 1372-1376 (2016).
52. T. Soejima, K. Satoh, M. Kamigaito, "Control of Stereochemistry in Atom Transfer Radical Addition and Step-Growth Radical Polymerization by Chiral Transition Metal Catalysts", *Tetrahedron*, in press.
53. J. M. Ren, J. Subbiah, B. Zhang, K. Ishitake, K. Satoh, M. Kamigaito, G. G. Qiao, E. H. H. Wong, W. W. H. Wong, "Fullerene Peapod Nanoparticles as Organic Semiconductor-Electrode Interface Layer", *Chem. Commun.*, **52**, 3356-3359 (2016).
54. J. M. Ren, K. Ishitake, K. Satoh, A. Blencowe, Q. Fu, E. H. H. Wong, M. Kamigaito, G. G. Qiao, "Stereoregular High-Density Bottlebrush Polymer and Its Organic Nanocrystal Stereocomplex through Triple-Helix Formation", *Macromolecules*, **49**, 788-795 (2016).
55. H. Yokoyama, C. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito, "Crosslinked Nanocellular Polymer Films: Water and Oil Repellent Anti-Reflection Coating", *Polym. J.*, in press.

56. D. Sakamaki, D. Kumano, E. Yashima, S. Seki, "A Facile and Versatile Approach to Double N-Heterohelicenes: Tandem Oxidative C-N Coupling Method of N-Heteroacenes via Cruciform Dimers", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 5404-5407 (2015).
57. D. Taura, H. Min, C. Katan, E. Yashima, "Synthesis of a Double-Stranded Spiroborate Helicate Bearing Stilbene Units and Its Photoresponsive Behaviour", *New J. Chem.*, **39**, 3259-3269 (2015).
58. W. Makiguchi, J. Tanabe, H. Yamada, H. Iida, D. Taura, N. Ousaka, E. Yashima, "Chirality- and Sequence-Selective Cascade Self-Sorting via Specific Double Helix Formations", *Nature Commun.*, **6**, 7236, (2015). doi:10.1038/ncomms8236.
59. K. Maeda, T. Miyagawa, A. Furuko, H. Onouchi, E. Yashima, "Dual Memory of Enantiomeric Helices in Poly(phenylacetylene)s Induced by a Single Enantiomer through Helix Inversion and Dual Storage of the Enantiomeric Helicity Memories", *Macromolecules*, Vol. 48, 4281-4293 (2015).
60. D. Kumano, S. Iwahana, H. Iida, C. Shen, J. Crassous, E. Yashima, "Enantioseparation on Riboflavin Derivatives Chemically-Bonded to Silica Gel as Chiral Stationary Phases for HPLC", *Chirality*, **27**, 507-517 (2015).
61. L. M. S. Takata, H. Iida, K. Shimomura, K. Hayashi, A. A. dos Santos, E. Yashima, "Helical Poly(phenylacetylene)s Bearing Chiral and Achiral Imidazolidinone-Based Pendants that Catalyze Asymmetric Reaction due to Catalytically Active Achiral Pendants Assisted by Macromolecular Helicity", *Macromol. Rapid Commun.*, **36**, 2047-2054 (2015).
62. F. Mamiya, N. Ousaka, and E. Yashima, "Remote Control of the Planar Chirality in Peptide-Bound Metallomacrocycles and Dynamic-to-Static Planar Chirality Control Triggered by Solvent-Induced 310-to- $\alpha$ -Helix Transitions", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 14442-14446 (2015).
63. D. Sakamaki, D. Kumano, E. Yashima, S. Seki, "A Double Hetero[4]helicene Composed of Two Phenothiazines: Synthesis, Structural Properties, and Its Cationic States", *Chem. Commun.*, **51**, 17237-17240 (2015).
64. S. Ito, S. Hiroto, N. Ousaka, E. Yashima, H. Shinokubo, "Control of Conformation and Chirality

- of Nonplanar  $\pi$ -Conjugated Diporphyrins Using Substituents and Axial Ligands", *Chem. Asian J.*, **11**, 936-942 (2016).
65. M. Maeki, T. Saito, Y. Sato, T. Yasui, N. Kaji, A. Ishida, H. Tani, Y. Baba, H. Harashima, M. Tokeshi, "A strategy for synthesis of lipid nanoparticles using microfluidic devices with a mixer structure", *RSC Advances*, **5**(57), 46181-46185 (2015).
66. T. Naito, N. Kaji, M. Tokeshi, T. Kubo, Y. Baba, K. Otsuka, "Hydrodynamic nonadhesive cell retention in a microfluidic circuit for stressless suspension culture", *Analytical Methods*, **7**(17), 7264-7269 (2015).
67. T. Yasui, N. Kaji, R. Ogawa, S. Hashioka, M. Tokeshi, Y. Horiike, Y. Baba, "Arrangement of a nanostructure array to control equilibrium and nonequilibrium transports of macromolecules", *Nano Letters*, **15**(5), 3445-3451 (2015).
68. T. Kasama, M. Ikami, W. Jin, K. Yamada, N. Kaji, Y. Atsumi, M. Mizutani, A. Murai, A. Okamoto, T. Namikawa, M. Ohta, M. Tokeshi, Y. Baba, "Rapid, highly sensitive, and simultaneous detection of staphylococcal enterotoxins in milk by using immuno-pillar devices", *Analytical Methods*, **7**(12), 5092-5095 (2015).
69. S. Rahong, T. Yasui, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, G. Meng, Y. He, F.W. Zhuge, N. Kaji, T. Kawai, Y. Baba, "Three-dimensional Nanowire Structures for Ultra-Fast Separation of DNA, Protein and RNA Molecules", *Scientific Reports*, **5** (2015).
70. 西脇奈菜子, 笠間敏博, 石田晃彦, 谷博文, 馬場嘉信, 渡慶次学: イムノピラーデバイスの高性能化, *抗体固定化担体の改良 分析化学*, **64**, 329-335 (2015).
71. 安井隆雄, 竹下大貴, 加地範匡, 柳田剛, 川合知二, 馬場嘉信, "細菌に対するセミの翅の物理的防御機構を模倣したナノデバイスの開発", *昆虫と自然*, **50**(10), 39-41 (2015).
72. T. Yasui, S. Ito, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, "Micropillars Fabricated on Poly(methyl methacrylate) Substrates for Separation of Microscale Objects", *Analytical Sciences*, **31**(11), 1197-1200 (2015).
73. D. Onoshima, H. Yukawa, and Y. Baba, "Multifunctional quantum dots-based cancer diagnostics and stem cell therapeutics for regenerative medicine", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **95**,

2-14 (2015).

74. S. S. Pillai, H. Yukawa, D. Onoshima, V. Biju, Y. Baba, "Fluorescence Quenching of CdSe/ZnS Quantum Dots by Using Black Hole Quencher Molecules Intermediated With Peptide for Biosensing Application", *Cell Medicine*, **8**, 57-62(6) (2015).
75. 湯川博、馬場嘉信, "ナノバイオデバイスによるがん細胞由来エクソソーム解析", *Organ Biology*, **22**, 91-96 (2015).
76. A. Yonese, D. Onoshima, H. Yukawa, K. Ishikawa, M. Hori, Y. Baba, "Superhydrophilic glass membrane device with open-microhole array for filtering and counting rare tumor cells", *Micro Total Analysis Systems* **2015**, **1**, 493-495 (2015).
77. T. Yasui, K. Otsuka, M. Takeuchi, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, S. Rahong, K. Nagashima, T. Naito, T. Kawai, Y. Baba, "Nanowire lysis and dna extraction from a single bacterium for bacteria analysis", *Micro Total Analysis Systems* **2015**, **1**, 320-322 (2015).
78. H. Yasaki, T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Highly sensitive ionic current sensing system with optical observation for discriminating a wide diversity of sizes of bacteria with contaminants", *Micro Total Analysis Systems* **2015**, **1**, 314-316 (2015).
79. D. Takeshita, T. Yasui, H. Yong, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "PDMS-anchored nanowires for high throughput micro-rna extraction from extracellular vesicles in body fluid", *Micro Total Analysis Systems* **2015**, **1**, 1516-1518 (2015).
80. K. Tabuchi, T. Yasui, H. Yong, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Nanowire devices for extracellular vesicles analysis towards elucidation of intercellular communication", *Micro Total Analysis Systems* **2015**, **1**, 1510-1512 (2015).
81. X. Sun, T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Conformation and dynamic behavior of single DNA molecules in nanofluidic channels for detection of dna methylation", *Micro Total Analysis Systems* **2015**, **1**, 1115-1117 (2015).
82. M. Sano, N. Kaji, T. Yasui, and Y. Baba, "Cell deformability measurements for single cancer cells by ionic current in microfluidic devices", *Micro Total Analysis Systems* **2015**, **1**, 455-457

- (2015).
83. M. Maeki, T. Saito, Y. Node, Y. Sato, T. Yasui, N. Kaji, A. Ishida, H. Tani, Y. Baba, H. Harashima, M. Tokeshi, "Microfluidic approach for production of lipid nanoparticles-based nano medicine", *Micro Total Analysis Systems 2015*, **1**, 838-840 (2015).
  84. T. Kasama, T. Hase, N. Nishiwaki, N. Yogo, M. Sato, M. Kondo, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Hasegawa, Y. Baba, "Immuno-wall lab-on-chip companion diagnostic devices for rapid and low-cost detection of mutant epidermal growth factor receptors (EGFR) from cytological samples in lung cancer patients", *Micro Total Analysis Systems 2015*, **1**, 925-927 (2015).
  85. N. Kaji, R. Koyama, T. Yasui, Y. Baba, "A single cell nucleus array to monitor messenger-rna molecule transportation through nuclear membrane", *Micro Total Analysis Systems 2015*, **1**, 832-834 (2015).
  86. S. Ito, N. Kaji, T. Yasui, Y. Baba, "A microchamber array device for studying genomic diversity in cancer cells at a single cell level", *Micro Total Analysis Systems 2015*, **1**, 534-536 (2015).
  87. A. Hattori, T. Yasui, N. Kaji, Y. Baba, "High-throughput methylation mapping by detecting fluorescently stained methylation sites at a single molecule level", *Micro Total Analysis Systems 2015*, **1**, 861-863 (2015).
  88. T. Ajiri, T. Yasui, A. Ishida, H. Tani, Y. Baba, M. Tokeshi, "Label-free detection of extracellular vesicles for cancer diagnosis", *Micro Total Analysis Systems 2015*, **1**, 1789-1791 (2015).
  89. Y. Hamajima, T. Nagae, N. Watanabe, E. Ohmae, Kato-Yamada, C. Kato, "Pressure adaptation of 3-isopropylmalate dehydrogenase from an extremely piezophilic bacterium is attributed to a single amino acid substitution", *Extremophiles*, **20**(2), 177-186 (2016).
  90. M. Nakashima, H. Ode, K. Suzuki, M. Fujino, M. Maejima, Y. Kimura, T. Masaoka, J. Hattori, M. Matsuda, A. Hachiya, Y. Yokomaku, A. Suzuki, N. Watanabe, W. Sugiura and Y. Iwatani, "Unique Flap Conformation in an HIV-1 Protease with High-level Darunavir Resistance and the I50V Mutation", *Front. Microbiol.*, **7**, 61 (2016).
  91. M. Nakashima, H. Ode, T. Kawamura, S. Kitamura, Y. Naganawa, H. Awazu, S. Tsuzuki, K. Matsuoka, M. Nemoto, A. Hachiya, W. Sugiur , Y. Yokomaku, N. Watanabe, and Iwatani,

- “Structural Insights into HIV-1 Vif-APOBEC3F Interaction”, *J. Virology*, **90**(2), 1034-1047 (2016).
92. H. Yamada, T. Nagae and N. Watanabe, “High-pressure protein crystallography of hen egg-white lysozyme”, *Acta Cryst.* **D71**(4), 742-753 (2015).
93. K. Koiwai, T. Kubota, N. Watanabe, K. Hori, O. Koiwai and H. Masai, “Definition of the transcription factor TdIF1 consensus binding sequence through genome-wide mapping of its binding sites”, *Genes to Cells*, **20**(3), 242-254 (2015).
94. B. Vonhoeren, S. Dalgleish, L. Hu, M. M. Matsushita, K. Awaga, B.J. Ravoo, “Photocurrent Generation in Organic Photodetectors with Tailor-Made Active Layers Fabricated by Layer-by-Layer Deposition”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 13, 7049-7053 (2015).
95. L. Hu, X. Liu, S. Dalgleish, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa and K. Awaga, “Organic optoelectronic interfaces with anomalous transient photocurrent”, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5122-5135 (2015).
96. S. Dalgleish, L. Reissig, L. Hu, M. M. Matsushita, Y. Sudo and K. Awaga, “Factors Affecting the Stability and Performance of Ionic Liquid-Based Planar Transient Photodetectors”, *Langmuir*, **31**(18), 5235-5243 (2015).
97. Q. Jun, Hu. Jingchun, H. Yoshikawa, Z. Jinfang, K. Awaga, Z. Chi, “External-Template-Assisted Formation of Octacyanometalate-Based MV-MnII (M = W, Mo) Bimetallic Coordination Polymers with Magnetic Properties”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **12**, 2110-2119 (2015).
98. R. Suizu, A. Iwasaki, Y. Shuku, and K. Awaga, “Spatially inhomogeneous, stepwise phase transitions in a thiazyl diradical: a structural mismatch induced by lattice transformation”, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7968-7977 (2015).
99. M. Yamamoto, R. Suizu, S. Dutta, P. Mishra, T. Nakayama, K. Sakamoto, K. Wakabayashi, T. Uchihashi, and K. Awaga, “Self-assembled honeycomb lattice in the monolayer of cyclic thiazyl diradical BDTDA (=4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl)) on Cu(111) with a zero-bias tunneling spectra anomaly”, *Sci. Rep.*, **5**, 18359 (2015).

100. L. Reissig, K. Mori, R. Treadwell, S. Dalgleish and K. Awaga, “Factors affecting the polarity and magnitude of photoresponse of transient photodetectors”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 6821-6830 (2016).
101. L. Reissig, S. Dalgleish and K. Awaga, “A differential photodetector: Detecting light modulations using transient photocurrents”, *AIP Advances*, **6**, 015306(2016).
102. K. Ikeuchi, Y. Kobayashi, K. Suzuki, M. Itoh, R. Kajimoto, P. Bourges, A. D. Christianson, H. Nakamura, M. Machida, M. Sato, “Phonons of Fe-based superconductor  $\text{Ca}_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **27**, 465701/1-7, (2015).
103. H. Takeda, Y. Kato, M. Yoshimura, Y. Shimizu, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, “Magnetic fluctuations and possible formation of a spin-singlet cluster under pressure in the heavy-fermion spinel  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  probed by  $^7\text{Li}$  and  $^{51}\text{V}$  NMR”, *Phys. Rev. B*, **92**, 045103/1-8, (2015).
104. Y. Shimizu, S. Aoyama, T. Jinno, M. Itoh, Y. Ueda, “Site-selective Mott transition in a quasi-one-dimensional vanadate  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 166403/1-5 (2015).
105. K. Murayama, H. Kashida, Y. Kamiya, H. Asanuma, “Ultra-Sensitive Molecular Beacon Designed with Totally Serinol Nucleic Acid (SNA) for Monitoring mRNA in Cell”, *ChemBioChem*, **16**, 1298-1301 (2015).
106. T. Goldau, K. Murayama, C. Brieke, H. Asanuma, A. Heckel, “Azobenzene C-nucleosides for photo-controlled hybridization of DNA at room temperature”, *Chem. Eur. J.*, **21**, 17870-17876 (2015).
107. T. Nakai, D. Tanaka, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, “Free Surface Command Layer for Photoswitchable Out-of-Plane Alignment Control in Liquid Crystalline Polymer Films”, *Langmuir*, **32**, 909–914 (2016).
108. M. Sano, M. Hara, S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, “New Aspects for the Hierarchical Cooperative Motions in Photoalignment Process of Liquid Crystalline Block Copolymer Films”, *Macromolecules*, **48**, 2217-2223 (2015).
109. M. Sano, F. Shan, M. Hara, S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, “Dynamic photoinduced realignment processes in photoresponsive block copolymer films: effects of the

- chain length and block copolymer architecture”, *Soft Matter*, **11**, 5918-5925 (2015).
110. M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, T. Mitani, Y. Kuwahara, “Coulomb Blockade in a Two-Dimensional Conductive Polymer Monolayer”, *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 196801(1-6) (2015).
111. T. Takeshima, W. Liao, Y. Nagashima, K. Beppu, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, “Photoresponsive Surface Wrinkle Morphologies in Liquid Crystalline Polymer Films”, *Macromolecules*, **48**, 6378-6384 (2015).
112. D. Tanaka, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, “Alternation of side chain mesogen orientation caused by the backbone structure in liquid crystalline polymer thin films”, *Langmuir*, **31**, 11379-11383 (2015).
113. K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao, “Influence of Molecular Weight on Molecular Ordering and Proton Transport in Organized Sulfonated Polyimide Thin Films”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 21767–21774 (2015).
114. T. Sato, Y. Hayasaka, M. Mitsuishi, T. Miyashita, S. Nagano, J. Matsui, “High Proton Conductivity in the Molecular Interlayer of a Polymer Nanosheet Multilayer Film”, *Langmuir*, **31**, 5174-5180 (2015).
115. T. Seki, K. Fukuhara, M. Sano, M. Hara, S. Nagano, “Photoalignment of Liquid Crystalline Polymer Films Containing Mesostructures and a Free Surface Command Layer”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **614**, 118-123 (2015).
116. M. Sano, T. Murase, M. Hara, S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, “Photo-switching Behavior of Microphase Separated Structure in Liquid Crystalline Azobenzene Block Copolymers Possessing Different Poly(alkyl methacrylate) Blocks”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **617**, 5-13 (2015).

## 9.2 総説

1. T. G. McKenzie, Q. Fu, M. Uchiyama, K. Satoh, J. Xu, C. Boyer, M. Kamigaito, G. G. Qiao, "Beyond Traditional RAFT: Alternative Activation of Thiocarbonylthio Compounds for Controlled Polymerization", *Adv. Sci.*, in press.
2. 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*, 72, 421-432 (2015).
3. 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "炭素-硫黄結合を介する金属触媒フリーの新しいリビングカチオン重合 (1) チオエステルを用いたRAFT機構によるカチオン重合", *日本ゴム協会誌*, 88, 391-396 (2015).
4. 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "炭素-硫黄結合を介する金属触媒フリーの新しいリビングカチオン重合 (2) チオエーテルを用いたDT機構によるカチオン重合", *日本ゴム協会誌*, 88, 461-465 (2015).
5. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, "植物由来ビニルモノマーから新規高分子を合成", *現代化学*, 532, 24-29 (2015).
6. 八島 栄次, "ひねりを効かせてねじる", *高分子*, No. 11, Vol. 64 (2015), pp. 702.
7. 安井隆雄, 馬場嘉信, "ナノバイオデバイスによる単一細胞解析と単一生体分子解析", *分析化学*, Vol. 64, 413-419, (2015)
8. 馬場嘉信, "ナノバイオデバイスが拓く次世代医療・創薬", *ファルマシア*, Vol. 51, 747-749, (2015).
9. 加地範匡, 馬場嘉信, "ナノワイヤ・ナノピラーチップによる核酸の高速分離法", *電気泳動*, Vol. 59, (2015)
10. 加地範匡, 馬場嘉信, "マイクロ化学チップを用いた単一DNA分子シーケンシング法", *クリーンテクノロジー*, 5-8, (2015).
11. Onoshima, D., H. Yukawa, Y. Baba, "Multifunctional quantum dots-based cancer diagnostics and stem cell therapeutics for regenerative medicine", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 95, p.

2-14, (2015).

12. H. Kashida, K. Murayama, H. Asanuma, "Acyclic artificial nucleic acids with phosphodiester bonds exhibit unique functions", *Polymer J.*, **in press**
13. 村山恵司、浅沼浩之, "天然に存在しない非環状構造の核酸アナログ-人工の非環状骨格で神の設計した環状骨格に挑む", *化学*, **2016**, 71(3), 66-67.
14. S. Nagano, "Inducing Planar Orientation in Side - Chain Liquid Crystalline Polymer Systems via Interfacial Control", *Chem. Rec.*, **16**, 378–392 (2016).
15. 永野修作, 田中大介, "液晶高分子薄膜の分子配向と自由界面の影響", *C&I Commun.*, **41**, 21-23 (2016).

### 9.3 著書

1. Y. Ohno, "High-Mobility Thin-Film Transistors for Flexible Electronics Applications", *Frontiers of Grapheme and Carbon Nanotubes*, K. Matsumoto Ed., Springer, 269-283 (2015).
2. 上垣外正己, "ラジカル重合", 精密重合が拓く高分子合成-高度な制御と進む実用化, 日本化学会編, 化学同人, 2016, pp. 20-25.
3. 佐藤浩太郎, "イオン重合", 精密重合が拓く高分子合成-高度な制御と進む実用化, 日本化学会編, 化学同人, 2016, pp. 26-33.
4. 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "立体制御重合: ビニルポリマーの立体構造の制御", 精密重合が拓く高分子合成-高度な制御と進む実用化, 日本化学会編, 化学同人, 2016, pp. 113-120.
5. M. Kamigaito, K. Satoh, "Control of Polymer Sequences", In "McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology 2015", McGraw-Hill, New York, USA, 2015. <http://www.accessscience.com/content/control-of-polymer-sequences/YB150543>.
6. M. Kamigaito, K. Satoh, "Bio-Based Hydrocarbon Polymers", In "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", S. Kobayashi, K. Müllen eds., Springer, Germany, 2015, vol. 1, pp. 109-118.
7. M. Kamigaito, "Living Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization", In "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", S. Kobayashi, K. Müllen eds., 2015, vol. 2, pp. 1122-1133.
8. K. Satoh, "Poly(vinyl alcohol) (PVA)", In "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", S. Kobayashi, K. Müllen eds., Springer, Germany, 2015, vol. 3, pp. 1734-1739.
9. N. Watanabe, "High Pressure Macromolecular Crystallography", in *High Pressure Bioscience*, Akasaka, K & Matsuki, H eds; *Sub-Cellular Biochemistry* 72:677-686, Springer (2015).
10. 湯川博、馬場嘉信, "エクソソーム診断デバイスの開発", シーエムシー出版, *BIO INDUSTRY*, Vol. 11, 15-19、(2015).
11. 湯川博、馬場嘉信, "ここまで進んだがんの診断-早期がんの診断と再発予測-, 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, 露書房, Vol. 16, 46-48 (2015).

12. 加地範匡, 安井隆雄, 湯川博, 馬場嘉信, “ナノワイヤ3次元構造によるDNA解析技術の開発. バイオチップの基礎と応用—原理から最新の研究・開発動向まで—”, シーエムシー出版, (2015).
13. 加地範匡, 馬場嘉信, “マイクロチップによる化学・生化学分析”, 機器分析, 講談社, 198-206、(2015).
14. Serag, M.F., N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, “Carbon Nanotubes and Modern Nanoagriculture”, in Nanotechnology and Plant Sciences, M.H. Siddiqui, M.H. Al-Whaibi, and F. Mohammad, Editors., Springer. p. 183-201. (2015)
15. 神谷由紀子、村山恵司、檉田 啓、浅沼浩之, "非環状骨格型人工核酸： $\alpha$ TNA, SNA", "核酸医薬の創製と応用展開", 監修：和田 猛, p79-86., シーエムシー出版(2016)

10. 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：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) 受託研究
5. 宇治原徹：先進ナノツールによるエネルギー・イノベーション・クラスター  
科学技術交流財団 スーパークラスター事業、共同研究
6. 宇治原徹：AlN 多晶体作製に関する研究  
民間との共同研究
7. 宇治原徹：溶液法を用いた低欠陥 SiC 単結晶作製の技術開発  
民間との共同研究
8. 宇治原徹：溶液成長法によるバルク基板技術の開発  
民間との共同研究
9. 宇治原徹：溶液成長した半導体結晶の分析・解析に関する研究  
民間との共同研究
10. 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
11. 宇治原徹：高性能熱伝導フィラー材に関する研究開発  
民間との共同研究
12. 宇治原徹：ノリタケ「砥粒内包型研磨工具を用いた SiC 基板の潜傷評価方法の開発」  
民間との共同研究

13. 宇治原徹：パワーデバイス実装用高熱伝導絶縁接着剤フィルムの開発  
民間との共同研究
14. 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)
15. 中里和郎：化学集積回路の創成と医療機器への展開  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(S)
16. 中里和郎：標準 CMOS 集積回路とメムスプロセスによるスマート・イオンセンサ技術の開発  
国立研究開発法人科学技術振興機構 A-STEP ステージ I 戦略テーマ重点タイプ
17. 中里和郎：機能性ナノ構造体の界面配位合成と化学素子の創製（代表：西原 寛）  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(S)
18. 中里和郎：有機・無機複合二次元物質、配位ナノシートの創製と電子・光・化学複合機能の創出（代表：西原 寛）  
国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業・CREST
19. 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
20. 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）
21. 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  
文部科学省科学研究費補助金 若手研究 (A)
22. 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
23. 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 新学術領域計画研究（分担）

24. 大野雄高：低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト／電子・材料・ナノテクノロジー部実施事業の周辺技術・関連課題における小規模研究開発／カーボンナノチューブに基づくハイエンド向け3次元集積デバイスの研究開発  
新エネルギー・産業技術総合開発機構
25. 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)
26. 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)
27. 堀 勝：カーボンナノウォールシートエッジエレクトロニクスの創成と単一細胞の分化誘導制御  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(A)
28. 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)
29. 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)
30. 上垣外正己：精密制御ラジカル重合に基づく配列制御ビニルポリマーの構築  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(A)
31. 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
32. 上垣外正己、佐藤浩太郎、竹嶋久晶：植物由来ポリマーのブレンドによるポリアミド樹脂の高機能化  
民間との共同研究
33. 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

34. 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  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(A)
35. 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
36. 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  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(S)
37. 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  
文部科学省科学研究費補助金 若手研究(B)
38. 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  
文部科学省科学研究費補助金 若手研究(B)
39. 馬場嘉信：がんエピゲノム解析のための DNA メチル化ゲノムワイド1分子マッピング  
デバイス  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (A)
40. 馬場嘉信：分子・物質合成プラットフォーム  
文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム
41. 馬場嘉信：超早期診断技術開発プロジェクト  
愛知県知の拠点 重点研究プロジェクト
42. 馬場嘉信：iPS 細胞分化・がん化の量子スイッチング in vivo Theranostics  
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』
43. 馬場嘉信：多様化・個別化社会イノベーションデザイン拠点  
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
44. 馬場嘉信：進化を超える極微量物質の超迅速多項目センシングシステム  
内閣府・革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)
45. 馬場嘉信：体液中マイクロ RNA 検出のための基礎技術開発

経済産業省・NEDO 最先端の次世代がん診断システム

46. 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
47. 渡邊信久：X線構造解析法によるタンパク質構造解析（RT と NACME 誘導体との X  
線共結晶構造解析）  
AMED 感染症実用化研究事業エイズ対策実用化事業（分担者）
48. 阿波賀邦夫：ナノラジカル界面からの電子機能発現  
JST CREST
49. 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  
JSPS 研究拠点形成事業 A.先端拠点形成型
50. 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
51. 松下未知雄：有機ラジカルのスピンの基づく単一分子スピントロニクス  
文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究
52. 松下未知雄：分子エレクトロニクス・スピントロニクスに向けたスピン分極有機分子の  
集積構造制御  
JSPS インド DST 日印二国間交流事業
53. 張 中岳：Metal-Organic Framework-based Cathode Active Materials for Lithium  
Batteries  
文部科学省科学研究費補助金・研究活動スタート支援
54. 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  
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(B)
55. 永野修作：高分子高密度ブラシの自己集合形成手法の構築と応用  
文部科学省科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究

## 11. 特許 (Patents)



1. 発明者：宇治原徹、関和明、柴田顕次  
発明の名称：S i C結晶製造方法  
出願番号：PCT/JP2015/085722
2. 発明者：宇治原徹、竹内幸久、陳鳴宇、永治仁  
発明の名称：A I N結晶の作製方法、A I N結晶、及びA I N結晶を含む有機化合物  
出願番号：PCT/JP2015/064605
3. 発明者：桑原真人、田中信夫、宇治原徹、齋藤晃  
発明の名称：スピン偏極電子線のコヒーレンス測定装置と、その利用方法  
出願番号：PCT/JP2015/077393
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：104130177
5. 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：PCT/JP2015/075711
6. 発明者：宇治原徹、中村彩乃、原田俊太、青柳健大  
発明の名称：熱伝導率可変デバイス  
出願番号：特願 2015-106378
7. 発明者：桑原真人、田中信夫、宇治原徹、齋藤晃  
発明の名称：反射電子を検出する走査電子顕微鏡  
出願番号：特願 2015-117920
8. 発明者：宇治原徹、市橋史朗、川口昂彦、伊藤孝寛、桑原真人、バルツェル・ペーテル、松木満津世、竹内幸雄  
発明の名称：電子が持つエネルギーの計測装置と計測方法  
出願番号：特願 2015-215784

9. 発明者：宇治原徹、原田俊太、村山健太  
発明の名称：S i C単結晶  
出願番号：特願 2015-193859
  
10. 発明者：中里和郎  
発明の名称：半導体集積回路  
出願番号：PCT/JP2016/001212
  
11. 発明者：中里和郎  
発明の名称：参照電極保持部材及び物質検出装置  
出願番号：PCT/JP2016/56849
  
12. 龍腰健太郎、小高秀文、小野島大介、石川健治、湯川博、田中宏昌、橋爪博司、馬場嘉信、堀 勝  
発明の名称：細胞捕捉チップ及び細胞捕捉方法、  
出願番号：特願 2015-45829
  
13. 笠間敏博、馬場嘉信、渡慶次学、西脇奈菜子  
発明の名称： 分析デバイス  
出願番号：特願 2015-060845
  
14. 発明者：安井隆雄、馬場嘉信、加地範匡、柳田剛、川合知二  
発明等の名称：電気測定用デバイス、及び電気測定装置  
出願番号：特願 2015-078222
  
15. 発明者：安井隆雄、馬場嘉信、加地範匡  
発明等の名称：サンプル捕集装置、及びサンプル捕集装置を含む分析装置  
出願番号：特願 2015-078532
  
16. 発明者：阿波賀邦夫、Dagleish Simon、Reissig Louisa、湯山佳奈子  
発明等の名称：光電変換素子  
出願番号：特願 2015-190362

17. 阿波賀邦夫、松下未知雄、Karak Supravat、湯山佳奈子、  
發明等の名称：光電変換素子  
出願番号：特願 2015-224403

他 3 件(上垣外研究室)

12. VBL 関連講座の博士・修士論文リスト  
(List of Doctor and Master-Degree Theses)



## 12.1 博士論文

1. 程 賀 (工学研究科電子情報システム専攻)  
円筒形全周ゲート MOSFET における弾道・準弾道輸送解析モデリングに関する研究
2. 賈 凌雲 (工学研究科電子情報システム専攻)  
Study on structural control of hydrogenated amorphous carbon films using plasma-enhanced chemical vapor deposition
3. 内山 峰人 (工学研究科、化学・生物工学専攻)  
Development of Novel Living Cationic Polymerization via Reversible Chain-Transfer between Dormant and Active Species (ドーマント種と活性種の可逆的連鎖移動による新規リビングカチオン重合系の開発)
4. 副島 敬正 (工学研究科、化学・生物工学専攻)  
"Design of Main- and Side-Chain Sequence-Regulated Copolymers via Single Monomer Radical Addition and Radical Copolymerization (一分子ラジカル付加とラジカル共重合による主鎖および側鎖配列制御ポリマーの設計)
5. 中島 雅晶 (工学研究科 化学生物工学専攻)  
抗 HIV 薬開発に繋がるウイルスおよび宿主タンパク質に関する構造学的研究
6. 田中 大介 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
Surface Effect on the Orientation of Liquid Crystalline Cyanobiphenyl Polymer Thin Films (シアノビフェニル液晶性高分子薄膜の配向に及ぼす表面の効果)

## 12.2 修士論文

1. 石川 晃平（工学研究科 マテリアル理工学専攻）  
金属リチウム負極における集電体の結晶方位と析出形状の関係
2. 王振江（工学研究科 マテリアル理工学専攻）  
SiC 溶液成長における電子濃度分布の均一性評価
3. 中田 咲子（工学研究科 マテリアル理工学専攻）  
脂質二重膜上における DNA 被覆金ナノ粒子の拡散現象
4. 中村 彩乃（工学研究科 マテリアル理工学専攻）  
電気化学反応を用いた水素挿入脱離に伴う WO<sub>3</sub> 薄膜の熱伝導率の変化
5. 大石 峻也（工学研究科 量子工学専攻）  
カーボンナノチューブを電界放出電子源とする小型走査電子顕微鏡の開発
6. 四ノ宮 悠司（工学研究科 量子工学専攻）  
Mo 電極と接合したカーボンナノチューブの構造と電気伝導特性その場 TEM 観察
7. 鈴木 雄太郎（工学研究科 量子工学専攻）  
CNT 電極を用いた単一 Si ナノ粒子の電気特性の TEM その場観察
8. 松田 薫洋（工学研究科 量子工学専攻）  
TiO<sub>2</sub> をコーティングした CNT からの電界放出特性の TEM その場観察
9. 小森 隼登（工学研究科電子情報システム専攻）  
酵素固定化ビーズを用いた酸化還元電位型 CMOS 集積センサによる生体分子検出
10. 武藤 啓太（工学研究科電子情報システム専攻）  
マルチモーダルセンサアレイ向け電位電流変換回路の改良とノイズ評価
11. 吉田 康平（工学研究科電子情報システム専攻）  
磁場を用いた生体分子操作・検出 CMOS 集積回路技術

12. 宇佐 美拓也 (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オン抵抗低減に関する研究
13. 大西 健夫 (工学研究科 量子工学専攻)  
伸縮可能な全カーボントランジスタの作製と評価
14. 山中 俊範 (工学研究科 量子工学専攻)  
濾紙上カーボンナノチューブバイオセンサーの作製に関する研究
15. 伊藤 巧 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
大気圧プラズマプロセスによる1細胞検出バイオデバイス作製に関する研究
16. 今井 駿 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
高耐久性燃料電池実現に向けた微粒子担持カーボンナノウォールの触媒特性および劣化機構の解明
17. 岩本 一希 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
ラジカル支援有機金属化学気相成長法による窒化アルミニウムの成長に関する研究
18. 熊倉 匠 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
AC 励起非平衡大気圧プラズマによる生体・材料表面での気相活性種の生成と反応機構に関する研究
19. 杉浦 啓嗣 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
プラズマ励起化学気相堆積法で堆積したアモルファスカーボン薄膜の結合構造及び電子物性の解明とその太陽電池応用に向けた研究
20. 福永 裕介 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
高精度プラズマエッチングに向けた新規基盤温度制御法と有機膜の表面反応に関する研究
21. 小島 和晃 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
高圧シラン/水素プラズマにおけるラジカル反応制御技術に関する研究
22. 倉家 尚之 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
プラズマ活性培養液による抗腫瘍効果作用機構の解明

23. 潘佳林 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Study on the profile control of gallium nitride in plasma etching at high-temperature
24. 大崎 桂史 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
脂環式共役ジエン骨格を有する  $\alpha$ -, および  $\beta$ -フェランドレンの新規重合系の開発
25. 小鹿 将誉 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
新規配列制御高分子に向けたリモネン/マレイミド誘導体の多元ラジカル共重合
26. 坂口 宏樹 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
周期的に親水性基を導入したポリ (NIPAM) の合成と水溶液中での温度応答性挙動の解析
27. 竹嶋 久晶 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
植物由来化合物より誘導されるスチレン類のリビング重合
28. 田中 友平 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
ベンゾフランおよびその誘導体の制御重合系の開発
29. 鈴木 規真 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
中央にビピリジン部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの伸縮制御
30. 津田 昂秀 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
側鎖にアミド基を有する光学活性ならせんフォルダマーの合成と構造解析
31. 中島 慶美 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
リボフラビン二量体を主鎖に有する光学活性高分子の合成とセンシング材料への応用
32. 日置 尚悟 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
金属サレン錯体を導入した相補的二重らせん分子の合成と不斉触媒反応への応用
33. 間宮 文彦 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
らせんペプチド鎖を導入した金属サレンマクロサイクルが有する動的な面性キラリティの制御

34. 稲垣 成剛 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
マイクロ流体を利用した単一生体分子・単一粒子分離計測デバイス
35. 大川 智生 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
磁性ナノワイヤによる細胞破碎法の開発
36. 佐野 麻美子 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
細胞変形能に基づいたがん診断デバイス
37. 竹下 大貴 (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体液中エクソソーム捕捉とエクソソーム内包 miRNA 抽出
38. 田淵 景子 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
細胞外小胞を介した細胞間コミュニケーション解析のためのナノワイヤデバイス
39. 服部 篤紀 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
早期がん診断に向けた 1 分子 DNA メチル化検出法の開発
40. 真野 由有 (工学研究科 化学生物工学専攻)  
宿主防御因子 APOBEC3H のハプロタイプ間で異なる細胞内動態の分子機序解明
41. 清水 剛志 (理学研究科 物質理学専攻 (化学系))  
金属酸化物超伝導体の電気化学的物性制御に関する研究
42. 加藤 優介 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
軌道縮退系バナジウム酸化物  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> の新奇相転移 -NMR と中性子・X 線回折測定-
43. 橋本 侑弥 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
擬三角格子系 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>V<sub>13</sub>O<sub>18</sub> の軌道状態と局所磁性 -V 核の NMR 測定-
44. 岡田 薫 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
NMR を用いた梯子型鉄系化合物 AFe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (A=Cs, Ba)の磁気相転移の研究
45. 大野 慶太 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
ロッド状半導体物質の分子組織化構造制御と光電荷生成機構

46. 水野 佑（工学研究科 物質制御工学専攻）

$\pi$  共役系高分子薄膜の極微構造の構築と解析

47. 向井 孝次（工学研究科 物質制御工学専攻）

表面偏析した液晶性ブロック共重合体による高密度ポリマーブラシ表面の構築

13. その他  
(Misc.)



## 13.1 受賞リスト

1. 王 振江 (Wang Zhenjiang) (工学研究科 マテリアル理工学専攻、宇治原研)  
賞名 : Student Poster Award  
授賞団体名 : ICSCRM2015
2. 廣谷潤 (工学研究科 量子工学専攻、大野研)  
賞名 : 若手奨励賞  
授賞団体名 : 第 49 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  
(2016 年 2 月 21 日)
3. 大野雄高 (未来材料・システム研究所)  
賞名 : 学術賞  
授賞団体名 : 公益財団法人永井科学技術財団  
(2016 年 3 月 14 日)
4. Naoyuki Kurake (工学研究科 電子情報システム専攻)  
賞名 : Student Award of AEPSE 2015  
授賞団体名 : AEPSE 2015 Organizing Committee  
(2015 年 9 月)
5. Naoyuki Kurake (工学研究科 電子情報システム専攻)  
賞名 : Excellent Presentation Award of ISPlasma 2016 / IC-PLANTS 2016  
授賞団体名 : ISPlasma 2016 / IC-PLANTS 2016 Organizing Committee  
(2016 年 3 月 10 日)
6. 佐藤浩太郎 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
賞名 : 平成 27 年度高分子学会 Wiley 賞 (SPSJ Wiley Award 2015)  
題目 : 異なる反応機構を制御したビニルモノマーの精密重合  
授賞団体名 : 公益社団法人 高分子学会  
(2015 年 9 月 16 日)
7. 石橋遼真 (工学研究科 化学・生物工学専攻、上垣外研)  
賞名 : 高分子学会優秀ポスター賞  
題目 : 光照射によりスイッチ可能なリビングカチオン/ラジカル変換重合系の開発  
授賞団体名 : 公益社団法人 高分子学会

(2015年5月29日)

8. 小鹿将誉 (工学研究科 化学・生物工学専攻、上垣外研)  
賞名：第153回東海高分子研究会 研究奨励賞  
題目：(BAB)-r-C 特異的なモノマー配列を与えるリモネン／マレイミド／メタクリルモノマー3元ラジカル共重合  
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会 東海支部  
(2015年9月5日)
9. 竹嶋久晶 (工学研究科 化学・生物工学専攻、上垣外研)  
賞名：第153回東海高分子研究会 学生研究奨励賞  
題目：植物由来化合物より誘導されるスチレン類のリビングラジカル重合  
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会 東海支部  
(2015年9月5日)
10. 竹嶋久晶 (工学研究科 化学・生物工学専攻、上垣外研)  
賞名：第5回CSJ化学フェスタ2015 優秀ポスター発表賞  
題目：植物由来化合物より誘導されるスチレン誘導体のリビングラジカル重合  
授賞団体名：公益社団法人 日本化学会  
(2015年11月12日)
11. 小鹿将誉 (工学研究科 化学・生物工学専攻、上垣外研)  
賞名：東海高分子 優秀学生発表賞  
題目：リモネン／マレイミド／メタクリルモノマーの三元ラジカル共重合による特異的な(BAB)-r-C 配列の発現  
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会 東海支部  
(2015年12月7日)
12. 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2015 (MC2015) ポスター賞  
授賞団体名：シンポジウム モレキュラー・キラリティー2015 実行委員長 朝日 透・副  
実行委員長 鹿又 宣弘  
(2015年6月13日)

13. Sakon Rahong (工学研究科 化学・生物工学専攻, 馬場研究室)  
賞名 : Analytical Sciences Hot articles  
受賞題目 : Self-assembled Nanowire Arrays as Three-dimensional Nanopores for Filtration of DNA Molecules  
授賞団体名 : 日本分析学会  
(2015 年 3 月 11 日)
14. 小野島大介 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
賞名 : 第 4 回新化学技術研究奨励賞  
受賞題目 : 幹細胞治療における移植細胞の純度均一化に向けた 1 細胞単離解析型マイクロナノ流体システムの開発  
授賞団体名 : JACI 公益社団法人新化学技術推進協会  
(2015 年 5 月 27 日)
15. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
賞名 : 日本分析化学会学会賞  
受賞業績 : ナノバイオデバイスの創製と生体分析への展開  
授賞団体名 : 日本分析化学会  
(2015 年 8 月 10 日)
16. 安井隆雄 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
Rohang Sakon (工学研究科 化学・生物工学専攻, 馬場研究室)  
賞名 : Nature Publishing Group 注目論文  
題目 : DNA、タンパク質、RNA 分子の超高速分離のための三次元ナノワイヤー構造体  
授賞団体名 : Nature Publishing Group  
(2015 年 8 月 25 日)
17. 竹下大貴 (工学研究科 化学・生物工学専攻, 馬場研究室)  
賞名 : 分析化学中部夏季セミナーポスター賞  
受賞題目 : 埋め込み型ナノワイヤによる体液中 miRNA 回収  
授賞団体名 : 日本分析化学会中部支部  
(2015 年 9 月 1 日)

18. 安井隆雄 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
賞名：中部分析化学奨励賞  
受賞研究業績：ナノバイオデバイスを用いた生体分子解析法の開発  
授賞団体名：日本分析化学会中部支部  
(2015年8月31日)
  
19. 湯川博 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
賞名：堀場雅夫賞  
受賞研究業績：量子ドット蛍光計測・元素分析による移植幹細胞 *in vivo* イメージング  
診断法の構築  
授賞団体名：株式会社 堀場製作所  
(2015年9月10日)
  
20. 小野島大介 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
賞名：平成27年度 第10回わかしやち奨励賞最優秀賞  
受賞題目：スフェロイド・ハイドロカルチャー・デバイス  
授賞団体名：愛知県  
(2016年1月14日)
  
21. 水野麻人 (理学研究科 物質理学専攻 (化学系)、阿波賀研)  
賞名：優秀ポスター賞  
授賞団体名：The 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid  
State(ICCOSS XXII)  
(2015年7月16日)
  
22. 水野麻人 (理学研究科 物質理学専攻 (化学系)、阿波賀研)  
賞名：優秀講演賞  
授賞団体名：第9回分子科学討論会  
(2015年9月19日)
  
23. 大野慶太 (工学研究科 物質制御工学専攻、関研)  
受賞名：第64回高分子学会 優秀ポスター賞  
受賞題目：「p型およびn型導電性高分子混合膜の配向構造評価」  
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会  
(2015年5月29日)

24. 野田玲央奈（工学研究科 物質制御工学専攻、関研）  
受賞名：第1回「高次複合光応答」若手の会 優秀ポスター賞  
受賞題目：アゾベンゼンとオリゴエチレンオキシドを側鎖に持つ両親媒性コポリマー  
薄膜の側鎖表面偏析と光濡れ性変化  
授賞団体名：新学術領域研究「高次複合光応答」若手の会  
(2015年8月1日)
25. 野田玲央奈（工学研究科 物質制御工学専攻、関研）  
受賞名：2015年日本液晶学会 虹彩賞  
受賞題目：アゾベンゼンとオリゴエチレンオキシドを側鎖に持つ両親媒性コポリマー  
薄膜の光濡れ性変化と記憶効果  
授賞団体名：日本液晶学会  
(2015年9月8日)
26. 後藤峻介（工学研究科 物質制御工学専攻、関研）  
受賞名：第153回東海高分子研究会 学生奨励賞  
受賞題目：アルキルスルホン化ポリイミド主鎖一軸配向膜の吸湿による液晶構造とプロ  
トン伝導性  
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会 東海支部  
(2015年9月5日)
27. 水野佑（工学研究科 物質制御工学専攻、関研）  
受賞名：ADMD 2015 Outstanding Poster Paper Award  
受賞題目：Aggregated Structure of Semiconductive Polymer Blends in Phase Separated Film  
授賞団体名：The 19th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices  
(ADMD 2015)  
(2015年10月23日)
28. 福原慶（工学研究科 物質制御工学専攻、関研）、原光生（工学研究科 物質制御工学  
専攻）、永野修作（VBL）、関隆広（工学研究科 物質制御工学専攻）  
受賞名：2015年日本液晶学会 論文賞（A部門）  
受賞論文："Free-surface molecular command systems for photoalignment of liquid crystalline  
materials", Nature Communications, 5, 3320 (2014)  
授賞団体名：日本液晶学会  
(2015年9月8日)

29. 永野修作 (VBL)

受賞名：平成 27 年度（第 33 回）永井財団奨励賞

受賞題目：マイクロ相分離構造の光配向制御技術とアクティブ機能

授賞団体名：公益財団法人永井科学技術財団

(2016 年 3 月 14 日)

## 13.2 報道リスト

1. 掲載新聞名：日刊工業新聞  
掲載日：2015年9月30日  
記事タイトル：SiC 結晶製法 高効率化
2. 掲載新聞名：日刊工業新聞  
掲載日：2016年7月22日（28面）  
記事タイトル：炭素材料応用製品技術ロードマップ：カーボンナノチューブによる柔軟で透明なエレクトロニクスとその展望
3. 掲載雑誌名：日経デジタルヘルス  
掲載日：2015年2月25日  
記事タイトル：環境の“健康度”もスマホで測る 生体模倣によるリアルタイム大気図への挑戦
4. 名古屋大学 Press Release  
掲載日：2015年6月15日  
記事タイトル：世界初、ナノ“サクラ”でタンパク質・RNAを数秒解析
5. 掲載雑誌名：週刊 東洋経済 NAGOYA 臨時増刊  
掲載日：2015年7月8日  
記事タイトル：いま、注目の研究室 馬場研究室 ナノテクで健康社会のあり方に貢献
6. NU Research  
掲載日：2015年7月10日  
記事タイトル：分離スピードを上げれば上げるほど、分離度が良くなる—ナノテクで実現
7. Chem-Station  
掲載日：2015年10月19日  
記事タイトル：ナノバイオデバイスが拓く未来医療