名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

〒464-8601 名古屋市千種区不老町 TEL(052)789-5447 FAX(052)789-5448 E-mail:director@vbl.nagoya-u.ac.jp office@vbl.nagoya-u.ac.jp http://www.vbl.nagoya-u.ac.jp





名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

平成30年3月

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

# 平成29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30年3月



第21回VBLシンポジウムにてご講演を行った講師の方々

# 卷頭言

#### (Preface)

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー長

天野 浩

名古屋大学 VBL は、「高次機能ナノプロセス技 術に関する研究」を通じて、新たな産業分野の創 出とそれを担う創造性豊かなたくましい若手研究 者の育成の研究および教育の両面を目的として、 設立当初から約 20 年間の成果を挙げて参りました。 ものづくりを主体とした新産業創出には、特に学 際的な知識基盤の構築が不可欠です。本機関の役 割は、新産業創出の根幹となる学術基盤の構築と 若手研究者の教育の推進を行い、アントレプレ ナーシップを持つ勇気ある人材を育成することで あると考えます。また、昨今の我が国の経済情勢 や「ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー」の言 葉から、若手の育成のみならず社会に還元できる



研究成果を望まれており、その役割はますます大きくなると認識しております。 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、最新実験装置の共同 利用機関として産学官との連携を図ることを中心に、この要請に応えていきたいと考えて おります。本学 VBL は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム事業」に参画し、 これまでの成果の蓄積を活かして、本機関の最先端の研究設備とその活用のノウハウを産 官学の研究者に広く利用していただく試みを始め、軌道に乗りつつあります。本事業を通 じて、産学官すべての研究者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、その連携や融合を推進しようと考えております。また、様々な企業や研究機関と広く 積極的な交流、産業基盤となるような研究成果、ならびに起業家精神に富んだ若手研究者 の育成を今まで以上に遂行し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。

#### 卷頭言

目ど	k		
1	VB	Lの概要	
	1.1	VBL の設置目的	1
	1.2	VBLの組織及び関連する部局・教員	2
	1.3	VBL の研究内容	4
		半導体ナノプロセスグループ	5
		ナノ構造設計グループ	11
		有機分子ナノ界面物性グループ	17
		強相関電子系酸化物ナノ物性グループ	19
		高分子ナノ組織化プロセスグループ	21
	1.4	<b>VBL</b> の主要設備	23
2	VB	Lの教育・広報活動	
	2.1	VBL シンポジウム	27
	2.2	VBL セミナー	
	2.3	講義	40
	2.4	講習会	
	2.5	刊行物	
3	VB	Lの研究活動	
	3.1	研究成果の概要	63
	3.2	非常勤研究員の活動	81
4	VB	L で過ごした日々	99
5	事業	業委員会及び専門委員会の活動	
	5.1	事業委員会	109
	5.2	研究推進専門委員会	111
	5.3	研究企画専門委員会	112
6	ナノ	ノテクノロジープラットフォーム	
	6.1	ナノテクノロジープラットフォーム	113
	6.2	名古屋大学における支援	113
	6.3	VBL における支援	113
	6.4	支援実績	113
	6.5	利用者リスト	114
	6.6	利用報告	117
7	他根	幾関との交流	181
8	発表	表論文リスト	
	8.1	原著論文	189
	8.2	総説	203
	8.3	著書	204
9	研究	究助成金リスト	205
10	特詞	杵	211
11	VB	L関連講座の博士・修士論文リスト	
	11.	1博士論文	213
	11.2	2 修士論文	214
12	その	の他	
	12.	1受賞リスト	221
	12.2	2 新聞等報道リスト	230

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、未来材料・システム研究所、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	天野 浩	未来材料・システム研究所	教授
	永野修作	VBL専任	准教授
	岸本 茂	VBL専任	助 教
	入田 賢	VBL専任	非常勤研究員
	村井 良多	VBL専任	非常勤研究員
	Amalraj Frank Wilson	VBL専任	非常勤研究員
	有吉 純平	VBL専任	非常勤研究員
	吉本 将悟	VBL専任	非常勤研究員
	松永 正広	VBL専任	非常勤研究員
	Mai Thi Kieu Lien	VBL専任	非常勤研究員

# 関連教員

宇治原 徹 未来材料	料・システム研究所	教	授
上垣外正己	工学研究科	教	授
八島栄次	工学研究科	教	授
渡邉信久 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
鳥本 司	工学研究科	教	授
岸田英夫	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 未来材	料・システム研究所	教	授
伊藤正行	理学研究科	教	授
阿波賀邦夫	理学研究科	教	授
松下未知雄	理学研究科	准教	按授
田渕雅夫 シンクロ	トロン光研究センター	教	授

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

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

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



#### 半導体ナノプロセスグループ

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

#### 概要

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

- (1)従来のフォトリングラフィ、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し許容消費 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 ビィ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 へと拡げ、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	未来材料・システム研究所	教授
齋藤	弥八	工学研究科	教授
宇治原	〔 徹	未来材料・システム研究所	教授
中里	和郎	工学研究科	教授
岸田	英夫	工学研究科	教授
堀	勝	工学研究科	教授
大野	雄高	未来材料・システム研究所	教授
田渕	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<sup>6</sup>cm<sup>2</sup>/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 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ミ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、 GalnP上のInAsP量子ドットの作製において、InAsP成長前のGalnP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。さた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伴に、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拡げ、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、ウィルス検出、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、ソフトウエアは、 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
渡邉	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
鳥本	司	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(ミクロレベル)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、酵素反応等でよく知られている。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、これまでにない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ー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充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も明らかである。

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、オーダーメー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シークエ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いた作動原理というこ 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、ポーラ ス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・動的情報をミ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 が持たれている。現在、超伝導対の対称性に関して、磁気的相互作用を媒介とした S ±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 術がカギを握る。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ゾ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・メゾ構造の"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ミ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ミクロ相分離構造は、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、ミク 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、液晶配向およびミ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ー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く、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、その成膜法はスピン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いないため、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。

二つの装置が真空で接続されているため、ナノスケールの微細パタ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、リングラフィー技術、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



顕微ラマン分光測定装置



薄膜X線回折装置



ICPエッチング装置



ECRスパッタ装置



レーザーリソグラフィー装置



高分解能走査型電子顕微鏡



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 第 21 回 VBL シンポジウム (VBL Symposium)

第21 回VBL シンポジウムは、「見る、観る、診る技術の最先端 分子からヒトまで」を主題として、 平成29 年11 月21 日 (火)、22日 (水)の2 日間にわたり、名古屋大学VBL ベンチャーホールにおいて 開催した。本シンポジウムは、"みる"技術に関する最先端の研究内容について、世界の研究を牽引し ておられる研究者の方々に御講演頂くことで、"みる"技術の基礎から幅広い応用分野について、学び、 考え、議論する機会とすることを目的として開催した。ナノテクノロジーと最先端計測技術の発展によ り、分子・原子レベルから材料、細胞、組織、ヒトレベルまで、"みる"技術に関する研究が急速に進 展しており、化学、物理、生命科学から医学まで、幅広い学問分野において、重要な研究領域となって いる。本シンポジウムでは、化学、物理、生命科学、医学の各分野において"みる"技術の最先端研究 成果の講演と情報交換に加えて活発な議論がなされた。

第一日目は、VBL 長 天野 浩先生の開会挨拶により開始された。最初は、名古屋大学ITbM の多喜正 泰先生が、「蛍光プローブ開発と超解像顕微鏡バイオイメージング」について講演され、超解像顕微鏡 イメージングのための新規有機蛍光分子の開発と細胞内の超解像イメージングおよびin vivo イメージ ングの最先端研究について詳細に紹介された。次に、名古屋大学院工の湯川博先生が、「量子ナノ材料 によるiPS 細胞イメージングと再生医療実現」と題して、量子ドットをはじめとしたナノ材料の開発と iPS 細胞等の幹細胞を生体内で"みる"技術開発の最新情報と再生医療の実現を目指した研究の最先端 について講演された。さらに、"みる"技術の医療応用について、名古屋大学院医の夏目敦至先生が、「脳 腫瘍を見る、観る、診る」について講演され、脳腫瘍の細胞や組織をイメージングできる技術から、脳 腫瘍のグレード別の遺伝子変異等の検出および脳腫瘍の診断技術まで、基礎研究から医療診断応用に関 する最先端研究について、脳腫瘍手術の映像等も含めて分かりやすく解説していただいた。さらに、東 京大学院医・理研の上田泰己先生が、「全身・全脳透明化の先に見えてくるもの」について講演され。 脳をはじめとした臓器の透明化技術の開発と臓器の全細胞イメージング研究に関する最先端研究成果 に加えて、小動物からマーモセットまでの全身透明化に成功した研究について紹介された。第一日目の 最後には、京都大学院工の浜地 格先生が、「有機化学で細胞内のタンパク質の姿を見る」と題して、生 命化学の最前線の研究における"みる"技術の重要性と、細胞内で、特定のタンパク質をラベル化でき る優れた有機分子開発の最新情報と生命現象をありのままの生命の中で見るための新規研究成果に関 する最先端研究について講演された。

第二日目は生体高分子の構造を観るさまざまな手法に関わっておられる先生方の講演であった。最初 は、大阪大学蛋白研・名大院理の宮之入洋平先生が「NMR で観る」として、NMR による構造解析のため の立体整列同位体標識法(SAIL 法)の発展型の新規なラベル法の開発やそれを応用した大きいタンパ ク質の構造解析の可能性やタンパク質分子のダイナミクス、特に新たな薬剤設計に指針ともなるタンパ ク質と薬剤の結合部位での分子動態の観察について講演された。次に、名古屋大学院理構造生物センタ ーの成田哲博先生が「電子で観る」と題して近年の電子直接検出型CMOS 検出器の導入で高分解能構造 解析の進展の著しいクライオ法による分子イメージングについて講演され、さらに最近開発を始められ たSTEM による構造解析やパルス電子源の利用の可能性も紹介された。X線結晶構造解析では、京都大 学院理の竹田一旗先生が「超精密構造解析で観る」として、超高分解能の構造解析によって可能となっ た、通常の構造解析では得られないタンパク質分子の精密な電子構造や水素結合の詳細について講演さ れた。最後は量研機構の玉田太郎先生が「中性子で生体分子の形と動きを観る」と題して、非弾性散乱 の利用にも触れられた後、原子炉JRR-3 とJ-PARC/MLF を利用したタンパク質分子中の水素原子を含む 全原子位置の構造解析についていくつかのタンパク質の成果を講演された。

本シンポジウムにて、生体分野において"みる"研究と技術の重要性と有用性が改めて示され、化学、物理、生命科学、医学から情報の分野までの幅広い研究者の議論と交流がはかられた。



第21回VBL シンポジウムの講師と講演風景

#### 第20回 VBL 記念シンポジウムプログラム

主題:「第21回 VBL シンポジウム"見る、観る、診る技術の最先端 分子からヒトまで"」 趣旨: ナノテクノロジーと最先端計測技術の発展により、分子・原子レベルから材料、細胞、組織、 ヒトレベルまで、"みる"技術に関する研究が急速に進展しており、化学、物理、生命科学から医学ま で、幅広い学問分野において、重要な研究領域となっている。本シンポジウムは、"みる"技術に関す る最先端の研究内容を講演頂くことで、基礎から幅広い応用分野について学び、先端技術と新規産業に ついて考え、議論する機会とする。

主催:工学研究科・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 共催:日比科学技術振興財団

会場:名古屋大学フロンティアプラザ(ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 3階 ベンチャーホール

#### 平成 29 年 11 月 21 日(火) 13:00~17:50

13:00-13:10 開会挨拶 天野 浩(VBL長)
13:10-13:55 多喜正泰(名大)「蛍光プローブ開発と超解像顕微鏡バイオイメージング」
13:55-14:40 湯川 博(名大)「量子ナノ材料による iPS 細胞イメージングと再生医療実現」
14:40-15:40 夏目敦至(名大)「脳腫瘍を見る、観る、診る」
15:50-16:50 上田泰己(東大・理研)「全身・全脳透明化の先に見えてくるもの」
16:50-17:50 浜地 格(京大)「有機化学で細胞内のタンパク質の姿を見る」

#### 平成 29 年 11 月 22 日(水) 13:00~17:50

9:00-9:45	宮ノ入洋	平(名大	c)「NMR で観る」
9:45-10:30	成田哲博	(名大)	「電子で観る」
10:45-11:45	竹田一旗	(京大)	「超精密構造解析で観る」
11:45-12:45	玉田太郎	(原研)	「中性子で観る」
12:45-12:55	閉会挨拶	渡邉信	次

### 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 29 年度第 1 回 VBL セミナー

日時:平成 29 年 6 月 29 日(木) 14 時 30 分~16 時 00 分 場所:名古屋大学 VBL4 階セミナー室

講師:Jiangtao Xu 特任准教授(VBL 外国人客員教員、University of New South Wales(豪州))

### 題名:PET-RAFT for Advanced Polymer Synthesis

要旨:

PET-RAFT (photoinduced electron/energy transfer – reversible addition/fragmentation chain transfer) technology is a living radical polymerization methodology controlled by visible light and (near) IR light, which merges the tranditional RAFT polymerization with photoredox catalysis. In this technology, ppm amount of photoredox catalyst is employed to catalyze RAFT agent and generate radicals for subsequent polymerization, instead of external radical initiator in the traditional RAFT method. The RAFT agent plays the role of initiator, chain transfer agent and termination agent.

Although slight modification to RAFT polymerization was made, it brings many "green" and significant attributes to living radical polymerizations, including: (1) low energy consumption and mild reaction conditions, (2) spatial and temporal control on radical polymerization, (3) high oxygen tolerance, (4) versatile photocatalysts and (5) selective polymerization activation. In this talk, these benefits from PET-RAFT technology will be summarized and demonstrated by our recent results. This technology is contributing to the development of green chemistry and sustainable polymer manufacturing chemistry, but also providing opportunities for the innovation of new methods of organic and polymer synthesis.

開催報告:

VBL 外国人研究員(中核的機関研究員、名古屋大学特任准教授)として招へいした University of New South Wales (豪州)の Jiangtao Xu 講師により、「PET-RAFT for Advanced Polymer Synthesis」 と題した標記セミナーが、平成 29 年 6 月 29 日 14 時 30 分から 16 時まで VBL4 階セミナー室にて開催されました。

Xu 特任准教授らは最近、LED を用いた可視光や近赤外光によって起こる電子移動やエネルギー

移動(Photo-induced Electronor Energy Transfer: PET) に基づく、光誘起の可逆的付加開裂型 (Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer:RAFT)リビングラジカル重合を開発しました。 本セミナーでは、その機構から始まり、利用可能な光レドックス触媒、波長による RAFT 剤の選択的 活性化、酸素耐性の高い重合系の開発、シークエンスや形態が制御された高分子の精密合成、ナノ集合 体の構築に至るまで、PET-RAFT の原理・特徴・展開について幅広く講演を頂きました。24 名の参加 者があり、講演終了後には活発な議論が展開され、高分子のナノ構造制御に基づく機能材料開発へとつ ながる有意義なセミナーとなりました。

上垣外 正己(工学研究科 有機·高分子化学専攻)



写真: Jiangtao Xu 博士による講演風景

# 平成 29 年度第 2 回 VBL セミナー

### 日時:平成29年7月31日(月)13時00分~14時30分 場所:名古屋大学VBL 3階ミーティングルーム室

講師 : Rodolfo Morales Ibarra特任准教授(VBL外国人客員教員、Universidad Autónoma de Nuevo León(メキシコ))

### 題目:Recycling of Thermoset Polymers and their Composites

#### 要旨:

Recycling of thermosets and their composites is the only viable and best option going forward on thermosets waste management demonstrated with the incontrovertible fact that there is technical feasibility within the effectiveness of the very diverse technologies available to date. Mechanical, thermal, chemical methods and depolymerization with supercritical fluids are revisited in this seminar. Recyclability is a concept that takes into account not only the properties of the material but the whole set of factors which can promote the natural course of action of a potential recycling market; as a definition, recyclability is the capability of a material to be recycled through its life cycle among the economical, technical, legislative and waste management circumstances that integrates the material to the recycling industry. While the use of bio-based and eco-friendly materials is an objective of technological development, better waste management technologies must be applied throughout the whole lifecycle for a sustainable use of thermosets and their composites.

#### 開催報告:

IBARRA Rodolfo Morales 准教授(Universidad Autónoma de Nuevo León (メキシコ))のセミナ ーが平成29年7月31日(月)13時00分から14時30分まで VBL3 階ミーティングルームで 開催された。IBARRA Rodolfo Morales 准教授は VBL 招聘外国人研究員(客員准教授)として5月2 2日から8月4日までの約2ヶ月半にわたり名古屋大学に滞在し、主に超臨界流体を用いたグラフェン ナノシートの新規な調製法に関する共同研究を行い、学生に対する研究上の指導と議論を行った。

本セミナーでは、「Recycling of Thermoset Polymers and their Composites」というタイトルで、熱 硬化性樹脂とその複合材のリサイクルに関する講演が行われた。機械的方法、熱分解法、化学的方法な ど熱硬化性樹脂複合材の各種リサイクル法の基礎的事項から実用段階でのメキシコでの実施例などの 説明に加えて、近年環境低負荷なグリーン技術として注目されている超臨界流体を用いた方法について 詳しく紹介された。特に、超臨界水や超臨界アルコール中での加溶媒分解反応を利用した、炭素繊維強 化プラスチック CFRP からの炭素繊維の回収技術は、高価な炭素繊維を良好な状態で回収できる手法 として、本報告者と IBARRA 准教授が数年前に共同研究したもので、その後、産学共同研究や国際共 同研究として展開してきている技術である。さらに、リサイクルに適した複合材の開発についての説明 があり、循環型社会のために必要な材料についての知識を学ぶことができた。教員、学生を含めて、計 22名余が参加し、活発な議論が行われた。

後藤 元信 (工学研究科 物質プロセス工学専攻)



写真: IBARRA Rodolfo Morales 博士による講演風景

## 平成 29 年度第 3 回 VBL セミナー

日時:平成29年9月25日(月)11時00分~12時00分 場所:名古屋大学VBL 3階ミーティングルーム

講師:Siti Machmudah特任准教授(VBL外国人客員教員, スラバヤ工科大学/ ITS Surabaya(インドネシア))

題 目 : Hydrothermal and Solvothermal Synthesis for Composite Nanomaterials Preparation

#### 要旨:

Nanocomposites have attracted a huge amount of interest due to their improved mechanical properties, dimensional stability, thermal/chemical stability, and electrical conductivity. Nanostructures are found to be of great significance because of their inherent properties such as large surface area to volume ratio and the engineered properties such as porosity, stability, and permeability. Composite material can achieve multifunctionality by combining the relevant, desirable features of different materials to form a new material having a broad spectrum of desired properties. Composite nanomaterials have been prepared by several techniques including sol-gel, precipitation, spray pyrolysis, hydrothermal, and solvothermal. In this presentation, hydrothermal and solvothermal techniques will be performed for preparation of CeO2-ZrO2 and ZnO-SiO2 nanocomposites because these techniques require simple equipment and easily controlled particle size and morphology by varying the synthesis conditions. The fabricated CeO2-ZrO2 nanocomposites with certain compositions could enhance their chemical and thermal properties to be used as electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells. ZnO-SiO2 nanocomposites fabricated by solvothermal synthesis increased their chemical and optical properties for energy saving.

開催報告:

Siti Machmudah 准教授(スラバヤ工科大学/ITS Surabaya (インドネシア))のセミナーが平成29 年9月25日(月)11時00分から12時00分までVBL3階ミーティングルームで開催された。Siti Machmudah 准教授はVBL 招聘外国人研究員(特任准教授)として9月4日から10月6日までの約1 ヶ月間、名古屋大学に滞在し、主に亜臨界・超臨界流体を用いたハイドロサーマル法ならびにソルボサ ーマル法によるナノ材料の合成に関する共同研究を行い、学生に対する研究上の指導と議論を行った。 本セミナーでは、「Hydrothermal and Solvothermal Synthesis for Composite Nanomaterials Preparation」 というタイトルで、高温高圧の溶媒を用いた複合ナノ材料の調製に関する講演が行われた。 複合ナノ材料はゾルーゲル法、析出法、スプレー熱分解法など様々な方法で作成されるが、臨界点近 傍の流体の特異的性質を利用したハイドロサーマル法やソルボサーマル法は高機能を有するナノ材料 の調製法として有望である。CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>およびZnO-SiO<sub>2</sub>の複合ナノ材料について粒子径や形態を制御す ることができる本手法で合成した手法ならびに結果について詳しく紹介された。これらの複合ナノ材料 は固体酸化物燃料電池の電極材料などとして優れた性質を有していた。

本研究を中心に基礎から応用に至るまで詳細に解説があり、亜臨界・超臨界流体を用いたナノ材料調 製技術についての知識を学ぶことができた。教員、学生を含めて、計20名余が参加し、活発な議論が 行われた。

後藤 元信(工学研究科 物質プロセス工学専攻)



写真: Siti Machmudah 博士による講演風景

# 平成 29 年度第 4 回 VBL セミナー

日時:平成29年11月17日(金)15時30分~17時00分 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

題目:Growth and properties of nanosized YIG/GGG(111) heterostructures for magnonic applications

講師:N. Sokolov (VBL招聘研究員, ヨッフェ物理工学研究所研究グループ長 /教授(ロシア)) (VBL Invited Researcher, Head of Research Group/Professor,A.F.Ioffe Physical-Technical Institute, RAS)

題目: orrelation between structural and magnetic properties of magnetically hard  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial layers on GaN

講師:N. Sokolov (VBL招聘研究員, ヨッフェ物理工学研究所研究グループ長 / 教 授 ( ロ シ ア )) (VBL Invited Researcher, Head of Research Group/Professor,A.F.Ioffe Physical-Technical Institute, RAS)

# 平成 29 年度第 5 回 VBL セミナー

### 日時:平成29年12月14日(木)11時00分~12時00分 場所:名古屋大学 理農館SA321号室

講師 : Nikolay A. Semenov 上級研究員 (Novosibirsk Institute of Organic Chemistry(ロシア))(VBL外国人客員教員)

題 目 : 1,2,5-Chalcogenadiazoles as effective electron acceptors: reduction into Radical-anions vs. formation of charge transfer complexes

要旨:

1,2,5-chalcogenadiazoles are of particular interest to the fundamental chemistry and its applications in materials science and biomedicine. The common property of heterocycles of this family is high positive electron affinity, which means these compounds are effective electron density acceptors. Chemical reduction (complete charge transfer) of the neutral 1,2,5-chalcogenadiazoles derivatives with various reducing agents yields thermodynamically stable Radial-Anions (RA), isolated in the form of thermally-stable salts. These RAs may be considered as promising building blocks for the synthesis of molecular based magnetic materials. Meanwhile, interaction with other electron donors such as TTF or certain anions (X–) results in formation of neutral or anionic charge transfer complexes (partial charge transfer). The former shows some potential for the photovoltaic applications. The latter are formed via coordination of X– to the chalcogen atom of heterocycle which leads to the changes in absorption spectra. This may be useful for the anion receptors/sensors applications. This talk will cover these two aspects of the redox reactivity of 1,2,5-chalcogenadiazoles with regards to their application.

開催報告:

Nikolay A. Semenov上級研究員(Novosibirsk Institute of Organic Chemistry)のセミナーが平成29年1 2月14日(木)11時00分から12時00分まで理学研究科SA321号室で開催された。Semenov先 生はVBL招聘外国人研究員(客員教授)として11月2日から12月22日までの約2ヶ月間滞在し、 新規な安定ラジカルアニオン種の合成に関する共同研究として自身の研究活動を行う傍ら、合成法のノ ウハウや分子設計についての情報交換も活発に行った。

本セミナーでは、「1,2,5-Chalcogenadiazoles as effective electron acceptors: reduction into Radical-anions vs. formation of charge transfer complexes」というタイトルで、Semenov先生が現在までに合成・結晶化を行ってきた窒素とカルコゲン元素を含んだヘテロ環化合物(カルコゲナジアゾール化合物)の合成と構造および物性についての講演が行われた。Semenov先生はカルコゲナジアゾール化合物が還元により安定なラジカルアニオン種を生成することを見出しており、その結晶構造と磁気特性について報告した。ま

た、テルル原子を含んだテルロジアゾール化合物はアニオン種と特徴的な複合体を形成することから、 イオンセンサーへ等の応用に向けての研究計画を説明した。

ヘテロ環化合物とそのラジカル種の合成法およびそれらの物性さらに今後の応用研究への可能性について学ぶことができた。教員と学生の計20余名に加えRCMS客員教授のMichael P. Shaver教授にも参加いただき、Semenov先生の研究成果について活発な議論を行った。

阿波賀 邦夫 (理学研究科 物質理学専攻)



写真: Nikolay A. Semenov 博士による講演風景

# 平成 29 年度第 6 回 VBL セミナー

### 日時:平成30年3月19日(月)15時30分~17時00分 場所:工学研究科1号館4階144講義室

講師:Stefan Hecht教授(Humboldt-Universität zu Berlin (ドイツ)) (VBL客員教授)

題目: Controlling and Driving Molecular Processes with Light

要旨:

Controlling molecular building blocks and their organization into nanostructured materials with specific functions constitutes the basis of modern bottom-up materials science. Using an external light stimulus to control such advanced materials in a dynamic fashion with superior spatial and temporal resolution offer tremendous opportunities and is at the heart of our group's research program. This presentation will highlight some recent examples from our laboratory in which carefully designed photoswitches with improved performance have been exploited to remote-control materials, specifically, some of our recent efforts to optimize various photoswitches, such as azobenzenes, diarylethenes, acylhydrazones, and indigos with regard to their switching characteristics and the use of these optimized photochromic building blocks to control dynamic polymeric materials as well as charge transport in optoelectronic devices and to drive optomechanical transduction.

### 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。

2017 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。本年度の新しい講義としては、本学学術研 究・産学官連携推進本部の河野廉先生より、ベンチャービジネスとは何か?から、最近の本学のスター トアップ関連の試みである「東海地区大学広域ファンド」や「Tongali プロジェクト」の紹介、スター トアップのすすめなどをお話していただきました。また、昨年度から引き続き京都大学の山口栄一先生 は、青色 LED や iPS 細胞などの「ブレイクスルー・イノベーション」はどうして起こったのか?イノ ベーションの分類とその考え方に関してご講義いただきました。本年度も、本学の卒業生でもある株式 会社 WHILL の福岡宗明先生に、社会ベンチャーから格好良い車イスが生まれるまで、スタートアップ をエンカレッジする授業を行っていただきました。豊田合成(株)の太田先生、青山学院大の渕先生、 本学の馬場先生にも講義をお願いしております。本講義を通じて、学生達にベンチャー魂が芽生えれば 幸いと考えております。(写真は、京大の山口先生、株式会社 WHILL の福岡先生の講義風景)



写真:山口先生(左)、WHILL 福岡先生(右)の講義風景

平成 29 年度 ベンチャービジネス特論 I

4/13(木)	イントロダクション	VBL 准教授	永野修作	
4/27(木)	「ベンチャービジネスを始めるための最低限の知識と	学術研究·産学官連携	河野 廉	
	準備」	推進本部 教授		
5/11 (木)	「青色 LED の開発・事業化と今後の窒化ガリウム系	豊田合成 常務取締役	太田光一	
	材料の展望」			
5/18(木)	「ナノバイオデバイスが拓く未来医療	生命分子工学専攻	馬場嘉信	
	~ナノ空間生命科学から医療デバイス実用化へ~」	教授		
5/25(木)	「ブレークスルー・イノベーション創出を考える」	京都大学	山口 栄一	
6/15 (木)		WHILL 株式会社		
	「スタートアップを考える人へ」	最高技術責任者 兼	福岡 宗明	
		代表取締役		
6/22(木)	「研究成果を特許化するための知識と準備」	青山学院大学 准教授	渕真悟	
	まとめ	名古屋大学 准教授	永野修作	

### 最先端理工学実験

最先端の高度な知識と技術を習得する目的でVBLでは大学院生を対象とした学生実験カリキュラム 「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

BAIOVIA 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6名、ライフサイエンス分野分野4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。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薄膜の配向解析やAFMによるヤング率 測定を課題とし、集中的に実験を行いました。全受講者の成果発表会は、12 月14 日に行われ、異分野 の学生間で活発に討論を行いました。



写真:成果報告会の様子(左)、シミュレーション結果(右)

以下、成果発表のプログラム示します。

平成 29 年度 最先端理工学実験 成果発表会 日時:平成 29 年 12 月 14 日 (木) 10:30-場所:ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 4 階 セミナー室 発表形式:発表 7 分, 討論 3 分

10:30 開会挨拶 永野 修作 (VBL)

11:45

10:35 「高分子へテロ界面における拡散」

有機·高分子化学専攻 関研究室 M1 大石 和明

10:45 「ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)鎖への親水性成分の導入による収縮挙動の変化」

物質制御工学専攻 関研究室 M2 岡谷 優美 10:55 「加圧による蛋白質まわりの水分子の挙動の変化の解析」

- 生命分子工学専攻 渡邉研究室 M1 森 一也
- 11:05 「シリカ微粒子の溶媒中における分散安定性の評価」

物質制御工学専攻 関研究室 M2 渡邉 健太 11:15 「高接着性蛋白質 AtaA の接着阻害物質の探索」

生物機能工学専攻 堀研究室 D1 青木 壮太

11:25 「アモルファス-液晶ブロックコポリマーの運動性の評価」

有機・高分子化学専攻 関研究室 M1 上田 茉莉菜

11:35 「導電性高分子主鎖の共役がバンドギャップに与える影響」

有機・高分子化学専攻 関研究室 M1 末次 輝太 「接着性蛋白質 AtaA の力学強度評価」

生物機能工学専攻 堀研究室 M2 石井 慧

11:55 「単層カーボンナノチュブ内の CsI 結晶構造の評価」

量子工学専攻 齋藤研究室 M2 川居 宥斗

12:05 総評・閉会 渡邉 信久 (シンクロトロン光研究センター)

### 2.4 講習会 (Training Courses)

### クリーンルーム利用者講習会

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



#### 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)日立ハイテク S5200 の利用者講習会を 5 月 24 日・25 日の 2 日間に分けて行った(受講者 13 名)。受講対象者は同 1 階にある汎用 SEM (日立 S4300)の利用経験者に限定しており、また学内利用者は講習会を受講しなければ利用できない。 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

5月17日に受講者7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ス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 $\mu$ m(描画スピード10mm2/min)と0.6 $\mu$ m(描画スピード3.0 mm2/min)の2つでデフォルトは1 $\mu$ m用。光学またはエアー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

VBLには、RIE と ICP の2 台のエッチング装置を所有しており、その講習会が5 月 31 日に行われた。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確実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43、44号の発行を行った。





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

### **CONTENTS**

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

研究紹介(1)

プラスチックへのらせん構造の誘起と応用

大学院工学研究科・有機・高分子化学専攻 逢坂 直樹、八島 栄次

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



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

st-PMMA のトルエン溶液に光学活性なアルコールやアミンを加えると、一方向巻きのらせんが誘起され、光学活性体を完全に 除去した後も、らせん構造は記憶として保持されるとともに、様々のフラーレンが包接され、結晶状の光学活性フラーレン包接錯 体が生成する [2]。st-PMMA のらせん空孔はゲストの大きさに合わせて形を変えることができ、より大きなフラーレンが優先的に 取り込まれ、光学活性な st-PMMA を用いると、これまで報告例のなかった C<sub>86</sub>、C<sub>88</sub>、C<sub>94</sub> などの高次フラーレンの光学分割も可 能であった。特殊なポリマーではなく汎用高分子を用いても、らせん構造を制御できれば有用なキラル高分子材料になりうること が明らかになった [2]。また、st-PMMA が形成するらせん空孔へは、らせんペプチド鎖を有する C<sub>60</sub> 誘導体(L-または D-1)が 不斉選択的に取り込まれることも分かった [3]。ペプチド鎖だけでは包接はまったく起こらない。すなわち、C<sub>60</sub> をキャリヤーとして

用いることで、様々な分子を st-PMMA が形成するらせん 空孔内へ導入できる可能性 が示された。光学活性な st-PMMA は、様々のキラル分 子・高分子を選択的に包接・ 分離可能なキラル材料だけで なく、キラルなナノ空孔を有 する反応場としても有用であ る。



- [1] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, Chem. Rev. 2016, 116, 13752.
- [2] a) T. Kawauchi, A. Kitaura, J. Kumaki, H. Kusanagi, E. Yashima, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 11889. b) T. Kawauchi, A. Kitaura, M. Kawauchi, T. Takeichi, J. Kumaki, H. Iida, E. Yashima, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12191.
- [3] N. Ousaka, F. Mamiya, H. Iwata, K. Nishimura, E. Yashima, Angew. Chem., Int. Ed. 2017, 56, 791.

研究紹介(2)

### 立体 π 共役分子を用いた 3 次元 K<sub>4</sub> 結晶の構築

理学研究科 物質理学専攻(化学系) 教授 阿波賀 邦夫

炭素の同素体には、グラファイト、ダイヤモンドに始まり、フラーレン、カーボン ナノチューブなどのナノカーボンまで多様な構造が存在するが、近年、グラフ理論 は、sp<sup>2</sup>炭素からなる新しい炭素同素体として「K<sub>4</sub>炭素結晶」(図1(a))と呼ばれる 3次元構造を提唱した[1]。この構造は、sp<sup>2</sup>炭素の sp<sup>2</sup> 平面どうしが θ =70° (cos θ =1/3) ねじりながら (図1(b))3次元構造をつくる特異的なものであり、金属的伝導性 やディラックコーンの存在 [2] がバンド計算により予測されている。しかし、このよう に興味深い物性が予想される K<sub>4</sub> 炭素結晶の構築は実現されておらず、その物性の詳 細は明らかにされていない。また、K<sub>4</sub> 結晶は、ダイヤモンドの数学的双子として、「強 等方性」という高い対称性を持っていることから[1]、これら 3 次元構造どうし (K<sub>4</sub> 結 晶(金属的伝導性)とダイヤモンド(絶縁体))の対比にも興味がもたれる。



図 1. (a)K<sub>4</sub> 炭素結晶と (b)K<sub>4</sub> 炭素結晶に おける sp<sup>2</sup> 炭素の結合様式

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





図 3. K<sub>4</sub> 炭素結晶と (-)-NDI-Δ がつくる K<sub>4</sub> 結晶

#### 参考文献

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

研究成果報告(1)

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

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

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

Si substrates were cleaned by organic solvent, followed by 5% HF wet etching, and loaded into the chamber. The growth started by thermal cleaning at 900°C for 10 mins. InN nucleation layers were grown at room temperature at various time interval. The LT-GaN was grown at 400 °C for 10 mins and HT-GaN was grown at 800 °C for 120 mins. The VHF power was kept at 400 W for InN nucleation and LT-GaN growth and 600 W for HT-GaN growth with the chamber pressure of 100 Pa. The growth of all GaN on Si substrate was evaluated by XRD analysis and confirmed the presence of GaN [0002] at 34.5°

as shown in Fig. 1. The XRD peak intensity of GaN [0002] plane was maximum for 10sec of InN nucleation time. Further increase or decrease of the nucleation time leads to the decrease of XRD peak intensity. The InN peak is not found because as it is known widely that at high temperature of 800°C, the InN decomposes. Although the crystallinity was not the best one, the obtained value gives us the assurance that InN, which was grown by our newly developed REMOCVD at low temperature, is an effective nucleation layer for the growth of GaN on Si substrates.

#### 1. Reference

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



Fig. 1.  $2\theta \cdot \theta$  of GaN with varying InN nucleation time

# 研究成果報告(2)

### 卓上電子顕微鏡とX線顕微鏡の開発

#### VBL非常勤研究員 入田 腎

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

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

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





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

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

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



### 低欠陥 SiC 結晶の口径拡大

### VBL非常勤研究員 村井 良多

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

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



図1.各温度条件で成長した結晶写真
(a)最大温度差 18°C
(b)最大温度差 8°C
(c)最大温度差 5°C
(d)最大温度差 8°C で成長した結晶表面拡大像
(e)最大温度差 5°C で成長した結晶表面拡大像

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

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

#### 【参考文献】

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



### 名大祭参加報告

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





クリーンルーム利用講習会

クリーンルーム利用 者を対象に6月9日 13時から開催,参加 者数は教職員学生合 わせて54名であった. 講師の技術支援セン ター・齋藤氏から薬品



の使用法や管理・廃液の保管、クリーンドラフトの使い方など、 VBLで定めているルールについて説明があった。終了後、ク リーンルーム前室で空気呼吸器の装着練習が行われた。



S5200利用講習会 は5月24日,25日に分 けて実施し13名が受 講した.本装置は講習 会受講者のみ利用可 能である.操作手順で は特にトラブルの多い



試料ホルダのハンドリングについて注意するよう説明があった.





RIE(反応性イオンエッチング) 装置利用講習会

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





レーザーリソグラフィ 利用講習会

5月17日,技術支援 センターの齋藤氏が担 当し7名が受講した. 本装置は受講者のみ 利用可能である.ガラ スマスク作製の他,直 描も可能でSi基板の



描画条件をホームページにアップロードしているが, 基板やレジ ストの種類によって条件出しが必要となる.利用希望者が多く なっており本年は講習会を3回開催する予定である.



# 研究員紹介



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



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

松永 正広



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

吉本 将悟





Fig. 1 (a) 多結晶 Cu 集電体の EBSD マップ, 及び (b) その集電体上へ析出した Li の SEM 観察像. (c)-(d) Fig. 1 (b) 内に示し た A, B の領域における拡大像.



Fig. 2 析出 Li の径のばらつき(標準偏差)と 多結晶 Cu 集電体の結晶方位の関係.

### CONTENTS

ベンチャービジネス特論 I 実施報告 ・・・・・ 2
最先端理工学実験実施報告 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
研究紹介(1) 金属Li負極におけるCu集電体の結晶方位と析出形状の関係 4
研究紹介(2) 表面偏析と液晶性による高密度高分子ブラシ膜の自己集合形成 5
第21回VBLシンポジウム······6
平成29年度第1回VBLセミナー報告
平成29年度第2回VBLセミナー報告
平成29年度第3回VBLセミナー報告 ····· 8
平成29年度第5回VBLセミナー報告・・・・・ 8



# ベンチャービジネス特論 | 実施報告

ベンチャービジネスラボラトリー 永野 修作

「ベンチャービジネス特論 I」は、工学研究科を中心とした理科系大学院生を対象の基礎的なアントレプレナー教育を行う講義で す. この講義の目的は、ベンチャー的な起業や新規事業が成熟した経済社会に必要であることを学び、起業や事業化を考える時に 必要な最も基本的な知識の習得を目的としています.昨年度から、新しい講師の先生をお迎えして講義内容の一新を行っています. 本年度の新しい講義として、本学学術研究・産学官連携推進本部の河野廉先生より、ベンチャービジネスとは何か?から、最近 の本学のスタートアップ関連の試みである「東海地区大学広域ファンド」や「Tongali プロジェクト」の紹介、スタートアップのすすめ などをお話していただきました.昨年度から引き続き、京都大学の山口栄一先生は、青色 LED や iPS 細胞などの「ブレイクスルー・ イノベーション」はどうして起こったのか?イノベーションの分類とその考え方に関してご講義いただきました.また、本学の卒業生 でもある株式会社 WHILL の福岡宗明先生に、社会ベンチャーから格好良い車イスが生まれるまで、スタートアップをエンカレッジ する授業を行っていただきました.その他、豊田合成株式会社の太田先生の名物講義「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」や本学生命分子工学専攻の馬場教授の「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~~」も行われ、産学連携や国家プロジェクトなど大学の様々な試みを聴講することができることが本講義の特徴で す.本講義を通じて、学生達にベンチャー魂が芽生えれば幸いと考えております.(写真は、京都大学 山口先生ならびに株式会社 WHILL 福岡先生の講義風景)





最先端理工学実験実施報告

### ベンチャービジネスラボラトリー 永野 修作

最先端の高度な知識と技術を習得する目的で VBL では大学院生を対象とした学生実験カリキュラム「最先端理工学実験」を実施しています. 原子・分子構造から生体分子までの科学シミュレーションを行う CAD 分野と最先端のデバイスプロセスやその解析 手法を学ぶナノプロセス分野の二つの分野からなり,本学 VBL の設備を学生自らで利用し,最先端の研究実験が行えます.

無機半導体, 有機材料, タンパク質や製薬分野など幅広い分野にて計算シミュレーションは欠かせなくなっています. 本実験の

CAD 分野では、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 Materials Studio および Discovery Studio) を学生が実 際に研究しているテーマに応用する実験を行います.ナノプロセス分野では、 最先端の半導体プロセスや薄膜の構造解析手法などを実施できます.本年 度の CAD 分野は、10 名 (マテリアルサイエンス系 6 名、ライフサイエンス 系 4 名) の受講者があり、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.原子数の面から難しい高 分子へのアプローチやタンパク質表面の水のダイナミクスにチャレンジした テーマが見られました.ナノプロセス分野では、1名の受講者があり、薄膜 のX 線構造解析を行いました.成果発表会は、12月14日に行われ、異分 野の学生間で活発に討論を行いました.



成果発表会の様子



タンパク質の構造および導電性高分子のシミュレーション結果の写真

研究紹介(1)

### 金属 Li 負極における Cu 集電体の結晶方位と析出形状の関係

#### 工学研究科物質プロセス工学専攻 石川 晃平

金属 Li 負極は、Li-ion 電池に広く用いられる炭素系負極と比較して 10 倍以上の容量を有しており、次世代の二次電池材料とし て期待されている。しかし、金属 Li 負極は Li が析出・溶解することによって動作するために、充放電による負極形状の不均一化 (デンドライト析出)が問題となっている。デンドライト析出は電池のサイクル寿命低下や短絡による破損の原因となるため、必ず解 決しなければならない問題である。デンドライト析出の抑制を目指し、電解液への添加物やパルス充電など様々な方策が考案されて きたが、電池として実用化可能な対策は未だ確立されていない。一方、結晶成長の観点から考えると、金属負極の析出形状には基 板の結晶方位が大きく影響するはずである。一例として、Pb, Zn, Cd の Cu 基板上への電気的析出では、Cu の結晶方位によって析 出形状が様々に変化することが報告されている<sup>[1]</sup>。しかしながら、金属負極の研究では、これまでに負極集電体の結晶方位に関し ては注目されてこなかった。もし Li の析出形状が均一に維持されるような負極集電体の結晶方位が存在すれば、集電体の方位配 向によってデンドライト析出の発生を防ぐことができるはずである。このような着想のもと、まず第一歩として、筆者は金属 Li の析 出形状に及ぼす負極集電体の結晶方位の影響を調査した<sup>[2]</sup>。

本研究では多結晶 Cuを負極集電体として用いた。その結晶方位を予め測定してから Li を析出させることで、様々な方位面にお ける析出形状を調査した。結晶方位測定には電子線後方散乱回折 (EBSD) を、形状観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。 電解液には 1.0 M LiPF<sub>6</sub>(EC:EMC=1:1) を用い、電流密度と充電量はそれぞれ 5.0 mA/cm<sup>2</sup>, 0.1 mAh/cm<sup>2</sup> とした。Fig. 1 (a) に Cu 集電体の方位マッピングを、Fig. 1 (b) にその集電体上に析出した Li の SEM 像を示す。析出 Li のコントラストと、負極集電体の方 位分布との間に対応が見られる。さらに、Fig 1 (b) における 2 つの領域 A, B における拡大像を Fig. 1 (c), (d) に示す。析出 Li は半 径が 100<sup>-</sup>200 nm の粒状であり、低倍率においてコントラストが暗く観察された部分で、径が小さく均一な形状となっていることが わかる。さらに、100 個の Cu 多結晶粒上における析出 Li の径を解析し、その標準偏差を逆極点図上へ示したものを Fig. 2 に示す。 析出 Li の形状は集電体の低指数面上で均一となっており、特に (111) 面上でその傾向が顕著となっていることがわかる。以上の結 果より、均一な析出形状を得るためには、(111) 方位配向を有する Cu 集電体が最も有効であることが示唆される。

[1] S. Itoh, et al., Surface Technol., (1977) 5, 27-42.

[2] K. Ishikawa, et al., Cryst. Growth Des., (2017) 17(5), 2379-2385.



Fig. 1 (a) 多結晶 Cu 集電体の EBSD マップ, 及び (b) その集電体上へ析出した Li の SEM 観察像. (c)-(d) Fig. 1 (b) 内に示し た A, B の領域における拡大像.



Fig. 2 析出 Li の径のばらつき (標準偏差)と 多結晶 Cu 集電体の結晶方位の関係.

# 研究紹介(2)

### 表面偏析と液晶性による高密度高分子ブラシ膜の自己集合形成

#### ベンチャービジネスラボラトリー 永野 修作

エレクトロニクス,再生医療分野の先端デバイス材料分野では,濡れ性,摩擦特性,生体適合性など表面特性はきわめて重要 であり,材料表面の物質組成やナノ構造を目的どおりに作り上げる技術の開発が望まれている.高密度高分子ブラシ(以下,高密 度ブラシ)は,基板面に固定化した開始基から均一に重合成長することで,高分子鎖が表面に対して垂直方向に伸びた特異な配 向構造を形成する.近年,高分子ブラシの構造に起因した力学的特性や生体適合性,分子配向特性などの特異な高分子特性が 発現することが明らかになっている.

高密度ブラシ構造の調製は、一般的に表面開始リビング重合技術を用いた多段階の合成プロセスが不可欠であり、また、基材 もガラスのような無機固体に制限される.これに対して、我々は、最近、ポリスチレンなどの汎用性高分子と液晶性高分子をつな ぎ合わせたブロック共重合体を、汎用性高分子に少量添加して加熱するだけで、ブロック共重合体が表面に偏析し、液晶の自己集 合構造により主鎖が垂直に配向する現象を見いだした.さらに、この表面偏析した高分子液晶鎖は、溶媒の効果が無くても伸び きり鎖の約 80% に相当する長さとなり、常識では考えづらい程延伸された高分子ブラシ構造を持つことがわかった.表面の液晶 ブロック鎖は光配向が可能であり、基材となる汎用性高分子と液晶性ブロック共重合体の組み合わせは様々に考えられること、き わめて簡便に高密度ブラシが調製できることから、液晶配向膜や異方的な摩擦特性を示す表面改質など様々な応用展開が期待さ れる.これらの研究成果は、ドイツ化学会誌 Angewandte Chemie International Edition に掲載された (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14028 (2016))。



図1 表面偏析による液晶性高分子ブラシ膜の自己集合形成:汎用性高分子と液晶性高分子ブロック共重合体を混合して加熱するだけ で高分子ブラシ膜が調製できる.



図2(a) 膜断面の透過型顕微鏡像,液晶ブロック鎖 (PAz)の重合度と液晶ブラシ膜の膜厚の関係および主 鎖の延伸状態の模式図:偏析した PAz 鎖は伸びきり鎖の80%程に高度に延伸された高密度高分 子ブラシ構造を形成していることがわかる。



第 21 回 VBL シンポジウムは、「見る、観る、診る技術の最先端 分子からヒトまで」を主題として、平成 29 年 11 月 21 日(火)、22 日(水)の2日間にわたり、名古屋大学 VBL ベンチャーホールにおいて開催した。

本シンポジウムは、"みる"技術に関する最先端の研究内容について、世界の研究を牽引しておられる研究者の方々に御講演頂くこ とで、"みる"技術の基礎から幅広い応用分野について、学び、考え、議論する機会とすることを目的として開催した。ナノテクノロジー と最先端計測技術の発展により、分子・原子レベルから材料、細胞、組織、ヒトレベルまで、"みる"技術に関する研究が急速に進展 しており、化学、物理、生命科学から医学まで、幅広い学問分野において、重要な研究領域となっている。本シンポジウムでは、化学、 物理、生命科学、医学の各分野において"みる"技術の最先端研究成果の講演と情報交換に加えて活発な議論がなされた。

第一日目は、VBL長 天野 浩先生の開会挨拶により開始された。最初は、名古屋大学 ITbM の多喜正泰先生が、「蛍光プローブ 開発と超解像顕微鏡バイオイメージング」について講演され、超解像顕微鏡イメージングのための新規有機蛍光分子の開発と細胞内 の超解像イメージングおよび in vivo イメージングの最先端研究について詳細に紹介された。次に、名古屋大学院工の湯川博先生が、 「量子ナノ材料による iPS 細胞イメージングと再生医療実現」と題して、量子ドットをはじめとしたナノ材料の開発と iPS 細胞等の幹 細胞を生体内で"みる" 技術開発の最新情報と再生医療の実現を目指した研究の最先端について講演された。さらに、"みる" 技術の 医療応用について、名古屋大学院医の夏目敦至先生が、「脳腫瘍を見る、観る、診る」について講演され、脳腫瘍の細胞や組織をイメ ージングできる技術から、脳腫瘍のグレード別の遺伝子変異等の検出および脳腫瘍の診断技術まで、基礎研究から医療診断応用に 関する最先端研究について、脳腫瘍手術の映像等も含めて分かりやすく解説していただいた。さらに、東京大学院医・理研の上田泰 己先生が、「全身・全脳透明化の先に見えてくるもの」について講演され。脳をはじめとした臓器の透明化技術の開発と臓器の全細 胞イメージング研究に関する最先端研究成果に加えて、小動物からマーモセットまでの全身透明化に成功した研究について紹介され た。 第一日目の最後には、京都大学院工の浜地 格先生が、「有機化学で細胞内のタンパク質の姿を見る」と題して、生命化学の最 前線の研究における"みる" 技術の重要性と、細胞内で、特定のタンパク質をラベル化できる優れた有機分子開発の最新情報と生命 現象をありのままの生命の中で見るための新規研究成果に関する最先端研究について講演された。

第二日目は生体高分子の構造を観るさまざまな手法に関わっておられる先生方の講演であった。最初は、大阪大学蛋白研・名大院理の宮ノ入洋平先生が「NMR で観る」として、NMR による構造解析のための立体整列同位体標識法(SAIL 法)の発展型の新規なラベル法の開発やそれを応用した大きいタンパク質の構造解析の可能性やタンパク質分子のダイナミクス、特に新たな薬剤設計に指針ともなるタンパク質と薬剤の結合部位での分子動態の観察について講演された。次に、名古屋大学院理構造生物センターの成田哲博先生が「電子で観る」と題して近年の電子直接検出型 CMOS 検出器の導入で高分解能構造解析の進展の著しいクライオ法による分子イメージングについて講演され、さらに最近開発を始められた STEM による構造解析やパルス電子源の利用の可能性も紹介された。X線結晶構造解析では、京都大学院理の竹田一旗先生が「超精密構造解析で観る」として、超高分解能の構造解析によ

って可能となった、通常の構造 解析では得られないタンパク質 分子の精密な電子構造や水素 結合の詳細について講演され た。最後は量研機構の玉田太 郎先生が「中性子で生体分子の 形と動きを観る」と題して、非弾 性散乱の利用にも触れられた 後、原子炉JRR-3とJ-PARC/ MLFを利用したタンパク質分 子中の水素原子を含む全原子 位置の構造解析についていくつ かのタンパク質の成果を講演さ れた。

第一日目の講演終了後に懇 親会を開催し、講師の先生方と 教員・学生との交流を行った。





### 平成29年度第1回VBLセミナー報告

### 報告者:工学研究科 有機·高分子化学専攻 上垣外 正己

VBL 外国人研究員 (VBL 外国人客員教員、名古屋大学特任准教授) として招へいした University of New South Wales (豪州) の Jiangtao Xu 講師により、「PET-RAFT for Advanced Polymer Synthesis」と題した標記セミナーが、平成 29 年 6 月 29 日 14 時 30 分から 16 時まで VBL4 階セミナー室にて開催されました。

Xu 特任准教授らは最近、LED を用いた可視光や近赤外光によって起こる電子移動やエネルギー移動 (Photo-induced Electron or Energy Transfer: PET) に基づく、光誘起の可逆的付加開裂型 (Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer: RAFT) リビングラジカル重合を開発しました。本セミナーでは、その機構から始まり、利用可能な光レドックス触媒、波長による RAFT 剤の選択的活性化、酸素耐性の高い重合系の開発、シークエンスや形態が制御された高分子の精密合成、ナノ集合体の構

築に至るまで、PET-RAFTの原理・ 特徴・展開について幅広く講演を 頂きました。24名の参加者があり、 講演終了後には活発な議論が展開 され、高分子のナノ構造制御に基 づく機能材料開発へとつながる有 意義なセミナーとなりました。





平成29年度第2回VBLセミナー報告

### 報告者:工学研究科 物質プロセス工学専攻 後藤 元信

IBARRA Rodolfo Morales 准教授(Universidad Autónoma de Nuevo León(メキシコ))のセミナーが平成29年7月31日(月) 13時00分から14時30分まで VBL3 階ミーティングルームで開催された. IBARRA Rodolfo Morales 准教授は VBL 招聘外国 人研究員(客員准教授)として5月22日から8月4日までの約2ヶ月半にわたり名古屋大学に滞在し,主に超臨界流体を用いたグラ フェンナノシートの新規な調製法に関する共同研究を行い,学生に対する研究上の指導と議論を行った.

本セミナーでは、「Recycling of Thermoset Polymers and their Composites」というタイトルで、熱硬化性樹脂とその複合材の リサイクルに関する講演が行われた.

機械的方法,熱分解法,化学的方法など熱硬化性樹脂複合材の各種リサイクル法の基礎的事項から実用段階でのメキシコでの 実施例などの説明に加えて,近年環境低負荷なグリーン技術として注目されている超臨界流体を用いた方法について詳しく紹介され た.特に,超臨界水や超臨界アルコール中での加溶媒分解反応を利用した,炭素繊維強化プラスチック CFRP からの炭素繊維の 回収技術は,高価な炭素繊維を良好な状態で回収できる手法として,本報告者と IBARRA 准教授が数年前に共同研究したもので,

その後,産学共同研究や国際共 同研究として展開してきている技術 である.さらに、リサイクルに適し た複合材の開発についての説明が あり、循環型社会のために必要な 材料についての知識を学ぶことが できた.教員、学生を含めて、計 22名余が参加し、活発な議論が 行われた.




### 平成29年度第3回VBLセミナー報告

#### 報告者:工学研究科 物質プロセス工学専攻 後藤 元信

Siti Machmudah 准教授 (スラバヤ工科大学 / ITS Surabaya (インドネシア)) のセミナーが平成29年9月25日 (月) 11時 00分から12時00分まで VBL3 階ミーティングルームで開催された.

本セミナーでは、「Hydrothermal and Solvothermal Synthesis for Composite Nanomaterials Preparation」というタイトルで、 高温高圧の溶媒を用いた複合ナノ材料の調製に関する講演が行われた.

複合ナノ材料はゾルーゲル法,析出法,スプレー熱分解法など様々な方法で作成されるが,臨界点近傍の流体の特異的性質を 利用したハイドロサーマル法やソルボサーマル法は高機能を有するナノ材料の調製法として有望である.CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>およびZnO-SiO<sub>2</sub> の複合ナノ材料について粒子径や形態を制御することができる本手法で合成した手法ならびに結果について詳しく紹介された.こ れらの複合ナノ材料は固体酸化物燃料電池の電極材料などとして優れた性質を有していた.

本研究を中心に基礎から応用に至るまで詳細に解説があり, 亜臨界・超臨界流体を用いたナノ材料調製技術についての知識を 学ぶことができた. 教員, 学生を含めて, 計20名余が参加し, 活発な議論が行われた.





#### 平成29年度第5回VBLセミナー報告

#### 報告者:理学研究科 物質理学専攻 阿波賀 邦夫

Nikolay A. Semenov 上級研究員 (Novosibirsk Institute of Organic Chemistry) のセミナーが平成29年12月14日 (木) 11時00分から12時00分まで理学研究科 SA321 号室で開催された。

本セミナーでは、「1,2,5-Chalcogenadiazoles as effective electron acceptors: reduction into Radical-anions vs. formation of charge transfer complexes」というタイトルで、Semenov 先生が現在までに合成・結晶化を行ってきた窒素とカルコゲン元素を含ん だヘテロ環化合物(カルコゲナジアゾール化合物)の合成と構造および物性についての講演が行われた。Semenov 先生はカルコゲ ナジアゾール化合物が還元により安定なラジカルアニオン種を生成することを見出しており、その結晶構造と磁気特性について報告 した。また、テルル原子を含んだテルロジアゾール化合物はアニオン種と特徴的な複合体を形成することから、イオンセンサーへ等 の応用に向けての研究計画を説明した。

ヘテロ環化合物とそのラジカル種の合成法およびそれらの物性さらに今後の応用研究への可能性について学ぶことができた。教 員と学生の計20余名に加え RCMS 客員教授の Michael P. Shaver 教授にも参加いただき、Semenov 先生の研究成果について活 発な議論を行った。

## 3. VBLの研究活動

(VBL Research Activity)

## 3.1 研究成果の概要

## (Extended Abstracts of Research Products)

平成 29 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・電子工学
2	高次機能ナノプロセスに関する研究	宇治原徹	未来材料・システム研究所
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	未来材料・システム研究所
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・電子工学
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・応用物理学
7	生体高分子解析のためのナノバイオデバイス	馬場嘉信	工・生命分子化学
8	有機電子材料・ナノカーボン物質における新し い光・電子応答現象の探索	岸田英夫	工・応用物理学
9	イオン液体への真空蒸着により作製する金属ナ ノ粒子の電極触媒活性	鳥本 司	工・応用物質化学
10	液晶性ブロック共重合体薄膜の光配向と応用	関 隆広	工・有機・高分子化学
11	個体電気化学プロセスから発現する新しいエレ クトロニクス	阿波賀邦夫	理・物質理学
12	構造制御された機能性高分子および超分子の設 計と応用	八島栄次	工・有機・高分子化学
13	DNA 二重鎖のコンフォメーション解析	浅沼浩之	工・生命分子工学
14	精密重合反応による機能性高分子の設計	上垣外正己	工・有機・高分子化学
15	たんぱく質の高圧構造解析と分子設計	渡邉信久	シンクロトン
16	KaiC 概日時計の動作プログラム	近藤孝男	理・生命理学
17	高分子の破壊シミュレーション	藤本和士	工・応用物質化学
18	水素透過合金の電子状態の解析	湯川 宏	工・材料デザイン
19	第一原理計算による白金族元素のフェロシアン 化物への吸着機構解析	渡邉真太	工・エネルギー理工学
20	かご状超分子錯体とフラーレンの超分子複合体 の構造評価	河野 慎一 郎	理・物質理学
21	CNT に内包された CsI の TEM による構造評価	齋藤 弥八	工・応用物理学

# Crystal orientation dependence of electrodeposition morphology of Li metal on Cu current collectors

Graduate School of Engineering, Department of Materials Science and Engineering Kohei Ishikawa (DC2) Institute of Materials and Systems for Sustainability Toru Ujihara (Professor)

Rechargeable Li metal batteries offer improved energy densities in comparison with Li-ion batteries. However, short circuit due to non-uniform depositions on charging prevents them from commercialization. A number of methods such as additives in electrolyte and pulse charging have been proposed to suppress dendritic growth, but sufficient control has not been achieved. Meanwhile, it is well known that the morphology of deposited metal highly depends on crystal orientation of the substrate. In case of Zn, Ni, Pb, and Cd, for example, the morphology of these electrodeposited metal on Cu varies with the crystal orientation [1]. Mitsuhashi et al. [2] have also reported that the crystal orientation of the substrate affects the Zn morphology, and the substrate with the (0001) plane is likely to initiate non-uniform deposition. In an analogous way, the morphology of Li precipitates should also be affected by the crystal orientation of the current collector. However, few studies have approached the problem from this perspective. In the present study, we investigated the relationship between morphology of Li electrodeposition and crystal orientation of a Cu collector.

Li was deposited on Cu current collectors from an organic electrolyte (EC : EMC = 1 : 1) with 1.0 M LiPF<sub>6</sub>. The current density and charge capacity were set to 5.0 mA/cm<sup>2</sup>, and 0.1 mAh/cm<sup>2</sup>, respectively. Fig. 1 (a) shows the crystal orientation mapping of the Cu collectors before Li electrodeposition by electron backscatter diffraction (EBSD). It is confirmed that the collector is polycrystalline. Fig. 1 (b) shows the scanning electron microscope (SEM) image of deposited Li at the same area. It shows that morphology of Li is affected by the orientation of the collector. Figs. 1 (c) and (d) are magnified images of the areas indicated as (c) and (d) in Fig. 1 (b), respectively. Though the morphology of Li is granular in both images, there is a clear difference in its size. Image analysis for 100 different polycrystalline grains revealed that Li deposited on low index planes is small and aggregates densely. Furthermore, this tendency is significant on the collector with the (111) plane, that is, morphology of Li on the (111) plane is the most compact. This result suggests that (111)-oriented Cu current collectors have an effect on suppression of non-uniformity of deposited Li.

[1] S. Itoh, N. Yamazoe, T. Seiyama, Surf. Technol., 5, 27, (1977).

[2] T. Mitsuhashi, Y. Ito, Y. Takeuchi, S. Harada, T. Ujihara, Thin Solid Films, 590, 207 (2015).







Fig. 2 Standard deviations of precipitate diameters

## 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・電子工学専攻,VBL 大野雄高(教授),岸本茂(助教),廣谷潤(助教),稲葉優文(博士研究員),松永正広(博士研究員), 金胄男(博士研究員),Tan Fu-Wen (D1),内山春貴(M2),曽田充俊(M2),岡村卓弥(M2),長谷川加奈(M2), 松浦智紀(M2),鹿嶋大雅 (M1),西村圭太(M1),西涼平(M1)

カーボンナノチューブ(CNT)薄膜は柔軟なプラスチック基板上に簡便な方法により成膜でき、高 性能な薄膜トランジスタ(TFT)やセンサを実現できることから、柔軟なウェアラブルエレクトロニクス への応用が期待されている。今年度は、プラスチック基板上にCNT TFT を用いてアナログ集積回路を 実現する基盤の構築を進めた。また、CNT バイオセンサについても、その基本的特性の理解を進め、 電解液のイオン強度やpHに対する応答とその機構を調べた。また、ウェアラブルデバイスの電源とし て可能性のあるエネルギーハーベスティング技術についても新たに検討を始めた。

アナログ集積回路についてはシミュレーションを用いた設計基盤が必要不可欠であるが、従来、精度の高い CNT TFT の素子モデルが存在しなかった。本研究では、多数の CNT TFT の詳細な電気特性評価から、ドレイン電流とゲート容量の電圧特性を精密にモデル化するとともに、素子バラツキについても統計的な評価を行い、モンテカルロ法に基づく CNT 回路の回路シミュレーション基盤を構築した。

上記のモデルに基づき、回路シミュレーションを用いて、各種アナログ集積回路の設計を進めた。 特に、ΔΣA/D変換器については、CNT TFT の素子バラツキを考慮した回路構成を検討し、比較的大 きな素子バラツキがあるにも関わらず、シミュレーション上で正常な動作が得られる可能性を得た。 差動増幅器については、特に、素子特性のしきい値ドリフトなどの安定性にも着目しながら、回路設 計を進め、保護膜を形成した n型 CNT TFT を用いるとともに、負荷に Bootstrapped Gain Enhancement Load を導入することにより、少数素子での高利得とバラツキ耐性が得られることを明らかにした。

柔軟なプラスチック基板上に半導体 CNT を用いて初めて差動増幅器を実証した。正弦波の入力信号 に対して差動増幅動作を確認し、電圧利得 62 (35.9 dB)を得た。周波数特性においては、一般的な差動 増幅回路と同様に-20 dB/decade で利得が減衰することを確認した。カットオフ周波数(-3dB)は 20Hz で あった。

CNT TFTのバイオセンサ応用において、電解液中の電気的特性を理解することが重要である。本年度 は、pHおよびイオン濃度に対するCNT薄膜の電気的特性を詳細に調べ、その応答の等価回路モデルを 提案した。具体的には、CNT TFTのドレイン電流が電解液のpHおよびイオン濃度に依存することを明 らかにし、その機構をCNT表面に存在する官能基の電荷を考慮すると説明できることを明らかにした。 この振る舞いから、表面官能基をMOSFETの表面電荷トラップと同様に考えることができ、その電気的 特性を表す等価回路モデルを提案した。

エネルギーハーベスティング技術については、CNT 薄膜を用いた 2 種類の柔軟な発電素子の検討を 開始した。ひとつは、流体発電である。CNT 薄膜上を電解液が移動すると CNT 薄膜の両端に起電力が 生ずる。今年度は、発電機構の理解を進めるとともに、それに基づき、高出力化の指針を得た。もう 一つは、摩擦帯電を利用した発電技術である。CNT 薄膜を用いることにより、透明で伸縮性のある摩 擦発電シートを実現するとともに、表面処理により大幅な出力向上を実現した。直列接続された 100 個の青色 LED の駆動が可能であった。

## 多層カーボンナノチューブへの通電による構造変化と発光その場 TEM 観察 In-situ transmission electron microscopy of structural changes and luminescence of a multiwall carbon nanotube during Joule heating

工学研究科 応用物理学専攻 安坂 幸師(講師)、西川耕史(M2)、齋藤弥八(教授)

ナノメートルサイズの直径を有した一次元形状のカ ーボンナノチューブは、高い引張強度を有し、化学的 表面安定性や高温耐熱性に優れ、大電流密度を維 持できることから、通電加熱により局所領域を加熱す る極微細なフィラメント材料として期待さている。最近、 我々は、透過電子顕微鏡内で単一の多層カーボンナ ノチューブ (MWNT) へ通電したとき、MWNT からの発 光を観測した。本研究では、通電による MWNT の構 造変化を観察しながら発光をその場測定した結果に ついて報告する。

アーク放電法により作製した MWNT をイソプロピル アルコールに分散させ、金(Au) 基板先端に誘電泳動 法により固定した。透過電子顕微鏡内で Au 基板から 突出した MWNT 先端を Au 被覆タングステン(W) 針先 端に接触させて架橋した。MWNT の両端に電圧を印 加して通電し、通電による MWNT の構造変化を透過 電子顕微鏡法により連続的に観察すると同時に、そ の場で MWNT からの発光を光学的分光法により測定 した。印加電圧や電流、発光スペクトルを透過電子顕 微鏡像の観察時間と同期して記録した。

通電前、MWNT の架橋長さは約 250 nm、直径は 25 nm であった。MWNT ~ 200  $\mu$  A以上通電すると、 MWNT と Au 被覆 W 針が接触している近くで、MWNT は外層が剥離し、最終的に破断した。破断後、残存し た MWNT の層数は約 11 層であり、その先端は閉殻 構造であった。引き続き、残存した MWNT 先端を Au 被覆 W 針に接触させて通電した。このときの MWNT への通電による構造変化を観察した高分解能像時系 列を図 1 に示す。電圧 1.5 V を印加すると、電流が約 250  $\mu$  A 流れるとともに、MWNT の外層と内層が剥離 して消失した(図 1 (a) - (d))。最終的に MWNT の層数 は、約 4 層まで減少した(図 1 (e))。

図2に、図1(d)のナノチューブから測定した発光ス ペクトルを示す。スペクトルには、黒体放射に由来す るスペクトルとは別にスペクトルピークが観察される。 図2のスペクトルについてピークフィッティングしたとこ ろ、613、700、753、799、851 nm にスペクトルピーク を有する発光であることがわかった。MWNT 各層の直 径から各ファン・ホーブ特異点間のエネルギーを見積 もり、発光のエネルギーと比較した結果、観測された 発光の起源は、カーボンナノチューブのファン・ホー ブ特異点間での光学遷移に由来する発光であること が推測された。



図 1 多層カーボンナノチューブへの通電による構 造変化を観察したときの高分解能像時系列。 MWNT への通電により、MWNT の外層と内層が消 失し、層数は(a) 10-11層、(b) 8層、(c) 7層、(d) 5-6 層、(e) 4-5層と減少した。



図 2 多層カーボンナノチューブからの発光スペクト ル。発光スペクトルは黒体放射由来のスペクトルに、 613、700、753、799、851 nm のスペクトルピークが 重畳している。

## ナノバイオデバイスと人工知能による細胞外微粒子計測 AI-Powered Nanobiodevice-based Analysis of Extracellular Particles including Exosomes, PM2.5, and Bioaerosols

工学研究科 生命分子工学専攻

安井隆雄 (助教)、小野島大介(特任講師)、湯川博(特任講師)、加地範匡(准教授)、馬場嘉信(教授)

細胞外微粒子は、平成 29 年度 文部科学省戦略目標「細胞外微粒子により惹起される生体応答の機 序解明と制御」に選ばれ、CREST「細胞外微粒子に起因する生命現象の解明とその制御に向けた基盤 技術の創出」およびさきがけが開始された新しい研究領域である。細胞外微粒子とは、細胞外に存在す る微粒子のうち、生体内外にあって、生体との相互作用が我々の健康等に重要な影響を及ぼすもので あり、エクソソーム等の細胞外小胞、バクテリア、ウイルス、PM2.5、バイオエアロゾルなどのものか ら、ナノ粒子、ナノ材料、ナノ DDS 材料などの材料まで、幅広い微粒子群を含む。

本研究では、ナノバイオデバイスと人工知能に基づいて、これら多くの種類の微粒子を検出するため のマイクロ流体ブリッジ回路およびナノポアの開発と、エクソソーム等の微粒子を効率よく分離できる ナノワイヤデバイスの開発を行った。

細胞外微粒子は、数 nm~数十 µm と幅広いサイズ分布を有する、また、形状、含有物も大きく異なっている。このような細胞外微粒子を検出するために、新たにマイクロ流体ブリッジ回路を開発した(図 1 左)[1]。また、低アスペクト比ナノポアを開発し、人工知能と応用することで細菌の超高精度識別に成功した[2]。本技術により、ナノサイズの微粒子、ウイルス、バクテリアからマイクロサイズの細胞、PM2.5 までの極めてダイナミックレンジの広いサイズを有する細胞外微粒子を超高感度・迅速に検出することが可能になった。さらに、機械学習などの人工知能と組み合わせることにより、高精度に細胞外微粒子の同定が可能になった。

さらに、金属酸化物の原子層積層等により精緻にナノワイヤ構造を構築することに成功し、生体試料 中の夾雑物から細胞外微粒子であるエクソソームの高効率分離[3]に成功するとともに、環境試料中の夾 雑物から PM2.5 やバイオエアロゾル等を選択的に分離できる技術を開発した(図1右)。

現在、これらの技術は、名古屋大学大学院医学系研究科、名古屋大学病院、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、臨床研究へと発展している。



図1 左:マイクロ流体ブリッジ回路[1]、右:ナノワイヤによるエクソソーム捕捉[3]

- 1. Hirotoshi Yasaki, Takao Yasui, Takeshi Yanagida, Noritada Kaji, Masaki Kanai, Kazuki Nagashima, Tomoji Kawai, Yoshinobu Baba, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139 (40), 14137-14142. Featured as JACS Spotlight.
- 2. Makusu Tsutsui, Takeshi Yoshida, Kazumichi Yokota, Hirotoshi Yasaki, Takao Yasui, Akihide Arima, Wataru Tonomura, Kazuki Nagashima, Takeshi Yanagida, Noritada Kaji, Masateru Taniguchi, Takashi Washio, Yoshinobu Baba, Tomoji Kawai, *Scientific Reports*, 7, 17371 (2017).
- T. Yasui, T. Yanagida, S. Ito, Y. Konakade, D. Takeshita, T. Naganawa, K. Nagashima, T. Shimada, N. Kaji, Y. Nakamura, I. A. Thiodorus, Y. He, S. Rahong, M. Kanai, H. Yukawa, T. Ochiya, T. Kawai, Y. Baba, *Science Advances*, Vol. 3, No. 12, e1701133 (2017).

### 有機電子材料・ナノカーボン物質における新しい光・電子応答現象の探索

## Search for novel optical and electronic responses in organic electronic materials and nanocarbons

工学研究科 応用物理学専攻 岸田英夫(教授)、小山剛史(准教授)、中村優斗(助教)、 水越和志(D2)、大橋亮介(M2)、横山嵩弘(M2)

本課題では、共役系高分子、有機電荷移動錯体、多環芳香族炭化水素などの様々な有機電子材料やナノカーボン物質を対象に光・電子応答の物理的機構の解明を行うとともに、新しい現象や機能性の探索を行った。 以下では、2017年度に行った研究の内、二つの内容について報告する。

#### (1)多環芳香族炭化水素の光学応答

多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: PAH)は高い対称性を有するπ電子材料として着 目されている。また、その構造はグラフェンの部分構造と類似していることから、電子状態の理解や特徴的な電 子状態の利用を目指した研究が行われている。我々は、これらの分子の光学応答を対称性の観点から明らか にし、π電子材料として応用することを目指している。

PAH分子であるコロネンおよびベンゾ[ghi]ペリレン(benzo[ghi]perylene: bper)に着目し研究を行った。コロネンやbperは各々、単結晶を形成する。また、アクセプター性分子との有機錯体結晶を形成する。このような結晶などの凝集体の電子状態を理解するためには、その構成要素である各分子の電子状態を明らかにすることが重要である。本研究では、コロネンとbperをそれぞれポリメタクリル酸メチルに分散させた薄膜を作製し、その光学応答を調べた。通常の吸収スペクトル測定に加え、電場変調吸収スペクトル測定を行った。薄膜試料を透明電極基板上に成膜し、さらにその上に電極用として半透明な金属薄膜を成膜した。二つの電極間に交流電場を印加し、その交流電場に同期した光学応答の変化をロックイン検出することにより、透過光強度の変化を観測し、変化分のスペクトルを得た。透過光強度の変化は吸収強度の変化に対応している。測定結果を詳細に解析することにより、励起状態の電子構造を明らかにするとともに、その電場応答を明らかにした。

#### (2)ナノカーボン物質の光学応答

ナノカーボン物質は多彩な構造をとり、その構造に由来した特徴的な光学応答を示すことから、さまざまな光 学的な応用が検討されている。特にカーボンナノチューブにおいては、その一次元性やチューブ状構造に起 因した物性や機能性に関する研究がこれまで多くなされてきた。我々も、チューブ内の空間に分子を内包させ、 新たな機能性の発現を目指した研究を行ってきた[1,2]。また、ナノチューブの電子系は一次元性に由来した 特徴的な光学特性を示す。単層カーボンナノチューブにおいては、電子遷移に関わる振動子強度が、その構 造(らせん性)に応じ特定の光子エネルギーに集中する。この振動子強度の集中は光学応用の観点から魅力 的である。我々は三次の光学非線形性に着目し、単層カーボンナノチューブ薄膜の三次非線形感受率スペク トルを第三高調波発生法により測定した。第三高調波発生などの非線形光学過程は、多光子過程として理解 される。実験により得られた非線形感受率スペクトルを解析することにより、カーボンナノチューブにおいて、ど のような多光子過程により第三高調波が発生しているかを明らかにした。

- [1] Makoto Sasaki, Takeshi Koyama, Hideo Kishida, Koji Asaka, Yahachi Saito, Yukihiro Yoshida, and Gunzi Saito, "Facile Synthetic Route to Atomically Thin Conductive Wires from Single-Species Molecules in One-Dimensionally Confined Space: Doped Conjugated Polymers inside Single-Walled Carbon Nanotubes", The Journal of Physical Chemistry Letters 8, 1702–1706 (2017).
- [2] Takeshi Koyama, Kazuma Fujiki, Yuya Nagasawa, Susumu Okada, Koji Asaka, Yahachi Saito, and Hideo Kishida, "Different Molecular Arrangement of Perylene in Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes: Impact of van der Waals Interaction", The Journal of Physical Chemistry C 122, 5805–5812 (2018).

## ヘテロ接合をもつ ZnS-AgInS2 固溶体ナノ粒子の作製と光化学特性 Preparation of ZnS-AgInS2 Solid Solution Nanoparticles with Heterojunction and Their Photochemical Properties

工学研究科 応用物質化学専攻 小山 晟矢(M2), 亀山達矢(助教), 鳥本 司(教授)

【はじめに】半導体ナノ粒子の光触媒特性を向上させるアプローチとして、粒子内部に Type II ヘテロ 構造を形成させ、光励起したキャリアの再結合を抑制する方法が注目されている。私たちの研究グルー プではこれまでに、低毒性元素からなる ZnS-AgInS2 固溶体半導体((AgIn)<sub>x</sub>Zn<sub>2(1-x</sub>S<sub>2</sub>, ZAIS)ナノ粒子を 合成し、その粒子組成とサイズを最適化することによって水素発生反応の光触媒活性を大きく向上させ ることに成功した [1]。しかし、ZAIS ナノ粒子を用いるヘテロ接合ナノ構造体の作製とその高精度なナ ノ構造制御法は未だ確立されていない。そこで本研究ではロッド形状 ZAIS 粒子を種結晶として、その 両端に固溶体組成の異なる ZAIS ナノ粒子を液相成長させることで、粒子内部にヘテロ接合をもつダン ベル形状ナノ粒子を作製し、光触媒活性に及ぼす粒子形状・組成の影響を調査した[2]。

【実験】 ダンベル形状粒子は、ロッド形状 ZAIS 粒子(組成 x=0.24)を Zn、Ag、In の金属酢酸塩およ びチオ尿素を含むオレイルアミン/1-ドデカンチオール混合溶媒中に溶解させ、加熱することで作製した。副生する楕円球状粒子をサイズ選択的沈殿法により除去しダンベル形状粒子を単離・精製した。正 孔捕捉剤として Na<sub>2</sub>S を含む水/2-プロパノール混合溶液(1:1)に ZAIS ナノ粒子を分散させて Xe ランプ光を照射( $\lambda > 350$  nm)し、発生する水素量を定量して光触媒活性を評価した。

【結果】 TEM 観察により、ほぼすべてのロッド 形状粒子の両端にコントラストの異なる楕円球状 粒子が接合し、ダンベル形状粒子が生成したこと がわかった(Fig.1 (a))。 1 つの粒子の末端部分の高 分解能 HAADF-STEM 像(Fig.1(b))では、ZAIS ロッ ド長軸が<11-20>方向に沿って成長し、さらに末端 から楕円球状粒子がエピタキシャル成長した様子 が観察できる。各部分の ZAIS 固溶体組成をナノス ケール EDS 分析により求めると、ロッド部分は用 いたロッド形状粒子 (x=0.24)の組成とほぼ同じで あったが、末端の楕円球部分ではロッド部分より も Zn の含有割合の少ない ZAIS 結晶組成であるこ とがわかった。また、粒子合成時の前駆体金属酢 酸塩の濃度比 (Ag:In:Zn) を変化させることで、ダ ンベル形状粒子の末端部分の組成を自在に制御できた。

大気中光電子分光より電子エネルギー構造を推定したところ、ダンベル形状 ZAIS ナノ粒子では楕円球状部分およびロッド形状部分の価電子帯位置にはほとんど差は無いが、楕円球状部分の伝導帯位置はロッド形状部分のものよりも低い電子エネルギー準位にあり、準 Type II ヘテロ構造が形成されていることがわかった。これらの ZAIS ナノ粒子を光触媒として H<sub>2</sub>発生反応を行うと(Fig. 2)、その活性は粒子形状に大きく依存して変化し、ロッド形状<楕円球形状<ダンベル形状の順で増大した。さらに末端の楕円球状部分の Zn 含有割合が増大するほど、ダンベル形状粒子の光触媒活性が大きくなった。これらの









ことは準 Type II ヘテロ構造により光生成キャリアの再結合が抑制されたためであり、ダンベル形状粒子中の光励起電子が楕円球部分に優先的に集まり H<sup>+</sup>を H<sub>2</sub>へと還元すること、さらにその励起電子のエネルギー準位は、楕円球状部分の Zn 含有割合の増大によって高くなることが示唆された。

【参考文献】[1] T. Torimoto *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27151-27161 (2016). [2] T. Torimoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, in press (2018). DOI:10. 1021/acs. jpcc. 8b00255.

#### 絶縁層の分極電流により駆動する交流光電変換セル

AC photoelectric conversion cells driven by polarization current of insulator layers

理学研究科 物質理学専攻(化学系)·理学部 化学科 横倉 聖也·松下 未知雄·阿波賀 邦夫

一般に有機光電変換素子では、半導体層で生じる光誘起キャリアを電極から取り出し、電気エネ ルギーを得るため、その金属-半導体界面の設計が重要となる。一方我々は、電極(M)/絶縁層(I)/半 導体層(S)/電極(M)(MISM 構造)からなる光電セルにおいて巨大な光過渡電流が発生することを見出 した。このセルでは、光誘起キャリアが M/I 及び I/S 界面に蓄積され、I 層の分極を誘起し、その分 極が光電荷分離を促進するという正のスパイラスにより光過渡電流を巨大化する。また光照射を止 めた際に、蓄積された電荷の放電により逆向きの電流が流れるため、このセルは変調光を交流電流 に変換するのも特徴である。これまでに I 層にポリマー誘電体やイオン液体等様々な材料を用いた MISM セルを報告している<sup>1)</sup>。

本研究では、さらに I 層を加えた MISIM 構造の交流光電変換セルを作製した(図 1)。このセルに 620nm (LED)の変調光 (10Hz~10kHz の断続光)を照射したところ、過渡光電流が観測された。こ のセルでは S 層の両側が I 層により絶縁されているため、S 層で発生した光誘起キャリアは直接電 極に流れ込むことはできない。それにもかかわらず過渡電流が観察されるのは、発生したキャリア が各 I/S 界面に蓄積し、I 層の分極変化を通じて負荷回路側に電流が観測されるためと考えられる。 光の on/off に伴い電極間をキャリアが振動することで交流電流が出力される点では先に報告した MISM 構造の素子と共通するが、このセルでは通常の有機光電変換素子でも問題となる M/S 層間の 接触抵抗が排除されるため、潜在的により高い変換効率が期待される。



図1 MISIM 構造の光電変換セルの構造と変調光の照射による交流信号発生

<sup>1)</sup> L. Hu, et al., J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 5122.

ランダムプレーナー配向性を示す光応答性液晶高分子の設計と

有機 - 無機ハイブリッドミクロ相分離構造の光配向への展開

工学研究科有機·高分子化学専攻 大塚祐実(M2), 永野修作(准教授), 関 隆広(教授)

側鎖型液晶高分子は、排除体積効果からホメオトロピック配向性を示すことが多く、特に、光応 答性のアゾベンゼン(Az)分子を側鎖に導入した側鎖型光応答性液晶高分子(PAz)は、光反応に不向き な配向性となる。当研究グループでは、PAz からなるブロック共重合体の薄膜に偏光照射を行うこ とで液晶相およびミクロ相分離構造の光配向制御や光配向スイッチングを報告している[1,2]。しか し、PAz のホメオトロピック配向性のため、配向時の精密な温度制御や薄膜表面の偏析構造の設計

など、複雑なプロセスを必要とする課題があった。本研究では、 ランダムプレーナー配向性の光応答性液晶高分子を設計し、高い 偏光光応答性を持つ液晶性ブロック共重合体の創出とブロック共 重合体リソグラフィ(BCL)材料への展開を目的とした。

側鎖型液晶のポリシアノビフェニルメタクリレート(PCB)は、 例外的にランダムプレーナー配向性を示すことが報告されている [3]。一方、かご型シルセスキオキサン(POSS)側鎖を持つ高分子 (PPOSS)は、酸素プラズマに対するエッチング耐性が高く、BCL 材料として有望なブロック鎖である [4]。配向性の異なるPCBと PAzを適切な共重合比によりランダム共重合とすることで、ラン ダムプレーナー配向性の光応答性高分子液晶(P(CB<sub>m</sub>-r-Az<sub>n</sub>))を設計 し、PPOSSとのジブロック共重合化による有機-無機ハイブリッドミ クロ相分離構造の創出および光配向制御を試みた結果について報告 する。



Fig. 1. Molecular structure of synthesized diblock copolymer, P(CB-*r*-Az)-*b*-PPOSS

P(CB<sub>0.7</sub>-*r*-Az<sub>0.3</sub>)-*b*-PMAPOSS (Figure 1)を2段階RAFT重合によって合成し、このブロック共重合体のスピンコート膜を作製した。可視光(436nm)のLPL照射に伴う液晶相およびミクロ相分離構造の配向構造を紫外可視吸収スペクトル測定、斜入射X線散乱(GI-SAXS)測定、原子間力顕微鏡 (AFM) にて解析した。

P(CB<sub>0.7</sub>-r-Az<sub>0.3</sub>)-b-PPOSS (Figure 1)薄膜の紫外可視吸 収スペクトル測定およびGI-SAXS測定の結果から、 P(CB-r-Az)-b-PPOSS中の液晶相が薄膜にてランダムプ レーナー配向となることがわかった。この薄膜に液晶 温度下でLPLを照射し、偏光吸収スペクトル測定を行 ったところ、高い二色性が観察された。LPLの偏光電 場に対して、平行方向および垂直方向にX線を入射し たときのGI-SAXS測定を行った結果、平行方向にX線 を入射したときは、面内方向に液晶のスメクチック相 由来の散乱のみが観察され、垂直方向にX線を入射し たときは、面内方向の小角領域にミクロ相分離ラメラ 構造由来の散乱が観測された。これらの結果から、ブ ロック共重合体の液晶相およびミクロ相分離構造が、 光によって面内一軸配向したことが明らかになった。 [1] Y. Morikawa et. al., *Chem. Mater.*, **19**, 1540-1542 (2007)

[2] S. Nagano et al., Angew. Chem. Int Ed., 51, 5884-5888(2012)

[3] D. Tanaka et al., *Langmuir*, **31**, 11379-11383 (2015)

[4] T. Hayakawa et al., Macromolecules, 42, 8835-8843 (2009)



**Fig. 2.** 2D GI-SAXS images for a P(CB-*r*-Az)-*b*-PPOSS film taken by incident X-ray beam parallel (a) and perpendicular (b) to the electric field of irradiated LPL. Insets in the both images indicate the magnified figures of the small angle regions.

## 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 有機・高分子化学専攻 八島栄次(教授)、逢坂直樹(講師)、田浦大輔(助教)

### 水素結合を駆動力としたらせんフォルダマーの超分子重合と金属の配位によるらせん構造・らせん空 孔の可逆的構造変換

汎用性のプラスチックであるシンジオタクチックポリメタクリル酸メチルをはじめ多種多様のラセン高分子・二重ラセンには、ユニークなラセン空間・空孔が存在し、特異な不斉反応場や不斉識別の場として機能することを実証している。本研究では、らせん空孔を自在にスイッチ可能ならせんフォルダマーおよびその自己集合(超分子重合)に由来するナノチューブの合成、さらに、外部刺激によるナノチューブのらせん構造・らせん空孔の制御を目指し検討を行った。まずモノマーとして、キラルな L-Ala 残基を導入したオリゴアミドを側鎖に有するビフェニル誘導体を合成し、ジアルデヒドとの重縮合により、フォルダマー(1)を得た。各種スペクトル測定から、1が分子内水素結合を駆動力として、極性溶媒に対しても安定ならせん構造を形成することが明らかになった。また、1のサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定や原子間力顕微鏡(AFM)観察により、1同士が分子間水素結合を駆動力として積層し、超分子重合することでらせんナノチューブが生成することを見出した。

次に、フォルダマーおよびその超分子らせんポリマーが形成するらせん構造およびらせん空孔の可逆 的な構造変換について検討した。らせん空孔内部に導入した 2,6-ピリジンビス (アシルヒドラゾン) リ ンカーは、金属イオンの配位を駆動力として構造が W 字型から U 字型に変化し、さらに、紫外光照射 によるイミン結合の E-Z 異性化を介して S 字型構造に変化することが知られている。この特徴を活用 し、Ag (I)の添加と除去を交互に行うことにより、フォルダマーが積層して生成したらせん状の超分子 ナノチューブの空孔の構造を可逆的に変換することに初めて成功した。興味深いことに、Ag (I)がリン カー部位の一部に配位することで、隣接するリンカーの構造も Ag (I) の配位に適した U 字型に変化す るという正の協同効果を示すことも見出した。さらに、イミン結合の光照射による E-Z 異性化を介し て、リンカー部位の構造が W/U 字型から S 字型へと変化し、その結果、らせん構造のさらなる構造 変換も可能であることも実証した。本研究成果は、キラルならせん空孔を新たな不斉反応場に用いた、 これまでに報告例のない、外部刺激に応答して不斉触媒能や不斉識別能をスイッチ可能ならせん状超 分子ナノチューブの開発に繋がると期待される。



## 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 有機・高分子化学専攻 上垣外正己(教授)、佐藤浩太郎(准教授)、内山峰人(助教)

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などに関する研究を進めている。本年度の成果のうちのいくつかを下記に述べる。

(1) 交換連鎖移動(DT)機構による新規リビングカチオン重合系の開発

近年、種々の重合系においてリビング重合が可能となり、分子量の制御に加え構造の制御されたさ まざまな高分子の精密合成が可能となり、一次構造制御に基づく機能性高分子の構築に関する研究が 広く行われている。ビニル化合物のカチオン重合においては、炭素—ハロゲン結合などの共有結合を ドーマント種として用い、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、チオカルボニル化合物などの炭素 一硫黄結合を、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に活性化することで、交換連 鎖移動(DT)機構に基づく新しいリビングカチオン重合系を見出した。本年度は、このカチオン重合 系を、同様な炭素—硫黄結合をドーマント種とし DT 機構で進行する RAFT ラジカル重合と組み合わせ ることで、リンキング反応に基づく星型ポリマーの合成法において、さまざまなアプローチが可能と なることを明らかとし、その生成経路について解析を行った。

(2)活性種変換に基づく新規重合系の開発とモノマー連鎖制御による新しい共重合体の合成

ビニル化合物は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合などさまざまな重合系に より重合されるが、重合活性種の性質により、各重合系で重合可能なモノマーの種類に制約がある。 重合活性種の枠を越えた広いモノマー範囲から共重合体の合成が可能になれば、これまでにない新し い高分子の設計が期待される。本研究室では、さまざまなリビング重合系において、重合反応の制御 に用いられている共有結合種であるドーマント種を介して、活性種の変換を行うことで新しいポリマ ー設計に関する研究を展開している。例えば、これまでに、炭素-硫黄結合のドーマント種に、ラジカ ル発生剤とルイス酸を作用させることで、1本のポリマー鎖からラジカル種とカチオン種が相互に変 換しながら生じることで、アクリル酸エステルとビニルエーテルから新しい連鎖を有する共重合体の 合成を報告した。本年度は、このような共通のドーマント種を異なる条件下で用いることで、統計的、 交互、マルチブロック、ジブロックなどさまざまな連鎖形式を有する共重合体の合成が可能となるこ とを見出した。さらに、この手法を二官能性モノマーと共に、光刺激を用いることで、星型ポリマー やゲルなどの架橋構造制御が可能となることを見出している。

(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、再生可能資源として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きた。本年度は、種々の植物由来化合物に対して、高い重合反応性が期待されるエキソメチレン基を導入し効率的にポリマー化すると共に、植物由来化合物に基づく環状骨格などを利用したポリマーの高性能化をめざした研究を行った。例えば、油脂のケン化や糖類の発酵などにより豊富に得られるグリセロールと二酸化炭素から誘導されるグリセロールカーボネートから、エキソメチレン基を有する環状カーボネートを合成し、ラジカル重合および共重合を検討した。 生成ポリマーは、高いガラス転移温度を示すと共に、共重合では酢酸ビニルと同様な反応性を示し、他のビニルモノマーとの共重合が可能であった。また、テルペノイド類に属する種々の環状α,β-不飽和カルボニル化合物に対して、Wittig 反応によりエキソメチレン基を導入した環状ジエンモノマーを合成し、非常に高いカチオン重合性と、生成ポリマーの高い耐熱性を見出した。

## 高圧力下におけるヒト・ユビキチンの結晶構造解析と分子動力学シミュレーション Crystal structure analysis and MD simulation of human ubiquitin at high pressure

シンクロトロン光研究センター 永江峰幸(特任助教)

シンクロトロン光研究センター,大学院工学研究科化学・生物工学専攻 渡邉信久(教授)

蛋白質に圧力をかけると、多量体の解離、コンフォメーション変化などが起こる.こういった蛋白質の圧力応 答は、高圧力が誘因する蛋白質と水分子との相互作用の変化に起因すると考えられている.

我々は放射光の高輝度短波長のX線とダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いる高圧力下における蛋白質結晶構造解析法の開発とその応用を進めており,高圧力

下では蛋白質表面に観測される水和水が増加することを見出している[1,2].

ヒト・ユビキチンを高圧力下でX線結晶構造解析したところ、観測される分子表面の水和水が増加すると共に、分子の疎水的な溝部分に水分子が侵入して局在することを見出している.本課題ではこの水分子の侵入のメカニズムを検討するために、高圧力条件下で分子動力学シミュレーションを行ない、ユビキチンと水分子の挙動の解析を試みた.

分子動力学シミュレーションは、Discovery Studio 2017 (BIOVIA社)を用いて、ユビキチンの常圧と 290 MPaの構造に水溶媒モデルを付加し、それぞれ計算を行なった.まず第一のステップとして、Trajectoryを用いて水分子の根平均二乗揺らぎ(Root Mean Square Fluctuation: RMSF)を計算した.その結果、常圧下と 290 MPa下において水和水の平均RMSFは各々2.02±0.64、1.76±0.57Åであった(図1).高圧力下では水分子の揺らぎが減少することが示唆された.

RMSF が低い水分子を抽出し図2に示す.高圧X線結晶 構造解析の結果と整合して,常圧下に比べると290 MPa下 では蛋白質周辺の揺らぎの小さい水分子が増加しているこ とが分かる.蛋白質表面の疎水的な溝部分の水分子も増 加しており,これも高圧X線結晶構造解析で得られた結果 に一致する.



図1. 常圧下と290 MPa下の 水和水の RMSF.



参考文献

[1] Nagae, T. et al., (2012). Acta cryst. D, 68, 300-309.

[2] Yamada, H. et al., (2015). Acta cryst. D, 71, 742-753.

図2. RMSF が低い水分子. 蛋白質分子はサーフェス表示 で,水分子はスティック表示で示 してある. 290 MPa構造では,破 線で囲った疎水的な溝部分に水 分子が増加している.

## 水素透過合金の電子状態の解析 Electronic Structures of Hydrogen Permeable Alloys

工学研究科 材料デザイン工学専攻 湯川宏(助教)

#### 1. 背景

水素透過金属膜における水素透過能は一般に水素拡散性と 水素溶解特性の積により決定される。代表的な水素透過金属 膜として、Pd-Ag および Pd-Cu が広く用いられている。中で も、B2型の結晶構造を有する Pd-53 mol%Cu 合金膜は、水素 との親和性の低い Cu の多量添加によって固溶水素濃度が著 しく抑制されているにも関わらず、高温域では Pd と同等の高 い水素透過能を示す。これは、bcc 構造における水素の拡散速 度が fcc 構造のそれに比べて極めて速いためと理解されてい る。このとき、bcc 構造では水素の拡散の活性化エネルギーも 小さいため、Pd-53 mol%Cu 合金膜は低温においても高い水素 透過能を示すことが期待される。

本研究では、B2 構造を有する Pd-53mol%Cu 合金膜の室温 付近における水素透過能を詳細に調べた

#### 2. 実験および計算方法

Pd-53mol%Cu 合金膜(膜厚 60 µm)を準備した。XRD 測 定により、本研究で用いた試料が B2 型構造を有する単相合金 であることを確認した。直径 12 mm のディスク状試料を用い て、水素透過試験を行った。透過試験は、一次圧を 0.10 MPa、 二次圧を 0.01 MPa に固定し、室温から 400 ℃の範囲で行った。

実験結果を考察するために、平面波基底擬ポテンシャル法

(CASTEP コード)を用いて、構造最適化計算を行った。本 研究で用いた計算モデルを図1に示す。これは、Pd:Cu=1:1 のB2構造の単位格子を2×2×2に拡張し、格子間の四面体サ イト(Tサイト)に水素原子を1個または2個挿入したモデ ルである。

3. 結果と考察

最初に 400 ℃で水素透過試験を行った。この時の水素透過係数は  $1.3 \times 10^{-8}$  mol H<sub>2</sub> m<sup>-1</sup> s-1 Pa<sup>-1/2</sup>であり、 過去の報告と良く対応していた。その後、試料セルを炉から取り出して室温まで空冷し、室温における 水素透過係数の経時変化を測定した。その結果を図 2 に示す。図中に示すように、室温へ冷却直後の水 素透過係数は 6.7×10<sup>-10</sup> mol H<sub>2</sub> m<sup>-1</sup> s-1 Pa<sup>-1/2</sup>であったが、およそ 4 日間にわたり水素透過係数は 2 段階で 低下した。すなわち、水素透過係数は初期の数時間で約  $1.5 \times 10^{-10}$  mol H<sub>2</sub> m<sup>-1</sup> s-1 Pa<sup>-1/2</sup>まで急速に低下し、 短いプラトーを示したのち、およそ 3 日間をかけて  $2.5 \times 10^{-11}$  mol H<sub>2</sub> m<sup>-1</sup> s-1 Pa<sup>-1/2</sup>へ低下し、その後一定 となった。Pd-Ag合金膜では、このような室温近傍における特異な透過能の経時変化は観察されていな い。また、試料セルを再び 400 ℃に昇温すると、水素透過能は初期の値にほぼ回復した。

図 1(a)に示したように、水素濃度の低い場合には、構造最適化後も水素は T サイトを占有していた。 一方、水素濃度が高い場合には、図 1(b)に示すように、構造最適化によって水素は T サイトから八面体 サイト(Oサイト)へ移動した。一般に水素透過合金は水素の溶解エンタルピーが負の値であり、温度 の低下に伴って溶解度が増加する。すなわち、Pd-53mol%Cu 合金では、一定圧力条件の下で低温ほど固 溶水素濃度が高いと考えられる。以上の結果より、図 2 に示す低温における水素透過能の特異的な減少 は、水素濃度増加に伴う水素占有サイトの変化と関係している可能性が示唆される。



 ▲10 0 2 4 6 8 10 12 Time, t / day
 図 2 室温における水素透過係数の 経時変化

### 第一原理計算による白金族元素のフェロシアン化物への吸着機構解析

First-principles analysis of adsorption properties for platinum group metals to ferrocyanides

#### 工学研究科 エネルギー理工学専攻 渡邊真太(助教) 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排出される高レベル放射性廃 液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(Ru, Rh, Pd)がガラス溶融炉側壁に沈降することや、モリブデ ン(Mo)化合物がガラス内に低粘性流体として析出することで、ガラス固化体の不均質化、ガ ラスメルター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であるフェロシアン化物(M(III)<sub>4</sub>[Fe(II)(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>)ナノ粒子を用 いて、それらの元素を、ガラス固化の前段階で一括回収するプロセスの開発を行っている。

これまでの研究結果から、Ru, Rh, Pd および Mo は、フェロシアン化物の骨格を成す金属イオンと置換することで、フェロシアン化物に収着されることが分かってきた。これらの置換反応について、定量的評価をすることにより、収着機構を分子レベルかつ電子論的に解明することが可能になり、収着剤設計への指針を得ることができると考えられる。

そこで、本研究では、第一原理バンド計算法である CASTEP を用いて、Ru, Rh, Pd および Mo が、鉄フェロシアン化物 (FeHCF)に置換型収着する最初の段階である表面吸着エネルギーを定量 的に見積もった。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。計算モデルとして、FeHCF の最安定表面 である(100)面を切り出し、真空層を 10 Å とした表面スラブモデルを構築した。そこに各金属 イオンを吸着させ、安定位置を見積もった。さらに、最安定位置における表面吸着エネルギー を見積もった。 k 点のサンプリングは、Monkhorst-Pack グリッド法で 4×4×2 とし、平面波基 底のカットオフエネルギーは 550 eV とした。

3.5

FeHCF の(100)表面において、Ru, Rh, Pd および Mo は、(100) 面内の中心位置が最安 定であることが分かった。この最安定位置 は、図1中に模式図として示した。さらに、 上記手法により見積もった各金属イオンの FeHCF(100) 表面上への表面吸着エネルギー を図1にプロットした。Rh および Pd は、表 面吸着エネルギーが非常に低く、容易に FeHCF(100)表面にトラップされることが分 かった。一方で、Ru および Mo は、表面吸着 エネルギーが高く、表面へのトラップが起 こりにくいことが示唆された。これらの結 果は、金属イオンの FeHCF への収着率へ影 響を及ぼすものと考えられる。実際に、実 験による収着試験では、Pd の FeHCF への収 着率が最も高く、本計算結果と一致する。

吸着エネルギーと吸着構造

Ru, Rh, Pd および Mo は、カチオンとして FeHCF 表面へ吸着し、FeHCF 内部を拡散して、

があることが分かった。

FeHCF 表面へ吸着し、FeHCF 内部を拡散して、 (100)面内に一旦トラップされ、骨格を成す Fe との置換反応が起こると考えられる。第一原理計算に より算出した Pd の FeHCF への表面吸着、拡散および置換に対するエネルギー障壁は、3 過程全てにお いて低く容易に起こることが分かった。一方で、Mo, Ru, Rh は、上記 3 つの過程の何れかに律速過程

今後、収着に関与するこれらの複合過程と収着率との相関関係を検討し、より良い収着剤設計を目指す。

#### Structural Analysis of Supramolecular Cage in the presence of fullerenes

Department of Chemistry, Graduate School of Science Shin-ichiro Kawano (Lecturer)

In order to recognize spherical-shaped fullerenes as guest, host molecules having extended or concave  $\pi$ -system have been investigated. In contrast, relatively weak yet versatile van der Waals interaction such as CH- $\pi$ interaction has been regarded to be ineffective for the host-guest interaction for fullerenes. In this context, we successfully prepared supramolecular coordination cages possessing three demensional (3D) discrete nanospaces built up with shape-persistent macrocycles and bidentate pillar molecules. A single crystal structure of the supramolecular cage revealed that it had a unique shape and size of the inner cavity with a net volume > 670 Å<sup>3</sup>, which was suitable for the size of C<sub>70</sub>. In deed, NMR study revealed that the supramolecular cage could selectively form a host-guest complex with C<sub>70</sub> rather than C<sub>60</sub>. In this study, we have investigaetd the structural analyses of the supramolecular cages in the presence of fullerenes by using MM calculation. The calculation suggested that the discrete nanospace endowed with 32 hydrogen atoms could be used for selective reconginition of C<sub>70</sub> with higher association over the structural derivative C<sub>60</sub>. For example, the CH- $\pi$  distances estimated by MM2 calculation were 3.3 Å for C<sub>70</sub> and the supramolecular cage, whereas the 3.7 Å was suggested for C<sub>60</sub> and the supramolecular cage (**Figure 1**). It is inferred that the latter would be too far to form the stable host-guest complex. Therefore, it was suggested by the evaluation that such selective recognition for C<sub>70</sub> would be derived from the multiple CH- $\pi$  interactions localized inside the nanocavity of the supramolecular cages.



Figure 1. The calculated structures of the supramolecular cage in the presence of fullerenes.

## 3.2 非常勤研究員の活動

## (Activities of VBL Postdoctoral Research Associates)

# 研究成果報告書

#### 入田 賢

#### E-mail: masaru.irita@surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp

応募者は、博士号取得後、2016年度から名古屋大学 工学研究科 齋藤弥八研究室に異動し、博 士研究員としてナノカーボンからの電界電子放出に関して次の3つの研究テーマに取組んでき た:① 卓上電子顕微鏡とX線顕微鏡の開発、② グラフェンエッジからの電界電子放出、③ 低真 空度における電子放出。これらの研究は研究室の学生の研究指導を行いながら実施し、以下の研 究成果を得ている。

#### ① 卓上電子顕微鏡とX線顕微鏡の開発

多層カーボンナノチューブ
(MWNT)は、従来のFE源に比べ10<sup>-6</sup>
Paの真空度でも使用可能である。本
研究では、ナノマニピュレータを用
い先端曲率半径100 nm 程度のW針
先端に単一MWNTを固定し電子源の
作製を行った。そして、卓上FE型走



査電子顕微鏡(SEM)と X 線顕微鏡(XRM)の開発を行った。持ち運び可能な小型の顕微鏡は、発掘 調査や惑星探索などの現場での利用が期待されている。開発した顕微鏡は、イオンポンプが不要 であり、試料室下部から電子銃までの高さは 317 mm で、机上で使用している。その上、SEM 像 の分解能 10 nm と XRM 像の分解能 400 nm を実現している、図に実験結果を示す。我々は、MWNT 本来の性能を十分に引出し、卓上顕微鏡分野において、世界トップクラスの分解能を記録してい る。

② グラフェンエッジからの電界電子放出

グラフェンエッジか らの電界放出顕微鏡 (FEM)像は、齋藤グルー プの研究によると、グラ フェン面に対して垂直





に縞状になり、中央に暗線が入ると報告され、その像はπ電子軌道を反映した像だと考えられている。これは、従来考えられていた FEM の観測限界を打破するものであり、ナノカーボン研究の

みならず FEM 手法に革新をもたらすインパクトをもち大変興味深い。我々は、上記の予測を明ら かにするため、FEM よりも高い空間分解能を有する電界イオン顕微鏡(FIM)によるグラフェンエ ッジの観察を試み、成功を納めている。観察した FIM 像(上図)には、線状の像と共に複数のペア の輝点が配列した像を観察した。同一グラフェンエミッタの FEM 像と FIM 像を比較評価すると、 グラフェンエッジの原子列に対応した電子軌道が観察できている可能性がある。更なる実験を重 ね、FEM 像で何が見えているのか明らかにしたい。

#### ③ 低真空度における電界電子放出

一般の電子源の場合、10<sup>-1</sup> Pa の真空では 電界電子放出(FE)と共に瞬時に放電崩壊し 使用不可能になるが、カーボンナノチューブ (CNT)電子源の場合はその常識の範疇では なかった。ここでは、MWNT 膜と SWNT シ ート電子源を用いたところ、どちらの CNT も 10<sup>-1</sup> Pa 程度の真空で動作可能であったが、 電流密度 J という点では、SWNT シートの方 が優れており、J~7.6 mA/cm<sup>2</sup>を得ることが でき、放電に対する耐性も高いことを明らか



にした。更に右図に示すように FE 中には電子線誘起のプラズマが発生し、0.1 mA/cm<sup>2</sup>程度の電流 密度であれば一時間程度 FE を維持できることがわかった。この結果は、従来の電子源の概念を覆 すものであり、発光素子などへの応用が期待される成果である。

#### 論文発表 (全2件)

- M. Irita, S. Yamazaki, H. Nakahara, Y. Saito, Development of a compact FE-SEM and X-ray microscope with a carbon nanotube electron source, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **304**, 012006, (2018).
- M. Irita, H. Nakahara, Y. Saito, Compact Sub Micro-resolution X-ray Microscope Based on Carbon Nanotube FE-SEM, Surf. Sci. Nanotech 16, 84 (2018).

#### <u>学会発表 (全7件)</u>

- <u>Masaru Irita</u>, Shintarou Yamazaki, Shota Katsuyama, Hitoshi Nakahara, Koji Asaka, Yahachi Saito, Hidekazu Murata, Teruaki Ohno, "Development of Nano-Resolution Desktop FE-SEM and X-ray microscope with Multi-Walled Carbon Nanotube Electron Source", 第 53 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, [京都大学], (2017 年 9 月 13~15 日).
- 2. Shintaro Yamazaki, Masaru Irita, Hitoshi Nakahara, Koji Asaka, Yahachi Saito, "Development of

Desktop High-Resolution X-ray Microscope with a Single Carbon Nanotube Emitter", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017, [名古屋大学], (2017 年9月29日~10月1日).

- Toru Hoshino, Yudai Watanabe, <u>Masaru Irita</u>, Hitoshi Nakahara, Koji Asaka, Yahachi Saito, "Field Emission and Field Ion Microscope Images Reflecting Electronic Orbitals of a Graphene Edge", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017, [名古屋大学], (2017 年9月29日~10月1日).
- 4. <u>Masaru Irita</u>, Shintarou Yamazaki, Hitoshi Nakahara, Yahachi Saito, "Compact nano-resolution X-ray microscope with carbon nanotube", 第 8 回真空・表面科学若手研究会, [つくばイノベーションプラザ], (2017 年 10 月 27 日).
- 5. <u>Masaru Irita</u>, Shintarou Yamazaki, Hitoshi Nakahara, Yahachi Saito, "Compact nano-resolution X-ray microscope based on carbon nanotube FE-SEM", 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'17, [Kauai, USA], (2017年12月3~8日).
- 6. Shigekazu Nagai, Hiromu Ikemizu, Kazuya Kunoh, Koichi Hata, Yudai Watanabe, Toru Hoshino, <u>Masaru Irita</u>, Hitoshi Nakahara, Yahachi Saito, "Spin polarization of field-emitted electrons from graphene edges", 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'17, [Kauai, USA], (2017 年 12 月 3~8 日).
- Satoshi Toma, Koji Asaka, <u>Masaru Irita</u>, Yahachi Saito, "Bulk synthesis of linear carbon-chains confined inside single-wall carbon nanotubes by vacuum discharge", 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'17, [Kauai, USA], (2017 年 12 月 3~8 日).

## Quality Dependence of Epitaxial Growth of GaN/InN on Different Rough Si Substrates by Radical-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition

#### **Amalraj Frank Wilson**

Department of Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya University.

#### Introduction

III-nitride semiconductors have drawn a lot of attraction because of its wide band gap and potential application in optoelectronic devices, LED's and High electron mobility transistors (HEMT's). Recently, GaN-on-Si technology has made significant progress in high power electronic devices and high power switching devices because of its lower cost and large size availability [1]. Despite these advantages, it is difficult to grow device-quality GaN on Si substrates because of its large lattice mismatch, thermal expansion coefficients and gallium melt-back etching. It has been recognized that insertion of a buffer layer is inevitable for device-quality GaN on Si. Among III-nitrides, InN has a low band gap energy of 0.65 eV, smallest effect mass, highest measured electron mobility, exceeding 3500 cm<sup>2</sup>/V.s vs theoretical mobility as high as 14000 cm<sup>2</sup>/V.s respectively, at room temperature [2]. However, InN has received little attention because growing high quality single crystal is difficult due to its low dissociation temperature. Very recently, we have developed a novel growth system called radical-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (REMOCVD)[3]. The features of REMOCVD are that nitrides can be grown without high cost ammonia gas and at lower temperatures than conventional MOCVD. Indeed, we have already succeeded in growing GaN single crystals on sapphire at 800 °C and InN on Si substrate at 200 °C without using ammonia gas [3, 4]. The advantage of low-temperature growth is that InN can be grown without dissociation. Here, we report the selection of suitable Si substrate for the growth of GaN/InN.

#### 2. Experimental Procedure:

The REMOCVD technique was developed in our laboratory, which is a promising method to grow group-III nitride materials at low temperature without ammonia gas. The pure  $H_2$  and  $N_2$  are used as source gases with the flow rate of 750 and 250 sccm, which was introduced through the shower head of the top electrode. Plasma was generated by applying plasma power of 400W with a very high frequency (VHF, 60MHz) to the top of the electrode. Trimethyl gallium (TMGa) and trimethyl Indium (TMIn) were used as precursors. Five different Si substrates were used for this study and classified as Si-no off angle, Si-off angle (0.3°), Si-less roughness (2.5 nm), Si-medium roughness (3.5 nm), and Si-high roughness (5 nm). All these Si substrates used for this study were supplied by SUMCO company. InN nucleation layers were grown at room temperature with a nucleation time of 10sec with nitrogen as the carrier gas. The low temperature GaN was grown at 400 °C for 10 min with the TMGa flow rate of 0.82 sccm. Subsequently, the substrate temperature was raised to 800 °C for

the epitaxial growth of GaN with the same TMGa flow rate and growth time of two hours. The obtained GaN films on various Si substrates were characterized with, X-ray diffraction (XRD).



#### 3. Results and Discussion

GaN was successfully grown on various Si substrates with the insertion of 10 sec InN nucleation layer. Figure shows the XRD pattern of GaN grown on various Si substrates with 10 sec of InN nucleation time. All the plots confirmed the presence of GaN (0002) at 34.5°. The intensity of GaN peak various for different surface roughness Si substrates. In the case of both Si-no off angle and off angle Si substrate the GaN peak intensity was smaller, whereas the peak intensity increased with the increase of substrate roughness. The sticking coefficient of In and N adatom maybe more favorable for high roughness si substrate than mirror polished or off-angle substrates. As a result, 2D InN growth was achieved which facilitates the subsequent GaN growth.

The XRD pattern does not detect the presence of InN peaks because, the InN was decomposed at higher temperature of 800 °C during GaN growth.

#### 4. Conclusion

GaN was successfully grown on different Si substrates with 10 sec InN nucleation layers using REMOCVD. The sticking coefficient of InN on si substrates plays a key role for the subsequent GaN growth. It was found that the XRD peak intensity of GaN [0002] plane was maximal for 5nm rough surface Si substrates.

#### Reference

- [1] M. Miyoshi et al, Semicon. Sci. Technol. 31 (2016) 105016
- [2] V. M. Polyakov, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 032101
- [3] Y. Lu et al, J. Cryst. Growth 391, 97 (2014)
- [4] S. Takai et al, Jap. J. Appl. Phys. 56, 06HE08 (2017)

### 接着タンパク質 AtaA の接着メカニズム解明に向けて

VBL 中核的研究機関研究員 吉本将悟

#### 背景

水中接着は固体表面に存在する水分子を排除する必要があるため非常に難しい。しかしな がら貝類や藻類、微生物は海や川の岩や配管などに固着しているし、腹足綱(ナメクジ)や ヤモリなどは濡れた固体表面上を自由に這い回ることができる。そのためそれら生物の接着 機構は注目されており、疎水性や電荷の偏ったタンパク質、翻訳後修飾を受けた特殊なアミ ノ酸を含むタンパク質、粘着性の多糖、マイクロ/ナノ構造などが関わることが報告されてい る<sup>1,2</sup>。イガイやヤモリについては接着機構に関する研究が非常に進んでおり、その知見に基 づいてこれまでにない接着特性を持ったバイオインスパイアードマテリアルが開発されてい る<sup>3,4</sup>。

アシネトバクター属細菌Tol5はプラスチックからガラス、金属まで様々な材料表面に対し 接着できる<sup>5</sup>。その接着性は細胞表層に提示されているタンパク質AtaAによるものであること がわかっている<sup>6</sup>。AtaAの材料非特異的かつ迅速で高い接着性は接着マテリアルとして有望で あるが、その接着機構はわかっていない。そこで本研究では、塩濃度依存的なAtaAの接着特 性の解析と、原子間力顕微鏡による接着力測定の検討を行った。

#### 塩濃度依存的な AtaA の接着特性の解析

AtaAの接着性を評価するため、以前確立した手法<sup>7</sup>でバクテ リア細胞表層からAtaAの接着性を担うパッセンジャードメイ ン (PSD)を分離精製した。精製したAtaA PSDを 0 mMから 100 mMの塩化カリウム水溶液に溶かしてポリスチレン (PS)表面 とガラス表面にのせ、ELISA法により接着したAtaAを検出した。 その結果、AtaAは塩濃度が 10 mM以上の溶液中では高い接着 性を示したが、塩濃度がそれ以下の条件では接着性が低下する ことが明らかになった (Fig. 1A)。水晶発振子マイクロバラン ス (QCM)を用いて塩によるAtaAの接着性の変化をモニタリ ングしたところ、純水にAtaAを加えてもほとんど接着しないが、 塩を加えてわずか数秒以内に接着が始まり数分後には多量の AtaAがセンサー表面に接着した (Fig. 1B)。これらの結果から、 AtaAの接着には塩が必要であること、さらに塩濃度により

AtaAの接着性を制御できることが明らかになった。実験で取り 扱う容器の壁面にも接着してしまうAtaAの接着性を制御でき ることは、AtaAを接着マテリアルとして応用する上でも重要な 知見となる。本成果はMicrobial Cell Factories誌に掲載された<sup>8</sup>。



Fig. 1 (A) 各塩濃度条件におけ るポリスチレン(PS)とガラス に対する AtaA の接着.(B) QCM センサーに対する AtaA の接着量変化.

#### 原子間力顕微鏡による接着力測定の検討

AtaAの接着機構を明らかにするには、その接着力を水中で定量的に測定する必要があ る。そこで原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、まずはAtaAを無数にもつTol 5 細胞の付着 力を測定することを試みた。ポリイミンコートしたガラスボトムディッシュをグルタル アルデヒドで活性化し、そこにTol 5 細胞の懸濁液を載せ1時間静置することでTol 5 細胞 をガラス表面上に固定化した。固定されたTol 5 細胞を探すためtapping modeでガラス表面 を走査したところ、カンチレバーのフィードバック制御がすぐにうまくいかなくなり測 定ができなかった。この原因として、AtaAがカンチレバーに接着しそのフィードバック 制御に悪影響を与えているのではないかと考えた。そこでカンチレバーにAtaAが接着し たとしても、測定点毎にカンチレバーを引き上げはがすことのできるフォースマッピン グを、多点かつ高速に行った。その結果、接着性のTol 5 細胞もイメージングでき、その 接着力を測定することができた<sup>9</sup>。今後、溶媒条件を変えて接着力の測定を進めることで、 AtaAの接着に重要な相互作用力が明らかになると考えられる。

#### 参考文献

- 1 Ahn, B. K. Perspectives on Mussel-Inspired Wet Adhesion. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 10166-10171 (2017)
- Autumn K., Puthoff J. Properties, Principles, and Parameters of the Gecko Adhesive System. In: Smith A. (eds)
   Biological Adhesives. Springer, Cham (2016)
- Lee, H., Lee, B. P. & Messersmith, P. B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. *Nature* 448, 338-U334 (2007)
- 4 Zhao, Y. H. *et al.* Bio-inspired reversible underwater adhesive. *Nat Commun* **8** (2017)
- 5 Ishikawa, M., Shigemori, K., Suzuki, A. & Hori, K. Evaluation of adhesiveness of *Acinetobacter* sp. Tol 5 to abiotic surfaces. *J Biosci Bioeng* **113**, 719-725 (2012)
- 6 Ishikawa, M., Nakatani, H. & Hori, K. AtaA, a new member of the trimeric autotransporter adhesins from *Acinetobacter* sp. Tol 5 mediating high adhesiveness to various abiotic surfaces. *PLoS One* **7**, e48830 (2012)
- 7 Yoshimoto, S., Nakatani, H., Iwasaki, K. & Hori, K. An *Acinetobacter* trimeric autotransporter adhesin reaped from cells exhibits its nonspecific stickiness via a highly stable 3D structure. *Sci Rep* **6**, 28020 (2016)
- 8 Yoshimoto, S., Ohara, Y., Nakatani, H. & Hori, K. Reversible bacterial immobilization based on the salt-dependent adhesion of the bacterionanofiber protein AtaA. *Microb Cell Fact* **16**, 123 (2017)
- 9 Ishii, S., Yoshimoto, S. & Hori, K. Quantification of cell adhesion of *Acinetobacter* sp. Tol 5 via a trimeric autotransporter adhesin using atomic force microscopy, *FEMS 7th Congress of European Microbiologists*, Valencia, Spain, poster presentation (2017)

カーボンナノチューブ薄膜を用いた透明で伸縮性のある 摩擦帯電式発電シート

VBL 中核的研究機関研究員 松永正広

#### 研究背景・目的

様々なものがインターネットにつながる IoT 社会の到来に際し、センサー等のデバイスを 無給電で動作させるための電源として、エネルギーハーベスティング技術が関心を集めて いる。エネルギーハーベスティングとは、身の回りにある、振動や熱、光といった微小な エネルギーから電気エネルギーを取り出す技術のことである。人の動きに代表されるよう な小規模な機械的エネルギーから電力を取り出す技術としては圧電効果や電磁誘導を用い たものが知られている。そのような中、新たな手法として接触帯電と静電誘導の組み合わ せにより電力を取り出す摩擦帯電型の発電機構が注目されている。この機構は高出力化が 容易であり、さらに構造が簡便で低コスト等の特徴を併せ持っている。透明で伸縮性等の 優れた特性を示すカーボンナノチューブ(CNT)薄膜を用いることで、ウェアラブルなエネル ギーハーベスターの実現が期待される。透明でウェアラブルなエネルギーハーベスターの 作製に向け、本研究では、CNT 薄膜とポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いて透明で伸縮 性のある摩擦帯電型発電シートの開発をおこなった。

#### 研究成果

模式図.

図 1 に作製した発電シートと発電実験の模式図を示す。発電シートは浮遊触媒化学気相 成長法により成長したCNT薄膜を、スピンコート法により作製したPDMS膜で挟むことで作 製した(図 2)。この際、電気測定用に銅線を銀ペーストにてCNT薄膜に接着させた。発電 シートの大きさはおよそ 5 cm×5 cmである。この発電シートの可視光域における透過率を 図3に示す。波長550 nmにおける透過率は91%であった。発電能力向上のため、作製した 発電シート表面(PDMS)にCF4プラズマ処理を行い、表面電荷の増加を図った[2]。



図 1, 摩擦帯電型発電シートの 図 2, 作製した摩擦帯電型発 図 3, 可視光域における透過 電シート. 率.

発電実験は、ニトリル手袋を装着した手でPDMS表面に接触し、その際に負荷抵抗(R = 10k~1 GQ)間に生ずる電圧を測定した。ピーク出力密度の負荷抵抗依存性を図4に示す。ピ ーク出力密度は最大で~8 mW/m<sup>2</sup>を得た。ピーク電圧および電流密度は、それぞれ1 GQのと き~850 V、10 kQのとき~48 mA/m<sup>2</sup>であった。これらの値は、先行研究であるハイドロゲル を用いて作製された透明発電シート(~150 mW/m<sup>2</sup>)[3]より十分大きい。また、作製した発電 シートを用いて、100 個の青色発光ダイオード(LED)を点灯させること(図5)や振動発 電用のモジュール(Linear Technology)を用いることで 3.6Vの定電圧化(図省略)も可能であ った。





図 5, 青色 LED100 個点灯の様子.

#### まとめ

本研究では、ウェアラブルなエネルギーハーベスターの開発に向け、CNT薄膜を用いた 透明で伸縮性のある発電シートの作製と評価をおこなった。作製した発電シートのパワー 密度はおよそ8W/m<sup>2</sup>と先行研究と比べ十分高い性能を得られた。今後は実際に人の動作(肘 や膝等の関節の動き)からの発電について検証していきたい。

参考文献

[1] Z. L. Wang, *Mater. Today* **20**, 74 (2017).

- [2] S.-H. Shin et al., ACS Nano 9, 4621 (2015).
- [3] X. Pu et al., Sci. Adv. 3, e1700015 (2017).

学会発表

- <u>松永正広</u>,廣谷潤,岸本茂,大野雄高, "Transparent and flexible triboelectric generator based on carbon nanotube",第 54回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム,東京 大学,2018年3月.
- <u>松永正広</u>,廣谷潤,岸本茂,大野雄高,「カーボンナノチューブ薄膜を用いた透明でフレキシブルな摩擦帯電型発電シート」,第65回応用物理学会春季学術講演会,早稲田大学,2018年3月.

## THERMAL EVAPORATION OF BaSi<sub>2</sub> THIN-FILMS ON Ge (100) – EFFECT OF SUBSTRATE MODIFICATION ON FILM PROPERTIES

Mai Thi Kieu Lien<sup>1,2</sup>, Yoshihiko Nakagawa<sup>2</sup>, Yasuyoshi Kurokawa<sup>2</sup>, and Noritaka Usami<sup>2</sup> <sup>1</sup>Venture Business Laboratory, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

#### 1. Introduction

At present, silicon (Si) is the most used material in solar cell manufacturing thanks to some of its remarkable features. However, this material has two main drawbacks, which are high manufacturing cost due to the required thick film and slightly small band-gap for single-junction solar cell [1]. In order to overcome these drawbacks, other semiconductors such as cadmium telluride (CdTe) [2,3] and copper indium gallium diselenide (CIGS) [4,5] have received much attention. Thin-film solar cells based on these semiconductors have already been commercialized. However, these materials still cannot meet the global deployment due to the lack of some important properties such as earth-abundant, environment-friendly, and inexpensive components. Therefore, it is needed to explore alternative materials which meet all of the requirements for state-of-the-art solar cell applications. Barium disilicide (BaSi<sub>2</sub>) is a promising candidate thanks to its remarkable features such as abundant and inexpensive components of Ba and Si, suitable band gap of approximately 1.3 eV [6-11], high absorption coefficient ( $\sim 3 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> at 1.5 eV) [9,11,12], long minority carrier diffusion length and lifetime ( $\sim 10$  µm and  $\sim 14$  µs, respectively) [13,14]. At atmospheric pressure, orthorhombic BaSi<sub>2</sub> is the most suitable structure for utilization in photovoltaics [15].

For practical application of BaSi<sub>2</sub> on large-scale area, thermal evaporation (TE) is suitable method. This is because TE is the simple method which can reduce the deposition time thanks to the high deposition rate and still ensure to produce the uniform thin-film. Using TE method, BaSi<sub>2</sub> thin-film was successfully grown on various flat substrates such as Si [16-18], glass [12], CaF<sub>2</sub> [19], and Ge [20]. Using Ge as a substrate for growing BaSi<sub>2</sub> has some advantages. Firstly, the thermal expansion coefficient of Ge is close to that of BaSi<sub>2</sub>, which may reduce cracks formation in BaSi<sub>2</sub> grown at high temperature. Secondly, BaSi<sub>2</sub>/Ge heterojunction solar cells might absorb light in a wide wavelength range due to the small band gap of Ge. Modifying the substrate surface before growing BaSi<sub>2</sub> has effect on reducing the light reflection and increasing the absorption, which is a key issue in improving optoelectronic device performance.

In this study, we have employed Ge substrate and modified its surface by a simple method. Since the vapor composition produced from BaSi<sub>2</sub> source is Ba-rich at the initial stage [12,16], an amorphous Si (a-Si) supply layer is deposited prior to BaSi<sub>2</sub> growth to achieve stoichiometric BaSi<sub>2</sub> film. The purpose of this study is to grow and characterize properties of orthorhombic BaSi<sub>2</sub> films on modified Ge substrates. In order to show the advantage of substrate modification, we compare the properties of BaSi<sub>2</sub> grown on modified substrates with those on flat ones. The substrate modification condition is also optimized.

#### 2. Experimental method

P-type (100) Ge ( $\rho = 1-10 \ \Omega$ ·cm) substrates, after cleaning with acetone and deionized water (DI), were dipped into a diluted HNO<sub>3</sub> (70%) solution to form domes on the surface. The dipping time were varied from 5 to 20 mins. Then, the substrates were dipped into a diluted HF (5%) solution for 3 min to

remove the oxide layer. After cleaning with DI water, the substrates were loaded into a RF sputtering chamber for deposition of a 50 nm-thick-a-Si supply layer at a substrate temperature of 300 °C. After that, a 200 nm-thick-BaSi<sub>2</sub> films were evaporated at a substrate temperature of 500 °C and a base pressure of  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar. For comparison, BaSi<sub>2</sub> films were also grown on flat substrates under the same condition.

Surface and interface morphologies as well as thickness of the evaporated film were observed by scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-7001-FA). The crystalline property of BaSi<sub>2</sub> films were estimated by Raman spectroscopy (Tokyo Instruments Nanofinder) using  $Ar^+$  ion laser with an excitation wavelength of 488 nm and X-ray diffraction (XRD; Bruker Discover D8) analysis with Cu K $\alpha$  radiation. For optical properties characterization, we employed a JASCO Ubest V-570 spectrophotometer to obtain the reflectance (*R*) and transmittance (*T*) spectra from the samples. The absorptance (*A*) spectra were obtained using A = 1 - R - T. Excess-carrier decay kinetics were evaluated by the microwave-detected photoconductivity decay ( $\mu$ -PCD) method (KOBELCO LTA-1512EP). Carriers were generated by a 5 ns laser pulse with a wavelength of 349 nm and a spot size of 2 mm in diameter at the photon density of  $1.1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. Photoconductivity decay was measured using the reflectivity of a microwave with a frequency of 26 GHz.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1 Structure and crystalline property of evaporated BaSi<sub>2</sub> films

Figure 1 shows SEM side and cross-sectional views of the evaporated BaSi<sub>2</sub> films on flat and modified Ge substrates at various etching times  $t_e$ . In Fig. 1(a), it can be seen that the evaporated BaSi<sub>2</sub> film has smooth surface and no crack formation on the surface as well as along the thickness. For the films grown on modified substrates, the dome morphology of Ge substrate after the evaporation of BaSi<sub>2</sub> films remains the same as before. The a-Si supply layer is almost consumed, which reveals the relatively smooth and clear BaSi<sub>2</sub>/Ge interface for all of the samples. As shown in the insets of Figs. 1(b)-(e), the height and diameter of the domes increase with  $t_e$ . At  $t_e$  of 20 min, the BaSi<sub>2</sub> film surface becomes rough due to the increase in porosity. Under the same evaporation condition of BaSi<sub>2</sub> film were obtained. The large interface area and more porous BaSi<sub>2</sub> film were obtained. The large interface area can reduce the in-plane film stress which is the cause of micro-crack formation when evaporating at high temperature [12,18] but increase the porosity (and thus crystal defects) of the film. Therefore, we should consider the trade-off between them and optimize  $t_e$  when employing the modified substrate.



Fig. 1. SEM side and cross-sectional views of BaSi<sub>2</sub> films grown on (a) flat and modified Ge substrates at different etching times: (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, and (e) 20 min.

Raman spectra of the evaporated  $BaSi_2$  films on flat and modified Ge substrates at various  $t_e$  are shown in Fig. 2(a). The observed peaks are identified as the vibration modes of  $[Si_4]^{4-}$  anion in  $BaSi_2$ , suggesting that all films are orthorhombic  $BaSi_2$  [21-24]. Figure 2(b) shows the FWHM values of A<sub>1</sub> mode, which are used as a measure of crystalline quality. It can be seen that FWHMs of the films on the modified substrates are smaller than that on the flat one, indicating that the films grown on the formers have a better quality than that on the latter. It can be explained by the reduction of the film stress when evaporating on the modified substrates at a high temperature due to the increase in interface area, in comparison with evaporating on the flat substrate. For the films grown on the modified substrates, FWHM seems to be unchanged with  $t_e$  until 10 min, suggesting that 10 min is not a critical  $t_e$  for improving crystalline quality. FWHM, then, decreases with  $t_e$  up to 15 min and increases beyond it. This suggests that 15 min is the optimum  $t_e$  for the modification of the Ge substrate in improving crystalline quality of the evaporated BaSi<sub>2</sub>. At the longer etching time (i.e.  $t_e = 20$  min), due to the increase in porosity and therefore crystal defects as mentioned previously, the crystalline quality of the film begins to degrade.



spectra and (b) FWHM of  $A_1$  mode of BaSi<sub>2</sub> films grown on flat and modified Ge substrates at various  $t_e$ .

#### 3.2 Optical properties of evaporated BaSi<sub>2</sub> films

Figure 3 shows the absorptance A spectra of the evaporated BaSi<sub>2</sub> films on flat and modified Ge substrates at various  $t_e$ . It is obvious that As of the films with  $t_e$  of 5 and 10 mins are almost the same as that on flat substrate. This indicates that the slight substrate modification has no effect on increasing the absorption of BaSi<sub>2</sub> films. On the other hand, As of the films grown with  $t_e$  of 15 and 20 mins are higher than that on flat substrate. This suggests that the light trapping effect works well when  $t_e$  is equal or more than 15 min.



Fig. 3. Absorptance A spectra of BaSi<sub>2</sub> films grown on flat and modified Ge

#### 3.3 Carrier lifetime of evaporated BaSi<sub>2</sub> films

In order to investigate the potential of BaSi<sub>2</sub> film on Ge modified substrate as an active-layer material for solar cells, we investigated the excess carrier lifetime  $\tau$  of the film. Figure 4(a) shows the photoconductivity decay curves of the BaSi<sub>2</sub> films grown on flat and modified Ge substrates at various  $t_e$ at photon density of  $1.1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. The photoconductivity decay can be divided into three parts in terms of the decay rate: the initial rapid decay due to Auger recombination, the second approximately constant decay due to the Shockley-Read-Hall (SRH) recombination, and the third slow decay due to the carrier trapping effect [19,25]. Since the BaSi<sub>2</sub> films were unpassivated, the initial decay might be attributed to the surface recombination. Because SRH recombination without carrier trapping effect reflects crystalline quality and usually determines the minority-carrier lifetime,  $\tau$  was extracted from the second decay as indicated by dashed lines in the figures. Since the second decay is very short for the films on flat substrate, it is hardly seen in the photoconductivity decay curves. The slow decay with carrier trapping effect starts at the earlier time in this film than in the other films probably due to the small amount of free or untrapped

- 94 -

carriers. This suggests that the amount of trapping center and therefore crystal defect in this film is larger than in other films. The dependence of excess carrier lifetime  $\tau$  on the etching time  $t_e$  is shown in Fig. 4(b). It can be seen that  $\tau$  of BaSi<sub>2</sub> films on modified substrates are longer than those on flat substrate, indicating the better crystalline quality of the formers than those of the latter. Focusing on the modified substrates,  $\tau$  increases with  $t_e$  up to 15 min and then decreases at  $t_e$  of 20 min. This tendency is consistent with the analysis of film quality shown in section 3.1. At  $t_e$  of 15 min,  $\tau$  achieved 3.17 µs, which is among the highest value obtained for thin BaSi<sub>2</sub> films (thickness < 300 nm) evaporated on various substrates. These results suggest that the surface modification of Ge substrate has a positive impact and etching time  $t_e$  of 15 min is the optimized condition to obtain the BaSi<sub>2</sub> film with good crystalline quality as well as optical properties for thin-film solar cell application.



Fig. 4. (a) Photoconductance decay of BaSi<sub>2</sub> films grown on flat and modified Ge substrates at photon density of  $1.1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> measured by  $\mu$ -PCD method. Dashed lines show the fitting approximately constant decays. (b) Excess carrier lifetime  $\tau$  of BaSi<sub>2</sub> films grown on flat and modified Ge substrates at various  $t_e$ .

#### 4. Conclusion

We have grown successfully the 200 nm-thick orthorhombic  $BaSi_2$  films on flat and modified Ge substrates by TE method at 500 °C with an a-Si supply layer. At short etching time  $t_e$  (less than 15 min), the substrate modification had negligible impact in improving the crystalline quality and optical properties of the  $BaSi_2$  films in comparison with using flat substrate. When  $t_e$  is 15 min, the crystalline quality as well as optical properties was improved significantly. The obtained minority-carrier lifetime at this  $t_e$  was 3.17 µs, which is among the highest value ever reported for  $BaSi_2$  thin-film. When  $t_e$  was beyond 15 min, the crystalline quality of  $BaSi_2$  film was degraded although its optical properties were still improved. Therefore,  $t_e$  of 15 min was chosen as the optimized condition for surface modification of Ge substrate. The results obtained in this study confirms that the  $BaSi_2$  thin-film evaporated on modified Ge substrate is a promising absorber for thin-film solar cells.

#### References

- T. Suemasu, N. Usami, Exploring the potential of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications, J. Phys. D. Appl. Phys. 50 (2017) 23001. doi:10.1088/1361-6463/50/2/023001.
- J. Britt, C. Ferekides, Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2851–2852. doi:10.1063/1.109629.
- X. Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, Sol. Energy. 77 (2004) 803–814. doi:10.1016/j.solener.2004.06.006.
- [4] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, 19.9%-Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sup>2</sup> solar cell with 81.2% fill factor, Prog. Photovolt. 16 (2008) 235–239. doi: 10.1002/pip.822.
- [5] P. Jackson, D. Harikos, E. Lotter, S. Paetel, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ge)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%, Prog. Photovolt. 19 (2011) 894-897. doi: 10.1002/pip.1078.
- [6] J. Evers, A. Weiss, Electrical properties of alkaline earth disilicides and digermanides, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 549–553. doi:10.1016/0025-5408(74)90124-X.
- [7] T. Nakamura, T. Suemasu, K. Takakura, F. Hasegawa, A. Wakahara, M. Imai, Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi<sub>2</sub> by optical and electrical measurements and theoretical calculations, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1032–1034. doi:10.1063/1.1498865.
- [8] L. I. Ivanenko, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, D. B. Migas, L. Miglio, G. Behr, J. Schumann, Electronic properties of semiconducting silicides: Fundamentals and recent predictions, Thin Solid Films 461 (2004) 141–147. doi:10.1016/j.tsf.2004.02.088.
- [9] K. Morita, Y. Inomata, T. Suemasu, Optical and electrical properties of semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy, Thin Solid Films 508 (2006) 363–366. doi:10.1016/j.tsf.2005.07.344.
- [10] S. Kishino, T. Imai, T. Iida, Y. Nakaishi, M. Shinada, Y. Takanashi, N. Hamada, Electronic and optical properties of bulk crystals of semiconducting orthorhombic BaSi<sub>2</sub> prepared by the vertical Bridgman method, J. Alloys Compd. 428 (2007) 22–27. doi:10.1016/j.jallcom.2006.03.074.
- [11] K. Toh, T. Saito, T. Suemasu, Optical absorption properties of BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grown on a transparent silicon-on-insulator substrate using molecular beam epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 68001. doi:10.1143/JJAP.50.068001.
- [12] K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, N. Usami, Realization of single-phase BaSi<sub>2</sub> films by vacuum evaporation with suitable optical properties and carrier lifetime for solar cell applications, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 07JE02. doi:10.7567/JJAP.54.07JE02.
- [13] M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sekiguchi, K. O. Hara, N. Usami, T. Suemasu, Investigation of grain boundaries in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si (111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique, J. Cryst. Growth. 348 (2012) 75–79. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.03.044.
- [14] K.O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, T. Suemasu, Determination of bulk minority-carrier lifetime in BaSi<sub>2</sub> earth-abundant absorber films by utilizing a drastic enhancement of carrier lifetime by post-growth annealing, Appl. Phys. Express. 6 (2013). doi:10.7567/APEX.6.112302.
- [15] R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, R. Raj, BaSi<sub>2</sub> and thin film alkaline earth silicides on silicon, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2818–2820. doi:10.1063/1.110297.
- [16] Y. Nakagwa, K. O. Hara, T. Suemasu, N. Usami, Fabrication of single-phase BaSi<sub>2</sub> thin films on silicon substrates by vacuum evaporation for solar cell applications, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 08KC03.
- [17] Y. Nakagawa, K. O. Hara, T. Suemasu, N. Usami, On the mechanism of BaSi<sub>2</sub> thin film formation on Si substrate by vacuum evaporation, Procedia Eng. 141 (2016) 23–26. doi:10.1016/j.proeng.2015.09.219.
- [18] C. T. Trinh, Y. Nakagawa, K. O. Hara, R. Takabe, T. Suemasu, N. Usami, Photoresponse properties of BaSi<sub>2</sub> film grown on Si (100) by vacuum evaporation, Mater. Res. Express. 3 (2016) 76204. doi:10.1088/2053-1591/3/7/076204.
- [19] K. O. Hara, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, T. Suemasu, N. Usami, Structural and electrical characterizations of crack-free BaSi<sub>2</sub> thin films fabricated by thermal evaporation, Thin Solid Films 595 (2015) 68–72. doi:10.1016/j.tsf.2015.10.025.

-96-

- [20] C. T. Trinh, Y. Nakagawa, K. O. Hara, Y. Kurokawa, R. Takabe, T. Suemasu, N. Usami, Growth of BaSi<sub>2</sub> film on Ge (100) by vacuum evaporation and its photoresponse properties, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017). doi:10.7567/JJAP.56.05DB06.
- [21] J. Yeom, D. Ratchford, C. R. Field, T. H. Brintlinger, P. E. Pehrsson, Decoupling diameter and pitch in silicon nanowire arrays made by metal-assisted chemical etching, Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 106–116. doi:10.1002/adfm.201301094.
- [22] F. Yuan, Z. Li, T. Zhang, W. Miao, Z. Zhang, Enhanced light absorption of amorphous silicon thin film by substrate control and ion irradiation, Nanoscale Res. Lett. 9:173 (2014) 1–5. doi:10.1186/1556-276X-9-173.
- [23] D. Ratchford, J. Yeom, J. P. Long, P. E. Pehrsson, Influence of inhomogeneous porosity on silicon nanowire Raman enhancement and leaky mode modulated photoluminescence, Nanoscale 7 (2015) 4124–4133. doi:10.1039/c4nr06329e.
- [24] R. Loudon, The Raman effect in crystals, Adv. Phys. 13:52 (1964) 423-482. doi:10.1080/00018736400101051.
- [25] K. O. Hara, N. Usami, K. Toh, M. Baba, K. Toko, T. Suemasu, Investigation of the recombination mechanism of excess carriers in undoped BaSi<sub>2</sub> films on silicon, J. Appl. Phys. 112 (2012) 083108. doi:10.1063/1.4759246.

# 4. VBLで過ごした日々

(Days Spent at VBL)

# Nagoya University Visit report

## by Dr Jiangtao Xu, UNSW Sydney

Japan is at the forefront of world science and technology on many indicators, and is also a major knowledge producing country. Long-term substantial research investments assured the high quality research and development in the world. The investments to establish collaborations and friendship among the leading research institutes in Japan and other counties is a smart and efficient way to stimulate innovation and creativity in science and technology. Aligned with Global COE program initiated by Japanese government, the business unit of Venture Business Laboratory (VBL) in Nagoya University (NU) is thus providing fascinating opportunities to students and research scientists from all over the world. As one of the recipients, I was proud and appreciated to be financially supported to visit Prof



Kamigaito's group in NU for one month (June 19th – July 18, 2017). The whole visit is really enjoyable and productive.

Prof. Kamigaito is one of the world-leading scientists in the research area of macromolecular synthesis and advanced materials. High quality research can be demonstrated by his distinguished reputation in polymer community, and broad research networking in both academia and industry. On my side, I am currently ARC Future Fellow and Lecturer in School of Chemical Engineering, University of New South Wales (UNSW) Sydney in Australia. As a polymer chemist, I have made a significant contribution to the area of macromolecular design with a focus on the development of green technologies for advanced polymer synthesis. Recent achievement lies on the development of photoinduced living radical polymerization (termed "PET-RAFT") technique, which has been highly recognized and attracted a great deal of attention in polymer community. Since a few years ago, I have had several contacts with Profs Kamigaito and Satoh to exchange research ideas and interesting findings during international conferences. The collaboration has been initiated and one joint article review has been produced in 2016. However, this contact is not enough



for deep collaboration and effective communication on innovative projects. Thus, this onemonth visit was an excellent opportunity to achieve the goals.

The achievement of this visit can be summarized as: (i) established my collaboration and networking with international leading research groups in Japan, including Profs Kamigaito's, Yashima's and Matsushita's groups in NU; (ii) improved the access to experienced skills and advanced equipment in polymer synthesis and characterization; (iii) opened up more opportunities for innovation and creativity by engaging high quality of Australia and Japan's science and research. The collaborated projects which were initiated or undergoing during the visit are listed as followed:

(1) Sequence control in polymer synthesis using PET-RAFT SUMI technology. There was a challenge in my research project on monomer selection for repeated SUMI addition to prepare multiple units sequence-controlled polymers. This challenge has been annoyed for a long time. During the visit, a systematic screening of eligible monomers for this reaction was comprehensively discussed with all professors in the group. Several monomers were selected for experimental tests, which fortunately presented Indene was the only monomer for the SUMI extension reaction and finally circumvent the challenge. More experimental work is still in progress in NU and UNSW.

(2) Cationic and radical convertible polymerization by ZnCl<sub>2</sub> and ZnTPP catalyst using RAFT approach under red light irradiation. Polymer architectures can be controlled by these two catalysts using two different initiation approaches through the control (switch on/off) of light. ZnTPP known as a Lewis acid is potentially playing as cationic activator as ZnCl<sub>2</sub>. The concept has not been demonstrated yet but already on the way.

(3) Alternating copolymerization of natural occurring monomers using PET-RAFT technique. This project aims to prepare sustainable polymers with controlled molecular weight and architectures using green monomers and green polymerization technique. The selected monomers will be comprehensively investigated for polymerization under different conditions. One student in UNSW is currently leading this project.

Apart from the research work, everything I have seen, heard and learned during this visit is engraved on my memory forever. This was the first time I visited Japan in my life, although I knew a lot about Japan before. At the first day I arrived in Nagoya, my wife and I met our "tour guide" (actually a professor), Dr. Uchiyama, in Nagoya. I want to thank him for so much help, not only the work-related questions, but also the difficulties in my life in Japan. Of course, the greatest thanks should be given to Profs Kamigaito and Satoh. They have provided a great opportunity and friendly environment to the oversea collaborators. I can't tell how much I appreciated to their kindness, generosity, hospitality and humours. I was offered to live in one of the houses in Noyori Conference Hall, which has fascinating view and living conditions. I received warm-hearted welcome and farewell parties, and also greetings and smiles from all the people in the group every day. Many thanks to all of them.



Moreover, this visit provided me chances to understand Japanese culture and enjoy local food. The professional ethics and Japanese craftsmanship are deepened in every aspects of daily life, not only industrial products but also academic research in whole country. It is impressive to see the systematic training in research for all honors and master students. Together with the hard working, the junior students possess professional training and comprehensive knowledge. There is no doubt that they will have bright future no matter where they will work.

I really like Japanese food, including noodles (Ramen, Tsukemen and Udon), sushi and sashimi, and assorted bakeries in convenient stores (really really convenient!). Japanese wines (Sake and Whisky) are my favourites, too. Additionally, I was impressed by Japanese public transportation, subways extended in all directions, JR line, Shinkansen.

During this visit, there were also the opportunities organized by Prof Kamigaito to meet some other top scientists in Japan, including Profs Yashima and Matsushita in NU, and Profs Aoshima, Hashidzume and Yamaguchi in Osaka University, Prof. Minami and A/Prof. Kitayama in Kobe University.

## Memorable Days Spent in VBL, Nagoya University

From May 22nd to Aug 5th

#### Ph. D. MORALES IBARRA Rodolfo Associate Professor

Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Facultad de Ingenieria Mecanica y Electrica (Autonomous University of Nuevo Leon, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering) Av. Universidad, S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, C.P. 66052

There are no words to describe how grateful I am to Nagoya University. Nagoya University and Nagoya City has received me with arms wide open. It has given me the opportunity to explore a new line of research, and in fact, a new line of research for this international group.



I have spent 75 memorable days as Associate Professor and Invited Researcher in the Chemical Engineering Department; therefore I would like to express my gratitude to the Venture Business Laboratory, namely to Professor Motonobu Goto fo the Graduate School of Engineering, who was also my tutor during my Ph.D. in Kumamoto University, and to Professor Tomohide Niimi, Dean of the Graduate School of Engineering, who gladly accepted the project proposal and extended the official invitation to visit Nagoya University.

During my stay I occupied the position of Designated Associate Professor (Foreign Visiting Faculty) with the purpose of conducting research on Nano-Process Technology for Highly Functional Materials and Devices. In collaboration with Professor Goto we developed a Line of Research in Synthesis and Characterization of Graphene.

About the developed research, it is only fair to say that we have successfully accomplished the research objective of synthesizing Graphene; a two-dimensional hexagonal crystalline array of elemental carbon atoms which has drawn a lot of attention in recent years due to its outstanding properties. An important line of research on this matter is focusing in novel and more productive methods of synthesis of graphene while corroborating its properties and applications. In our exploratory research we have effectively exfoliated single layer and few layer graphene from graphite using supercritical water, supercritical carbon dioxide and supercritical ethanol. The exfoliated graphene was characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and Raman spectroscopy. TEM analysis showed the hexagonal crystalline structure of the graphene layers while corroborating the expected morphology and transparency of graphene in TEM; SEM micrographs also showed the morphology of graphene layers, while the results of the Raman spectra corroborated the supercritical exfoliation of graphene showing the characteristic shift towards smaller Raman number in the 2D band, 2676 cm-1 of graphene compared to the graphite 2D band spectra. Supercritical fluids exfoliation promises to be a simple and large-scale method for graphene production. Further research will be developed in collaboration with Professor Goto for this matter.



TEM Micrograph of Exfoliated Graphene via Supercritical Water

Nagoya city has welcomed my family as well. Giving the opportunity to my Daughter to attend the Itaka Kindergarten, where she was incredibly happy every morning... There, she could learn and play with her so many new friends. My wife has enjoyed the city and we have together visited around.

I've had an incredible amount of help, to get here and to go back again... Professor Goto is the kind of person which with very small acts of kindness can create a series of events that change the world for so many people; Kumiyo Matsuyama from International Affairs of Nagoya University, made our life so much easier with all the paperwork; Ishibashi san who is the assistant in Goto lab, helped us with administrative paperwork in Nagoya University; Kawai Shota kun, picked us up at the station and showed us to our apartment (while carrying one of our heaviest bags); Wahyu san helped us with the experiments every single time, nothing would have worked out without his help; the rest of the members of Goto Lab, Anthony, Kaga, Maiko, Katsube, Kimthet, Kodama, Yukako, Haruka, Ai, and all the others, made my time better every day in the University.

In these months, I have gained a unique experience, and I hope to continue to work with Professor Goto and Nagoya University. Wholeheartedly... Thank you so much for everything.

### Memorable Days Spent in VBL, Nagoya University

## From September 4 to October 6, 2017

Dr. Siti Machmudah

Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya 60111, Indonesia

First of all, I would like to express my greatest gratitude to the management of Venture Business Laboratory (VBL), Nagoya University for giving me opportunity to spend a memorable time at Nagoya University for the purpose of conducting research on "Nano-Process Technology for Highly Functional Materials and Devices" in collaboration with Professor Motonobu Goto of the Graduate School of Engieering. I also would like to thank Professor Tomohide Niimi, the Dean of Graduate School of Engineering, Assistant Professor Hideki Kanda, Ms. Kumiyo Matsuyama, and Mrs. Akira Ishibashi for the smooth arrangement of my arrival in Nagoya University as a Designated Associate Professor.

During my stay in Nagoya, I spent my time mostly at Professor Goto Laboratory for conducting analysis, experiments, discussing with Professor Goto as well as with graduate and undergraduate students, and writing some manuscripts and reports. At this time, my work was focused on the synthesis of composite nanomaterials using hydrothermal and solvothermal methods that is related to the sub- and supercritical fluids technology. Nanocomposites have attracted a huge amount of interest due to their improved mechanical properties, dimensional stability, thermal/chemical stability, and electrical conductivity. Nanostructures are found to be of great significance because of their inherent properties such as large surface area to volume ratio and the engineered properties such as porosity, stability, and permeability. Composite material can achieve multifunctionality by combining the relevant, desirable features of different materials to form a new material having a broad spectrum of desired properties. My work was focused on synthesis of ceria-zirconia oxide (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) and zinc-silica oxide (ZnO-SiO<sub>2</sub>) nanocomposites due to their broad range of applications in various fields. These nanocomposites were successfully fabricated with hydrothermal and solvothermal synthesis. The fabricated CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites with certain compositions could enhance their chemical and thermal properties to be used as electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells. ZnO-SiO2 nanocomposites fabricated by solvothermal synthesis increased their chemical and optical properties for energy saving. I presented a lecture on September 25 in the 3<sup>rd</sup> Venture Business Laboratory Seminar 2017 entitled "Hydrothermal and Solvothermal Synthesis for Composite

Nanomaterials Preparation". It was my pleasure to give a lecture in front of graduate and undergraduate students who are very dedicated to their research.



Presentation in the 3rd Venture Business Laboratory Seminar 2017

I believe that during the one month at VBL, I have gained a lot of very useful experiences for my self-development through interaction with researchers and students who are very enthusiastic and passionate about their research field. I am very proud to be collaborated with them because some of them are at the forefront of their research fields. Last but not least, I would like to express my gratitude to Professor Motonobu Goto and his lab's members as well as VBL staff for providing experimental and analysis facilities. Moreover, because of Professor Motonobu Goto, I had a good opportunity to meet Professors from Tohoku University in Nagoya, and discuss about Chemical Engineering Society in Japan and possibility of other collaborations. I thank again all who arranged the VBL program that is very useful both for foreign faculty staff as well as Professors or students in Nagoya University.

# 5. 事業委員会および専門委員会の活動

(Activities of VBL Committee)

## 5.1 事業委員会

委員会委員

天野浩(委員長、未来材料・システム研究所、教授、ラボラトリー長) 山田基成(経済学研究科、教授) 清水裕彦(理学研究科、教授) 梅原徳次(工学研究科、教授) 上垣外正己(工学研究科、教授) 中里和郎(工学研究科、教授) 青井啓悟(生命農学研究科、教授) 枝廣正人(情報科学研究科、教授) 宇治原徹(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29年6月23日(金) 審議事項:

平成 29 年度事業計画(案)について 平成 28 年度決算(案)について 平成 29 年度予算(案)について 平成 29 年非常勤研究員の募集について 平成 29 年外国人研究員(外国人招へい研究員)の追加募集について 平成 29 年海外派遣者の追加募集について その他 報告事項: 平成 29 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 28 年度事業報告について

- その他
- ・第2回事業委員会 平成29年8月31日(木) 書面審議のみ 審議事項:

平成29年度中核的研究機関研究員(非常勤職員)の採用について

- ・第3回事業委員会 平成29年12月7日(木)書面審議のみ 審議事項:
   平成30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30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 30 年度海外派遣者の募集について
- ・第4回事業委員会 平成30年1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

第5回事業委員会 平成30年2月19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

次期事業委員会委員の推薦依頼について

平成 30 年度中核的研究機関研究員(非常勤研究員)、外国人客員教員及び海外派遣者の採用について

報告事項:

平成 29 年度中核的研究機関研究員(非常勤研究員)、 外国人研究員(外国人招へい 研究員)及び海外派遣者について

平成29年度事業報告について

## 5.2 研究推進専門委員会

委員会委員

天野 浩	(未来材料・システム研究所、教授、VBL長)
宇治原徹	(未来材料・システム研究所、教授、委員長)
八島栄次	(工学研究科、教授)
上垣外正己	(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)
渡邉信久	(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)
鳥本 司	(工学研究科、教授)
岸田英夫	(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	(理学研究科、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)
田渕雅夫	(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)
中村 彩乃	(工学研究科、博士課程後期課程1年)

・委員会開催:隔月を目安に開催

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

・審議事項:年間事業計画、研究計画、教育プログラム企画、施設維持管理体制、予 算執行計画など。 5.3 研究企画専門委員会

委員会委員

天野 浩	(未来材料・システム研究所、教授、ラボラトリー長、委員長)
梅原徳次	(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)
上垣外正己	(工学研究科、教授、内部委員)
伊藤正行	(理学研究科、教授、内部委員)
宇治原徹	(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)
奥野英一	(㈱デンソー基礎研究所先端研究部(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 30 年 3 月 15 日(金) 18:00-20:00 場所: VBL セミナー室

議題:

- 1. VBL の事業概要
- 2. VBL の研究活動
  - (1) 半導体ナノプロセスグループ、天野 浩教授 題目: GaN nanorods for future nanoLED displays
  - (2) 半導体ナノプロセスグループ、宇治原 徹 教授 題目: 高熱伝導性 AIN ウィスカーフィラー材料の開発と応用
- 3. 意見(外部委員)

# 6. ナノテクノロジープラットフォーム

(Nanotechnology Platform)

## 6.1 文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」

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

## 6.2 名古屋大学における支援

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

## 6.3 VBL における支援

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

## 6.4 支援実績

電子顕微鏡、アッシング装置の利用を中心に、68件の利用があり、開始当初から利用件数を増やして いる(下図)。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。



図. ナノテクプラットフォーム支援件数の推移(~22年度までナノ支援)

# 6.5 支援制度利用者リスト

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

1	ドナー・アクセプター分子へテロ接合構造体の光電変換過程に関 する研究	中谷真人	名古屋大学
2	感光性樹脂の研究	石川雄大	株式会社 FSCE
3	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
4	細胞培養マイクロデバイスの開発	清水一憲	名古屋大学
5	微細加工表面での動的接触角決定機構の解明	伊藤高啓	名古屋大学
6	エネルギー創成・貯蔵材料に関する研究	鈴木康弘	名古屋大学
7	大気圧プラズマを用いたナノファイバー不織布膜の濾過性能の 向上	向井康人	名古屋大学
8	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
9	有機電子材料・ナノカーボン物質における新しい光・電子応答現 象の探索	岸田英夫	名古屋大学
10	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	財満鎭明	名古屋大学
11	シリコン量子ドット発電層の高品質化技術の開発と太陽電池構 造の作製	黒川康良	名古屋大学
12	神経細胞ネットワークハイスループットスクリーニング装置の 開発	王 志宏	名古屋大学
13	量子ナノ構造デバイスの研究	廣谷 潤	名古屋大学
14	高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
15	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
16	高機能磁気センサデバイスの開発と評価	大島大輝	名古屋大学
17	高効率磁化反転技術の開発	大島大輝	名古屋大学
18	炭素系複合材料の界面熱コンダクタンス測定	長野方星	名古屋大学
19	高分子材料への DFB 型回析格子の導入によるレーザー発振	竹延大志	名古屋大学
20	Si ライン&スペース上への Si 量子ドットの高密度形成	牧原克典	名古屋大学
21	プラズマ照射試料の表面観察	梶田 信	名古屋大学
22	砒化亜鉛化合物新規磁性半導体の高品位薄膜成長とデバイス作 製	生田博志	名古屋大学
23	亜臨界流体による微細藻類からの油脂抽出挙動の解明	後藤元信	名古屋大学

24	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	魚住信之	東北大学
25	マルチ材料積層造形技術による心臓モデルの開発	池田誠一	ファイン・バ イオメディカ ル有限会社
26	流体制御を基盤とする超高速・超精密単一細胞分取技術の開発	飯野敬矩	東京大学
27	バイオニックヒューマノイドのシステム統合と眼球モデルの開 発	荒木章之	東京大学
28	超高速オープンフローサイトメータの開発	齊藤俊樹	名古屋医療セ ンター
29	光学式応力センサを搭載した生体模擬網膜モデルの開発	益田泰輔	名古屋大学
30	バイオニックヒューマノイドモデリングのための解剖構造モデ リングと物性計測技術の開発	佐久間臣耶	名古屋大学
31	スフェロイドの機械特性ソーティングを基軸とした培養環境と の機械的相互作用評価	佐久間臣耶	名古屋大学
32	カーボンナノチューブの結晶成長	丸山隆浩	名城大学
33	GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究	出来真斗	名古屋大学
34	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
35	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	岡田成仁	山口大学
36	マイクロロボットの開発	市川明彦	名城大学
37	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
38	TFT Device Fabrication using 輝創社製 UFL-Hybrid	KARIM Nissar Mohammad	名古屋大学
39	パワーデバイス用 GaN 基板の評価	大森雅登	名古屋大学
40	次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究	堤隆嘉	名古屋大学
41	酸化物薄膜へのイオン挿入脱離による熱伝導率の変化を利用し た熱スイッチ材料の提案	宇治原徹	名古屋大学
42	STO 表面構造の制御とその解析	徳永智春	名古屋大学
43	Chiral domain driven by current in the presence of external AC magnetic field in perpendicularly magnetized magnetic nanotraks	Long You	Hazhong University of Science and Technology
44	シリコンナノ粒子太陽電池に関する研究	加藤慎也	名古屋工業大 学

45	半導体技術の基礎実験	丹野 聡	株式会社ジェ イテクト
46	高時間応答マイクロ壁面せん断応力センサの開発	岩野耕治	名古屋大学
47	微細加工プロセスを利用した工学素子の作成	稻田雅宣	ソニーグローバ ルマニュファク チャリング&オ ペレーションズ ㈱
48	ハイパボリック・メタマテリアルによる高効率有機発光デバイス の開発	松井龍之介	三重大学
49	非空間反転対称磁性体の新規スピン光機能の探索	松原正和	東北大学
50	強誘導体薄膜キャパシタ向け白金電極の作製と評価	山田智明	名古屋大学
51	窒化物半導体マイクロ LED に向けた選択成長に関する研究	熊谷直人	産業技術総合 研究所
52	天文観測用の接合型 Ge 遠赤外線検出器の超薄層化・高感度化への挑戦	鈴木仁研	名古屋大学
53	デジタル画像相関法による金属材料の塑性変形挙動の解析	足立吉隆	名古屋大学
54	光応答性ブロック共重合体薄膜の配向制御と応用	関 隆弘	名古屋大学
55	Al2O3/BN 複合材料の微細組織と熱伝導率に関する研究	山下誠司	名古屋大学
56	高成形性形状記憶合金のコンビナトリアル評価	櫻井淳平	名古屋大学
57	薄膜金属ガラスを用いた超小型高感度静電容量型圧力センサの 研究	櫻井淳平	名古屋大学
58	バイオ燃料電池を搭載した超小型自己泳動マイクロロボットへの挑戦	益田泰輔	名古屋大学
59	ガラス上へのエッチング用マスク作製法の検討	小高秀文	旭硝子㈱先端 技術研究所
60	ヒドロキシアパタイト/セルロースナノファイバー複合体の合成	中村 仁	名古屋大学

他 成果非公開自主事業等8件

# 6.6 ナノテクプラットフォーム利用報告

課題番号	:F-17-NU-0001
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:ドナー・アクセプター分子へテロ接合構造体の光電変換過程に関する研究
Program Title (English)	$: Evaluation \ of \ photoelectric \ conversion \ properties \ of \ molecular \ photovoltaic \ cell$
利用者名(日本語)	:加藤雅洋, <u>中谷真人</u> , 尾上 順
Username (English)	:M. Kato, <u>M. Nakaya</u> , J. Onoe
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
キーワード/Keyword	:有機光電変換素子, ITO 薄膜, 化学エッチング, 形状・形態観察

有機光電変換素子の応用へ向けて、実用化レベ ルのエネルギー変換効率を実現するための研究開発 が広く進められている.我々は、最もシンプルな構造 である積層型素子(金属電極/電子受容体層/電子 供与体層/透明電極)を作製し(Fig.1a,b)、素子の エネルギー変換効率を決定する諸因子の解明や最適 な素子構造の探索等を進めている.本研究では、ガ ラス基板上に予め形成した厚さ160 nmの酸化インジウム スズ(ITO)薄膜を化学エッチングにより加工し透明電極と して使用しており、その加工精度は、素子の特性やその 評価精度を左右する.そこで、今回、化学エッチングが ITO 電極加工に与える影響を微細加工プラットフォーム の設備を利用して評価し、最適な加工条件を探索した。 2.実験(Experimental)

【利用した主な装置】 走査電子顕微鏡(日立ハイテクフィ ールディング社製 S4300)

## 【実験方法】

カットした耐酸性ポリマーテープをマスクとして ITO 膜 /ガラス基板へ貼り付け, 混酸エッチング溶液に浸漬さ せることで ITO 薄膜を加工した. ITO 膜表面は, 走査 電子顕微鏡を用いて, ミリメートルからサブマイクロメート ルの広測定範囲で評価した. 特に, マスク下へのエッチ ング液の回り込みによる, 電極端のアスペクト比の変化を 評価するため, 試料を割断して ITO 膜端部の断面観察 を行った.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

最初に、エッチング溶液の温度を変化させたときに非 マスク領域の ITO が全て除去される時間を調べ、エッチ ング速度や加工精度を調べた.その結果、溶液温度 30°C および 40°C におけるエッチング速度は、それぞれ 5.3 nm/min および 14.5nm/min であることが分かった. 次に、2 種類のエッチング条件(温度 30°C および 40°C) で、加工した ITO 電極を走査電子顕微鏡で観察したとこ ろ、30°C 溶液によるエッチング(Fig. 1c)では、40°C の条 件(Fig. 1d)よりも電極端の凹凸が小さくなることが分かっ た.さらに、断面観察の結果から、溶液温度 30°C の条件 の方が、溶液の回り込みが小さく、高アスペクト比で加工 できることが分かった.即ち,溶液温度を制御することで ITO 電極を設計通りに再現性よく形成できる.さらに,こ のITO 電極上に,亜鉛フタロシアニン(ZnPc)薄膜,C<sub>60</sub> 薄膜およびアルミニウム(Al)電極を順番に積層し(Fig. 1b),変換特性を評価したところ,素子動作に高い再現性 が得られた.



Fig. 1 (a) Schematic illustration and (b) photograph of Al/C<sub>60</sub>/ZnPc/ITO heterojunction devices. SEM images of ITO electrodes fabricated by chemical etching at (c) 30°C and (d) 40°C.

4. その他・特記事項(Others)

- ·JSPS日仏二国間交流事業共同研究
- (日本側代表:尾上 順)
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u> なし。
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-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)	: 中島啓佑
Username (English)	: <u>K. Nakashima</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English)	:Graduate School of Eng., Nagoya Univ.
キーワード/Keyword	:イオン注入装置、半導体、Ge、欠陥、電気計測、合成、熱処理、ドーピング

GeはSiに比較して電子・正孔ともに高い移動度をも っことから次世代の金属・酸化膜・半導体電界効果トラン ジスタ(MOSFET)への応用が期待されている。 MOSFETのソース・ドレイン領域の形成においては、イ オン注入法がしばしば用いられる。しかし、Ge-Geの結合 エネルギーはSi-Si結合に比較して小さいため[1]、イオ ン注入等のプロセスで空孔等の欠陥が形成されやすい [2]。そのため、欠陥密度の低減や不活性化といった欠陥 制御は重要な課題である。そこで、本研究では、Ge 基板 に対して様々な元素をイオン注入法によって導入し、形 成された欠陥の電気的な特性および熱消滅過程につい て deep-level transient spectroscopy(DLTS)測定に より詳細に調べた。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 イオン注入装置 【実験方法】

n-Ge(001)基板(Sb 濃度:2×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)に本支援設備のイオン注入装置を用いて C、O、N、および Ne イオンを注入した。TRIM 計算から全ての試料において注入 ピーク位置が 300 nm となるように、C、O、N、Ne イオン の注入エネルギーをそれぞれ 130、150、150、および 200 keV に設計した。注入ドーズ量は 10<sup>10</sup>~10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> とした。注入後、一部の試料は窒素雰囲気中、 200~300°C の後熱処理を施した。さらに、HF 溶液によって表面自然酸化膜を除去後、基板表面および裏面に Al 電極を蒸着し、ショットキーダイオードを作製した。比較のため、イオン注入なしのダイオード試料(w/o I/I)も作 製した。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

低ドーズ試料(10<sup>10</sup>, 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>)の DLTS 測定結果を Fig. 1 に示す。120K 付近に正(E1)と負(H1)のピークを 顕著に観測した。E1とH1 のピークはそれぞれ *E*-0.25 eV および *E*+0.24 eV のエネルギー準位の欠陥と見積 もった。これらの欠陥は過去の報告との比較から、E1 は Sb と格子間 Ge との複合欠陥、および H1 は Sb と空孔 との複合欠陥または V(-/--)起因の欠陥と考えられる。欠 陥の消滅温度を調べるため、熱処理温度を変え熱処理 行った。E1 および H1 は熱処理温度の上昇と共に欠陥 密度に比例するピーク強度が減少し、300℃熱処理では 顕著に観測できなかった。これらのことから、Sb と格子間 Ge の複合欠陥および空孔関連欠陥は 300°C 熱処理に よって消滅させれることがわかった。



Fig. 1 Various DLTS signal of C, O, N, and Ne I/I samples ( $T_w$ =10 ms).

## 4. その他・特記事項(Others)

·参考文献

[1] A. Fazzio et al., Phys. Rev. B, 61, 2401 (2000).

[2] B. R. Appleton *et al.*, Appl. Phys. Lett., **41**, 711 (1982).

5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)

(1)中島ら、第23回電子デバイス界面テクノロジー研究会 (2018).

#### 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0013
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:磁性薄膜の磁壁を利用したスピン散乱効果の検証
Program Title(English)	: Observation of spin scattering using magnetic domain-walls in a magnetic thin-
	film
利用者名(日本語)	:濱中幸祐 1), 鈴木潤士 1), 冨樫将孝 1), 水野りら 1), 村山恒介 1), <u>桑原真人 1),2</u> )
Username(English)	:K. Hamanaka <sup>1)</sup> , H. Suzuki <sup>1)</sup> , M. Togashi <sup>1)</sup> , L. Mizuno <sup>1)</sup> , K. Murayama <sup>1)</sup> , <u>M.</u>
	Kuwahara <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 Susainability, Nagoya University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、磁性薄膜、スピン散乱

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µm~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。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

## 【利用した主な装置】

電子線露光装置、走査型電子顕微鏡、スプレーコータ ーー式

## 【実験方法】

TEM を用いた磁壁構造観察を可能とするため、パ ターニングする基板サンプルに NaCl 結晶上に蒸着 した SiN 薄膜を用いた。これに、スプレーコーター 一式を用いて PMMA レジスト膜を作成し、EB 露光 装置を用いて種々の長方形パターンを作成した。EB レジスト現像後に、磁性金属蒸着を施しリフトオフ を実施することで、所定のパターンの磁性薄膜作製 を実施した。その後、純水中に作成基板結晶を浸す ことで SiN 薄膜およびパターニング磁性膜を剥離 し、これを TEM 用マイクログリッド上に設置し た。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

電子線露光装置を用いて、3µm 正方形パターンを作製

した。次に、PLD 蒸着装置を用いて基板上にパーマロイ 薄膜を蒸着し、パターニングされたパーマロイ薄膜を得 た。この試料を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、エネ ルギー分散型 X 線分光器(EDX)を取得しパーマロイが 蒸着されていることを確認した。また、透過電子顕微鏡 (TEM)を用いてディフォーカス像を取得、磁壁の観察を 行った。これにより Fig.1 のような磁壁構造が発現するパ ーマロイ膜厚条件を見出した。さらに、面内磁場印加によ り、Fig.1 に示すような磁壁移動が発生することを確認す ることに成功した。今後は、スピン偏極パルス透過電子顕 微鏡(SP-TEM)を用いたスピン状態の観察を行い、さらに 磁壁移動をパルス電子線による時間分解測定を通して動 的観察を実施する予定である。



Fig. 1 Lorentz-TEM images of permalloy thin film fabricated on a SiN membrane under applying several in-plane magnetic field.

### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・科学研究費補助金基盤研究(B)、「コヒーレント偏極電 子プローブを活用した次世代スピン分析法の開発」、研究 代表:桑原真人

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

(1)濱中幸祐,日本物理学会 2017 年秋期大会,平成 29 年 9 月 21 日.

## 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0014
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)	: <u>清水一憲</u> , 山岡奈央, 古谷太樹
Username (English)	: <u>K. Shimizu</u> , N. Yamaoka , T. Furutani
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
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、細胞培養、マイクロ流路

医薬品開発プロセスの非臨床試験として培養細胞実験 が実施されるが、ヒトの生理現象を正確に再現することが 難しく、これが医薬品開発プロセスの非効率化や高コスト 化につながっている。このような背景から、上記技術の開 発が期待されている。

微細加工技術を用いると、培養細胞に対して時空間的 制御した化学・物理刺激を負荷することが可能であると考 えられ、従来の細胞培養法よりも、高度に生体内に類似し た環境を創り出せると考えられる。本研究では、骨格筋細 胞と運動神経細胞を位置制御し、それらの細胞を共培養 可能なバイオマイクロデバイスの開発を目指した。名古屋 大学の微細加工ナノプラットフォームの複数の装置を利 用してバイオマイクロデバイスを作製し、実際に細胞培養 を行った。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

### 【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、パリレ ンコーティング装置一式

## 【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、シリコンウェハ上にネガティブフォトレジス トである SU-8 3005 (MicroChem)をスピンコートし、薄膜 を形成した。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作製しフォトマスク を用いて露光した。95℃で5分間加熱した後に、SU-8 用 現像液で露光していない部分の SU-8 3005を除去した。 さらに、シリコンウェハ上にネガティブフォトレジストである SU-8 3050 (MicroChem)をスピンコートし、薄膜を形成 した。上記と同じ手順で、露光、加熱、現像を行った。作 製した鋳型にポリジメチルシロキサン (PDMS)を注ぎ、 75℃で2時間硬化させた。硬化したマイクロパターン付 PDMS をカバーガラスに密着させ、デバイスを完成させた。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

複数の異なる細胞培養マイクロデバイスを設計・作製し、 骨格筋細胞と運動神経細胞の共培養を試みた。マイクロ 流路の高さと幅をコントロールすることで、細胞の位置制 御に成功し、ヒト由来骨格筋細胞とヒト iPS 由来運動神経 細胞の共培養に成功した。現在はより長期間培養するた めに、デバイスの構造や表面の性質の最適化を行ってい る。



Fig. 1 Pictures of cell culture device fabricated in this study.

### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし。

- 5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)
- (1)山岡奈央、清水一憲、今泉裕、伊藤卓治、岡田洋 平、本多裕之,化学とマイクロ・ナノシステム学会第35 回研究会,平成29年5月22日.
- (2)山岡奈央、清水一憲、今泉裕、伊藤卓治、岡田洋 平、本多裕之,第69回日本生物工学会大会,平成 29年9月12日.
- (3) 山岡奈央、清水一憲、今泉裕、伊藤卓治、岡田洋 平、本多裕之,シンポジウム:細胞アッセイ技術の現状 と将来,平成 30 年 1 月 19 日.
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0018
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:高時間応答マイクロ壁面せん断応力センサの開発
Program Title (English)	:Development of fast response micro wall shear stress sensor
利用者名(日本語)	: 岩野耕治
Username (English)	: <u>K. Iwano</u>
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
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置,成膜・膜堆積,膜加工・エッチング

乱流により壁面摩擦力が発生するメカニズムを解明す るためには、数+μmの空間スケール、数 kHz の時間ス ケールで空間的、時間的に変動する壁面せん断応力を 精度良く測定することが必要不可欠である。そこで本研究 では、高空間・高時間分解能を有するマイクロメートルサ イズの壁面せん断応力センサの開発を目的としている。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 両面露光用マスクアライナ、スパッ タリング装置一式

## 【実験方法】

Fig.1 に本研究で製作した熱式マイクロセンサの概略 図を, Fig.2 にその断面図を示す. 本センサは, 厚さ350 μmのシリコンウェハの基板上に薄膜金属として10 nmの 厚さのクロム(Cr)と厚さ 250 nm の白金(Pt)をスパッタリン グにより積層したものである. 昨年度は白金ではなく金を 使用していたが,温度ドリフトを抑えるためにセンサ金属 を金から白金に変更した. センサのサイズは幅 3 µm, 長 さ0.3 mm(抵抗値は約 20 Ω)である. この薄膜金属に電 流を流して加熱部として使用する. また熱容量を小さくし, 時間応答性の向上を図るため,表面を酸化膜(SiO2)で 覆い,加熱部下はシリコン基板をエッチングし,厚さを1 μmの酸化膜のみとしている.本センサは加熱された金属 薄膜の温度を一定に保つための定温度型回路とともに用 い,流体による加熱部の熱拡散によって変化するセンサ の出力値を,壁面せん断応力値に変換することで計測を 行う. 本センサを二次元チャネルの底面に設置し, 壁面 乱流による摩擦応力変動を測定した.



Fig.1 Enlarged view of heated element of the sensor.



Fig.2 A cross section of the sensor.

### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.3に異なる3つの壁面摩擦速度 $U_{\tau}$ における壁面摩 擦応力 $\tau$ のパワースペクトル $E_{\tau\tau}$ を示す.Fig.1~3に は本研究で製作したセンサに加えて,直接数値計算

(DNS) により得られた結果を合わせて示す. Fig.3 より, 100 Hz 程度までは実験値と DNS による計算 値は良く一致していることがわかる. しかしながら, それ以上の周波数では実験値は DNS による計算値よ りも小さな値を取ることがわかる. これは,本研究で 製作したセンサが熱式であるため,シリコン基板への 熱伝導により応答性が低下しているためであると考 えられる.



Fig.3 Power spectrum of wall shear stress fluctuation

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

·参考文献

(1)Jeon at al., Space-time characteristics of the wall shear-stress fluctuations in a low-Reynolds-number channel flow, Phys. Fluids, vol. 11 (1999), pp.3084-3094.
<u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

なし.

6. 関連特許(Patent)

なし.

課題番号	:F-17-NU-0021
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:シリコン量子ドット発電層の高品質化技術の開発と太陽電池構造の作製
Program Title (English)	:Improvement of a silicon quantum dots absorber layer and fabrication of solar $% \left( {{{\left[ {{{\left[ {{\left[ {{\left[ {{\left[ {{{c_1}}} \right]}} \right]}$
	cell structure
利用者名(日本語)	:小野聖, <u>黒川康良</u>
Username (English)	:S. Ono, <u>Y. Kurokawa</u>
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
キーワード/Keyword	:ナノ構造、太陽電池、膜加工・エッチング

シリコンナノ構造を利用した太陽電池は、太陽電池の 限界効率を打破するための新技術として注目されている [1]。本研究では、直径5nm程度のSi量子ドットを発電層 とする太陽電池構造の作製を行った。太陽電池のアイソ レーションのため、名古屋大学微細加工プラットフォーム のリアクティブイオンエッチング装置を用いた。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

## 【利用した主な装置】

- 1. RIE エッチング装置(サムコ社製 RIE-10NR)
- 2. 段差計(アルバック社製 Dektak150)

## 【実験方法】

Fig.1(a)に示すような太陽電池構造(ITO/p型アモルフ アスSi/Si量子ドット積層膜/TiO:Nbバッファー層/n++型多 結晶 Si/裏面電極)を作製した。発電層の Si量子ドット積 層膜は、プラズマ CVD 法によりアモルファス SiOxとSiOy (x>y)膜を交互に積層し、それを 900℃のアニール処理 を行うことで作製された。量子ドットのサイズは 5nm 程度 になるように調節した。太陽電池のアイソレーションのため、 リアクティブイオンエッチング装置を用いた。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

作製した太陽電池について暗状態と AM1.5G 下にお いて、*JV*特性を測定したところ、整流性を確認し、開放 電圧 498mV を得ることができた。Fig.1(b)は作製した太 陽電池の外部量子効率を示している。吸収端は V=-1.0V を印加した場合には吸収端が 1.38eV となった。これは逆 バイアスにより、Si 量子ドット発電層の電界が増大し、Si 量子ドットにおける光生成キャリアが収集できたためと考 えられる。このことから本結果は Si 量子ドット由来の発電 を示唆する結果と言える。



Fig. 1 (a) Schematic diagram of a fabricated solar cell. (b) Normalized external quantum efficiency.

## 4. その他・特記事項(Others)

・参考文献:[1] M. A. Green, Proc. 20<sup>th</sup> EUPVSEC, Barcelona, Spain (2005) pp. 3-7.

・ALCA(JST)「元素戦略上優位なシリコン系ナノ材料 を利用した高効率オールシリコンタンデム太陽電池の開 発」

## <u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

- K. Kitazawa, R. Akaishi, S. Ono, I. Takahashi, N. Usami, and Y. Kurokawa, PVSEC-27, Otsu, Japan, 2017 年 11 月 16 日
- (2) 北沢宏平,赤石龍士郎,小野聖,宇佐美徳隆,黒川 康良,第2回フロンティア太陽電池セミナー,金沢大 学,2017年11月30日
- (3)赤石龍士郎,北沢宏平,小野聖,加藤慎也,後藤 和泰,宇佐美徳隆,黒川康良,第65回応用物理学 会春季学術講演会,早稲田大学,2018年3月17-21 日

## 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0022
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:微細加工表面での動的接触角決定機構の解明
Program Title (English)	: Dynamic Contact Angle on a Micro-Structured Solid Surface
利用者名(日本語)	:松田悠平, <u>伊藤高啓</u>
Username (English)	:Y. Matsuda, <u>T. Ito</u>
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
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, 接触角, 三相界線, 接触線

液体一気体間界面が固体表面と接する線(接触線)の 運動やそこでの界面と固体面のなす角度(接触角)は液 体の固体面の濡れを支配するだけでなく、液体界面の運 動の境界条件となって界面運動に大きな影響を与えるた め、それらの挙動を明らかにすることはコーティングや液 滴冷却などの工学分野においてきわめて重要である。本 研究では特に固体表面の微細な凹凸や濡れ性の局所変 化による濡れ縁(接触線)および動的接触角(接触線が運 動する際の界面-固体表面の成す角)の挙動を明らかに することを目的として行った。本プラットフォームでは上記 の目的のため、微細な凹凸や濡れ性の局所の差異を固 体表面に設けるための加工作業を行った。

## <u>2。実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 レーザー描画装置(DWL66FS)、 RIE エッチング装置(RIE-10NR)、デジタルマイクロスコ ープー式(VK-9700)

#### 【実験方法】

レーザー描画装置にてブランクマスクを作成し、フォトリソ グラフィにて試料材料である熱酸化膜付 Si ウェハーに転 写の後、100~1000µm の間隔で配置された深さ 100nm オーダーの溝を RIE にて作成した。加工領域の大きさは 10mmx25mm とした。エッチングは RIE のレシピに従い、 100nm の溝深さを目標として2分、500nm の溝深さを目 標として 10 分実施したものを作成した。

## <u>3。結果と考察(Results and Discussion)</u>

測定実験は加工試料を水槽内に鉛直に固定し、ポン プで試料液体(エチレングリコール)を水槽に一定速度で 注入することにより、固体表面上を接触線が運動する装 置を用いて行った。測定の結果、エッチングされた部分と そうでない部分では接触角が異なることがわかった。Fig。 1 には 100nm の深さの溝を持つ試料を用いたときの、水 平界面位置からの接触線の相対高さの時間変化の例を 示す。接触線が凹凸に固着して一時的に固体面の特定 の位置に留まるために接触線相対高さが減少する期間 (1~1.5s など)があることがわかる。



Fig.1 Trend of measured contact line height relative to the static interface.

#### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし.

#### <u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

- (1) 松田 悠平, 伊藤 高啓, 辻 義之ら, 混相流シンポジ ウム 2017, 平成 29 年 8 月 20 日.
- (2) 松田 悠平, 伊藤 高啓, 辻 義之ら, 日本流体力学 会中部支部講演会 2017, 平成 29 年 12 月 1 日.

#### 6. 関連特許(Patent)

なし.
課題番号	:F-17-NU-0023
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:神経細胞ネットワークハイスループットスクリーニング装置の開発
ProgramTitle(English)	:Development of neuron network high throughput screening device
利用者名(日本語)	:王志宏, 宇野秀隆, 栗田裕子, <u>宇理須恒雄</u>
Username(English)	:Z. Wang, H. Uno, Y. Kurita, <u>T. Urisu</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学未来社会創造機構
Affiliation (English)	: Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、膜加工・エッチング、 Incubation type planar patch
	clamp

ボッシュプロセスを用いた SOI ウェーハの微細加工に リソグラフィ装置やエッチング装置を利用しています。培 養型プラナーパッチクランプバイオチップを製作し、これ を用いたハイスループットスクリーニングデバイスを開発中 です。チップ構成の1つのセグメントが Fig.1 のように示 されています。周りの柵は神経細胞を培養中に微細貫通 穴の上に固定するための構造です。昨年末、神経細胞ネ ットワークのイオンチャンネル電流の測定に成功しました。 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 ICP エッチング装置一式, 両面露 光用マスクアライナ, ダイシングソー装置

## 【実験方法】

(1)微細貫通穴形成: レジストパタンは分子研ナノプラットのマスクレス露光機で形成し、名大ナノプラットのICPエッチング装置一式でエッチング。

(2) セルケージ構造形成: 分子研ナノプラットのマスクレ ス露光機でレジストパタン形成し、名大ナノプラットの ICP エッチング装置一式でエッチング。

(3)ピペット溶液溜め構造形成:名大ナノプラットの両面 露光用マスクアライナでセルケージと微細貫通穴のパタン に位置合わせをして、裏面の溶液溜め加工のためのレジ ストパタンを形成。その後ボッシュプロセスで深穴形成。

(4) ダイシングソー装置を利用し、最後のプレナーパッチ クランプチップを正確にカットする。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.1 のプレナーパッチクランプチップを製作しました。この基板を利用し、ラットの海馬神経細胞の初代培養を長時間で成功しました。3週間後、チャンネル電流の測定を完成しました(Fig.2)。



Fig. 1. (a) Schematic cross section image of the planar patchclamp chip fabricated by Bosch process. (b) SEM image of the chip surface with micro-through hole and cage structure.

Incident angle is 15 degrees. Scale bar is 10  $\mu m.$ 



Fig. 2. (a) Observed spontaneous channel current recordings. (a-I) TTX (Tetrodotoxin) (1  $\mu$ M) is added to the bath solution, and the membrane potential (Vm) is 12.6 mV. (a-II) TTX (1  $\mu$ M) + CNQX (6-Cyano-7-nitroquinoxaline-2,3-dione) (25 $\mu$ M) is added to the bath solution, and the Vm is 16.0 mV. (b) Bright field image of neuron after 24 days culture observed before channel current measurement (a). Scale bar is 50  $\mu$ m. (c) Eight

examples of overlaid channel current waveforms of (a-I). (d) Average channel current waveforms in (c). Single exponential fit is overlaid. The 10-90% rise time is 3.6 ms, and the half decay time is 6.2 ms.

## 4. その他・特記事項(Others)

・謝辞: エッチング装置の利用について、ご指導、御協 カくださいました、新井研究室、中原康様、福澤研究室東 直輝様に感謝いたします。

・競争的資金名:CREST「培養型プレーナーパッチクランプ」

・他の大学との共同研究:北陸先端科学技術大学院大 学、高村禅教授。名古屋大学大学院医学系研究科、石 垣診祐助教。自然科学研究機構分子科学研究所、高田 紀子、近藤聖彦技術課職員(S-17-MS-0011、S-17-MS-1008)。

5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)

 (1)王志宏、宇野秀隆、栗田裕子、中尾聡、熊澤正幸、 高村禅、宇理須恒雄「単一細胞解析用抽出基板における 微細貫通孔の微細構造制御」ナノ学会第15回大会、5 月 10-12 日、札幌、北海道

(2) 王志宏,宇野秀隆,栗田裕子,高田紀子,中尾聡,上田正, 浮田芳昭,高村禅,中山章弘,宇理須恒雄「培養型プレナー パッチクランプの製作と自発的シナプス電流測定への応 用」応用物理学会春季学術講演会,2018年3月17日~ 2018年3月20日,東京,日本

6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0024
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)	: <u>齋藤弥八</u> , 當間郷史, 安坂幸師, 中原仁
Username (English)	: <u>Y. Saito</u> , S. Toma, 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
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積,表面処理,カルビン,ナノ炭素,カーボンナノチューブ,電界放出

究極の一次元炭素鎖であるカルビンは 1960 年代後半 から、その存在の真偽を含め、研究者の興味を引き付け て来た。近年、直線炭素鎖(Linear Carbon-Chains: LCCs)は高温でアニールした二層カーボンナノチューブ (DWCNT)や、水素雰囲気下でのアーク放電により作製 された多層カーボンナノチューブの中心空洞に、わずか な量で発見されてきた。本研究では、ラマン分光法と透過 電子顕微鏡(TEM)により、電界放出(FE)後に生じた放電 によるダメージを受けた CNT フィルムの中にかなり大量 の LCCs の存在を見出した。

<u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 RIE エッチング装置

【実験方法】

高純度の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の膜(厚 さ60µm)をAI 陰極表面に接着し、2 極型の FE 装置を用 いて、真空(10<sup>-6</sup> Pa)において電極間で放電が起こるまで FE 電流を上げた。回収した SWCNT の膜表面を顕微ラマ ン分光および TEM により分析評価した。

<u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig. 1 に放電によるダメージを受けた部分と受けなかった部分のラマンスペクトルを示す。前者だけに 1857 cm<sup>-1</sup> に強いピークが確認された。このピークは LCC バンドと名付けられ、一次元の炭素原子間の伸縮モードに由来する。 Fig. 2 に SWCNT に閉じ込められた LCC の TEM 像を示す。SWCNT に LCC が内包される例は、従来の報告にはなく、本研究が最初であり、また、ラマンスペクトルにおける LCC バンドの G バンドに対する相対強度 ( $I_{LCC}/I_{G}$ )の大きさ(~2.2)から、およそ 36%の SWCNT が LCC を内包していると推測される。本方法は、LCC のバルク合成への新たな方法になると期待できる。



Fig.1 Raman scattering spectra from a damaged region (red) and an intact region (blue).



Fig. 2 TEM image of a LCC inside SWCNT.

## 4. その他・特記事項(Others)

・本研究で用いた SWCNT 膜は,(株)名城ナノカーボンから提供されたものである。

- 5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)
- S. Toma, K. Asaka, M. Irita and Y. Saito, 11th Inter. Symp. Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 2017年12月5日発 表.
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0026
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)	:廣谷潤
Username (English)	: <u>J. Hirotani</u>
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
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、膜加工・エッチング、超臨界乾燥

カーボンナノチューブ(CNT)薄膜はその高いキャリ ア移動度、透明性、伸縮性などの優れた性能からフレ キシブルデバイス分野で有望視されている。CNT 薄膜 を用いたデバイス作製・評価において微細加工プラッ トフォームの各種装置を利用した。カーボンナノチュ ーブ薄膜トランジスタ(CNT TFT)を用いたセンサか らの信号を増幅するための柔軟なアナログ集積回路 の実現を目指し、CNT TFT のデバイスモデルの構築 と回路設計・シミュレーション技術の構築、差動増幅 器の設計と試作を行った。

<u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】レーザー描画装置、走査型電子顕 微鏡、段差計

【実験方法】

柔軟なプラスチックフィルム上に CNT 差動増幅回 路の試作を行った。基板はポリエチレンナフタレート (Polyethylene naphthalate: PEN)を用いた。トラン ジスタにはボトムゲート型 CNT TFT を用いた。はじ めにゲート電極と配線(Ti/Au = 10/20nm)を形成した 後、ゲート絶縁膜および層間絶縁膜として原子層堆積 法により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 nm)を成膜し、窓空けを行った。 半導体型 CNT 薄膜を転写法により形成し、酸素プラ ズマを用いたドライエッチングにより素子間分離を 行った。ソース/ドレイン電極と配線(Ti/Au = 10/100 nm)を形成した。最後に、n型化するためポリエチレ ンイミンをスピンコートにより成膜した後、窒素雰囲 気中で 145℃にて 6 時間加熱した。作製した n型 CNT TFT のしきい値電圧は約-600 mV であった。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

n形 CNT TFT を用いた負荷型差動増幅回路に直流

オフセットと小信号入力を印加し、回路のオープンル ープゲインを測定した。電源電圧は12V、正極入力と 負極入力の直流バイアス電圧は2.5Vとした。入力信 号は負極入力に対して行い、100Hz、80 mVp-pの正 弦波である。入力信号に対して差動増幅動作を確認で き、この時の電圧ゲインは54 (34.7 dB)、位相遅れは 40°であった。

周波数を掃引したときの、電圧ゲインと位相を遅れ の周波数特性を測定した結果、低周波領域においては 一定の電圧ゲインが得られ、最大で 62 (35.9 dB)であ った。高周波側では-20 dB/decade の傾きでゲインは 減衰し、カットオフ周波数(-3dB)は 20Hz、ユニティ ゲイン周波数は 803Hz であった。位相余裕は~60°で あった。

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)

- T. Kashima, T. Matsuura, J. Hirotani, S. Kishimoto and Y. Ohno, Modeling of carbon nanotube thin film transistors and its application for circuit design including characteristic variations, The 53th FNTG General Symposium, 2017.09.13, Kyoto, Japan [Poster].
- (2) 松浦 智紀, 鹿嶋 大雅, 廣谷 潤, 岸本 茂, 大野 雄高, フレキシブル基板上カーボンナノチューブアナ ログ集積回路の設計と作製, 電子情報通信学会電子 デバイス研究会, 北海道 2018.02.28, [口頭発表]

## 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0028
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:有機電子材料・ナノカーボン物質における新しい光・電子応答現象の探索
Program Title(English)	:Search for novel optical and electronic responses in organic electronic materials
	and nanocarbons
利用者名(日本語)	:大橋亮介, 横山嵩弘, 前多辰樹, 水越和志, <u>岸田英夫</u>
Username(English)	:R. Ohashi, T. Yokoyama, T. Maeda, K. Mizukoshi, <u>H. Kishida</u>
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
キーワード/Keyword	:形状・形態観察、多環芳香族炭化水素、カーボンナノチューブ

有機電子材料・ナノカーボン物質における新しい光・電 子機能性の探索やその物理的機構の解明を目指して 様々な観点から研究を行っている。一連の研究において、 光学的な物質評価に薄膜試料を用いることがある。薄膜 試料の光学応答を定量的に測定・解析することにより、詳 細な物理的機構を明らかにすることができる。今年度は、 多環芳香族炭化水素物質(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)、単層カーボンナノチューブ、共役 系高分子の膜状試料について研究を進めた。その研究 において薄膜の光学測定を行うとともに、微細加工プラッ トフォームの装置(段差計)を用いて膜厚を測定し、光学 応答を定量的に評価した。これらの結果をもとに、光学応 答の起源や電子状態について詳細な議論を行った。また 分光実験で用いる金属膜の膜厚測定にも段差計を用い た。以下では主な実験・研究内容について報告する。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 段差計 Dektak150 【実験方法】

PAH に属するコロネン、ベンゾ[ghi]ペリレンを PMMA (poly(methyl methacrylate))中に分散させ、スピンコート法により膜状試料を作製した。また単層カーボンナノチューブの薄膜を研究室所有の装置を用い吸引濾過法により作製した。これらの薄膜について、Dektak150を用いて膜厚測定を行った。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

コロネンおよびベンゾ[ghi]ペリレンをそれぞれ PMMA 中に分散させた膜について段差計を用いて膜厚を評価 した。これらの試料について、吸収スペクトル測定及び電 場変調吸収測定を行い、光学スペクトルおよび光学応答 における電場効果について研究を行った。

単層カーボンナノチューブ薄膜の光学的評価は吸収 スペクトル測定により行い、カイラル指数(6,5)のカーボン ナノチューブがもっとも多く含まれる試料であることを確認 した。この試料について、研究室所有のレーザー分光シ ステムを用いて第三高調波発生法により非線形感受率の 評価を行った。非線形感受率の絶対値の評価には、微 細加工プラットフォームの段差計により測定した膜厚を使 用した。このようにして定量評価を行った結果、他の物質 系との比較が可能になった。

#### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

•共同研究者:名古屋大学	中村優斗、小山剛史
京都大学	吉田幸大
豊田理化学研究所	齋藤軍治

#### <u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

- (1) 大橋亮介,中村優斗,岸田英夫,吉田幸大,齋藤軍治,日本物理学会 2017 年秋季大会,2017 年 9 月 22 日.
- (2) T. Yokoyama, T. Koyama, and H. Kishida, The 54th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2018年3月10日.
- (3) 大橋亮介,中村優斗,吉田幸大,岸田英夫,日本 物理学会第73回年次大会(2018年),2018年3月 22日.

# <u>6. 関連特許(Patent)</u>

課題番号	:F-17-NU-0029
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)	: <u>巨陽</u> , 森田康之 , 徳悠葵
Username (English)	: <u>Y. Ju</u> , 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 Eng., Nagoya University.
キーワード/Keyword	:Cu2O, ナノ構造体, 形状・形態観察, 水分解

本研究では、Cu<sub>2</sub>O/Cu 水分解光電極の太陽光水素変 換効率向上を目指し、光電極に三次元 Cu<sub>2</sub>O ナノ構造体 を利用した.三次元ナノ構造体の作製方法として、湿式 化学酸化法を選択した.化学酸化させる時間を変更する ことにより、ナノ構造体の形態制御を試みた.

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】高精度電子線描画装置一式 【実験方法】

まず,銅基板を混合化学溶液(2.5 MのNaOH水溶液 50 ml, 0.125 Mの(NH4)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>水溶液 50 ml)に浸すこと により酸化反応を生じさせ,基板上に CuO ナノフラワ /Cu(OH)<sub>2</sub>ナノワイヤを作製した.その後,CuO と Cu(OH)<sub>2</sub>を Cu<sub>2</sub>O に変化させるため,不活性ガス中にて, 加熱温度 500°C,加熱時間 1 hの条件にて加熱還元をさ せた.さらに,作製した Cu<sub>2</sub>O ナノ構造体を有する Cu 基 板を用いて光電極を作製し,人工太陽光を照射して定電 位水分解を行うことにより,光電流密度の測定を行った. また,光電流密度を用いて太陽光水素変換効率を導出し た.SEM 観察は実施機関の高精度電子線描画装置一 式を用いて行った。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

化学反応時間を 70 min にすることによって,太陽光水 素変換効率が最大となった.最大光電流密度は 2.03 mA/cm<sup>2</sup>,太陽光水素変換効率 2.50%が得られた. Fig.1(a), (b), (c)はそれぞれ反応時間 60 min, 70 min, 80 min にて作製した CuO ナノフラワ/Cu(OH)<sub>2</sub>ナノワイ ヤの観察像である. Fig.1(b)は Fig.1(a), (c)と比べると, ナノフラワの大きさが大きく,密度が高いことが分かる.





(c)

Fig. 1 SEM images of CuO nanoflower/Cu(OH)<sub>2</sub> nanowire with reaction time of (a) 60 min, (b) 70 min and (c) 80 min.

この結果より、ナノ構造体が反応時間 70 min にて大き さ・数ともに最大となり、光電極の太陽光エネルギー吸収 量が最大となったため、太陽光水素変換の高効率化に期 待できる.

## 4. その他・特記事項(Others)

・本研究は, JSPS 科研費 17H06146, 2721643673 によったことを記し, 感謝の意を表する.

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u> なし.

<u>6. 関連特許(Patent)</u>なし.

課題番号	:F-17-NU-0030
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デバイスの研究
Program Title (English)	: Study on spin-based devices using half-metal ferromagnet
利用者名(日本語)	:羽尻哲也, 吉田拓也, <u>植田研二</u> , 浅野秀文
Username (English)	:T. Hajiri, T. Yoshida, <u>K. Ueda</u> , H. Asano
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
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, 膜加工・エッチング, 積層膜

反強磁性体 MnN はレアメタルを含まないにも関わら ず高い反強磁性転移温度~640 Kを有することより、現在 使用されている IrMn 等のレアメタルを含む反強磁性体 として注目を集めている。そこで本研究では、MnN とハ ーフメタル強磁性体 Co3FeN のフルエピタキシャル成長 した積層膜の作製を行い、その磁気特性の評価を行っ た。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 薄膜 X 線回折装置、RIE エッチン グ装置、フォトリソグラフィ装置

## 【実験方法】

MnN/Co<sub>3</sub>FeN 積層膜は Mn および Co<sub>3</sub>Fe ターゲット を用いて Ar+N<sub>2</sub> 混合ガスによる反応性マグネトロンスパ ッタリングにより作製した。作製した積層膜は薄膜 X 線回 折装置により構造解析を、異方性磁気抵抗効果により磁 気特性の評価を行った。また異方的磁気抵抗効果測定 の為にフォトリソグラフィおよび RIE エッチングを用いてホ ールバーの加工を行った。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig. 1 に作製した MnN/Co<sub>3</sub>FeN 積層膜の面直およ び面内 XRD の結果を示す。MnN および Co<sub>3</sub>FeN に由 来する面直 XRD パターンが観測され、面内 Øスキャンで 4 回対称が観測されていることより、フルエピタキシャル成 長した積層膜が得られたことがわかる。

Fig. 2(a)にフォトリソグラフィおよび RIE エッチングに より作製したホールバーの写真を示す。作製したホール バーを用いて室温で測定を行った異方的磁気抵抗効果 の結果を Fig. 2(b)に示す。保磁力に対応するピークが明 瞭に得られ、左右のピークが磁場 0 を中心に対象でな く、負の磁場側にシフトしていることは交換結合している事 を示している。すなわち、MnN とハーフメタル強磁性体 Co3FeN において、室温で交換結合を示すフルエピタキ シャル成長した積層膜の作製に成功した事を示している。



Fig. 1. Out-of-plane (a) and in-plane  $\phi$  scans.



Fig. 2. (a) Photo of Hall bar. (b) Anisotropic magnetoresistance measured at room temperature.

#### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

本研究は Johannes-Gutenberg Universität Mainz の M. Filianina 氏, S. Jaiswal 氏, B. Borie 氏, H. Zabel

- 氏および M. Kläui 氏との共同研究である。
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>
- T. Hajiri, T. Yoshida, M. Filianina, S. Jaiswal, B. Borie, H. Asano, H. Zabel, and M. Kläui, J. Phys.: Condens. Matter **30**, 015806 (2018).
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0031
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:大気圧プラズマを用いたナノファイバー不織布膜の濾過性能の向上
Program Title (English)	$: Improvement \ in \ filtration \ performance \ of \ nanofiber \ fabric \ membrane \ by \ using$
	atmospheric pressure
利用者名(日本語)	: <u>向井康人</u> ,高山義弘
Username (English)	: <u>Y. Mukai</u> , Y. Takayama
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
キーワード/Keyword	:形状・形態観察、プラズマ表面処理、膜濾過、ナノファイバー、微粒子

本研究では、三次元ネットワーク構造と高空隙率を有 するナノファイバー不織布膜による内部濾過に着目し、内 部空間の有効活用を目指して大気圧プラズマによる表面 処理の適用を試みる。プラズマは材料を超親水性に改質 する効果があることが知られており、これをナノファイバー 不織布膜に適用することにより、微粒子はナノファイバー 不織布膜のより深部まで侵入できるようになる。その結果、 内部濾過期間は延長され、濾過性能の向上が図られる。 平成 28 年度の研究課題において、この効果が実験的検 討と走査型電子顕微鏡観察により実証されたので、本年 度はこの効果についてさらに深く掘り下げて検討する。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡(日立ハイテク フィールディング社製 S4300)

#### 【実験方法】

平均繊維径 400 nm のポリアクリロニトリル製ナノファイ バー不織布膜に種々のガス種の大気圧プラズマを照射し、 粒子径 1.0 μm のポリメタクリル酸メチル微粒子の濾過を 行った。ナノファイバー不織布膜の平均孔径は粒子径より も大きい 2.3 μm であるが、濾液中への粒子の透過はみら れなかった。濾過速度の経時変化を測定し、その挙動か らナノファイバー不織布膜内部の粒子充填率を推算した。 また、走査型電子顕微鏡によって不織布膜内部の粒子 捕捉状態を観察した。

### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

種々のガス種の大気圧プラズマを発生させ、これらを照 射したナノファイバー不織布膜で濾過実験を行った結果、 不織布膜の内部空間の粒子充填率はプラズマ照射によ って顕著に増加し、特に Ar プラズマを照射したときに最 大の粒子充填率が観測された。その値は、六方最密充填 率が 74%であるのに対し、63%にも達した。また、濾過後 の不織布膜の断面 SEM 画像(Fig. 1)を観察した結果、 プラズマ未照射では微粒子がわずかしか見られなかった 中層や下層にも、Ar プラズマを照射することで微粒子が 密に充填されるようになることが確認された。



(a) Non-irradiated (b) Ar irradiated

Fig. 1 SEM images of internal particle retention.

4. その他・特記事項(Others)

・本研究はJSPS科学研究費補助金16K06824の助成を 受けて実施した。

・実験にご協力頂いた名古屋大学大学院工学研究科 後藤元信 教授、神田英輝 助教、林祐衣 氏、間野翔 氏、 高橋茂則 氏、ナノファイバー不織布膜をご提供頂いた日 本バイリーン株式会社に感謝申し上げます。

<u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

- (1) 高山義弘他,日本繊維機械学会第70回年次大会, 平成29年6月2日
- (2) 高山義弘 他, 化学工学会第 49 回秋季大会, 平成 29 年 9 月 20 日
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0032
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:エネルギー創成・貯蔵材料に関する研究
Program Title (English)	:Study of Materials for Energy Creation and Storage
利用者名(日本語)	:鈴木康広
Username (English)	: <u>Y. Suzuki</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学未来社会創造機構
Affiliation (English)	:Institutes of innovation for Future Society, Nagoya University
キーワード/Keyword	:SMES、MEMS、形状・形態観察

## SMES (Superconducting Magnetic Energy

Storage)は超電導材料を用いて作ったコイルに電流を流 し、回路を閉じて永久電流した際に発生する磁界を磁気 エネルギーとして貯蔵するシステムである。シリコン基板 上に MEMS (Micro Electro Mechanical System)技術 を用いて渦状の溝を作製し、この中に超電導材料を埋め 込むことで超電導コイルを作製することができる。この超 電導コイルを積層することでコンパクトながら Li 二次電池 に匹敵する貯蔵エネルギーを持つ小型 SMES の実現を 目指している。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡、段差計、透過 型電子顕微鏡

## 【実験方法】

Si 基板上に超伝導性材料である YBCO を結晶方向が 揃った状態で成膜するためには、バッファ層として YSZ 層 および CeO2 層が必要である。各層を3元マグネトロンス パッタ装置を使用して成膜を行った後、膜厚および成膜 レートを測定するために段差計を利用した。また、膜質お よび組成を分析するため、表面および断面を走査型電子 顕微鏡を利用して観察した。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

スパッタ成膜条件によりバッファ層の配向方向は大きく 変化することが Fig. 1 に示す XRD 分析からわかった。適 切な条件でバッファ層を配向成膜し、その上に成膜した YBCO は  $T_c$ =45.5K で超伝導特性を示した(Fig.2)。



Fig.1 XRD spectra of of YSZ buffer layer on Si wafer at different sputter-deposition condition.



Fig.2 Superconductive characteristics of sputter-deposited YBCO on Si wafer.

- <u>4. その他・特記事項(Others)</u>
- ・NEDO:蓄電池代替、埋込み超電導蓄電コイル積層 体の研究開発

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

 Y. Ichiki et al., 30<sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity, **EDP2-10**, December 13<sup>th-15<sup>th</sup></sup>, 2017.

# <u>6. 関連特許(Patent)</u>なし。

課題番号	:F-17-NU-0034
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:高成形性形状記憶合金のコンビナトリアル評価
Program Title (English)	:Combinatorial evaluation of high formable shape memory alloys
利用者名(日本語)	: 櫻井淳平, 千須和要
Username (English)	: <u>J. Sakurai</u> , K. Chizuwa
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.
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, 膜加工・エッチング, スパッタ装置

Ti-Ni 形状記憶合金は、その形状記憶特性や超弾性 等の機械的機能性や、すぐれた生体適合性を有するた め、様々な医療デバイスへ応用されている.しかし、 Ti-Ni 形状記憶合金の加工性が乏しく、単純なワイヤ ー材や板材形状で使用されていることが多い.近年、 このTi-Ni 形状記憶合金の加工性を改善した、粘性流 動特性を利用した成形加工が可能なTi-Ni 系高成形性 形状記憶合金が注目されている.

高成形性形状記憶合金は,**Ti**-Ni に第三元素を添加 した合金で,スパッタ等の方法で成膜すると,ガラス 転移を示す薄膜金属ガラスになる.本合金を過冷却液 体域まで加熱すると粘性流動特性を示し,成型加工が 可能となり,従来にない三次元構造の形状記憶合金デ バイスの作製が可能となる.

本研究では、Ti-Ni-Zr 高成形性形状記憶合金の医療 デバイスへの応用を目指し、本合金の生体適合性の一 つとして、アノード分極試験にて評価する.効率的な 材料探索を行うため、コンビナトリアル手法を用いる. 多元同時スパッタ装置を用いて異なる組成のサンプ ル群(ライブラリ)を同一基板上に集積・作製する. アノード分極試験は、JIST 0302:2000の「金属系生 体材料のアノード分極試験による耐食性の評価方法」 に準じて、生理食塩水に作製した基板を浸漬し、電位 を掃引することで分極曲線を取得し、生体適合性の一 括評価を行う.本講演ではアノード分極試験のコンビ ナトリアル評価が可能なライブラリ基板の設計・製作 を行い、その有用性を確認する.

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】レーザ描画装置一式,3次元レー ザ・リソグラフィシステム一式,スパッタリング装置

## 一式

#### 【実験方法】

作製した評価ライブラリを Fig.1 に示す. 評価基板 はガラス基板上にリフトオフプロセスを用いて Au/Cr 配線層,サンプル層を成膜した. Ti-Ni-Zr サンプルの 結晶化熱処理(773 K-1 hour in vacuum)の後,電極 パッド・サンプル部分以外に絶縁層をコーティングし, 作製した. Au 層,サンプル層の成膜にはスパッタリ ング法を用いた.



Fig.1 Image of HFSMAs library for anodic polarization test.

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

本評価基板を用いてリニアスイープボルタンメトリ 法を行った.その結果をFig.2に示す.カソード電流 の増加から,Pcorrは-0.44Vであると推測される.ま た,走査電位が0.76Vに達したときアノード電流が増 加し始めたので,Pctrは0.76Vである.1.0V付近で 動態化が完了したことが確認された.その後,Pp=1.49 V付近から再び電流が上昇し始め,3.0V付近になっ たとき測定不能となった.Ti-Ni形状記憶合金のバル ク材でも同様なアノード分極曲線を示しており,本コ ンビナトリアル評価基板での測定に問題ないことが 明らかになった.



Fig.2 Polarization curve of Ti-Ni-Zr sample.

## 4. その他・特記事項(Others)

・本課題はJSPS科研費JPJP17H03143の助成を受けた ものです.

## <u>5.</u> 論文·学会発表(Publication/Presentation)

(1)千須和要, 溝尻瑞枝, 秦誠一, 櫻井淳平, 日本機械
 学会東海支部第67期総会・講演会, 平成30年3月
 14日

## 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0035
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:薄膜金属ガラスを用いた超小型高感度静電容量型圧力センサの研究
Program Title (English)	: Fabrication of light management substrate for Dye Sensitized Solar Cell
利用者名(日本語)	: 櫻井淳平, 上嶋祥平
Username (English)	: <u>J. Sakurai</u> , S. Uejima
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.
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, 膜加工・エッチング, MEMS

現在,更なるMEMSの小型化・高機能化のため,微小 薄膜構造体の作製プロセスの確立が求められている. MEMSの小型化は,生産性の向上が期待できる一方, 素子の厚さも薄くなり剛性の低下が顕著になる.その結果, プロセス時に導入される内部応力の影響が無視できなく なり,安定したデバイス性能を実現のために,従来とは異 なるプロセスや材料が必要となる.本報告では,過冷却液 体域での内部応力を緩和が可能な薄膜金属ガラスに着 目し<sup>(1)</sup>,スパッタ時のAr 圧調整による内部応力制御<sup>(2)</sup>と 熱処理による薄膜金属ガラスの応力緩和により,MEMS の基本構造である平坦なダイアフラムの作製を目的とし た.

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

レーザー描画装置一式,リアクティブイオンエッチング装置

## 【実験方法】

Fig.1 に作製プロセスを示す. シリコン基板上にスパッ

タ装置を用いて, 薄膜 金属ガラスを成膜する. 膜厚は 3.3 µm, ダイ アフラム直径は 1.7 mm, Si 基板サイズは □25 mm×0.2 mm と した. この時, 薄膜に 圧縮応力がかかるよう に Ar 圧を調整する. その後, ガラス転移温 度以下で熱処理を施



Fig.1 Fabrication process of TFMG diaphragm.

し、金属ガラスの構造緩和を誘起する. 最後に、シリコン

基板をRIEエッチングすることで円形の薄膜金属ガラスの ダイアフラムを作製する.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.2 に, 熱処理を行わずに as-deposited の金属ガラ

スで作製したダイアフラム の写真を示す. Ar 圧 0.8 Pa で作製した場合は, 圧 縮応力によりダイアフラム は基板側に変形した.



Fig.3 に, 熱処理温度と 基板の内部応力の関係を 示す. 熱処理により薄膜金

Fig.2 Image of as-deposited TFMG diaphragms.

属ガラスの構造緩和が起こり、冷却すると基板と薄膜金属 ガラスの界面で引張の熱応力が発生する.この熱応力を 考慮し、Ar E 0.8 Paの圧縮の内部応力を持つサンプル を用いた.熱処理温度が320°Cと340°Cの間で、内部応 力は圧縮から引張に転換した.



Fig.3 Effect of annealing temperature on internal stress of TFMG diaphragm.

Fig.4 に, 熱処理温度とダイアフラムのたわみ量の関係 を示す. 成膜直後のサンプルは, 自身の圧縮応力を開放 するため, 46 μm のたわみが発生した. 330℃ 以上で熱 処理したサンプルで, 平坦な形状のダイアフラムを獲得で きた. 今後は, 提案手法により得られた微小で平坦なダイ アフラム構造体を用いて静電容量型圧力センサの作製を 行う.



Fig.4 Deflection of TFMG diaphragm.

4. その他・特記事項(Others)

なし.

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

(1)上嶋祥平, 秦誠一, 櫻井淳平, 「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 平成 29 年11月2日

## 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0036
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:高機能磁気センサデバイスの開発と評価
Program Title (English)	: Development and evaluation of high-performance magnetic sensor device
利用者名(日本語)	:橋本侑也 <sup>1)</sup> , <u>大島大輝<sup>2)</sup></u>
Username (English)	:Y.Hashimoto <sup>1)</sup> , <u>D. Oshima<sup>2)</sup></u>
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, Nagoya University
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積、膜加工・エッチング、応力センサ

巨大磁気抵抗(GMR)効果を利用した磁界センサーは 微細化が可能、高感度といった特徴を持つ。一方、GMR 素子を応力センサーに応用するという研究も行われてい るが、GMR 効果を利用しているために、外部磁界と応力 を分離できないという問題がある。本研究では、変調法を 用いることにより応力のみを測定する方式を提案し、実験 を行った。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

8 元マグネトロンスパッタリング装置,磁気特性評価シ ステム群、ECR-SIMS エッチング装置

## 【実験方法】

8 元マグネトロンスパッタリング装置を用いて Ta / MnIr / CoFe / Cu / CoFeB / FeSiB / Ta /Glass sub.(D-263 0.1mmt)の膜構成でサンプルを作製した。その後、Fig. 1 に示すように 1 つの基板上に 7 つの GMR 素子をフォ トリソグラフィーおよび ECR-SIMS エッチング装置を用い て作製した。作製した GMR 素子を検出回路に組み込 み、ガラス基板を曲げたときの信号の変化をオシロスコー プにより観測した。測定の際、GMR 素子に対し、外部コ イルを用いて変調のための交流磁界を加えた。サンプル の磁気特性は磁気特性評価システム群を用いて測定し た。



Fig. 1 Top view of GMR elements on glass substrate.

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

GMR 素子には変調のための交流磁界が印加されてお り、GMR の出力は常に振動しているが、ガラス基板を曲 げて素子に応力を加えると振幅の増減が見られた。 FeSiB は大きな磁歪定数を持っており、応力によりその磁 気異方性が変化するために振幅の変化が見られたと考え られる。振幅の応力依存性からゲージ率を見積もると、 最大で 139 であった。また、この振幅の応力依存性を説 明するため、磁気異方性、静磁エネルギーを考慮したエ ネルギーの観点からシミュレーションを行うと、実験結果と ほぼ同じ傾向が得られた。

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・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)

 Y. Hashimoto et. al., IEEE International Magnetics Conference, Dublin, Ireland, HP-10, April 28, 2017, HP-10

## 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0037
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:高効率磁化反転技術の開発
Program Title (English)	:Development of high efficient magnetization switching technique
利用者名(日本語)	:周興 <sup>1)</sup> , <u>大島大輝<sup>2)</sup></u>
Username (English)	:X. Zhou <sup>1)</sup> , <u>D. Oshima<sup>2)</sup></u>
所属名(日本語)	:1) 名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻,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, Nagoya University
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積、膜加工・エッチング、リソグラフィ・露光・描画装置、磁性薄膜

現在、種々の磁化反転手法が提案されている。今回、 Co超薄膜の電界アシストスピンホール磁化反転層を試 みた。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】電子線露光装置,磁気特性評価シ ステム群、ECR-SIMS エッチング装置

## 【実験方法】

Fig. 1 に示すような構造を微細加工技術を用いて以下 のような手順で作製した.マグネトロンスパッタ装置を用い て作製した MgO / Co / Pt / Ta / SiO<sub>2</sub> / Si sub.を電子ビ ーム露光装置および ECR-SIMS エッチング装置を用い てホールバーの形状に加工した。ホールバーの幅は 3µm および 6µm とした。その後、フォトリソグラフィーを 用いて絶縁体である HfO<sub>2</sub>と電極の Al を堆積させた。作 製した素子に対し、Fig.1 に示すように電流パルスを流 し、その際に生じる異常ホール電圧を測定して Co の磁 化状態を観測した。また、Fig.1 のように HfO<sub>2</sub>を通してゲ ート電圧 VGを印加した。



Fig. 1 Top view of fabricated sample.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

磁界を印加しながら異常ホールループを測定すると角型のループを示し、Coが垂直磁化を示していることがわかる。異常ホールループ測定の際、VGを印加すると保磁力に変化が見られ、電圧効果が発現していることがわかった。この素子に対し、10 µsecの電流パルスを印加すると、7.9 × 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>の電流密度のときにホール電圧が反転している様子が見られた。これは Pt 層で発生したスピン流のスピントルクにより Co 層の磁化が反転したためと考えられ、スピンホール磁化反転が実現できていることを示している。また、その電流密度は VG により変化した。その割合は最大で 0.07 %/V であり、効果はまだ小さいものの、電界アシストスピンホール磁化反転に成功したと言える。

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

• 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。

#### <u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

- 周興他,第5回応用物理学会SC東海地区学術講 演会,名古屋大,愛知,PA30 (2017)
- 2) 周興 他, IEEE Magnetics Society 名古屋支部若 手研究会, 豊橋技術科学大, 愛知(2018)

6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0041
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:NiO 薄膜の形成
Program Title(English)	:The formation of NiO thin film
利用者名(日本語)	: <u>辻輝</u>
Username(English)	: <u>A. Tsuji</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation(English)	:Graduate school of Eng., Nagoya Univ.
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積, スパッタ, NiO, 表面処理

炭素系複合材料の炭素繊維・樹脂間の界面熱コンダク タンスは詳細な熱設計を行なうのに重要な値である.炭素 系複合材料の試料表面にNiO薄膜を成膜することで, 試料表面の放射率の均一化を図り,炭素系複合材料の 界面での熱物性測定を試みる.

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 3 元マグネトロンスパッタ装置 【実験方法】

CFRP 基板に NiO を積層した. スパッタは Ar 雰囲気, 圧力 6.2 ×10<sup>-3</sup> Pa, RF パワー 100 W の条件で行った. 作製したサンプルは以下の通り:

- (i) NiO/CFRP 基板(4 inch□), 積層時間 20 分
- (ii) NiO/CFRP 基板(4 inch□), 積層時間 15 分
- (iii) NiO/CFRP 基板(4 inch□), 積層時間 10 分

#### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

積層後のサンプルを Fig.1 に示す。



Fig. 1 Pictures of NiO/Substrate fabricated by different conditions (i), (ii), and (iii).

NiOの膜厚は, 左から 232, 174, 116 nm であった. こ れらをマイクロレンズを装着したサーモグラフィを用いて 室温時での表面温度の測定を行なった. その結果の代 表として 232 nm の測定結果を Fig. 2 に示す. なお, 1 pixel は 2.5 µm である.



Fig. 2 Temperature distribution of CFRP.

試料に加熱を行なっていないため、本来であれば均一温 度となるが、見かけ上では炭素繊維と樹脂の放射率の差 に起因する温度差が生じている。その最大差は約5°C であり、正確な温度分布ではない事が確認できた。他の 膜厚の測定においても同様の結果となった。結果より、 232 nm では厚みが十分でなく、NiO の透過率が大きく なっており、試料表面の放射率を均一化できなかったと 考えられる。より膜厚を大きくすることで透過率を低減させ ることができるが、薄膜の影響による温度測定誤差が増 加してしまう。そのため、薄膜のモデルを組み、膜厚が温 度測定に与える影響を調べる必要がある。

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・岩田研究室熊沢様(名古屋大学)に感謝します。

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u> なし。

#### <u>6. 関連特許(Patent)</u>

課題番号	:F-17-NU-0043
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 mechanical properties of single Synechocystis sp. PCC 6803 in
	response to osmotic stress
利用者名(日本語)	: <u>魚住信之 <sup>1)</sup>, チャン ディ<sup>2)</sup></u>
Username (English)	: <u>N. Uozumi</u> <sup>1)</sup> , D. Chang <sup>2)</sup>
所属名(日本語)	:1) 東北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, Tohoku University
	:2) Graduate School of Engineering, Nagoya University
キーワード/Keyword	: Cyanobacteria, MEMS, Osmotic, Mechanical Properties, リソグラフィ・露光・描画装置

Synechocystis sp. PCC 6803 is a kind of model organism for the study of photosynthesis, biofuel and environmental stress adaptation. In the adaption mechanism, mechanosensitive channels play important roles that they work as a kind of regulator to response intracellular pressure relating to osmotic condition of culture medium. Thus, we can evaluate the activity and role of the mechanosensitive channels by measuring single cellular stiffness by using the robot integrated microfluidic chip and optical tweezers.

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 マスクアライナ、レーザ描画装置、 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】

Firstly, rectangular substrate chips are cut out from the wafer using a dicing saw. The photoresist on the silicon chips and glass chips are patterned using a mask aligner. The mask used in the patterning process is manufactured by a laser drawing device. After that, metal film formation is performed by using a sputtering device. Then chips are etched by an ICP etching device and a deep Si etcher. Then, the etched glass chip and silicon chip are bonded together by a bonding device. Finally, the backside of the bonded chip is patterned again and etched. Thus, the chip used in our experiment is fabricated.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

The microfluidic chip utilized in this research was made of silicon on insulator (SOI) wafer consisting of three layers, a device layer, an intermediate oxide layer and a substrate layer. A stretchable pushing probe and a beam type force sensor were formed in the device layer by microfabrication technology. The pushing probe was connected to the thick silicon substrate layer via the intermediate oxide layer. In this way, we actuated the probe by pushing the thick substrate using a piezo actuator.

The target cell was moved to the gap between the pair of probes by optical tweezer and then compressed. By measuring the displacement of the pushing probe and the force sensor, we evaluated the stiffness of the cell, successfully.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

•共同研究者:新井 史人 教授(名古屋大学大学院工学 研究科)

·関連文献:

- Chang, D., Sakuma, S., Kera, K., Uozumi, N., & Arai, F. (2017, December). Mechanical characterization of a single Synechocystis sp. PCC 6803. In Micro-Nano Mechatronics and Human Science (MHS).
- (2) Sakuma, S., Chang, D., Arai, F., Kera, K., & Uozumi, N. (2017, January). Mechanical characterization of cyanobacteria under osmotic stress. In Micro Electro Mechanical Systems (MEMS).
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.
- <u>6. 関連特許(Patent)</u>なし.

課題番号	:F-17-NU-0044
利用形態	:共同研究
利用課題名(日本語)	:マルチ材料積層造形技術による心臓モデルの開発
Program Title (English)	:Development of heart model Using multi materials
利用者名(日本語)	: <u>池田誠一</u>
Username (English)	: <u>S. Ikeda</u>
所属名(日本語)	:ファイン・バイオメディカル有限会社
Affiliation (English)	:Fain-Biomedical
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積,形状・形態観察,分析

## 1. 概要(Summary)

マルチ材料積層造形技術による心臓モデルの開発に おける、感温性色素が導入されたハイドロゲルを腎動脈 や心臓といった三次元構造体に造形する課題について, 名古屋大学支援機関の設備を利用した.

## 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】デジタルマイクロスコープー式 【実験方法】

光硬化性ハイドロゲルを 3D プリンタを用いた直接造形 や,透明型にハイドロゲルを導入し外周からの紫外光照 射による露光により、心臓や腎動脈等の三次元構造体を 作製し,形状や膜厚をデジタルマイクロスコープを用いて 計測した.

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1に作製した心臓モデルを, Fig.2に腎動脈モデル を示す.





Before heating

After heating at 61°C Fig. 1 Photograph of left atrium model.



この心臓モデルには温度が 55°C でマゼンタから無色に 不可逆的に変色する色素を導入しており、カテーテルア ブレーションによる焼灼範囲を色変化範囲として定量的に 評価可能である.この心臓モデルと同じ材料を用いて,腎 動脈モデルを作製した. ヒトの腎動脈の厚さは年齢や性 別によらず 0.6~0.7 mm の膜厚である. この薄膜中空構 造体を作製するため,透明型に導入したハイドロゲル材料 に対して外部から露光する時間を調整することで、Fig.3 に示すように1mm以下範囲で膜厚を制御して造形可能 な方式を開発し, 腎動脈モデルの作製に成功した.



Fig.3 Relationship between thickness and exposure time.

## 4. その他・特記事項(Others)

·共同研究者:

- 新井 史人 教授(名古屋大学大学院工学研究科)
- 5. 論文·学会発表(Publication/Presentation) なし.
- 6. 関連特許(Patent)

特許出願済み.

Fig. 2 Photograph of artery model.

課題番号	:F-17-NU-0045
利用形態	:共同研究
利用課題名(日本語)	:流体制御を基盤とする超高速・超精密単一細胞分取技術の開発
Program Title (English)	:Development of ultra-high speed and high-resolution single cell sorting
	technique based on flow control
利用者名(日本語)	:笠井宥佑 <sup>1)</sup> , <u>飯野敬矩<sup>2)</sup></u>
Username (English)	: Y. Kasai <sup>1)</sup> , <u>T. iino<sup>2)</sup></u>
所属名(日本語)	:1) 名古屋大学大学院工学研究科, 2) 東京大学大学院工学研究科
Affiliation (English)	:1) Graduate school of engineering, Nagoya University, 2) Graduate school of
	engineering, The University of Tokyo
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、MEMS、単一細胞分取

近年,単一細胞解析の重要性から,希少細胞などを対象としてシングルセルソーティング技術に注目が集まっている.本研究では,高速かつ広い領域での流体制御機構の設計・作製を目的とする.本稿では,流体制御デバイスとして,MEMS加工技術を用いてメンブレンポンプを有するマイクロ流体チップを作製した.メンブレンポンプに高速駆動が可能な外部駆動アクチュエータを統合することで,高速かつ広い領域での流体制御機構を実現した.作製した流体制御機構を用いて,従来困難であった大きな細胞の高速ソーティングに成功したのでそれを報告する. 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 ー描画装置、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、小型微細形状測定機一 式

## 【実験方法】

ファブリケーションプロセスの手順を下記に示す.まず, スパッタリング装置を用いて金属薄膜をガラス基板上に成 膜し,レーザー描画装置で作製したフォトマスクとマスクア ライナを用いてガラス基板上にエッチングマスクを作製す る.その後,フッ酸エッチングを用いてガラスをエッチング する.続いて,ガラスとSiを陽極接合で接合し,Si面上に SU-8をパターニングし,ICP エッチング装置を用いてSi の深堀加工を行う.次に,フッ酸エッチングをしたガラスの うち Siと接合していないガラス基板にフォトレジストを用い てエッチングマスクをパターニングし,サンドブラストを用 いてガラスの貫通加工を行う.最後に深堀加工したSi-ガ ラス基板と貫通加工したガラス基板を陽極接合で接合し た.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

上記のファブリケーションプロセスを経て, ガラス-Si-ガ ラスの3層構造の, メンブレン構造を有するマイクロ流体 チップの作製に成功した. 作製したマイクロ流体チップを 用いて流体制御の応答を評価したところ, 応答領域 150μm, 応答時間 16 μs という広領域の高速制御に成功 した. さらに, 細胞のソーティングを行ったところ, 流速 2 m/s の条件下で, スループット 23 kHz, 成功率 92.8%, 純度 95.8%, ソーティング後の細胞の生存率 90.8%を達 成した.

## 4. その他・特記事項(Others)

·共同研究者:

新井 史人 教授(名古屋大学大学院工学研究科) ・関連文献:

- Shinya Sakuma, Yusuke Kasai, Takeshi Hayakawa, Fumihito Arai, "On-chip cell sorting by high-speed local-flow control using dual membrane pumps", Lab on a Chip, 2017, 17, 2760-2767, DOI: 10.1039/C7LC00536A
- (2)局所流体制御による超高速オンチップ細胞ソーティン グ,笠井宥佑,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 (ROBOMECH2017),2P1-P06,2017
- (3)3次元マイクロ流路における微粒子流れのフォーカシング、笠井宥佑、佐久間臣耶、新井史人、第35回日本ロボット学会学術講演会(RSJ2017)、3E1-05、2017

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.

## <u>6. 関連特許(Patent)</u>

課題番号	:F-17-NU-0046
利用形態	:共同研究
利用課題名(日本語)	:バイオニックヒューマノイドのシステム統合と眼球モデルの開発
Program Title (English)	:System integration of Bionic Humanoid and development of eye surgery
	simulator
利用者名(日本語)	:荒木章之
Username (English)	: <u>F. Araki</u>
所属名(日本語)	:東京大学医学部附属病院 眼科·視覚矯正科
Affiliation (English)	: Ophthalmology, Department of medicine, The University of Tokyo
キーワード/Keyword	:生体模倣手術モデル、マイクロ流体チップ、3Dプリンタ、リソグラフィ・露光・描画装置

リアリティの高い人体シミュレータを実現し,手術トレー ニングやデバイス評価環境を構築するために,生体と類 似する物理特性を再現した眼球モデルを作製する.その 際,作製及び物理特性の計測に,名古屋大学先端技術 共同研究施設の設備を利用した.

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

マスクアライナ,段差計,デジタルマイクロスコープー式, 光三次元造形装置一式,高精度電子線描画装置一式 【実験方法】

マスクアライナを用いて露光を行い,レジスト微細パタ ーンを形成し,眼底の微細血管の作製に活用した.

また,原子間力顕微鏡,段差計及びデジタルマイクロス コープを用いて,作製した擬似生体組織の膜厚測定を行 った.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

マスクアライナを用いて露光処理を行い,レジスト微細 パターンを作製した(Fig.1).



Fig.1 Snapshot of a resist pattern of a blood vessel model.

このパターンを樹脂材料に転写することで, 眼底の微 細血管を模したモデルの作製に成功した. また, 原子間 力顕微鏡, 段差計及びデジタルマイクロスコープを用い て, 薄膜状の模擬生体組織の膜厚を測定し, 実際のヒト 眼が持つ薄膜組織と同等の膜厚で模擬組織を作製した ことを確認できた(Fig.2).



Fig.2. Snapshot of surface observation of artificial sclera with nanofiber.

4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者:新井 史人 教授(名古屋大学大学院工学 研究科)

(1)M. Gallab, K. Tomita, S. Omata, F. Arai. Fabrication of 3D Capillary Vessel Models Having Circulatory Connection Ports. Micromachines, Accepted, 2018.

<u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

- (1) S. Omata, Y. Someya, S. Adachi, T. Masuda, F. Arai, K. Harada, M. Mitsuishi, K. Totsuka, F. Araki, M. Takao, M. Aihara, "Eye Surgery Simulator for Training Intraocular Operation of Inner Limiting Membrane," 2017 IEEE Int. Conf. Cyborg and Bionic Systems (CBS), 41–44, 2017.
- (2)高尾 宗之, 荒木 章之, 戸塚 清人, 外山 琢, 上田 高志, 野田 康雄, 相原 一, 小俣 誠二, 早川 健, 新井 史人, 原田 香奈子, 光石 衛. 水中で模擬内 境界膜剥離が出来る眼球モデルの開発. 第 71 回日 本臨床眼科学会, 10.2017.
- 6. 関連特許(Patent)

<sup>•</sup>関連文献:

課題番号	:F-17-NU-0047
利用形態	:共同研究
利用課題名(日本語)	:超高速オープンフローサイトメーター
Program Title (English)	:High Speed Opened flow cytometer
利用者名(日本語)	: <u>齋藤俊樹</u> 1), A. M. Noor <sup>2)</sup>
Username (English)	: <u>T. Saito</u> <sup>1)</sup> , A. M. Noor <sup>2)</sup>
所属名(日本語)	:1) 国立病院機構 名古屋医療センター,2) 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English)	:1) National Hospital Organization Nagoya Medical Center, 2) Graduate School of
	Engineering, Nagoya University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, 成膜・膜堆積, 膜加工・エッチング

#### 1. 概要(Summary)

独自のオープンチップによる超高速な細胞分離法を用いて,血液などの細胞集団から目的の細胞を1細胞レベルで分離・採取を可能とするフローサイトメータの開発を行う.処理時間の短縮(既存装置の1/4),試料品質の維持(細胞生存率90%以上),細胞ロストの抑制(細胞回収率90%以上),さらには画像による診断,の装置仕様を達成し,臨床的有用性を示す.

<u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 両面露光用マスクアライナ, レーザ 一描画装置, スパッタリング装置一式, ICP エッチング装 置一式

## 【実験方法】

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、マスクアライナを利用し てパターニングを行う.この様にしてパターニングされたシ 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、独自のマイクロ流体チップを作 製する.また、作製したマイクロ流体チップをフローサイト メータに搭載し、ヒト血液からT細胞B細胞の分離を行う. <u>3.結果と考察(Results and Discussion)</u>

T細胞 B細胞百分率の検査を対象に、ヒト血液からT 細胞 B細胞の分離実験を行った.作製したマイクロ流体 チップにてT細胞・B細胞を捕捉したチップ表面を Fig.1 に示す.チップ全体にわたりT細胞(緑色)B細胞(黄色・ 赤色)が補足され、T細胞・B細胞の画像取得に成功し た.

本チップにて,百分率を測定した結果,通常フローサイ トメータにて得られるT細胞・B細胞百分率にほぼ同等の 数値を得ることが可能となった.また,T細胞・B細胞百分 率の変動係数(CV)を4~5%まで,抑えることが出来た. この数値は,既存フローサイトメータの変動係数(CV)とほぼ同程度であった.



Fig. 1 Photograph of captured T and B cell on chip. <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

- ·共同研究者:新井 史人 教授(名古屋大学大学院工学 研究科)
- ・関連文献:
- (1) A Noor, T Masuda, W Lei, K Horio, T Saito, Y Miyata, F Arai, The 28th 2017 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS), 2017
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u> なし..
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0048
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:光学式応力センサを搭載した生体模擬網膜モデルの開発
Program Title (English)	: Development of retinal model having optical stress sensor
利用者名(日本語)	:益田泰輔
Username (English)	: <u>T. Masuda</u>
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
キーワード/Keyword	:成膜•膜堆積,形状•形態観察,分析

生体の力学的特性を模擬し、力が印加された際の表面 の応力分布を非接触に計測可能な網膜モデルの開発を 行った. ヒト網膜に近いヤング率を有する網膜部とヒト強 膜に近いヤング率を有する強膜部から構成される網膜の 作成に名古屋大学の設備を利用した.

<u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 デジタルマイクロスコープー式 【実験方法】

シリコーンゴムの一つであるポリジメチルシロキサン (PDMS)に混合する硬化剤濃度を調整したものを用いた. 網膜部(厚さ:300 µm, ヤング率:20 kPa), 強膜部(厚さ 1 mm, ヤング率:2.0 MPa)を模擬するため, 硬化剤濃 度を主剤に対してそれぞれ 3 wt%, 10 wt%として作製し, モデルの膜厚をデジタルマイクロスコープを用いて計測し た.

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.1に硬化剤10 wt%のPDMS, Fig.2硬化剤3 wt% のPDMS に対する試験片で引張試験を行った結果を示 す.強膜部のヤング率は1.9 MPa,網膜部のヤング率は 30 kPaであり, ヒト網膜のヤング率に近い結果が得られた. これらの PDMS を積層し網膜モデルを作製した. デジタ ルマイクロスコープを用いた膜厚を計測し,網膜部の厚さ が約 300 µm,強膜部の厚さが1 mm とヒト網膜部の文献 値に近い値が得られた. Fig.3 に示すように,この網膜モ デルに鉄棒で垂直印加力を加えた際にモデル表面のひ ずみを, デジタル画像相関法で検出することに成功した. 4. その他・特記事項(Others)





Fig. 1 Relationship between strain and stress of sclera part.







Fig. 3 Strain mapping on retina model. (a) IR image,
(b) Before loading, (c) Strain measurement result.
5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)



課題番号	:F-17-NU-0049
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:バイオニックヒューマノイドモデリングのための解剖構造モデリングと物性計測技術の開発
Program Title (English)	:Development of anatomical structure modeling and physical property
	measurement technology for Bionic Humanoid modeling
利用者名(日本語)	:長谷川敬晃, 佐久間臣耶
Username (English)	:N. Hasegawa, <u>S. Sakuma</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノ機械理工学専攻
Affiliation (English)	: Graduate School of Engineering, Nagoya University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置,成膜・膜堆積,膜加工・エッチング

生体組織を計測するためには、その状態や形状、さら には個体間のばらつきに対応できる広い計測レンジが求 められる.そこで、ワイドな計測レンジを有する力センサ、 および、微小生体組織物理特性計測プラットフォームの 開発を行う.

## 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 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】

薄膜の機械的特徴量計測には、薄膜の固定方法と、 薄膜に対して変位を加えた際の反力を計測することが必 要となる. 厚みが数マイクロメートルしかない薄膜組織の 機械的特徴量計測のためには、サンプルの固定方法と個 体間のばらつきに対応するワイドな計測レンジを持つ力 センサが必要となる. そこで力センサには水晶振動式力 センサを用いた. カセンサはスパッタリング装置を用いて 電極形成及びパッケージングを行った.

固定デバイスには、デバイス層ー中間酸化膜層-基板 層の3層からなるSOIウエハを用いた.微細加工技術を 用いてマスクアライナーを用いたフォトレジストのパターニ ングを行い、ICPエッチング装置でデバイス層をドライエッ チングすることで直径10μmのマイクロチャネルを形成し、 中間酸化膜層をフッ酸エッチングによって貫通させ、ガラ スと接合を行った.外部ポンプを通して減圧をすることで 液中での薄膜の固定を可能とする.作製した水晶振動式 カセンサと固定デバイスはダイシングソーで分割すること で一括作製を行った.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

作製した水晶振動式力センサのキャリブレーションを行

った結果,分解能は130µNであり,計測レンジは3.7× 104であった.固定デバイスを統合することで薄膜の引張 特性計測システムを構築し,生体組織を模擬した薄膜モ デルの引張特性計測を行った.引張特性計測は薄膜モ デルを固定デバイスによってアライメント,および固定を行 った後,電動ステージを駆動させ,一定速度で変位を固 定した薄膜モデルに加え,その際の反力を水晶振動式力 センサによって計測した.構築したシステムを用いることで 微小薄膜の機械的特徴量を計測することに成功した.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・関連文献:

- N.Hasegawa, S.Sakuma, Y.Murozaki, F.Arai. The 28th 2017 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS), MA-1-2-5, p.32-33, 2017.
- (2) S.Sakuma, N.Hasegawa, Y.Murozaki, F.Arai.
   2017 IEEE International Conference on Cyborg and Bionic Systems (CBS), p.198-201, 2017.
- (3) 長谷川敬晃, 佐久間臣耶, 佐藤彩夏, 新井史人. ロボティクス・メカトロニクス 講演会 2017
   (ROBOMECH), 2A1-N08, 2017.
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0050
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:スフェロイドの機械特性ソーティングを基軸とした培養環境との機械的相互作用
Program Title (English)	:Mechanical interactions between spheroids and their culturing environment
	based on mechanical characteristics activated sorting
利用者名(日本語)	:佐久間臣耶, 中原康
Username (English)	: <u>S. Sakuma</u> , K. Nakahara
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English)	: Graduating school of Engineering, Nagoya University
キーワード/Keyword	:膜加工・エッチング,成膜・膜堆積,膜加工・エッチング

細胞凝集体(スフェロイド)を器官原器へと分化誘導す る過程において,分化誘導に対する培養時の基材とスフ ェロイドのそれぞれの機械的な相互作用はほとんど知ら れていない.そこで本研究では,ハイスループットにスフェ ロイドの硬さ等の機械的特性をマルチにソーティングする, Mechanical-characteristics Activated Cell Sorting (MechACS)を開発するための,ガラス・シリコン系の材料 で構成した高剛性のロボット統合型マイクロ流体チップを 開発する.

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【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

## 【実験方法】

レーザ描画装置一式を用いてフォトマスクを作製する. フォトレジストを成膜したシリコン基板に、フォトマスクのパ ターンを両面露光用マスクアライナを用いて転写する. 転 写したパターンをマスクとして、ICP エッチング装置一式 を用いてシリコン基板の深堀加工を行う. その後、深堀加 工を行ったシリコン基板と、ガラス基板を接合するが、その 際に不要な部分が接合されてしまうことを防ぐために、接 合前に予めスパッタリング装置一式を用いてガラス基板上 に金属膜を成膜する. 接合後、ダイシングソー装置を用 いてチップサイズに切り出すことで、ロボット統合型マイク ロ流体チップの完成となる.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

作製したロボット統合型マイクロ流体チップを用いて機 械特性ソーティングの原理確認を行った.ポンプへの電 圧印加による流体制御技術を利用して対象物の位置制 御を行い,さらにチップ内のロボットを駆動させる事により 機械特性の計測を行う. 更にその後, 得られた機械特性 に応じてポンプへの電圧印加による流体制御技術を用い て対象物ソーティングを行う. 原理確認としてポリスチレン ビーズの位置制御, 機械特性計測, ソーティングを想定し たポンプ制御を行い, これら一連の処理を, 対象となるビ ーズ 1 つあたり 4.1 ± 0.1 秒で行うことに成功した. 4. その他・特記事項(Others)

## •関連文献:

- (1) Kou Nakahara, Shinya Sakuma, Fumihito Arai,
  "ON-CHIP CELL SEPARATION BASED ON MECHANICAL CHARACTERISTICS," The 21st international conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, pp.144-145, Savannah, The united states of America, October 22-26, 2017
- (2) Kou Nakahara, Shinya Sakuma, Fumihito Arai, "Automated On-Chip Sorting System for Separation of Spheroid Based on the Mechanical Characteristics," 2017 international symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science, pp.161, Nagoya, Japan, December 3-6, 2017
- (3) 中原康, 佐久間臣耶, 新井史人, "スフェロイドの機 械特性に基づく分離を目指したオンチップソーティン グシステム", 化学とマイクロ・ナノシステム学会第35 回研究会, pp.69, 東京, 2017 年5月22-23日
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u> なし.
- <u>6. 関連特許(Patent)</u>なし.

課題番号	:F-17-NU-0053
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)	:Fabrication of photo-mask for GaN based optical and electron devices
利用者名(日本語)	: <u>岡田成仁</u>
Username (English)	: <u>N. Okada</u>
所属名(日本語)	:山口大学大学院創成科学研究科
Affiliation (English)	: Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、窒化物半導体、発光・電子デバイス、フォトマスク、GaN 基
	板

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おこなう。基板となる GaN に対し選択成長用のマスクを作製し、高品質化を図 る。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】レーザー描画装置

## 【実験方法】

今回はレーザーによるフォトマスクの作製を行った。名 古屋大学は2インチ、京都大学では6インチ基板用にレ ーザー描画装置を用いて様々なパターンのマスクを作製 した。上記様々なパターンのマスクを用いて、フォトリング ラフィーとCIP-RIE エッチングによりGaNテンプレートに Fig.1 に示すようなサファイアが露出したストライプ構造を 作製した。その後高品質厚膜 GaN 結晶作製のため、山 ロ大学において Dislocation elimination by the epitaxial-growth with inverse- pyramidal pits (DEEP)法を用いたハイドライド気相成長(HVPE)法にて 厚膜成長を行った。この手法はGa 極性とN 極性を同時 成長させることによって、面内成長速度異方性を付け、フ ァセット構造が維持した状態で成長させることである。



Fig.1 Schematic illustration of the GaN template.

## <u>3. 結果•考察(Results and Discussion)</u>

DEEP 法を用いた HVEP 成長の結果、Fig.2 に示すよ うに、ファセット構造を有する GaN を得ることに成功した。 DEEP 法によって作製されたファセット構造を有する GaN は転位密度がファセット単部に吐き出されることにより高品 質化が可能である。この結晶の転位密度は Ga 極性の面 で 104cm<sup>-2</sup> 台となり、サファイア基板を用いた GaN 基板の 転位密度としては世界最高レベルとなることが実証でき た。



Fig.2 Florescent microscope image of GaN layer grown by DEEP method.

#### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

- ・F-17-YA-0026(山口大)、F-17-KT-0170(京都大)
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>
- 江崎建弥,重藤祐輔,岡田 成仁,只友 一行「ハイ ドライド気相成長法における Ga・N 両極性を有する GaN のファセット成長」2017 年 第 78 回応用物理学 会秋季学術講演会,福岡国際会議場 福岡県,2017 年9月 5~8 6a-A301-2
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0054
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:高分子材料への DFB 型回折格子の導入によるレーザー発振
Program Title (English)	:DFB laser of organic polymer
利用者名(日本語)	:坂上知, 竹延大志
Username (English)	:T. Sakanoue, <u>T. Takenobu</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English)	:Graduate school of Eng., Nagoya Univ.
キーワード/Keyword	リソグラフィ・露光・描画装置、有機高分子、レーザー

有機材料は優れた発光特性を有しており、近年では有 機 EL テレビが各社より販売されなど、発光素子材料とし て不可欠な材料となっている。特に、有機高分子は液相 法により素子作製が可能であり、今後は柔軟な基板上に 安価かつ簡便な液相法により作製された発光素子の重要 性が高まると考えられる。そのため、我々のグループでは 有機高分子を用いた発光素子である電気化学発光セル に着目し、本素子を用いた電流励起レーザー発振素子 実現を目指している。[1] しかしながら、レーザー素子の 実現には共振器構造の導入が不可欠であり、名古屋大 学工学研究科微細加工プラットフォームの設備を利用し て、DFB型共振器構造の作製を試みた。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】電子線露光装置、両面露光用マス クアライナ、ICPエッチング装置一式、走査型電子顕微鏡 【実験方法】

電子線露光装置とICP エッチング装置を用いて SiO2 表面に以下のグレーティングパターンを作製した。作製し たパターンは走査型電子顕微鏡(SEM)と原子間力顕微 鏡(AFM)を用いて確認した。

- (i) ピッチ 340 nm、凹凸部の長さ比率が 1:1
   (凹部 170 nm、凸部 170 nm)
- (ii) ピッチ 340 nm、凹凸部の長さ比率が 3:1
   (凹部 255 nm、凸部 85 nm)
- (iii) ピッチ 340 nm、凹凸部の長さ比率が 1:3
   (凹部 85 nm、凸部 255 nm)

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

作製したグレーティング構造をAFM によって観察した 結果を Fig.1 に示す。深さプロファイルより、深さが数百ナ ノメートルの構造が設計通りに作製されたことを確認した。 そのため、本基板上に有機高分子膜を作製し、光励起に よる発光特性観察も行った。得られた結果は DFB 型共振 器として本基板が機能していることを明確に示しており、 今後はレーザー発振を目指して素子構造と測定方法の最 適化を行う。





Fig.1 AFM images of grating structure. (top) 1:1, (middle) 3:1, and 1:3.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・参考文献:[1] T. Sakanoue *et al.*, Adv. Mater. **29**, 1606392 (2017).

・科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型) 「π造形システム集合体の物性制御」

・科学研究費補助金 特別推進研究「イオントロニクス学 理の構築」

・杉浦広峻様(名古屋大学)、加藤剛志様(名古屋大学)、大島大輝様(名古屋大学)に感謝します。

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。

6. 関連特許(Patent)

:F-17-NU-0055
:機器利用
:Si ライン&スペース上への Si 量子ドットの高密度形成
:High density formation of Si-QDs on Sub-micron patterned Si Substrates
:永井僚, <u>牧原克典</u>
:R. Nagai, <u>K. Makihara</u>
:名古屋大学大学院工学研究科
: Graduate school of Engineering, Nagoya University
:成膜・膜堆積、Si系量子ドット、発光ダイオード、LPCVD

SiH<sub>4</sub>と GeH<sub>4</sub>の LPCVD において、反応初期過程を 交互に精密制御することにより、Si 熱酸化膜上に Ge 核を有する Si 量子ドットを自己組織化形成し、Al 上 部および下部電極を形成した Ge コア Si 量子ドット発 光ダイオード構造において、Ge コアの量子準位間で の電子-正孔再結合に起因する室温 EL が顕在化する ことを明らかにしている。本申請研究では、p-Si (100) 基板を EB リソグラフィおよびドライエッチングを用 いてライン&スペース構造形成後、熱酸化した Si 細線 構造へ Si 量子ドットを高密度形成した。尚、ドット 形成は走査型顕微鏡により確認した。その後、上部お よび下部電極として Al 電極を真空蒸着し、室温エレ クトロルミネッセンス測定を評価した結果、Ge コア の量子準位間での電子-正孔再結合に起因する発光 が Si 細線端面から観測された。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡 【実験方法】

p・Si(100) 基板に EBリソグラフィおよびドライエッチング を用いて高さ 300nm、幅 400 nm のライン&スペース構 造を形成し(豊田工大)、RCA 洗浄後、1000°C、2% O2 中で膜厚 3.5 nm の酸化膜を形成した。その後、希釈 HF 処理を施した後、SiH4ガスを用いた LPCVD により Si 量 子ドットを自己組織化形成した。尚、ドット形成・面密度は 走査型電子顕微鏡(名古屋大)により評価した。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

基板温度 560°C、SiH4ガス圧力 0.5 Torr で LPCVD を行った結果、ライン幅 400 nm(スペース幅 400 ~1000 nm)の Si 細線上面、側面および底面(スペース)において Si 量子ドットの形成が認められ、ドット面密度(~2×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>)およびサイズに顕著な変化は認められなかった。こ

の結果から、幅~400 nm の溝内部においても Si 初期核 発生・成長が均一に進行し、立体構造上に均一サイズの Si 量子ドットが高密度・一括形成できることが分かる。この 結果を基に、Si 細線構造上にGe コアSi量子ドット3 層 積層構造(Ge コアサイズ:~6 nm)を形成し、Al 電極を形 成した LED 構造において、順方向パルス電圧(1kHz、 duty ratio :50%)を印加し、Si 細線構造の劈開面から 室温ELを測定した結果、4V以上の順方向パルス電圧 印加で 0.75 eV 近傍に室温 EL が認められた。また、印 加電圧の増大に伴い、EL 強度は増加するものの、発光 のエネルギー位置に変化は認められなかった。これらの 結果は、順方向バイアス 4V 以上印加することで、Al 上 部電極からドットへの電子注入と p-Si(100)基板から Ge コアへの正孔注入が同時に起こることにより、Ge コアの 量子準位間で電子-正孔対が発光再結合し、発光再結 合により生じた光が Si 細線構造内を伝搬した結果として 説明できる。

4. その他・特記事項(Others)

- ・本研究の一部は科研費基盤研究(S)の支援を受けて行われた。
- ・他の機関の利用:本研究は、豊田工業大学ナノテク支 援プラットフォーム(利用課題番号:F-17-TT-0006、 佐々木実教授、熊谷慎也准教授および梶原建支援員) を併用して得られた成果である。
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0056
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観察
Program Title(English)	:Observation of plasma irradiated sample surfaces
利用者名(日本語)	: <u>梶田信 1</u> ), 河口翔太 2), 三室文明 2)
Username(English)	: <u>S. Kajita<sup>1)</sup>, S. Kawaguchi<sup>2)</sup>, F. Mimuro<sup>2)</sup></u>
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) IMaSS, Nagoya University, 2)Grad. School of Eng., Nagoya University
キーワード/Keyword	:形状・形態観察、分析、プラズマ、ヘリウムバブル、ナノ構造

タングステンは高融点、低スパッタリング率という特性 から、将来の核融合炉のダイバータ材の候補になってい る。しかしタングステンはヘリウムイオンの入射により表面 にナノ構造と呼ばれる繊維状微細構造が形成されやすい 性質を持ち、核融合炉内でナノ構造が形成されれば材料 損耗や炉心温度低下などの悪影響を与える危険性が考 えられる。本研究では炉壁やダイバータから損耗した金 属がヘリウムと同時に入射するなどの環境を模擬し、ヘリ ウムとタングステンの同時照射実験を行い表面観察を行 った。

<u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

走查型電子顕微鏡

## 【実験方法】

直線型ダイバータプラズマ模擬装置 NAGDIS-II を用 いて行われた。タングステンとヘリウムを同時照射する実 験では、タングステン線を試料付近に設置し~-500 V の バイアスを印加する手法をとった。タングステン線からスパ ッタリングされたタングステン原子はヘリウムプラズマ中で イオン化され、試料に印加されたバイアス電圧によりヘリ ウムイオンとともに入射する。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

ヘリウムとタングステンを同時照射することにより高さ~1 mmと通常のナノ構造層のおよそ100倍の厚み、0.1mm と通常のナノ構造繊維のおよそ1000倍の太さの構造を 持つ巨大な構造が形成された。SEM 観察からこの巨大 な繊維状構造は Fig.1(a)のように通常のナノ構造と同等 スケールの微細構造の集合により形成されていることが分 かった。更に Fig.1(b)のように通常のナノ構造には見られ ない微細な膜状構造が繊維間に形成されていた。

これらの構造はヘリウムのみやタングステンのみの照射 やタングステンを堆積させた後にヘリウム照射を行った場 合には見られないことから、タングステンとヘリウムの同時 照射による効果だと考えられる。通常の照射ではナノ構造 を形成するタングステンは基板から移動してきたものであ るため、成長量が増すに伴い移動距離が増し成長速度が 低下するのだと考えられる。一方で、本実験ではタングス テンはナノ構造上部から供給されるため成長速度の低下 が発生しなかったのだと考えられる。また突出した個所は タングステンとヘリウムのイオンが集中するため、更に成長 速度を増すことが示唆される。



Fig.1 SEM micrographs of the He irradiated nanostructured W with W precipitation.

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u> なし。

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

- (1) S. Kajita, et al. Scientific Reports 8 (2018) 56.
- (2) S. Kajita et al. Surface and Coatings Technol. 340 (2018) 86-92.

# <u>6. 関連特許(Patent)</u>なし。

課題番号	:F-17-NU-0057
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:砒化亜鉛化合物新規磁性半導体の高品位薄膜成長とデバイス作製
Program Title (English)	: High quality thin film growth and device fabrication of novel zinc-arsenide
	magnetic semiconductors
利用者名(日本語)	:畑野敬史, 生田博志
Username (English)	:T. Hatano, <u>H. Ikuta</u>
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
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, 膜加工・エッチング, 磁性半導体

近年、鉄系超伝導体と類似構造を有する様々な砒化 亜鉛化合物が、高いキュリー点(T)を持つ希薄磁性半導 体であると報告されている。中でも(Ba,K)(Mn,Zn)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>は Tcが 220 K に達し、現在、精力的な研究が行われている (Ga,Mn)As を上回っている。本研究では、これらの系の 高品位薄膜成長や、Asを同族の他のニクトゲン元素で置 換するなど、周辺物質を含めた新規の磁性半導体の開発 に取り組んでいる。また、元素置換や電界二重層トランジ スタ(EDLT)法によるキャリア量制御を行い、その影響も 調べる。これら薄膜の評価、およびデバイス作製などに、 微細加工プラットフォームの機器を利用した。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【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(MBE)法、薄膜評価には X 線回折、抵抗率測定、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)による組成分析等を用いた。また、ナノテク PF にて輸送特性測定用に試料のブリッジ状加工や、EDLT の作製などを行った。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

薄膜成長には Knudsen-cell(Kセル)を蒸着源とした MBE 法を用いている。薄膜成長の開始にあたって、 最初に様々な原料について K セルの温度と蒸気圧の 関係を調べた。その上で、分子線圧と基板温度を変え て、形成される相を調べた。また、デバイス加工の準 備として、既に単相化に成功した FeAs 系薄膜などを 用いて、エッチング条件などの、プロセス条件の最適 化を行った。一方、新規材料の開発を目的に関連物質 の物性をバルク試料で詳細に調べた。一例として、 BaZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>に K と Mn を部分置換した単結晶の磁化曲 線を様々な温度で測定した結果を Fig. 1 に示す。図中 に記載されいているのは、出発組成である。測定した 全温度で磁化が低磁場で急激に立ち上がる振る舞い がみられ、300 K でも強磁性秩序を形成していること が示唆される。



Fig. 1 Magnetization curves of (Ba,K)(Mn,Zn)<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> measured at several temperatures.

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・科研費基盤(B)「砒化亜鉛化合物新規磁性半導体の高品位薄膜成長と高機能化」

#### <u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

(1) 伊藤巧他, 日本物理学会第73回年次大会, 平成30 年3月22日.

## <u>6. 関連特許(Patent)</u>

課題番号	:F-17-NU-0058
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:亜臨界流体による微細藻類からの油脂抽出挙動の解明
Program Title(English)	:Lipid extraction from microalgae by subcritical fluid
利用者名(日本語)	:神田英輝, <u>後藤元信</u>
Username(English)	:H. Kanda, <u>M. Goto</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation(English)	:Graduate school of Eng., Nagoya Univ.
キーワード/Keyword	:形状・形態観察、抽出、バイオ燃料

近年、光合成の速さや豊富な油脂の含有量から微細 藻類からのバイオ燃料の生産が期待されている。トウモロ コシなどの植物由来のバイオ燃料と比較して食糧問題と 競合しないことや通年の収穫が可能なことなど多くの利点 がある。従来の有機溶媒を用いた微細藻類からの油脂抽 出では、前処理として乾燥が必要であり、大量のエネルギ ーが投入される。そこで本研究では、乾燥を省略できる液 化ジメチルエーテル(DME)抽出を用いた微細藻類から の油脂抽出を研究している。抽出物の分析は、DME 抽 出法の特性の理解に重要である。

<u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡 S5200、

# S4300

## 【実験方法】

実験装置を Fig. 1 に示す。液化 DME の供給器、抽 出カラム、回収器を直列に接続し、抽出カラムに水分 80.1%の微細藻類を充填した。20°C、0.51 MPa で液化 DME を流速 10 mL/min で供給し油脂と水を抽出した。 抽出終了後、抽出物から水を蒸発させて、残った抽出油 脂の重量を秤量して油脂抽出量を決定した。



Fig. 1 Lipid extraction apparatus from wet microalgae by liquefied DME.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig. 2 に、液化 DME(左)とヘキサン(右)で抽出した 油脂を示す。液化 DME 抽出法では抽出油脂に微細藻 類の細胞壁の破片が存在しないのに対して、ヘキサン抽 出では 1µm 以下の破片が白い像として確認され油脂に 混入する問題が判明した。また、液化 DME によって抽 出された油脂の Ca 含有量は 0.041wt%であり、ヘキサ ン抽出法の 0.086wt%より低く、液化 DME 抽出法の優 位性が明らかになった。



Fig. 2 SEM images of extracts from microalgae.

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・SATREPS(JST/JICA)「水処理システムと湿式抽出法による藻類の高効率燃料化の融合と実用化」
<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>
(1) N. Yamamoto, et al., International Conference on Separation Science and Technology, Pusan, Korea, (2017)
(2) K. Murakami, et al., The 24th regional

symposium on chemical engineering, Java, Indonesia, (2017)

(3) H. Kanda, et al., The 10th InternationalConference on Supercritical Fluids, Nagoya Univ.,Japan, (2017)

6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0059
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:ALD 法を用いた GaN 基板上 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜作製
Program Title (English)	: Fabrication of $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ thin film on GaN substrate using ALD method
利用者名(日本語)	:出来真斗
Username (English)	: <u>M. Deki</u>
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
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積、ALD、GaN、MOS

窒化ガリウム(Gallium Nitride: GaN)を用いたパワ ーデバイス実用化には、ゲート絶縁膜の高信頼性化が 必要である。しかしながら GaN を用いた MOSFET におけるゲート絶縁膜は何れも堆積膜であり、界面準 位密度の低減と動作信頼性の担保が要求されている。 本研究では、GaN 表面に O3酸化を行い、GaN 表面 への酸化処理および熱処理が ALD-Al<sub>2</sub>O3/GaN 界面の 電気特性に与える影響に関して評価を行った。今回、 ALD 製膜後の Al<sub>2</sub>O3の膜厚測定と試料作製のため、 名古屋大学の VBL 施設の Dektak150 および EB 蒸着 装置を使用した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 段差計、電子ビーム蒸着装置 【実験方法】

用いた試料は n 型 GaN 基板であり、GaN 基板上に MOVPE 法を用いて n 型 GaN を 5 $\mu$ m 成長させた。C-V 特性からエピ膜の実効ドナー濃度は 2×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>であっ た。GaN エピ膜へ O<sub>2</sub> 雰囲気において UV 光照射を行っ た後、熱 ALD 法を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を 60nm 堆積させた。 オーミック電極には Al(100nm)を用い、ゲート電極には Ni/Au(20/200 nm)を用いて GaN-MIS キャパシタを作 製した。試料作製後、N<sub>2</sub> 雰囲気、400°C および 600°C に おいて 60min 間の熱処理を行い、試料の電気特性を評 価した。

#### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 に酸化処理および熱処理を行った試料の 1MHz における C-V 特性(ヒステリシス含む)を示す。Fig.1 にお いて表面酸化処理のみを行った試料はフラットバンド電 圧が負方向に大きくシフトしており、Al2O3/GaN 界面に正 の固定電荷が発生していると考えられる。一方、400°C で 熱処理を行った試料に関しては∠VFBが低減され、その ヒステリシスは 5mV 程度であった。また、ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 600°C 以上の高温で熱処理を行うと、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の多結晶化 が発生し、リーク電流の増加と C-V 特性の悪化が懸念さ れる[1]。しかしながら O<sub>3</sub>酸化を行った試料に関しては熱 処理温度を 600°C まで上昇させても、C-V 特性の大きな 変化は生じず、良好な C-V 特性が得られた。XPS による 評価から、O<sub>3</sub>酸化を行った試料において Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における ピーク強度が As-depo.試料と比較して大きくなったことか ら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ GaN 界面が形成され、界面における電 気特性の向上と、熱処理温度耐性の向上が達成されたと 期待できる。



Fig1: C-V characteristics of MOS capacitor.

4. その他・特記事項(Others)

 ・参考文献: 曾根他、第64回応用物理学会春季学術講 演会, 15p-315-10

- 5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)
- (1)出来他、第65回応用物理学会春季学術講演会, 18p-C302-3,平成30年3月18日
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0060
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:カーボンナノチューブの結晶成長
Program Title(English)	:Growth of Carbon Nanotube
利用者名(日本語)	:岡田拓也,熊倉誠, <u>丸山隆浩</u>
Username(English)	:T. Okada, M. Kumakura, <u>T. Maruyama</u>
所属名(日本語)	:名城大学理工学部応用化学科
Affiliation(English)	: Department of Applied Chemistry, Meijo University
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積, 触媒, カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)のエレクトロニク ス応用実現のために,作製温度の低温化が望まれてい る。我々の研究室では,これまで Rh を触媒に用いること で 300℃ での SWCNT 作製を報告している[1]。本研究 では, SWCNT 作製用に一般に用いられている Co を触 媒に用い,作製条件を最適化することで SWCNT 成長 温度の低温化を行った。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 電子ビーム蒸着装置 【実験方法】

SiO<sub>2</sub>/Si 基板上にスパッタ蒸着により, アルミナ膜を 10nm 程度堆積させ, その上に, 電子ビーム蒸着装置 を用いて, Coを平均膜厚 0.2~0.4 nm 蒸着し, Co 触 媒粒子を形成した。本基板を用いて SWCNT 成長を行 った。SWCNT 作製は高真空タイプのコールドウォール 型化学気相成長(CVD)装置を用いて行い, エタノール 蒸気を炭素源とした。作製した試料は, ラマン分光およ び走査電子顕微鏡(SEM)により評価を行った。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

成長温度 700 °C と 300 °C で作製した試料の SEM 像を Fig. 1 に示す。それぞれ、エタノール圧力を最適 化して作製したものである。Fig. 1(a)の 700 °C で作製し た試料の SEM 像から、蜘蛛の巣状にからまった繊維状 の生成物が基板表面全面に存在している様子が観察さ れた。ラマン分光測定の結果から、この繊維状の物質は SWCNT であることが確認できた。また、300 °C で作製 した試料の Fig. 1(b)の像からも、わずかではあるが繊維 状の物質が生成していた。ラマン分光測定の結果、この 生成物も SWCNT であることが確認できた。以上から、 エタノール圧力の最適化により、Co 触媒を用いて 300 °C の低温においても SWCNT を作製できることがわか った。



Fig. 1 SEM images of SWCNTs grown at (a) 700°C and (b) 300°C.

#### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

- ・参考文献:[1] T. Maruyama *et al.*, Carbon **116**, (2017) 128.
- •関連文献:K. Tanioku *et al.*, Diamond Relat. Mater 17 (2018) 589.
- ·共同研究者:名城大学 成塚重弥,才田隆広
- ・他の機関の利用:分子科学研究所
- ・電子ビーム蒸着装置の使用にあたり,岸本 茂様(名古 屋大学)に感謝します。

5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)

(1) T. Okada, S. Ogawa, T. Fujii, T. Saida, S.

Naritsuka, T. Maruyama, ISPlasma2018/IC-

PLANTS2018, 平成 30 年 3 月 5 日.

(2) 岡田拓也,小川征悟,藤井貴之,才田隆広,丸山隆浩,第78回応用物理学会秋季学術講演会,平成29年9月5日

(3) 岡田拓也,小川征悟,藤井貴之,才田隆広,成塚重 弥,丸山隆浩,第65回応用物理学会春季学術講演会, 平成30年3月17日

#### 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0061
利用形態	:共同研究
利用課題名(日本語)	:パワーデバイスのプロセス技術検討
Program Title (English)	:Study of the process technology about the Power Device
利用者名(日本語)	:武田恭英,高里明洋
Username (English)	: <u>Y.Takeda</u> , A.Takazato
所属名(日本語)	:株式会社ジェイテクト
Affiliation (English)	:JTEKT, Co. Ltd.
キーワード/Keyword	:膜加工・エッチング,パワー半導体,エッチングレート

パワーデバイスを作製する前提としてICP エッチング装置の諸条件を変更し、半導体基板でのエッチングレートの評価を行った.

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

ICP エッチング装置一式

## 【実験方法】

下記手順で評価サンプルを作製し、その後に ICP エッ チング装置の各項目を変更してエッチングを行い、それ ぞれのエッチングレートを求めた. ICP エッチング時には 酸化膜をマスクとして使用した.

- (1) 前処理: RCA 洗浄
- (2) 酸化膜形成:TEOS 100nm
- (3) フォトリソ
   レジスト塗布, プリベーク, 露光, ポストベーク,
   全面露光, 現像, 検査.
- (4) 酸化膜エッチング(RIE エッチング装置)エッチング後に RCA 洗浄を実施.
- (5) ICP エッチング

エッチング後に RCA 洗浄を実施.

(6) エッチング段差測定

AFM にて段差を測定.

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.1 にエッチングを実行したときの条件と, エッチング レートを示す. Cl2 流量を 2[sccm]としたときは, 「MFCACT が上昇しない」, というアラームが発生しエッ チングを行うことができなかった. 結果からバイアスRFパワーの変更がエッチングレートに 大きく影響を与えていることが分かった.10~20nm/min 程度のエッチングレートを初期の目標としていたので,概 ね目標を達成することができた(#4の条件).今後は 10nm/min以下のエッチングレートとなるよう諸条件の微 調整を行った後にパワーデバイスの作製を行う.

	conditions				
	#1	#2	#3	#4	#5
Pressure[Pa]	0.25 1		1		
Cl2 Flow[sccm]	2 3				
Antenna RF Power[w]	80				
Bias RF Power[w]	20 10 5		10		
Etching time[sec]	30				
Etching rate[nm/min]	- *1 69.		32.7	14.9	28.5

\*1 ICP Etcher does not operate due to alarm occurrence

Fig.1 Conditions, Etching rate.

#### 4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者:名古屋大学 未来材料・システム研究所 本田善央 准教授

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.

## 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0062
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)	: <u>A. Ichikawa</u>
所属名(日本語)	:名城大学理工学部
Affiliation (English)	: Department of Sciense and Engineering, Meijo University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, Bio-micro-nano system, Mechatronics

当研究室で作成している人工血管作成のため、ナノテ クプラットフォームの装置を用いて、血管用の型を作成した.

## 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 スクアライナ等を用いて、型の製作を行った。型はシリコン ウェハ上に SU-8 にて作成した。血管形状は円筒になる ため、今後グレーマスクの作成を検討する。

作製した型を Fig.1 に示す.この型ではアルギン酸ゲ ルを用いて血管構造のもととなる型を作成する.アルギン 酸ゲルは塩化カルシウムにて硬化するので, PDMS 型に 塩化カルシウムを塗布して乾燥させる.ここにアルギン酸 水溶液を滴下することで瞬時にゲルが硬化して,型に沿 ったアルギン酸ゲルのファイバーが作成可能となる.アル ギン酸ゲルはクエン酸水溶液にて溶解することができる. そこで,このアルギン酸ゲルファイバーに高分子素材をコ ーティングして,その後にアルギン酸ゲルを溶解すること で,高分子の中空構造を作成することが可能である.



Fig.1 PDMS mold.

作製したアルギン酸ゲルのモールドを Fig.2 に示す.型 により作成したことで分岐構造が作成可能であり、また太 さの調整が可能である.



Fig.2 Gel mold.

<u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

先述したように,血管構造にするには円筒形状である 必要があり,今後グレーマスクにより円筒形状を実現す る.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u> なし.

なし.

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.

<u>6. 関連特許(Patent)</u>なし.

課題番号	:F-17-NU-0063
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)	:馬場雄也, 岩本佑太, 小塚太郎, <u>福田敏男</u>
Username (English)	: Y. Baba, Y. Iwamoto, T. Koduka, <u>T. Fukuda</u>
所属名(日本語)	:名城大学理工学部
Affiliation (English)	: Faculty of Mechatronics Engineering, Meijo Univ.
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置, Bio-micro-nano system, Mechatronics

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 登録されているマスク作製機器を使用し、高精度なデバ イス作製を実現した.

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

【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.

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

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,2段露光を行っている.露光には両面露光用マスクア ライナを用いて,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.





<u>4. その他・特記事項(Others)</u>なし.

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.

#### 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU- 0064
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:ハイパボリック・メタマテリアルによる高効率有機発光デバイスの開発
Program Title (English)	:Development of efficient organic luminescent devices based on hyperbolic
	metamaterials
利用者名(日本語)	:松井龍之介,須賀俊輝
Username (English)	: <u>T. Matsui</u> , T. Suga
所属名(日本語)	:三重大学大学院工学研究科
Affiliation (English)	: Graduate School of Engineering, Mie University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、成膜・膜堆積、膜加工・エッチング、ハイパボリック・メタマテリ
	アル、有機エレクトロニクス

誘電体と金属のナノ超薄膜の交互積層により得られる ハイパボリック・メタマテリアル(HMM)の高いパーセル因 子を活用すれば、高発光デバイスの創成が可能となる。 H25年度より継続して二酸化チタン/銀の交互積層 HMMの作製と、有機半導体薄膜の発光増強に関する 研究に取り組んできた[1]。しかしながら、銀のスパッタ膜 に問題があることが明らかとなり、今年度からは金とアルミ ナに変更した。まずは金とアルミナによる HMM 上での蛍 光増強を確認し、次に有機発光トランジスタ(OLET)に HMM を組み込んだ素子を検討した。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

3元マグネトロンスパッタ装置、電子ビーム蒸着装置 【実験方法】

金とアルミナによる HMM の作製には名大先端研の3 元マグネトロンスパッタ装置を用いた。HMM 上に高発光 性の導電性高分子 MEH-PPV をドロップキャスト法により 成膜し、発光スペクトルを評価した。

OLET のためのソース・ドレイン電極としては昨年度に 引き続き櫛形の形状を採用し、名大 VBL にて作製したフ ォトマスクを用いフォトリソグラフィーおよびリフトオフにて 形成した。電極材料としてはアルミと金を採用することとし、 同じく VBL の電子ビーム蒸着装置により成膜し、リフトオ フにより櫛形電極を得た。MEH-PPV をドロップキャスト法 により成膜し OLET 素子とした。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

MEH-PPV 薄膜の蛍光では、HMM 上ではガラス上に 比べて最大約 2.8 倍の蛍光増強が得られた。



Fig. 1 Photoluminescence of MEH-PPV thin film on HMM and glass substrate.

次に有機トランジスタ素子を試作し、真空中において電 流-電圧特性を評価したところ、一部の素子においてはト ランジスタ動作を確認できた。

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

·参考文献

[1] 松井, 宇佐美, 電学論, 135, 408 (2015).

・名古屋大学未来材料・システム研究所共同利用・共同 研究(H29年度)

・本研究の実施に際しては、名大微細加工 NPF の岩田
 総教授、加藤 剛志准教授、熊沢 正幸技術補佐員、名
 大 VBL の齋藤 清範技術補佐員のご協力を頂きました。

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>

#### 6. 関連特許(Patent)
課題番号	:F-17-NU-0066
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:UFL-Hybrid を用いた薄膜トランジスタ作成
Program Title (English)	:TFT Device Fabrication Using UFL-Hybrid
利用者名(日本語)	:カリム ニッサ ムハマド、新津葵一、 <u>中里和郎</u>
Username (English)	:K. N. Mohammad, K. Niitsu, <u>K. Nakazato</u>
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
キーワード/Keyword	:二次元薄膜、成膜・膜堆積、スパッタ、結晶性、膜加工・エッチング

本研究においては、新規に化学合成された二次元原 子薄膜を用いた分子・バイオ CMOS 融合デバイス実現に 向けた基盤技術確立をその目的とする。初めのステップと して、新規二次元原子薄膜の特性評価のための電極形 成技術の確立ならびにトランジスタ特性の評価を目指す。 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 π 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。現状のドメインサイズは、数マイクロメートル 〜数十マイクロメートル程度であり、電子ビーム蒸着装置 を用いての電極形成が必須である。

#### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

フェムト秒レーザー加工分析システム(UFL-Hybrid) 【実験方法】

UFL-Hybrid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。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

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、

UFL・Hybridを用いて、電極パターニングを2回にわた って行った。しかしながら、1回目はパターニングの際のレ ーザ強度を高く設定しすぎてしまい、シリコン基板へのダ メージが確認された。2回目においては、レーザ強度を下 げて行い、おおよそパターニングが確認できた。 パターニングされた電極を用いて、トランジスタ特性の 評価を行ったが、所望のトランジスタ動作は確認できなかった。

現在、理論モデルとの比較・解析を行っている。

# <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・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)

 K. Niitsu, et al, "A Self-Powered Supply-Sensing Biosensor Platform Using Bio Fuel Cell and Low-Voltage, Low-Cost CMOS Supply-Controlled Ring Oscillator with Inductive-Coupling Transmitter for Healthcare IoT," accepted to IEEE Transactions on Circuits and Systems I (TCAS-I).
 A. Kobayashi, et al., "Design and Experimental Verification of 0.19 V 53 μW 65 nm CMOS Integrated Supply-Sensing Sensor with a Supply-Insensitive Temperature Sensor and Inductive-Coupling Transmitter for a Self-Powered Bio-Sensing Using a Biofuel Cell," IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems (TBioCAS), vol. vol. 11, no. 6, pp. 1313-1323, Dec. 2017.

# <u>6. 関連特許(Patent)</u> なし。

120

:F-17-NU-0069
:機器利用
:パワーデバイス用 GaN 基板の評価
: Characterization of GaN substrates for power device applications
:大森雅登
: <u>M. Ohmori</u>
:名古屋大学未来材料・システム研究所
:Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University
:形状・形態観察, 走査電子顕微鏡, 窒化ガリウム, パワーデバイス, GaN

窒化ガリウム(GaN)パワーデバイスは高出力化と高周 波化の双方で高い性能指数を持つことから、次世代省エ ネルギー技術のキーデバイスとして注目が集まっている。 特に近年 GaN 基板の高品質化が進んだことで、高耐圧・ 大電流用途の GaN 縦型パワートランジスタが作製可能と なり研究開発が活発化している。しかし、熱処理やエッチ ング、成膜工程などで導入されるプロセスダメージの影響 によって素子の性能が著しく劣化することから、十分な性 能のパワーデバイスはまだ実現していないのが現状であ る。したがって、各種プロセス工程による GaN 表面および 内部へのダメージを詳細に解明していくことが重要な課 題となっている。

本研究では、GaN のアニール処理後の表面状態への 影響を調べるため、走査型電子顕微鏡を用いて表面観 測を行った。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

走查型電子顕微鏡 S4300

# 【実験方法】

試料は HVPE 法で作製された n型 GaN 基板を用いた。 ランプアニール装置を用い、窒素雰囲気中にて N極性面 を 1100°C にて 30s アニール処理した。

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.1にアニール処理後のGaN-N極性面の表面の走 査型電子顕微鏡像を示す。Fig.1(a)およびFig.1(b)のス ケールはそれぞれ 2µmと10µmとなっている。Fig.1(a) から、本来平坦であるはずのGaN表面が数百nm程度 の凹凸で荒れている様子が分かる。これは、1100°Cとい うアニール温度によりGaN中の窒素が脱離したことに起 因していると考えている。また、Fig.1(b)の広範囲の視野 においては、1µm程度のサイズの突起状の異物が多数 観測された。これは、GaおよびGa酸化物のドロップレット であり、窒素脱離により過剰となった金属Gaが凝集し生成したためと考えられる。





Fig. 1 SEM images of a GaN surface after annealing.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし。

- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。
- <u>6. 関連特許(Patent)</u>

課題番号	:F-17-NU-0071
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)	: <u>堤隆嘉</u>
Username(English)	: <u>T. Tsutsumi</u>
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
キーワード/Keyword	:プラズマプロセス、表面処理、X線光電子分光、形状・形態観察、分析

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した。

# <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 X線光電子分光装置 【実験方法】

プラズマプロセス後の表面化学組成比および結合をX 線光電子分光法により解析を行った。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.1 にプラズマプロセス後の窒化シリコン膜の XPS 解析により算出した組成比を示す。プラズマプロセスにより初期状態で見られていたカーボンが減少していることがわかった。



Fig. 1 Changing in chemical component of  $\mathrm{Si}_x N_y$  before and after plasma treatment.

Fig. 2 にプラズマプロセス後の窒化シリコンの C1s ス ペクトルの変化を示す。高エネルギー側に信号が生じて おり、プラズマ処理により表面近傍で C-O および C-CFx の結合ができたことがわかった。



Fig. 2 Changing in chemical bond of  $\mathrm{Si}_x N_y$  before and after plasma treatment.

- <u>4. その他・特記事項(Others)</u> なし。
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。
- <u>6. 関連特許(Patent)</u> なし。

課題番号	:F-17-NU-0087
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:LSAT 表面構造の制御とその解析
Program Title (English)	: Control of LSAT Surface Structure and that Analysis
利用者名(日本語)	:杁本岳史, <u>徳永智春</u>
Username (English)	:T. Irimoto, <u>T. Tokunaga</u>
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
キーワード/Keyword	:結晶成長,表面処理,SEM,STEM,形状·形態観察、分析

高品質な薄膜作製のためには基板結晶表面に原子レ ベルで平坦なテラスを有するいわゆるステップテラス構造 を形成させることが求められる。この表面構造の形成には、 基板表面での物質拡散を利用する熱処理法がしばしば 用いられてきた。しかしながら、この手法では基板結晶を 高温において熱処理するために、表面での空孔形成や 組成変化が生じやすいこと、また、熱処理温度などの処 理条件の選定が難しいことなどいくつかの欠点が存在す る。そのため、より簡便な表面制御技術の確立が期待され ている。そこで、抵抗値を規定した純水による表面処理法 の開発を試みた。種々の代表的な酸化物基板結晶に対 して純水を用いた表面エッチングを行い、その有用性及 び処理後の基板表面状態の評価を行った。

# <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡(S5200、 S4300)

# 【実験方法】

実験試料には SrTiO<sub>3</sub>,LaAlO<sub>3</sub>,LSAT,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,TiO<sub>2</sub> 基 板結晶を用いた。これら酸化物基板結晶を抵抗値を規定 した純水中に浸水し、保持温度及び浸水時間を変化させ、 エッチング処理を行った。その後、走査型電子顕微鏡 (SEM)による表面構造の観察、および高分解能走査透 過型電子顕微鏡(STEM)による基板表面の原子構造の 直接観察を行った。

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

それぞれの基板表面において抵抗値を規定した純水 を用いたエッチングにより表面ラフネスが減少することが 明らかとなった。一部の基板結晶表面においては明瞭な ステップテラス構造の形成も確認された。SEM 観察結果 から微細な凸凹が認められるが、60 分間処理を行った基 板表面ではそのラフネスが大きく減少していることが認め られた。それに伴い広範な領域にわたって平坦なテラス 構造が表れていることも確認された。この形成されたテラス 構造の最表面原子層を特定するために基板表面と平行 方向から HAADF-STEM 観察を行った。 HAADF-STEM 像及び最表面原子層のコントラスト強度 の測定結果を Fig.1 に示す。Fig.1 の HAADF-STEM 像 からは基板最表面部は原子レベルで平坦であることを直 接確認できた。さらに HAADF-STEM 像に現れる原子カ ラムのコントラスト強度から基板表面最終端原子層を同定 したところ、エッチング後に形成される最表面原子層は Al、 Ta からなる B サイト原子層終端であることが明らかとなっ た。また最表面原子層においてコントラスト強度を測定し たところ、結晶内部に存在する Al、Ta 原子の規則構造を 反映した周期性が維持されていることが見出された。



Fig. 1 Surface cross-sectio STEM image of LSAT.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし.

- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.
- <u>6. 関連特許(Patent)</u>



課題番号	:F-17-NU-0088
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:酸化物薄膜へのイオン挿入脱離による熱伝導率の変化を利用した熱スイッチ材料の提案
Program Title (English)	: Heat switching by the intercalation to oxide thin film.
利用者名(日本語)	:小林竜大 <sup>1)</sup> ,原田俊太 <sup>1,2)</sup> 、 <u>宇治原徹</u> <sup>1,2)</sup>
Username (English)	:R. Kobayashi <sup>1)</sup> , S. Harada <sup>1,2)</sup> , <u>T. Ujihara<sup>1,2)</sup></u>
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) Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University,
	2) Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University
キーワード/Keyword	: セラミックス、薄膜、熱伝導率、成膜・膜堆積

我々は熱伝導率を可逆的に変化させることができる「熱 スイッチ材料」の開発を試みている。Fig.1に熱スイッチ のコンセプトを示す。熱スイッチは熱伝導率が高い状態と 低い状態を切り替えることができ、熱流のコントロールを可 能にする。我々のグループではアモルファスWO3薄膜へ の水素挿入により、熱伝導率が変化することを見出してき た [1]。この変化は格子熱伝導率の変化によるものである。 それに対して本研究では電子熱伝導率の変化に注目し た。WO3薄膜には水素と同様にLiを挿入することができ、 それに伴い電気伝導率が大きく変化することが報告され ている [2]。つまり、電子熱伝導率も大きく変化することが 期待される。そこで本研究ではWO3薄膜にLiを挿入し、 それに伴う熱伝導率の変化を調べた。



Fig. 1 Schematic of Thermal switch, (a)High thermal conductivity (b)Low thermal conductivity.

# <u>2. 実験(Experimental)</u>

# 【利用した主な装置】 段差計、走査型電子顕微鏡 【実験方法】

RF マグネトロンスパッタリング法により、ITO (Indium Tin Oxide)をコートしたガラス上に室温で WO<sub>3</sub> 薄膜を成 膜した。ターゲットには金属 W(フルウチ化学,純度 3N)を 用いた。成膜時の圧力は 4.0 Pa(Ar:O<sub>2</sub>=10:1.5)とした。 WO<sub>3</sub>の膜厚は触針段差計を用いて測定した。WO<sub>3</sub>への Li 挿入は電気化学反応を用いた。Ar 雰囲気で密閉され た電解セル内で、作用電極に WO<sub>3</sub> 薄膜、対向電極と参 照電極には金属 Li (本城金属,純度 99.8%)を用いた。電 解液には 1M LiCIO<sub>4</sub> in PC(プロピレンカーボネート)を 用いた。100  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>の定電流条件でLi挿入を行った。 Li挿入量x(Li $_x$ WO<sub>3</sub>)は充電量によって制御した。本実験 ではLi挿入量はx=0.2とした。WO<sub>3</sub>薄膜の結晶性の評 価にはXRDを用いた。熱伝導率測定は光交流法を用い て行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

XRD 測定の結果から成膜した WO<sub>3</sub> 薄膜はアモルファス であることがわかった。Li 挿入前の WO<sub>3</sub> 薄膜の膜厚は 590 nm であったが Li 挿入後には 720 nm に増加してい たため、膜厚の変化を考慮して熱伝導率を算出した。x=0から x=0.2 において熱伝導率は 0.83 W/mK から 1.5 W/mK に増加した。Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 単結晶の電気伝導率は x<0.1において急激に増加し、x=0からx=0.2にかけて電 気伝導率が  $5.0\times10^{-2} \Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup>から  $2.5\times10^{3} \Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup>まで 増加することが報告されている[2]。Wiedemann-Franz 則により電子熱伝導率を見積もると、1.7 W/mK の変化が 予想される。このことから、Li 挿入に伴う熱伝導率の変化 は、電子熱伝導率の増加によるものであると考えられる。

# <u>4. 参考文献</u>

[1] 中村彩乃 ほか,第64回応用物理学会春季学術講 演会,15p-F206-12

[2] K. Yoshimatsu, et al., Appl. Phys. Express, 9, (2016) 075802

- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>
- (1)小林竜大、中村彩乃、原田俊太、田川美穂、宇治原 徹、応用物理学会第78回秋期学術講演会,平成29 年9月7日.
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0090
利用形態	:技術相談
利用課題名(日本語)	:
Program Title (English)	:Chiral domain wall driven by current in the presence of external AC magnetic
	field in perpendicularly magnetized magnetic nanotracks
利用者名(日本語)	:
Username (English)	:L. You
所属名(日本語)	:
Affiliation (English)	:Huazhong University of Science & Technology
キーワード/Keyword	:成膜・膜堆積, 電気計測, Co/Ni, Co/Pt

Racetrack memories, which utilize spin-polarized current to move the domain walls in the magnetic nanowire, have been proposed as a new non-volatile memory device which offers storage density higher than the conventional solid-state memory and also offers read/write performance much better than the hard disk drive. From our latest simulation, we found the interesting domain wall motion behavior in the magnetic nanowire with strong Dzyaloshinskii-Moriya interaction. We asked Nanofabrication Platform Nagoya University to fabricate magnetic thin films with special layered structures and to characterize the magnetic properties of the thin films.

The technical staffs of the Nanofabrication Platform, Nagoya University, responded that it is possible to fabricate and characterize the thin films, however, a TaN target will be necessary to prepare before the sputtering, since they do not have that target. We decided to carry out the simulation of the magnetic thin films to replace TaN to other materials in stock, such as Ta, and if we find an alternative structure, we will contact them again to prepare the new magnetic thin films.

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

<技術相談のため概要のみ記載。以下、空欄。>

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

<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)

None

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u> None

6. 関連特許(Patent)

None

課題番号	:F-17-NU-0096
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:シリコンナノ粒子太陽電池に関する研究
Program Title (English)	:Study of silicon nanoparticle solar cell
利用者名(日本語)	:加藤慎也
Username (English)	: <u>S. Kato</u>
所属名(日本語)	:名古屋工業大学電気·機械工学科
Affiliation (English)	: Faculty of Electrical and Electronic Engineering, Nagoya institute of technology
キーワード/Keyword	:膜加工・エッチング、太陽電池、ナノ粒子

結晶シリコン太陽電池の変換効率の向上と作製コスト の低減に向けて、膜厚を10 µm以下にする技術が注目さ れている。本研究は溶液塗布用によりシリコンナノ粒子膜 を形成し、膜厚10 µm以下の太陽電池構造を作製する。 太陽電池構造を作製する過程で、リーク防止が必要にな る。RIE エッチング装置を用いてシリコン膜のエッチング を行った。

# <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 RIE エッチング装置 【実験方法】

太陽電池の構造はガラス/透明導電膜/シリコンナノ粒 子層/電極となっている。電極を作製する前に、シリコンナ ノ粒子層をエッチングするために CF4 ガスを用いた Flow rate を 80sccm、圧力を 4Pa、RF 電力を 100W、エッチ ング時間を1時間でエッチングを行った。

### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>



Fig.1 schematic diagram and the picture of the silicon nanoparticle layer before and after etching using RIE etching system. Fig.1 に示すように、エッチング前はガラス全体にシリコ ンナノ粒子層が形成されており、ガラスの端の部分でリー クしてしまう。そこで、RIE エッチング装置で、エッチングを 行わない部分をガラス基板で保護し、保護していない部 分をエッチングしシリコンナノ粒子層の除去を行った。 Fig.1 の写真より除去できていることが確認でき、太陽電 池の電流電圧特性を測定したところ光起電力を確認し た。

# <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・ALCA (JST)「元素戦略上優位なシリコン系ナノ材料 を利用した 高効率オールシリコンタンデム太陽電池の開 発」

・若手 B(科研費)「ホットプレス法によるシリコンナノ粒子 膜の多結晶化とワイヤー型極薄膜太陽電池の作製」

# <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。

<u>6. 関連特許(Patent)</u>

課題番号	:F-17-NU-0097
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:半導体プロセス基礎実験
Program Title (English)	:Basic experiment of semiconductor process
利用者名(日本語)	: <u>丹野聪,</u> 武田恭英, 上岡力, 瀬尾良太郎, 瀧幸生, 林裕二
Username (English)	: <u>S. Tanno</u> , K. Yasuhide, C. Kamioka, R. Seo, Y. Taki, Y. Hayashi
所属名(日本語)	:株式会社ジェイテクト
Affiliation (English)	: JTEKT CORPORATION.
キーワード/Keyword	:膜加工・エッチング、ICP-RIE、 洗浄

ICP-RIE を用いた塩素ガスによるエッチング時の後洗 浄方法を検討した。

<u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 ICP エッチング装置

# 【実験方法】

被エッチング対象膜を成膜したウェハに、ハードマスク となるプラズマ TEOS 膜を成膜し、フォトリソ及び RIE に て TEOS 膜をパターニングし、レジストを除去した。

このウェハに対し、ICP-RIEを用いて以下の条件でエ ッチングした。

- ・ ガス:Cl2 4sccm
- ・ 圧力:0.25Pa
- ・ 上部 RF:70W
- 下部 RF:20W

このエッチング済みウェハに対し、SPM、APM、HPM、 DHF 洗浄を施し、エッチング面を AFM にて測定した。 <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

洗浄前の測定結果を Fig.1 に、洗浄後の結果を Fig.2 に示す。測定結果より、洗浄前はエッチ面・非エッチ面共 に異物が付着し、特にエッチ端に大量の異物が付着して おり、数十 nm 隆起していることが分かる。

これに対し、洗浄後の測定ではこれらの異物がすべて 除去され、被エッチング膜成膜直後のフラットな面が得ら れた。

この結果から、ICP-RIEを用いた Cl2 ガスによるエッチ ングを行った際は、各種洗浄にて異物の除去工程を実施 する必要があることが分かった。





Fig.1 Before cleaning.



Fig.2 After cleaning.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし。

- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0098
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:微細加工プロセスを利用した光学素子の作成
Program Title (English)	: Fabrication of optical element
利用者名(日本語)	:稻田雅宣,北居幸子
Username (English)	: <u>M. Inada</u> , S. Kitai
所属名(日本語)	:ソニーグローバルマニュファクチャリング&オペレーションズ株式会社
Affiliation (English)	Sony Global Manufacturing & Operations Corporation
キーワード/Keyword	:膜加工・エッチング、微細光学素子、マイクロレンズアレイ

微細構造光学素子は、医療や通信、レーザー光学、計 測システム、3Dイメージングや光コンピューティングなど、 様々な用途に活用されている。それぞれの用途に応じて、 微細構造の配列や形状、サイズ、曲率などは、任意のも のが必要となる。そこで、本実験では、名古屋大学の微細 加工プラットフォームの設備を利用して、微細構造光学素 子の一つであるマイクロレンズアレイの作成を行った。

# 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】3元マグネトロンスパッタ装置、RIE エッチング装置、スパッタリング装置一式

# 【実験方法】

フォトリソグラフィを用いて、石英基板上にマイクロレン ズの形状を作成。その後、反応性イオンエッチングを用い て、レジストごと石英基板のエッチングを行った。作成した マイクロレンズアレイは、スパッタ装置を用いて、必要部分 に遮光を行った。イオンエッチングの条件は、Table 1 に 示す。

	RF Power (W)	Gas	Flow Rate (SCCM)	Pressure (Pa)
No.1	150	CF4	20	5
No.2	150	CF4/02	36/10	2

Table.1 Ion etching recipes.

レジスト(ノボラック系樹脂)と石英基板のエッチング比は、事前実験により、

・No.1 石英/レジスト=0.38/1

・No.2 石英/レジスト=0.30/1

であったため、このエッチング比を考慮して、初期形状の 作成を行った。

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

作成したマイクロレンズアレイの顕微鏡写真を Fig.1 に 示す。各条件でイオンエッチングした後のレンズ断面プロ ファイルの一部を Fig. 2 に示す。レンズ形状の測定には、 三鷹光器株式会社の NH-3 を用いた。断面プロファイル の測定結果より、イオンエッチング条件の No.2 では、レン ズの表面粗さが粗くなっていることが分かった。

1000	000	200	0000	100	d
1000	000	000		000	500
FØØØ	000	200		100	DOC
1000	1000	200	2000		
rooo	1000	200	2000	1000	200
rooo	( ) O O O	200	2000	1000	$\overline{\mathcal{O}}$
YOYO	(DOD)	NO OG	2000	100	200
1000	1000	200	2000	1000	200
VOOD	( a a a a	200	2000	ÕÕ	500
1000	1000	200	2000	1000	360
Yaaa	1000	2000	2000	ÕÕ	-60
1000	666	200	2000	ÓČĆ	~~~
1000	(a'a'a'	200	2000	CC	22
Jalala	In an	a Tailad	- F. F. F.	1 M 1 M 1	

Fig. 1 Picture of Microlens arrays.



Fig. 2 Microlens array surface by different conditions No.1 and No.2.

# <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし。

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。

#### 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0106
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:天文観測用の接合型 Ge 遠赤外線検出器の超薄層化・高感度化への挑戦
Program Title (English)	:Development of ultra-thin and high sensitive far-infrared Ge detectors for
	astronomical observations
利用者名(日本語)	: <u>鈴木仁研</u> ,花岡美咲、斎藤太志
Username (English)	: <u>T. Suzuki</u> , M. Hanaoka, F. Saito
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院理学研究科
Affiliation (English)	: Graduate School of Science, Nagoya University
キーワード/Keyword	:形状・形態観察、熱処理、切削

天文観測のためのゲルマニウム(Ge)を用いた遠 赤外線検出器の開発を進めている。高い光感度を得 るためには、Ge 層を 1μm 程度まで極薄化する必要 がある。Si で確立しているスマートカットの技術を Ge に応用し、Ge 層の極薄化に挑戦する。今回、Ga をドープした Ge (Ge:Ga)ウエハに接合した高純度 Ge ウエハに対してスマートカットを行うため、急速 加熱処理装置を使用した。結果、接合面から期待通 りの厚さ(1.6 μm)で、加熱によるクラックが生じたこ とから、高純度 Ge の極薄化の見通しが得られた。 2. 実験(Experiment)

【利用した主な装置】原子間力顕微鏡、ダイシングソー 装置、急速加熱理装置、走査型電子顕微鏡 (SEM) 【実験方法】

Ge:Ga ウエハに水素イオンを注入 (エネルギー: 180 keV, フラックス: 2×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>) した高純度 Ge ウエハを 接合させた試料を製作し、急加熱理装置で 800℃・10 分 間の加熱を行った。

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

加熱により高純度 Ge の極薄化には及ばなかった。しかし、加熱後のウエハ断面観察から、加熱により、ウエハ 接合面から高純度 Ge 側へ 1.6 µm の厚さでクラックが形成されたことを確認した (Fig.1)。この厚さは、二次イオン質量分析よって得られた水素濃度のピーク位置と 一致している。これより、同エネルギーで水素イオン注入 を行うことで、厚さ 1.6 µm の高純度 Ge 層の形成が可能であることが分かった。

Ge のスマートカットを成功させるには、水素イオンフラ ックス 2×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> では不十分であることが明らかにな った。つまり、剥離に必要なクラックの形成には、Ge 中に 取り込まれた水素原子が熱処理によりガス化し、熱膨張 することで Ge に亀裂を生じさせる必要がある[1]。そこ で、注入した水素が全てガス化することを仮定した場合、 理想気体の状態方程式から要求される水素イオンのフラ ックスは、5×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> であった。今後、前述のフラックスで 水素イオン注入を行うと共に、Ge:Ga/Ge ウエハに Si ウエ ハも接合することで熱応力も与え、確実な剥離を試みる。



Fig.1 SEM image for the cross-sectional view of the Ge/Ge:Ga interface after annealing.

#### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

·参考文献: [1] L.B.Freund, Appl. Phys. Lett. 70, 3519, (1997)

・共同研究者の宇宙科学研究所和田武彦助教、石丸貴 博様に感謝いたします。接合にご協力頂きました三菱重 工工作機械株式会社殿に感謝致します。イオン注入にご 協力頂きました神奈川大学の星野靖特別助教に感謝い たします。スマートカット技術をご教示頂きました東京大学 竹中充 准教授に感謝いたします。

・競争的資金名: リーディング大学院フロンティア宇宙開 拓リーダー養成プログラム研究拠点形成費等補助金(平 成 29 年度・花岡)

<u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>:

- なし。
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0108
利用形態	:技術代行
利用課題名(日本語)	:非空間反転対称磁性体の作製と新規スピン光機能の探索
Program Title (English)	: Fabrication of noncentrosymmetric magnets and exploration of novel
	spin-photonics functionality
利用者名(日本語)	:小林隆嗣,佐藤佳史,松原正和
Username (English)	:T. Kobayashi, Y. Sato, <u>M. Matsubara</u>
所属名(日本語)	:東北大学大学院理学研究科
Affiliation (English)	:Graduate School of Science, Tohoku University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、膜加工・エッチング、光メタマテリアル、磁気光ガルバノ効果

光の波長より十分に小さな構造を持つ人工物質(メタマ テリアル)を用い、自然界に存在する物質では実現できな い光学応答を生み出すことが可能となっている。現在、メ タマテリアルを用いた光-物質機能の制御は非線形光学 応答の領域にまで拡大してきており、このような「非線形メ タマテリアル」の開発は新規光-物質機能の開拓に向け 大きな可能性を秘めている。

本研究では、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた非線形メタマテリアルを用いた新規なスピン光機能を開拓するために、空間反転対称性の破れを人工的に導入した種々の非反転対称磁性体メタマテリアル(マルチフェロイックメタマテリアル)を作製し、その機能の検証を行った。

# <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

電子線露光装置、8元マグネトロンスパッタ装置、 ECR-SIMS エッチング装置、原子間力顕微鏡

【実験方法】

マグネトロンスパッタ、電子線露光装置、エッチング装置を用いて、空間反転対称性の破れを導入した磁性体メ



Fig.1 Atomic force microscopy image of artificial noncentrosymmetric magnets.

タマテリアルを作製した。それらの試料を用いて、磁気光 ガルバノ効果や光第二高調波発生などの非線形光学応 答を研究室の光学系を用いて調べた。

<u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

垂直磁化を持つ強磁性金属として知られている Co/Pt 多層膜に、数百ナノメートル周期の構造を描画した。作製 した試料の典型的な原子間力顕微鏡像(Fig. 1)が示すよ うに、非反転対称構造を有する磁性体メタマテリアルをほ ぼ設計通り作製することに成功した。これらの試料を用い、 磁気光ガルバノ効果を測定したところ、外場を加えること なく(ゼロバイアスで)光照射のみによりスピン偏極電流の 生成と方向を制御することに成功した。これらの結果、スピ ン光機能の新規開拓に非反転対称磁性体が有効である ことが分かった(学会発表 (1))。

# <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・本研究の一部は、科学研究費補助金 若手研究(A)
17H04844「非線形光学プローブによる室温人エマルチフェロイック物質の開拓と新機能創出」により行われた。
・本研究を遂行するにあたり多大なご協力を頂きました名古屋大学工学研究科の加藤剛志准教授、名古屋大学未来材料・システム研究所の岩田聡教授に御礼申し上げます。

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

- (1)小林隆嗣,富樫拓也,加藤剛志,岩田聡,松原正和, 日本物理学会第73回年次大会,平成30年3月23
   日.
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0109
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:強誘電体薄膜キャパシタ向け白金電極の作製と評価
Program Title (English)	: Fabrication and evaluation of Pt electrodes for ferroelectric thin film capacitors
利用者名(日本語)	:山田智明,松尾翔吾
Username (English)	: <u>T. Yamada</u> , Shogo Matsuo
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
キーワード/Keyword	:強誘電体, キャパシタ, 電極, リソグラフィ・露光・描画装置

強誘電体は高い誘電率を示すことから,薄膜キャパシ タへの応用が期待されている.また,薄膜キャパシタ構造 を作製することで,本来のキャパシタ用途のみならず,自 発分極の反転を利用した不揮発性メモリや,電気熱量効 果を利用した小型冷却デバイスなどへの応用も期待でき る.

強誘電体薄膜のキャパシタ特性は,結晶性, 歪み, 配 向など, 薄膜自体の構造に影響されるだけでなく, 電極の 種類や界面の接合状態など, 電極の特性にも大きく左右 されることが知られている. そのため, 薄膜の特性を明ら かにするためには, 高品質な電極の作製が必須である. 本研究では, 上部電極の材料として, 仕事関数や安定性 の観点から白金を選択し, これを強誘電体薄膜の表面に リフトオフプロセスで作製することを目的とした.

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】

レーザー描画装置,フォトリングラフィ装置 【実験方法】

まず,研究室のパルスレーザー堆積装置を用いて, SrTiO3単結晶基板上に下部電極として SrRuO3薄膜, 強誘電体層として (Ba, Sr)TiO3薄膜を堆積した.

次に, 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 で設計したネガフォトレジスト用マスクパタ ーンを描画した後, Cr エッチングを行い, 上部電極用の フォトマスクを作製した.

上記の強誘電体 (Ba, Sr)TiO3 薄膜試料表面に, ネガ フォトレジスト(ZPN1150)を塗布し, 作製したフォトマスク を用いて露光及び現像を行った. その後, 白金薄膜を電 子ビーム蒸着法もしくは DC スパッタリング法で堆積し, リ フト・オフを行った. 作製したレジストパターンおよび電極 の成形状態を顕微鏡で観察した.

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

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 グについては,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では, 昨年度までの実験で得られた知見を元に,スピンコート回 転数 3000 rpm, プリベイク 90°C, 90 秒,露光時間 10 秒, PEB 110°C, 60 秒,現像時間 70 秒とすることで,欠陥の ないレジストパターンが得られた.その後,電子ビーム蒸 着法もしくは DC スパッタリング法で厚み 30~50 nm の自 金薄膜を成膜し,リフト・オフを行った結果,欠陥のない自 金の上部電極構造が作製できることが分かった.

作製した強誘電体(Ba, Sr)TiO3薄膜キャパシタ構造の 特性をLCRメータで評価した.その結果,強誘電体の歪 みから予想される相転移温度近傍で静電容量が最大値 を示し,その時の損失も0.2以下であったことから,本プロ セスにより,強誘電体薄膜キャパシタ構造に適した白金上 部電極が作製できたことが明らかになった.

# <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし.

- <u>5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)</u> なし.
- <u>6. 関連特許(Patent)</u>なし.

課題番号	:F-17-NU-0110
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:GaN 選択成長用基板に向けた RIE 加工
Program Title (English)	:RIE process for selective area growth of GaN
利用者名(日本語)	:熊谷直人
Username (English)	: <u>N. Kumagai</u>
所属名(日本語)	:産業技術総合研究所 中部センター 窒化物半導体先進デバイスオープンイノベーション ラボラトリ
Affiliation (English)	:GaN Advanced Device Open Innovation Laboratory(GaN-OIL), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST) Chubu
キーワード/Keyword	:膜加工・エッチング、選択成長、GaN、マイクロ LED

近年次世代ディスプレイへの応用に向けて、窒化物 半導体によるマイクロ LED が注目されている。マイクロ LED の実現を目指し、GaN 上の SiO2 マスクに 200nm 径に開口加工を施して、窒化物半導体の選択成長用テ ンプレート基板を作製する。電子線露光により描画された パターンに対し、RIE 装置を用いて、SiO2 膜に円形の開 口加工を行った。

# <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 RIE エッチング装置 【実験方法】

サファイア基板上に MOCVD で成長した GaN 上にプラ ズマ CVD で SiO<sub>2</sub>を 110nm 製膜し、電子線露光による  $\phi$ 200nm の三角格子配置のパターン描画を行った。これ らを反応性イオンエッチング(RIE) 加工し、SiO<sub>2</sub>膜に開 口部を作製した。RIE 加工は O<sub>2</sub>:10sccn と CF4:36sccm の混合ガスでプラズマを発生し、パワーは 150W、圧力は 2Pa の条件で行った。この条件では 42nm/min のエッチ ングレートである。SiO<sub>2</sub>の完全開口を図り、エッチング時 間は膜厚 50~60nm に応じて、1 割増を想定して、行っ た。

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig.1 は RIE 後、GaN 初期成長時の断面 SEM 像で ある。断面径が約 250nm であることが確認できる。



Fig. 1 The cross-sectional SEM image of openings of  $SiO_2$  mask on GaN after the initial GaN growth.

Fig.2にFig.1とは別の基板を使用し、開口部にMOCVD 選択成長により形成したGaN六角錐台構造の断面SEM 像を示す。



Fig. 2 The cross-sectional SEM image of GaN. frustum on the opening pattern.

SEM 観察結果から、RIE によりSiO2マスクに選択成長に 適した開口部の加工が出来る事を確認できた。Fig.2中の パターン径は約275nmであった。これらの結果から再現 性良くRIE による開口処理ができている事が示された。

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>



# <u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

- 熊谷 直人、高橋 言緒、Cong Guangwei、王 学論、 清水 三聡, "高指向性マイクロ LED に向けた微小 発光源の選択成長(2)", 第 65 回応用物理学会春季 学術講演会, 18a-E202-10 (2018).
- (2) 熊谷直人、王学論、「GaN 指向性マイクロ LED の開発」、InterOpto 展 2017、幕張メッセ 国際展示場
   (2017.10).
- 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0113
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:オーステナイト系ステンレス鋼の不均一変形挙動に関する研究
利用者名(日本語)	:山田英史
Username (English)	: <u>H. Yamada</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学工学部
Affiliation (English)	:School of Engineering, Nagoya University

現在使用されている構造材料の多くは多結晶体である。 そのため、多結晶材料の力学特性を理解することは重要 である。材料の力学的特性に関する研究は、材料の微視 的な構造の性質を理解するだけでなく、巨視的な材料の 性質との関係を明らかにする必要がある。

本研究では、走査型顕微鏡を用いて、オーステナイト 系ステンレス鋼の塑性変形の挙動を観察した。

# 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡 【実験方法】

本研究では SUS310 を用いた。表面を研磨、エッチン グを施した試料の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。 加速電圧は 10kV、ワーキングディスタンス(WD)は 20mm と一定の条件とし観察を行った。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

試料の変形前の撮影画像を Fig.1 に示す。Fig.1 より、 試料の変形前の結晶粒径は約 30μm であることがわかった。



Fig.1 surface image.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

# ·参考文献

- 1) 鶴園弘明, 鹿児島大学, 修士論文, 2017
- 出水享、松田浩、戸次翔、森崎雅俊、内野正和、伊藤幸広、森田千尋,デジタル画像相関法のひずみ計測向上に関する基礎的研究,土木学会論文集A2(応用力学), Vol.68, No.2(応用力学論文集Vol.15), I\_683-I\_690, 2012
- 3) 土田紀之、ステファヌスハルヨ、大貫貴久、友田陽, 鉄鋼材料の応力一ひずみ曲線,鉄と鋼, Vol.100, No.10, 2014
- ·用語説明
  - 1) オーステナイト系ステンレス鋼

オーステナイト系ステンレス鋼とは、常温でオーステナ イトを主要な組織とするステンレス鋼である.通常は常 温ではオーステナイトは残存しないが、Niなどの合金 元素を添加することでオーステナイトが安定化して常 温で存在するようになる.約920°C~1150°C 程度まで 材料温度を上げ、材料全体をオーステナイト化させて、 合金元素を十分に固溶させた後に急冷すると得ること ができる.

# <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。

# 6. 関連特許(Patent)

課題番号	: F-17-NU- 0116
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:光応答性ブロック共重合体薄膜の配向制御と応用
Program Title (English)	: Orientational control of microphase separated structures in photoresponsive
	block copolymer thin films.
利用者名(日本語)	:大塚裕実 <sup>1)</sup> , 永野修作 <sup>2)</sup> , <u>関隆広 <sup>1)</sup></u>
Username (English)	:Y. Otsuka <sup>1)</sup> , S. Nagano <sup>2)</sup> , <u>T. Seki<sup>1)</sup></u>
所属名(日本語)	:1) 名古屋大学大学院工学研究科,2) 名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー
Affiliation (English)	:1) Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2) Venture Business
	Laboratory, Nagoya University
キーワード/Keyword	:膜加工・エッチング、ブロック共重合体、directed selfassembly

当研究室では、アゾベンゼ側鎖を持つ光応答性ブロック共重合体を用いた、ミクロ相分離構造の光配向制御を行っている[1]。かご型シルセスキオキサン側鎖高分子ブロック(PPOSS)含有ブロック共重合体は、POSS 成分の酸素プラズマに対するエッチング耐性から、ブロック共重合体リソグラフィ材料として有用であることが報告されている[2]。本研究では、光応答性高分子(P(CB-rAz))とPPOSS からなるジブロック共重合体(P(CB-rAz)-b-PPOSS)のミクロ相分離構造を光一軸配向し、酸素の反応性イオン・エッチング(O<sub>2</sub> RIE)による薄膜中のP(CB-rAz)成分(液晶ドメイン)の選択的エッチングを試みた。その結果、ミクロ相分離構造に対応する数ナノの凹凸差を持つナノパターンを得た。

# 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 RIE エッチング装置

【実験方法】P(CB-*r*-Az)-*b*-PPOSS を合成し、膜厚約 17 nmの薄膜を調製した。液晶温度下にて偏光子を介した 436 nmの可視光を薄膜に照射し、ミクロ相分離構造の 一軸配向膜を作製した。O<sub>2</sub> RIE にてこの薄膜を処理し、 原子間力顕微鏡(AFM)によるミクロ相分離構造の topo 像観察よりミクロ増分離モルフォロジーを評価した。 3. 結果と考察(Results and Discussion)

P(CB·rAz)および PPOSS のそれぞれのホモポリマー 薄膜を O<sub>2</sub> RIE 処理することでエッチングレートを検討し、 PPOSS に対する P(CB·rAz)のレート比が14倍となる条 件(出力 50 w, O<sub>2</sub> 流速 10 sccm, 圧力 2Pa)に設定した。 その条件にて時間 20 s にて光一軸配向した P(CB·rAz)-*b*·PPOSS 薄膜を処理し、AFM 観察を行っ た。O<sub>2</sub> RIE 処理前後の P(CB·rAz)-*b*·PPOSS 薄膜の AFM 観察結果を Fig. 1 に示す。照射前では、凹凸差が 1 nm 以下程度のミクロ相分離由来のモルフォロジーが、 RIE 処理後では、4 nm 以上の凹凸差を示し、液晶ドメインの選択的なエッチングが行われていることがわかる。



Fig. 1 Topographical AFM images and height profiles of a photoaligned  $P(CB \cdot r Az) \cdot b \cdot PPOSS$  film before (a, b) and after O<sub>2</sub> RIE (c, d), respectively. The bidirectional allows and red lines indicate the electric filed of the irradiated linear polarized light and extracted parts for the left height profiles, respectively.

# 4. その他・特記事項(Others)

·参考文献

[1] S. Nagano et al., Angew. Chem. Int Ed. 51
5884-5888 (2012). [2] T. Hayakawa et al., Macromolecules, 42 8835-8843 (2009).

# ·競争的資金名

科学研究費 基盤研究(S)「自由界面のトリガー効果に基づく高分子膜の増幅的変換プロセスの創出」

<u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。

# 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0118
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:Al2O3/BN 複合材料の微細組織と熱伝導率に関する研究
Program Title (English)	: Research of the thermal conductivity and the microstructure of $\mathrm{Al_2O_3/BN}$
	composite
利用者名(日本語)	:市川諒, <u>山下誠司</u>
Username (English)	:R. Ichikawa, <u>S. Yamashita</u>
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,
キーワード/Keyword	:複合材料、Al2O3、BN、形状・形態観察

耐熱性、精密加工性、電気絶縁性に優れるマシナブ ルセラミックスは、例えば半導体の検査治具として、 我が国のものつくりを支えている。当該部材には、従 来、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)や窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)中に窒化ホ ウ素 (Boron Nitride、以下 BN) 粒子などの層状化合 物を添加し、ホットプレスで成形・緻密化した材料が 使用されてきた。ここで窒化ホウ素粒子は、母相と濡 れ難く焼結を阻害し適度な欠陥となるとともに、固体 潤滑作用を有することが加工性の向上に効果をもた らすと考えられる。しかし、これらが材料組織中で凝 集した状態で存在すると、それらは大きな欠陥となり、 材料強度ならびに加工精度の著しい低下を招く。すな わち高強度と加工性を両立させたセラミックスを得 るには、分散粒子やその周辺に存在する空隙をより小 さくし、均一に分散させるだけでなく、粒界破壊を示 す材料の場合、母相を構成する結晶粒子サイズの微細 化が必要である。また、加工時には切削工具と材料と の摩擦により切削熱が発生し、切削熱が高くなるほど 材料強度が低下し、切削工具の寿命が短くなる。この ため、被切削材料の熱伝導率が高い方が外部に熱が放 出されやすく、工具の寿命を長くすることができる。 本研究では、Al2O3/BN 複合セラミックスを対象とし て一連の検討を行った。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡

# 【実験方法】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(平均粒径:100 nm)を主成分原料として、h-BN 粉末(平均粒径:3 µm)、蒸留水及びバイ

ンダーを混合し、射出成形によりペレット状成形体を 作製した。得られた成形体を乾燥後、大気及び窒化雰 囲気下、1600°C~1800°C で焼成を行った。得られた 試料の表面に極細ドリルを用いて、穴加工を施した。 作製した試料断面の微細組織を走査型電子顕微鏡で 観察し、得られた画像から結晶粒径及び加工穴の直径 を測定した。

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

得られた焼結体の断面(鏡面加工)の SEM 観察結果 から、h-BN 粒子は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 母相中に均一に分散しており、 添加量の増加に伴い、高温での焼結においても粒成長抑 制効果が確認された。また、h-BN 添加に伴い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相と の界面に気孔が形成しているのが観察され、熱伝導率の 低下の原因であることが示唆された。

#### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・日比科学技術振興財団 研究助成「微粒子吸着構造を 利用した h-BN 複合セラミックヒートシンク材の開 発」

# <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。

#### 6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0121
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:バイオ燃料電池を搭載した超小型自己泳動マイクロロボットへの挑戦
Program Title (English)	:Challenge of Self-Propelled Swimming Micro-robot Having Biofuel Cell
利用者名(日本語)	:山中俊郎, <u>益田泰輔</u>
Username (English)	:T. Yamanaka, <u>T. Masuda</u>
所属名(日本語)	:名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English)	:Graduate school of Eng., Nagoya University
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置,形状・形態観察,マイクロロボット

バイオ燃料電池を搭載した新規マイクロ泳動ロボットを 提案し、マイクロスケールのプロトタイプを開発する.プロト タイプを用いた実験により、その生成速度を実証・評価し、 生体医用マイクロロボットシステムの要素技術として完成 させる事に挑戦するのが目的である.

本機器利用ではその基本的な製造プロセスの検討を 行う.特にマイクロスケールの3次元的な形状の作成にお いて,必要なパラメータ条件,可能な形状,形状精度,最 小サイズを特定する.

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】3次元レーザ・リソグラフィシステム 一式,スパッタリング装置一式,走査型電子顕微鏡,両面 露光用マスクアライナ,レーザ描画装置一式 【実験方法】

洗浄したガラス基板に UV 硬化性フォトレジスト SU-8 をスピンコートによって塗布し、ソフトベークを行う.

3次元レーザ・リソグラフィシステム一式にガラス基板を 設置し、予め作成したプログラムに基づいて、レジスト内を フェムト秒レーザで3次元的に走査し、単純な形状(ピラ ー、チューブ形状など)のマイクロ構造体となるよう局所的 に露光を行う.

ガラス基板をポストベークし,現像液による現像,及び イソプロピルアルコールによる洗浄を行い,乾燥の後,マ イクロ構造体を,光学顕微鏡で観察する.

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

3次元レーザ・リソグラフィシステム一式により、ほぼ所 望の形状の3次元的なマイクロ構造体が得られた.

現在,より高精度の形状を得るため,レーザパワー,ス キャンスピードを変化させ,前記と同様の実験を行い,形 状の最適化を行っている.また最小化可能なサイズを判断する検討を行っている.

- <u>4. その他・特記事項(Others)</u>
- ・日本学術振興会,科学研究費助成事業,挑戦的研究 (萌芽), "バイオ燃料電池を搭載した超小型自己泳動 マイクロロボットへの挑戦", JP17K18853
- <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし.

#### 6. 関連特許(Patent)

なし.

課題番号	:F-17-NU-0124
利用形態	:機器利用、技術相談
利用課題名(日本語)	:ガラス上へのエッチング用マスク作製法の検討
Program Title (English)	: Micro-fabrication of etching mask on glass substrate
利用者名(日本語)	: <u>小高秀文 <sup>1)</sup>, Thi-Thuy-Nga Nguyen <sup>2)</sup></u>
Username (English)	: <u>H. Odaka</u> <sup>1)</sup> , T. Nguyen <sup>2)</sup>
所属名(日本語)	:1) AGC 旭硝子(株)2) 名古屋大学未来社会創造機構
Affiliation (English)	:2) Asahi Glass, Co. Ltd.2) Nagoya University,
キーワード/Keyword	:リソグラフィ・露光・描画装置、成膜・膜堆積、ガラス

ガラスに微細加工を行うことで機能デバイスの開発を目 指している。この中で、ガラス上にエッチング用のマスクを 作成する手法の検討が必要であり、微細加工プラットフォ ームの機器利用による、微細マスクパターンを試作した。 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】電子線露光装置、3元マグネトロン スパッタ装置

# 【実験方法】

3 元マグネトロンスパッタを用い、ガラス基板にク ロム層(50 nm)を成膜し、その上にレジスト ZEP520Aを400 nm スピンコートし,電子線露光に より微細パターンを形成した。

# <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

Fig1 はスパッタ成膜した Cr (50 nm) 上に電子線露光 により試作したレジストパターンの光学顕微鏡像である。 中央部にライン/スペース構造を試作し、光学顕微鏡レ ベルでの観察から、設計通りの構造が得られていると考え られる。今後、走査電子顕微鏡によるレジスト構造のより 微細な観察とともに、メタル層のエッチングを行う予定であ る。



Fig.1 Optical micrograph of resist pattern.

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし。

<u>5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)</u>

なし。

6. 関連特許(Patent)

課題番号	:F-17-NU-0128
利用形態	:機器利用
利用課題名(日本語)	:セルロースナノファイバー川ン酸カルシウム複合体の微細構造観察
Program Title (English)	:Observation of Microstructure of Cellulose Nanofiber/Calcium Phosphate
	Composite
利用者名(日本語)	: <u>中村仁</u>
Username (English)	: <u>J. NAKAMURA</u>
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
キーワード/Keyword	:セルロースナノファイバー、リン酸カルシウム、複合体、形状・形態観察、分析

骨の細胞外マトリックスは常温、常圧、ほぼ中性の 環境下で作り出される天然の有機/無機複合体である。 骨の機械的強度は、コラーゲンのナノ繊維の束に、リ ン酸カルシウムの一種であるヒドロキシアパタイト (HAp)の微細な結晶が巧みに複合化された精緻な三 次元構造であることに由来する。骨の細胞外マトリッ クスに類似した構造を環境低負荷な方法で構築する バイオミメティックなプロセスは、新しい複合材料を 合成する手法として興味深い。

本研究では、有機高分子のナノ繊維とリン酸カルシ ウムの結晶が複雑に絡み合った構造を持つ複合体の 作製を試みた。有機高分子としてセルロースを用い、 原料混合物を 100°C 以下の処理により複合体とする ための作製条件を探索した。複合体の微細構造を走査 型電子顕微鏡を用いて観察することで、有機高分子/ 無機結晶の詳細な絡み合い構造を調べた。

#### <u>2. 実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡 【実験方法】

リン酸カルシウム系化合物を出発原料にしてスラ リーを作製し、これにセルロースナノファイバーを含 有する水溶液を加え、自動乳鉢で撹拌混合した。混合 物の水分を自然乾燥で取り除いた後に、混合粉末を平 板状に成形した。この試料をガラス製容器中に入れ、 水蒸気が飽和した条件で静置し、100°C以下の所定の 温度で処理した。処理後の試料を室温にて乾燥し、セ ルロースナノファイバー/リン酸カルシウム複合体を 得た。試料の結晶相をX線回折にて同定した。試料の 破断面を作成し、スパッタ法で白金をコーティングし た後に S-4300 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて微細 構造を観察した。

#### <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

試料の結晶相に HAp が検出され、リン酸カルシウム 系化合物のスラリーから HAp が形成されることが分 かった。試料の破断面を SEM で観察した結果 (Fig.)、 試料の破断面には、幅 30 nm 以下の屈曲した繊維と直 径 60~100 nm の柱状の粒子が絡み合っている様子が観 察された。幅 30 nm 以下の屈曲した繊維はセルロース ナノファイバーの形態、直径 60~100 nm の柱状粒子は HAp の形態によるものと推察される。



Fig. SEM image of fractured surface of cellulose nanofiber/calcium phosphate composite.

### <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

・本研究は文部科学省卓越研究員制度の補助により行われた。

# <u>5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)</u>なし。

# <u>6. 関連特許(Patent)</u>

7. 他機関との交流

(Reports of Collaborations)

- 「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
- 「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
- 「カーボンナノチューブ薄膜の電極応用」 (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 豊田合成(株) 竹中 靖博
- 「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
- 6. 「カーボンナノチューブの成長とバイオセンサ応用」 (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 高等研究所 杉目 恒志
- 7. 「カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの放射線環境下における特性評価」 (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 東京電機大学 理工学部 石井 聡
- 8. 「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

- 9. 「グラフェン電子エミッタの電子スピン偏極度の測定およびアトムプローブ分析」 (共同研究)
   工学研究科 量子工学専攻 齋藤弥八,中原 仁
   三重大学・工学研究科 永井滋一
   グラフェンの端から<sup>π</sup>電子をトンネル効果により真空中へ電界放出させ、そのスピン 偏極度をモット検出器により測定し、グラフェン端における電子スピン状態を明らか にする。また、グラフェン端の電子状態は端を修飾する官能基の種類に強く依存する ので、端に存在する官能基を電界電離させ、飛行時間型質量分析計により分析する。
- 10. 「有機分子性物質の物性に関する共同研究」
  - (共同研究)

工学研究科 応用物理学専攻 岸田英夫、中村優斗 吉田幸大(京都大学)、前里光彦(京都大学)、矢持秀起(京都大学)、大塚晃弘(京 都大学)、中野義明(京都大学)、齋藤軍治(豊田理化学研究所)

- 11. 「強相関電子系物質の光物性に関する共同研究」
  - (共同研究)

工学研究科 応用物理学専攻 岸田英夫、中村優斗 岩井伸一郎(東北大学)、伊藤弘毅(東北大学)、川上洋平(東北大学)

12. 「有機電荷移動錯体の電場応答および光物性に関する共同研究」 (共同研究)

工学研究科 応用物理学専攻 岸田英夫、中村優斗

佐々木孝彦(東北大学)、井口敏(東北大学)、橋本顕一郎(東北大学)、米山直樹 (山梨大学)

- 「ナノカーボン複合材料の合成に関する共同研究」 (共同研究)
   工学研究科 応用物理学専攻 岸田英夫、小山剛史 吉田幸大(京都大学)、齋藤軍治(豊田理化学研究所)
- 14. 「ナノカーボン物質の光物性に関する共同研究」

(共同研究)

工学研究科 応用物理学専攻 岸田英夫、小山剛史 吾郷浩樹(九州大学)、河原憲治(九州大学)

- 15. 「ナノカーボン物質の光物性に関する共同研究」
   (共同研究)
   工学研究科 応用物理学専攻 岸田英夫、小山剛史
   岡田晋(筑波大学)
- 16. 「RAFT カチオン重合と光 RAFT ラジカル重合を用いた星型ポリマーの合成」 (共同研究) 工学研究科 有機・高分子化学専攻 上垣外正己、佐藤浩太郎、内山峰人 豪州・メルボルン大学 化学生物工学科 G. G. Qiao, T. McKenzie RAFT カチオン重合と光 RAFT ラジカル重合を組み合わせて、ビニルエーテルとアクリル 酸エステルから成る新規星型ポリマーの合成を行った。
- 17.「リビングラジカル重合とカチオン重合によるフッ素系モノマーとビニルエーテル共 重合体の合成」 (共同研究) 工学研究科 有機・高分子化学専攻 上垣外正己、佐藤浩太郎、内山峰人 仏国・モンペリエ シャルル・ジェラール研究所 Bruno Améduri, Vincent Ladmiral, Marc Guerre RAFT ラジカル重合と RAFT カチオン重合を組み合わせて、フッ素系モノマーとビニルエ ーテルから成る新規共重合体の合成を行った。
- 18. 「シラン化合物とチオールを用いた RAFT 末端の水素化」

   (共同研究)
   工学研究科 有機・高分子化学専攻 上垣外正己、佐藤浩太郎、内山峰人
   株式会社クラレ 井田大嗣
   RAFT 重合により得られたポリマー末端を、触媒量のチオールの存在下でシラン化合物
   により水素化することで、効率的にチオエステル末端の除去が可能となった。
- 19. 「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 生命分子工学専攻 馬場嘉信

オランダ トウェンテ大学 Albert van den Berg 教授

細胞中の遺伝子のバイオロバストネスを解析するための新規デバイス開発を進め論文 発表した。

- 20. 「DNA 超高感度検出デバイスに関する研究」

   (共同研究)
   工学研究科 生命分子工学専攻 馬場嘉信
   スウェーデン ストックホルム大学 Mats Nilsson 教授
   DNA を超高感度検出できるナノデバイスを開発し、論文発表した。
- 21. 「遺伝子解析技術開発に関する研究」

   (共同研究)
   工学研究科 生命分子工学専攻 馬場嘉信
   大阪大学産業科学研究所 川合知二教授
   遺伝子の解析を超高速化できるナノデバイスを開発し、特許出願するとともに、論文を 発表した。
- 22. 「エアロゾル解析技術開発に関する研究」
  (共同研究)
  工学研究科 生命分子工学専攻 馬場嘉信
  九州大学先導化学研究所 柳田剛教授
  エアロゾルの解析を超高速化できるナノデバイスを開発し、特許出願するとともに、論
  文を発表した。
- 「シンクロトロン放射光ビームラインの運用支援」 (協定に基づく支援)
   シンクロトロン光研究センター 渡邉信久 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を実施した.
- 24. 「新規抗 HIV 薬の開発に向けた HIV 関連蛋白質の構造研究」

(共同研究)

シンクロトロン光研究センター 渡邉 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因子 APOBEC3 および vif, HIV の RNaseH の新規阻害剤開発にむけ、X 線結晶構造解析と変異体作製による機能解 析実験を継続して行っている.

25. 「有機過渡光電変換素子」

(共同研究)

理学研究科 物質理学専攻 横倉聖也・南条知紘・松下未知雄・阿波賀邦夫 日清紡ホールディングス 湯山佳菜子

有機ペロブスカイト半導体を活物質とし、日清紡から提供された種々のイオン液体を 絶縁分極層とした MSIM 型素子を作成した。VBL2 階実験室に設置の疑似太陽光源、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、光電流変換特性におけ るイオン液体の種類による影響を調べ、MSIM 型素子の光エネルギー変換への適用可能 性を検討した。

26. 「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 横倉聖也·阿波賀邦夫·松下未知雄

北海道大学大学院総合化学院 高橋幸裕・原田潤

VBL2 階実験室に設置の CVD 装置を用い、北大で作製した有機電荷移動錯体結晶の表面 に有機絶縁体薄膜(パリレン)を形成し、北大でその上から金を蒸着することでゲー ト電極を形成し、単結晶 FET 素子を作成した。様々な温度における FET 特性を測定し、 異なる温度領域で観察される FET 特性の変化について解明した。

27. 「Sr2V04 の軌道状態と磁性」

「欠損した三角格子を持つバナジウム酸化物の基底状態」

(共同研究)

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

早稻田大学先進理工学部 勝藤拓郎

軌道自由度を持つ強相関電子系では、スピン・軌道・電荷の三つの自由度が協奏して 興味深い物性を示す。さらに、幾何学的フラストレーションを持つと、多量体を形成 し、非磁性基底状態を持つ場合がある。欠損した三角格子を持つBal-xSrxV13018 はそ のような系の一つと考えられていたが、NMR 測定の結果、基底状態でも完全に非磁性化 されず、遍歴的な電子が存在することを見出した。

28. 「レニウム酸化物の物性」

(共同研究)

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

豊田理化学研究所 上田寛

レニウム酸化物の物性は、あまり研究されていない物質が多い。そのようなレニウム酸化物の中で、Sr7Re4019をとりあげ、電気抵抗と帯磁率の測定、および、Re核の核

四重極共鳴を用いて調べた結果、新奇な相転移を見出した。今後、他のレニウム化合物の物性についても調べる予定である。

29. 「分子集積膜の構造解析」

(共同研究)

VBL 永野修作

北陸先端科学技術大学大学院 長尾祐樹

・JAIST 長尾研にて作製した分子集積膜のX線散乱測定およびX線反射率測定による 構造解析を行っている。

30. 「プロトン伝導性ポリイミド配向膜の調製と構造評価」

(共同研究)

VBL 永野修作

北陸先端科学技術大学大学院 長尾祐樹

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

31. 「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。

32. 「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。

33. 「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。

34. 「多環芳香族化合物有機半導体の薄膜構造の解明」

(共同研究)

VBL 永野修作

東京農工大学大学院工学研究院 中野幸司

・東京農工大 中野研にて開発されたヘテロ環が縮環した様々な縮合多環芳香族半導体 蒸着膜の分子配向構造の解析を斜入射 X 線回折測定(GI-XRD)により行っている。

35. 「光応答性イオン分子集積体の in-situ 構造解析」

(共同研究)

VBL 永野修作

山形大学 山門 陵平

立命館大学 前田 大光

・立命館大学前田研にて開発されているアゾベンゼンカルボンキシレート誘導体テト ラブチルアンモニウム塩の光応答性および集合体の分子構造解析を行っている。

36. 「再沈法によって調製される p-n 半導体高分子微粒子の応用」

(共同研究)

VBL 永野修作

山形大学 増原 陽人

・p型およびn型の半導体高分子の複合微粒子に関する研究を行い、微粒子の構造解析、 光電荷分離状態など研究している。

37. 「高分子薄膜の構造解析」

(共同研究)

VBL 永野修作

企業との共同研究、技術指導

・斜入射法による高分子薄膜X線散乱測定を行い、高分子薄膜構造を解析する。

 「高分子光配向に関する研究」 (共同研究)
 VBL 永野修作 企業との共同研究、技術指導

・高分子構造体の光配向に関する研究を行う。

# 8. 発表論文リスト

(List of Published Papers)

# 8.1 原著論文

- N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, H. Okumura, "Modification of the surface morphology of 4H-SiC by addition of Sn and Al in solution growth with SiCr solvents", *J. Cryst. Growth*, 458, 37-43 (2017).
- K. Ishikawa, Y. Ito, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara, "Crystal Orientation Dependence of Precipitate Structure of Electrodeposited Li Metal on Cu Current Collectors, Cryst. Growth Des.", 17 (5), 2379-2385 (2017).
- 3. T. Isogai, S. Nakada, N. Yoshida, H. Sumi, R. Tero, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, "Phase transition process in DDAB supported lipid bilayer", *J. Cryst. Growth*, **468**, 88-92 (2017).
- 4. K. Murayama, T. Hori, S. Harada, S. Xiao, M. Tagawa, T. Ujihara, "Two-step SiC solution growth for dislocation reduction", *J. Cryst. Growth*, **468**, 874-878 (2017).
- 5. M. Matsumoto, H. Saitou, Y. Takeuchi, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara, "Morphology of AlN whiskers grown by reacting N 2 gas and Al vapor", *J. Cryst. Growth*, **468**, 576-580 (2017).
- T. Yamamoto, Y. Okano, T. Ujihara, S. Dost, "Global simulation of the induction heating TSSG process of SiC for the effects of Marangoni convection, free surface deformation and seed rotation", *J. Cryst. Growth*, 470, 75-88 (2017).
- K. Murayama, T. Hori, S. Harada, S. Xiao, M. Tagawa, T. Ujihara, "SiC solution growth on Si face with extremely low density of threading screw dislocations for suppression of polytype transformation", *Mater. Sci. Forum*, 897, 24-27 (2017).
- T. Hori, K. Murayama, S. Harada, S. Xiao, M. Tagawa, T. Ujihara, "Formation of basal plane dislocations introduced by collision of macrosteps on growth surface during SiC solution growth", *Mater. Sci. Forum*, 897, 28-31 (2017).
- S. Harada, G. Hatasa, K. Murayama, T. Kato, M. Tagawa, T. Ujihara, "Solvent design for high-purity SiC solution growth", *Mater. Sci. Forum*, 897, 32-35 (2017).
- 10. T. Yamamoto, N. Adkar, Y. Okano, T. Ujihara, S. Dost, "Numerical investigation of the transport phenomena occurring in the growth of SiC by the induction heating TSSG method", *J. Cryst.*

Growth, 474, 50-54 (2017).

- F. Ichihashi, T. Kawaguchi, X. Dong, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara, "Temperature dependence of carrier relaxation time in gallium phosphide evaluated by photo emission measurements", *AIP Advances*, 7 (11), 115314 (2017).
- H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, M. Maruyama, T. Ujihara, T. Omatsu, Y. Mori, "Plasmonic Heating-Assisted Laser-Induced Crystallization from a NaClO3 Unsaturated Mother Solution", *Cryst. Growth Des*, 17, 809-818 (2017).
- A. Tanaka, O. Barry, K. Nagamatsu, J. Matsushita, M. Deki, Y. Ando, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, "Facet dependence of leakage current and carrier concentration in m-lane GaN Schottky barrier diode fabricated with MOVPE", *Phys. Status Solidi A*, **214** (8), 1600829 (2017).
- A. Tanaka, Y. Ando, K. Nagamatsu, M. Deki, H. Cheong, B. Ousmane, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, "m-Plane GaN Schottky Barrier Diodes Fabricated With MOVPE Layer on Several Off-Angle m-Plane GaN Substrates", *Phys. Status solidi A*, 254, 1700645 (2017).
- S.-Y. Bae, K. Lekhal, H.-J. Lee, J.-W. Min, D.-S. Lee, Y. Honda, H. Amano, "Selective-area growth of doped GaN nanorods by pulsed-mode MOCVD: Effect of Si and Mg dopants", *Phys. Status Solidi B*, **254** (8), 1600722 (2017).
- 16. X. Yang, S. Nitta, K. Nagamatsu, S.-Y. Bae, H.-J. Lee, Y.-H. Liu, M. Pristovsek, Y. Honda, H. Amano, "Growth of hexagonal boron nitride on sapphire substrate by pulsed-mode metal-organic vapor phase epitaxy", *J. Cryst. Growth*, **482**, 1-8 (2018).
- K. Nagamatsu, S. Nitta, Z. Ye, H. Nagao, S. Miki, Y. Honda, H. Amano, "Decomposition of trimethylgalliumand adduct formation in ametalorganic vapor phase epitaxyreactor analyzed by high-resolution gasmonitoring system", *Phys. Status Solidi B*, **254** (8), 1600737 (2017).
- K. Matsumoto, T. Ono, Y. Honda, T. Yamamoto, S. Usami, M. Kushimoto, S. Murakami, H. Amano, "Reduction of Dislocations in GaN on Silicon Substrate Using In Situ Etching", *Phys. Status Solidi B*, **254**, 1700387, (2017).
- 19. X. Yang, S. Nitta, K. Nagamatsu, S.-Y. Bae, H.-J. Lee, Y. Liu, M. Pristovsek, Y. Honda, H.

Amano, "Growth of hexagonal boron nitride on sapphire substrate by pulsed-mode metalorganic vapor phase epitaxy", *J. Cryst. Growth*, **482**, 1-8 (2018).

- P. Kempisty, Y. Kangawa, A. Kusaba, K. Shiraishi, S. Krukowski, M. Bockowski, K. Kakimoto, H. Amano, "DFT modeling of carbon incorporation in GaN(0001) and GaN(000-1) metalorganic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 141602/1-5 (2017).
- L. Sang, B. Ren, M. Sumiya, M. Liao, Y. Koide, A. Tanaka, Y. Cho, Y. Harada, T. Nabatame, T. Sekiguchi, S. Usami, Y. Honda, H. Amano, "Initial leakage current paths in the vertical-type GaN-on-GaN Schottky barrier diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 122102/1-5 (2017).
- H. Kawai, S. Yagi, S. Hirata, F. Nakamura, T. Saito, Y. Kamiyama, M. Yamamoto, H. Amano, V. Unni, E. M. S. Narayanan, "Low cost high voltage GaN polarization superjunction field effect transistors", *Phys. Status Solidi A*, **214** (8), 1600834/1-10 (2017).
- S. Usami, R. Miyagoshi, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Kushimoto, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, "Effect of dislocations on the growth of p-type GaN and on the characteristics of p-n diodes", *Phys. Status Solidi A*, **214** (8), 11600837/1-5 (2017).
- 24. T. Tanikawa, K. Shojiki, R. Katayama, S. Kuboya, T. Matsuoka, Y. Honda, H. Amano, "Absolute technique for measuring internal electric fields in InGaN/GaN light-emitting diodes by electroreflectance applicable to all crystal orientations", *Appl. Phys. Express*, **10**, 082101/1-4 (2017).
- G. Ju, M. Tabuchi, Y. Takeda, H. Amano, "Role of threading dislocations in strain relaxation during GaInN growth monitored by real-time X-ray reflectivity", *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 262105/1-5 (2017).
- S.-Y. Bae, K. Lekhal, H.-J. Lee, T. Mitsunari, J.-W. Min, D.-S. Lee, M. Kushimoto, Y. Honda, H. Amano, "Selective-area growth of vertically oriented GaN nanostructures with a hafnium pre-orienting layer", *J. Cryst. Growth*, 468, 110-113 (2017).
- 27. H.-J. Lee, S.-Y. Bae, K. Lekhal, A. Tamura, T. Suzuki, M. Kushimoto, Y. Honda, H. Amano, "Orientation-controlled epitaxial lateral overgrowth of semipolar GaN on Si(001) with a directionally sputtered AlN buffer layer", *J. Cryst. Growth*, **468**, 547-551 (2017).

- O. I. Barry, A. Tanaka, K. Nagamatsu, S.-Y. Bae, K. Lekhal, J. Matsushita, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, "Effect of V/III ratio on the surface morphology and electrical properties of m-plane (10(1)over-bar0) GaN homoepitaxial layers", *J. Cryst. Growth*, 468, 552-556 (2017).
- H. Iwata, H. Kobayashi, T. Kamiya, R. Kamei, H. Saka, N. Sawaki, M. Irie, Y.Honda, H. Amano, "Annealing effect on threading dislocations in a GaN grown on Si substrate", *J. Cryst. Growth*, 468, 835-838 (2017).
- 30. Z. Sun, P. Song, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, "A-plane GaN growth on (11-20) 4H-SiC substrate with an ultrathin interlayer", *J. Crystal Growth*, **468**, 866-869 (2017).
- M. Kaneda, C. Pernot, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, Y. Honda, H. Amano, I. Akasaki, "Uneven AlGaN multiple quantum well for deep-ultraviolet LEDs grown on macrosteps and impact on electroluminescence spectral output", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56, 061002/1-9 (2017).
- 32. X. Yang, S. Nitta, M. Pristovsek, Y. Liu, K. Nagamatsu, M. Kushimoto, Y. Honda, H. Amano, "Interface amorphization in hexagonal boron nitride films on sapphire substrate grown by metalorganic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Express*, **11** (5), 051002/1-4 (2018).
- C. Qin, X. Gao, J. Yuan, Z. Shi, Y. Jiang, Y. Liu, Y. Wang, H. Amano, Transferrable monolithic multicomponent system for near-ultraviolet optoelectronics, *Appl. Phys. Express*, 11 (5), (2018).
- H. Amano, Y. Baines, E. Beam, M. Borga, T. Bouchet, P. R. Chalker, M. Charles, K. J. Chen, N. Chowdhury, R. Chu, C. D. Santi, M. M. D. Souza, S. Decoutere, L. D. Cioccio, B. Eckardt, T. Egawa, P. Fay, J. J. Freedsman, L. Guido, O. Haeberlen, G. Haynes, T. Heckel, D. Hemakumara, P. Houston, J. Hu, M. Hua, Q. Huang, A. Huang, S. Jiang, H. Kawai, D. Kinzer, M. Kuball, A. Kumar, K. B. Lee. X. Li, D. Marcon, M. Maerz, R. McCarthy, G. Meneghesso, M. Meneghini, E. Morvan, A. Nakajima, E. M. S. Narayanan, S. Oliver, T. Palacios, D. Piedra, M. Plissonnier, R. Reddy, M. Su, I. Thayne, A. Torres, N. Trivellin, V. Unni, M. J. Uren, M. V. Hove, D. J. Wallis, J. Wang, J. Xie, S. Yagi, S. Yang, C. Youtsey, R. Yu, E. Zanoni, S. Zeltner, Y. Zhang, "The 2018 GaN power electronics roadmap", *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **51**(16), 163001/1-48 (2018).
- 35. M. Irita, S. Yamazaki, H. Nakahara, Y. Saito, "Development of a compact FE-SEM and X-ray microscope with a carbon nanotube electron source", *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **304** 012006/1-6 (2017).

- K. Nishikawa, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, "In-situ TEM study on structural change and light emission of a multiwall carbon nanotube during Joule heating", *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **304** 012011/1-5 (2017).
- 37. M. Sasaki, T. Koyama, H. Kishida, K. Asaka, Y. Saito, Y. Yoshida, G. Saito, "Facile Synthetic Route to Atomically Thin Conductive Wires from Single-Species Molecules in One-Dimensionally Confined Space: Doped Conjugated Polymers inside Single-Walled Carbon Nanotubes", J. Phys. Chem. Lett., 8, 1702-1706 (2017).
- Y. Kawakami, Y. Yoneyama, T. Amano, H. Itoh, K. Yamamoto, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Sasaki, S. Ishihara, Y. Tanaka, K. Yonemitsu, S. Iwai, "Polarization selectivity of charge localization induced by a 7-fs nearly single-cycle light field in an organic metal", *Phys. Rev. B*, **95** (20), 201105/1-5 (2017).
- Y. Yoshida, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Hayama, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, "Racemic charge-transfer complexes of a helical polycyclic aromatic hydrocarbon molecule", *CrystEngComm.*, 19 (26), 3626-3632 (2017).
- T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, Y. Nakamura, H. Kishida, M. Watanabe, R. Kumai, "Design and Preparation of a Quantum Spin Liquid Candidate κ-(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> Having a Nearby Superconductivity", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (9), 1073-1082 (2017).
- 41. H. Itoh, R. Fujiwara, Y. Kawakami, K. Yamamoto, Y Nakamura, H. Kishida, S. Iwai, "Modulation of terahertz emission in time-domain waveform via a photoinduced phase transition in a charge ordered organic ferroelectric", *Appl. Phys. Lett.*, **112** (9), 093302/1-5 (2018).
- 42. T. Koyama, K. Fujiki, Y. Nagasawa, S. Okada, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, "Different Molecular Arrangement of Perylene in Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes: Impact of van der Waals Interaction", J. Phys. Chem. C, 122 (10), 5805-5812 (2018).
- P. Laiho, K. Mustonen, Y. Ohno, S. Maruyama, E. I. Kauppinen, "Dry and Direct Deposition of Aerosol-Synthesized Single-Walled Carbon Nanotubes by Thermophoresis", ACS App. Mater. Interfaces, 9, 20738-20747 (2017).
- 44. H. Tanaka, T. Ozaki, Y.Ohno, Y. tadokoro, "Phase shifter tuned by varying the spring constant of a nanomechanical cantilever", *J. Appl. Phys.*, **122**, 234501/1-5 (2017).
- 45. Y. Tadokoro, Y. Ohno, H. Tanaka, "Detection of Digitally Phase-Modulated Signals Utilizing Mechanical Vibration of CNT Cantilever", *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **17**, 84-92, (2018).
- 46. Y. Chen, L. M. Dai, Y. Ohno, "Carbons for wearable devices Commentary and introduction to the virtual special issue", *Carbon*, **126**, 621-623 (2018).
- N. Usuki, K. Satoh, M. Kamigaito, "Synthesis of Syndiotactic Macrocyclic Poly(methyl Methacrylate) via Transformation of the Growing Terminal in Stereospecific Anionic Polymerization", *Macromol. Chem. Phys.*, 218, 1700041/1-10 (2017).
- K. Satoh, H. Hashimoto, S. Kumagai, H. Aoshima, M. Uchiyama, R. Ishibashi, T. Fujiki, M. Kamigaito, "One-Shot Controlled/Living Radical Copolymerization for Various Comonomer Sequence Distributions via Dual Radical and Cationic Active Species from RAFT Terminals", *Polym. Chem.*, 8, 5002-5011 (2017).
- M. Gueere, M. Uchiyama, E. Folagado, M. Semsarilar, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito, V. Ladmiral, "Combination of Cationic and Radical Polymerizations: A Versatile Route to Well-Defined Poly(ethyl Vinyl Ether)-block-Poly(vinylidene Fluoride) Block Copolymers", ACS Macro Lett., 6, 393–398 (2017).
- H. Takeshima, K. Satoh, M. Kamigaito, "Bio-Based Functional Styrene Monomers Derived from Naturally Occurring Ferulic Acid for Poly(vinylcatechol) and Poly(vinylguaiacol) via Controlled Radical Polymerization", *Macromolecules*, 50, 4206-4216 (2017).
- M. Uchiyama, K. Satoh, T. G. McKenzie, Q. Fu, G. G. Qiao, M. Kamigaito, "Diverse Approaches to Star Polymers via Cationic and Radical RAFT Cross-Linking Reactions Using Mechanistic Transformation", *Polym. Chem.*, 8, 5972–5981 (2017).
- 52. N. Usuki, K. Satoh, M. Kamigaito, "Synthesis of Isotactic-block-Syndiotactic Poly(methyl Methacrylate) via Stereospecific Living Anionic Polymerizations in Combination with Metal-Halogen Exchange, Halogenation, and Click Reactions", *Polymers*, 9, 723/1-13 (2017).
- 53. M. Guerre, M. Uchiyama, G. Lopez, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito, V. Ladmiral,

"Synthesis of PEVE-b-P(CTFE-alt-EVE) Block Copolymers by Sequential Cationic and Radical RAFT Polymerization", *Polym. Chem.*, **9**, 352–361 (2018).

- N. Usuki, H. Okura, K. Satoh, M. Kamigaito, "Synthesis and Stereocomplexation of PMMA-Based Star Polymers Prepared by a Combination of Stereospecific Anionic Polymerization and Crosslinking Radical Polymerization", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 56, 1123–1127 (2018).
- 55. H. Iida, K. Ohmura, R. Noda, S. Iwahana, H. Katagiri, N. Ousaka, T. Hayashi, Y. Hijikata, S. Irle, E. Yashima, "Double-Stranded Helical Oligomers Covalently Bridged by Rotary Cyclic Boronate Esters", *Chem. Asian J.*, **12**, 927-935 (2017).
- R. Ishidate, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima, K. Maeda, "Chromatographic Enantioseparation by Poly(biphenylylacetylene) Derivatives with Memory of Both Axial Chirality and Macromolecular Helicity", *Chirality*, 29, 120-129 (2017).
- 57. J. Tanabe, D. Taura, N. Ousaka, E. Yashima, "Chiral Template-Directed Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Photodimerization of an Anthracene Derivative Assisted by Complementary Amidinium–Carboxylate Salt Bridge Formation", J. Am. Chem. Soc., 139, 7388-7398 (2017).
- U. Lewandowska, W. Zajaczkowski, S. Corra, J. Tanabe, R. Borrmann, E. M. Benetti, S. Stappert, K. Watanabe, N. A. K. Ochs, R. Schaeublin, C. Li, E. Yashima, W. Pisula, K. Müllen, H. Wennemers, "A Triaxial Supramolecular Weave", *Nature Chem.*, 9, 1068-1072 (2017).
- N. Ousaka, S. Yamamoto, N. Hayashi, M.-C. Li, R.-M. Ho, Eiji Yashima, "Alkali Metal Ion-Enhanced Threading of a Perylenediimide-Bound Polymer Chain through a Double-Stranded Spiroborate Helicate with a Bisporphyrin Unit", *Chem. Lett.*, 46, 970-972 (2017).
- M.-C. Li, N. Ousaka, H.-F. Wang, E. Yashima, R.-M. Ho, "Chirality Control and Its Memory at Microphase-Separated Interface of Self-Assembled Chiral Block Copolymers for Nanostructured Chiral Materials", *ACS Macro Lett.*, 6, 980-986 (2017).
- 61. K. Maeda, K. Shimomura, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima, "Static Memory of Enantiomeric Helices Induced in a Poly(biphenylylacetylene) by a Single Enantiomer Assisted by Temperature- and Solvent-Driven Helix Inversion", *Macromolecules*, **50**, 7801-7806 (2017).

- D. Taura, N. Horimoto, E. Yashima, "Thermally Stable Helical Poly(4-carboxyphenyl isocyanide) with a Helicity Memory Assisted by Metal Coordination", *Polymer J.*, 49, 741-744 (2017).
- 63. K. Maeda, D. Hirose, N. Okoshi, K. Shimomura, Y. Wada, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima, "Direct Detection of Hardly Detectable Hidden Chirality of Hydrocarbons and Deuterated Isotopomers by a Helical Polyacetylene through Chiral Amplification and Memory", J. Am. Chem. Soc., 140, 3270-3276 (2018).
- S. Kawabata, N. Ousaka, E. Yashima, "Allosteric Regulation of Metal-Binding Sites inside an Optically-Active Helical Foldamer and Its Tubular Assemblies", *Chem. Commun.*, 54, 2417-2420 (2018).
- H. Yasaki, T. Shimada, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Robust ionic current sensor for bacterial cell size detection", *ACS Sensors*, 3, 574-579 (2018).
- 66. H. Watanabe, T. Tsuchiya, K. Shimoyama, A. Shimizu, S. Akita, H. Yukawa, Y. Baba, "Nagayasu T., Adipose-derived mesenchymal stem cells attenuate rejection in a rat lung transplantation model", *Journal of Surgical Research*, 227, 17-27 (2018).
- S.S. Pillai, H. Yukawa, D. Onoshima, V. Biju, Y. Baba, "Quantum dot-peptide nanoassembly on mesoporous silica nanoparticle for biosensing", *Nano Hybrids and Composites*, **19**, 55-72 (2018).
- N. Kihara, H. Odaka, D. Kuboyama, D. Onoshima, K. Ishikawa, Y. Baba, M. Hori, "Facile fabrication of a poly(ethylene terephthalate) (PET) membrane filter with precise arrangement of through-holes", *Japanese Journal of Applied Physics*, 57, 037001/1-6 (2018).
- H. Yasaki, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawaie, Y. Baba, "A real-time simultaneous measurement on a microfluidic device for individual bacteria discrimination", *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 260, 746-752 (2018).
- Hi. Yasaki, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Baba Y., "Effect of Channel Geometry on Ionic Current Signal of Bridge Circuit Based Microfluidic Channel", *Chem. Lett.*, 47, 350–353 (2018).

- Y. Hiroshima, T. Yamamoto, M. Watanabe, Y. Baba, Y. Shinohara, "Effects of cold exposure on metabolites in brown adipose tissue of rats", *Molecular Genetics and Metabolism Reports*, 15, 36-42 (2018).
- 72. 小野島大介, 笠間敏博, 馬場嘉信, "ラブオンチップの最前線", CSJ カレントレビュー24 化学で医療・診断・創薬の革新を目指す, 78-83 (2017).
- 73. 安井隆雄, 湯川博, 馬場嘉信, "miRNA 検出測定用ツールの最新の成果", *miRNA の最新知 識*, 139-144 (2017).
- A.M. Zeid, N. Kaji, J. J. M. Nasr, F. F. Belal, Y. Baba, M. I. Walash, "Stacking-cyclodextrin-microchip electrokinetic chromatographic determination of gabapentinoid drugs in pharmaceutical and biological matrices", *Journal of Chromatography A*, 1503, 65-75 (2017).
- 75. T. Yasui, T. Yanagida, S. Ito, Y. Konakade, D. Takeshita, T. Naganawa, K. Nagashima, T. Shimada, N. Kaji, Y. Nakamura, I. A. Thiodorus, Y. He, S. Rahong, M. Kanai, H. Yukawa, T. Ochiya, T. Kawai, Y. Baba, "Unveiling massive numbers of cancer-related urinary-microRNA candidates via nanowires", *Science Advances*, **3** (12), e1701133 (2017).
- 76. H. Yasaki, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Substantial Expansion of Detectable Size Range in Ionic Current Sensing through Pores by Using a Microfluidic Bridge Circuit", J. Am. Chem. Soc., 139 (40), 14137-14142 (2017).
- 77. Q. Wu, N. Kaji, T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, M. Kanai, K. Nagashima, M. Tokeshi, T. Kawai, Y. Baba, "A millisecond micro-RNA separation technique by a hybrid structure of nanopillars and nanoslits", *Scientific Reports*, 7, 43877-43883 (2017).
- M. Tsutsui, T. Yoshida, K. Yokota, H. Yasaki, T. Yasui, A. Arima, W. Tonomura, K. Nagashima, T. Yanagida, N. Kaji, M. Taniguchi, T. Washio, Y. Baba, T. Kawai, "Discriminating single-bacterial shape using low-aspect-ratio pores", *Scientific Reports*, 7 (1), 17371/1-92(2017).
- I.A. Thiodorus, N. Kaji, T. Yasui, B. Yoshinobu, "A zinc oxide nanowires devices for extracellular vesicles isolation and purification", *Micro Total Analysis Systems 2017*, 1, 886-887 (2017).

- T. Ajiri, T. Yasui, M. Maeki, A. Ishida, H. Tani, Y. Baba, M. Tokeshi, "Optimization of the nanofluidic design for label-free detection of biomolecules using a nanowall array", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 250, 39-43 (2017).
- X. Y. Sun, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, S. Rahong, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawal, Y. Baba, "Nanostructures Integrated with a Nanochannel for Slowing Down DNA Translocation Velocity for Nanopore Sequencing", *Anal. Sci.*, **33** (6), 735-738 (2017).
- X. Y. Sun, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, S. Rahong, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Effect of DNA Methylation on the Velocity of DNA Translocation through a Nanochannel", *Anal. Sci.*, **33** (6), 727-730 (2017).
- T. Shimada, T. Yasui, A. Hibara, H. Yasaki, T. Yanagida, M. Hara, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "PM2.5 collection into aqueous solution via hydrophilic oxide nanowire surface", *Micro Total Analysis Systems 2017*, 1, 1433-1434 (2017).
- T. Naganawa, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, H. Yukawa, T. Kawai, Y. Baba., "Nanowires enabling cancer diagnosis from 1 mL urine", *Micro Total Analysis Systems* 2017, 1, 1271-1272 (2017).
- M. Maeki, Y. Fujishima, Y. Sato, T. Yasui, N. Kaji, A. Ishida, H. Tani, Y. Baba, H. Harashima, M. Tokeshi, "Understanding the formation mechanism of lipid nanoparticles in microfluidic devices with chaotic micromixers", *PLoS One*, **12**(11), e0187962 (2017).
- 86. D. H. T. Le, Y. Tsutsui, A. Sugawara-Narutaki, H. Yukawa, Y. Baba, C. Ohtsuki, "Double-hydrophobic elastin-like polypeptides with added functional motifs: Self-assembly and cytocompatibility", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **105**(9), 2475-2484 (2017).
- N. Kaji, S. Ito, H. Yasaki, T. Yasui, H. Yukawa, Y. Baba, "Millisecond mechanophenotyping of stem cells by electrical detection in microfluidic constrictions", *Micro Total Analysis Systems*, 1, 832-833 (2017).
- N. Kaji, Y. Hattori, H. Yasaki, T. Yasui, Y. Baba, "Extracellular vesicles separation by electroosmotic flow-driven deterministic lateral displacement in nanopillar chips", *Micro Total Analysis Systems 2017*, 904-905 (2017).

- H. Yasaki, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Substantial Expansion of Detectable Size Range in Ionic Current Sensing through Pores by Using a Microfluidic Bridge Circuit", J. Am. Chem. Soc., 139, 14137-14142 (2017).
- 90. D. H. T. Le, Y. Tsutsui, A. Sugawara-Narutaki, H. Yukawa, Y. Baba, C. Ohtsuki, "Double-hydrophobic elastin-like polypeptides with added functional motifs: Self-assembly and cytocompatibility", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **105**(9), 2475-2484 (2017).
- 91. R. Doi, T. Tsuchiya, N. Mitsutake, S. Nishimura, M. Matsuu-Matsuyama, Y. Nakazawa, T. Ogi, S. Akita, H. Yukawa, Y. Baba, N. Yamasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, R. Kamohara, G. Hatachi, H. Sengyoku, H. Watanabe, T. Obata, L.E. Niklason, T. Nagayasu, "Transplantation of bioengineered rat lungs recellularized with endothelial and adipose-derived stromal cells", *Scientific Reports*, 7, 8447/1-15 (2017).
- 92. T. Ajiri, T. Yasui, M. Maeki, A. Ishida, H. Tani, Y. Baba, M. Tokeshi, "Optimization of the nanofluidic design for label-free detection of biomolecules using a nanowall array", *Sensors and Actuators B*, 250, 39-43 (2017).
- 93. T. Hamada, D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, T. Torimoto, "Electrocatalytic Activity of Bimetallic Pd-Au Particle Films Prepared by Sequential Sputter Deposition of Pd and Au onto Hydroxyl-functionalized Ionic Liquid", *Chem. Lett.*, 46, 956-959 (2017).
- 94. R. Izumi, Y. Yao, T. Tsuda, T. Torimoto, S. Kuwabata, "Pt-Nanoparticle-Supported Carbon Electrocatalysts Functionalized with a Protic Ionic Liquid and Organic Salt", *Adv. Mater. Interfaces*, 5, 1701123 (2018).
- 95. T. Kameyama, K. Sugiura, Y. Ishigami, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Okuhata, N. Tamai, T. Torimoto, "Rod-shaped Zn-Ag-In-Te Nanocrystals with Wavelength-Tunable Band-Edge Photoluminescence in the Near-IR Region", *J. Mater. Chem. C.*, 6, 2034-2042 (2018).
- T. Kameyama, S. Koyama, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Torimoto, "Enhanced Photocatalytic Activity of Zn-Ag-In-S Semiconductor Nanocrystals with a Dumbbell-Shaped Heterostructure", *J. Phys. Chem. C.*, in press (2018).
- 97. M. Nakashima, S. Tsuzuki, H. Awazu, A. Hamano, A. Okada, H. Ode, M. Maejima, A. Hachiya,

Y. Yokomaku, N. Watanabe, H. Akari, Y. Iwatani, "Mapping Region of Human Restriction Factor APOBEC3H Critical for Interaction with HIV-1 Vif", *J. Mol. Biol.*, **429** (8), 1262-1276 (2017).

- K. Eguchi, S. Heutz, K. Awaga, "Templating effects of tetrakis(thiadiazole) porphyrazine on the structure and optical properties of copper phthalocyanine thin films", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **21** (4-6), 322-326 (2017).
- L. Pilia, M. M. Matsushita, K. Awaga, N. Robertson, "Fluorination induced electronic effects on a Pt(II) square-planar complex of the o-phenylenediimine ligand", *New J. Chem.*, 41 (13), 5487-5492 (2017).
- 100. D. Tonouchi, M. M. Matsushita, K. Awaga, "Negative differential resistance in the Peierls insulating phases of TTF-TCNQ", *Phys.Rev.B.*, **96** (4), 045116/1-7 (2017).
- 101. A. Mizuno, Y. Shuku, M. M. Matsushita, M. Tsuchiizu, Y. Hara, N. Wada, Y. Shimizu, K. Awaga, "3D Spin-Liquid State in an Organic Hyperkagome Lattice of Mott Dimers", *Phys. Rev. Lett.*, **119**(5), 057201/1-6 (2017).
- 102. Y. Wu, Z. Zhang, S. Bandow, K. Awaga, "A Novel Strategy to Functionalize Covalent Organic Frameworks for High-Energy Rechargeable Lithium Organic Batteries via Graft Polymerization in Nano-Channels", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **90** (12), 1382-1387 (2017).
- 103. N. Black, D. Tonouchi, M. M. Matsushita, J. D. Woollins, K. Awaga, N. Robertson, "Giant negative magnetoresistance in Ni(quinoline-8-selenoate) (2)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (1), 514-519 (2018).
- 104. S. Yamamoto, J. Pirillo, Y. Hijikata, Z. Zhang, K. Awaga, "Nanopore-induced Host-guest Charge Transfer Phenomena in a Metal-Organic Framework", *Chem. Sci.*, **9**, 3282-3289 (2018).
- 105. Y. Shuku, A. Mizuno, R. Ushiroguchi, C. S. Hyun, Y. J. Ryu, B. K. An, J. E. Kwon, S. Y. Park, M. Tsuchiizu, K. Awaga, "An exotic band structure of a supramolecular honeycomb lattice formed by a pancake π–π interaction between triradical trianions of triptycene tribenzoquinone", *Chem. Comm.*, **54**, 3815-3818 (2018).
- 106. S. Li, Y. Kobayashi, M. Itoh, D. Hirai, H. Takagi, "Metal-insulator transition and magnetic

fluctuations in polycrystalline  $Ru_{1-x}Rh_xP$  investigated by <sup>31</sup>P NMR", *Phys. Rev. B*, **95**, 155137/1-8 (2017).

- 107. I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, J.-I. Yamaura, Y. Ueda, "Local magnetic susceptibility, spin dynamics, and charge order in the quasi-one-dimensional conductor  $\beta$ -Li<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> investigated by site-selective <sup>51</sup>V NMR", *Phys. Rev. B*, **96**, 205114/1-13 (2017).
- 108. T. Kajita, Y. Obata, Y. Kakesu, Y. Imai, Y. Shmizu, M. Itoh, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, "Trimerization and orbital ordering in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>V<sub>13</sub>O<sub>18</sub>", *Phys. Rev. B*, 96, 245126/1-7 (2017).
- 109. Y. Shimizu, T. Takahashi, S. Yamada, A. Shimokata, T. Jin-no, M. Itoh, "Symmetry preservation and critical fluctuations in a pseudospin crossover perovskite LaCoO<sub>3</sub>", *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 2672031-6 (2017).
- 110. M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, "Nematic fluctuations in iron arsenides NaFeAs and LiFeAs probed by <sup>75</sup>As NMR", *Phys. Rev. B*, **97**, 094515/1-10 (2018).
- 111. K. Ogawa, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, Y. Takeoka, "Photo-tunable Christiansen Colour Filter Using Photoisomerization of Stilbene", *Chem. Lett.*, **46** (9), 1386-1389 (2017).
- 112. K. Beppu, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, "Photoalignment of Vertically Oriented Microphase Separated Lamellae in LC–LC Diblock Copolymer Thin Film", *Macromol. Rapid Commun.*, 38, 1600659/1- 6 (2017).
- 113. T. Sakaguchi, S. Nagano, M. Hara, S. H. Hyon, M. Patel, K. Matsumura, "Facile preparation of transparent poly (vinyl alcohol) hydrogels with uniform microcrystalline structure by hot-pressing without using organic solvents", *Polym. J.*, 49, 535-542 (2017).
- 114. H. Yabu, S. Nagano, "Formation of unusual microphase-separated ultrathin films of poly (vinyl catechol-block-styrene)(PVCa-b-PSt) at the air-water interface by solution casting onto water", RSC Adv., 7, 33086-33090 (2017)
- 115. R. Yamakado, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, H. Maeda, "Photo-Responsive Soft Ionic Crystals: Ion-Pairing Assemblies of Azobenzene Carboxylates", *Chem. Eur. J.*, 23, 9244-9248 (2017).
- 116. 向井孝次, 今井絢二郎, 原光生, 永野修作, 関隆広, "アゾベンゼン側鎖を有するポリマ

ーブラシ膜の液晶相転移挙動",高分子論文集,74,59-63 (2017).

- 117. S. Mitsui, S. Nagano, M. Hara, T. Seki, "SRG Inscription in Supramolecular Liquid Crystalline Polymer Film: Replacement of Mesogens", *Crystals*, 7, 52/1-10 (2017).
- 118. Y. Nagao, K. Krishnan, R. Goto, M. Hara, S. Nagano, "Effect of Casting Solvent on Interfacial Molecular Structure and Proton Transport Characteristics of Sulfonated Polyimide Thin Films", *Anal. Sci.*, **33**, 35-39 (2017).
- 119. Y. Hashimoto, T. Sato, R. Goto, Y. Nagao, M. Mitsuishi, S. Nagano, J. Matsui, "In-plane oriented highly ordered lamellar structure formation of poly (N-dodecylacrylamide) induced by humid annealing", *RSC Adv.*, **7**, 6631-6635 (2017).
- 120. T. Sato, M. Tsukamoto, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Miyashita, S. Nagano, "Acid-Group-Content-Dependent Proton Conductivity Mechanisms at the Interlayer of Poly (N-dodecylacrylamide-co-acrylic acid) Copolymer Multilayer Nanosheet Films", *Langmuir*, 33 (45), 12897-12902 (2017).

#### 8.2 総説

- 上垣外正己,佐藤浩太郎,内山峰人,"交換連鎖移動機構に基づく精密重合",高分子,67, 30-33 (2018).
- 2. 内山峰人,佐藤浩太郎,上垣外正己,"可逆的連鎖移動機構によるメタルフリーのリビン グカチオン重合",*日本接着学会誌*,**53**,179-187 (2017).
- K. Maeda and E. Yashima, "Helical Polyacetylenes Induced via Noncovalent Chiral Interactions and Their Applications as Chiral Materials", *Top. Curr. Chem.*, Vol. 375 (2017), pp. 1-31.
- 4. 逢坂直樹, 八島栄次、"伸縮運動をするらせん分子・高分子の開発"、*有機合成化学協会 誌*, **75**,466-475 (2017).
- 5. 馬場嘉信, "DDSとナノテクノロジーがもたらす超スマート社会", DDS学会誌, 32, p.8, (2017)
- 6. 安井隆雄,加地範匡,馬場嘉信,"尿を使った疾病診断を目指したナノワイヤ空間の創 製", 化学工業, 68 (10), 768-772 (2017).
- Tsukasa Torimoto, "Nanostructure Engineering of Size-Quantized Semiconductor Particles for Photoelectrochemical Applications", *Electrochemistry*, 85, 534-542 (2017).
- 渡邉信久,山田裕之,永江峰幸,"「高圧蛋白質X線結晶構造解析法」 高圧力学会誌(高 圧力の科学と技術)", 27(1), 18-25 (2017).

#### 8.3 著書

- 1. 上垣外正己, "精密合成技術", CSJ カレントレビュー29 構造制御による革新的ソフト マテリアル創成, 日本化学会編, 化学同人.
- 馬場嘉信, "量子ドットおよび無機蛍光体", 蛍光イメージング・MRI プローブの開発(普 及版), 菊池和也監修, CMC, 51-58 (2018).
- N. Kaji, T. Yasui, M. Tokeshi, Y. Baba, "Nanopillars, Nanowires and Nanoballs for DNA and Protein Analysis Nanofluidics" 2nd Edition, J. Edel, A. Ivanov, M. Kim (Ed.), Royal Society of Chemistry, Chap. 3, 76
- Daisuke Onoshima, Yoshinobu Baba, "Microfluidic DNA Stretching Device for Single-Molecule Diagnostics", Methods in Molecular Biology, Microchip Diagnosis, V. Taly, J.L. Viovy, S. Descroix (Eds.), Springer Science + Business Media LLC, Chapter 8, 105-112 (2017).
- 5. 安井隆雄, 湯川博, 馬場嘉信, "miRNA 検出測定用ツールの最新の成果", miRNA の最新 知識、落谷孝広編、医薬ジャーナル社, Chap. 13, 139-144. (2017).
- 馬場嘉信, "食の安全・安心を計測するナノバイオ技術", 食のバイオ計測の最前線(普 及版) 一機能解析と安全・安心の計測を目指して一 CMC, 186-193 (2017).
- 安井隆雄,小野島大介,湯川博,馬場嘉信,"ナノバイオデバイスによる体液中エクソ ソーム解析",リキッドバイオプシーー体液中腫瘍マーカーの検出・解析技術一,落谷 孝広編,CMC,220-225 (2017).

9. 研究助成金リスト

(List of Research Grants)

- 宇治原徹:溶液法 SiC 結晶とデバイス開発
   科学技術交流財団 スーパークラスター事業、共同研究
- 2. 宇治原徹:サーマルマネジメント用 AlN 結晶とデバイス 科学技術交流財団 スーパークラスター事業、共同研究
- 宇治原徹:「次世代 SiC ウェハの技術開発」のうち「溶液法による SiC 結晶欠陥制御/ 成長安定化技術の原理実証」
   独立行政法人産業技術総合研究所、SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)
- 宇治原徹:可視光励起光電子分光法によるGaN中の欠陥と電子挙動との相関解明の 研究 民間との共同研究
- 5. 宇治原徹:デバイス実装用高熱伝導部材およびデバイス材料研削砥石の開発 民間との共同研究
- 6. 宇治原徹:パワーデバイス実装用超高熱伝導接着剤フィルムの開発 民間との共同研究
- 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
- 8. 宇治原徹(分担者):省エネルギー社会の実現に資する次世代半導 民間との共同研究
- 宇治原徹:金属負極用新規集電箔に関する研究
   民間との共同研究
- 宇治原徹:戦略的省エネルギー技術革命プログラム/実用化開発/大口経 SiC 接合基板生 産技術の開発 民間との共同研究
- 11. 宇治原徹: SiC 溶液成長における転位挙動に関する基礎的研究 民間との共同研究

- 12. 宇治原徹:高機能セラミックス材料の研究 民間との共同研究
- 13. 宇治原徹:低炭素社会を実現する次世代パワーエレクトロニクスプロジェクト/GaN パワーデバイス等の実用化加速技術開発/低不純物・高成長速度の次世代 HVPE 法に よる低価格・大電力 GaN パワーデバイス製造プロセスの研究開発 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
- 14. 宇治原徹:地域中核企業創出・支援事業(ネットワーク型) /窒化ガリウム等次世代
   半導体の社会実装加速に向けた中間・後工程に係る高度な技術を有する企業群の拡大
   支援事業
   国立大学法人名古屋工業大学
- 15. 宇治原徹: AlN ウィスカー技術の実製品適用に向けた基礎検討 民間との共同研究
- 16. 宇治原徹:機械学習を用いた結晶成長炉内部品の物性値のその場推定法に関する研究 民間との共同研究
- 17. 大野雄高:電荷・スピンハイブリッド量子科学の研究 文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域計画研究(分担)
- 18. 大野雄高:超薄膜材料に基づく電解液流体発電技術の創出」 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST
- 19. 齋藤弥八:グラフェンから電界放出される電子のスピン状態の解明と新規スピン偏極 電子源への展開 文部科学省 科学研究費補助金 挑戦的研究(萌芽)
- 20. 齋藤弥八:次世代自動車に関連するセラミック材料とその応用に関する研究 (0117D0601b)
   日本特殊陶業との包括共同研究の一部
- 21. 岸田英夫:分光学的手法を駆使したπ電子デバイスの動作状態の解明 科研費 基盤研究(B)

- 22. 岸田英夫:周期構造を有する有機材料における新規テラヘルツ光学応答の探索 科研費 挑戦的萌芽研究
- 23. 岸田英夫:分子集合体における特異な電子状態を利用した非線形動作の探索とその制御
   科研費新学術領域研究(研究領域提案型)
- 24. 岸田英夫:軌道縮重系多環芳香族炭化水素分子を利用した高次機能性分子集合体の創成
   科研費 基盤研究(B) (分担)
- 25. 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 科学研究費補助金 基盤研究(A)
- 26. 上垣外正己:最先端機能分子・材料合成技術ユニット 研究大学強化促進費補助金(最先端国際研究ユニット)
- 27. 上垣外正己、佐藤浩太郎: RAFT 法を用いた構造制御ポリマーの合成 民間との共同研究
- 28. 佐藤浩太郎:可逆活性種変換を伴う新規ビニルモノマー共重合系の開発 科学研究費補助金 基盤研究(A)
- 29. 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
- 内山峰人:可逆的連鎖移動機構に基づくカチオン重合を用いた多重構造制御
   科学研究費補助金研究活動スタート支援
- 31. 八島 栄次: ラセン構造からなるナノ空間の精密制御を基盤とする革新的キラル材料の 創製
   科学研究費補助金 基盤研究(S)
- 32. 逢坂 直樹:動的面不斉を有する超分子型不斉触媒の創製
   科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)

- 33. 逢坂 直樹:協奏的な不斉情報伝達と階層的な不斉増幅を利用したキラル超分子の創製 と応用 科学研究費補助金 若手研究(B)
- 34. 田浦 大輔:二重らせん構造を基盤とする超分子不斉触媒の創製と応用 学術研究助成基金助成金 若手研究(B)
- 35. 馬場嘉信:進化を超える極微量物質の超迅速他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)
- 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』
- 37. 馬場嘉信:がん超早期診断・予防のためのがん特異的エクソソーム超高精度解析デバイス
   文部科学省 科学研究費補助金 基盤研究(A)
- 38. 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
- 39. 馬場嘉信:がん病態環境の分子夾雑マッピングデバイス 新学術領域研究(研究領域提案型)
- 40. 馬場嘉信:人がつながる "移動"イノベーション拠点 プログラム文部科学省「革新的イノベーション創出プログラム (COI STREAM)」
- 41. 馬場嘉信:

知の拠点あいちプロジェクト M「モノづくりを支える先進材料・加工技術開発プロジ ェクト・シンクロトロン光活用技術分野 シンクロトロン次世代ナノ・マイクロ加工技術の開発

42. 馬場嘉信:分子・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

43. 鳥本 司:半導体ナノフォトダイオード粒子による高効率光エネルギー変換

文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(B)

- 44. 鳥本 司:量子ドットの非線形光応答を用いる新規電気化学反応系の開拓 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域(研究領域提案型)
- 45. 鳥本 司:光圧で拓く:多粒子相互作用の選択的制御による構造と現象の創造 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究(分担)
- 46. 渡邉信久: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)
- 47. 渡邉信久:生殖をモデルとした植物ホルモン機能拡張科学研究費補助金 新学術領域 (分担)
- 48. 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
- 49. 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
- 50. 阿波賀邦夫: K4 分子結晶化学の構築 科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究
- 51. 阿波賀邦夫:固体電気化学プロセスから発現する新しいエネルギー及び情報変換 科学研究費補助金 基盤研究 S
- 52. 松下未知雄: 有機ラジカルのスピンに基づく単一分子スピントロニクス 科学研究費補助金 新学術領域研究
- 53. 伊藤正行 多軌道電子系における遍歴と局在の狭間に現れる新奇量子相の探究 科学研究費補助金 基盤研究 B
- 54. 伊藤正行 励起子絶縁体の検証と探索 科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究

- 55. 永野修作:自由界面のトリガー効果に基づく高分子膜の増幅的変換プロセスの創出 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(S)(分担)
- 56. 永野修作:高分子ナノ組織体に形成される 2 次元ナノ空間場を用いた超イオン伝導材料の創製 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(B)(分担)
- 57. 永野修作:液晶性ブロックコポリマーを利用した分子配向材料の研究 民間との共同研究
- 58. 永野修作:液晶配向膜に関する研究 民間との共同研究

10. 特許 (Patents)

- 発明者:原田俊太,宇治原徹,畑佐豪記,村山健太 発明の名称:炭化ケイ素単結晶の製造方法 出願番号:2017-140932
- 発明者:宇治原徹,竹内幸久,鈴木一徳 発明の名称:AINの製造方法 出願番号:PCT/JP2018/003731
- 発明者:宇治原徹,原田俊太,村山健太,黒岩丈晴,田中貴規,古庄智明 発明の名称:炭化珪素基板,炭化珪素基板の製造方法,および炭化珪素半導体装置の製 造方法 出願番号: PCT/JP2018/005948
- 発明者:宇治原徹,原田俊太,朱燦,長岡美津也 発明の名称:結晶製造装置 特許番号:特願 6122265
- 5. 発明者:宇治原徹,桑原真人,原田俊太,志村大樹,市橋史朗 発明の名称:太陽光で励起された電子のエネルギーの測定方法と測定装置 特許番号:特願 9671356
- 発明者:宇治原徹,柴田顕次
   発明の名称:化合物半導体結晶の製造方法
   特許番号:特願 6207014
- 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
   特許番号:特願 6245715
- 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
   特許番号:特願 6259740
- 9. 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 特許番号:特願 9881767

- 10. 発明者:橋本 剛,橋本 悟,齋藤弥八,入田 賢
   発明の名称:電界放出装置
   出願番号:特願 2017-037698 (平成 29 年 2 月 28 日)
- 発明者:筒井真楠,横田一道,谷口正輝,川合知二,大河内美奈,田中祐圭,馬場嘉信,加地範匡,安井隆雄,宮原裕二,堀口諭吉 発明の名称:生体物質検出用デバイス,生体物質検出用検出装置,イオン電流の測定方法,及び,生体物質の識別方法 出願番号: PCT/JP2017/016041 (2017 年 04 月 21 日)
- 12. 発明者:矢崎啓寿,安井隆雄,加地範匡,馬場嘉信,川合知二,川野聡恭,土井謙太郎, 柳田剛,福山真央
  発明等の名称:サンプルの分析方法,及びサンプル分析用デバイス
  出願番号: PCT/JP2017/036124 (2017年10月4日)
- 13. 発明者:馬場嘉信
   発明の名称:細胞外微粒子捕捉用フィルター部材,細胞外微粒子捕捉用キット,および
   細胞外微粒子捕捉方法
   出願番号:特願 2018-016739 (2018 年 02 月 01 日)
- 14. 発明者:阿波賀邦夫,張中岳,WU,Yang,上村光浩,小川光輝
   発明の名称:正極活物質,正極,及び二次電池
   国際出願番号:「特許 PCT/JP2017/039932」

その他

1件 岸田研究室

2件 上垣外研究室

# 11. VBL 関連講座の博士・修士論文リスト

(List of Doctor and Master-Degree Theses)

## 11.1 博士論文

- 王 辰星 (工学研究科 量子工学専攻)
   「アルゴン雰囲気中 SiC(0001)熱分解法によるエピタキシャルグラフェン成長とその酸 素エッチングに関する研究」
- 2. 臼杵 直也(工学研究科、化学·生物工学専攻)

「Synthesis of Special Shaped Poly(methyl Methacrylate) via Halogenation of Growing Terminal in Stereospecific Living Anionic Polymerization (立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化を用いたメタクリル酸メチルの特殊構造ポリマーの合成)」

- 5. 矢崎 啓寿 (大学院工学研究科 化学・生物工学専攻)
   「Nanofluidic Device for Analysis of Single DNA Molecules and Single Cells」
- 4. 水野 麻人 (理学研究科 物質理学専攻(化学系))
   「3D Crystal Structures and Solid-State Properties of Polyhedral π-Conjugated Organic Radicals (立体 π 共役有機ラジカルの三次元結晶構造と固体物性)」
- 5. 李 尚(理学研究科 物質理学専攻(物理系)) 「励起子絶縁体 Ta2NiSe5 および擬ギャップ系 Ru1-xRhxP における電子物性の研究」
- 6. 豊田 真幸(理学研究科 物質理学専攻(物理系)) 「核磁気共鳴法を用いた鉄系超伝導体の電子ネマティックゆらぎとその秩序についての研究」

#### 11.2 修士論文

- 市橋 史朗(工学研究科 マテリアル理工学専攻)
   「負の電子親和性表面を用いた伝導キャリアの角度分解光電子分光手法の開発」
- 2. 井上 明人(工学研究科 マテリアル理工学専攻) 「可視光励起光電子分光による GaN の伝導帯バンド分散の評価」
- 3. 小久保 信彦(工学研究科 マテリアル理工学専攻) 「ラマン分光法と機械学習による GaN 単結晶中の貫通転位のひずみ場解析」
- 齋藤 廣志(工学研究科 マテリアル理工学専攻)
   「気相法により合成した AIN ウィスカー成長過程の観察」
- 5. 鷲見 隼人(工学研究科 マテリアル理工学専攻) 「DNA 修飾ナノ粒子を用いた 3 次元超格子の構造安定性の解明」
- 畑佐 豪記(工学研究科 マテリアル理工学専攻)
   「SiC 溶液成長における機械学習を用いた溶液温度・流速分布の可視化」
- 藤榮 文博(工学研究科 マテリアル理工学専攻)
   「X 線トポグラフィー高温その場観察による SiC 積層欠陥ダイナミクスの解明」
- 劉 欣博(工学研究科 マテリアル理工学専攻)
   「4H-SiC 溶液法 C 面成長における貫通転位変換へのステップ構造の影響」
- 9. 内山 晴貴(工学研究科 電子情報システム専攻) 「ダイヤモンド中の窒素-空孔中心の光検出磁気共鳴測定を用いた電子デバイスの動作 解析に関する研究」
- 10. 岡村 卓弥(工学研究科 電子情報システム専攻) 「フィールドプレート構造の導入によるダイヤモンド電界効果型トランジスタの高耐 圧化に関する研究」
- 11. 曽田 充俊(工学研究科 電子情報システム専攻) 「カーボンナノチューブ透明電極の AlGaN 深紫外 LED への応用に関する研究」

- 長谷川 加奈(工学研究科 電子情報システム専攻)
   「カーボンナノチューブ薄膜トランジスタのバイオセンサ応用に関する研究」
- 13. 松浦 智紀(工学研究科 電子情報システム専攻) 「フレキシブル基板上カーボンナノチューブアナログ集積回路の設計と作製に関する 研究」
- 14. Tan Fu-Wen (Graduate School of Engineering, Department of Electrical Engineering, Automotive Engineering Graduate Program) 「High Yield Fabrication of N-type Carbon Nanotube Thin-film Transistors on Flexible Plastic Substrate」
- 15. 川居 宥斗(工学研究科 量子工学専攻) 「カーボンナノチューブに内包された CsIの透過電子顕微鏡による構造評価」
- 16. 神村 直輝(工学研究科 量子工学専攻) 「高電流密度電界放出型カーボンナノチューブ面電子源の作製と評価」
- 17. 西川 耕史(工学研究科 量子工学専攻) 「TEM その場観察法による通電中におけるカーボンナノチューブの構造変化と発光に 関する研究」
- 18. 星野 徹(工学研究科 量子工学専攻) 「電界放出および電界イオン顕微鏡法を用いたグラフェンエッジの研究」
- 堀部 真史(工学研究科 量子工学専攻)
   「in-situ SEM/STM を用いた SiC 熱分解グラフェンナノリボンの作製と電気伝導特性の 評価」
- 20. 山崎 慎太郎(工学研究科 量子工学専攻) 「カーボンナノチューブの卓上型電界放出走査電子顕微鏡及び X 線顕微鏡への応用」
- 渡邉 雄大(工学研究科 量子工学専攻)
   「多層グラフェンエッジからの電子放出に及ぼす雰囲気ガスの効果」

- 22. 今枝 寛雄(工学研究科 マテリアル理工学専攻) 「時間分解発光分光法による SiC 基板上単層グラフェンの光キャリア緩和に関する研究」
- 23. 豊島 靖一朗(工学研究科 マテリアル理工学専攻) 「二量体三角格子物質 κ-(BEDT-TTF)2B(CN)4の振動分光学的研究」
- 24. 茂木 健太郎(工学研究科 マテリアル理工学専攻) 「共役系高分子 PBTTT の注入電荷に関する光学的研究」
- 25. 横山 嵩弘(工学研究科 マテリアル理工学専攻) 「単層カーボンナノチューブにおける第三高調波発生過程の研究」
- 26. 大角 昌弘(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「ジチオールとジビニルエーテルの逐次カチオン/ラジカル重合系の開発」
- 27. 起貞吾(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「グリセロールから誘導される exo-メチレン環状カーボネートの合成と制御ラジカル 重合および共重合」
- 28. 長井 智成(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「植物由来サビネンの制御カチオン重合およびラジカル共重合」
- 29. 西田 竹徳(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「テルペン類より誘導される種々の exo-メチレン型脂環式共役ジエンのリビングカチ オン重合」
- 30. 藤木 佑真(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「種々のビニルエステルとビニルエーテルのラジカル/カチオン相互変換重合」
- 31. 宮島 雅斗(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「ビニルモノマーの1分子ラジカル付加とメタセシス反応を組み合わせた配列制御高 分子の合成」
- 32. 岩田 拓也(工学研究科 物質制御工学専攻) 「新規なロジウム二核錯体を用いた光学活性超分子ポリマーの合成と構造」

- 33. 上田 真之(工学研究科 物質制御工学専攻) 「金属および有機分子触媒部位を導入した光学活性二重らせんヘリケートの合成と不 斉反応への応用」
- 34. 川端 賢(工学研究科 物質制御工学専攻)「金属配位能を有するらせん高分子の構造変換とその超分子重合」
- 35. 堀本 尚路(工学研究科 物質制御工学専攻) 「2,6-置換アントラセンリンカーを導入したカルボン酸二量体の合成と不斉選択的光 二量化反応」
- 36. 横田 千聖(工学研究科 物質制御工学専攻) 「側鎖にポリエチレングリコール鎖を有するポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導 体の合成とらせん構造制御」
- 37. 石川 広弥(大学院工学研究科 化学・生物工学専攻)「細胞セイラート中の肺癌ドライバー遺伝子変異タンパク質検出デバイス」
- 38. 久保山 大貴(大学院工学研究科 化学・生物工学専攻) 「膜分離デバイスによる血中循環がん細胞の単一細胞捕捉・解析法の構築」
- 39. 小林 香央里(大学院工学研究科 化学・生物工学専攻) 「蛍光ナノダイヤモンドによる幹細胞量子センシング」
- 40. 中村 宥太(大学院工学研究科 化学・生物工学専攻) 「酸化物ナノワイヤによる細胞外小胞体の選択的分離と機能解析」
- 41. 中村公亮(大学院工学研究科 化学・生物工学専攻)
   「がん幹細胞ピックアップ解析に向けたマイクロポアフィルム細胞アレデバイスの開発」
- 42. 熊澤 栄作(工学研究科 結晶材料工学専攻) 「Ag 系固溶体量子ドットを増感剤とする太陽電池の作製と高効率化」
- 43. 小林 裕(工学研究科 結晶材料工学専攻)

「固溶体ナノ粒子を前駆体とする ZnTe-AgInTe2 薄膜の作製と光電気化学特性」

- 44. 小山 晟矢(工学研究科 結晶材料工学専攻) 「ダンベル型構造を持つ ZnS-AgInS2 固溶体ナノ粒子の作製と光触媒活性」
- 45. 佐藤 健太郎(工学研究科 結晶材料工学専攻) 「八面体構造を持つ金コア-白金シェルナノ粒子の作製と電極触媒特性に及ぼすプラズ モン励起効果」
- 46. 高瀬 駿(工学研究科 結晶材料工学専攻) 「イオン液体/金属スパッタリングにより作製した白金-希土類金属ナノ粒子の電極触 媒活性」
- 47. 濵田 隆志(工学研究科 結晶材料工学専攻)
   「イオン液体/金属逐次スパッタによる AuRh 複合ナノ粒子膜の作製と酸素還元活性評価」
- 48. 都築 伸弥(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「HIV-1 アクセサリータンパク質 Vifの構造学的意義の探索に関する研究」
- 49. 堀場 絵梨子(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「タンパク質の溶液構造モデリングおよび放射光施設での小角散乱の測定解析の行えるプログラムの開発」
- 50. 戸塚 知秀(理学研究科 物質理学専攻(化学系)) 「ナフタロシアニンの配向制御並びに同構造を活用した光電変換デバイス」
- 51. 殿内 大輝(理学研究科 物質理学専攻(化学系)) 「電流による有機結晶の相転移制御」
- 52. 平井 裕多(理学研究科 物質理学専攻(化学系)) 「知アジアぞーる化合物の還元によるアニオンラジカル塩の作成と物性評価」
- 53. 山本 祥平(理学研究科 物質理学専攻(化学系)) 「MOFのナノ空間に誘起されるホスト―ゲスト間の電荷移動現象」

- 54. 今井 祐太(理学研究科 物質理学専攻(物理系)) 「軌道自由度を持つ遷移金属化合物における多量体形成構造の解明」
- 55. 稲冨 健太(理学研究科 物質理学専攻(物理系)) 「チタンオキソニクタイド BaTi2Pn2O (Pn = As, Sb, Bi)における超伝導相に隣接した低 温秩序相の電子状態」
- 56. 佐野 裕明(理学研究科 物質理学専攻(物理系))「NMR でみた La1-xSrxCoO3 におけるスピンポーラロンの物性」
- 57. 長井 優弥(理学研究科 物質理学専攻(物理系)) 「Kitaev スピン液体候補物質α-RuCl3 における磁場誘起相転移」
- 58. 大塚 祐実(工学研究科 物質制御工学専攻) 「ランダムプレーナー配向性を示す光応答性液晶高分子の設計と有機-無機ハイブリッ ドミクロ相分離構造の光配向への展開」
- 59. 北村 一晟(工学研究科 物質制御工学専攻) 「微細インクジェット法にて構築した異種高分子界面での光誘起クレーターパターン 形成」
- 60. 加藤 圭祐(工学研究科 化学・生物工学専攻) 「光誘起物質移動における薄膜表面の影響」
- 61. 永井 美帆(工学研究科 物質制御工学専攻)「有機無機ハイブリッド型へテロスメクチックラメラ構造の液晶性と光配向制御」

# 12. その他 (Misc.)

## 12.1 受賞リスト

- 受賞者名:畑佐 豪記(工学研究科 マテリアル理工学専攻 宇治原研) 賞名:第40回結晶成長討論会 優秀ポスター賞 授賞団体名:日本結晶成長学会 受賞日:2017年9月1日
- 受賞者名:石川 晃平(工学研究科 マテリアル理工学専攻 宇治原研) 賞名:日本金属学会第29回 優秀ポスター賞 授賞団体名:日本金属学会 受賞日:2017年9月17日
- 受賞者名:藤榮 文博(工学研究科 マテリアル理工学専攻 宇治原研) 賞名: ICSCRM2017 Student Poster Award 授賞団体名: ICSCRM2017
   受賞日: 2017年9月22日
- 4. 受賞者名:畑佐 豪記(工学研究科 マテリアル理工学専攻 宇治原研)
   賞名:博士課程教育リーディングプログラム フォーラム 2017 "Students Award"
   授賞団体名:博士課程教育リーディングプログラム フォーラム
   受賞日:2017年10月20日
- 5. 受賞者名:小久保 信彦(工学研究科 マテリアル理工学専攻 宇治原研) 賞名:先進パワー半導体分科会 第4回講演会「研究奨励賞」 授賞団体名:先進パワー半導体分科会 受賞日:2017年11月2日
- 6. 受賞者名:畑佐 豪記(工学研究科 マテリアル理工学専攻 宇治原研) 賞名:日本結晶成長学会 「講演奨励賞」 授賞団体名:日本結晶成長学会 受賞日:2017年12月25日
- 7. 受賞者名: Yuto Nakamura, Hideo Kishida (工学研究科 応用物理学専攻) 賞名: BCSJ Award Article 題目: Design and Preparation of a Quantum Spin Liquid Candidate κ-(ET)2Ag2(CN)3 Having a Nearby Superconductivity (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90 (9), 2017, 1073-1082.) 授賞団体名: The Chemical Society of Japan 受賞日: 2017年9月15日
- 8. 受賞者名:西田竹徳(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研) 賞名: ICBP 2017 Silver Medal Award for Best Poster 題目: Cationic Polymerization of Alycyclic Conjugated Dienes with a Reactive exo-Methylene Group Derived from Natural α,β-Unsaturated Carbonyl Compounds 授賞団体名: The 6th International Conference on Bio-based Polymers (ICBP 2017) 受賞日: 2017 年 5 月 17 日
- 9. 受賞者名:竹嶋久晶(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研) 賞名: ICBP 2017 Bronze Medal Award for Best Poster 題目: Synthesis of Catechol-Containing Vinyl Polymers via Living Radical Polymerization of Vinylcatechol Derivatives from Natural Resources 授賞団体名: The 6th International Conference on Bio-based Polymers (ICBP 2017) 受賞日: 2017 年 5 月 17 日
- 10. 受賞者名:内山峰人(工学研究科 有機・高分子化学専攻) 賞名:GSC ポスター賞 題目:可逆的連鎖移動機構によるメタルフリーのリビングカチオン重合系の開発 授賞団体名:第6回 JACI/GSC シンポジウム 受賞日:2017年7月4日
- 受賞者名:竹嶋久晶(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研) 賞名:Best Poster Award 題目:Living Radical Polymerization of Renewable Styrene Derivatives from Natural Resources 授賞団体名: Kick-off Symposium "Japan-South-East Asia Collaboration Hub of Bioplastics Study" 受賞日:2017年8月1日

- 12. 受賞者名:起貞吾(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研) 賞名:東賞海高分子研究会学生研究奨励賞 題目:グリセロールから誘導される exo-メチレン環状カーボネートの RAFT 重合およ び共重合 授賞団体名:公益社団法人 高分子学会 東海支部 受賞日:2017年9月2日
- 13. 受賞者名:宮島雅斗(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研) 賞名:東海高分子研究会学生研究奨励賞 題目:ビニルモノマーのラジカルー分子付加とメタセシス反応を組み合わせた配列制 御高分子の合成 授賞団体名:公益社団法人 高分子学会 東海支部 受賞日:2017年9月2日
- 14. 受賞者名:伊藤 渚(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:光制御カチオン/ラジカル相互変換重合による制御架橋ポリマーの合成 授賞団体名:公益社団法人 高分子学会 受賞日:2017年9月22日
- 15. 受賞者名:田中良樹(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
  賞名:第7回 CSJ 化学フェスタ 2017 優秀ポスター発表賞
  題目:一分子ラジカル付加とチオールーエン重付加を組み合わせた新規配列制御高分子の合成
  授賞団体名:公益社団法人 日本化学会
  受賞日:2017年11月13日
- 16. 受賞者名:長井智成(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:植物由来サビネンの制御カチオン重合およびラジカル共重合 授賞団体名:公益社団法人高分子学会東海支部 受賞日:2017年12月4日

- 17. 受賞者名:西田竹徳(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:テルペン類より誘導される種々の exo-メチレン型脂環式共役ジェンのリビング カチオン重合
  授賞団体名:公益社団法人 高分子学会 東海支部
  受賞日:2017年12月4日
- 18. 受賞者名:宮島雅斗(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研) 賞名: PPC-15 Best Poster Award 題目: Synthesis of Sequence-Regulated Polymers via Atom Transfer Radical Addition of Vinyl Monomer Combined with Metathesis Polymerizations 授賞団体名: Pacific Polymer Federation 受賞日: 2017 年 12 月 13 日
- 19. 受賞者名:西田竹徳(工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研) 賞名:応化会賞 授賞団体名:名大応化会 受賞日:2018年3月26日
- 20. 受賞者名:八島 栄次(工学研究科 有機・高分子化学専攻) 賞名:平成 29 年春の褒章、紫綬褒章 授賞団体名:内閣総理大臣・安倍 晋三、内閣府賞勲局長・幸田 徳之 受賞日:2017年4月29日
- 21. 受賞者名:石立 涼馬(工学研究科 物質制御工学専攻 八島研) 賞名:第25回ポリマー材料フォーラム、優秀発表賞 授賞団体名:公益社団法人 高分子学会 受賞日:2017年5月30日
- 22. 受賞者名:田浦 大輔(工学研究科 有機・高分子化学専攻) 賞名:高分子研究奨励賞 授賞団体名:公益社団法人 高分子学会 受賞日:2017年5月30日

- 23. 受賞者名:石立 涼馬(工学研究科 物質制御工学専攻 八島研) 賞名: Poster Presentation Award 授賞団体名: The 29th International Symposium on Chirality (Chirality 2017, ISCD-29) Toshikazu Takata (Chair) & Toru Asahi (Co-Chair) 受賞日: 2017年7月12日
- 24. 受賞者名:川端 賢(工学研究科 物質制御工学専攻 八島研) 賞名: Poster Award 授賞団体名: The 3rd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules 金沢大学 超然プロジェクト プロジェクトリーダ ー・水野 元博 受賞日: 2017 年 10 月 17 日
- 25. 受賞者名:宇留嶋 彬央(工学研究科 物質制御工学専攻 八島研) 賞名: Poster Award 授賞団体名: The 7th TOYOTA RIKEN International Workshop on Chirality in Soft Matter, Hideo Takezoe (Chair) 受賞日: 2017 年 11 月 26 日
- 26. 受賞者名:川端 賢(工学研究科 物質制御工学専攻 八島研) 賞名: Poster Award 授賞団体名: The 7th TOYOTA RIKEN International Workshop on Chirality in Soft Matter, Hideo Takezoe (Chair) 受賞日: 2017 年 11 月 26 日
- 27. 受賞者名: 宇留嶋 彬央(工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
  賞名: IGER Annual meeting 2017 Poster Award
  授賞団体名: 名古屋大学 博士課程教育リーディングプログラムグリーン自然科学国際
  教育研究プログラム
  受賞日: 2018 年1月10日
- 28. 受賞者名:小野島 大介 (未来社会創造機構)
  賞名: Lecture Award
  授賞団体名: International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017
  受賞日: 2017 年 8 月 6 日

- 29. 受賞者名:小野島 大介(未来社会創造機構)
  賞名:ベストプレゼンター賞
  授賞団体名:第1回 COI 若手研究者アイデアソン合宿 in 仙台
  受賞日:2017年8月6日
- 30. 受賞者名:小野島 大介(未来社会創造機構)
   賞名: COI2021 表彰特別賞
   授賞団体名:第3回 COI2021 会議 プレゼンテーション
   受賞日:2017年11月22日
- 31. 受賞者名:安井 隆雄(工学研究科 生命分子工学専攻) 賞名:永井財団 学術賞 授賞団体名:永井科学技術財団 受賞日:2018年3月6日
- 32. 受賞者名:小山 晟矢(工学研究科 結晶材料工学専攻 鳥本研) 賞名: Best Poster Award 題目: Synthesis and photocatalytic activity of dumbbell-shaped ZnS-AgInS2 nanoparticles 受賞団体名: The 6th Hsinchu Summer Course and Workshop 受賞日: 2017年7月5日
- 33. 受賞者名:山内 弘樹(工学研究科 応用物質化学専攻 鳥本研) 賞名:電気化学会九州支部・東海支部合同シンポジウムポスター発表賞 題目:粒子組成の制御による I-III-VI族半導体ナノ粒子の発光ピークの先鋭化 受賞団体名:電気化学会九州支部・東海支部 受賞日:2017年9月15日
- 34. 受賞者名:亀山 達矢(工学研究科 応用物質化学専攻) 賞名:電気化学会進歩賞(佐野賞) 題目:高度な光利用を可能にする低毒性半導体量子ドットの開発に関する研究 受賞団体名:電気化学会 受賞日:2018年3月10日

- 35. 受賞者名:小山 晟矢(工学研究科 結晶材料工学専攻 鳥本研)
  賞名:日本化学会東海支部長賞
  題名:ダンベル型構造を持つ ZnS-AgInS2 固溶体ナノ粒子の作製と光触媒活性
  受賞団体名:日本化学会東海支部
  受賞日:2018年3月26日
- 36. 受賞者名:殿内 大輝 (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
   受賞団体名:第11回分子科学討論会
   受賞日:2017年11月1日
- 37. 受賞者名:水野 麻人(理学研究科 物質理学専攻(化学系) 阿波賀研)
  賞名: Poster Award
  受賞団体名: IGER Annual Meeting 2017
  受賞日: 2018 年 1 月 10 日
- 38. 受賞者名:殿内 大輝(理学研究科 物質理学専攻(化学系) 阿波賀研) 賞名:東海支部長賞 受賞団体名:日本化学会東海支部 受賞日:2018年3月26日
- 39. 受賞者名:山本 祥平(理学研究科 物質理学専攻(化学系) 阿波賀研)
   賞名:優秀学位論文賞
   受賞日:2018年3月26日
- 40. 受賞者名:向井 孝次(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
   賞名:物質制御工学総合プロジェクト(第21回中間発表会)最優秀賞
   受賞団体名:物質制御工学専攻
   受賞日:2017年6月17日
- 41. 受賞者名:北村 一晟(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  賞名:物質制御工学総合プロジェクト(第21回中間発表会)最優秀賞
  受賞団体名:物質制御工学専攻
  受賞日:2017年6月17日

- 42. 受賞者名:向井 孝次(工学研究科 物質制御工学専攻 関研) 賞名:優秀ポスター発表賞 題目:脱濡れした液晶性ブロック共重合体が形成する高密度ポリマーブラシパターン 表面の構築 受賞団体名:第21回液晶化学研究会シンポジウム 受賞日:2017年7月8日
- 43. 受賞者名:北村 一晟(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  賞名: ADMD 2017 Poster Award
  題目: Photoinduced mass transfer triggered by the surface tension difference on photoresponsive liquid crystalline polymer films
  受賞団体名: 21th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2017)
  受賞日: 2017 年 7 月 25 日
- 44. 受賞者名:北村 一晟(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  賞名: M&BE9 Best Poster Award
  題目: Photoinduced mass transfer driven by the surface tension difference on photoresponsive
  liquid crystalline polymer films
  授賞団体名:応用物理学会 有機エレクトロニクス・バイオエレクトロニクス分科会
  受賞日: 2017 年 6 月 27 日
- 45. 受賞者:北村 一晟(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  賞名:2017年日本液晶学会 若葉賞
  題目:光応答性高分子液晶薄膜上のヘテロ界面による表面誘起光物質移動現象
  授賞団体名:一般社団法人 液晶学会
  受賞日:2017年9月14日
- 46. 受賞者:永井 美帆(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  賞名:2017年日本液晶学会 若葉賞
  題目:スメクチック液晶側鎖とかご型シロキサン側鎖を持つランダム共重合体の特異なラメラ構造と光配向制御
  授賞団体名:一般社団法人 液晶学会
  受賞日:2017年9月14日

- 47. 受賞者:今西 亮太(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  受賞名:第66回高分子討論会 優秀ポスター賞
  題目:配向性の異なるメソゲンの共重合化による光応答性液晶高分子の配向制御
  授賞団体名:公益社団法人 高分子学会
  受賞日:2017年9月29日
- 48. 受賞者:加藤 圭祐(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  受賞名:第66回高分子討論会 優秀ポスター賞
  題目:表面偏析した光応答層から伝搬する光誘起物質移動
  授賞団体名:公益社団法人 高分子学会
  受賞日:2017年9月29日
- 49. 受賞者:末次 輝太(工学研究科 物質制御工学専攻 関研)
  受賞名:第66回高分子討論会 優秀ポスター賞
  題目:再沈法を用いた P3HT ナノ粒子の調製とアクセプター分子との複合膜の形成
  授賞団体名:公益社団法人 高分子学会
  受賞日:2017年9月29日
- 50. 受賞者名:永野 修作(ベンチャービジネスラボラトリー)
  賞名:2017年度高分子学会日立化成賞
  題目:高分子液晶材料の界面および光を利用した配向制御手法の開発
  授賞団体名:公益社団法人 高分子学会
  受賞日:2017年9月21日

## 12.2 報道リスト

- 宇治原 徹(未来材料システム研究所) 掲載新聞名:読売新聞 掲載日時:2017年7月14日(金) 記事タイトル:産学連携金融機関が橋渡し
- 宇治原 徹 (未来材料システム研究所) 掲載新聞名:日本経済新聞 掲載日時:2017年10月13日(金) 記事タイトル:半導体合成 AI で解析 名大、新素材の開発速める
- 宇治原 徹 (未来材料システム研究所) 掲載新聞名:朝日新聞 掲載日時:2017年12月1日(金) 記事タイトル:プロジェクションマッピング先端研究に次々
- 4. 宇治原 徹(未来材料システム研究所)
   掲載新聞名:日刊工業新聞
   掲載日時:2017年4月10日(火)
   記事タイトル:加熱性高く加工容易
- 5. 大野 雄高(未来材料システム研究所) 掲載新聞名:朝日新聞 掲載日:2017年8月6日朝刊6面 記事タイトル:先端人|電子部品薄く柔らかく
- 6. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻) 掲載誌名: Biomedical Advances 掲載日:2017年7月27日 記事タイトル: Transduction Function of a Magnetic Nanoparticle TMADM for Stem-Cell Imaging with Quantum Dots

- 7. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻) 掲載新聞名:日経経済新聞 掲載日:2017年9月30日 記事タイトル:名大・九大・阪大など、様々なサイズの物質を1つの計測部で検出す る検出システムを開発
- 8. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   放送: BS ジャパン 科学ミチル。世界は未知で満ちている
   掲載日:2017年10月12日
   記事タイトル:#028「分離する力が未来を変える!
- 9. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻) 掲載新聞名:日刊工業新聞 掲載日:2017年10月20日 記事タイトル:名大、最高感度を実現、電気計測システム開発
- 10. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:科学新聞
   掲載日:2017年10月13日
   記事タイトル:世界最高感度 電気計測システム開発
- 11. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:朝日新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿でがん早期発見に道 名大・国立がんセンターなど装置開発
- 12. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻) 掲載新聞名:日本経済新聞 掲載日:2017年12月16日 記事タイトル:尿で名大と九大など、尿中マイクロ RNA から「癌」を特定する技術を 発見・名大、がん診断に使う微小物質 1ミリリットルの尿から1000 種類検出
- 13. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載誌名:CBCニュース(YAHOO ニュース)
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿からがんを診断 名大が発表

- 14. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻) 掲載誌名:日経デジタルヘルス 掲載日:2017年12月16日, 記事タイトル:尿1滴でがん診断"、マイクロ RNA での実現に道
- 15. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻) 掲載誌名:共同通信
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:尿検査で5種類のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 16. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:毎日新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:名古屋大 尿検査で5種類のがん発見 早期治療に期待
- 17. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:中日新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種類のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 18. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:佐賀新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種類のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 19. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:産経ニュース
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 20. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:東京新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大

- 21. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:京都新聞
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 22. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:静岡新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 23. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:徳島新聞
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 24. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:岐阜新聞
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 25. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:沖縄タイムス
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 26. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:愛媛新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 27. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:神戸新聞
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大

- 28. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:福島民友
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 29. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:南日本新聞
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 30. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:高知新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 31. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:山陰中央新報
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 32. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:北海道新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 33. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:西日本新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル: 尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 34. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:秋田魁新報
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大

- 35. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:河北新報
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 36. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:上毛新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 37. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:デイリースポーツ
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種類のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 38. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:デイリー東北
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル: 尿検査で5種類のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 39. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
   掲載新聞名:北日本新聞
   掲載日:2017年12月16日
   記事タイトル:尿検査で5種類のがん発見 早期治療に期待、名古屋大
- 40. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:産経 WEST
  掲載日:2017年12月16日
  記事タイトル:健診の尿検査でがん発見 早期治療へ名大が10年後実用化
- 41. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:京都新聞
  掲載日:2017年12月12日
  記事タイトル:研究題目:近赤外-II 蛍光イメージングによるエクソソーム生体内挙動
  解析技術の築

- 42. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻 掲載誌名:日経バイオテク 掲載日:2017年12月19日
  記事タイトル:国立大学法人名古屋大学、尿中マイクロ RNA から「癌」を特定!
- 43. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載誌名:日経バイオテク
  掲載日:2017年12月19日
  記事タイトル:名古屋大馬場教授、尿中の極微量マイクロ RNA を 1000 種以上発見 ナノワイヤ活用で高効率回収、尿で癌診断の実現に前進
- 44. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:読売新聞
  掲載日:2017年12月19日
  記事タイトル:尿検査で肺がんなど判定も…物質特定の技術開発
- 45. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:日刊工業新聞
  掲載日:2017年12月21日
  記事タイトル:名大、尿1ミリリットルでがん特定
- 46. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載新聞名:日本経済新聞
  掲載日:2017年12月18日
  記事タイトル:尿から微小物質1000種類 名大が検出 がん早期発見に期待
- 47. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  掲載誌名: Resarch
  掲載日:2017年12月25日
  記事タイトル: Development of a Nanowire Device to Detect Cancer with a Urine Test
- 48. 馬場 嘉信(工学研究科 生命分子工学専攻)
  日掲載新聞名:日刊工業新聞
  掲載日:2017年9月14日
  記事タイトル:旭硝子/名大 がん診断用ガラスデバイス 微細な穴から細胞捕集