

名古屋大学VBL 平成28年度 VBL活動成果報告書

平成29年3月



Nagoya University
Venture Business Laboratory

高次機能ナノプロセス技術に関する研究

平成28年度 VBL活動成果報告書

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

平成29年3月

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー



名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

平成28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29年3月



第20回VBLシンポジウムにてご講演を行った講師の方々

巻頭言 (Preface)

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー長

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氣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。

平成28年度活動成果報告書目次

巻頭言

目次

1	VBL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	VBLの主要設備.....	23
2	VBLの教育・広報活動	
2.1	VBLシンポジウム.....	27
2.2	VBLセミナー.....	30
2.3	講義.....	36
2.4	講習会.....	40
2.5	刊行物.....	42
3	VBLの研究活動	
3.1	研究成果の概要.....	59
3.2	非常勤研究員の活動.....	75
4	VBLで過ごした日々	89
5	事業委員会及び専門委員会の活動	
5.1	事業委員会.....	93
5.2	研究推進専門委員会.....	95
5.3	研究企画専門委員会.....	96
6	ナ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.....	97
6.2	名古屋大学における支援.....	97
6.3	VBLにおける支援.....	97
6.4	支援実績.....	97
6.5	制度利用者リスト.....	98
6.6	総合支援成果報告.....	101
7	他機関との交流	159
8	発表論文リスト	
8.1	原著論文.....	169
8.2	総説.....	183
8.3	著書.....	184
9	研究助成金リスト	187
10	特許	195
11	VBL関連講座の博士・修士論文リスト	
11.1	博士論文.....	199
11.2	修士論文.....	200
12	その他	
12.1	受賞リスト.....	207
12.2	新聞等報道リスト.....	216

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。

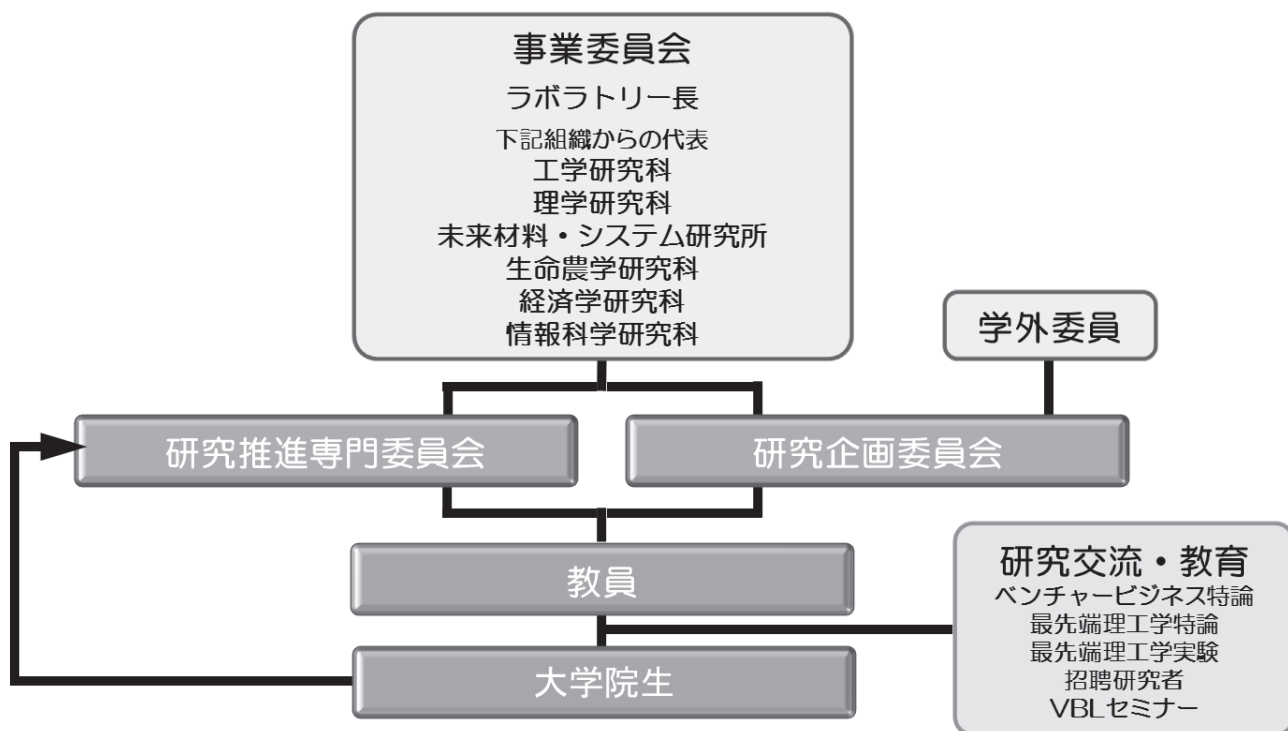
このためにも、国内外の研究者を招へいし、また、名古屋大学からは若手の研究者を海外に派遣し、研究交流と共同研究を積極的に行っている。

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
	珠玖 良昭	VBL専任	非常勤研究員
	西川 圭祐	VBL専任	非常勤研究員
	Nissar Mohammad Karim	VBL専任	非常勤研究員
	Raj Kumar Roy	VBL専任	非常勤研究員
	入田 賢	VBL専任	非常勤研究員
	孫 政	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
	Kar Satyananda	VBL専任	非常勤研究員

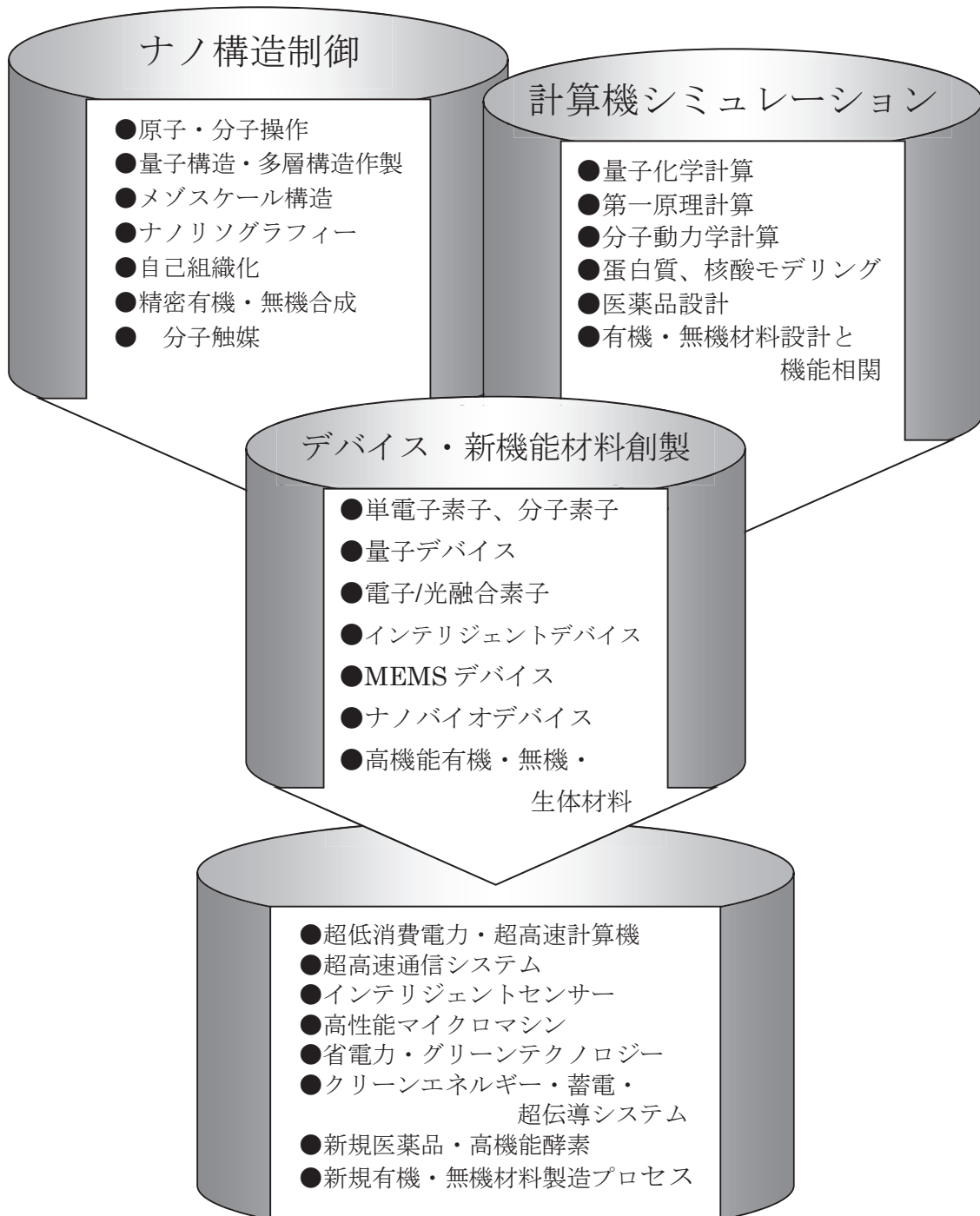
関連教員

宇治原 徹	未来材料・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
渡邊信久	シンクロトロン光研究センター	教 授
齋藤弥八	工学研究科	教 授
中里和郎	工学研究科	教 授
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	准教授
田渕雅夫	シンクロトロン光研究センター	教 授

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

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

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



半導体ナノプロセスグループ

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

概要

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

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

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

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

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

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

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

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

なお本グループに参加している主要教員は以下のとおりである。

グループ参加教員

天野 浩	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トルの微細パターンを実現する。

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

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

する。さらに反応性ガスの電子線源への影響解明、エッチング損傷の評価と無損傷エッチング条件の導出を行う。明らかにしたエッチング条件、成長条件を用いて高品質の量子箱構造を作製する。

(b) 結合立体量子井戸構造の作製に関する研究

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

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

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

(c) 結合量子井戸構造の光応用に関する研究

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

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

(d) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術の研究

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

ヘテロ構造や超格子構造、量子ドットを用いた将来デバイスにおいて室温で発現する高度な量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よう、組み合わせる材料の選択が重要である。更に、ヘテロ界面が意図した通りの急峻さやあるいは逆に傾斜を持って形成する制御性も重要である。本研究では、上記量子構造の基本例として、InP 上にエピタキシャル成長した InP/GaInAs/InP を取り上げる。構造作製には多槽構造と基板回転機構を有する現有の全有機金属気相エピタキシャル成長装置や圧力バランスを精密に制御出来る機構を有する全有機金属気相エピタキシャル成長装置を用いる。また、そのヘテロ界面の評価には、X 線 CTR 散乱法を用いる。

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

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

(e) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術のデバイス応用に関する研究

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

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

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

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

(f) ナノカーボン材料の創製とデバイス応用

カーボンナノチューブやグラフェンに代表されるナノカーボン材料の精密制御合成技術の確立

と共に、超高集積デバイスやフレキシブルデバイス、バイオセンサ、電子線源などの新規電子デバイスの開発を行なう。また、新たなカーボン材料としてプラズマ化学気相成長法により合成されるカーボンナノウォールについても検討する。

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

(g) 窒化物半導体のナノ構造評価・制御とデバイス応用に関する研究

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

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

(h) 生体-半導体ハイブリッドセンサに関する研究

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

ナノ構造設計グループ

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

概要

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

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

本システムを用いれば

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

などの研究への応用が、特殊な訓練等を受けることなく可能である。

グループ参加教員

上垣外正己	工学研究科	教授
渡邊 信久	シンクロトロン光研究センター	教授
八島 栄次	工学研究科	教授
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、バイオインフォマティクス
- (d) 触媒設計と開発
- (e) DNA分子解析ナノ構造構築

(a) 新機能有機材料の開発

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

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

本テーマのもとに、以下の研究を進める。

(1) 分子認識機能をもつ高分子の合成と応用

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

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

(2) 高選択性固体触媒の設計と開発

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

(3) 分子認識機能をもつ分子集合体のコンピュータシミュレーション

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

が多く、既存の分析機器を用いた解析は困難である。本研究では、これら複雑な分子集合体の構造と分子運動を精密にシミュレーションすることによって、機能と分子の構造ならびに集合状態との関連を明らかにし、人工酵素、人工抗体、人工核酸などの開発・設計に繋げることを目的とする。

(4) 精密構造制御されたポリマーの創製と機能化

次世代の高分子材料の開発のためには、これまで研究の主眼であった高分子の化学構造の調整のみによる物性制御から、高分子の立体構造や高分子集合体の構造制御による物性、機能発現の制御の段階へと進む必要がある。本研究は、様々な高分子について分子レベルから分子集合体レベルまでの構造制御技術を開発し、これにより得られる構造の整った高分子系の様々な物性、機能を調べることを目的とする。これにより、構造と物性、機能の関係が明らかになり、機能発現に適した構造を構築することにより、これまでで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體、ポリオレフィン類、ポリイソシアナートなどであり、熱物性、液晶性などから不斉分子に対する分子識別能、導電性など広範囲の物性、機能を検討する。

(b) 新機能無機材料の開発

(1) ナノポーラスSiCの発光特性のシミュレーション

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

(2) 無機-有機界面構造のシミュレーション

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

(3) 機能性セラミックス薄膜調製のための前駆体の分子設計

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

(c) タンパク質の構造と機能の解析、分子設計

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

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

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

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

(1) セルラーゼ分解性細菌の細胞外分解装置セルロソームの構造と機能の解明

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

(2) タンパク質に特異的に作用するリガンド(医薬品)の設計法の開発

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

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

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

(d) 触媒設計と開発

(1) 金属錯体および担持金属酸化物の構造と触媒活性

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

(2) ディーゼル脱硝用担持金属ナノクラスター触媒の構造制御

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

(3) 層間修飾型リン酸バナジル触媒の設計

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

(4) ニューラルネットワークによる触媒設計

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

(e) DNA分子解析ナノ構造構築

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

有機分子ナノ界面物性グループ

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

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

以上の点を踏まえて、我々のグループでは次のような研究課題を設定する。

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

グループ参加教員

阿波賀 邦夫	理学研究科	教授
松下 未知雄	理学研究科	准教授

研究テーマ名

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

(a) 有機過渡光電変換素子の開発

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

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

(b) イオン液体を利用した高性能有機デバイスの開発

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

(c) 高構造耐性を持つレドックス活性物質の開発と物性の電気化学的制御

固体電気化学は新物質・新物性開拓の方法論としても非常に有用である。電気化学プロセスにおいては分子構造の変化や対イオンの出入りがあるため、固体への適用には機械的ストレスが生じるが、強い分子間相互作用による強固な骨格構造の構築や、イオンの通り道として十分な空間を確保するなどの方法により、この問題を克服することが可能である。本研究では、このような電気化学的構造耐性を持つ種々のレドックス活性物質を開発し、電気化学バンドフィリング制御を通じて強磁性や超伝導などの諸物性を自由に操る。例えば、電気化学制御に応じて常磁性⇔強磁性のように変化する系を開発し、in operando 測定によって磁性変化を追跡する。またバンドフィリング制御によって極めて大きな変化が期待される鉄系超伝導体や、トポロジカル絶縁体、ポ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・動的情報をマイクロに得ることができる。この特徴を生かすと、NMRは固体物性を研究する上で強力な測定手段になる。本研究では、このNMRの特徴を生かして、新規超伝導体の発現機構と電子状態の解明、金属絶縁体転移近傍の量子物性の開拓と発現機構の解明、幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系の新奇物性の開拓、高圧下NMR技術の開発とそれを用いた新規な高圧物性の探究などを目的とした研究を行う。

グループ参加教員

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

研究テーマ名

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

(a) 鉄系超伝導体の超伝導機構に関する研究

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

(b) 金属絶縁体転移近傍の量子物性に関する研究

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

(c) 幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系に関する研究

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

(d) 高圧NMR技術の開発と高圧物性に関する研究

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

高分子ナノ組織化プロセスグループ

機能性高分子のさらなる発展のためには、精密な分子設計とそれを実現する合成手法の開発とともに、その高分子のポテンシャルを十分に発揮できるナノ組織構造を構築し、配列・配向する技術がカギを握る。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ソスケールの組織構造を持つときには、単に塗布しただけでは、これら構造の配向制御は難しい。本研究グループでは、機能性高分子をはじめとする、様々な高分子系材料を、分子レベル、高分子鎖スケール、相分離ドメインスケールに、階層的な構造スケールに適した配列・配向手法を開発し、得られるナノ組織構造による材料の高機能化、新たな機能発現を目指す。また、高分子系物質の配列・配向制御は、先に挙げた階層構造を配列・再配列、配向・再配向をダイナミックに制御する必要があり、液晶化合物を好例とした“階層的に動く”材料開発も視野に入れ、新たな高分子材料の創出に挑む。

以上の点を踏まえて、我々のグループでは次のような研究課題を設定する。

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

グループ参加教員

永野 修作

VBL専任

准教授

研究テーマ名

- (a) 光応答性液晶ブロック共重合によるミクロ相分離構造の光配向制御
- (b) メソポーラスシリカ垂直配向技術の開発
- (c) 疎水性導電性高分子の単分子膜形成手法の開発と電子伝導性に関する研究
- (d) 液晶性高分子薄膜の自由界面からの配向制御

(a) 光応答性液晶ブロック共重合によるマイクロ相分離構造の光配向制御

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

(b) メソポーラスシリカ垂直配向技術の開発

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

(c) 疎水性導電性高分子の単分子膜形成手法の開発と電子伝導性に関する研究

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

(d) 液晶性高分子薄膜の自由界面からの配向制御

液晶分子は、固体表面や空気との界面に接することで特定の分子配向が誘起される。自由界面では排除体積を示す分子や界面がないため、界面に対し垂直に配向(ホメオトロピック配向)して、排除体積を小さくしようとする傾向が強い。特に自由界面を持つ側鎖型液晶高分子の薄膜(free-standing膜)は、このような理由からホメオトロピック配向性が強い。本研究では、高分子薄膜の自由界面を表面自由エネルギーの観点から設計し、高分子液晶の新たな配向制御手法の開発および配向応答性の向上を図る研究を行う。

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

主要装置

1. 電子線援用ナノプロセスシステム
2. ナノ構造設計システム

1. 電子線援用ナノプロセスシステム

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

- (1) 電子線援用エッチング装置
- (2) 分子線結晶成長装置

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

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

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

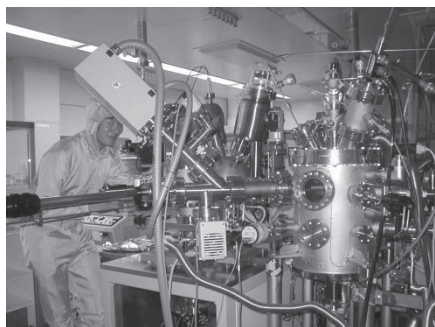
二つの装置が真空中で接続されているため、ナノスケールの微細パターンの形成と薄膜成長を、大気に曝すことなく超高真空中で繰り返すことが可能であり、高品質のナノ構造の実現が可能である。

2. ナノ構造設計システム

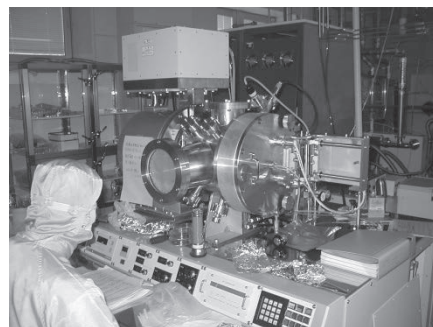
次世代の機能材料の創製・開発のためには、分子をナノスケールで精密に制御することが必要である。この目的のためには、予めコンピュータで分子を構築し、分子レベルでの構造や物性のシミュレーションに加えて、これら分子の集合体をナノオーダーで制御するために分子間の相互作用もシミュレーションする必要がある。そのために役立つのが、分子設計を支援する3次元グラフィックスシステムである。ライフサイエンス分野のタンパク質などの生体材料のシミュレーションには、ダッソー・システムズ社BIOVIA Discovery Studio、物質材料分野では、ポリマー、有機材料、触媒・無機材料、電子・磁性材料の設計シミュレーションはもとより分子動力学や統計力学などの計算もカバーした、ダッソー・システムズ社BIOVIA Material Studioが利用できる。

装置・設備

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



高精度イオン・ラジカル制御エッチングシステム



ECRスパッタ装置



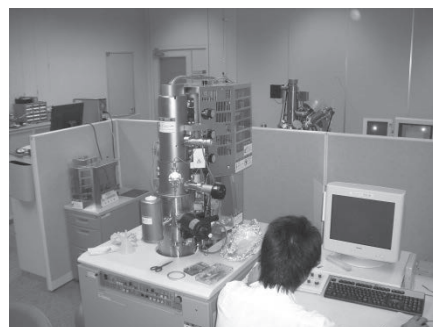
顕微ラマン分光測定装置



レーザーリソグラフィ装置



薄膜X線回折装置



高分解能走査型電子顕微鏡



ICPエッチング装置



反応性イオンエッチング装置

研究・教育環境／オープンワークスペース

- ・ベンチャーホール (3F)

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

- ・ラウンジ (3F)

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

- ・セミナー室、ミーティングルーム (4F, 3F)

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

- ・招へい研究者の研究スペース (4F)

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

2. VBLの教育・広報活動

(VBL Educational Events and Publicity Works)

2.1 VBL 記念シンポジウム (VBL Symposium)

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー (VBL) では、2016 年11 月 29 日 (火) に、VBL フロンティアプラザにおいて、VBL シンポジウム「VBL 設立20 周年企画 挑戦する人たちへ」(共催：日比科学技術振興財団)を開催した。今回は、VBL 設立20 周年を記念し、ベンチャースピリッツの原点に戻り、第一部「挑戦への想い」、第二部「挑戦の方法論」、第三部「挑戦したい人へ」の三部構成で、VBLの20 年を振り返りながら、過去のチャレンジの事例からの将来への提言、現在進行形の大学発ベンチャーの事例、これから学生ベンチャーとしてチャレンジを始めたばかりの人からのメッセージを紹介した。

第一部では、初代VBL 長の後藤俊夫氏 (中部大学)「大学研究力の社会還元に向けた改革の流れー名大VBL の創設を中心としてー」と題して、VBL 設立当時の学内外の背景から立ち上げまでの経緯や思いについて、当事者としての貴重な話をいただいた。神原秀記氏 (早稲田大学) から「新分野開拓と事業化」として自身が日立製作所で開発したDNAシーケンサーについて、開発から事業化までの経緯から、その楽しさから困難さまでを伝えていただいた。小玉秀男氏 (快友国際特許事務所)からは「3Dプリンターの発明の顛末」として、日本最初の3Dプリンターの発明について、その成功談と失敗談を非常に親しみやすく紹介いただいた。

第二部では、ベンチャー・ビジネス特論IIを長年担当いただいている富田茂氏 (キャリア技研) から「進化を伴う危機の意識的管理 (追い詰められると湧いてくるアイデアと実践例)」として、危機意識こそが新たな挑戦を決意させる、という力強いメッセージをいただいた。坂田利弥氏 (東京大学)からは「半導体バイオセンサの現状と展望」として、研究開発の現状と自ら立ち上げたベンチャーでの事業内容について、お話をいただいた。伊藤耕三氏 (東京大学)からは「しなやかなタフポリマーを実現する分子設計・材料設計戦略」として、長年研究開発を続けているポリマー材料について、さらにはその材料をもとにしたベンチャー設立から継続の困難さとその克服の経緯を紹介いただいた。

第三部では、最初に安達宏昭氏 (株創品) から、「大学発ベンチャーの醍醐味」と題して、自身のベンチャー設立からこれまでの発展を紹介しつつ、様々な局面での選択や決心の経緯、また、それらにおけるメンタルの重要性を紹介いただいた。続いて、松下健氏 (合同会社オプティマインド)と柘植千佳氏 (Kodawari) から、名古屋大学学生ベンチャーとして、生の意見を紹介してもらった。最後に、河野廉氏 (名古屋大学)より名大が中心として行われているアントレプレナー教育に関して情報提供をいただいた。

当日は、非常に多くの学生にも参加いただいたが、本シンポジウムが、学生や若手研究者の挑戦のきっかけとなれば幸いである。



第20 回記念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：「VBL 設立 20 周年企画 挑戦する人達へ」

趣旨：名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(VBL)の設立から約 20 年が経過した。我が国の現状は、近年の経済の停滞から、ベンチャー企業や新規事業などの「新しい力」による経済再生が強く望まれている。第 20 回にあたる本シンポジウムでは、記念シンポジウムとして、名古屋大学 VBL の当時の思いやこれまでの大学発のベンチャー企業の歴史を振り返るとともに、現在、これからのベンチャー企業を担う講師から講演を頂くことで、新産業創成への挑戦と方法論を学び、考え、議論する機会とする。

主催：工学研究科・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

共催：日比科学技術振興財団

平成 28 年 11 月 29 日(火) 13:00~16:55

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

9:00-9:10 開会挨拶 天野 浩 (VBL 長)

第一部「挑戦への想い」

09:10-10:00 後藤俊夫 (中部大学) 「大学研究力の社会還元に向けた改革の流れー名大 VBL の創設を中心としてー」

10:00-11:00 神原秀記 (早稲田大) 「新分野開拓と事業化」

11:00-11:50 小玉秀男 (快友国際特許事務所) 「3D プリンターの発明の顛末」

第二部「挑戦の方法論」

13:10-13:55 富田 茂 (キャリオ技研) 「進化を伴う危機の意識的管理 (追い詰められると湧いてくるアイデアと実践例)」

13:55-14:40 坂田利弥 (東大) 「半導体バイオセンサの現状と展望」

14:40-15:25 伊藤耕三 (東大) 「しなやかなタフポリマーを実現する分子設計・材料設計戦略」

第三部「挑戦したい人へ」

15:40-16:25 安達宏昭 (㈱創晶) 「大学発ベンチャーの醍醐味」

16:25-16:55 松下 健 (合同会社 オプティマインド) 「学生起業の強み」

16:55-17:25 柘植千佳 (Kodawari) 「いよいよリリース！食で繋がるプロジェクト応援サイト Kodawari」

17:25-17:55 河野 廉 (名大) 「Tongali プロジェクト 発動！」

17:55-18:00 閉会の挨拶 宇治原 徹(名大)

2.2 VBL セミナー (VBL Seminars)

VBL セミナーは、最新の研究の動向について専門外の方にもわかりやすく紹介するためのもので、招聘研究員の方々や VBL 海外派遣教員を講師に招いて開催された。本節にはその記録として、セミナー開催時の広報文および報告文を示す。

平成 28 年度第 1 回 VBL セミナー

日時：平成 28 年 10 月 17 日 (月) 10 時 30 分～12 時 00 分

場所：VBL3 階ミーティングルーム

講師：Dr. Siti Machmudah (VBL 客員准教授、スラバヤ工科大学/ITS Surabaya)

要旨：

Recently, sub- and supercritical fluids have been applied in wide variety of industrial sectors including food, cosmetics, pharmaceuticals, materials, chemistry, energy and waste treatment. Sub- and supercritical fluids may also be utilized for the production of fine powders. Water and carbon dioxide are usually used as a sub- or supercritical fluid solvent, because they are environmentally-friendly benign solvent. Subcritical water was employed to produce macroporous zirconia particles and composite ceria-zirconia particles. The present of ceria in the composite could improve oxygen storage capacity of the particles, while the present of zirconia in the composite could improve thermal resistance of the particles. Therefore, the composite particles may be utilized for electrolyte of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) with high oxygen storage capacity and thermal resistance. Supercritical carbon dioxide was also been applied for production of gold and silver nanoparticles. The modified gold and silver nanoparticles was generated with laser ablation process in supercritical carbon dioxide environment. The gold and silver particles formed were sphere particles attached nanoclusters, which is formed by networking of small sphere particles. The network structure of nanoclusters may modify the properties of nanoparticles. For pharmaceutical application, supercritical carbon dioxide was utilized for fine powder formation of carotenoids (lycopene, β -carotene, and lutein). Supercritical carbon dioxide was employed as anti-solvent of carotenoids dissolved in an organic solvent to generate fine powder. Nano- to submicron particles of carotenoids were produced by this technique without leaving residual organic solvent in the products. These results indicated that supercritical fluids technology may replace the use of organic solvent for material processing.

開催報告：

Siti Machmudah 講師 (スラバヤ工科大学) のセミナーが平成 28 年 10 月 17 日 (月) 10 時 30 分から 12 時 00 分まで VBL 3 階ミーティングルームで開催された。Machmudah 先生は VBL 招聘外国人研究員 (客員准教授) として 9 月 18 日から 10 月 23 日までの 36 日間滞在し、亜臨界・超臨界流体を利用したナノ粒子の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、「Sub- and Supercritical Fluids for Nano-particles Production」というタイトルで、臨界点近傍の亜臨界流体や超臨界流体を用いた3種類のナノ粒子調製法に関する講演が行われた。

1つ目はポリスチレンの微粒子をテンプレートとして亜臨界水中での水熱反応によりジルコニアあるいはセリア・ジルコニアの多孔体粒子を調製する手法に関するものであり、回分反応と流通反応を用いた場合の多孔体の比較から流通反応が優れていることが示され、メソ孔とマクロ孔が存在することが説明された。これらの微粒子は耐熱性と酸素貯蔵能力が優れていることから固体酸化燃料電池の電極材料として有望であることが紹介された。2つ目は超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーションに関するものであり、金あるいは銀板に高圧二酸化炭素中でレーザー照射することにより、アブレーションが起こり、金属ナノ粒子が生成する。この際にアブレーションの程度とナノ粒子の形態は圧力に顕著に依存することが示された。典型的な粒子は数百ナノ程度の大きい粒子の周りに小さい粒子がネットワーク状に凝集した形態を有していることが示された。3つ目は超臨界貧溶媒化法による微粒子調製法に関するものであり、医薬品や機能性食品素材を有機溶媒に溶解したものを超臨界二酸化炭素と接触させることにより、二酸化炭素の貧溶媒作用により、目的物のナノ粒子が生成し、溶媒も同時に除去される。この手法によりリコピンなどのカロテノイドのナノ粒子が調製されたことが紹介された。

超臨界流体を利用した環境低負荷な手法により各種ナノ材料を調製できるプロセスは、今後重要となる技術であることが説明され、その各種のプロセスについて学ぶことができた。教員と学生計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 化学・生物工学専攻）



写真：Siti Machmudah 博士による講演風景

平成 28 年度第 2 回 VBL セミナー

日時：平成28年11月10日（木）10時00分～12時00分

場所：VBL3階ミーティングルーム

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

題目：Novel phase transitions in Fe-based superconductors

要旨：

It is generally accepted that parent compounds of Fe-based superconductors (FBS) are antiferromagnets with the long-range spin density wave phase (SDW) at temperatures below Néel temperature (TN) (usually $\sim 100\text{K}$). Chemical doping, pressure or strain suppress SDW phase and induce superconductivity. In the first part of the talk, I will discuss our recent study of the multi-band effects in the vicinity of the quantum critical point in P-doped BaFe_2As_2 thin films.

Usually, FBS have tetragonal crystal structure at high temperatures above the structural transition temperature (T_s), which is quite close to TN in most of cases. However, in some classes T_s and TN differ considerably. In the temperature range $T_s < T < T_N$ exotic electronic nematic phase was found. This phase breaks the rotational symmetry of the lattice and results in in-plane anisotropic physical properties. The $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)((\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{As}_2)_5$ (10-3-8) system is different from this picture. 10-3-8 has a triclinic crystal structure up to room temperature. Therefore, the rotational symmetry of the lattice is broken already at room temperature. We show that this results in a high temperature electronic nematicity. As the temperature decreases, the pseudo gap opens which finally coexists with superconductivity and low temperature SDW phase.

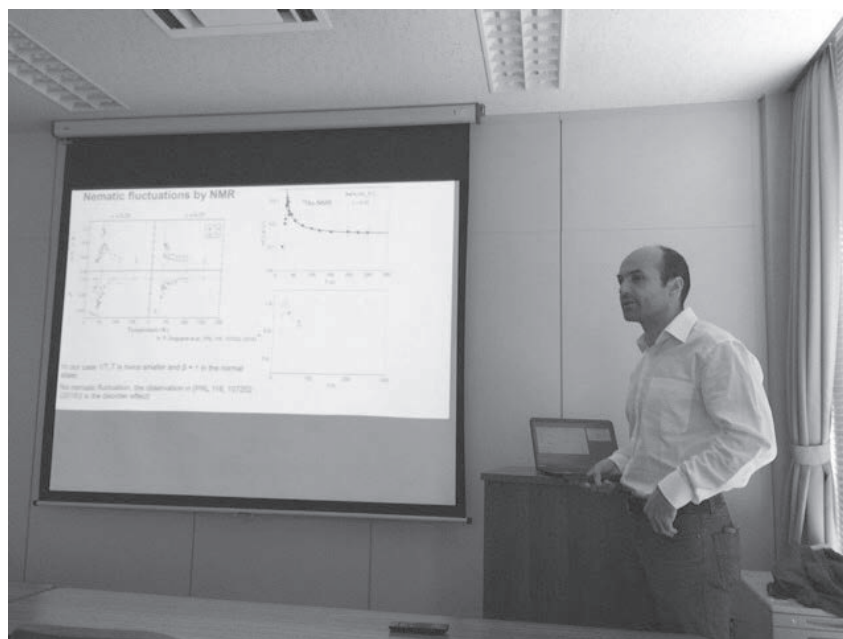
Typically, electronic nematic phase of iron pnictides is magnetic in origin. In this phase the magnetic moments have a preferred orientation in the ab-plane but without long-range magnetic order in contrast to SDW phase. On the other hand, in FeSe it is believed that nematic phase is non-magnetic and electronic nematicity is related to the orbital order. In this talk I will show the muon spin rotation and relaxation (μSR) result of a clean FeSe single crystals with negligibly small amount of Fe excess $< 0.1\%$. The μSR data clearly demonstrate the presence of short-range static magnetism with a very low magnetic moment appeared above the structural transition $T_s \sim 90\text{K}$. The possible scenarios for the magnetism in FeSe are discussed.

開催報告：

平成 28 年 10 月 18 日より Vadim Grinenko 博士 (Technische Universität Dresden) が, VBL に 11 月 15 日まで滞在した。期間中, 同博士は工学研究科結晶材料工学専攻の生田研究室と共同研究を行うと共に, 平成 28 年 11 月 10 日 (木) 10 時 00 分から 12 時 00 分まで VBL ミーティングルームにてセミナーを行った。本セミナーで Grinenko 博士は, 「Novel phase transition in Fe-based superconductors」というタイトルで, リン置換された BaFe_2As_2 薄膜における量子臨界点近傍での異常な振る舞いについて講演した。まずこれまでに報告されている文献に基づき量子臨界点における特異的な物性について報告した。次にリン置換 BaFe_2As_2 薄膜を用いた強磁場下における輸送特性の結果

について報告した。上部臨界磁場 He_2 の超伝導転移温度 T_c 近傍における傾き $|H'c_2/T_c|$ はリン置換量に対して緩やかに変化するだけで、量子臨界点近傍でも大きな変化は観測されなかった。この結果から、量子臨界点近傍では少なくとも 2 つの電子状態が存在することを報告した。一連の成果は共著論文としてまとめ、現在、投稿中である。

飯田 和昌(工学研究科 結晶材料工学専攻)



写真：Grinenko 博士による講演風景

平成 28 年度第 3 回 VBL セミナー

日時：平成28年11月21日（月）15時00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

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

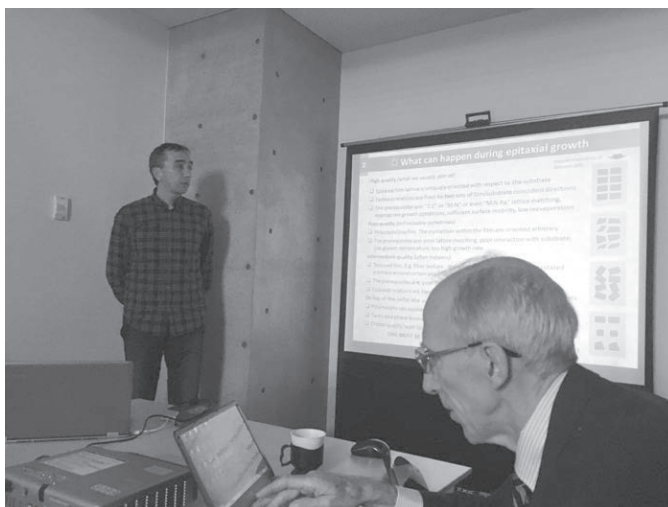
題目：Growth and properties of CoFeB-MgO heterostructures for spintronics applications

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

題目：Rare ε -Fe₂O₃ multiferroic phase stabilization in epitaxial layers: structural studies by RHEED/XRD three dimensional reciprocal space mapping

開催報告：

平成 28 年度に VBL 招聘外国人研究員として名古屋大学に 2 ヶ月間滞在されたロシア ヨッフエ物理工学研究所の N. Sokolov 氏と S. Suturin 氏を講師にお招きした VBL セミナーが、11 月 21 日（月）に開催されました。ご講演タイトルはそれぞれ、「Growth and properties of CoFeB-MgO heterostructures for spintronics applications」、「Rare ϵ -Fe₂O₃ multiferroic phase stabilization in epitaxial layers: structural studies by RHEED/XRD three dimensional reciprocal space mapping」でした。前者は、レーザーMBE を使用した磁性薄膜結晶成長のレビューとヨッフエ研究所での最新研究状況についてのご講演で、様々なヘテロ材料系を研究してこられた Sokolov 先生の最新の研究成果を聞かせていただくことができました。後者は、様々な相があってそれぞれに異なる性質を示す鉄酸化物の中で、 ϵ -Fe₂O₃ 薄膜単結晶を再現性良く作製することに成功されたことと、その結晶を RHEED/XRD の二つの方法で詳細に評価された結果の報告でした。独自の手法で再現され 3 次元的に視覚化された逆格子空間マップには非常に迫力がありました。お二人が日本滞在中に展開された研究の主たる部分が放射光を利用した薄膜結晶の評価であったこと、同評価のためにあいち SR をご利用になったこと、などの理由から開催場所はすこし変則ですが、あいち SR の小会議室とさせて頂きました。結果的に、参加人数は 10 名前後と少し少なめでしたが、内容豊かなご講演を頂いたおかげで、議論にも熱がこもり充実したセミナーとなりました。



講演中の S. Suturin 氏(写真左)と、ご講演を終えられた後の N. Sokolov 氏

平成 28 年度第 4 回 VBL セミナー

日時：平成29年1月24日（火） 16時30分～18時00分

場所：名古屋大学工学部3号館2階 応用物理会議室(274号室)

題目：Growth of SiC on Si Substrates and Modification of TiO₂ Layers on FTO Substrates

講師：Dr. Risa Suryana (VBL客員准教授、Sebelas Maret大学、Indonesia)

要旨：

This presentation reports our research that consists of two parts. First, interaction of Si(111) surface with

saturated hydrocarbon gases to obtain SiC. Second, modification of TiO₂ layers on FTO substrate and its application in dye-sensitized solar cell (DSSC).

Deposition of each CH₄ and C₂H₆ gases on Si(111)-7×7 surface and co-deposition of Si and CH₄ gas on Si(111)-7×7 surface at different temperatures are investigated by reflection high-energy electron diffraction (RHEED), quadrupole mass spectroscopy (QMS), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The RHEED patterns during CH₄ or C₂H₆ exposure indicate the evolution of structures such as δ-7×7, 1×1, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ and SiC at temperatures from RT up to 800oC. Meanwhile, these patterns do not appear in co-deposition of Si and CH₄ gas. The amount of CH₃ molecules plays a role in structure evolution of Si(111) surfaces. Correlating SEM and AFM images, step modification of Si(111) surfaces will be discussed.

Modification of TiO₂ layer on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate has been performed in formation of nanorods and nanofibers. TiO₂ nanorods are synthesized through sol-gel method via anodic alumina membrane (AMM) as template. Meanwhile, TiO₂ nanofibers are synthesized using electrospinning method. AFM images confirmed that TiO₂ nanorods and TiO₂ nanofibers have diameter in range 18-30 nm and 100-1000 nm, respectively. TiO₂ nanorods and nanofibers layer are applied in DSSC. TiO₂ nanorods and nanofibers could increase the DSSC performance compared to use of TiO₂ nanoparticles only. It is considered that TiO₂ nanorods and nanofibers can be effective in photon trapping thus many photons interact to dyes to produce many excited-electrons.

2.3 VBL講義（VBL Lectures and Experiments）

ベンチャービジネス特論 I

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

2016 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。本年度は、二人の新しい講師の先生をお迎えして講義を行いました。一人目は 本学の卒業生でもあり、先進的かつこいい電動車いすを生産・販売する株式会社 WHILL の福岡宗明先生に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。二人目の京都大学の山口栄一先生は、青色 LED や IPS 細胞の事例を含め、現在のブレークスルー・イノベーションがいかになって起こっているのか、その考え方に関しての講義をいただきました。また、従来の豊田合成(株)の太田先生、メジエップ(株)名古屋大学名誉教授の山口先生の講義をはじめとしたより具体的な大学発の起業・新規事業の取り組みも聴講できます。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、株式会社 WHILL の福岡先生の講義風景)



写真：WHILL 福岡先生の講義風景

平成 28 年度 ベンチャービジネス特論 I

4/14(木)	イントロダクション	名古屋大学 准教授	永野修作
5/12(木)	「スタートアップを考える人へ」	WHILL 株式会社 最高技術責任者・代表取締役	福岡宗明
5/19(木)	「メタルジェットプリンターの開発と応用ビジネス」 「ファイバー砥石の開発と応用ビジネス」	メジエップ株式会社 代表取締役	山口勝美
6/2(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
6/16(木)	「青色 LED の開発・事業化と今後の窒化ガリウム系材料の展望」	豊田合成 常務取締役	太田光一
6/23(木)	「ナノバイオデバイスが拓く未来医療 ～ナノ空間生命科学から医療デバイス実用化へ～」	名古屋大学 教授	馬場嘉信
7/7(木)	「研究成果の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

若手研究者の育成は、名大VBL の重要なミッションです。その一環として、最先端の高度な知識と技術を習得する「最先端理工学実験」を実施しています。様々な化学シミュレーションを行うCAD 分野と半導体プロセスや解析を学ぶナノプロセス分野の二つの分野からなり、VBL の最先端の設備を利用した研究実験が行えます。CAD 分野では、現在の研究開発には不可欠となってきたシミュレーション技術を取得することを目的に、VBL が保有する計算シミュレーションソフトウェア(ダッソー・システムズ社 BAIQVIA Materials Studio およびDiscovery Studio) を学生自身の研究に応用する実験を行います。本年度は、マテリアルサイエンス分野6名、ライフサイエンス分野3名の受講者に基礎と応用の2度の講習を実施し、各自の研究に直結したテーマで計算機実験を行ないました(図1)。ナノプロセス分野では、VBL 所有の高度な半導体プロセス装置や構造解析装置を用いたナノ技術を習得することを目的としています。本年度は、2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1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

以下、成果発表のプログラムを示す。

平成 28 年度 最先端理工学実験 成果発表会

日時：平成 27 年 12 月 1 日（木）9:30-

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

9:30 開会挨拶

9:35 「高分子液晶薄膜上のヘテロ界面における光誘起物質移動現象」

物質制御工学専攻 関研究室 M1 北村 一晟

9:45 「液晶メソゲン側鎖とかご型シロキサン側鎖を持つランダム共重合体薄膜の斜入射 X 線散乱測定による構造解析」

物質制御工学専攻 関研究室 M1 永井 美帆

9:55 「不純物添加の炭化ケイ素のラマンスペクトル評価」

マテリアル理工学 宇治原研 M1 劉 欣

10:05 「水中でのペプチド相互作用シミュレーション」

生物機能工学専攻 本多研究室 M1 今井健人

10:15 「ミオシンの S1 領域の構造の変化の解析」

生物機能工学専攻 渡邊研 M1 堀場絵梨子

10:25 「4H-SiC 結晶中への不純物原子の取り込み評価」

マテリアル理工学専攻 宇治原・田川研究室 M1 畑佐豪記

10:35 「新規脂環式バイオベースポリマーの立体規則性の評価」

化学生物工学専攻 上垣外研究室 M1 西田竹徳

10:50 「核酸合成に携わる酵素の基質選択能の評価」

化学生物工学専攻 本多研究室 M1 長島拓則

11:00 「4H-SiC への積層欠陥導入によるバンド構造の変化」

マテリアル理工学専攻 宇治原研究室 M1 藤榮文博

11:10 「GaN(0001)面上における各種原子・分子の拡散」

マテリアル理工学専攻 宇治原研究室 M1 小久保 信彦

11:20 「定序配列オリゴマーの閉環メタセシス反応の反応解析」

化学生物工学専攻 上垣外研究室 M1 宮島雅斗

11:30 総評・閉会挨拶

最先端理工学特論

理工学における最先端研究の動向を学ぶことを目的とした、大学院の学生を対象とした講義。VBLで開催されるVBLシンポジウムへの参加・聴講を核とし、シンポジウム後、より理解を深めるための講義を受講する(3時間)。20周年の節目のVBL記念シンポジウムの開催となったため、本年度は、「VBL設立20周年企画 挑戦する人達へ」と題して、ものづくりからベンチャー企業の立ち上げや新規事業開発を行った講師の講演会の聴講となった。また、名古屋大学学生による学生ベンチャー企業による講演も企画し、起業へ挑戦する励ましを行った。さらに、シンポジウム後、新たな試みとしてアクティブラーニングを取り入れた講義を遂行し、村木玲子氏(一般社団法人 未来マトリクス)によるアイデアを具体化する「アイデアソン」の講義を行った。9名の学生が参加し、グループに分かれ、日常の「困ったこと」から「問題点」を抽出し、その解決策、改善策を話し合い、実際にアウトプットを報告する実習も行った。


名古屋大学VBL特別講演会
(最先端理工学特論)

「アイデアソン」～アイデアの可視化
村木 玲子 先生
一般社団法人 未来マトリクス

「アイデアソン」は、多様な組織、職種や専門性を持つ人々が集まり、課題の創出とその課題解決に向けたアイデア創出や新たな商品・サービスを創出する共創の場であり、アイデア創出のための方法論の1つである。アイデアソンは、現在、地域課題解決、地域活性化、スタートアップ、人材育成など様々な活用されており、2011年の東日本大震災の復興支援活動の一環として行われてから広く知られるようになった。講演会では、その有用性を示すとともに、参加者自身の研究(それ以外でも)から解決される課題をどのように新規事業に繋げていくか、アイデアソンの有用性を体験できるように試みる。

日時： 平成29年1月25日 13:00～
場所： 名古屋大学 VBL ベンチャーホール
(名古屋市営地下鉄名線「名古屋大学駅」下車)

参加費： 無料
申し込み方法： メールにてお申し込みください。☎切：1/24(火)
申し込み先： 永野修作(名古屋大学) snagano@vbl.nagoya-u.ac.jp



2.4 講習会 (Training Courses)

VBL 安全講習会

クリーンルーム利用者を対象に6月3日(金)にベンチャー・ホールで開催した。参加者は14研究室68名で内訳は職員5名、研究員9名、後期課程5名、前期課程16名、学部生33名であった。講師を務めた技術支援センターの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の説明があった。終了後、クリーンルーム前室で空気呼吸器の装着訓練を行った。



VBL 高解像度 SEM 利用講習会

VBL が所有する高解像度走査型電子顕微鏡(SEM)日立ハイテク S5200 の利用者講習会を5月25日・26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

6月8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用の描画条件とは異なる条件設定となるなど具体的な説明があった。本装置の仕様説明ではヘッドは最小描画サイズ $1\ \mu\text{m}$ (描画スピード $10\ \text{mm}^2/\text{min}$) と $0.6\ \mu\text{m}$ (描画スピード $3.0\ \text{mm}^2/\text{min}$) の2つでデフォルトは $1\ \mu\text{m}$ 用。光学またはエアを使ったオートフォーカス機能のどちらかを選択して描画することができる。レーザー強度は徐々に下がるため、Energy, Defoc は最新の数値入れるよう説明があった。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6月15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実行し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 41、42 号の発行した。

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー ニュース

平成28年8月1日発行

第21巻第1号

〒464-8603 名古屋市千種区不老町 TEL (052)789-5447 FAX (052)789-5448 <http://www.vbl.nagoya-u.ac.jp>

ISSN 1342-8640

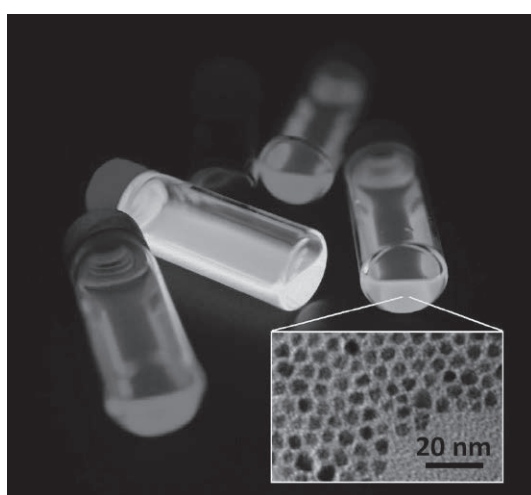


図1 組成の異なる ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の紫外光照射による発光。ナノ粒子はクロロホルム溶液に分散させた。

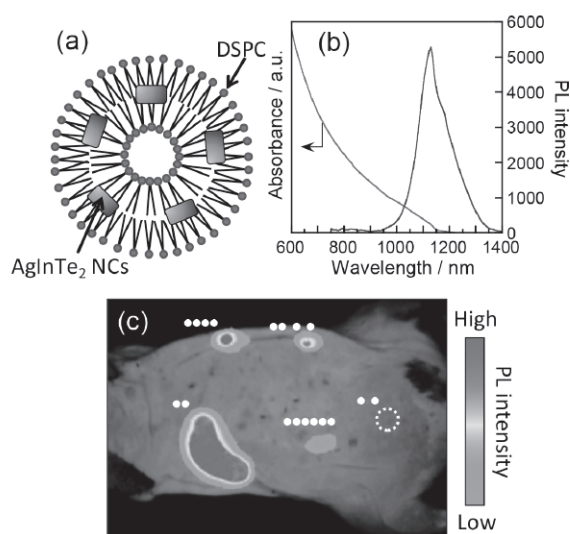


図2 リボソームに取り込ませた AgInTe₂ ナノロッド (幅 5.5 nm × 長さ 11.4 nm) (a) の吸収・発光スペクトル (b) とマウス皮下注射による in vivo 生体イメージング (c)。文献 [2] より許可を得て転載。

CONTENTS

研究紹介 (1) 新規低毒性量子ドットの作製と光機能材料としての利用	2
研究紹介 (2) 深海生物の蛋白質の耐圧性の解明とその制御技術の開発	3
研究成果報告 (1) キラル3,3'-ジアリールピナフチルジスルホン酸を用いる高次機能ナノ超分子触媒の開発	4
研究成果報告 (2) Key Challenges in Performing Angular Resolved Photo-Emission Spectroscopy on 2D Organic Nano-Material	5
研究成果報告 (3) チアジアゾールジオキソド化合物の合成、構造解析、物性測定	6
平成27年度第6回VBLセミナー報告	7
VBL安全講習会	7
高解像度走査型電子顕微鏡利用講習会	7
レーザーリソグラフィ利用講習会	7
名大祭参加報告	7
新研究員紹介	8

研究紹介 (1)

新規低毒性量子ドットの作製と光機能材料としての利用

工学研究科 結晶材料工学専攻 教授 鳥本 司

サイズが数 nm 程度の半導体ナノ粒子は「量子ドット」ともいわれ、粒子サイズに依存してその物理化学特性が変化する。これは主に量子サイズ効果による電子エネルギー構造の変化のためである。これら粒子の変調可能な光吸収・発光特性を利用して、半導体ナノ粒子を光吸収層とする太陽電池、光触媒、生体分子マーカーが盛んに研究されている。しかしながら、従来の半導体ナノ粒子の多くは、CdSe, CdTe, PbS などの二元化合物半導体からなり、Cd, Pb などの高毒性元素を含むためにその利用範囲は大きく制限される。従って、半導体ナノ粒子を実用デバイスに利用するためには、粒子特性の高機能化・精密制御に加えて、低毒性化が必須である。そこで私たちの研究グループでは、I-III-VI₂ 族半導体およびそれらの固溶体が低毒性元素から構成されることに着目し、その高品質なナノ粒子の液相化学合成に取り組んでいる。さらに、低毒性ナノ粒子を用いる新規光機能材料・デバイスの開発を精力的に行っている。

ZnS-AgInS₂ 固溶体 ((AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂, ZAIS) ナノ粒子は、高温有機溶媒中での前駆体の熱分解反応により合成した [1]。得られた粒子は、紫外光照射によって高効率で発光し、発光色は粒子組成によって自在に変調できた。図1に、ZAIS ナノ粒子 (サイズ: 約 5 nm) を分散させたクロロホルム溶液に紫外光を照射したときの写真を示す。Zn 含有率が増加して粒子中のエネルギーギャップが増大すると、発光色が赤色から緑色へと変化した。これらの発光は結晶欠陥サイトに由来するものであり、発光ピークは非常にブロードであった (半値幅 > 100 nm)。ZAIS 粒子の発光量子収率は、粒子組成と粒子サイズによって大きく変化し、x = 0.5 で粒子サイズが 5.7 nm の粒子において最大 (約 80 %) となった。さらにカルコゲン元素を S から Te に変えると、ナノ粒子の光吸収および発光波長がともに近赤外領域にまで長波長シフトした。AgInTe₂ ナノ粒子は強いバンド端発光を約 1100 nm に示し、生体イメージング材料として利用することができた (図2) [2]。このように、多元素化するメリットは、半導体ナノ粒子を低毒性化できることに加えて、粒子構成元素の含有割合を制御すると幅広い波長領域で光化学特性を変調できることにある。今後、これらの多元ナノ粒子は、光機能材料として広範囲な利用が期待される。

[1] T. Kameyama, et al., *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 24740-24749.

[2] T. Kameyama, et al., *Nanoscale* **2016**, 8, 5435-5440.

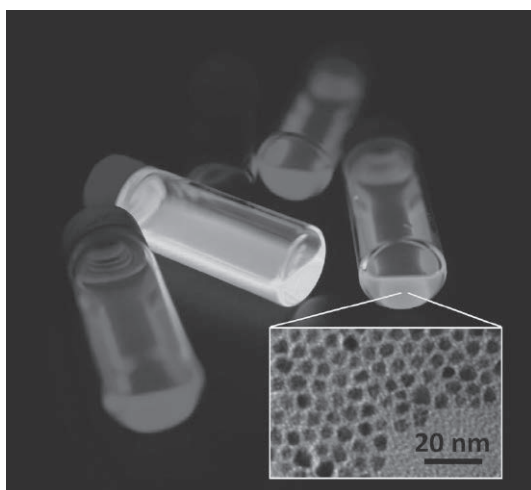


図1 組成の異なる ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の紫外光照射による発光。ナノ粒子はクロロホルム溶液に分散させた。

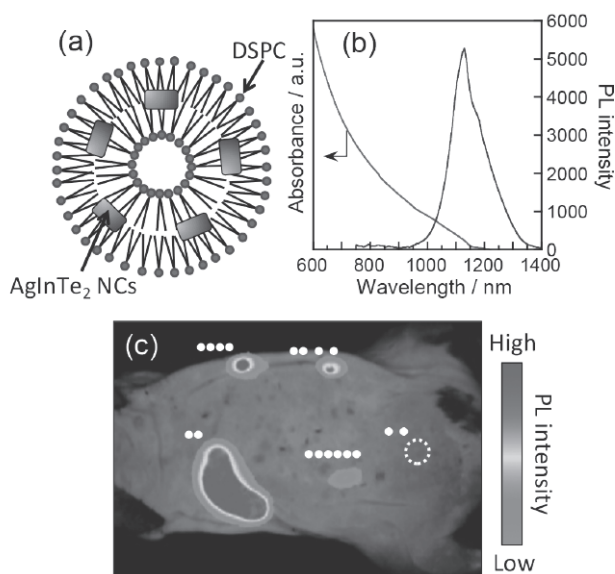


図2 リポソームに取り込ませた AgInTe₂ ナノロッド (幅 5.5 nm × 長さ 11.4 nm) (a) の吸収・発光スペクトル (b) とマウス皮下注射による in vivo 生体イメージング (c)。文献 [2] より許可を得て転載。

研究紹介(2)

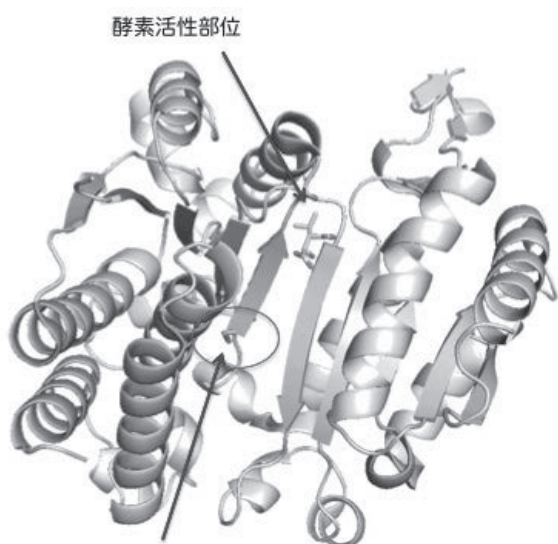
深海生物の蛋白質の耐压性の解明とその制御技術の開発

シンクロトロン光研究センター（工学研究科 化学・生物工学専攻） 渡邊 信久

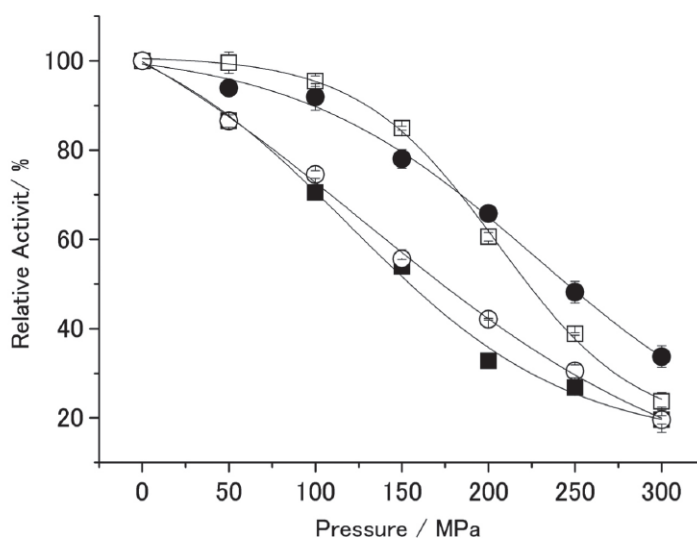
深海の高水圧に耐えて生息する生物は、耐压性蛋白質を保有していることが知られている。しかし、そうした蛋白質の圧力耐性のメカニズムは不明であった。3-イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素 (IPMDH) は、生物に必須なアミノ酸であるロイシンの生合成過程で働く酵素蛋白質である。アメリカのオナイダ湖で分離された常圧菌シュワネラオネイデンシス (MR-1 株) と、世界最深のマリアナ海溝のチャレンジャー海淵 (水深 10,898m) で発見された絶対好圧菌シュワネラベンティカの IPMDH では、両者のアミノ酸配列や立体構造はほとんど同じであるが、前者は 1,000 気圧では活性が 70% 程度まで減少するのに対して、後者は 95% 以上の活性を維持する。

私達は、常圧菌の IPMDH について、高压装置 (ダイヤモンドアンビルセル: DAC) とシンクロトロン放射光の高エネルギーで強い X 線を用いて構造解析を行い、圧力によって IPMDH の活性部位の裏側に水分子がクサビのように割込んで行く様子を発見した。その水分子の場所を比較すると、266 番目のアミノ酸が常圧菌ではセリンであるものが、絶対好圧菌ではアラニンに変わっていた。常圧菌の IPMDH のセリンをアラニンに置き換えた人工変異型 IPMDH (S266A) を作成して耐压性を調べたところ、深海生物並の耐压性を獲得することに成功した。また、逆に深海生物の IPMDH のアラニンをセリンに置き換えると耐压性を失った。すなわち、IPMDH の全体で 364 個のアミノ酸のうち、たった 1 つのアミノ酸の改変で深海型の耐压性酵素を陸上型の酵素にしたり、逆に陸上型の酵素を深海型の耐压性酵素にしたりする事が自在に制御出来た。これまで、深海生物の蛋白質の耐压性の獲得には複雑な要素が絡み合っていると考えられて来たが、意外なことにたった 1 つのアミノ酸の違いのレベルで実現されていることが分かった。

参考文献: Hamajima, Y., Nagae, T., Watanabe, N., Ohmae, E., Kato-Yamada, Y., and Kato, C., *Extremophiles*, **20**(2), 177-186 (2016).



IPMDH の 364 個のアミノ酸のうち、266 番目のわずか 1 つの違いが、深海の水圧にも耐える性質を決めていた。



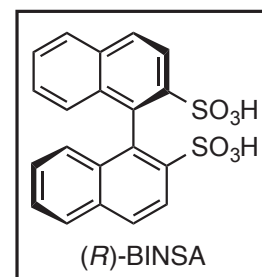
●; 深海酵素、○; 深海酵素の A266S 変異体、
■; 陸上酵素、□; 陸上酵素の S266A 変異体

研究成果報告(1)

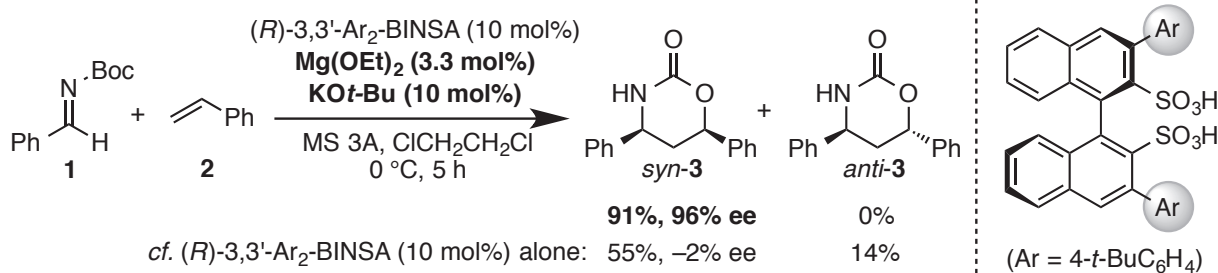
キラル 3,3'-ジアリールビナフチルジスルホン酸を用いる 高次機能ナノ超分子触媒の開発

VBL非常勤研究員 西川 圭祐

酸性プロトンを持つキラルビナフチル化合物は、キラル配位子やキラル有機分子触媒として優れた機能を発揮し、多くの不斉触媒反応で用いられている。一般的に、触媒におけるBrønsted酸性の強さは触媒活性を特徴づける大きな要因となる。既に、我々はカルボン酸、リン酸、リン酸イミドよりも遥かに酸性の強い官能基であるスルホン酸に着目し、その酸性度に見合った高い触媒活性が期待できるキラル1,1'-ビナフチル-2,2'-ジスルホン酸(BINSA)を開発済みである[1]。例えば、3,3'位が無置換のキラルBINSAとアキラルなアミンからなるキラルBINSAアンモニウム塩触媒を創製し、直截的不斉Mannich型反応、アザ-Friedel-Crafts反応、直截的不斉アミナル化反応を開発している[1-4]。そこで、今回、新たに合成法を確立したキラル3,3'- Ar_2 -BINSA[5-7]を用いて、3,3'位の置換基効果とスルホン酸本来の強い酸性度を活かした高次機能ナノ超分子触媒による新規不斉触媒反応の開発を行った。



キラル3,3'- Ar_2 -BINSAの強力なBrønsted酸性度を存分に発揮させるため、スチレンと*N*-Bocアルジミンの付加環化連続反応に着目した。環化中間体の*t*-Bu基の分解を促進するために、強酸が必要である。既にアキラルなBrønsted酸である HBF_4 を用いた反応が開発されていたが[8]、有機合成上重要な素子である光学活性 β -アミノアルコールの効率的製造につながる不斉触媒化の報告はなかった。実際に、まずキラル3,3'- Ar_2 -BINSA ($\text{Ar} = 4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4$)を有機触媒として用いて、アルジミン1とスチレン2の付加環化連続反応を検討した(Scheme 1)。その結果、反応は進行したものの、生成物3のエナンチオ選択性は期待に反してわずか2% eeであった。一方、3,3'- Ar_2 -BINSA (10 mol%), $\text{KO}t\text{-Bu}$ (10 mol%), $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (3.3 mol%)から調製した触媒を用いると、91%収率、96% eeで化合物3が得られた。興味深いことに、カリウム塩単独及びマグネシウム塩単独では、反応は進行するもののエナンチオ選択性は極めて低かった。創製したキラル3,3'- Ar_2 -BINSA:K:Mg触媒はクラスター構造が示唆されており、今後詳細な錯体構造や反応機構の解明を行ない、従来の不斉触媒では達成困難であった反応開発を可能にする革新的ナノ触媒機能を追求する。



Scheme 1 キラル 3,3'- Ar_2 -BINSAを用いるスチレンとアルジミンの不斉付加環化連続反応

参考文献

- [1] Hatano, M.; Maki, T.; Moriyama, K.; Arinobe, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16858.
- [2] Hatano, M.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1311.
- [3] Hatano, M.; Sugiura, Y.; Akakura, M.; Ishihara, K. *Synlett* **2011**, 1247.
- [4] Hatano, M.; Ozaki, T.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4986.
- [5] Hatano, M.; Ozaki, T.; Nishikawa, K.; Ishihara, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10405.
- [6] 波多野学, 西川圭祐, 石原一彰 *TCIメール* **2014**, No. 160, 2.
- [7] Hatano, M.; Ishihara, K. *Asian. J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 352.
- [8] Uddin, N.; Ulicki, J. S.; Foersterling, F. H.; Hossain, M. M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4353.

研究成果報告 (2)

Key Challenges in Performing Angular Resolved Photo-Emission Spectroscopy on 2D Organic Nano-Material

VBL Researcher **Karim Nissar Mohammad**

Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), measures the density of single particle excitations in the reciprocal space of a solid. It does simultaneous measurement of both energy and momentum of electrons in the solid. By resolving in energy-momentum space, ARPES gives the capability of imaging the electronic band structures of materials. By using ARPES I expected to access the intrinsic electronic structure inside Nickel Bis (dithiolene) nanosheet. Nickel Bis (dithiolene) nanosheet is an organic 2-D material developed by [1] since analysis of its electronic dynamics is still an undiscovered issue. But, before employing ARPES it seemed important to figure out the key challenges in performing ARPES for a 2-D organic material. In my research, I am planning to employ angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurements on Nickel Bis (dithiolene) nanosheet. Here, my objective is to find out the challenges to obtain ARPES data for a 2-D organic nano-material.

First we re-synthesized Nickel Bis (dithiolene) nanosheet as shown in Figure 1. In Figure 1 both horizontal and vertical domain was considered to be 100 μm to ensure

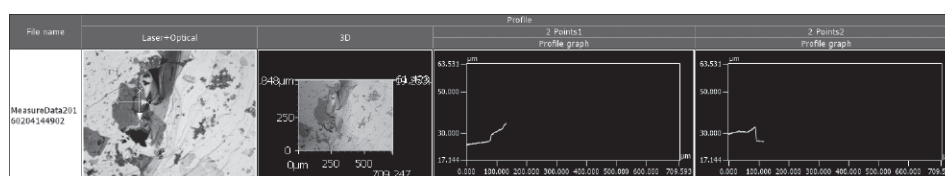


Figure 1. Domain and thickness profile of resynthesized Nickel Bis (Dithiolene)

its compatibility with the beamline used in ARPES from Spring-8. The thickness was found to be around 25 to 35 μm . Therefore, we attempted to perform ARPES but no dispersion observed after performing ARPES.

To find out the reason behind no dispersion state, Photoemission Spectroscopy was performed as shown in Figure 2 (a) and (b). The target of Figure 2(a) and 2(b) are different domains. In the case of Figure 2(a), due to the low electro-conductivity, the photoemission intensity was found quite low. Such a behavior is often seen when a sample is charged up. It seems this happened because the thickness of sample was too thick. Core level peaks of Ni and S were able to be observed for Sample of Figure 2(b) that seemed to have lower thickness. But the sample also seemed to have many grains in the spot size of the beam, which does harm to ARPES.

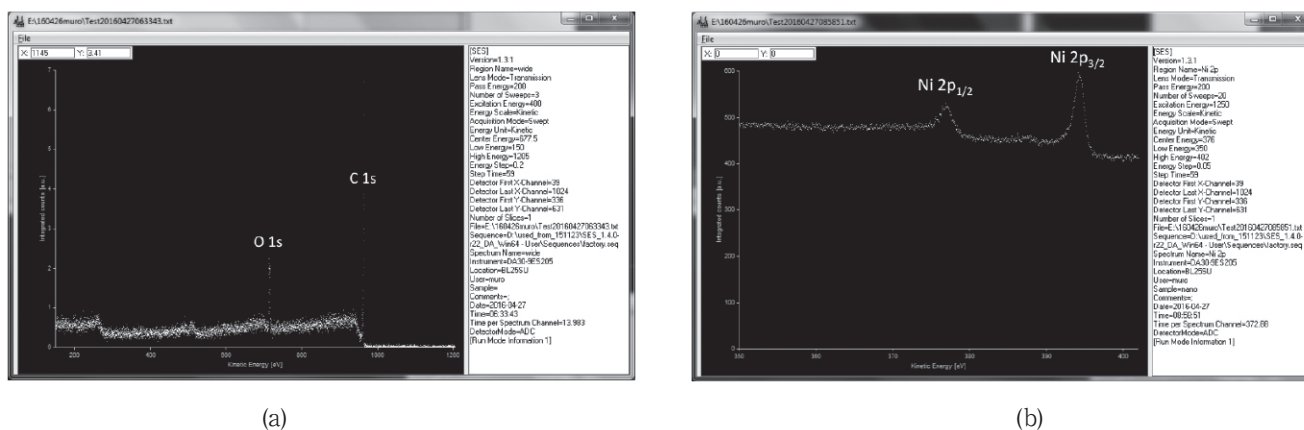


Figure 2 PES on two different domains [(a) top (b) bottom] of Nickel Bis (Dithiolene)

In conclusion, I can say that the key challenges to perform ARPES for 2d organic nano-materials are as follows.

- 1) Obtaining a thin sample with larger domain dimensions.
- 2) Obtaining a grain-free sample
- 3) Obtaining a sample with large electro-conductivity.

[1] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J.-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, and M. Takata, “ π -Conjugated Nickel Bis (dithiolene) Complex Nanosheet,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 7, pp. 2462–2465, 2013.

研究成果報告(3)

チアジアゾールジオキシド化合物の合成、構造解析、物性測定

VBL非常勤研究員 珠玖 良昭

窒素および硫黄から成るヘテロ環の硫黄原子に酸素原子が二つ結合した1,2,5-チアジアゾール1,1-ジオキシド部位を有する化合物は、良好な電子受容性化合物である。我々は現在までに、配位能を有するチアジアゾールジオキシド化合物 tdapO_2 (図1左) が一電子還元することにより常温大気下においても安定なラジカル種を生成することから、この化合物の磁性研究を行ってきた [1]。この様な研究の中で、近年 **1** の骨格を有するチアジアゾールジオキシド化合物が固体での蛍光を示すことを見出したので、**1** やその類縁体の合成、構造解析および物性測定から蛍光特性の研究を進めた。

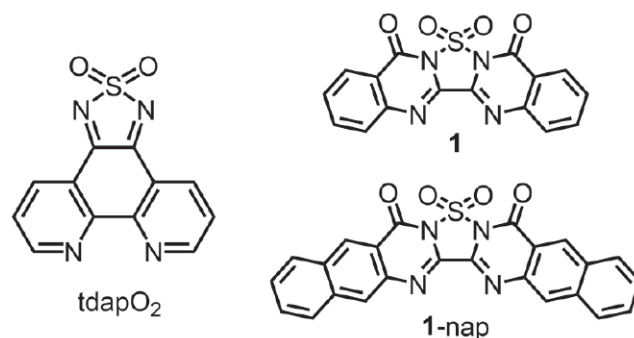


図1 tdapO_2 、**1** および **1-nap** の分子構造

図1に示した化合物 **1** は、1975年に合成の報告がなされた化合物

であるが [2]、今回我々は **1** が固体状態で蛍光を示すことを見出した。また、**1** の共役系を拡張した **1-nap** の合成も新規に行った。真空昇華法により分子 **1** および **1-nap** の単結晶作成に成功し、その結晶構造解析によって **1** および **1-nap** の結晶構造は π 相互作用による一次元スタック構造を

形成することが分かった。また、真空蒸着法により **1** およ

び **1-nap** の薄膜の作成も行った。図2aに分子 **1** の結晶の

発光スペクトルを示す。**1** は固体状態で、453 nmに発光極大を有する青色の発光を示し、

その量子収率は $\Phi = 0.2$ と比較的良好的な固体発光を示すことが分かった。また、新規に合成を行った **1** の類縁体 (**1-nap**) の

蛍光特性についても調べたところ (図2b)、その発行極大は526 nmと π 共役系の

拡張による長波長シフトを示し、その量子収率は $\Phi = 0.3$

であった。今後、発光のメカニズムなど詳細に検討を行う。

であった。今後、発光のメカニズムなど詳細に検討を行う。

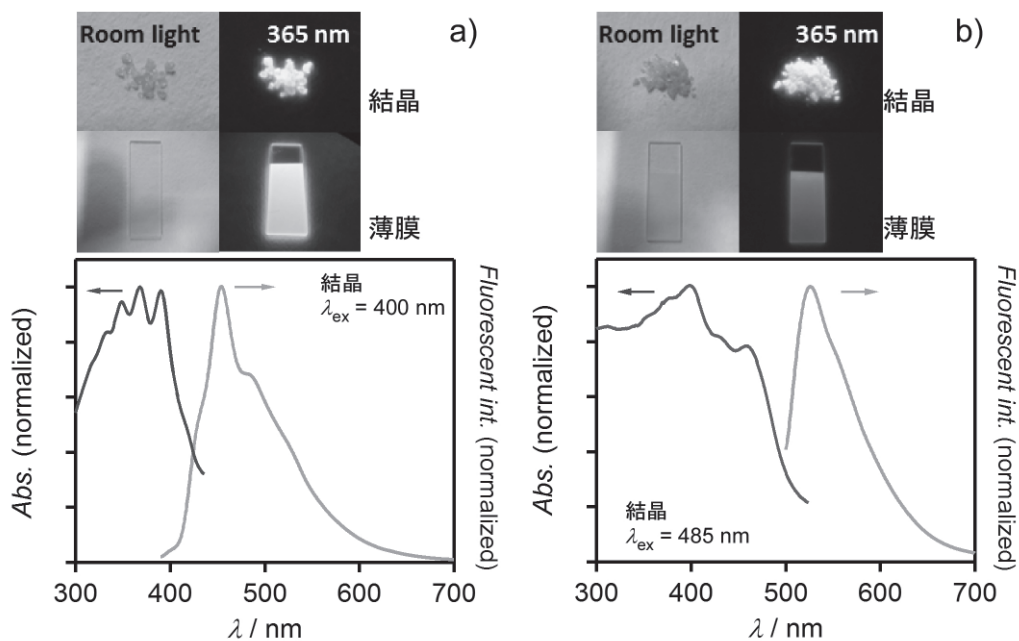


図2 **1** (a) および **1-nap** (b) の固体状態における蛍光特性

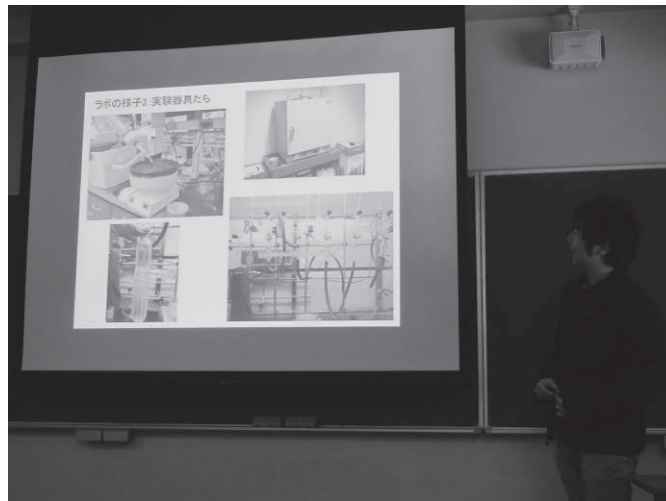
[1] a) Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11859-11861. b) Y. Shuku, R. Suizu, A. Domingo, C. J. Calzado, V. Robert, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9921-9930. c) Y. Shuku, K. Awaga, *Molecules*, **2014**, 19, 609-640.

[2] R. Y. Wen, A. P. Komin, R. W. Street, M. Carmack, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2743-2748.

平成 27 年度第 6 回 VBL セミナー報告

報告者：工学研究科化学・生物工学専攻 廣戸 聡

平成 28 年 3 月 4 日（金）11 時より約 1 時間、工学部 1 号館 141 講義室において、報告者自身による VBL 海外派遣の報告会が「外部刺激応答光機能性分子の合成および解析についての研究」という題目で開かれました。報告者は平成 27 年度 8 月から 2 月までアメリカのヴァージニア大学に派遣され、Cassandra L. Fraser 教授のもと、圧力応答性を示す有機色素の合成およびその物性評価、高分子化によるゲル化挙動の発現についての研究成果を報告されました。派遣先では高分子を用いた生体イメージング材料の応用展開を始めており、既存の色素を用いて細胞への親和性を高めた材料設計やそれに伴う自己組織化能の発現について紹介されました。それだけではなく、アメリカ人のみで構成される研究室の、研究時間の使い方の違いや、共同研究の展開の早さなどアメリカと日本の研究の仕方の違いについて紹介されました。また、派遣先でアメリカ人の学生に対する講義をさせてもらえた経験談についても話され、参加者の興味を惹いていました。講演会には 19 名の参加者にお集りいただき、活気のあるセミナーとなりました。



高解像度走査型電子顕微鏡 利用講習会

S5200（日立ハイテク）利用講習会が 5 月 25 日と 26 日に分けて実施され 13 名が受講した。本装置は利用度が高く、講習会受講者のみ利用可能としている。



レーザーリソグラフィ利用 講習会

6 月 8 日に技術支援センターの齋藤氏が担当し 7 名が受講した。本装置も講習会を受講しなければ利用できない。ガラスマスクの作製の他、直描も可能で Si 基板の描画条件を HP にアップロードしている。



VBL 安全講習会

クリーンルーム利用者を対象に 6 月 3 日（金）にベンチャーホールで開催した。参加者は 14 研究室 68 名で内訳は職員 5 名、研究員 9 名、後期課程 5 名、前期課程 16 名、学部生 33 名であった。講師を務めた技術支援センターの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の説明があった。終了後、クリーンルーム前室で空気呼吸器の装着訓練を行った。



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 4 日（土）、5 日（日）の両日、VBL 見学会を行った。例年、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の紹介とクリーンルームに入室しての様々な装置の見学を行った。小学生から 60 代の方まで、20 人以上の参加者があった。



研究員紹介



My name is Raj Kumar Roy, coming from India. I received my master degree in Chemical Science from Indian Institute of Science, Bangalore in 2007. I achieved my Ph.D. degree in Polymer Chemistry from the same university in 2012. At present, I work as a postdoctoral researcher of Venture Business Laboratory in Nagoya University, collaborating with Prof. Eiji Yashima. Recently, my research focuses on the folding of a polymer chain into a higher order structure for asymmetric catalysis.

Roy Raj Kumar



私は、工学研究科 量子工学専攻の齋藤弥八教授のもとで、電子顕微鏡に搭載されている電子源について研究を行っています。一般に、電子源には六ホウ化ランタンやタンゲステンなどが用いられているが、我々は、多層カーボンナノチューブ (MWNT) 電子源について注目し研究を行っている。MWNT は従来の電子源に比べ、低真空度においても安定し、高い輝度を有しており、様々な応用が期待出来る電子源である。この MWNT 電子源を搭載した小型電子顕微鏡を作製し、性能評価を進めている。VBL 研究員として格好悪く無い様に、がんばって研究をやりたいです。

入田 賢



My name is Zheng Sun. I came from China. I achieved my master and doctor degrees in department of electrical engineering, Nagoya University. I work as a postdoctoral researcher of Venture Business Laboratory in Nagoya University from April 1st, 2016, collaborating with Prof. Hiroshi Amano. Recently, my research is focusing on GaN-based low energy loss power devices. With heteroepitaxial growth GaN on SiC substrate by metalorganic vapor phase epitaxy system, I am expecting to fabricate high power switch devices with low loss energy to contribute for the energy problem.

Zheng Sun



大阪大学の電気電子情報工学専攻にて、タンパク質結晶化技術の開発に取り組み学位を取得しました。その後は、京都大学と科学技術振興機構にて、太陽電池用シリコン単結晶の新規結晶成長技術の開発を行って来ました。現在は、未来材料・システム研究所の宇治原研究室にて、次世代パワーデバイス材料として期待されている SiC 結晶の大型化と低欠陥化に取り組んでいます。高品質な機能性材料を作製する技術確立することで、社会に貢献したいと考えています。よろしくお願ひします。

村井 良多



My name is Amalraj Frank Wilson, coming from India. I received my Doctorate Degree with the Research Center for Nano-Device and Systems from Nagoya Institute of Technology, Japan in 2014. My research focused on investigating the reliability issues of AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistors (HEMTs) on Si substrate. For a short period, I worked as an Assistant Professor at M.I.E.T Engineering College, TamilNadu, India. At present, I work as a Postdoctoral Researcher for Venture Business Laboratory in Nagoya University, working with Prof. Hori-Sekine Laboratory. Currently my research focuses on the low temperature growth of AlGaIn/GaN HEMTs on Si substrates using the Radical Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition (REMOCVD).

Amalraj Frank Wilson



My name is Satyananda KAR, coming from India. I received my master degree in physics from Utkal University, Bhubaneswar in 2004. I achieved my Ph.D. degree in experimental plasma physics from Institute for Plasma Research (IPR), Gandhinagar in 2011. At present, I work as a postdoctoral researcher of Venture Business Laboratory in Nagoya University, collaborating with Prof. Umehara's laboratory and Prof. Hori's Laboratory. Recently, my research focuses on the microwave excited plasmas and carbon based thin film deposition.

Satyananda KAR

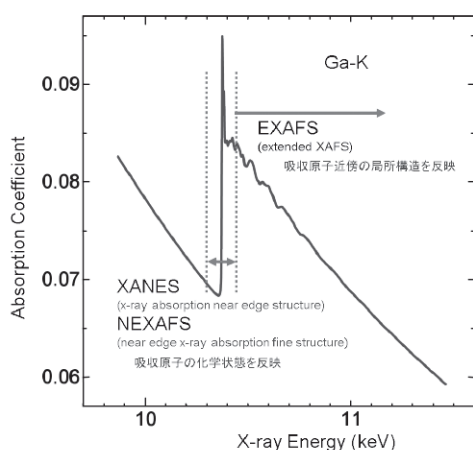
名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー ニュース

平成29年2月1日発行

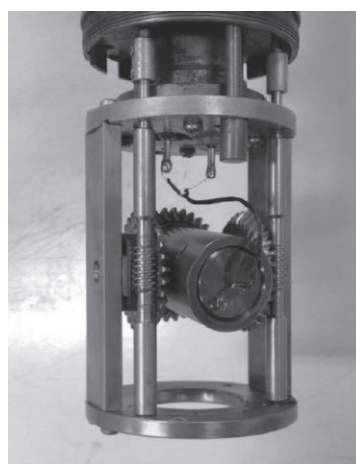
第21巻第2号

〒464-8603 名古屋市千種区不老町 TEL (052)789-5447 FAX (052)789-5448 <http://www.vbl.nagoya-u.ac.jp>

ISSN 1342-8640



研究紹介 (1) より



2軸回転機構とNMR用高圧セル
研究紹介 (2) より

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	2
研究紹介 (1) あいちSRで展開される硬X線吸収分光、蛍光X線分析研究	3
研究紹介 (2) 強相関電子系の核磁気共鳴	4
研究紹介 (3) 共役系高分子の伝導状態における超高速発光現象	5
第20回VBLシンポジウム	6
平成28年度第1回VBLセミナー報告	7
平成28年度第2回VBLセミナー報告	8
平成28年度第3回VBLセミナー報告	8

ベンチャービジネス特論Ⅰ 実施報告

「ベンチャービジネス特論Ⅰ」は、理科系大学院生を対象としたアントレプレナー教育の最も基礎として行う講義です。この講義は、社会としての起業や新規事業の必要性の認識、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。本年度は、二人の新しい講師の先生をお迎えして講義を行いました。一人目は 本学の卒業生でもあり、先進的かつかわいい電動車いすを生産・販売する株式会社 WHILL の福岡宗明先生に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。二人目の京都大学の山口栄一先生は、青色 LED や IPS 細胞の事例を含め、現在のブレークスルー・イノベーションが



いかにして起こっているのか、その考え方に関しての講義をいただきました。また、従来の豊田合成(株)の太田先生、メジエップ(株)名古屋大学名誉教授の山口先生の講義をはじめとしたより具体的な大学発の起業・新規事業の取り組みも聴講できます。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、株式会社 WHILL の福岡先生の講義風景)

最先端理工学実験実施報告

最先端の高度な知識と技術を習得する学生実験カリキュラムである「最先端理工学実験」を実施しています。現代科学では欠かせなくなった科学シミュレーションを行う CAD 分野とデバイスプロセスやその解析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。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。本年度は、マテリアルサイエンス系 6 名、ライフサイエンス系 3 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



で計算機実験を行ないました。ナノプロセス分野では、2 名の受講者がありました。全受講者の成果発表会は、12 月 1 日に行われ、異分野の学生間で活発に討論を行いました(写真は本年度の成果発表会の風景)。

研究紹介(1)

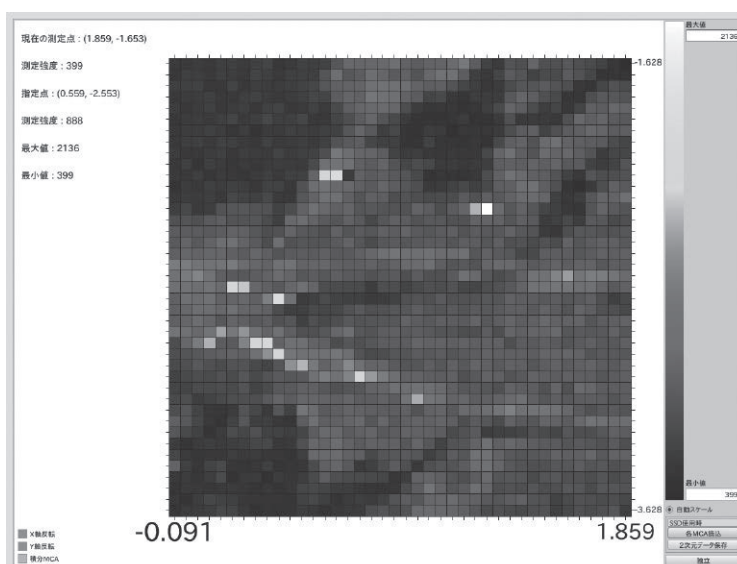
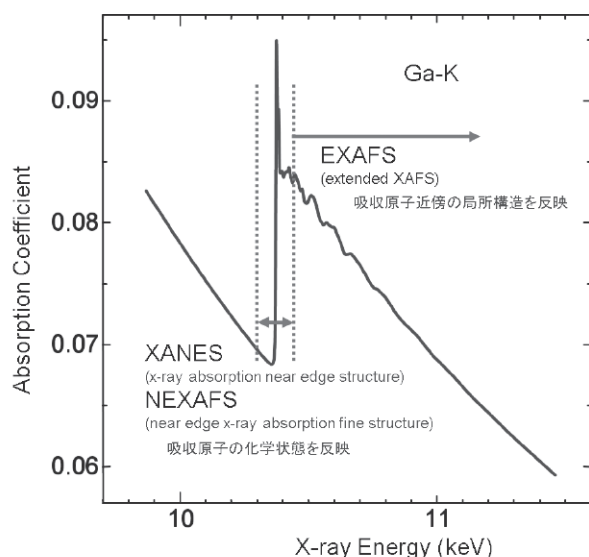
あいち SR で展開される硬 X 線吸収分光、蛍光 X 線分析研究

シンクロトロン光研究センター 田渕 雅夫

X線の吸収分光スペクトルには独特の微細構造が現れることが知られていて、一般的にはXAFS(x-ray absorption fine structure)と呼ばれる。図1は、例としてGaAsを対象にXAFSスペクトルの測定を行った結果で、GaのK殻の電子を励起できるエネルギー(約10.4keV)で吸収が階段状に立ち上がっていることが分かる。XAFSスペクトルは吸収端近傍のXANES(x-ray absorption near edge structure)領域と、吸収端から高エネルギー側に数100eVのEXAFS(extended XAFS)領域に区別される。XANES領域は対象元素(吸収を起こしている元素)の化学状態を反映し、EXAFS領域は対象元素周辺1nm程度以下の局所領域の原子配置に関する情報を与える。この測定は、材料開発の研究に有用で、特に材料中で長距離の秩序構造を作っていない原子(例えば、不純物や微粒子、吸着分子/原子等)について選択的に情報を得ることができる。名古屋大学のシンクロトロン光研究センターと協力しながら運営されている愛知県の放射光利用施設、あいちシンクロトロン、でもTi~Mo、Cs~Uが測定対象元素となる硬X線XAFS測定ビームライン(BL5S1)は当初から多くの利用希望があり、その実績を受けて本年度、同等の能力を持つ硬X線XAFSビームラインBL11S2が増設された。

筆者の専門である化合物半導体結晶の分野でもXAFS測定によって、半導体結晶構造の局所的な乱れに関する研究や、半導体に添加された不純物原子が活性化する機構の研究、半導体構成元素の偏析や自然超格子形成の研究が行われている。これらの研究は主にEXAFS領域から情報を得ようとする研究であるが、一方でXANES領域の測定では、比較的時間が短い(数分~10数秒)測定でも、対象元素の価数変化や電子軌道の変化(主に配位の変化による)などを明らかにできるため、化学、生物、環境など幅広い分野で応用されている。さらに、X線の吸収が起こるときにはその緩和過程で必ず特性蛍光X線が放出されるが、特性蛍光X線は元素ごとに異なったエネルギーを持つため、元素分析が可能になる。

筆者はあいちSRの硬X線XAFSビームラインの立ち上げと運営に協力する中で、より多くのユーザーが利用できるよう、XAFS測定の簡易化を進めると同時に、蛍光X線分析との統合的な利用が可能になる様尽力してきた。図2はその一例で、植物の根の先端(図中央部左右に延びたU字型の領域の内部)を含んだ土壌を対象にして2次元的な蛍光X線分析を行い、土壌中のFe原子の量で規格化したAs原子の量を示している。その分解能は30μ程度ある。このように一度に複数の元素(濃度的にはppmオーダー)の情報を含んだマップを数分~数十分の時間で得ることができ、その結果をみて特定の場所のXAFS測定を行うようなこともすぐにできるため、不均質な対象の研究には非常に有力な武器となる。



研究紹介(2)

強相関電子系の核磁気共鳴

理学研究科 物質理学専攻(物理系) 伊藤 正行

固体物理学の分野では、電子間相互作用が強い強相関電子系で発現する新奇な磁性や超伝導などが主要課題として興味を持たれている。私たちの研究グループでは、主として核磁気共鳴(NMR)法を用いて、強相関電子系の新奇物性の発現機構を解明することを目指した研究をNMR測定技術の開発とともに進めている。NMRの特徴は、局所的なプローブであり、電気抵抗や帯磁率などの巨視的物性の測定では得ることができない局所情報を与えてくれる。

強相関電子系の物性を研究する上で、圧力は、温度や磁場とともに、物性を制御する重要な外部パラメーターである。これまで、圧力下のNMR実験は、特殊な高压技術を必要とする難しい実験であったが、最近、約10GPaの圧力下での実験が可能になってきた[1]。私たちは、現在、約3GPaの圧力を発生させることが可能なピストン型圧力セルと約10GPaまでの実験が可能ブリッジマンアンビル型圧力セルと対向アンビル型圧力セルを用いて、NMR実験を行っている。これらの高压セルを2軸回転機構に取り付け(図1)、磁場中で単結晶試料の精密な角度回転の実験を行うことができるようになっている。スピネル型構造を持つ LiV_2O_4 は3d電子系として特異な重い電子系的な振る舞いを示し、その物性に興味を持たれている。私たちは、最近、高压NMR実験によって、この物質の温度圧力相図(図2)を決定した[2]。その結果、重い電子系的振る舞いは、反強磁性揺らぎが発達した低温低圧領域で出現し、圧力増加とともに弱相関金属へとクロスオーバーし、約7GPa以上で、金属相から絶縁体相へ転移することを明らかにした。さらに、この絶縁体相では、4量体が形成され、非磁性基底状態をとっていることを示した。この研究以外にも、有機三角格子反強磁性体 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Ag}_2\text{(CN)}_3$ に対して、圧力によって交換相互作用定数をコントロールした静的・動的帯磁率の測定から、量子スピン液体の磁気励起について調べた[3]。このように、約10GPaまでのNMR用高压セルの開発によって、これまで不可能であった高压領域までNMR実験が可能になり、研究対象とする新奇物性の研究領域が広がってきた。常圧下においても、強磁性半金属 CrO_2 における結晶の対称性を破った電子状態を観測し、これと局所的な軌道状態が関係することを見出した[4]。さらに、軌道分解NMR法[5]を用いて、擬一次元導体 V_6O_{13} におけるサイト選択的な金属絶縁体転移と軌道状態を明らかにした[6]。

このように、強相関電子系における新奇物性の物性発現機構を解明する上で、私たちが開発を進めている高压NMRや軌道分解NMRなどの先進的なNMR法は有効な測定手段である。

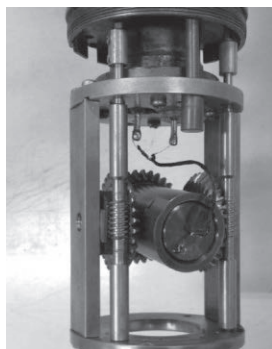


図1. 2軸回転機構とNMR用高压セル

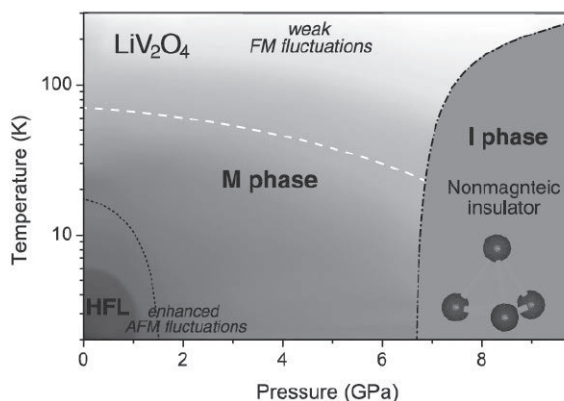


図2. 重い電子系 LiV_2O_4 の温度圧力相図[2]。図中の略号は、HFL(重い電子系フェルミ液体)、AFM fluctuations(反強磁性揺らぎ)、FM fluctuations(強磁性揺らぎ)、M phase(金属相)、I Phase(絶縁体相)を意味する。

- [1] M. Itoh, J. Phys. Soc. Jpn. News Comments 7, 03 (2010).
- [2] H. Takeda, Y. Kato, M. Yoshimura, Y. Shimizu, M. Itoh, S. Niitaka, and H. Takagi, Phys. Rev. B **92**, 045103 (2015).
- [3] Y. Shimizu, T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, A. Ono, M. Itoh, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Yoshida, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **117**, 107203 (2016).
- [4] H. Takeda, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, T. Jin-no, M. Isobe, Y. Ueda, S. Yoshida, Y. Muraoak, and T. Yokoya, Phys. Rev. B **93**, 235129 (2016).
- [5] Y. Shimizu, H. Takeda, M. Tanaka, M. Itoh, S. Niitaka, and H. Takagi, Nat. Commun. **3**, 981 (2012).
- [6] Y. Shimizu, S. Aoyama, T. Jinno, M. Itoh, and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **114**, 166403 (2015).

研究紹介(3)

共役系高分子の伝導状態における超高速発光現象

大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻 小山 剛史、岸田 英夫

共役系高分子はドーピングにより電気伝導性を示し、有機導体として応用可能である。また、様々な光機能性、例えば電界発光、光起電力効果などを示す。さらに伝導特性を外場で制御しトランジスタ動作を実現できることなどから、幅広い研究が行われている。これらの機能性の利用においては、伝導状態におけるキャリアのふるまいの理解が重要である。伝導状態は化学的なドーピングにより実現するが、我々のグループでは、この共役系高分子の化学ドーピング状態に関して光学的な手法を用いて研究を行っている [1-6]。ここでは、化学ドーピング状態の発光に関する研究について紹介する。

一般に電気伝導状態の物質に光を照射しても、そのエネルギーは様々な過程を経て物質内で緩和するため、強い発光は期待できない。しかし、その緩和過程が起こる時間スケールでは発光が観測されることがある。この緩和過程中の発光現象の時間変化を観測すると、どのように光励起状態が緩和していくかを明らかにすることができる。

我々は、化学ドーピング状態にある共役系高分子ポリチオフェンのキャリアから生じる発光を観測し、共役鎖内におけるキャリア伝導 (図 1) について調べた [5]。観測された発光強度の時間発展を図 2 に示す。ドーピングを 1 分間施した試料と 6 分間施した試料 (ドーピングレベルが低い試料と高い試料) の発光減衰を比べると、後者の方が速い。この結果は、光励起状態の緩和の起源がドーピングによって生じることを示している。発光減衰のふるまいは拡張指数関数によって再現され、その関数形から、光励起状態は一次元的な拡散運動後に失活することがわかる。失活の起源が共役鎖上のキャリア間の相互作用によるバイポーラロンの形成であるとして、発光減衰時定数および THz 領域の光吸収測定から得られたキャリア密度 [1] を用いてキャリアの拡散係数を求め、移動度を計算した。得られた移動度は $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、電界効果トランジスタ構造の試料の伝導測定によって得られている最大移動度 $\sim 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比べて一桁大きい。この値の違いは、共役鎖内における微視的伝導の移動度が共役領域を越える巨視的伝導の移動度より桁違いに大きいことを示している。本研究は、伝導状態にある共役系高分子の微視的伝導特性を発光測定によって調べることが可能であることを示した例である。

参考文献：

- [1] T. Unuma, K. Fujii, H. Kishida, and A. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 033308 (2010).
- [2] H. Kishida, K. Hibino, and A. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 103302 (2010).
- [3] T. Unuma, N. Yamada, A. Nakamura, H. Kishida, S.-C. Lee, E.-Y. Hong, S.-H. Lee, and O.-P. Kwon, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 053303 (2013).
- [4] T. Unuma, A. Umemoto, and H. Kishida, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 213305 (2013).
- [5] T. Koyama, A. Nakamura, and H. Kishida, *ACS Photonics* **1**, 655 (2014).
- [6] T. Koyama, T. Matsuno, Y. Yokoyama, and H. Kishida, *J. Mater. Chem. C* **3**, 8307 (2015).

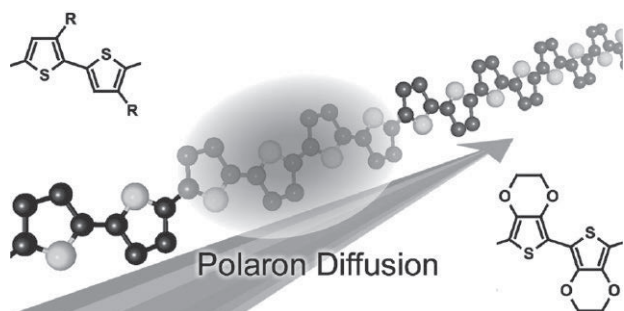


図1 共役系高分子ポリチオフェンのポーラロンダイナミクス (Adapted with permission from T. Koyama, A. Nakamura, and H. Kishida, *ACS Photonics* **1**, 655-661 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.)

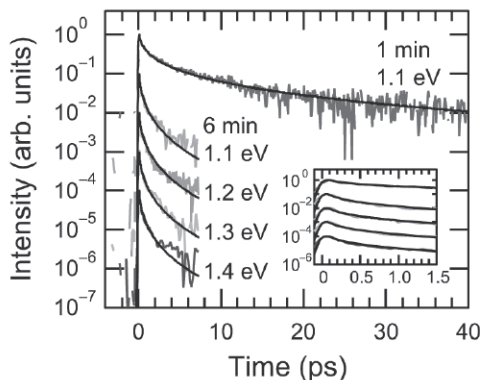


図2 共役系高分子ポリチオフェンの発光強度の時間発展 (ドーピング時間依存性と観測光子エネルギー依存性) (Adapted in part with permission from T. Koyama, A. Nakamura, and H. Kishida, *ACS*

Photonics **1**, 655-661 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.)

第20回VBLシンポジウム

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー (VBL) では、2016年11月29日(火)に、VBL フロンティアプラザにおいて、VBL シンポジウム「VBL 設立20周年企画 挑戦する人たちに」(共催：日比科学技術振興財団)を開催した。今回は、VBL 設立20周年を記念し、ベンチャースピリットの原点に戻り、第一部「挑戦への想い」、第二部「挑戦の方法論」、第三部「挑戦したい人へ」の三部構成で、VBLの20年を振り返りながら、過去のチャレンジの事例からの将来への提言、現在進行形の大学発ベンチャーの事例、これから学生ベンチャーとしてチャレンジを始めたばかりの人からのメッセージを紹介した。

第一部では、初代VBL長の後藤俊夫氏(中部大学)「大学研究力の社会還元に向けた改革の流れー名大VBLの創設を中心としてー」と題して、VBL 設立当時の学内外の背景から立ち上げまでの経緯や思いについて、当事者としての貴重な話をいただいた。神原秀記氏(早稲田大学)から「新分野開拓と事業化」として自身が日立製作所で開発したDNAシーケンサーについて、開発から事業化までの経緯から、その楽しさから困難さまでを伝えていただいた。小玉秀男氏(快友国際特許事務所)からは「3Dプリンターの発明の顛末」として、日本最初の3Dプリンターの発明について、その成功談と失敗談を非常に親しみやすく紹介いただいた。第二部では、ベンチャー・ビジネス特論を長年担当いただいている富田茂氏(キャリアオ技研)から「進化を伴う危機の意識的管理(追い詰められると湧いてくるアイデアと実践例)」として、危機意識こそが新たな挑戦を決意させる、という力強いメッセージをいただいた。坂田利弥氏(東京大学)からは「半導体バイオセンサの現状と展望」として、研究開発の現状と自ら立ち上げたベンチャーでの事業内容について、お話をいただいた。伊藤耕三氏(東京大学)からは「しなやかなタフポリマーを実現する分子設計・材料設計戦略」として、長年研究開発を続けているポリマー材料について、さらにはその材料をもとにしたベンチャー設立から継続の困難さとその克服の経緯を紹介いただいた。第三部では、最初に安達宏昭氏(榊創晶)から、「大学発ベンチャーの醍醐味」と題して、自身のベンチャー設立からこれまでの発展を紹介しつつ、様々な局面での選択や決心の経緯、また、それらにおけるメンタルの重要性を紹介いただいた。続いて、松下健氏(合同会社オプティマインド)と柘植千佳氏(Kodawari)から、名古屋大学学生ベンチャーとして、生の意見を紹介してもらった。最後に、河野廉氏(名古屋大学)より名大が中心として行われているアントレプレナー教育に関して情報提供をいただいた。当日は、非常に多くの学生にも参加いただいたが、本シンポジウムが、学生や若手研究者の挑戦のきっかけとなれば幸いである。



平成 28 年度第 1 回 VBL セミナー報告

報告者：工学研究科 化学・生物工学専攻 分子化学工学分野 後藤 元信

Siti Machmudah 講師（スラバヤ工科大学）のセミナーが平成28年10月17日（月）10時30分から12時00分まで VBL 3階ミーティングルームで開催された。Machmudah 先生は VBL 招聘外国人研究員（客員准教授）として9月18日から10月23日までの36日間滞在し、亜臨界・超臨界流体を利用したナノ粒子の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、「Sub- and Supercritical Fluids for Nano-particles Production」というタイトルで、臨界点近傍の亜臨界流体や超臨界流体を用いた3種類のナノ粒子調製法に関する講演が行われた。

1つ目はポリスチレンの微粒子をテンプレートとして亜臨界水中での水熱反応によりジルコニアあるいはセリア・ジルコニアの多孔体粒子を調製する手法に関するものであり、回分反応と流通反応を用いた場合の多孔体の比較から流通反応が優れていることが示され、メソ孔とマクロ孔が存在することが説明された。これらの微粒子は耐熱性と酸素貯蔵能力が優れていることから固体酸化燃料電池の電極材料として有望であることが紹介された。2つ目は超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーションに関するものであり、金あるいは銀板に高圧二酸化炭素中でレーザー照射することにより、アブレーションが起こり、金属ナノ粒子が生成する。この際にアブレーションの程度とナノ粒子の形態は圧力に顕著に依存することが示された。典型的な粒子は数百ナノ程度の大きい粒子の周りに小さい粒子がネットワーク状に凝集した形態を有していることが示された。3つ目は超臨界貧溶媒法による微粒子調製法に関するものであり、医薬品や機能性食品素材を有機溶媒に溶解したものを超臨界二酸化炭素と接触させることにより、二酸化炭素の貧溶媒作用により、目的物のナノ粒子が生成し、溶媒も同時に除去される。この手法によりリコピンなどのカロテノイドのナノ粒子が調製されたことが紹介された。

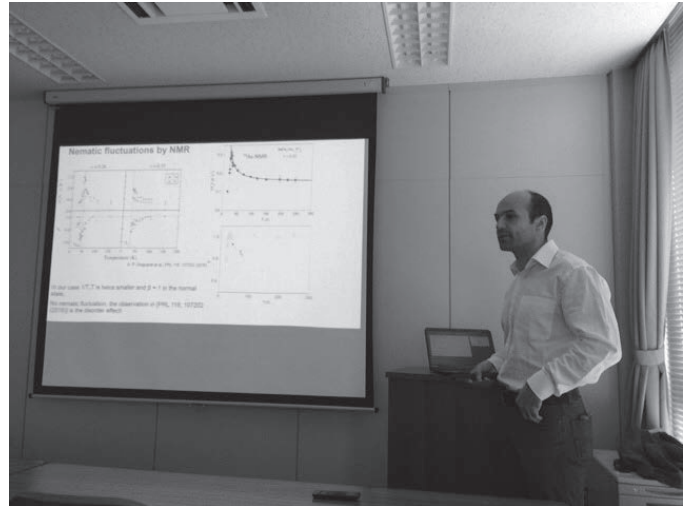
超臨界流体を利用した環境低負荷な手法により各種ナノ材料を調製できるプロセスは、今後重要となる技術であることが説明され、その各種のプロセスについて学ぶことができた。教員と学生計20名余が参加し、活発な議論が行われた。



平成 28 年度第 2 回 VBL セミナー報告

報告者：工学研究科 結晶材料工学専攻 電子物性工学講座 飯田 和昌

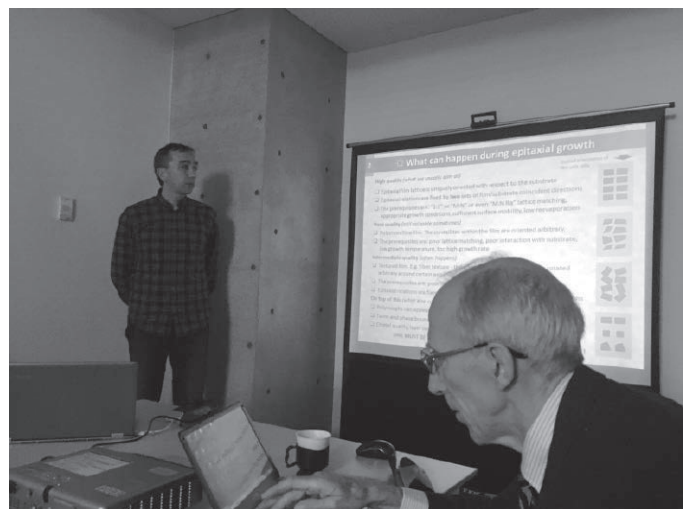
平成 28 年 10 月 18 日より Vadim Grinenko 博士 (Technische Universität Dresden) が, VBL に 11 月 15 日まで滞在した。期間中, 同博士は工学研究科結晶材料工学専攻の生田研究室と共同研究を行うと共に, 平成 28 年 11 月 10 日 (木) 10 時 00 分から 12 時 00 分まで VBL ミーティングルームにてセミナーを行った。本セミナーで Grinenko 博士は, 「Novel phase transition in Fe-based superconductors」というタイトルで, リン置換された BaFe_2As_2 薄膜における量子臨界点近傍での異常な振る舞いについて講演した。まずこれまでに報告されている文献に基づき量子臨界点における特異的な物性について報告した。次にリン置換 BaFe_2As_2 薄膜を用いた強磁場下における輸送特性の結果について報告した。上部臨界磁場 H_{c2} の超伝導転移温度 T_c 近傍における傾き $|H_{c2}/T_c|$ はリン置換量に対して緩やかに変化するだけで, 量子臨界点近傍でも大きな変化は観測されなかった。この結果から, 量子臨界点近傍では少なくとも 2 つの電子状態が存在することを報告した。一連の成果は共著論文としてまとめ, 現在, 投稿中である。



平成 28 年度第 3 回 VBL セミナー報告

報告者：シンクロトロン光研究センター 田淵 雅夫

平成 28 年度に VBL 招聘外国人研究員として名古屋大学に 2 ヶ月間滞在されたロシア ヨッフエ物理工学研究所の N. Sokolov 氏と S. Suturin 氏を講師にお招きした VBL セミナーが, 11 月 21 日 (月) に開催されました。ご講演タイトルはそれぞれ, "Growth and properties of CoFeB - MgO heterostructures for spintronics applications", "Rare ϵ -Fe $_2$ O $_3$ multiferroic phase stabilization in epitaxial layers: structural studies by RHEED/XRD three dimensional reciprocal space mapping" でした。前者は, レーザー MBE を使用した磁性薄膜結晶成長のレビューとヨッフエ研究所での最新研究状況についてのご講演で, 様々なヘテロ材料系を研究してこられた Sokolov 先生の最新の研究成果を聞かせていただくことができました。後者は, 様々な相があってそれぞれに異なる性質を示す鉄酸化物の中で, ϵ -Fe $_2$ O $_3$ 薄膜単結晶を再現性良く作製することに成功されたことと, その結晶を RHEED/XRD の二つの方法で詳細に評価された結果の報告でした。独自の手法で再現され 3 次元的に視覚化された逆格子空間マップには非常な迫力がありました。お二人が日本滞在中に展開された研究の主たる部分が放射光を利用した薄膜結晶の評価であったこと, 同評価のためにあいち SR をご利用になったこと, などの理由から開催場所はすこし変則ですが, あいち SR の小会議室とさせて頂きました。結果的に, 参加人数は 10 名前後と少し少なめでしたが, 内容豊かなご講演を頂けたおかげで, 議論にも熱がこもり充実したセミナーとなりました。



講演中の S. Suturin 氏 (写真左) と, ご講演を終えられた後の N. Sokolov 氏

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 28 年度の研究課題一覧

No.	研究題目	教員	所属
1	次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究	堀 勝	工・電子情報システム専攻
2	高次機能ナノプロセスに関する研究	宇治原徹	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・電子情報システム専攻
6	カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用	齋藤弥八	工・量子工学専攻
7	生体高分子解析のためのナノバイオデバイス	馬場嘉信	工・化学・生物学専攻
8	有機電子材料における新しい光・電子応答現象の探索	岸田英夫	工・応用物理学専攻
9	有機ラジカルナノ界面に基づく新しい分子機能素子の開拓	阿波賀邦夫	理・物質理学
10	構造制御された機能性高分子および超分子の設計と応用	八島栄次	工・物質制御専攻
11	DNA 二重鎖のコンフォメーション解析	浅沼浩之	工・物質制御専攻
12	精密重合反応による機能性高分子の設計	上垣外正己	工・化学・生物学専攻
13	たんぱく質の高圧構造解析と分子設計	渡邊信久	シンクロトロン光研究センター
14	シアノバクテリアの時計タンパク質による概日時間の生成機構	近藤孝男	理・生命理学
15	高分子の分子動力学シミュレーション	藤本和士	工・化学・生物学専攻
16	機能性ペプチドの探索とデザイン	本多裕之	工・化学・生物学専攻
17	バナジウム系水素透過合金の電子状態の解析	湯川 宏	工・マテリアル理工学専攻
18	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	渡邊真太	工・マテリアル理工学専攻
19	TEM を用いた単層 CNT 内の CsI 結晶構造特性評価	川居宥斗	工・量子工学専攻
20	触媒上の反応中間体の推定	田川智彦	工・化学・生物学専攻
21	安定な変異体たんぱく質の設計	鈴木淳巨	工・化学・生物学専攻

脂質分子をキャリアとした DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶化および構造制御

工学研究科 マテリアル理工学専攻 磯貝 卓巳(D3),
未来材料・システム研究所 田川美穂(准教授), 宇治原徹(教授)

直径 1~100 nm の大きさのナノ粒子は高い触媒能や表面プラズモンなど、バルクとは異なる性質を持つ。さらに、このナノ粒子を結晶内の原子のように周期的に配列させた「ナノ粒子結晶」は高感度のセンサーやフォトニック結晶などへの応用が期待されている。しかし、ナノ粒子結晶の物性はナノ粒子の種類や大きさ、粒子間距離、配列の周期性などに依存する。そのため、目的とするナノ粒子結晶の物性を得るためにはナノ粒子を精密に配列する技術が必要となる。その手法の一つとして注目されているのが、DNA を用いたナノ粒子結晶作製技術である。この手法では、ナノ粒子間で DNA 二重螺旋が形成することでナノ粒子同士が結合する。これまでに、一本鎖 DNA を被覆したナノ粒子(DNA 被覆ナノ粒子)を溶液中に分散させて、熱処理を行うことで、様々な構造を持つナノ粒子の 3 次元結晶が作製されている。我々はこの技術を応用し、基板上における原子の 2 次元結晶化過程を模倣した、DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶化技術を開発した。本手法では、2 次元結晶化過程における粒子の基板上への吸着と表面拡散を、流動性を持つ脂質二重膜によって達成した。本手法は、基板上にナノ粒子結晶が作製できるため、デバイス化や成長方向の制御が可能という利点を持つ。今回、本手法における DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶の構造制御と脂質二重膜が膜上の DNA 被覆ナノ粒子に与える影響について調べた。

図 1 に脂質二重膜上に形成した DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶の原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。図 1(a)ではナノ粒子の被覆されている DNA の塩基数は 25、図 1(b)では塩基数は 70 である。図 1 に示すように、ナノ粒子の被覆された DNA の塩基数が異なると、2 次元結晶の構造も大きく変化した。図 1(a)では三角格子構造で、粒子間距離は約 24 nm であった。一方、図 1(b)では正方格子構造で、粒子間距離は約 44 nm であった。このように、ナノ粒子に被覆する DNA の塩基配列によって、DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶の周期構造と粒子間距離の両方を変化させることが可能であることが明らかになった。

次に、脂質二重膜が膜上の DNA 被覆ナノ粒子に与える影響について調査を行った。これまでに、我々が使用しているカチオン性の脂質 DDAB から成る脂質二重膜は、高温からの冷却過程でゲル相と指組みゲル相を形成し、DNA 被覆ナノ粒子が指組みゲル相に優先的に分配されることはわかっていた。この原因を調べるために、脂質二重膜単体と DNA 被覆ナノ粒子が吸着した脂質二重膜の相転移の違いを観察した。図 2 に蛍光顕微鏡像から得た製膜直後と、その後試料を高温保持した後室温まで冷却した後の膜内の明るい領域(指組みゲル相)の割合を示す。青いグラフは脂質二重膜単体、赤いグラフは DNA 被覆ナノ粒子が吸着した膜の結果である。両方とも製膜直後に比べて冷却後の方が明るい領域が増加しているが、その増加量は DNA 被覆ナノ粒子が吸着した膜の方が大きかった。これは、DNA 被覆ナノ粒子と吸着した膜内の脂質分子の配列が乱れることで、脂質分子が密に配列したゲル相が形成しにくくなり、指組みゲル相の形成が促進されたためだと考えられる。よって、膜内の指組みゲル相を形成する位置や大きさを制御することで、特定の場所に DNA 被覆ナノ粒子を集め、DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶の形成位置や大きさを任意に決めることが可能となることが示唆された。

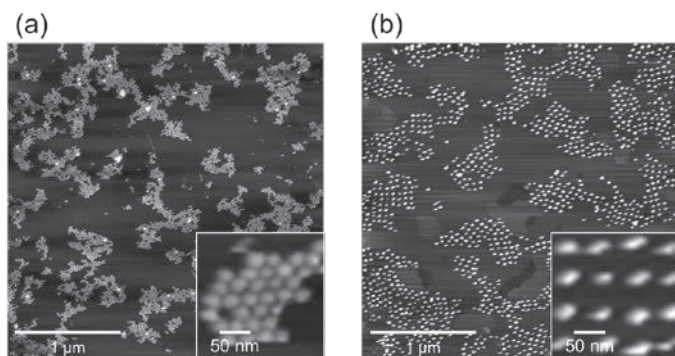


図 1 (a) 塩基数 25、(b) 塩基数 70 の DNA を用いて作製した DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶の AFM 像。

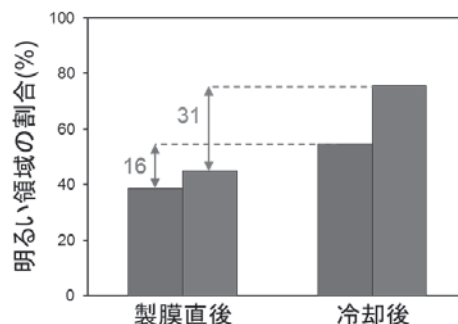


図 2 製膜直後と冷却後における膜内の明るい領域の割合。青：脂質二重膜単体、赤：DNA 被覆ナノ粒子が吸着した膜。

カーボンナノマテリアルの創製とデバイス応用

Development of carbon nanomaterials and their device applications

未来材料・システム研究所, 工学研究科 電子情報システム専攻, 量子工学専攻

大野雄高(教授), 岸本茂(助教), 廣谷潤(助教), 安西智洋(D3), 生田真人(M2), 牛山拓也(M2),
Tan Fu-wen(M2), 内山春貴(M1), 曾田充俊(M1), 岡村卓弥(M1), 長谷川加奈(M1), 松浦 智紀(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、フレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。また近年ではフレキシブルエレクトロニクスに必要な不可欠な発電技術の一つとして CNT 薄膜表面の流体移動に伴う発電が注目を集めている。今年度はプラスチック基板上に大気安定な n 型 CNT TFT を高い歩留まりで実現した。また、バイオセンサについては、流路を用いた実験系を構築して再現性のある測定を可能とし、イオン強度や pH 依存性について明らかにした。さらに吸着ボルタンメトリーによる高感度な測定手法を考案した。CNT 薄膜の表面の流体移動による発電については、薄膜表面の溶液の移動速度や濃度、CNT 薄膜厚さ依存性などについて系統的に調査を行うとともに、発電モデルを構築し、実験結果をよく再現できることを確認した。

CNT 薄膜は導電性ポリマーや多結晶シリコンなどの様々な導電性材料と比較してキャリア移動度、透明性、伸縮性や柔軟性など多くの点で優れており、溶液法を用いた室温での印刷プロセスを用いた低コスト化も見込まれることから期待を集めている。CNT TFT の実用化に向けた課題としてヒステリシスの抑制、特性の均一性、歩留まりなど様々挙げられる中、今回我々は大気中において電気特性の安定した N 型 CNT TFT を高歩留まりで作製した。柔軟なプラスチック基板上にボトムゲート型 TFT を作製するために、TFT のチャネル部には高純度半導体型 CNT を用いて、真空濾過と転写法を組み合わせた均一な CNT 薄膜形成を試みた。N 型ドーパントとしてポチエチレンイミン(PEI)を用いて、デバイス表面を原子層堆積法により Al_2O_3 を成膜することで保護膜を形成した。800 個以上のデバイス測定結果から N 型ドーピングと保護膜形成過程において 99.5% の高歩留まりを実現し、ヒステリシスの少ないデバイス特性を確認した。

電気化学センサは、小型、安価で測定が高速であることから、体内埋め込みや、臨床診断が可能なデバイスへの応用が期待されており、CNT 薄膜は広い電位窓や少ない残余電流、速い電子交換速度、汚染耐性などの優れた電極性能を持つ。本研究では、従来の大気開放型の測定系における測定結果の再現性の問題を解決するために密閉型の流路構造を持つ測定系を構築した。アクリル板とシリコンゴムシートを用いてデバイスを挟み込み流路を構成した。またゲート電位を制御するために Ag/AgCl 参照電極を使用した。はじめに、イオン種やイオン強度を固定し、pH に対する応答を調べた結果、ドレイン電流は各 pH に対して再現性よく変化した。さらに pH 上昇に伴ってドレイン電流は線形に増加した。また pH を 7 に固定し、イオン強度に対する応答も評価し、イオン強度増加に対するドレイン電流の増加を確認した。また唾液中に 100 pM と低い濃度で含まれるドーパミン(DA)やエピネフリン等の神経伝達物質の検知を可能にするための新たな測定手法(吸着ボルタンメトリー)を考案した。この手法は CNT 薄膜に電圧を印加することで表面上に神経伝達物質を吸着・濃縮させる予備濃縮を行った後、電圧を掃引することで高感度検出を可能にした。100 pM-1 nM の極めて低い濃度領域で DA の溶液濃度に応答した表面濃度の増加を確認した。さらに極めて低濃度な 100 pM の DA に対する明瞭な酸化ピークを観察した。本手法により従来の電気化学センサの DA の検出限界(~1 nM)に比べて 1/10 の濃度での検出が可能となった。

近年、グラフェンやカーボンナノチューブ(CNT)表面の電解質液体の運動から mV オーダーの発電が可能であることが報告されている。本研究では、フレキシブルな基板上に CNT 薄膜を用いた発電素子を作製し、開放端電圧のイオン濃度依存性などを調べた。電解液と接した CNT 薄膜表面に電気二重層が形成され、それが液滴とともに動くことで電流が誘起されるという発電モデルを提案した。加えて、ラマン散乱分光法を用いて CNT のドーピングに伴う G バンドの周波数変化を調べ、電解液の接触により CNT 薄膜がドーピングされていることが示唆された。

GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究

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, 工学研究科電子情報システム専攻
本田 善央(准教授), 出来 真斗(助教), 久志本 真希(助教), Bae Si-Young(研究員), 宇佐美 茂佳(D1)

はじめに 窒化物半導体は大きなバンドギャップを有していることから、緑～紫外領域の発光デバイスとして利用されてきた。また、窒化物半導体は大きな絶縁破壊強度, 高い飽和電子移動度を有する。従って, 光デバイスのみならず, 大電流高電圧の制御が可能なパワーデバイスへの応用が期待されている。しかしながら, 現状では, 理論的に得られるデバイス特性と現実的に得られるデバイス特性に乖離が生じており, またその評価が十分に検証されていない。これは, GaN基板の転位密度が 10^5cm^2 程度と非常に多いためである。つまり, 従来はデバイス1つ当たり非常に高密度の転位を含んでいるため, 個々の転位のデバイス特性に対する影響を測定することが困難であったためである。ところが, 近年, Na-flux法などのLPE法や, アモノサーマル法の技術が発達してきており, 大口径の $10^3\sim 10^4\text{cm}^2$ 程度の低転位GaN基板の利用が可能になってきつつある。そこで, 本研究では, このような高品質GaN基板上にデバイスを作製し, 転位とデバイス特性との相関を明らかにすることを目的とした。具体的には, pinダイオードを作製し, デバイスのリーク電流と転位の相関を計測する, その後転位をTEM等で観察することで, リーク電流と転位の種類との相関から, リーク電流の起源を観測する。

実験方法 MOVPE法により高品質GaN基板上へpinダイオードを作製した。基板は低抵抗のGaN基板であり, バッファ層を介して $5\mu\text{m}$ のn-GaNを成長させた。ドーピング濃度は $3\text{E}16\text{cm}^{-3}$ とした。この低ドーピング層が耐圧層となり高電圧動作を可能とする。続いて, p-GaNを 500nm 成長した後, p電極のコンタクト層としてp-GaNを 30nm 成長した。ICP-RIEを用いてメサ構造を作製した後に, 電極と SiO_2 のパッシベーション膜を形成し, pinダイオードを作製した。図1に作製したダイオードの断面模式図を示している。I-V測定より逆方向の耐圧は 600V 程度であった。破壊メカニズムとしては, メサの端で壊れていることから, 端部での電界集中が原因であり, 耐圧層での破壊ではないことが分かっている。今後, 素子構造, パッシベーション膜, イオン注入によるアイソレーション等の最適化を行う事で, 更なる高耐圧素子の実現を目指している。この試料のエミッション顕微鏡像を計測したところ, 点状のリーク箇所が観測された。同じ試料に対して, CL測定を行った結果, CLのダークスポットとリーク箇所が一致することが分かった。このことから, pinダイオードにおいては転位がリークの原因となることが明らかとなった。ただし, ダークスポットは観測されるものの, リーク箇所として観測されない部分が殆どを占めていた。これはエミッション顕微鏡の測定感度と低いダイナミックレンジのためである可能性がある。そこで, より感度の高いEBICを利用し観察を行った。図1に, 試料に印加するバイアスを 0V とし, 電子線の加速電圧を $10\text{kV}\sim 30\text{kV}$ まで変化した時にEBIC像を示している。 10kV の時には電子線がp電極によって吸収されるため, 空乏層まで到達せず, 真ん中の部分が黒く映っている。 20kV においては, SiO_2 とp電極が2重になっている部分での吸収が一番大きく, ドーナツ状のコントラストが確認される。 30kV では電子は全面で空乏層に到達している。EBICの像から表面の形状に起因するモフォロジーの荒れが確認されるが, リークに関する情報を得ることが出来なかった。これは, 表面に形成した電極が厚すぎたためであると考えており, 電極の厚みや形状を変更して測定を行う予定である。

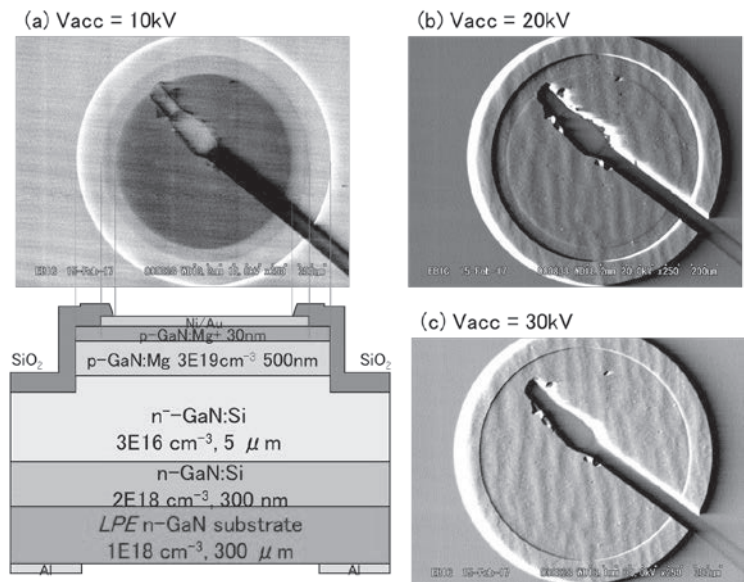


図1 GaN pin ダイオードに対する EBIC 像と断面模式図
(a)Vacc=10kV, (b)Vacc=20kV, (c)Vacc=30kV

マルチモーダル・バイオセンサ集積回路

工学研究科 電子情報システム専攻
<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/nakazatolab/>, <http://biocmos.com>
中里和郎(教授)、清水 毅(研究員)

半導体集積回路の応用が従来の情報・通信からライフサイエンスへと拡がりつつある。その中で、バイオ分子を集積回路チップ上で検出するバイオセンサ集積回路は機器の小型化を図ることができ、現場で瞬時に検査し、インターネットを通じて結果を即時に送ることができる。

バイオセンサ集積回路は2つの構成要素、分子認識部とトランスデューサからなる。特定の分子とのみ反応するという分子特有の性質を用いてバイオ分子を検出し、バイオ反応をトランスデューサにより電気信号に変換する。トランスデューサの原理としては、電位・電流・インピーダンス(交流電流)の電気化学的検出があり、それぞれ長所・短所がある。また、蛍光や生物発光を用いた光学的検出も従来から盛んに研究されてきた。これらのトランスデューサを統合することができれば、多面的な診断と半導体集積回路の汎用化による低価格化を図ることができる。

この考えのもと、電位・電流・インピーダンス・光センサを統合した 64×64 センサアレイチップ(図2)を設計・試作した。バイオセンサに適した回路方式として、1) サブスレッド領域動作による低消費電力化 2) 電位信号ではなく電流信号による低雑音化、3) 振幅信号ではなく time domain 信号による高ダイナミックレンジを指針とした。このチップを用いた小型可搬型装置(図3)を製品化した。

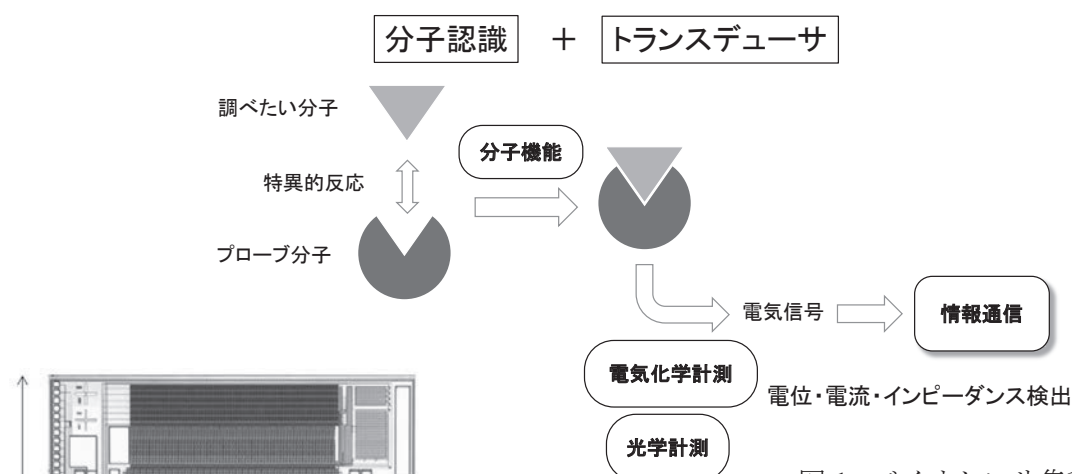


図 1. バイオセンサ集積回路の原理

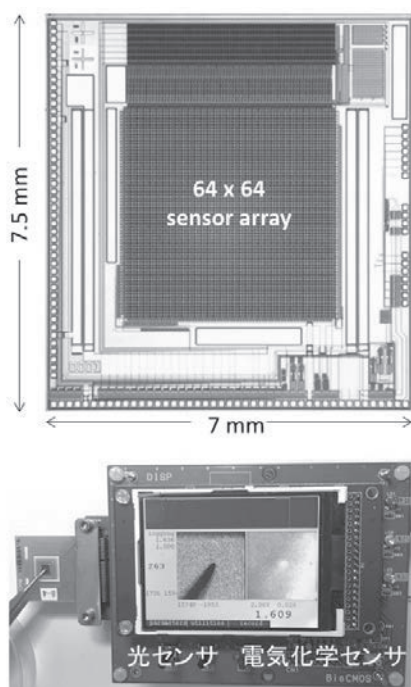


図 2. 電気化学・光センサを統合した 64×64 センサアレイチップ

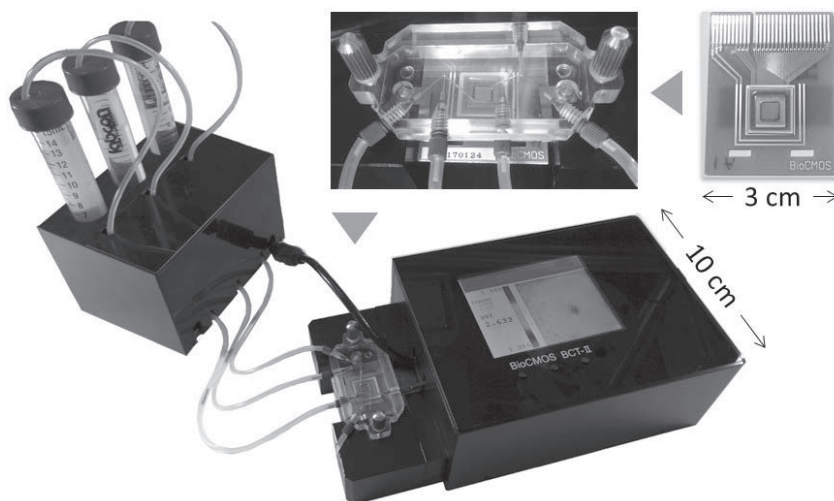


図 3. 小型可搬型装置.

18 cm×10 cm×5.5 cm, 850g, 5V 200mA(ポンプ部を除く)

電界放出顕微鏡法によるグラフェン端の電子軌道の観察

Electron orbitals in graphene edges observed by field emission microscopy

工学研究科量子工学専攻

横山 昂(M2), 入田 賢(VBL-PD), 安坂幸師(講師), 中原 仁(助教), 齋藤弥八(教授)

1. 研究の背景及び目的

グラフェンは、2次元構造を持つ新物質であり、電子のエネルギー分散が、フェルミ準位の近傍において線形であるという独特の性質を示すことで注目されている。グラフェンのサイズが有限になれば、必ずと端(エッジ)を持つが、端の構造(zigzagか armchair 型か)によって電子状態が異なる。例えば、zigzag 端においては、スピンの揃っているという興味深い特性が予測されている[1]。グラフェンからの電界放出顕微鏡(FEM)像には、図1に示すような lip パターンと呼ぶ独特の縞状パターンが観察されるが、その起源はこれまで不明であったが、今回、このパターンの対称性と縞の間隔から、このFEM像がグラフェン端に局在する炭素の π 電子軌道を反映していることを強く示唆していることが分かった。

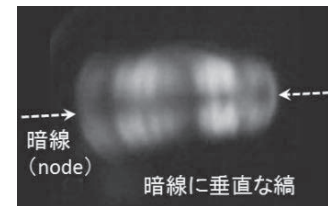


図1 グラフェンからの FEM 像

2. 実験方法

W 針の先端を高配向熱分解グラファイト(HOPG)の表面に擦り付ける、あるいは W 針と HOPG の間に電流を流すことにより W 針先端にグラフェン片を融着させて、エミッタとした。これらの操作は、SEM の中で観察しながら、マイクロマニピュレータを用いて行なった。W 針先に付いたグラフェンは多層(数層から 20 層程度)である。グラフェンエミッタは超高真空の FEM チャンバーにおいて、フラッシュ加熱の後、40mm 離れた蛍光スクリーンとの間に電圧(数百 V)を印加し、電界放出させた。

3. 実験結果及び考察

グラフェン端からの lip パターンの特徴は、グラフェン面に垂直の方向に伸びた輝線の列からなり、パターンの中央を輝線に垂直に暗線が走り、パターン全体がこの暗線に対して鏡面対称であることである[2]。中央の暗線はグラフェン上面と下面に伸びる 2 つの π 電子軌道の位相が互いに π だけずれていることによる電子波の打ち消し合い干渉によるものと解釈できる。また、輝線の列は zigzag 端の原子列に π 電子が強く局在していることを示唆している。なお、本研究で用いているグラフェンは多層であるが、AB 積層では、隣接層は互いに面内でずれているため、多層グラフェンの端では、各層が出入りしている。従って、最も突き出た層からの電界放出が優勢で実質的に単一の層からの電界放出が起きていると考えられる。

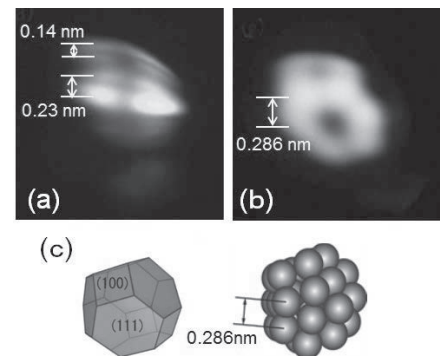


図2 Al を(a)蒸着前、(b)蒸着後の FEM 像。(c) Al 原子クラスターの構造モデル

縞間隔の評価は吸着分子の像のサイズとの比較から凡そ残留ガス分子と同程度と予想されるが、グラフェンに蒸着した Al クラスターの FEM 像(図 2)からも縞間隔を見積もった。その結果、縞間隔は zigzag 端の炭素原子間距離 0.144nm に近い値であることが分かった。

4. まとめ

グラフェン電界エミッタからは、グラフェン端のサブ nm サイズの原子構造と π 電子軌道を反映した lip パターンが観察された。

参考文献

[1] Y. -W. Son et al., Nature 444 (2006) 347, [2] N. Yokoyama et al., Surf. Interface Anal. 48 (2016) 1217

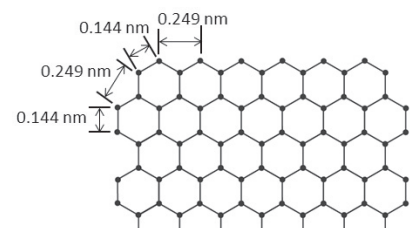


図3 グラフェン端の構造

ナノ構造による超高感度生体分子検出とバイオイメージング Nanostructures and Quantum Dots for Ultrahigh Sensitive Detection of Biomolecules and Bioimaging

工学研究科 化学・生物工学専攻

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)

DNA、タンパク質などの生体分子および iPS 細胞などの幹細胞やがん細胞の高感度検出法は、生命化学の研究に加えて生物医学の研究に必要な不可欠な方法論である。本研究では、ナノピラー、ナノウォール、ナノスリット、量子ドットなどの新規ナノ構造を創製することにより、fM レベルの生体分子の超高感度検出(図 1 左)[1]に加えて生体内における iPS 細胞の単一細胞レベルでの *in vivo* イメージング(図 1 右)[2,3]を実現するとともに、これらのナノ構造を駆使することにより、がんや感染症の超早期診断[4]およびがんマーカーとして重要なマイクロ RNA の超高速解析・診断技術[5]を開発することに成功した。

図 1(左)に示すように、光の波長の半分程度のナノウォール構造を構築することで、ナノウォール中に導入した生体分子による光の屈折率を検出することにより、生体分子を超高感度検出できることを見いだした。さらに、この方法を疾患診断に応用することで結核等の疾患を超早期診断できることを実証した。また、図 1(右)では、細胞毒性の極めて低い新規量子ドットを開発することにより、iPS 細胞等の幹細胞を量子ドットでラベル化(赤色)し、マウスに幹細胞を静脈注射することで、肝臓の血管内(緑色)に集積した幹細胞を生体内イメージングすることを可能にした。

さらに、これらの高感度検出技術とナノピラー、ナノスリット等のナノ構造を融合することにより、感染細胞やがん細胞の超高感度検出による疾患の超早期診断およびがんマーカーのミリ秒での超高速解析に基づく、がん診断等に応用できることを実証した。

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。

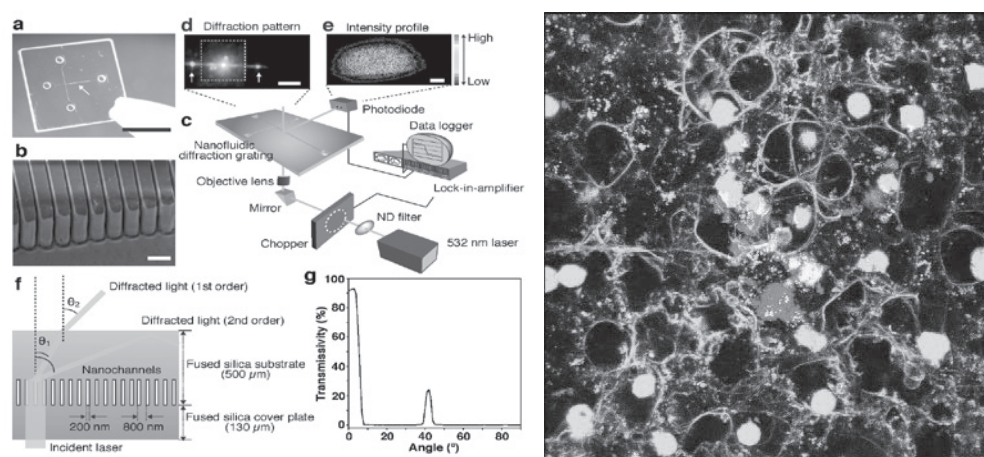


図 1 左：生体分子超高感度検出、右：幹細胞の肝臓内イメージング

1. T. Yasui, K. Ogawa, N. Kaji, M. Nilsson, T. Ajiri, M. Tokeshi, Y. Horiike, Y. Baba, Label-free detection of real-time DNA amplification using a nanofluidic diffraction grating, *Scientific Reports*, 2016, 6, 31642.
2. S. Fukushima, T. Furukawa, H. Niioka, M. Ichimiya, T. Sannomiya, N. Tanaka, D. Onoshima, H. Yukawa, Y. Baba, M. Ashida, J. Miyake, T. Araki, M. Hashimoto, Correlative near-infrared light and cathodoluminescence microscopy using $Y_2O_3:Ln, Yb$ ($Ln = Tm, Er$) nanophosphors for multiscale, multicolour bioimaging, *Scientific Reports*, 2016, 6, 25950
3. Y. Ogihara, H. Yukawa, T. Kameyama, H. Nishi, D. Onoshima, T. Ishikawa, T. Torimoto, Y. Baba, Labeling and *in vivo* Visualization of Transplanted Adipose Tissue-Derived Stem Cells with Safe Cadmium-Free Aqueous ZnS coating of ZnS-AgInS₂ Nanoparticles, *Scientific Reports*, 2017, 7, 40047.
4. T. Yamamoto, S. Yamamura, K. Abe, E. Obana, T. Nogami, T. Hayashi, T. Sesei, H. Oka, J. Okello-Onen, E. Odongo-Aginia, M. Alai, A. Olia, D. Anywar, M. Sakurai, N. Palacpac, T. Mita, T. Horii, Y. Baba, M. Kataoka, Application of a cell microarray chip system for accurate, highly sensitive, and rapid diagnosis for malaria in Uganda, *Scientific Reports*, 2016, 6, 30136.
5. 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*, 2017, 7, in press.

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 マテリアル理工学専攻
岸田英夫(教授)、小山剛史(准教授)、中村優斗(助教)、
水越和志(D1)、後藤貴哉(M2)、吉田 翔(M2)、和田充央(M2)、茂木健太郎(M1)

有機電子材料やナノカーボン物質の電子状態を対象に新しい光・電子応答現象の探索を行っている。本稿では、その活動のいくつかについて概要を報告する。

(1) 分子性導体の光学応答

BEDT-TTFなどの有機分子を構成分子とする分子性結晶は、様々な物理現象発現の舞台として広く研究されている。 κ 型BEDT-TTF錯体と呼ばれる物質群においては、BEDT-TTFがダイマーを形成し、さらに各々のダイマーが三角格子を形成している。この構造に由来し量子スピン液体状態が実現する可能性がある。実際に一部の κ 型BEDT-TTF錯体はその候補物質と考えられている。候補物質はそれほど数が多くないが、近年新たに開発された κ -(BEDT-TTF)₂Ag₂(CN)₃の電子状態について、光学的な側面から研究を行った[1]。また κ 型BEDT-TTF錯体の光学的異方性について、研究を実施している。

BEDT-TTF 分子がダイマーを形成している系においては、ダイマー内における電荷の位置の自由度による新たな物性発現の可能性が指摘され関心が集まっている。我々は、この電荷の位置の外場制御を目指して研究している。実際に、すでに一部の系においては、電荷の位置を電場で制御できることを明らかにしている[2]。しかし、明確にその位置を制御できた例は少なく、系統的な理解を目指し光学的手法を用いて研究を行っている。

(2) 共役系高分子の光学応答

共役系高分子の光機能性を支配する電子状態の決定には通常、吸収スペクトル測定が用いられる。吸収スペクトル測定においては、基底状態から一光子遷移許容な励起状態への遷移が観測される。一方で、電子励起状態には基底状態から一光子遷移禁制な励起状態も存在し、これら励起準位構造の包括的な解明が重要である。共役系高分子は一次元電子系としての性質があり、光キャリアの生成機構の理解のためには励起準位構造の解明が重要である。その際に、一光子遷移禁制状態の実験的な観測は有用である。我々は、種々の共役系高分子の電子状態の解明のために、一光子遷移禁制状態が明らかになっていない共役系高分子について電場変調分光法を用いて研究を進めた。また、共役系高分子の電気伝導機構の光学的解明のために、イオン液体を用いて電気化学的にドーピングする電荷変調分光法を適用し電子状態の研究を行った。

共役系高分子の新しい光機能性としてテラヘルツ光発生に着目し、研究を行っている。当グループではポリチオフェンなどの共役系高分子に電場を印加し、さらにフェムト秒レーザーパルス照射することにより、テラヘルツ光の発生に成功している[3]。このテラヘルツ発生の機構について詳細に理解するために、これまでにテラヘルツ発生が確認されていない共役系高分子についても対象物質を広げ、電子状態とテラヘルツ発生の関係を明らかにすることを検討している。

- [1] Yuto Nakamura, Takaaki Hiramatsu, Yukihiro Yoshida, Gunzi Saito, and Hideo Kishida, "Optical Properties of a Quantum Spin Liquid Candidate Material, κ -(BEDT-TTF)₂Ag₂(CN)₃", *Journal of the Physical Society of Japan* **86** (1), 014710-1 – 014710-5 (2017).
- [2] Yuma Hattori, Satoshi Iguchi, Takahiko Sasaki, Shinichiro Iwai, Hiromi Taniguchi, and Hideo Kishida, "Electric-field-induced intradimer charge disproportionation in the dimer-Mott insulator β -(BEDT-TTF)₂ICl₂", *Physical Review B* **95** (8), 085149-1 – 085149-5 (2017).
- [3] Takeya Unuma, Naruki Yamada, and Hideo Kishida, "Terahertz emission from biased conjugated polymers excited by femtosecond laser pulses", *Applied Physics Express* **9** (12), 121601-1 – 121601-4 (2016).

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)

原子力発電所の廃炉措置過程や使用済み核燃料の再処理過程で出る高レベル放射性廃液 (HLLW) を安全に最終処理するためのガラス固化技術の開発が急がれている。しかしながら、このプロセスにおいて、白金族元素 (Ru, Rh, Pd) がガラス熔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析出することで、ガラス固化体の不均質化、ガラスメルトアの短寿命化等の問題を引き起こしている。これらの問題を解決するために、我々のグループでは有機金属骨格体 (MOF) を有するフェロシアン化物 ($M(III)_4[Fe(II)(CN)_6]_3$) ナノ粒子を用いて、それらの元素を一括回収するプロセスの開発を行っている。

これまでにフェロシアン化物に対する金属イオンの吸着等温線測定の結果から、金属イオンのフェロシアン化物への吸着機構として 3 種類の吸着パターンが考えられている。それらは、表面吸着、内部侵入、および MOF を形成する金属イオンとの置換である。実験によ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吸着されることが分かってきた。これらの置換反応に対する定量的評価をすることにより、吸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、吸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) に置換型吸着する際の置換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。さらに、遷移金属の d 軌道については、バンド位置をより正確に算出するため、オンサイトクーロン項 U を Rotationally invariant 形式により取り入れた。k 点のサンプリングは、Monkhorst-Pack グリッド法で $2 \times 2 \times 2$ とし、平面波基底のカットオフエネルギーは 550 eV とした。第一原理計算では、まず、構造最適化計算から理論構造を計算し、それらの構造を用いて、骨格を成す Fe が 20 at% Ru, Rh, Pd および Mo に置換された場合の置換エネルギーを見積もった。置換エネルギー算出の際の化学ポテンシャル μ は、中性原子および酸化極限の値を用いた。

図 1 に、上記手法により見積もった置換エネルギーを示す。実際の HLLW は、2 M 硝酸水溶液であることから酸化雰囲気であると予想される。見積もった置換エネルギーについて、酸化極限の値をみると、Pd は、二価カチオンとして FeHCF の骨格を成す 2 価 Fe と置換し、Ru, Rh, Mo は、それぞれ、4 価、3 価、6 価カチオンとして、3 価 Fe と置換しやすいといえる。また、これらのカチオンの FeHCF 中での拡散エネルギーを算出したところ、FeHCF 結晶中で、(100) 面内にトラップされる傾向が強いことが分かった。以上のことから、Ru, Rh, Pd および Mo は、カチオンとして FeHCF 中へ取り込まれた後、拡散過程で (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結論づけることができる。

これらの計算結果は、実験結果を支持し、Ru, Rh, Pd および Mo は、FeHCF に置換型吸着をするといえる。

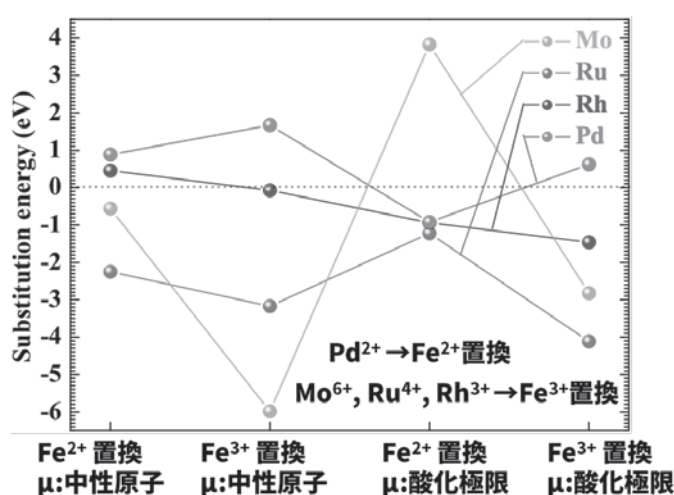


図 1. Ru, Rh, Pd および Mo の FeHCF への置換エネルギー

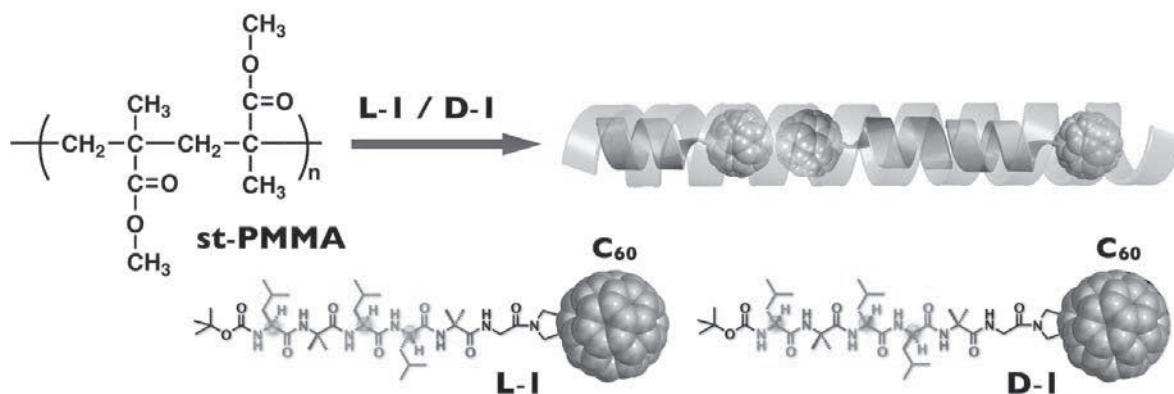
高分子・超分子のらせん構造制御と機能発現に関する研究 Studies on helicity control of polymers and supramolecules and their functions

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

ポリメタクリル酸メチル (PMMA)へのらせん誘起と応用

光学活性体との相互作用を利用すると、プラスチックを含む多くの光学不活性な高分子に、望みの向きのらせん (右巻き/左巻き) を後から自在に誘起し、その情報を「記憶」として保存できることを明らかにしてきた (*Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990)。例えば、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) に誘起・記憶したらせんの内部には、直径約 1 nm の空孔が存在し、フラレンが包接され、結晶状の光学活性フラレン包接錯体ゲルが生成する。st-PMMA のらせん空孔はゲストの大きさに合わせて自在に形を変えることができ、より大きなフラレン (高次フラレン) も包接される。これを利用すると、これまで報告例のなかった C₈₆、C₈₈、C₉₄ などの高次フラレンの光学分割も可能である。

そこで、st-PMMA が形成するらせん空孔内へのらせんペプチド鎖を有する C₆₀ 誘導体 (L-または D-**1**) の包接挙動について検討したところ、L-**1** が st-PMMA のらせん空孔内に包接されることが分かった。ペプチド鎖だけではこのような包接はまったく起こらない。得られた L-**1**/st-PMMA ゲルを乾燥させてフィルムを作成し、XRD ならびに DSC 測定を行ったところ、L-**1** と st-PMMA 間での錯体形成を示唆する回折とともに明確な融点が観測された。すなわち、C₆₀ をキャリア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。また、円二色性 (CD) と振動円二色性 (VCD) 測定の結果より、キラルならせんペプチド鎖を有する L-**1** により、st-PMMA にも同じ向きのらせんが誘起されるとともに、C₆₀ 領域に大きな CD が誘起されることも明らかになった。st-PMMA のらせん空孔にさらにペプチド鎖のらせんが包接された「Helix-in-helix」超構造らせん複合体が生成することを見出した。さらに、キラルなアミンを用いて調整した光学活性な st-PMMA ゲルに、ラセミの **1** 溶液を加え、室温で攪拌し、遠心分離により上澄みならびにゲル中に取り込まれた **1** の鏡像体過剰率をキラル HPLC 測定により算出したところ、光学活性な st-PMMA ゲルに L-体または D-体からなるペプチド鎖を有する **1** が不斉選択的に包接されることが分かった。すなわち、光学活性な st-PMMA がキラル材料としても機能することを明らかにした。



高分子の構造制御と機能発現に関する研究

Studies on structure control and functions of macromolecules

工学研究科 化学・生物工学専攻
上垣外正己（教授）、佐藤浩太郎（准教授）、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やチオエーテルなどの炭素—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、炭素カチオンの発生方法として、有機ハロゲン化合物と求核性の低い対アニオンを有する塩の混合物を用いることで、これまでのトリフレートアニオンに加えて、種々の対アニオンを用いた DT 機構に基づくリビングカチオン重合を達成した。とくに、対アニオンを変えることで、ポリマーの立体規則性の制御が可能となり立体特異性リビングカチオン重合への展開や、これまで重合制御の困難であったモノマーのリビングカチオン重合が可能となることを明らかとした。

（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、この手法が酢酸ビニルとビニルエーテルの組み合わせにも適応可能なことを見出した。また、アクリル酸エステルとビニルエーテルの組み合わせに対して、光ラジカル発生剤を用いることで、光刺激に応じて連鎖を自在に制御可能なことも明らかとした。

（３）植物由来モノマーの精密重合と機能性高分子の合成

近年、持続可能な社会構築の観点から、再生可能資源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、フェニルプロパノイド類であるフェル酸に対して、脱炭酸を行うことで、フェノール性水酸基を有するスチレン誘導体であるビニルグアイアコールが容易に誘導されることを見出し、さらにシリル基などの保護基を用いることで、さまざまなスチレン誘導体を合成した。保護基を有するモノマーは、RAFT 重合などにより、リビングラジカル重合が進行し、分子量の制御やブロックポリマーの合成などが可能となった。とくに、保護されたシリル基を2つ有するスチレン誘導体をリビングラジカル重合し、脱保護することで、カテコール基を有する構造の制御されたポリスチレン誘導体の合成が可能となり、その機能を検討した。

深海微生物由来リンゴ酸脱水素酵素のホモロジーモデリングによる解析

Characterization of malate dehydrogenase from deep sea bacteria using homology modelling

工学研究科 化学・生物工学専攻 新堀智 (M2)
シンクロtron光研究センター 永江峰幸 (特任助教), 渡邊信久 (教授)

深海に棲息する生物の蛋白質は、高圧力下でも活性を失うことなく機能する。例えば、湖から採取された常圧菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 とマリアナ海溝水深 11,000m で採取された絶対好圧菌 *Shewanella benthica* DB21MT2 が持つ 3-isopropylmalate dehydrogenase (IPMDH) を比較すると、アミノ酸配列相同性は 85% と非常に近い配列を持つにもかかわらず、後者の方が顕著に高い耐圧性を有している。このように深海生物の蛋白質は高圧力に適応しているが、その構造学的な研究は十分に進んでいない。そこで本課題では、棲息深度が異なる *Moritella* 属細菌の malate dehydrogenase (MDH) を対象に、ホモロジーモデリングを行い構造の比較を行った。

MDH はクエン酸回路中で働く酵素で、NAD を補酵素として用いてリンゴ酸をオキサロ酢酸へ変える反応を触媒する酵素であり、生体にとって必要不可欠である。MDH は溶液中ではホモ二量体を形成しており、各サブユニットは 312 のアミノ酸残基で構成される。我々の研究室ではこれまでに、水深 2,200m で採取された *Moritella* sp.5710 由来 MDH (M5710-MDH) の結晶構造を決定している。そこで M5710-MDH の構造を基にして、水深 6,000m, 6,400m で採取された *Moritella* 2D2, *Moritella japonica* 由来の MDH (M2D2-MDH, Mj-MDH) のホモロジーモデルを、Discovery Studio 2017 (BIOVIA) を用いて作成した。M5710-MDH と、M2D2-MDH および Mj-MDH の間の相同性は、各々 96% と 94% と非常に高い。このことが反映され、作成したホモロジーモデルの α 炭素原子間の平均二乗偏差は 0.60 Å と 0.64 Å と非常に小さかった。作成した Mj-MDH ホモロジーモデル上に変異箇所をマッピングすると、それらの多くは活性サイト近傍ではなく分子表面に散在していることが分かる (図 1)。高圧力下では蛋白質の水和構造が変わってしまうため [1]、水和構造変化に対応して MDH 分子表面のアミノ酸残基が変化していると考えられる。

次に M5710-MDH, M2D2-MDH, Mj-MDH の分子内空隙の大きさを算出したところ、各々 7.2×10^3 , 7.4×10^3 , 8.2×10^3 Å³ と、生育深度が深い細菌の MDH ほど、分子内の空隙が大きいことが分かった。同様のことは、常圧菌と好圧菌の IPMDH の結晶構造の比較において報告されている [2]。これは、深海の高圧力下で分子内空隙が圧縮されて機能発現に必要な柔軟性が損なわれるを防ぐために、分子内空隙が確保されていることを反映していると考えられる。

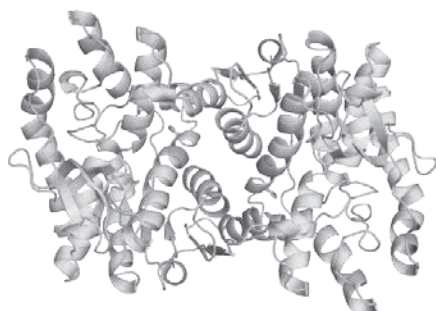


図 1 Mj-MDH のホモロジーモデル
Mj-MDH のホモロジーモデルをリボン表示で示した。緑, サブユニット 1; シアン, サブユニット 2; オレンジ, 変異箇所. 変異箇所の多くは分子表面に散在している。

参考文献

- [1] Nagae, T. *et al.* (2012). *Acta Cryst.* **D68**, 301-309.
- [2] Nagae, T. *et al.* (2012). *Acta Cryst.* **F68**, 265-268.

バナジウム系水素透過合金の電子状態の解析

Electronic Structures of V-based Hydrogen Permeable alloys

工学研究科 マテリアル理工学専攻
湯川宏(助教)、鈴木飛鳥(学振研究員 PD)

1. 背景

バナジウム (V) 系合金は有望な水素透過材料の一つとして注目されている。金属系の水素透過膜では、一般に金属膜内の水素の拡散反応が水素透過反応を律速していると考えられている。そうした観点から、V 中の水素の拡散性に及ぼす合金元素の添加効果を調べることは重要である。

そこで本研究では、水素の拡散の活性化エネルギーに及ぼす合金効果を、第一原理計算を用いて調べた。

2. 計算方法

平面波基底擬ポテンシャル法の一つである CASTEP コードを用いた。計算に用いたスーパーセルの模式図を Fig. 1 に示す。Fig. 1 では、V の bcc 格子を $x \times y \times z = 2 \times 2 \times 2$ まで拡張し、スーパーセルの中心原子を合金元素 X (X=Cr, Fe, Co) に置換した。さらに、X の第一近接の四面体サイト (T1 サイト) に水素原子を挿入した。基底関数のカットオフエネルギーは 400eV, k 点のサンプリングは $8 \times 8 \times 8$ とした。格子定数を決定した後にスーパーセル内部の原子位置のみを緩和することで構造最適化を行った。さらに、LST/QST 同時トランジット法および NEB 法により、T1 サイトから隣接する T1 サイトにジャンプするときの遷移状態の探索と移動経路の計算を行った。このとき、遷移状態の原子配置の観点から移動経路が 2 種類あることに注意する必要がある。Fig. 2 に 2 種類の移動経路と遷移状態における水素原子の周りの金属原子の配置の模式図を示す。Fig. 2 に示されるように、遷移状態では水素原子は 3 つの金属原子に囲まれた三角形の中心に存在する。この三角形は正三角形ではないため、2 種類の金属原子の配置が存在する。Fig. 2 に示したように、それぞれの遷移状態を通過する経路を Path 1 および Path 2、遷移状態を TS1 および TS2 と定義した。

3. 計算結果

Fig. 3(a), (b) に Path 1 および Path 2 を通って水素原子がジャンプするときのエネルギーの変化を示す。縦軸に示したエネルギーは T1 サイトを水素が占有した状態を基準としている。横軸に示した反応座標は、初期状態を 0、最終状態を 1 としてその間で反応が進行した度合を表す。Fig. 3(a) に示されるように、Path 1 を通って水素原子がジャンプする場合には、Cr, Fe, Co を添加することで、拡散の活性化エネルギーが低下することが分かる。一方 Fig. 3(b) より、Path 2 を通って水素原子がジャンプする場合には、添加元素の効果をほとんど見られない。このように、水素の拡散性は遷移状態における金属原子の配置に大きく影響されることが明らかとなった。また、本研究で調べた合金元素は主に拡散の活性化エネルギーを低下させる効果をもつため、V 系水素透過合金膜の特性に有利に働くと考えられる。

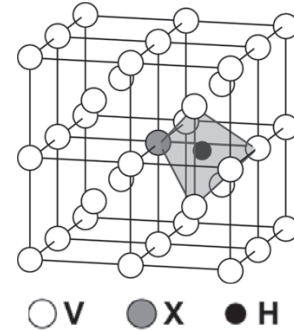


Fig. 1 計算に用いたスーパーセルの模式図

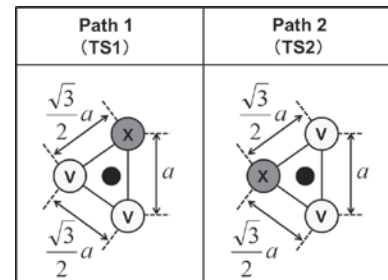


Fig. 2 遷移状態における 2 種類の原子配置

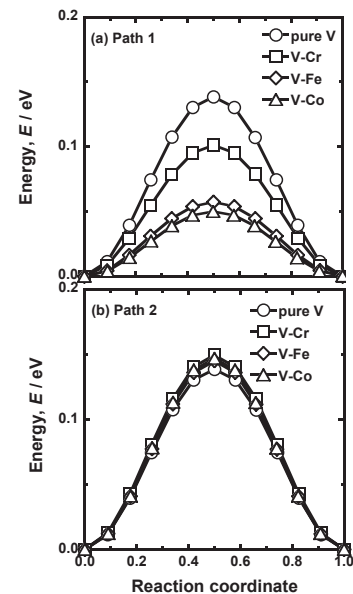


Fig. 3 各移動経路におけるエネルギーと反応座標の関係

3.2 非常勤研究員の活動

(Activities of VBL Postdoctoral Research Associates)

電子アクセプター性分子を用いた安定なラジカルアニオン種の合成と多次元的な π 相互作用による強等方性結晶作成への展開

VBL 中核的研究機関研究員 珠玖良昭

背景・目的

有機化合物は一般的に偶数個の電子が分子軌道に詰まった閉殻構造を有するが、物性分野を中心に開殻構造を有する有機ラジカル分子の研究がなされている。有機ラジカル分子とは、分子軌道に不対電子を有する有機化合物であり、開殻構造に基づく磁性、伝導性、光応答性など閉殻化合物には見られない物性が報告されており、固体物性発現のためのビルディングブロックとして非常に魅力的な分子である。このように興味深い性質を有する反面、有機ラジカル分子は安定性の低いものが多く、また結晶においては強い π - π 相互作用と分子の平面性を反映して分子間相互作用は二量体や一次元的となることが多いといった欠点がある。本研究では、高い安定性を有するラジカル種の開発を目指して1,2,5-チアジアゾール1,1-ジオキシド化合物の合成を行った(図1 a, b)。また、良好な電子アクセプターとして知られるNDIやベンゾキノンを構成要素として三つ有する三角形分子のNDI- Δ (図1 c) およびプロペラ状分子のトリブチセン誘導体TT(図1 d)を、分子の多方向に π 平面を有するビルディングブロックとして用いラジカル種の結晶化を試み、結晶中における多次元的かつ等方的な相互作用の実現を目指した。

チアジアゾールジオキシド化合物の安定なラジカルアニオン種の生成

1,2,5-チアジアゾール1,1-ジオキシド部位を有する化合物は、その強い電子吸引力により一電子還元することで得られるラジカルアニオン種は非常に安定であることが期待できる。1,10-フェナントロリンおよび4,7-フェナントロリン骨格を有するチアジアゾールジオキシド化合物(1,10-tdapO₂および4,7-tdapO₂)はそれぞれ-0.52および-0.45 V vs Fc/Fc⁺に第一還元電位を有する良好な電子アクセプター性分子であり、さらにジイミン骨格での錯体形成も期待できる配位子である。我々はこれまでに、1,10-tdapO₂および4,7-tdapO₂を化学的・電気化学的に還元することにより、種々のラジカルアニオン種の結晶を安定に単離している[1]。1,10-tdapO₂および4,7-tdapO₂のラジカルアニオン種は、結晶状態で安定なだけでなく、溶液大気下においても非常に安定に存在し、チアジアゾールジオキシド部位導入によるラジカル種の安定化の効果は非常に大きいものであった。一方、結晶内におけるラジカル間の相互作用は、 π - π 相互作用を介した二量体や一次元鎖内で強く働き、安定なラジカル種に基づく特徴的な物性を見出すことはできなかった。

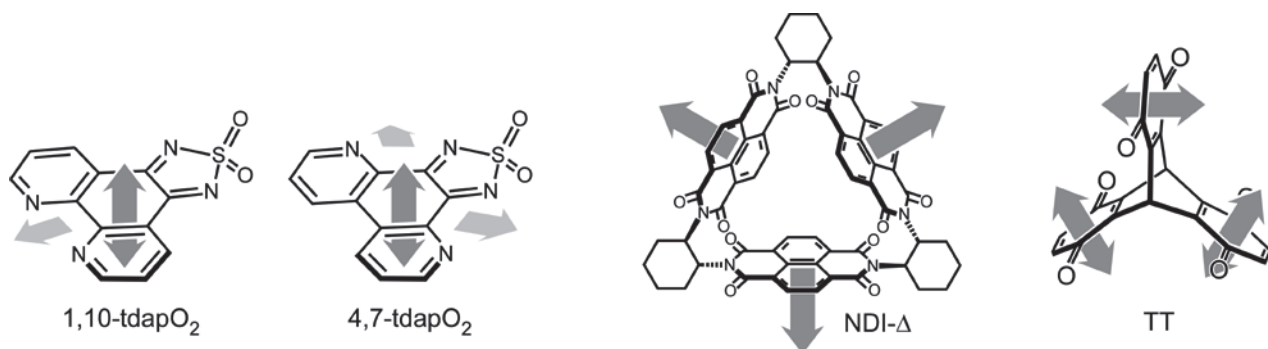


図1、1,10-tdapO₂ (a)、4,7-tdapO₂ (b)、NDI- Δ (c) および TT (d) の分子構造およびそれらの分子間相互作用の向き。

多方向 π 平面分子を用いた強等方性結晶の作成

通常の平面 π 共役分子では、電子的な相互作用は二量体や一次元鎖内で支配的となるため、異なる多方向に π 平面を有する分子を用いた結晶構造の構築を行った。そのビルディングブロックとして三角形分子NDI- Δ を電気化学的に還元したラジカルアニオン種を用いたところ、空間群 $I4_132$ という非常に対称性の高い K_4 構造と呼ばれる構造を分子間の単一の π - π 相互作用によって構築することに成功した[2]。また、プロペラ分子TTを化学的に還元して得られたラジカルアニオン塩は、TTが二次元のハニカム格子状に並んだ構造を形成することが分かった。このような構造は平面 π 分子では実現不可能なものであり、特徴的な分子の形を結晶構造に反映させることが可能であることを示している。

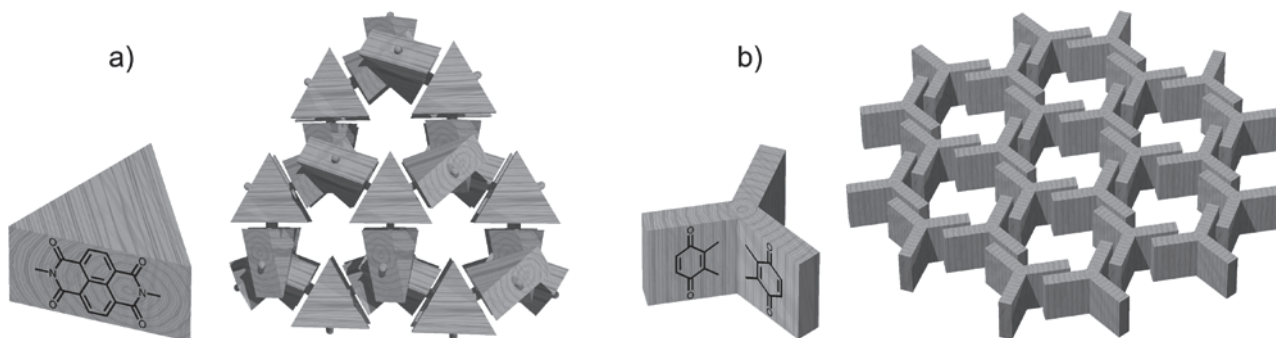


図2、三角形 π 共役分子NDI- Δ を構成単位とした K_4 構造 (a) およびプロペラ状分子TTを構成単位としたハニカム構造 (b) の模式図。

分子内および分子間の移動積分 t_0 、 t_1 を K_4 結晶NDI- Δ ラジカルアニオン塩およびハニカム格子TTラジカルアニオン塩の結晶構造から求め、それを用いて計算したバンド構造を図5 a, bにそれぞれ示した。いずれの構造においても結晶構造と分子の形を反映した特徴的なディラックコーンとフラットバンドの形成が見られた。これらの結果より、種々の三角形分子およびプロペラ状分子のラジカル種を合成することにより、系統的にディラックコーンやフラットバンドを有する分子性結晶を得られる可能性がある。今後はチアジアゾールジオキソド

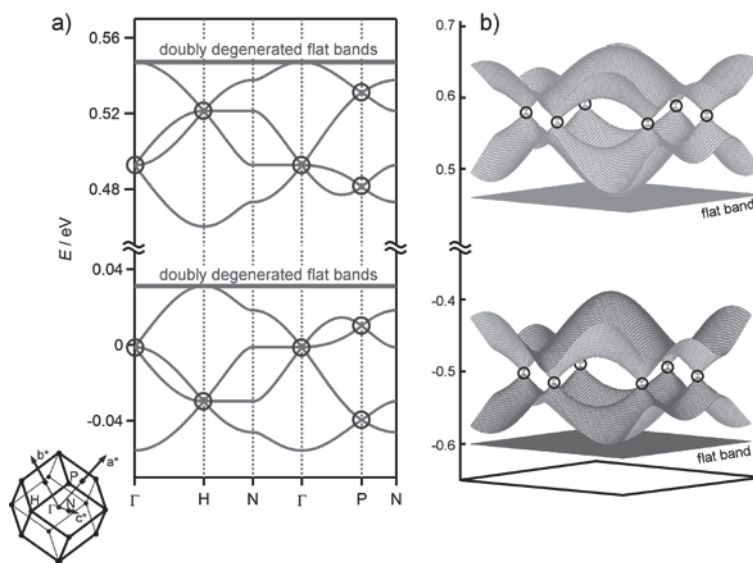


図3、 K_4 結晶NDI- Δ 塩 (a) およびハニカム格子TT塩 (b) のバンド構造。

部位の導入等の化学修飾による安定性向上や電子状態の制御に加え、還元方法の調整によってバンドフィリング制御を行い、 K_4 構造やハニカム構造を有する分子性結晶の物性開拓を進める。

[1] a) Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11859-11861. b) Y. Shuku, R. Suizu, A. Domingo, C. J. Calzado, V. Robert, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9921-9930. c) Y. Shuku, K. Awaga, *Molecules*, **2014**, *19*, 609-640.

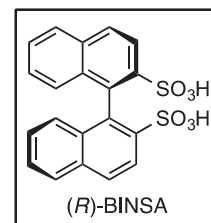
[2] A. Mizuno, Y. Shuku, R. Suizu, M. M. Matsushita, M. Tsuchiizu, D. R. Mañeru, F. Illas, V. Robert, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7612-7615.

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

VBL 非常勤研究員 西川圭祐

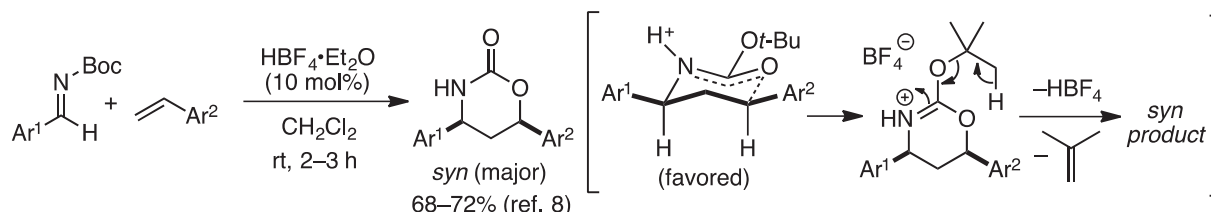
【研究目的と背景】

酸性プロトンを持つキラルビナフチル化合物は、キラル配位子やキラル有機分子触媒として優れた機能を発揮し、多くの不斉触媒反応で用いられている。一般的に、触媒におけるBrønsted酸性の強さは触媒活性を特徴づける大きな要因となる。そこで我々は、カルボン酸、リン酸、リン酸イミドよりも遥かに酸性の強い官能基であるスルホン酸に着目し、その酸性度に見合った高い触媒活性が期待できるキラル 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジスルホン酸(BINSA)を開発済みである¹⁾。特に、3,3'位が無置換のキラルBINSAとアキラルなアミンからなるキラルBINSAアンモニウム塩触媒を創製し、直截的不斉Mannich型反応、アザ-Friedel-Crafts反応、直截的不斉アミナル化反応を開発済みである¹⁻⁴⁾。一方、一般にキラルビナフチル化合物の 3,3'位へのアリール基の導入は、立体的及び電子的効果から触媒設計の常套手段である。しかし、キラルBINSAの場合には、スルホン酸の強い酸性度と立体的な嵩高さから 3,3'位置置換基導入が困難であり、合成できる化合物はわずか数種に限られていた。我々は、試行錯誤の末、既知化合物である 3,3'-ジブロモジスルホンイミドを出発原料に選び、酸性度と立体障害の問題を克服し、温和な条件での加水分解、選択的還元及び酸化を経る効率的合成法を開発した⁵⁻⁷⁾。本研究では、初年度(H26 年度)に、既に開発済みの合成法の汎用性を確かめるため、様々なアリール基を有するキラル 3,3'-Ar₂-BINSAを合成した。昨年後(H27 年度)と本年度(H28 年度)は、初年度で合成した様々なキラル 3,3'-Ar₂-BINSAをキラルビルディングブロックとして用いて、スルホン酸本来の強い酸性度を活かした高次機能ナノ超分子触媒による新規不斉触媒反応の開発を行った。



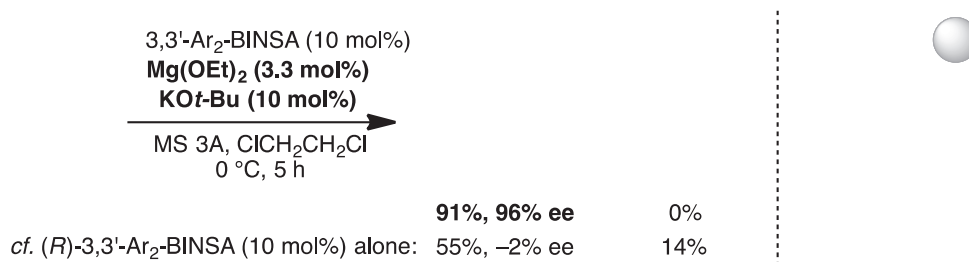
【成果】

キラル 3,3'-Ar₂-BINSAの強力なBrønsted酸性度を存分に発揮させるため、スチレンとN-Bocアルジミンの付加環化連続反応に着目した(スキーム 1)。この反応では、環化して生じる中間体のt-Bu基の分解を促進するために、強酸が必要である。既にアキラルなBrønsted酸(HBF₄)を用いた反応が開発されていたが⁸⁾、不斉触媒化の報告はなかった。



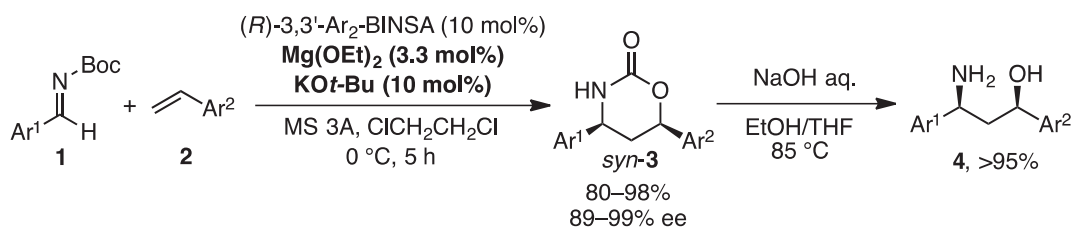
スキーム 1 HBF₄を用いるスチレンとアルジミンの不斉付加環化連続反応⁸⁾

実際に、まずキラル 3,3'-Ar₂-BINSA (Ar = 4-*t*-BuC₆H₄)を有機触媒として用いて、アルジミン **1** とスチレン **2** の付加環化連続反応を検討した(スキーム 2)。その結果、反応は進行したものの、生成物 **3** のエナンチオ選択性は期待に反してわずか 2% eeであった。一方、3,3'-Ar₂-BINSA (10 mol%)、KO*t*-Bu (10 mol%)、Mg(OEt)₂ (3.3 mol%)から調製した触媒を用いると、91%収率、96% eeで化合物 **3** が得られた。興味深いことに、カリウム塩単独及びマグネシウム塩単独では、反応は進行するもののエナンチオ選択性は極めて低かった。



スキーム 2 キラル 3,3'-Ar₂-BINSAを用いるスチレンとアルジミンの不斉付加環化連続反応

次に、基質一般性の検討を行った(スキーム 3)。その結果、アルジミン **1** の芳香環上の置換基の位置や種類によらず、いずれの場合も高収率、高ジアステレオかつ高エナンチオ選択的に生成物 **3** が得られた。化合物 **3** は加水分解により光学純度を保持のまま対応する光学活性アミノアルコール **4** へとほぼ定量的に変換できるため、有機合成上極めて有用である。本研究成果は、平成 29 年 3 月末の日本化学会第 97 春季年会等で発表済である⁹⁻¹⁰。また現在、本研究成果は学術論文へと投稿中である。



スキーム 3 本不斉触媒反応の基質一般性並びに生成物の有用化合物への誘導

参考文献

- Hatano, M.; Maki, T.; Moriyama, K.; Arinobe, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16858.
- Hatano, M.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1311.
- Hatano, M.; Sugiura, Y.; Akakura, M.; Ishihara, K. *Synlett* **2011**, 1247.
- Hatano, M.; Ozaki, T.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4986.
- Hatano, M.; Ozaki, T.; Nishikawa, K.; Ishihara, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10405.
- 波多野学、西川圭祐、石原一彰 *TCI メール* **2014**, No. 160, 2.
- Hatano, M.; Ishihara, K. *Asian. J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 352.
- Uddin, N.; Ulicki, J. S.; Foersterling, F. H.; Hossain, M. M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4353.
- 西川圭祐、波多野学、石原一彰 日本化学会第 97 春季年会、2E5-15(2017 年 3 月 17 日)
- 西尾幸祐、西川圭祐、波多野学、石原一彰 日本化学会第 97 春季年会、2E5-18(2017 年 3 月 17 日)

研究成果報告書

入田 賢

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

申請者は、2016 年度から名古屋大学の VBL 研究員として研究を開始した。本報告書は、2016 年度の研究成果についてまとめたものである。申請者は、普段、工学部の齋藤弥八研究室で研究を行っており、研究室の電界放出部門を担当させていただいている、そして、研究室所属の学生さんと一緒に研究テーマに取り組んでいる。研究室に所属する学生さんの研究テーマは各人に与えられており、それぞれ異なる目的がある、大きく分けると、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 大電流電界電子放出などに分類される。申請者は、学生さんの指導、そして、研究チームとして研究に取り組み、以下、各テーマ毎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

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

MWNT 電子源とバトラーレンズからなる電子銃を構成し、観察試料を設置するチャンバーとの間を ICF-114 フランジで接続した。電子銃チャンバーは、ターボポンプを用い 10^{-7} Pa に真空排気し使用した。バトラー電圧 $V_{\text{but}} = 1.5$ kV と加速電圧 $V_{\text{acc}} \sim 15$ kV の時、収束ビーム電流 61.1 pA で最も安定し、Fig. 1 (a) の SEM 像を観察することができた。観察したサンプルは、直径 200 と 500 nm の Au-Pd コートしたポリラテックス球(PLS)である。Fig. 1 (c)に示したラインプロファイルは、基板表面と

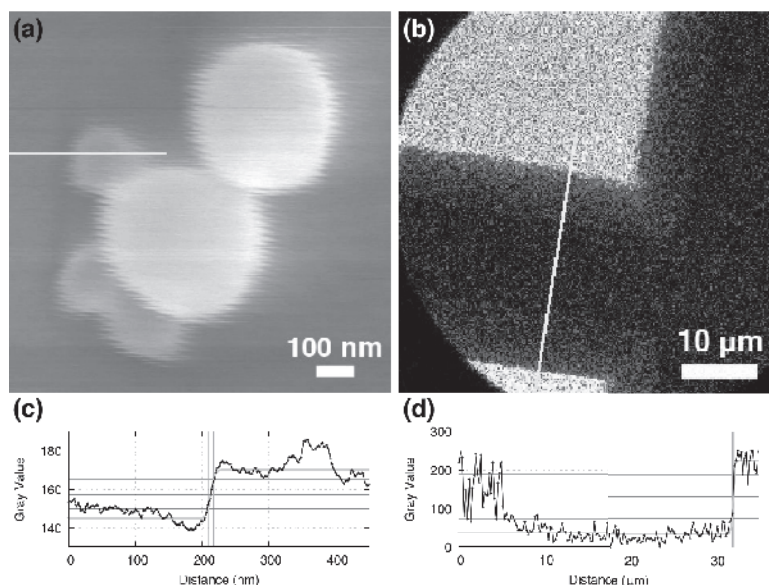


Fig. 1 (a) Au-Pd コートした PLS 球の SEM 像。(b) Au メッシュの XRM 像。(c), (d) それぞれ SEM と XRM 像に示したライン位置におけるラインプロファイル。

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

参考文献

- [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).

② グラフェンエッジからの電界電子放出

グラフェンを構成する炭素原子は sp^2 混成軌道を取り、4 つの価電子のうち 3 つは σ 結合を作るのに使われ、残る 1 つの π 電子がグラフェン平面に垂直な p 軌道上に存在する。グラフェンエッジからの電界放出顕微鏡(FEM)像は、先行研究によると、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ている[4,5]。そして、 π 電子に起因した FEM 像だと考えられている。そうすると、FEM 像で原子軌道が見えたこととなり、とても興味深い。また、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は未だ報告されていない。我々は、グラフェンエッジの構造に関する知見を得ることを目的として、同一のグラフェンエミッタを用いて得られた FEM および FIM 像の比較評価を行った。

グラフェンエミッタは、W 探針の先をグラファイトに擦り付けることにより、グラフェンを剥離し作製した。作製したグラフェンエミッタを Fig. 2 (a)、観察した FEM 像を Fig. 2 (b) に示す。得られた FEM 像には、先行研究で報告のあった縞状かつ暗線の存在が確認できた。また、FEM 像の観察後に得られた FIM 像を Fig. 2 (c) に示す。先行研究で観察されたグラファイトの FIM 像[6]に見られるような線状の像が観察できた。ただし、先行研究とは異なり複数のペアの輝点が観

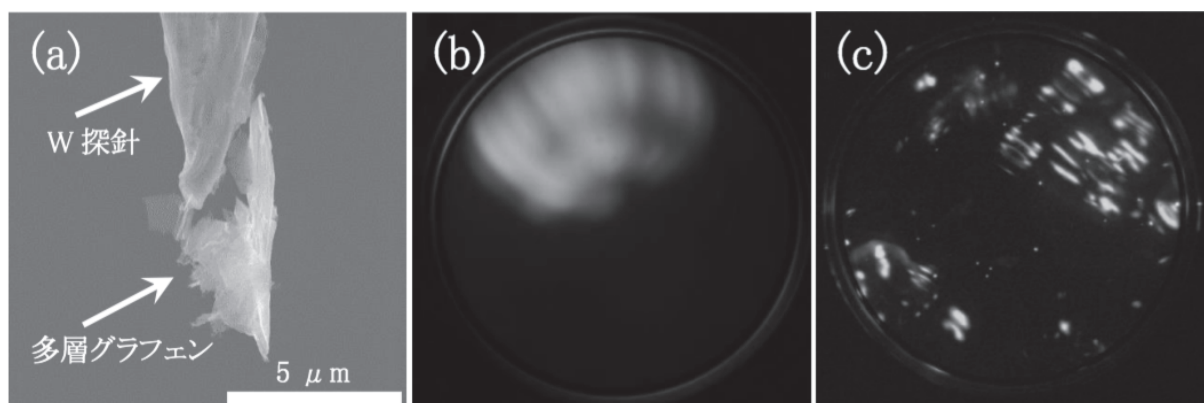


Fig. 2. グラフェンエミッタの (a) SEM 像および (b) FEM 像, (c) FIM 像。

察され、また、ペアの輝点は線状の像と共に並んでいた。この輝点はグラフェンエッジからの FEM 像と同様に π 電子に起因した電子軌道が観察できたのではないかと考えている。今後、更なる実験を重ね、FEM 像で何が見えているのかを明らかにしたい。

参考文献

- [4] Zhibing Li et al., Phys. Rev. B. 85, 115427 (2012).
- [5] N. Yokoyama et al., Surf. Interface. Anal. 48, 1217 (2016).
- [6] Wendell S. Williams, J. Appl. Phys., 39, 2131, (1968).

③ 大電流電界電子放出

近年、工業的にプラズマを用いた加工が使用されている、分野によっては金属を含まない様な環境でプラズマ処理することが求められている。プラズマの発生手法には、マグネトロンや電界放出(FE)を利用したものがある。FEを使用する場合、発生させるプラズマの元であるガス中において使用することが必要とされる。先行研究では、V. N. Tondare らが 10^{-1} Pa の Ar 雰囲気において W 電子源から 25 nA の FE 電流を得ることに成功している[7]。また、W 探針上に多層カーボンナノチューブ(MWNT)を成長させた電子源を利用し、マイクロサイズのプラズマを実現している[8]。本研究では、Fig. 3 (a)のブッシュ状 MWNT 膜と Fig. 3 (b)の SWNT シート電子源を用い、真空度に依存した FE 電流密度 J の観察評価を行った。その中で、プラズマ発生に最適な電子源についての知見が得られた。

Fig. 3 (c)に真空度 10^{-1} と 10^{-6} Pa における MWNT 膜と SWNT シート電子源の J-V 特性を示す。MWNT 電子源からの FE では、 10^{-6} Pa で $J \sim 5$ mA/cm² を得ることができた。MWNT 電子源の場合、一度放電してしまうと電子源の一部が反り上がり性能が低下する傾向があった。一方、SWNT 電子源の場合、MWNT より高い $J \sim 35$ mA/cm² を得ることができた。SWNT 電子源は、Fig. 3 (b)に示す様に束状でシートを形成しているため、放電しても壊れにくく、MWNT より高い FE 特性を示した。更に、SWNT 電子源の場合には、低い真空度 10^{-1} Pa においても $J \sim 5$ mA/cm² を得ることができた。この様な結果から、プラズマを発生させるための低い真空度では、MWNT 膜より SWNT シートの方が高い電流密度が得られることがわかった。

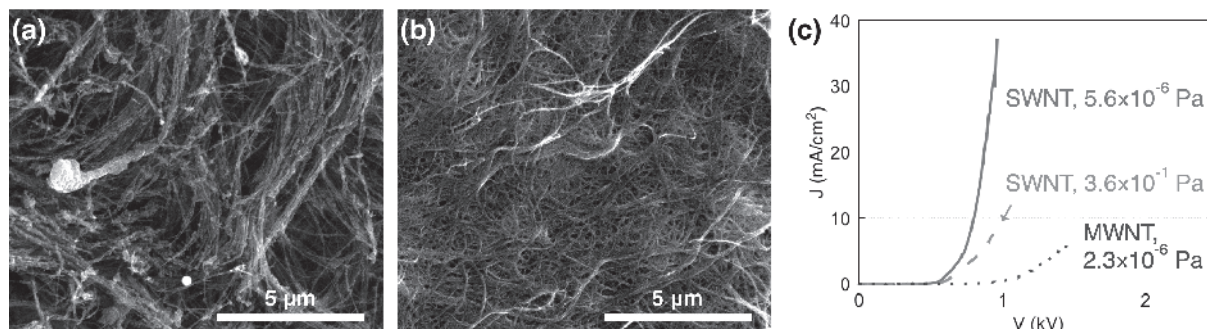


Fig. 3. (a) ブッシュ状 MWNT 膜と (b) SWNT シート電子源の SEM 像。 (c) FE 電流密度と電圧特性 (J-V 特性)。

参考文献

- [7] V. N. Tondare et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 21, 1602 (2003).
[8] Bo Liang et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 275202 (2010).

国内学会・シンポジウムにおける発表 (全8件)

1. M. Irita, S. Yamazaki, H. Nakahara, K. Asaka, Y. Saito, H. Murata, T. Ohno, “Development of High-Resolution Desktop FE-SEM with Multi-Walled Carbon Nanotube Electron Source”, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary, Tokyo, (November 15 - 18, 2016).
2. 入田賢, 山崎慎太郎, 大石峻也, 中原仁, 村田英一, 大野輝昭, 安坂幸師, 齋藤弥八, 「多層カーボンナノチューブ電子源を搭載した電界電子放出型走査電子顕微鏡」, 2016 真空・表面科学合同講演会, 名古屋国際会議場, (2016年11月29日～12月1日).
3. 渡邊雄大, 星野徹, 横山昂, 入田賢, 中原仁, 安坂幸師, 齋藤弥八, 仁科勇太, 「多層および酸化グラフェンエミッタからの電界放出像」, 2016 真空・表面科学合同講演会, 名古屋国際会議場, (2016年11月29日～12月1日).
4. 入田賢, 山崎慎太郎, 大石峻也, 中原仁, 村田英一, 大野輝昭, 安坂幸師, 齋藤弥八, 「多層カーボンナノチューブ電子源を搭載した電界電子放出型走査電子顕微鏡」, 第7回 真空・表面科学若手研究会, 分子科学研究所, (2016年12月2日).
5. 星野徹, 渡邊雄大, 横山昂, 入田賢, 中原仁, 安坂幸師, 齋藤弥八, 「同一グラフェンエッジからの電界放出および電界イオン顕微鏡像の比較評価」, 日本表面科学会中部支部講演会, 名古屋大学, (2016年12月17日).
6. Masaru Irita, 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52回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学, (2017年3月1～3日).
7. 入田賢, 當間郷史, 神村直輝, 中原仁, 安坂幸師, 齋藤弥八, 橋本悟, 橋本剛, 「低い真空度におけるカーボンナノチューブからの電界放出」, 第64回 応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, (2017年3月14～17日).
8. 山崎慎太郎, 勝山翔太, 入田賢, 中原仁, 村田英一, 大野輝昭, 安坂幸師, 齋藤弥八, 「単一カーボンナノチューブ電子源を用いた小型 X 線顕微鏡の開発と性能評価」, 第64回 応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, (2017年3月14～17日).

特許等 (1件申請中)

1. 【発明の名称】電界放出装置 (2月29日公知日).

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

Amalraj Frank Wilson*

Department of Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya University.

**Email: wilson@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp*

1. Introduction:

In recent years, Nitride semiconductors have attracted great interest for the development of optical, high-power, and high frequency electronic devices due to their wide band gaps and high saturation velocities. 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 effective mass, highest measured electron mobility, exceeding 3500 cm²/V.s at room temperature vs theoretical mobility as high as 14000 cm²/V.s 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 without using ammonia gas. REMOCVD is, therefore, applicable to the growth of InN. The advantage of low-temperature growth is that InN can be grown without dissociation.

2. Experimental Procedure:

A schematic illustration of the experiment setup for our developed REMOCVD system is shown previously [3]. Hydrogen and nitrogen are used as source gases, which are introduced from the top of the chamber. Capacitively coupled plasma (CCP) with 60 MHz VHF power was used for generating H, N, and NH radicals. An exhaust port is connected to the lower part of the chamber, and the chamber was evacuated with a turbomolecular pump and a dry pump to a base pressure at 10⁻⁴ Pa prior to the film deposition. The VHF plasma with a high density of 10¹¹ cm⁻³ was typically generated to dissociate a large amount of N₂ molecules into radicals. We have designed the system with a separation of reactive radicals for nitridation from an organometallic source for the film growth. The High-Temperature (HT)-GaN/ Low-Temperature (LT)-GaN was grown on InN nucleation layers on Si substrates by REMOCVD. Si substrates were cleaned by organic solvent, followed by 5% HF wet etching, and loaded into the chamber for the growth. The substrate were thermally cleaned at 900°C for 10 mins and InN nucleation layers were

grown at room temperature at various time interval. The substrate temperature was increased to 400 °C for 10 mins to grow LT-GaN and finally 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. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out to evaluate the growth of GaN on Si.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the SEM images of GaN grown on Si substrates. It showed that greater than 60sec of InN nucleation time leads to the island growth of GaN. This may be because InN has started to grow as three-dimensional islands following Stranski-Krastanov (SK) growth mode. The XRD analysis was carried out and confirmed the presence of GaN [0002] at 34.5° for all grown GaN epitaxy on Si substrate as shown in Fig. 2. 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.

4. Conclusion

GaN can be grown on Si substrates by varying InN nucleation time using REMOCVD. It was found that the XRD peak intensity of GaN [0002] was maximum for 10sec of InN nucleation time, which may be due to the two-dimensional growth of InN layers.

5. 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)

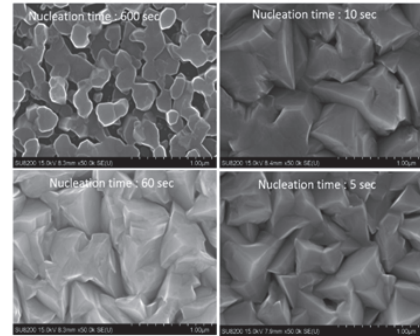


Fig. 1. SEM surface morphology of GaN with varying InN nucleation time

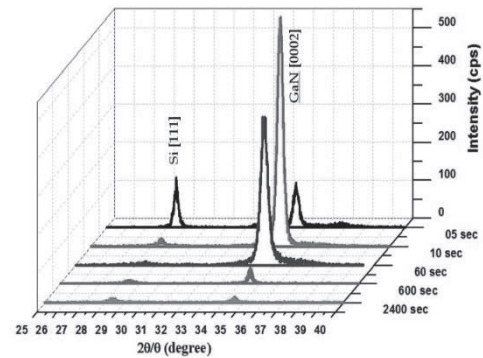


Fig. 2. 2θ-θ of GaN with varying InN nucleation

高品質 SiC 結晶の口径拡大

VBL 中核的研究機関研究員 村井良多

[研究背景]

SiC は Si と比較して、高いバンドギャップ、絶縁破壊電界強度、熱伝導性等の物性値を持ち、次世代のパワーデバイス材料として注目を集めている。しかしながら、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、SiC の Si 面成長において、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、1 cm 角基板で得られた高品質結晶を実用的なサイズまで大口径化するため、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。

[実験手順]

1 cm 角の結晶成長において、種結晶周囲が低温でルツボ底部が高温となる温度分布を形成することが、結晶の成長速度の増加や雑晶抑制に適していることが明らかになっている。本結晶成長温度条件を2インチ結晶用の大型炉に移植するため、シミュレーションを用いて温度分布計算を行った。また、その結果を元にルツボや結晶成長炉の構造を検討した。シミュレーションには結晶成長数値解析ソフトCGSim (STR Japan 株式会社) を使用した。結晶成長は、Si-40at%Crの混合溶媒中で、直径2インチの4H-SiC種結晶のSi面 (1°オフ)を用いて行った。また、成長した結晶のX線トポグラフィ像を撮影して、転位密度の評価を行った。

[実験結果]

ルツボを設置する位置を変えることで、種結晶周囲が低温となる温度勾配を形成することができた。また、ルツボの形状や、断熱材を変えることで、溶液中の高温部と低温部の温度差が変化した。図1にシミュレーションにより得られた、温度差が18°C(図1(a))、8°C(図1(b))、5°C(図1(c))となるような温度分布を示す。

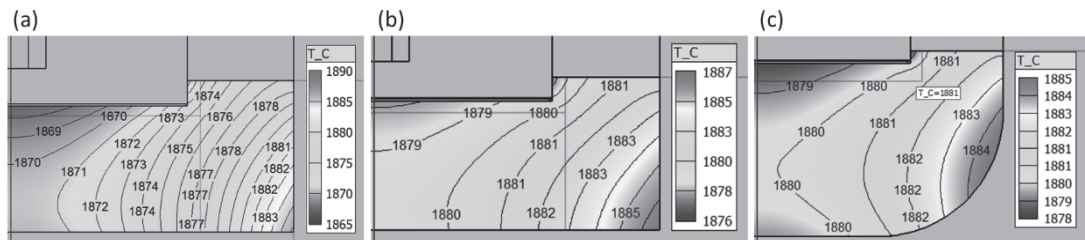


図1. 溶液内の温度分布 (a)最大温度差18°C (b)断熱材を厚くした条件、最大温度差8°C (c)溶液を増やし、ルツボ底を丸くした条件、最大温度差5°C

これらの条件において、6時間の結晶成長を行った。得られた結晶の外観を図2に示す。溶液内の温度差が18°Cとなるような温度条件においては、多量の小さな結晶が析出し、種結晶を覆

い尽くした(図2(b))。溶液内の温度差が8°Cの時、微結晶は大幅に減少した。しかし、結晶表面を顕微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2(d))。溶液内の温度差が5°Cの時、析出する微結晶の量はさらに減少した(図2(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2(e))。

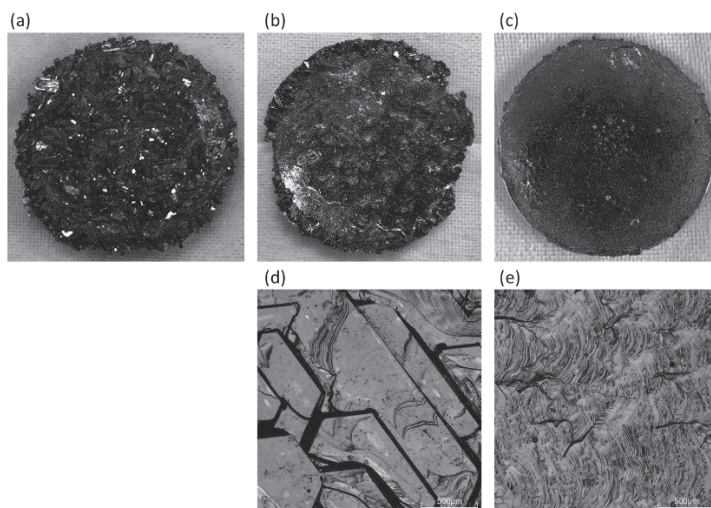


図2 各温度条件で成長した結晶写真、(a) 最大温度差18°C, (b) 最大温度差8°C, (c) 最大温度差5°C, (d) 最大温度差8°Cで成長した結晶表面拡大像, (e) 最大温度差5°Cで成長した結晶表面拡大像

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の評価を行った。図3(a)に種結晶のX線トポグラフィ像、(b)に成長した結晶の表面画像、(c)に(b)と同じ場所のX線トポグラフィ像を示す。種結晶には $1.6 \times 10^3/\text{cm}^2$ 程度の貫通転位が見られた。一方で、成長した結晶のX線トポグラフィ像を観察すると、ステップフロー成長している領域(b)において、貫通転位密度は $1.6 \times 10^3/\text{cm}^2$ と、種結晶の1/10程度まで減少した。これより、2インチ基板においても1cm角の結晶と同様に、ステップフロー成長により欠陥変換現象が起こることを確認した。以上の結果から、実用サイズの結晶成長においても、Si面ステップフロー成長を行うことで、低欠陥結晶の成長が期待される。

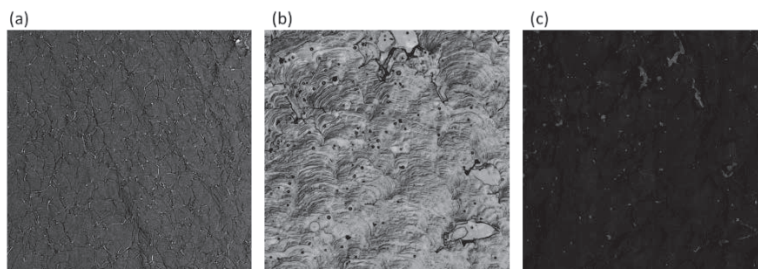


図3. 図2 各温度条件で成長した結晶写真、(a) 種結晶のX線トポグラフィ像 (b) ステップフロー成長表面、(c) (b)部のX線トポグラフィ像

【参考文献】

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

4. VBLで過ごした日々 (Days Spent at VBL)

Days spent at VBL

Nikolai S. Sokolov

Ioffe Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences

St. Petersburg 194021, Russia

nsokolov@fl.ioffe.ru

It was my pleasure to be invited by Venture Business Laboratory of Nagoya University from October 11 till November 26, 2016 for collaborative studies with Prof. Masao Tabuchi. These days were full of events related to collaborative scientific activity.

After arrival to Nagoya I got a good opportunity for final preparation of joint experiment at the Photon Factory in Tsukuba, which have been planned for November 2016. The experiment at the beam line BL3A has been undertaken along the proposal 2016G684 “Structural studies of interfaces in oxide heterostructures”. My colleagues Dr. Sergey Suturin from our group at Ioffe Institute, who also has been staying at Nagoya owing to the VBL invitation program, as well as Dr. Andrey Kaveev and PhD course student Mr. Alexander Korovin from our group also participated in the experiment. Using two-dimensional detector we obtained quite large amount of valuable diffraction and scattering data, which after their detailed analysis will be used for preparing joint publications on structure of the interface in YIG/GGG heterostructures grown at different conditions and crystal structure of Fe₂O₃ layers on MgO and GaN substrates. The samples for XRD studies have been grown in our group using recently installed advanced system for Laser Molecular Beam Epitaxy. Currently considerable attention of researchers is attracted to nanosized YIG (Y₃Fe₅O₁₂) layers because of their potentials for fabrication of new microwave devices. Iron oxide epitaxial layers of different structural modifications can be useful in spintronic applications for spin injection and filtering.

Just after the measurements at the Photon Factory, I got a good opportunity to meet in Tokyo my very good collaborator Emeritus Prof. Jimpei Harada for exchange by recent news and discussion of recent trends in the field of X-ray diffraction. Coming back to Nagoya, I devoted the most time to preliminary analysis of the data and preparation of my talk at the VBL seminar entitled “Growth and properties of CoFeB – MgO heterostructures for spintronics applications”, which was given at the end of my stay at the Nagoya University. In this talk, I reviewed the most important studies and applications of these remarkable heterostructures as well as presented very recent experimental results obtained in our group on epitaxial growth of CoFeB – MgO heterostructures by Laser MBE and MOKE and FMR studies of their interesting magnetic properties. During that period, I actively used an excellent opportunity of

electronic access to a number of scientific journals and data bases available via Nagoya University electronic library.

During this stay in Nagoya, I got very good opportunity to visit again headed by Prof. Yoshikazu Takeda new Aichi Synchrotron Radiation Center and to see quite impressive development of its facilities including new BL2S1 XRD beamline designed for protein crystallography but also having good potentials in materials science if one uses software developed by my colleague Dr. Sergey Suturin. It so happened that at the end of this stay in Nagoya I got another good occasion to see again and to have useful scientific discussions with our collaborator from Hokkaido University Prof. Toshihiro Shimada.

I have also a pleasure to mention very good conditions for my work and life including accommodation at the Residence of Noyori Conference Hall. In particular, I would like to thank Prof. Masao Tabuchi for the invitation to stay in his laboratory at Nagoya University Synchrotron Radiation Research Center and very good organization of my visit. During the days off, I have got a good opportunity to visit my favorite places in Nagoya, Tokyo and Tsukuba as well as to meet my Japanese friends living there. This helped me to refresh very important for me memories obtained during my previous visits to Japan and to learn more about recent trends in the life of this country.

Report on my stay in Nagoya University in October-November 2016

Dr. Sergey M. Suturin

Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg, Russia

My stay in Japan during Oct 11 - Nov 25 2016 has become possible thanks to the Nagoya University inviting me as a Visiting Research Fellow for the period of 1.5 months. The goal of my visit was to collaborate with Prof. Masao Tabuchi of the Nagoya Synchrotron Radiation Research Center as well as to participate in a number of synchrotron experiments dedicated to the studies of epitaxial oxide heterostructures grown by means of Laser MBE in Ioffe Institute (St. Petersburg, Russia). During my stay in Japan an important experiment was carried out along the proposal 2016G684 at BL3A X-ray diffraction beamline of Photon Factory synchrotron (KEK, Tsukuba). The beamtime scheduled for the period from Nov 2 to Nov 5 was used to perform 3D reciprocal space mapping experiment by means of X-ray diffraction. We have investigated ultrathin YIG/GGG(111) epitaxial layers grown for the studies of low damping spin waves propagation. The YIG (111) interlayer distance, the distance at the YIG/GGG interface, the interface and surface roughness have been studied as a function of YIG layer thickness, oxygen pressure and GGG buffer layer presence. The studies were performed by means of measuring crystal truncation rods (CTRs) passing through YIG and GGG reflections. The typical intensity distribution along the CTRs showed Laue oscillations and interference between the GGG and YIG truncation rods in the vicinity of Bragg reflections. During my stay in Nagoya University I have spent some time on developing a C++ code to visualize, process and model such intensity distribution. The second half of the BL3A beamtime was dedicated to the studies of the epitaxial layers of exotic $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ metastable phase on GaN substrates. The study was performed by 3D reciprocal space mapping in the positions of $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ reflections to estimate the phase purity, the coherent domain size and shape as well as the defect structure related to the grain growth and coalescence. To perform 3D mapping effectively the software was developed to synchronize control over the BL3A diffractometer with the image acquisition from Pilatus 2D detector. The same software was used later to process and model the 3D maps. Considerable amount of time spent in Nagoya University was spent on development and testing of this software.

During my stay in Nagoya I have also conducted a one day experiment at BL2S1 XRD beamline of Aichi synchrotron. In spite of the fact that the beamline is dedicated to the protein crystallography we have managed to successfully carry out a grazing incidence XRD experiment in which the large reciprocal space volume has been mapped for two iron oxide layers on GaN. The $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 40 nm layers grown on GaN by Laser MBE were studied at room temperature and at 90 K to investigate temperature dependence of the crystal symmetry and diffuse scattering. In particular we have attempted to detect the Verwey transition in magnetite by following the lattice structure transformation from high-T cubic to low-T monoclinic crystal structure. During this experiment it has been for the first time revealed that the Bragg reflections in magnetite films grown on GaN are subject to diffuse elongation similar to the Bragg reflections of $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ / GaN. Interestingly this effect was never observed for the $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ / GaN layers which is likely related to the fact that the $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ grow in a layer by layer mode in which it is easier to heal the phase defects appearing on coalescence and get larger coherent domains.

During my stay in Nagoya University I have given a talk at a seminar held at Aichi Synchrotron Radiation Center. The talk was named “Rare $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ multiferroic phase stabilization in epitaxial layers: structural studies by RHEED / XRD reciprocal space 3D mapping”. In general the research program during my visit to Japan in autumn 2016 was scientifically fruitful. It was a pleasure for me to meet people in Nagoya University and at Aichi Synchrotron and to communicate with them in an informal environment. It was my pleasure to meet Prof. Harada, to talk to Prof. Shimada from Hokkaido University, to give a seminar at the group of Prof. Wakabayashi in Osaka University and to pay a short one day visit to Hiroshima synchrotron where a two week XMCD experiment was conducted at that time by members of our group. To summarize, I am very grateful to Nagoya University and personally to Prof. Masao Tabuchi for inviting me to Nagoya.

Sergey Suturin

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28年6月13日(月)

審議事項:

平成28年度事業計画(案)について

平成27年度決算(案)について

平成28年度予算(案)について

平成28年非常勤研究員の募集について

平成28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28年海外派遣者の追加募集について

その他

報告事項:

平成28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27年度事業報告について

その他

・第2回事業委員会 平成28年8月5日(金) 書面審議のみ

審議事項:

平成28年度平成28年度外国人研究員の採用について

・第3回事業委員会 平成28年11月24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(非常勤研究員)の募集について

平成29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29年度海外派遣者の募集について

・第4回事業委員会 平成28年2月8日(水)

審議事項:

平成29年度中核的研究機関研究員(非常勤研究員)

平成29年度外国人研究員(外国人招へい研究員)

平成29年度及び海外派遣者の採用について

その他

報告事項:

平成 28 年度中核的研究機関研究員(非常勤研究員)
平成 28 年度外国人研究員(外国人招へい研究員)
平成 28 年度海外派遣者について
その他

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)
渡邊信久	(シンクロトロン光研究センター、教授)
中里和郎	(工学研究科、教授)
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)
田淵雅夫	(シンクロトロン光研究センター、教授)
永野修作	(工学研究科、准教授、VBL専任教員)
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 ((株)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 29 年 3 月 3 日(金) 13:00-15:30

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) 有機電子材料・ナノカーボン物質の光学物性、岸田英夫教授

題目: 種々のレーザー分光手法による有機電子材料の評価

(2) 高分子ナノ組織化プロセス、永野修作准教授

題目: 斜入射 X 線散乱測定による機能性高分子薄膜の配向構造解析

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

6.3 VBLにおける支援

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

6.4 支援実績

電子顕微鏡、アッシング装置の利用を中心に、62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。

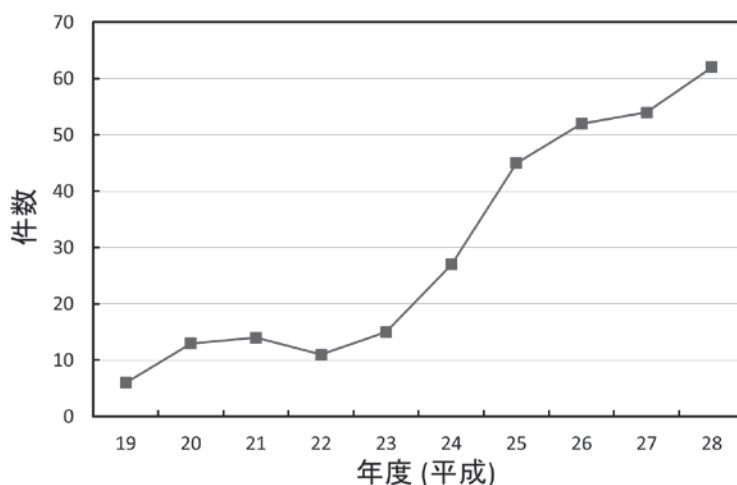


図. ナノ支援およびナノテクプラットフォーム支援件数

6.5 支援制度利用者リスト

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

1	赤外線天体観測用フォトニック結晶スーパーレンズの開発	藤代尚文	京都産業大学
2	光誘起非平衡状態の輸送現象の研究	田辺賢士	名古屋大学
3	蛍光性ナノ粒子を利用した深部高解像イメージング	山中真仁	名古屋大学
4	アルミ誘起成長法を利用した Si 薄膜の作製	高橋 勲	名古屋大学
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	名古屋大学
6	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
7	量子ナノ構造デバイスの研究	大野雄高	名古屋大学
8	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
9	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
10	GSR sensor 素子の試作	菊池永喜	マグネデザイン
11	ハーフメタルを用いたスピndeバイスの研究	植田研二	名古屋大学
12	次世代半導体デバイスのための材料およびプロセスの開発研究	財満鎮明	名古屋大学
13	機能性磁性積層膜の開発と評価	大島大輝	名古屋大学
14	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	宇理須恒夫	名古屋大学
15	超臨界流体を利用した貧溶媒化法による微粒子製造	後藤元信	名古屋大学
16	有機ラジカル薄膜の分析	松下未知雄	名古屋大学
17	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
18	白金薄膜抵抗温度計の作製と評価	山田智明	名古屋大学
19	分子薄膜の膜厚測定	江口敬太郎	名古屋大学
20	高品位鉄系超伝導薄膜の MBE 成長およびデバイス作製	生田博志	名古屋大学
21	蓄電池代替、埋め込み超伝導蓄電コイル積層体の研究開発	足立和宏	名古屋大学
22	蓄電池代替、埋め込み超伝導蓄電コイル積層体の研究開発	鈴木康広	名古屋大学
23	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	菊川真希	名古屋大学
24	水晶振動式 MEMS プローブを用いた卵細胞の非侵襲活性評価への挑戦	中原 康	名古屋大学

25	オープンチップを用いた超高速細胞分取システムの開発	笠井宥佑	名古屋大学
26	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	染矢雄成	名古屋大学
27	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	長谷川敬晃	名古屋大学
28	トップダウン・ボトムアップ統合オンチップ細胞計測システム	高木慶祐	名古屋大学
29	立体造形による機能的な生体組織製造技術の開発	金 兌勲	名古屋大学
30	スピネル酸化物強磁性体のイオン照射による磁性制御とパターン形成	喜多英治	筑波大学
31	細胞培養マイクロデバイスの開発	清水一憲	名古屋大学
32	プラズマ照射試料の表面観察	梶田 信	名古屋大学
33	医用複合材料の微細形態と組成の分析	大槻主税	名古屋大学
34	エピタキシャルグラフェンにおけるナノ構造化の研究	乗松 航	名古屋大学
35	GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究	本田善央	名古屋大学
36	セラミックス材料の EBIC 測定	徳野剛大	株式会社デンソー
37	感光性樹脂の研究	石川雄大	株式会社 FSCE
38	Si-Ge 系スーパーアトム構造のセルフアライン集積による光・電子物性制御	牧原克典	名古屋大学
39	フォトカソードのための半導体技術開発	小泉 淳	株式会社 Photo electron Soul
40	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
41	ナノバイオデバイスの開発	馬場嘉信	名古屋大学
42	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
43	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
44	マイクロロボットの開発	市川明彦	名城大学
45	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
46	フェムト秒レーザー反応場において生成された微粒子の構造評価	松田晃孝	名古屋大学
47	次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究	関根 誠	名古屋大学
48	フリースタANDING 金属 2 層構造を用いたテラヘルツ波の位相制御	中田 陽介	信州大学
49	電子線位相微分法による燃料電池界面の観察	丹司敬義	名古屋大学

50	IV 族クラスレート膜の電子物性評価	大橋史隆	岐阜大学
51	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
52	Nox ガス低減に向けた炭素材料の検討	浜田哲（徳永智春）	名古屋大学
53	太陽光励起レーザーと結合した光ファイバー直結型光電変換	瀧本理（元廣友美）	名古屋大学
54	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
55	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
56	蓄電池代替、スパッタリングによる SI 基盤の反りに関する研究	市来優至（元廣友美）	名古屋大学
58	JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム「高速 1 ショット観測を実現するフォトカソード電子源の開発	西谷智博	名古屋大学
59	高効率磁化反転技術の開発と評価	大島大輝	名古屋大学
60	酸化物質光体の組成分析	澤 博	名古屋大学
61	多機能性ナノ粒子の合成と医療応用	林 幸壺朗	名古屋大学

他 成果非公開自主事業 1 件

6.6 ナノテクプラットフォーム利用報告

課題番号 : F-16-NU-0001
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 赤外線天体観測用フォトニック結晶スーパーレンズの開発
Program Title (English) : Development of Photonic Crystal Superlens for Infrared Astronomical Observation
利用者名(日本語) : 藤代尚文
Username (English) : N.Fujishiro
所属名(日本語) : 京都産業大学 神山天文台
Affiliation (English) : Koyama Astronomical Observatory, Kyoto Sangyo University

1. 概要(Summary)

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

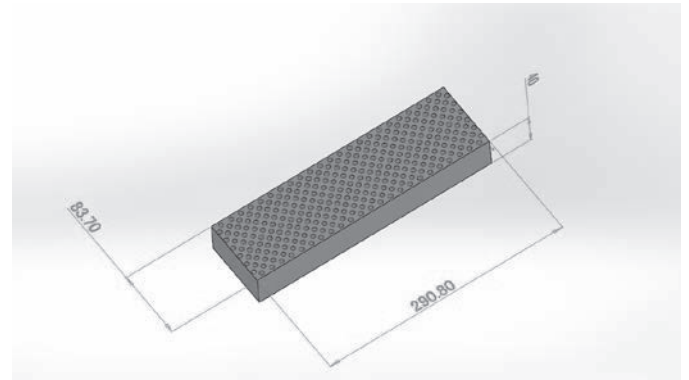


Fig. 1 3D model of photonic crystal superlens. (unit: micron)

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

- ・3次元レーザー・リソグラフィシステム一式 (Nanoscribe 社製フォトニックプロフェッショナル)
- ・走査電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製 S-4300)

【実験方法】

フォトレジスト SU-8 3050 をガラス基板上にスピンコートにて成膜したのち、65°C および 95°C に加熱したホットプレート上で Soft Bake。次に、3D CAD で作成したフォトニック結晶スーパーレンズのテストモデル(Fig. 1)を、レーザー・リソグラフィシステムで倍率 100・NA1.4 の油浸対物レンズを使用してレーザー描画。その後、再びホットプレート上で Post Bake、溶剤 SU-8 Developer による不要部分の除去、イソプロピルアルコールによる洗浄を経て、サンプルを取り出した。最後に、走査電子顕微鏡によってサンプルの評価観察を実施。

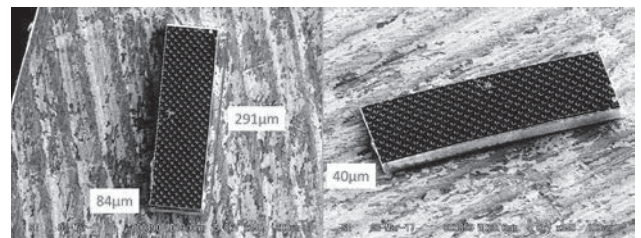


Fig. 2 SEM images of a test piece of photonic crystal superlens.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

成形したフォトニック結晶スーパーレンズのテストモデルを走査電子顕微鏡で観察した(Fig. 2)。概ね設計した構造通りに成形することができたと考えられる。しかし全体的には、形状に歪みが認められる。この歪みはレーザー描画時のガラス基板の保持が十分ではないためと考えられるので、保持方法の改善が今後の課題である。

4. その他・特記事項(Others)

- ・本研究課題は、科研費(若手研究(B), 課題番号 15K17615, 代表者:藤代尚文)の支援を受けている。
- ・ご助言を頂いた溝尻瑞枝先生(名古屋大学)に感謝します。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) N.Fujishiro, "Design and fabrication of photonic crystal superlens for mid-infrared telescopes ", Proc. SPIE 10112 (2017)

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0002
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 光誘起非平衡状態の輸送現象の研究
 Program Title(English) : Transport phenomena in photo-induced non-equilibrium
 利用者名(日本語) : 田辺賢士, 生田将理
 Username(English) : K. Tanabe, M. Ikuta
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院理学研究科
 Affiliation(English) : Graduate school of Sci., Nagoya Univ.

1. 概要(Summary)

循環型社会の実現を目指し、太陽光を電気エネルギーに変換する光起電力効果や、廃熱を電気エネルギーに変換するゼーベック効果が基礎から応用に渡って幅広く研究されている。我々は基礎研究からこれらの技術開発を支えるため、光起電力効果とゼーベック効果を融合した光ゼーベック効果の研究を行う。

半導体に(バンドギャップを超えるエネルギーを持つ)光を照射すると、ほとんどの光は半導体の表面で吸収され、表面に電子ホール対を生み出す。それゆえ半導体の内部にはキャリア濃度の勾配が生まれる。これまでの先行研究では光の進入長を使った二層モデルによって解析されてきた[1,2]。しかし表面で生成されたキャリアは内部に拡散することができる。そこで本研究課題ではキャリアの拡散現象を調べるために微細加工による拡散長の評価を目指し、名古屋大学先端技術総合研究施設の設備を利用して微細加工を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

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】

まず ZnO 単結晶上に 3 元マグネトロンスパッタ装置を用いて金属電極(Al, Ti, Ni など)を作製し、オーミック接合の作製を行った。次に電子線露光装置を利用して、拡散を制御するためのパターニングを行い拡散長の評価を目指した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

電極を作製した素子の IV 特性を評価したところ、線形な IV 曲線が得られ、オーミック接合の作製に成功したといえる。しかし一方で ZnO 単結晶は購入先に応じて抵抗率が 8 桁以上も異なることが明らかになった($\sim 10^1 \Omega\text{cm}$ MTI 社, $\sim 10^9 \Omega\text{cm}$ 東京電波)。パターニングによる拡散長の評価のためには高抵抗、高純度な ZnO 単結晶が必要であり、東京電波製の ZnO 単結晶は現在入手困難なため、微細加工による拡散長の決定は断念した。

そこで次にこのオーミック接合が取れた素子を利用して光ゼーベック効果の研究を行った。特に光の進入長が

大きく変化するバンドギャップ近傍の紫外光のエネルギー依存性を調べた。その結果電気伝導率とゼーベック係数の関係は光のエネルギーに依存せず、進入長との相関はないことが明らかになった(Fig. 1)。さらに暗闇での移動度と光照射下での移動度が等しいと仮定することで、両極性キャリア拡散長を評価したところ、その長さはおおよそ $1 \mu\text{m}$ になった。この値は先行研究で示された少数キャリア拡散長とおおよそ一致した。少数キャリアの移動度が多数キャリアに比べて十分小さい場合、両極性キャリア拡散長は少数キャリア拡散長に一致するため、この結果は有意であると考えられる。この結果は現在論文雑誌に投稿中である(1)。

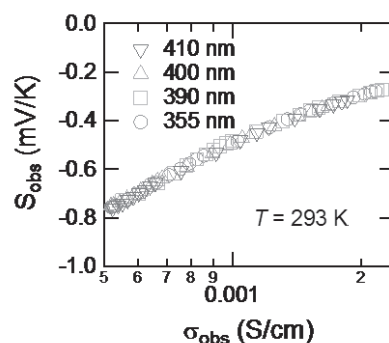


Fig. 1 Seebeck coefficient as a function of electrical conductivity.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] R. Okazaki *et al.*, JPSJ **81**, 114722 (2012).
- [2] Y. Lv *et al.*, Sci. Rep. **5**, 16291 (2015).
- ・JSPS (No.26287064, No.15K17436)
- ・熱・電気エネルギー技術財団(平成 28 年度)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) K. Tanabe *et al.*, *submitted*

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0004
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 蛍光性ナノ粒子を利用した深部高解像イメージング
Program Title (English) : High-resolution deep-tissue imaging by using fluorescent nanoparticles
利用者名(日本語) : 佐藤大暉, 山中真仁
Username (English) : D. Sato, M. Yamanaka
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻
Affiliation (English) : Dept. Quantum Engineering, Nagoya University,

1. 概要(Summary)

生体は多数の細胞で構成されており、その生体機能を解明するには、表層だけでなく深部を高空間分解能で観察する必要がある。近年、従来の蛍光顕微鏡の空間分解能の限界を超えた超解像顕微鏡技術が開発されているが、生体深部の超解像観察は未だ容易ではない。本研究では、非線形な蛍光応答を示す蛍光性ナノ粒子を利用し、生体深部の高空間分解蛍光イメージング技術の開発に取り組んでいる。本実験では、我々が提案するイメージング技術で得られる空間分解能を定量するために、作製した蛍光性ナノ粒子の原子間力顕微鏡(または電子顕微鏡)観察を行い、その粒径を確認した。

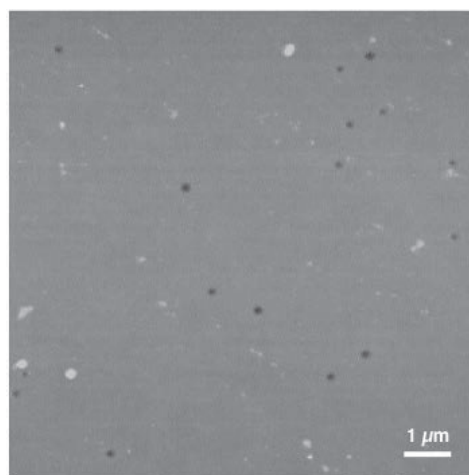


Fig.1 AFM image of fluorescent nanoparticles on a glass substrate.

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

原子間力顕微鏡、走査型電子顕微鏡 S4300

【実験方法】

蛍光性ナノ粒子を均一沈殿法で作製し、回収した粒子を界面活性剤入りの溶液中に分散させた。その後、その分散液を蛍光観察に利用しているガラス基板上に滴下、乾燥させ、粒子を基板上に付着させた。ガラス基板上に付着させたナノ粒子を観察し、粒径を確認した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 が原子間力顕微鏡で蛍光性ナノ粒子を観察した結果である。得られた画像データから 100 nm 程度かそれ以下の粒径が得られていることが確認できた。この結果をもとに現在、蛍光イメージングで得られる空間分解能評価の実験を進めている。

4. その他・特記事項(Others)

・謝辞

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

原子間力顕微鏡の使用方法を指導して頂いた名古屋大学大学院工学研究科の大島大輝 助教に深く感謝致します。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 山中真仁、佐藤大暉、古川太一、新岡宏彦、三宅淳、西澤典彦、第 64 回応用物理春期学術講演会、平成 28 年 3 月 17 日(発表日)。
- (2) 佐藤大暉、山中真仁、古川太一、新岡宏彦、三宅淳、西澤典彦、第 64 回応用物理春期学術講演会、平成 28 年 3 月 17 日(発表日)。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0006
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : GaN 系半導体光・電子デバイスの開発
 Program Title (English) : Development of GaN based optical and electron devices
 利用者名(日本語) : 岡田成仁
 Username (English) : N. Okada
 所属名(日本語) : 山口大学大学院創成科学研究科
 Affiliation (English) : Graduate school of Science and technology for Innovation, Yamaguchi University

1. 概要(Summary)

GaN 系半導体光・電子デバイスの開発のための EB、レーザーによるフォトマスクの作製をおこなう。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。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

レーザー描画装置、マスクレスレーザー描画装置

【実験方法】

香川大学・名古屋大学では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。その後、山口大学ではマスクの現像とウエットエッチングを行った。また、京都大学ではマスクを用いないマスクレスレーザー描画装置を使用した。上記様々な手法を用いて GaN テンプレート上に window 幅の異なる SiO₂ ストライプパターンを形成した。その後ハイドライド気相成長装置を用いて、GaN 基板の作製を行った。Fig.1 に SiO₂ ストライプパターンを有した GaN テンプレートの模式図を示す。

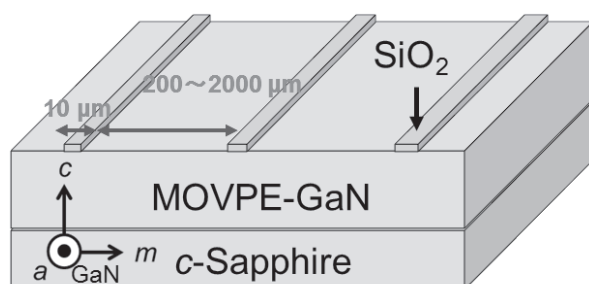


Fig.1 Schematic illustration of the GaN template with SiO₂ stripe mask

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製した GaN 基板の転位密度をカソードルミネッセンスを用いて暗点密度の評価を行った。暗点密度は欠陥である転位に対応し、作製した GaN 基板の品質を測定する

ことができる。Fig.2 は転位低減率と window 幅の関係を示したものである。転位密度はマスク幅依存性があることが明らかとなった。最も転位の低減効果の高い window 幅は 200 μm であることが分かった。

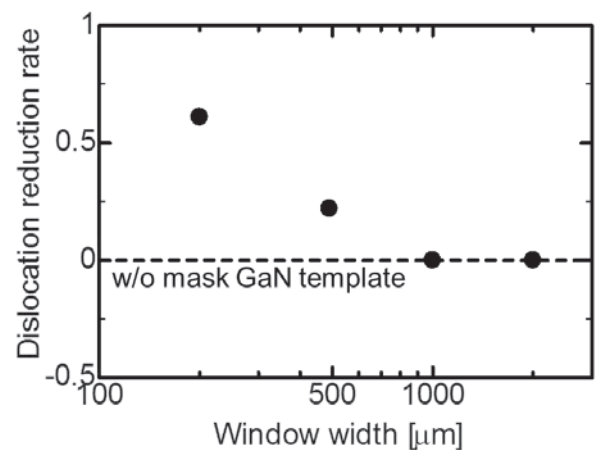


Fig.2 Relationship between reduction rate of dislocation and window width.

4. その他・特記事項(Others)

- ・本研究の一部は JST スーパークラスタープログラムの援助を受けて行われた。
- ・山口大学(課題番号:F-16-YA-0004)、京都大学(課題番号:F-16-KT-0099)、香川大学(課題番号:F-16-GA-0007)にも支援頂いた。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Bulk GaN Substrate with Overall Dislocation Density in the Order of 10⁴–10⁵/cm² by Hydride Vapor Phase Epitaxy, IWN2016, 2016.10.2-7

6. 関連特許(Patent)

- (1) 只友 一行、岡田 成仁、井本 良, “下地基板”, 出願日:2016/8/25、出願番号:2016-164800.

課題番号 : F-16-NU-0007
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 量子ナノ構造デバイスの研究
Program Title (English) : Study on quantum nanostructure devices
利用者名(日本語) : 大野雄高
Username (English) : Y. Ohno
所属名(日本語) : 名古屋大学 未来材料・システム研究所
Affiliation (English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

1. 概要(Summary)

(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結果、高感度な CNT バイオセンサを実現するなどの成果を得た。今回新規に開発した測定手法は、CNT 表面に測定対象を吸着させた後、サイクリックボルタンメトリー(CV)による物質の酸化/還元ピークから吸着量を測定する手法である。これにより 100 pM と低い濃度のドーパミン(DA)の検知が可能となり、従来の電気化学センサによる測定手法と比較して 1/10 の濃度での検出が可能となった。

2. 実験(Experimental)

【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】

浮遊触媒気相成長法を用いて成長させた長尺な CNT 薄膜を使用し、表面を清浄性を保つように微細加工プロセスを工夫して電気化学センサを作製した。CNT 薄膜はメンブレンフィルタ上に収集した後、微細加工プロセスにより形成した Ti/Au 電極上に転写した。電極間を絶縁するために SiO₂ を蒸着し、エッチングする工程によりレジストなどの汚染から CNT 表面を保護した。

測定ではまず CNT 電極に定電位を印加し、試料溶液中の神経伝達物質を CNT の表面に吸着・濃縮した後、CV の酸化電流ピークから電荷量を推定し、測定対象物質の表面濃度を評価した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

DA のアミン基が正の電荷をもつことから、溶液中で負の電圧を印加することにより、CNT 薄膜表面に

DA を濃縮させた後、CV 測定を行った結果、電位 0.12 V 付近で酸化ピークを観察した。100 pM-1 nM の極めて低い濃度領域で DA の溶液濃度に応答した表面濃度の増加を確認した。さらに極めて低濃度な 100 pM の DA に対しても明瞭な酸化ピークを観察した。本手法は従来の電気化学センサで報告された DA の検出限界 (~1 nM) に比べて 1/10 の濃度での検出が可能となった。

さらに、エピネフリン、ノルエピネフリン、セロトニンを含む試料に対して同様に CV 測定を行った。種ごとに得られるボルタモグラムの形状が異なることから、神経伝達物質の種類によって吸着の構造や電気化学的活性が異なることが推測される。これは、本測定手法が選択性をもつ可能性を示唆するものである。

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Y. Ohno, The Fifth Int. Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 2016.08.04, Imatra, Finland, [Invited]
- (2) Y. Ohno, Seventeenth Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials, 2016.08.11, Vienna, Austria, [Invited]
- (3) Y. Ohno, The 7th A3 Symp. on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, 2016.11.02, Buyeo, Korea, [Invited]

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0008
 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) : 福田 雅大、黒澤 昌志
 Username (English) : M. Fukuda, M. Kuroswa
 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.

1. 概要(Summary)

Si プラットフォーム上への光電素子融合の実現に向けて、既存の Si プロセスと親和性の高い IV 族元素を用いたレーザー素子が求められている。この発光素子の材料として GeSn が注目されている。近年、Sn 組成 12.6% の GeSn を用いた GeSn/Ge/Si 構造により、130 K においてレーザー発振が報告されているが[1]、室温でのレーザー発振は未だ達成されていない。室温でのレーザー発振には type-I 型のキャリア閉じ込め構造において、価電子帯端および伝導帯端のバンドオフセットは 0.026 eV 以上が必要とされる。理論計算から GeSn/GeSiSn ヘテロ構造は提案されているが[2]、GeSn/GeSiSn のバンド構造を実験的に評価した報告は少ない。そこで本研究では、GeSn/GeSiSn ヘテロ構造の価電子帯端のバンドオフセットを評価した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

X 線光電子分光(XPS)装置

【実験方法】

p 型 Ge(001)基板上に分子線エピタキシー法を用いて GeSiSn/GeSn/GeSiSn および GeSn/GeSiSn ヘテロ構造を作製した。紫外線光電子分光(UPS)法により価電子帯端位置を求め、GeSn に対する GeSiSn の価電子帯端のバンドオフセットを評価した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

UPS 法により測定した各試料の価電子帯スペクトルを Fig. 1 に示す。立ち上がり位置について最小二乗法を用いて直線近似を行ない、バックグラウンドとの交点を価電子帯端として評価した。GeSiSn および Ge の価電子帯端の結合エネルギーは $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ と比べ増加してい

る。これは、 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯端に比べ GeSiSn および Ge 価電子帯端が低エネルギー側に存在していることを示している。Fig. 1 の結果から見積もった価電子帯端のバンドオフセットの Si 組成依存性を Fig. 2 に示す。 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯端位置を 0 eV とした。Si 組成が増加するにつれて、価電子帯端のバンドオフセットが増大することがわかる。特に Si 組成 50% の GeSiSn は $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ とのオフセットが 0.33 eV と見積もられ、目標としていた 0.026 eV を大きく超えるキャリア閉じ込めに十分なバンドオフセットが得られた。

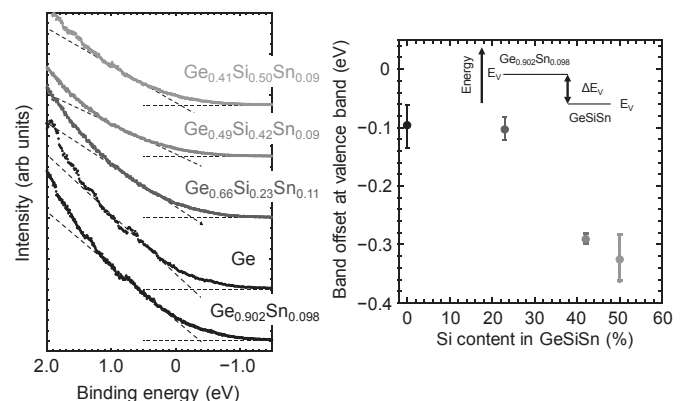


Fig. 1 Valence band spectra of the GeSiSn and GeSn layer

obtained by UPS. Fig. 2 Valence band offset between $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ and GeSiSn as a function of

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] D. Stange *et al.*, ACS Photonics **3**, 1279 (2016).
 [2] G. Sun *et al.*, J. Appl. Phys. **108**, 033107 (2010).

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0009
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : アルミニウム誘起成長法を利用した Si 薄膜の作製
 Program Title(English) : Growth of Si thin film by Aluminum induced crystallization
 利用者名(日本語) : 高橋勲, 増田翔太, 後藤和泰, 中川慶彦
 Username(English) : I. Takahashi, S. Masuda, K. Goto, Y. Nakagawa
 所属名(日本語) : 名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻
 Affiliation(English) : Graduate school of Eng., Nagoya univ.

1. 概要(Summary)

太陽電池や TFT 用の高品質シリコン薄膜を作製する手法の一つにアルミニウム誘起成長法(AIC 法)^[1]がある。この成長手法では、アルミニウムとシリコンの薄膜を積層させ、500°C 程度で熱処理することでシリコンの多結晶膜の作製が可能である。本手法において、アルミニウムとシリコンの膜厚は重要なパラメータであり、nm オーダーの正確な値が不可欠である。そこで名古屋大学微細加工 PF 所有の段差計を用い膜厚測定を実施した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

段差計(アルバック社製、Dektak 150)

【実験方法】

初めに、段差計を用いて薄膜の膜厚を測定することにより、成膜条件を決定する。膜厚測定用の試料は石英ガラス上にスパッタリング法を用い、アルミニウムとアモルファスシリコンの薄膜をそれぞれ堆積した。この時、試料の一部をカプトンテープによりマスクをすることで、薄膜分の段差を形成し、上記装置により測定した。

Fig. 1 に AIC 法のメカニズムを示す。ガラス基板上にアルミニウムを 70nm、シリコンを 100nm 成膜し、400~600°C で熱処理することで多結晶膜を成長させた。成長させた多結晶シリコン膜は太陽電池応用を見据え、重要なパラメータであるキャリア濃度をホール効果測定により実施した。



Fig. 1 Growth mechanism of AIC.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 2 に AIC 法で成長させた多結晶シリコンの成長温

度とキャリア濃度との関係を示す。どの成長温度についても 10^{19}cm^{-3} 以上のキャリア密度となることが分かる。この値は太陽電池用の p 型シリコン膜として十分なキャリア密度を有しており、本研究で提案する AIC 法が太陽電池デバイス作製に有用な手法であると考えられる。

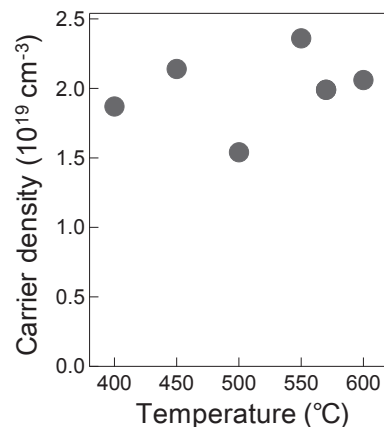


Fig. 2 Hall carrier density of Si thin film as a function of growth temperature.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1]O.Nast, T.Puzzer, L.M.Koschier, A.B.Sproul, S.R.Wenham, Applied Physics Letters **73** (1998) 3214.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、「Al 誘起成長法を用いた p 型 Si 多結晶薄膜の太陽電池応用」、増田翔太、後藤和泰、高橋勲、中村京太郎、大下祥雄、宇佐美徳隆

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0011
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 高秩序ナノ構造体の創製と評価に関する研究
Program Title (English) : Fabrication and Evaluation of Highly Ordered Nanostructures
利用者名(日本語) : 巨 陽, 森田 康之, 徳 悠葵
Username (English) : Y. Ju, Y. Morita, Y. Toku
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : Graduate school of Eng., Nagoya University.

1. 概要(Summary)

本研究では、ナノワイヤ面ファスナーの接着強度向上を目指し、接続時の予荷重の大きさについて検討を行った。なお、予荷重以外の条件(ナノワイヤの長さや直径)については、先行研究において最適と確認された条件にて実験を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

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

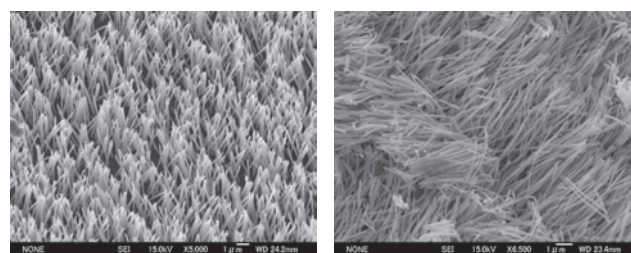
【実験方法】

まず、ガラス基板上にスパッタリング装置を用いて、金電極を作製した。その後、テンプレート(多数のナノスケールの細孔を持つフィルター)を基板上に配置し、銅板を陽極、基板を陰極として、硫酸銅五水和物水溶液中にて電着を行った。これにより、基板上では銅が電着され、テンプレートの細孔形状に銅が充填される。最後に、テンプレート部分をエッチングにて除去することによって、銅ナノワイヤアレイを作製した。ナノワイヤアレイを一組作製し、互いに向かい合わせて押し付けることにより、マジックテープのように接着した。押し付ける際の荷重の大きさは、デジタルフォースゲージを用いて確認した。その後、引っ張り試験機を用いて、せん断強度の測定を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

予荷重が大きくなるほど、せん断強度も向上する傾向が見られた。Fig.1(a), (b)はそれぞれ試験前と試験後のナノワイヤアレイの様子を示している。Fig.1(b)より試験後のナノワイヤは大きく変形しており、一部がフック状になっていることが確認できる。この結果から、高い予荷重をかけることにより、ナノワイヤの変形が起こり、機械的絡み合い

が誘起されるため接着強度が向上するものと考えられる。



(a) (b)

Fig. 1 SEM images of Cu nanowires before and after shear adhesion strength test.

4. その他・特記事項(Others)

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

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 宋 揚, 徳 悠葵, 森田 康之, 巨 陽, 日本機械学会第 24 回機械材料・材料加工技術講演会, 平成 28 年 11 月 25 日.
- (2) 徳 悠葵, 野田 修二, 森田 康之, 巨 陽, 日本機械学会第 29 回計算力学講演会, 平成 28 年 9 月 23 日.
- (3) Y. Toku, S. Nota, Y. Morita, and Y. Ju, 2016 M&M International Symposium for Young Researchers, August 10-12, 2016.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0013
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 電子線露光装置を用いた金属薄膜の作製
Program Title(English) : Preparation of the metal thin film using the electron beam lithography exposure
利用者名(日本語) : 濱中幸祐¹⁾, 鈴木潤士¹⁾, 小泉翔太郎¹⁾, 村山恒介¹⁾, 青木幸太¹⁾, 桑原真人^{1),2)}
Username(English) : K. Hamanaka¹⁾, H. Suzuki¹⁾, S. Koizumi¹⁾, K. Murayama¹⁾, K. Aoki¹⁾, M. Kuwahara^{1),2)}
所属名(日本語) : 1) 名古屋大学 大学院工学研究科, 2) 名古屋大学 未来材料・システム研究所
Affiliation(English) : 1) Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2) Institute of Materials and Systems for Sustainability.

1. 概要(Summary)

スピン偏極した電子線によるスピン散乱効果を透過電子顕微鏡(TEM)における後方散乱電子像および小角散乱回折図形において抽出するため、測定に適した磁性試料が必要となる。そのため、パーマロイ薄膜をナノパターンニングによる所望の形状を有した構造にし、必要とする磁壁構造を作ることが必須である。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い、単層または多層構造の磁性薄膜を作成する。これにより解明されるスピン依存散乱効果は、電子顕微鏡で捉えることができなかった微小領域のスピン情報を引き出す新たな分析手法につながる。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

電子露光装置、走査電子顕微鏡、スピンコーター、MFM(Magnetic Force Microscopy)

【実験方法】

TEMを用いた磁壁構造観察を可能とするため、パターンニングする基板サンプルに SiN メンブレン TEM グリッドを用いた。これにスピンコーターを用いて 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。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

電子線露光装置を用いて、長辺 $1\mu\text{m}$ 、短辺 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ の 10 通りの長方形パターンを作製した。次に、抵抗加熱真空蒸着装置を用いて、パター

ンが形成された基板の上にパーマロイ薄膜を蒸着し、パターンニングされたパーマロイ薄膜を得た(Fig.1)。この試料を走査電子顕微鏡(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。この観察結果を元に、パーマロイ薄膜において Fig.1 のような磁壁構造が発現する膜厚条件を見つけることにも成功した。今後は、スピン偏極パルス透過電子顕微鏡(SP-TEM)を用いた磁性およびスピン状態の観察を行う予定である。

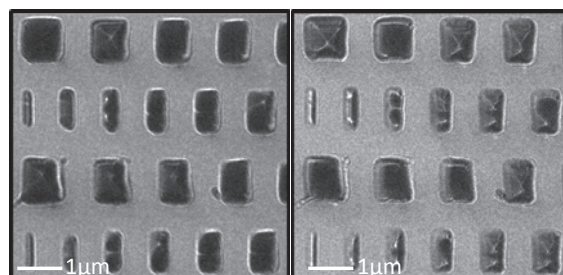


Fig. 1 TEM image of permalloy thin film fabricated on a SiN membrane for TEM grid. Under-focus image (left) and over-focus image (right).

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

M. Kuwahara, Y. Nambo, K. Aoki, et al., *Applied Physics Letters* **109** (2016) 013108.

6. 関連特許(Patent)

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、桑原真人、田中信夫、宇治原徹、齋藤晃、WO2016/056425(平成 28 年 4 月 14 日)

課題番号 : F-16-NU-0014
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 微小粒子分離デバイス作製
 Program Title (English) : Development of particle-separation device
 利用者名(日本語) : 鈴木大輝、安井隆雄、加地範匡、馬場嘉信
 Username (English) : T. Suzuki, T. Yasui, N. Kaji, Y. Baba
 所属名(日本語) : 名古屋大学工学部化学生物工学科
 Affiliation (English) : Chemical and Biological Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

今日、世界中で大気汚染が問題となっており、その原因物質である PM2.5 や PM1.0 は人体に危険なものであり分離解析が必要とされている。現行の分離方法では精度が低く大型の装置が必要とされているため[1]、PM 分離のための装置の分離精度の向上と小型化が望まれている。そこで本研究では、マイクロピラーを内包したマイクロ流体デバイスを作製し、高精度で小型化を目指し、名古屋大学超高温高圧発生装置室の装置を使用して微細加工を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

Deep Si Etcher 住友精密工業製 Multiplex-ASE

【実験方法】

パターニングが施された Si 基板を上記の装置をもちいてエッチングした。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

本研究では、マイクロピラーの作製とマイクロビーズを用いてデバイスの評価を行った。本実験では PM1.0 の分離を目指し、分離の閾値 1.0 μ m を目指しピラーの大きさと配置を決め、それをパターニングした Si 基盤に上記の装置を用いてエッチングし作成したマイクロピラーの顕微鏡画像と断面図を示す(Fig.1)。

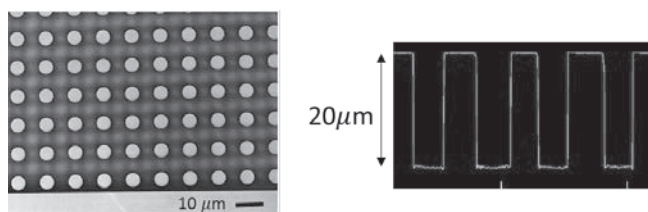


Fig. 1 Micro pillars and cross section.

このように高アスペクト比のマイクロピラーを流路中に規則的に作成し、PDMS と PEEK チューブを用いて(Fig.2)

のようなデバイスを作製した。

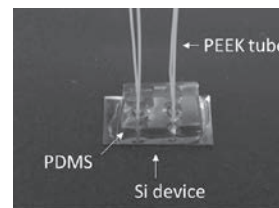


Fig. 2 Device image.

このデバイスに(Fig.3)のような系で 2.0 μ m と 0.75 μ m のマイクロビーズ懸濁液をシリンジポンプを用いて導入しデバイスの評価を行った。その結果を(Fig.3)に示す。

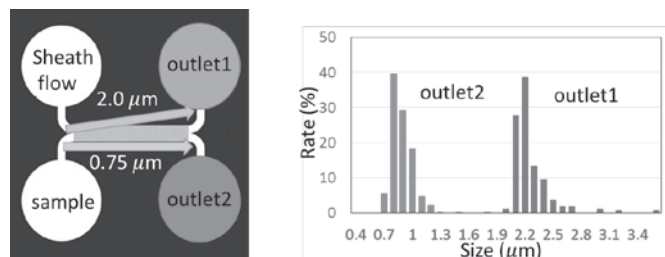


Fig. 3 Outline view and experiment result.

閾値を 1.0 μ m と設計したため、2.0 μ m のビーズは outlet1 へ、0.75 μ m のビーズは outlet2 へ分離される。結果の粒子径分布より、outlet1 では 2.0 μ m のビーズは 99% 以上、outlet2 では 0.75 μ m のビーズが 99% で観測され、精度の高い分離デバイスの作製に成功した。

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1]John, A., *et al.*, (2003).Aerosol Science and Technology, 37(9), pp.694-702

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

日本化学会第 97 回春期大会, 平成 29 年 3 月 16 日.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0016
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 機能性磁性積層膜の開発と評価
Program Title (English) : Fabrication and evaluation of functional multi-layered magnetic thin films
利用者名(日本語) : 大島大輝
Username (English) : D. Oshima
所属名(日本語) : 名古屋大学未来材料・システム研究所
Affiliation (English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

1. 概要(Summary)

我々は、次世代の高密度磁気記録媒体として MnGa を用いたイオン照射型ビットパターン媒体を提案している [1]。ビットパターン媒体では、ビットごとの磁気特性のばらつきを抑える必要がある。したがって、本研究課題では、作製したビットパターンの磁気特性の測定を行い、ビットサイズに対するばらつきの変化を調べた。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

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

【実験方法】

MnGa 膜は 8 元マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。作製した MnGa 膜上に電子線露光装置を用いてレジストパターンを形成し、イオン注入装置を用いることで MnGa ビットパターン膜を作製した。レジストパターンの確認には走査型電子顕微鏡を用いた。レジストパターンは RIE エッチング装置を用いて酸素アッシングをすることにより除去した。その後、原子間力顕微鏡の磁気力顕微鏡モードを用いてビットパターンの磁気構造を測定した。また、ビットパターン全体の磁気特性は磁気特性評価システム群を用いて評価した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

磁気力顕微鏡の観察から、ピッチサイズが 500 nm 以上のとき、ビット内では多磁区構造をとり、500 nm 以下でのとき、単磁区構造をとることがわかっている。Fig. 1 にビットサイズが (a) 1500 nm、(b) 500 nm のときの First Order Reversal Curve (FORC) diagram を示す。通常、ビット間には静磁界により相互作用が働くが、FORC diagram を得ることにより、相互作用とビット本来の保磁

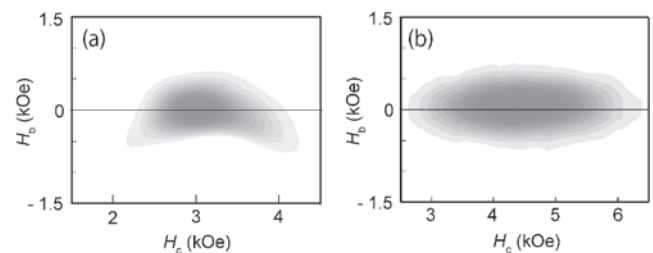


Fig. 1 FORC diagrams of MnGa bit patterned films with pitch sizes of (a) 1500 and (b) 500 nm.

力を分離できる。Fig.1 を見ると、磁区構造の違いにより FORC diagram の形状が違うことがわかる。ビットサイズが大きくなるとはビットごとの保磁力のばらつきが 12 %程度であったのに対し、ビットサイズが小さくなると、ばらつきは 20 %程度となることがわかった。このばらつきの上昇の理由については今後調べていく予定である。

4. その他・特記事項(Others)

参考文献:

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

謝辞 (Acknowledgement) :

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

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) D. Oshima et. al., 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, New Orleans, Louisiana, USA, November 1, 2016

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0017
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : シリコンナノデバイス及び分子・バイオ CMOS 融合デバイスの研究
ー分子・バイオ CMOS 融合デバイス実現に向けた電子ビームリソグラフィを用いた電極形成ー
Program Title (English) : Formation of microelectrodes by using EB lithography for developing molecule/bio CMOS fusion device
利用者名(日本語) : カリム ニッサ ムハマド、新津葵一、中里和郎
Username (English) : Karim Nissar Mohammad, K. Niitsu, K. Nakazato
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

本研究では、新規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】

電子ビーム蒸着装置

【実験方法】

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

3. 結果と考察(Results and Discussion)

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

現状においては、サンプルの状態が不十分であり、所望のトランジスタ特性が得られていない。そのため、より良質なサンプル作製に向けてサンプル作製法の見直しを行っている。

4. その他・特記事項(Others)

・本研究は JST・CREST「二次元機能性原子・分子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出」からの支援をいただいている。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) K. Niitsu, T. Ando, and K. Nakazato, "Enhancement of Open Circuit Voltage of Implantable CMOS-Compatible Glucose Fuel Cell by Improving the Anodic Catalyst," Jpn. J. of Appl. Phys., vol. 56, no. 1S, pp. 01AH04, Jan. 2017.
- (2) K. Niitsu, T. Kuno, M. Takihi, and K. Nakazato, "Well-Shaped Microelectrode Array Structure for High-Density CMOS Amperometric Electrochemical Sensor Array," IEICE Trans. on Elec., vol. E99-C, no. 6, pp. 663-666, Jun. 2016.
- (3) K. Gamo, K. Nakazato, and K. Niitsu, "Design and experimental verification of a CMOS current integrator with $1.2 \mu\text{m} \times 2.05 \mu\text{m}$ microelectrode array for high-sensitivity bacteria counting," Jpn. J. of Appl. Phys., vol. 56, no. 1S, pp. 01AH01, Jan. 2017.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0019
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
Program Title (English) : Development of nerve cell network high throughput screening devices
利用者名(日本語) : 王志宏、宇理須恒雄
Username (English) : Z. Wang, T. Urisu
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

1. 概要(Summary)

2015年より製作しているプレーナーパッチクランプ基板について、2016年度はその性能向上を目指して、微細貫通孔の径を、これまで3ミクロンであったものを2ミクロンに変更すべく、新たなプロセスの開拓を進めた。これまで、ボッシュプロセスのエッチングマスクとしてAZ1500レジストを用いていたものをCrをエッチングマスクとして用いるように新たなプロセスを開拓した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ、ICP エッチング装置一式、ダイシングソー装置

【実験方法】

Si(100)基板の裏面にSU8ネガレジストを塗布し、約200 μ m径の穴パターンを露光により形成し、ボッシュプロセスにより基板裏面にピペット溶液溜を形成。裏面の位置合わせマークを基準にして、表面に、両面露光により、位置合わせマークを形成。この位置合わせマークを基準として用い、表面に微細貫通孔パターンを形成。このパターンを用いて、ボッシュプロセスにより、アスペクト比の大きな微細貫通穴を形成した。有機レジストのパターン形成には分子科学研究所のナノプラットフォームのマスクレス露光装置を用いた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

微細貫通孔加工にAZ1500レジストをボッシュのエッチングマスクとした場合は3ミクロン径が限界であったが、Crマスクを用いた場合は2ミクロン以下の径を達成できた。(Fig.1)。Crのボッシュエッチング耐性が極めて高いため、大きな(~10以上)アスペクト比実現のための長時間のエッチングが可能となったことによる。また、AZ1350レジストだと、Crとの密着性が良好で、Crのウエットエッチングで微細パターン形成が可能となったことも重要なポイントである。

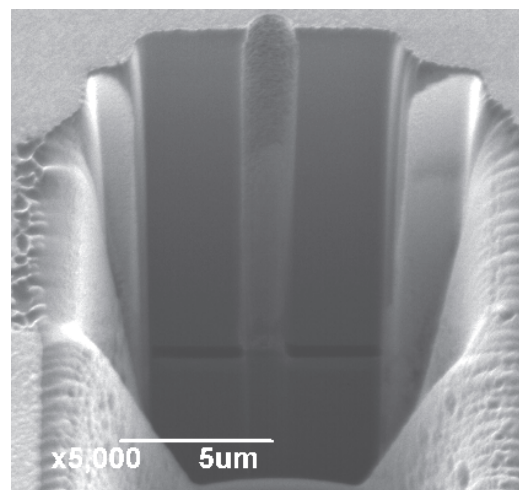


Fig.1 Cross section image by FIB. Micro-through hole with less than 2 μ m diameter was formed by Bosch etching process using Cr etching mask. (Measured by Dr. S. Nakao at Institute for Molecular Science)

4. その他・特記事項(Others)

*CREST(単一細胞解析)の支援をうけて進めている研究である。

*共同研究者:高村禪(JAIST教授)、高田紀子、中尾聡、鈴木光一(IMS,技術職員 NT, 博士研究員 SN, 技術課長 MS))

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- 1) Tsuneo Urisu et al, Incubation type planar patch clamp as a new potential technology for developing neuronal network high throughput screening devices, Biomedical Engineering Applications, Basis and Communications, 28 (2016) 1630002 (10 pages), DOI: 10.4015/S1016237216300029

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0020
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : ハーフメタルを用いたスピンドバイスの研究
 Program Title (English) : Research on spin devices using half-metal
 利用者名(日本語) : 植田研二
 Username (English) : K. Ueda
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
 Affiliation (English) : Graduate school of engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

近年注目されているスピングャップ半導体(SGS)は片方のスピンを持つ価電子帯と伝導帯がフェルミエネルギー(E_F)の一点で接し、他方スピンを持つバンドは E_F においてバンドギャップとなっているという特殊なバンド構造を有しており高い分極率と高移動度を併せ持つ為、スピントロニクスデバイス材料として非常に有望である。本研究では SGS であると理論予測されている材料のうち、バルクにおいて既に SGS に特有の伝導特性(線形MR, 高移動度 etc.)が観測されている Mn_2CoAl (MCA)に着目し、デバイスに必須となる薄膜化を試みた。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

薄膜 X 線回折装置、フォトリソグラフィ装置

【実験方法】

MCA 薄膜の作製は格子ミスマッチの小さな $MgAl_2O_4$ (MAO) 基板上(~1.5%)にイオンビームアシストスパッタ(IBAS)法を用いて行った。X 線回折法により結晶構造、試料振動型磁力計(VSM)により磁気特性、四端子法により電気抵抗、高磁場下ホール抵抗率測定により移動度及びキャリア密度の評価を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

面直、面内 X 線回折測定から基板温度(T_s)= 300~600°Cの範囲において MCA が基板に対して 45°回転してエピタキシャル成長していることが確認できた(MCA (001)[110] // MAO (001)[100])(Fig. 1)。低成長温度になるほど物理特性は向上し、格子定数は $c = 0.5764$ nm、 $a = 0.5798$ nm と、バルク値(0.5798 nm)と同等の値となった。また、磁化測定によって室温でヒステリシス曲線を観測し、飽和磁化($M_s = \sim 1.5 \mu_B$)が理論で予測されるフェリ磁性 MCA の飽和磁化に近いことから、作製した MCA

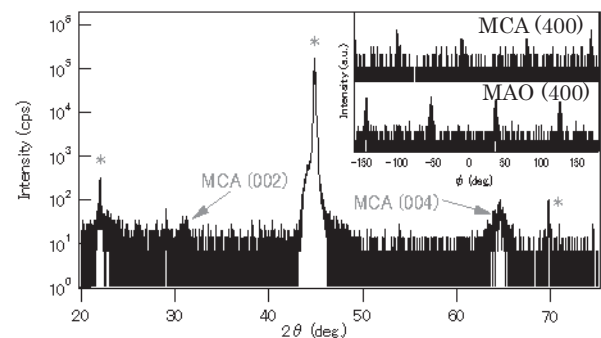


Fig. 1 Out-of-plane and in-plane XRD patterns for MCA films on MAO substrates.

はフェリ磁性体になっていると思われる。さらに、電気抵抗測定から、温度低下に伴って抵抗値が増大するという半導体的な挙動が確認され、アレニウスプロットによって求めた活性化エネルギーは数 meV 程度と非常に小さな値が得られ、SGS がゼロギャップ半導体であることに対応していると考えられる。また、4 K でのホール抵抗率測定によって得られたホール移動度及びキャリア密度はそれぞれ $3.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 及び $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となり、他のグループから MCA 薄膜で報告されている値より~1桁大きな移動度が得られた。これは MCA の欠陥や格子内原子置換がより少ないためだと考えられる。

4. その他・特記事項(Others)

この研究は科研費(No. 15K13335)の補助を受けて実行されました。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0028
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 電流センサ用の超高精度・超小型 GSR センサに関する研究
 Program Title (English) : Research of micro-sized GSR sensor with super sensitivity for current sensor
 利用者名(日本語) : 菊池永喜, 杉下知絵, 工藤一恵, 田辺淳一, 井上博彦
 Username (English) : E.Kikuchi, C.Sugisita, K.Kudo, J. Tanabe, H. Inoue
 所属名(日本語) : マグネデザイン(株)
 Affiliation (English) : magedesign corporation.

1. 概要(Summary)

GSR 素子の微細化限界の問題を解決するための候補の一つとして名古屋大学先端技術施設の設備を利用して微細加工を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

ダイシングソー装置、スプレーコーター一式、3元マグネトロンスパッタ装置、RIE エッチング装置

【実験方法】

露光装置などを用いて GSR 素子を試作し、自社へ持ち帰って性能評価をした。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

1ワイヤー素子、2ワイヤー素子、3D素子、4ワイヤー素子の試作に成功(Fig.1, 2)。

4. その他・特記事項(Others)

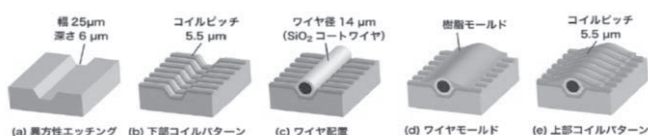
(1) 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成 28 年度「秀でた利用 6 大成果」に“GSR sensor 素子の試作”が選ばれた

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 第 4 回日本磁気学会超高感度マイクロ磁気センサ専門研究会、平成28年 11 月 24 日、本蔵義信、「GSR センサの開発の現状と課題」発表

6. 関連特許(Patent)

(1) 本蔵義信、“グラジオセンサ素子およびグラジオセンサ”、特許第 602123



Coil pitch 5µm by 3D-lithography technology

Fig. 1 Micro-fabrication process.

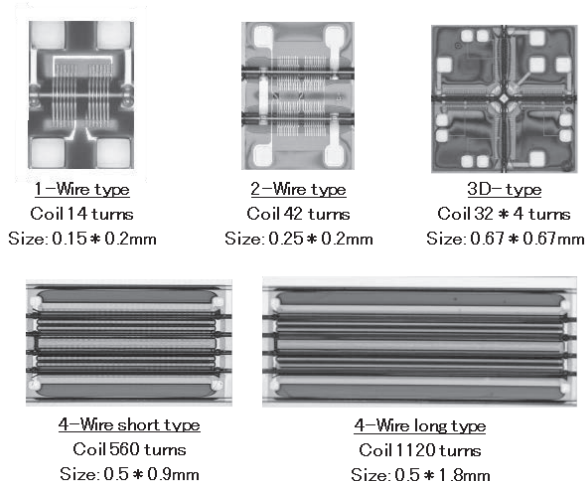


Fig. 2 GSR sensor element.

課題番号 : F-16-NU-0031
 利用形態 : 共同研究
 利用課題名(日本語) : スピネル酸化物強磁性体のイオン照射による磁性制御とパターン形成
 Program Title (English) : Ion implantation to spinel type ferromagnetic oxides
 利用者名(日本語) : 喜多英治¹⁾, 劉洋²⁾, 柳原英人¹⁾
 Username (English) : E. Kita¹⁾, Y. Liu²⁾, H. Yanagihara¹⁾
 所属名(日本語) : 1) 筑波大学数理物質系, 2) 筑波大学数理物質科学研究科
 Affiliation (English) : 1) Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba.
 2) Graduate School of Pure and Applied sciences, University of Tsukuba

1. 概要(Summary)

スピネル強磁性酸化物のイオン照射による磁化制御を研究している。これまでに典型的な材料である Fe_3O_4 と高い垂直磁気異方性を持つスピネル型フェライト磁性材料 Co フェライトについて Kr イオン注入による磁化制御を行ってきた。いずれの場合も、イオン注入に伴い、単結晶のまま結晶構造がスピネル構造から岩塩構造にトポタクティックに変化していることを示唆する結果を得ていた。そこで今回は $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ エピタキシャル膜における Kr イオン注入がその結晶構造に及ぼす影響を詳細に調べることとした。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

イオン注入装置、原子間力顕微鏡、電子線露光装置

【実験方法】

反応性 RF スパッタ法によって膜厚 16 nm の $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ エピタキシャル薄膜を成膜後、その上に約 10nm のカーボン保護膜を作製した。この薄膜試料に対して Kr+イオンを照射した。イオン加速電圧は 30kV、Kr イオン照射量は $5\text{-}10 \times 10^{15}$ ions / cm^2 としてイオン照射を行った。

イオン照射前後の試料について、室温において磁化測定およびメスバウア分光測定を行った。さらにイオン注入に伴う構造変化を調べるために、X線回折実験を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

As grown で 400 emu/cm^3 以上あった飽和磁化は、イオン注入によって、ほとんど消滅した。内部転換電子型メスバウア分光測定の結果、イオン注入前の試料では、磁気分裂の様子も含めて典型的な Fe_3O_4 のスペクトルが得られた。一方、イオン注入後の試料では、磁気分裂は消滅し、非磁性の 2 成分からなるスペクトルとなった (Fig. 1)。

また X 線回折実験の結果、イオン注入後には、スピネル型構造に見られるブラッグ反射は消滅し、岩塩構造に起因すると考えられる反射が現れたことから、イ

オン注入に伴って単結晶のまま $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O}$ と構造変態を起こしていることが明らかになった。

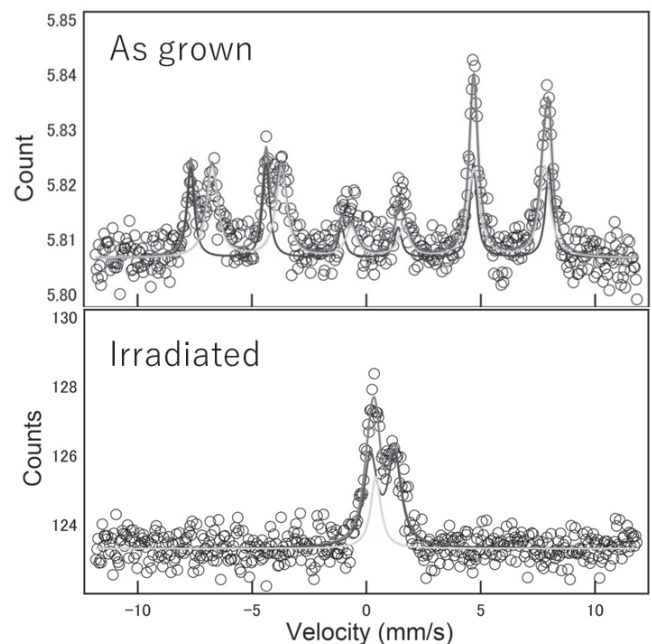


Fig. 1. Conversion electron Mössbauer spectra for as-grown and irradiated $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ epitaxial films.

4. その他・特記事項(Others)

- ・共同研究者(支援組織従事者): 名古屋大学大学院工学研究科 加藤剛志、名古屋大学 未来材料・システム研究所 岩田聡。
- ・放射光実験は、KEK PF-BL4C において実施した。(課題番号: 2015G655)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Y. Liu, *et al.*, 第 40 回日本磁気学会学術講演会, 平成 28 年 9 月 5 日.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0033
 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) : 梶田信¹⁾, 三室文明²⁾
 Username(English) : S. Kajita¹⁾, F. Mimuro²⁾
 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

1. 概要(Summary)

核融合研究において、タングステン(W)にヘリウム(He)プラズマが照射されることで表面構造が変化することが観測された[1]。その後の研究により、チタン(Ti)や鉄(Fe)、モリブデン(Mo)といった金属材料においても同様に表面構造変化が確認されている[2]。そこで本研究では、金属材料であるニオブ(Nb)に対してHeプラズマを照射し表面変化を観察することで、Nb表面構造変化におけるHeプラズマ照射条件の解明を目的とした。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

(電界放出型)走査型電子顕微鏡

【実験方法】

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

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1にHeプラズマ照射前後の試料のSEM像を示す。(a)のHeプラズマ未照射試料の表面が滑らかなのに対して、Heプラズマ照射後試料では(b)~(d)のSEM像のような微細構造が試料表面に形成されていることが観察できた。この結果から、Nb試料にHeプラズマを照射することにより、Wと同様に試料表面構造を変化させることが可能であると確認できた。

表面構造変化が観測できたプラズマ照射条件は、試料表面温度 > 1000 K, 入射イオンエネルギー > 75 eV, プラズマ照射量 > 10^{25} m^{-2} であり、形成された

hole 構造の大きさと試料表面温度との間に依存性が存在することが示された。また、プラズマ照射量を 10^{26} m^{-2} 以上の条件で照射を行うことによりニオブ試料において初めて fuzz(綿毛状)構造の形成に成功した。

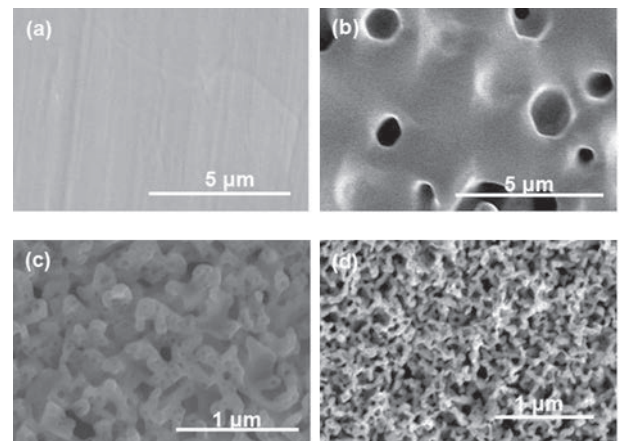


Fig.1 SEM micrographs of Nb sample surfaces. (a) w/o He plasma irradiation, (b) surface with holes exposed at 1500 K, 80 eV, and $4.8 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, (c) surface with loop structures exposed at 1000 K, 80 eV, and $5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, and (d) fuzzy surface exposed at 1000 K, 80 eV, and $3.2 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1]S. Takamura, N. Ohno, *et al.*, Plasma and Fusion Research **1**, 051 (2006).
 [2]S. Kajita, T. Yoshida, *et al.* J., Appl. Phys **113**, 134301 (2013).

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) S.Kajita, T.Ishida, N.Ohno, D.Hwangbo, T.Yoshida, Scientific Reports, Vol.6, 30380, Jul. 2016.
 (2) S.Kajita, T.Yoshida, N.Ohno, T.Ishida, D.Kitaoka, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55, 106202(5 pp), Sep. 2016.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0035
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 超臨界流体噴霧による天然有価物の貧溶媒晶析
 Program Title (English) : Antisolvent crystallization of valuable substances by supercritical fluid
 利用者名(日本語) : 後藤元信, 神田英輝
 Username (English) : M. Goto, H. Kanda
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)を貧溶媒として用いる晶析法の一つである超臨界溶液促進分散法にチューブ型析出槽を採用し、食物由来疎水性色素β-カロテンの微粒子化を試みた。溶媒の種類・溶液濃度・温度・圧力・流量を変化させて、それぞれの要因が粒子の粒径と形状に与える影響を検討した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡(SEM)

【実験方法】

本研究で用いた装置の概略図を Fig.1 に示す。溶媒はジクロロメタン(DCM)である。チューブ型析出槽の内径は 2.17 mm, 長さ 5.4 m とした。各条件で得られたβ-カロテン粒子を SEM 観察し、粒子の粒径分布を求めた。

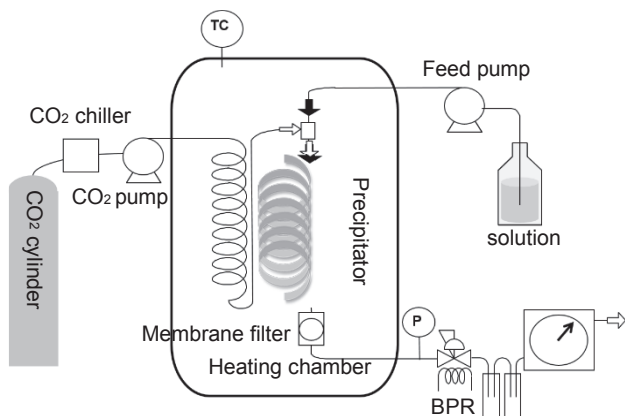


Fig. 1 Apparatus of microparticulation by SC-CO₂.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

β-カロテン溶液濃度 C= 1.5 mg/mL, CO₂ 流量 FCO₂= 15mL/min の条件で、低温高圧ほど中位径が小さくなり 40°C, 14 MPa では最も小さい 1.3 μm となった。低温高圧ほど SC-CO₂ の密度が増加し DCM の SC-CO₂ への溶解度が大きくなることで、β-カロテンの DCM への過飽和度が大きくなる。そのため核発生が核成長より速く進行することで粒子が小さくなる。C= 0.5 mg/mL では、C= 1.5 mg/mL と同様に低温高圧ほど粒径が小さくなった。40°C, 14 MPa で結晶状粒子と球状微

粒子の凝集体が混在しており(Fig.2-A)、結晶状粒子は歪な形状をしていた。結晶状粒子の中位径 0.61 μm であり(Fig.2-B)、凝集体を構成する球状粒子の中位径は 70 nm だった(Fig.2-C)。一方で高温低圧ほど中位径は大きくなる傾向があり、60°C, 10 MPa のとき中位径が 1.6 μm のプレート状の結晶状粒子が得られた(Fig.2-D)。

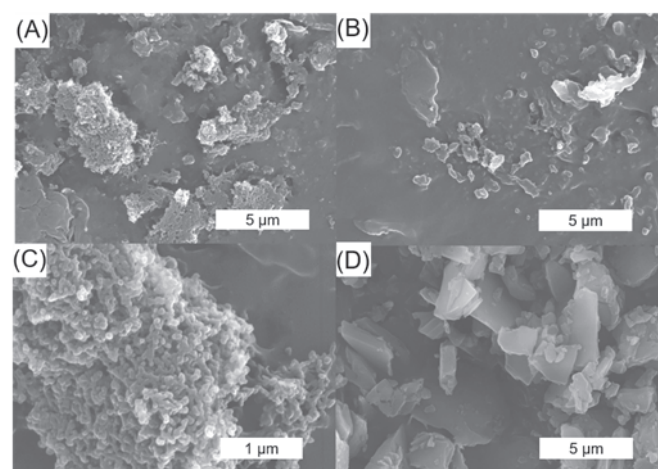


Fig. 2 SEM images of β-carotene particles.
 (A-C) T= 40°C, P=14 MPa, (D) T=60°C, P=10 MPa

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 児玉智彦・上森千穂・村上和弥・Wahyudiono・神田英輝・後藤元信、チューブ型析出槽を用いた超臨界貧溶媒化法によるβ-カロテンの微粒子化, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 平成 28 年 11 月 5 日(発表日)。
- (2) 児玉智彦・村上和弥・上森千穂・Wahyudiono・神田英輝・後藤元信、チューブ型析出槽を用いた超臨界貧溶媒晶析法によるβ-カロテンの微粒子化, 化学工学会第 82 年会, 平成 29 年 3 月 6 日(発表日)。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0036
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 有機ラジカル薄膜の分析
 Program Title (English) : Characterization of organic radical thin-films
 利用者名(日本語) : カラク スプラバト¹⁾, 南條知紘¹⁾, 小高真慧¹⁾, 松下未知雄¹⁾, 阿波賀邦夫^{1),2)}
 Username (English) : S. Karak¹⁾, C. Nanjo¹⁾, M. Odaka¹⁾, M. M. Matsushita¹⁾, K. Awaga^{1),2)}
 所属名(日本語) : 1) 名大院理, 2) 名大物国セ
 Affiliation (English) : 1) Graduate School of Science, Nagoya Univ., 2) RCMS, Nagoya Univ.

1. 概要(Summary)

有機ペロブスカイト光半導体とイオン液体を用い、金属／半導体／絶縁体／金属型(MSIM型)の素子構造を持つ過渡応答型光電変換素子を作成し、断続光照射下での交流電力発生について検討を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

真空蒸着装置、段差計、分光光度計、疑似太陽光源、ライトチョッパ、波形発生装置、LEDファイバー光源、電流アンプ、オシロスコープ

【実験方法】

ガラス基板上に形成されたストライプ状のITO電極上に、PEDOT:PSS、有機ペロブスカイト(CH₃NH₃PbI₃)、PCBMを順番にスピコートすることで積層薄膜を作成した。各薄膜層の厚さは段差計を用いて測定した。その後、基板外縁部にスペーサーを取付け、基板上にイオン液体を満たし、アルミニウム電極を蒸着したガラス基板と向かい合わせに貼り合わせることで、目的とする光電素子を作成した。素子に直列に接続した負荷抵抗を変化させながら、疑似太陽光源やLEDからの断続光を素子の有機半導体部位に照射し、発生する電流及び電圧を、オシロスコープで観察・記録した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作成した素子への光照射のON/OFFによって、Fig. 1に示すような正および負の符号をもつ過渡電流が観察された。疑似太陽光源を用いた場合、最大52%の外量子効率と228 mA W⁻¹の感度が得られた。また、90 dBもの光強度の範囲で光強度に対する直線的な出力の依存性が得られ、低照度の光源へも適用可能であることが示された。さらに、チョップ光の周波数を変化させたところ、50Hzで2%程度の変換効率が160Hz付近で3%に達し、

それ以上では飽和する特性が得られた。この素子のユニークな点は、断続光の照射により交流電力を直接発生できることにある。太陽電池への応用には光のチョッピング手法が問題となるが、室内光源として広く用いられる蛍光灯や冷陰極管は交流で駆動されており、LEDも通常は直流で駆動されているが、本来は高速な変調が可能である。本研究で開発された素子は低照度でも利用可能であることから、光センサーのほか、室内光を利用した簡易な交流電源への応用が期待される。

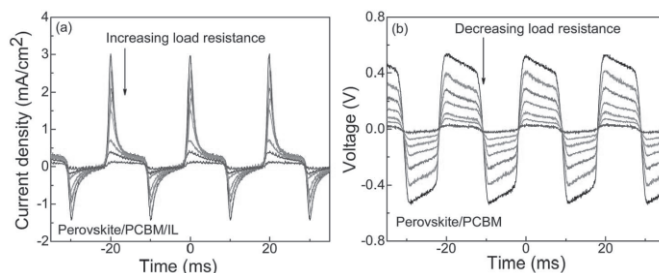


Fig. 1 Transient photo-current (a) and photo-voltage (b) responses of the AC solar cell under AM 1.5 simulated (100 mW·cm⁻²) solar radiation at a chopping frequency of 50 Hz.

4. その他・特記事項(Others)

・CREST(JST)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) S. Karak, C. Nanjo, M. Odaka, K. Yuyama, G. Masuda, M. M. Matsushita, K. Awaga, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 9019-9028 (2016).
- (2) E. Allwright, G. Silber, J. Crain, M. M. Matsushita, K. Awaga, N. Robertson, *Dalton Transactions*, **45** 9363-9368 (2016).
- (3) S. Yokokura, Y. Takahashi, H. Hasegawa, J. Harada, T. Inabe, M. M. Matsushita, K. Awaga, *J. Nanosci. Nanotech.*, **16**, 3355-3359 (2016).

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0037
 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) : Proposal of thermal switching materials whose thermal conductivity changes due to ion intercalation and deintercalation into the oxide thin film.
 利用者名(日本語) : 中村彩乃¹⁾, 宇治原徹¹⁾²⁾
 Username (English) : A. Nakamura¹⁾, T. Ujihara¹⁾²⁾
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻, 2) 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
 Affiliation (English) : 1) Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, 2) Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University.

1. 概要(Summary)

我々は高熱伝導と断熱を自在に切り替えることで、熱流を制御することのできる「熱スイッチ材料」の開発を試みている。そこで我々はイオンの挿入により金属絶縁体転移が生じる WO_3 に着目した。 WO_3 は水素が挿入されることで H_xWO_3 となり、水素量 $x=0.32$ を超えると金属絶縁体転移が生じる[1]。しかも、電気化学反応により、可逆的に水素を挿入脱離させることができる。本研究では、水素の挿入による WO_3 薄膜の熱伝導率の変化について調べ、熱伝導率制御の可能性を探った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

段差計、電界放出型走査電子顕微鏡、X線光電子分光装置

【実験方法】

スパッタリング法により、 WO_3 薄膜を成膜した。基板はITO コートのガラスを用い、基板温度は室温、全圧力を $4.0 \text{ Pa}(\text{Ar}:\text{O}_2=10:1.5)$ とした。水素挿入は電気化学反応により行った。光交流法を用いて熱伝導率を測定した。膜厚は段差計を用いて測定した。電界放出型走査電子顕微鏡を用いて膜の表面・断面の観察を行った。また、X線電子分光装置を用いて WO_3 膜の結合状態の評価を試みた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 に H_xWO_3 薄膜の熱伝導率の水素量依存性を示す。黒丸は成膜後に所定の水素を挿入したのちに測定した結果を示している。水素量 $x=0$ から $x=0.3$ にかけて、熱伝導率は減少しているが、 $x=0.35$ で熱伝導率は急激に上昇した。これは、金属絶縁体転移が生じる水素量 $x=0.32$ と非常に近い値である。そこで、文献

[1]で言われている水素挿入による電気抵抗率の変化量から、電子熱伝導率の変化量を見積もったところ、その変化熱伝導率に比べて非常に小さかった。また、膜の表面観察結果から、水素挿入に伴いクラックの大きさが増大していることが確認されたが、熱伝導率が上昇する $x=0.35$ の前後で大きな変化はみられなかった。このことから、熱伝導率の変化は格子熱伝導率の変化が寄与していることが考えられる。

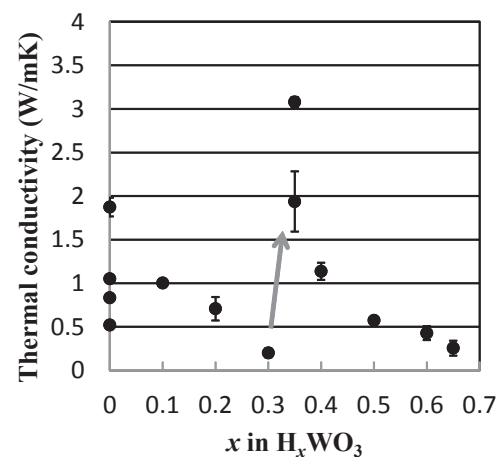


Fig. 1 Thermal conductivity of H_xWO_3 .

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1] S. Richard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 232.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 第64回応用物理学会春季学術講演会, 平成29年3月15日(発表予定).

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0041
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 分子薄膜の膜厚測定
Program Title (English) : Thickness measurements of molecular thin films
利用者名(日本語) : 江口敬太郎
Username (English) : K. Eguchi
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

1. 概要(Summary)

分子薄膜の電気特性における分子薄膜の膜厚依存性は、キャリアの生成領域や大気曝露が影響を及ぼす領域を検討する上で重要な知見を与える。本実験では、作成した分子薄膜の相対的な膜厚や結晶中の密度から見積もられる膜厚ではなく、実寸値を得るため、基板上に蒸着した分子膜の膜厚測定をアルバック社製 Dektak150 を用いて行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

段差計 アルバック社製 Dektak150

【実験方法】

高真空装置内でガラス基板または Si 基板上に蒸着した分子薄膜の膜厚について、上述の装置を用いて大気下室温において膜厚測定を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

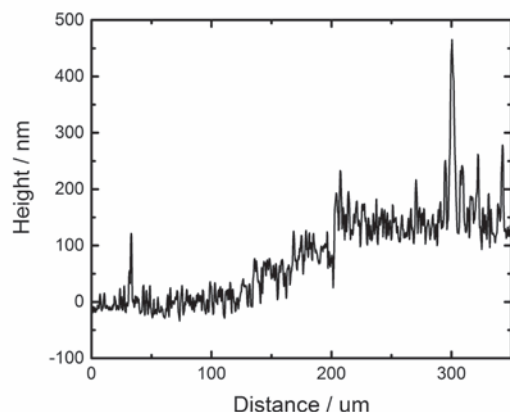


Fig. 1 A thickness profile of a molecular thin film grown on a glass substrate.

Fig. 1 にガラス基板上に蒸着した分子薄膜の膜厚測定の結果を示す。横軸は、ガラス基板から分子膜へと走査し

た距離であり、0~100 μm の領域がベアなガラス基板、100~200 μm の領域に境界があり、200 μm 以降が分子膜の領域である。縦軸は基板に対して垂直方向の高さであり、ガラスの表面を 0 とした。Fig.1 より、分子薄膜の厚さが 140nm 程度であることが分かった。また、分子膜上において数百ナノメートルの凹凸が観測されたことから、蒸着した分子が巨大なグレインを形成していることが示唆される。

4. その他・特記事項(Others)

・KAKENHI (JSPS)「15J11122」

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 江口敬太郎、阿波賀邦夫、Beldjoudi Yassine、Rawson Jeremy、第 10 回分子科学討論会、平成 28 年 9 月 14 日。
- (2) 江口敬太郎、阿波賀邦夫、Beldjoudi Yassine、Rawson Jeremy、日本化学会第 97 春季年会、平成 29 年 3 月 16 日。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0042
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 白金薄膜抵抗温度計の作製と評価
Program Title (English) : Fabrication and characterization of platinum thin film resistance thermometer
利用者名(日本語) : 山田智明, 松尾翔吾
Username (English) : T. Yamada, S. 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

1. 概要(Summary)

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

昨年度は、名古屋大学微細加工 PF の設備を利用して、白金薄膜細線のリフト・オフパターンニングに必要なフォトマスクを設計・作製し、フォトリソグラフィ工程の条件最適化を行った。その結果、ポジフォトレジストを用いて最小 3 μm 幅の細線パターンが欠陥なく転写できることが分かったが、その上に白金薄膜を堆積してリフト・オフを行うと、一部の白金がレジストとともに剥がれる問題が見つかった。これはパターン壁の角度が十分に大きくないことが原因と考えられた。そこで今年度は、ネガフォトレジストを用いて再度フォトリソグラフィ工程の条件最適化を行い、白金薄膜のリフト・オフ時の問題解決を図った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

レーザー描画装置(DWL66FS Heidelberg Instruments)、フォトリソグラフィ装置(K310P100S 共和理研社)

【実験方法】

レーザーリソグラフィを用いて 3 インチの blanks mask に CAD で設計したネガフォトレジスト用 mask pattern を描画し、Cr エッチングを行い、フォトマスクを作製した。

次に、フォトリソグラフィ工程の条件を最適化する目的で、誘電体基板上にネガフォトレジスト(ZPN1150)を塗布し、露光及び現像時間を変えながら、レジストパターンの成形状態を顕微鏡で観察した。その後、白金薄膜を堆積し、リフト・オフを行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

昨年度と同様に blanks mask への mask pattern の描画と Cr エッチングは、既に本装置で最適化されたパラメータを使用して行った。そのため、特段の条件調整なしで設計通りのフォトマスクを作製できた。

フォトリソグラフィ工程は、スピコート回転数 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 秒で行うことで、パターンが正確に転写できることが分かった。

作製したパターン上に、厚み 10 nm の白金薄膜を電子ビーム蒸着法で堆積し、リフト・オフを行った。その結果、パターンの全領域において欠陥なく白金細線構造が作製できることがわかった。

今後、複数の電極構造を作製し、薄膜の温度変化の直接測定を実際に行う予定である。

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0043
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 高品位鉄系超伝導薄膜の MBE 成長およびデバイス作製
 Program Title (English) : MBE growth and device fabrication of iron-based superconductors
 利用者名(日本語) : 荒井健太、阿部晃大、大村泰斗、畑野敬史、生田博志
 Username (English) : K. Arai, A. Abe, T. Ohmura, T. Hatano, H. Ikuta
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

新規高温超伝導体として注目を集める鉄系超伝導体 NdFeAs(O,F)の高品位薄膜の成長に取り組むとともに、粒界接合、トンネル接合や、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ(EDLT)を作製した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

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

【実験方法】

薄膜成長には分子線エピタキシー(MBE)法、薄膜評価には X 線回折、抵抗率測定、オージェ電子分光法による組成の深さ分析等を用いた。また、ナノテク PF にて微細加工を行い、接合や EDLT を作製した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

NdFeAs(O,F)は鉄系超伝導体で最高の超伝導転移温度 T_c を有するため、高い関心を集めている。しかし単結晶や薄膜成長が困難であり、報告例が限られている。我々は MBE によりバルク試料に匹敵する高い T_c を有する超伝導薄膜の作製に成功した。超伝導発現に必要なフッ素ドーピングには、母相 NdFeAsO 薄膜上に NdOF 層を堆積してフッ素を拡散する手法を用いた。積層型の超伝導接合の作製には、この NdOF 層をイオンミリングで除去したうえで、絶縁層と対向電極を堆積した。トンネル接合では絶縁層が重要であるため、様々な材料と厚みを変えて接合を作製した。

Fig. 1 に、絶縁層として 3 nm の CaF₂ 層を用いた接合の微分コンダクタンス曲線を示す。ゼロバイアス付近でアンドレーエフ反射による微分コンダクタンス増大が観測され、障壁高さが比較的小さいことがわかる。さらに、Blonder らにより提唱されたモデル[1]

を 2 ギャップ系に拡張してフィッティングした。ここから得られたギャップエネルギー (図中に記載) Δ_1 は光電子分光で報告された超伝導ギャップと対応している。一方、 Δ_2 はかなり大きな値を持ち、超伝導を媒介するボゾンに対応する可能性がある。また、薄膜の一部をミリングして断面にランプエッジ型の接合も作製した。その結果、 Δ_1 に対応するギャップ構造が観測され、面内での異方性が小さいことが分かった。ここから、ギャップ関数にノードがないことが示唆される。

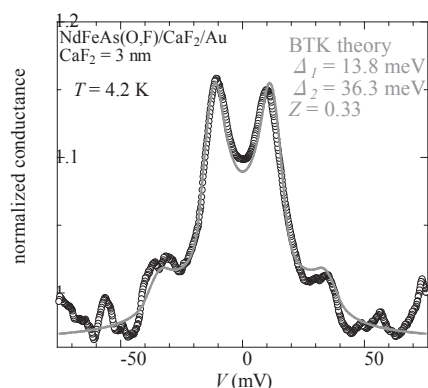


Fig. 1 Normalized conductance as a function of bias voltage of a NdFeAs(O,F)/CaF₂/Au junction.

4. その他・特記事項(Others)

[1] G. E. Blonder *et al.*, Phys. Rev. B **25** (1982) 4515

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 大村泰斗他 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 平成 28 年 9 月 14 日.
- (2) T. Urata *et al.*, 29th International Symposium on Superconductivity 平成 28 年 12 月 14 日.
- (3) 浦田隆弘他 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 平成 29 年 3 月 15 日.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0044
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) : 魚住信之¹⁾, チャン ディ²⁾
Username (English) : N. Uozumi¹⁾, D. Chang²⁾
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

1. 概要(Summary)

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.

2. 実験(Experimental)

【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, Deep Si エッチング装置, ウエハ接合装置.

【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.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

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

4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者:
新井 史人(名古屋大学大学院工学研究科)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) D. Chang, S. Sakuma, T. Hasegawa, N. Uozumi, and F. Arai, ロボティクス・メカトロニクス講演会 2016, 平成 28 年 6 月 10 日

6. 関連特許(Patent)

なし.

課題番号 : F-16-NU-0045
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 水晶振動式 MEMS プローブを用いた卵細胞の非侵襲活性評価への挑戦
Program Title (English) : Evaluation of egg cell activity by quartz crystal cantilever
利用者名(日本語) : 佐久間臣耶, 中原 康
Username (English) : S. Sakuma, K. 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 Eng., Nagoya University

1. 概要(Summary)

振動誘起流れにより卵細胞を非接触で位置・姿勢制御し、カンチレバー構造を有する MEMS プローブを製作し、卵細胞の力計測を行う。そのため、マイクロ構造体を有するマイクロ流体チップを施策して、位置・姿勢制御システムを構築する。さらに高感度・高剛性な水晶振動式 MEMS プローブを設計・試作する。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナー Suss MA-6, レーザ描画装置一式 mPG101-UV, スパッタリング装置一式 E-200S, ICP エッチング装置 RIE-800, ダイシングソー DAD522

【実験方法】

○マイクロ構造体を有するマイクロ流体チップの作製

レーザ描画装置を用いてフォトマスクを作製し、フォトマスクを用いてガラス基板上に成膜したフォトレジストに、マスクアライナーでパターン転写を行う。現像後、フォトレジストでできたマイクロ構造体が作製される。

○水晶振動式 MEMS プローブの作製

ICP エッチング装置を用いてシリコンウェハを貫通加工することでステンシルマスクを作製する。水晶基板上に作製したステンシルマスクを重ね、スパッタリング装置を用いて Cr 及び Au のスパッタリングを行うことで、電極の成膜を行う。さらに、製膜した金属膜を用いて原子拡散接合により水晶基板同士の接合を行い、多層構造を形成する。その後、ダイシングソーを用いて切り分けることでセンサを作製する。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製したマイクロ流体チップに、ピエゾステージを用いて振動を印加することで、振動誘起流れの現象観察した。

直径 1 μm のマイクロビーズを用いて流線を可視化し、局所流れが生じていることを確認した。また、卵細胞と同程度の大きさを持つ、直径 100 μm のマイクロビーズが、3本のマイクロピラーの中心でトラップされることを確認した。これらにより、振動誘起流れを用いて、対象物を局所流れの中に引き込み、さらに局所回転させることで姿勢を変化させることに成功した。

作製した水晶振動式 MEMS プローブはスパッタリング装置を用いた原子拡散接合により多層構造を持ち、これにより振動子をパッケージング可能で水中計測が可能である。また、センサとしての力の最小分解能は、0.73 μN を達成した。今後は、マイクロ流体チップを用いた卵子姿勢制御システムと水晶振動式 MEMS プローブを用いた力計測システムを統合し、姿勢制御を含めた卵子の力計測を行う。

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 中原康, 佐久間臣耶, 新井史人, “卵子の機械的特徴量計測のためのクレードルチップ”, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第 33 回研究会, pp. 82, 平成 28 年 4 月 26 日

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0046
利用形態 : 共同研究
利用課題名(日本語) : オープンチップを用いた超高速細胞分取システムの開発
Program Title(English) : Development of ultra-high throughput cell sorting system using open chip
利用者名(日本語) : 飯野敬矩¹⁾, 笠井宥佑²⁾
Username(English) : T. Iino¹⁾, Y. Kasai²⁾
所属名(日本語) : 1) 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科
: 2) 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation(English) : 1) Graduate School of Material Science, Nara Institute of School and Technology
: 2) Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

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た細胞の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, レーザー描画装置一式, 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, ダイシングソー装置, Deep Si Etcher, 段差計, デジタルマイクロスコープ一式

【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ー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 をパターンニングし, 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ンニングし, 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する.

作製したマイクロ流体チップを用いて, 倒立顕微鏡上で細胞の自家蛍光を検出してソーティングを行う.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

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細胞のソーティングを行ったところ, 流速 2 m/s で流れる細胞の自家蛍光を検出してソーティングすることに成功した.

4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者:

新井 史人(名古屋大学大学院工学研究科)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Y. Kasai, S. Sakuma, T. Hayakawa, F. Arai, 27th 2016 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nov. 30, 2016
- (2) 佐久間臣耶, 笠井宥佑, 早川健, 新井史人, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第 34 回研究会, 平成 28 年 5 月 22 日.
- (3) 笠井宥佑 他 2 名, 第 34 回日本ロボット学会学術講演会, 平成 28 年 9 月 7 日.
- (4) 笠井宥佑, 佐久間臣耶, 早川健, 新井史人, 第 17 回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会平成 28 年 12 月 13 日.

6. 関連特許(Patent)

- (1) 「オンチップ細胞分取方法」, 細川陽一郎, 飯野 敬矩, 合田圭介, 新井史人 他 9 名, 日本国特許出願 2015- 169462, 2015/8/28
- (2) 「細胞分取装置」, 佐久間臣耶, 早川健, 新井史人, 日本国特許出願 2016-053233, 2016/3/17

課題番号 : F-16-NU-0047
利用形態 : 共同研究
利用課題名(日本語) : 生体模倣眼球モデルの作製
Program Title (English) : Fabrication of bionic eye model
利用者名(日本語) : 荒木章之¹⁾, 染矢雄成²⁾, 小俣誠二²⁾
Username (English) : A. Araki¹⁾, Y. Someya²⁾, S. Omata²⁾
所属名(日本語) : 1) 東京大学医学部附属病院 眼科・視覚矯正科
: 2) 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : 1) The University of Tokyo Hospital
: 2) Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

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, 原子間力顕微鏡, 段差計, デジタルマイクロスコープ

【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。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

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)。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)。

4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者:

新井 史人(名古屋大学大学院工学研究科)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Y. Someya, S. Omata, T. Hayakawa, M. Mitsuishi, N. Sugita, K. Harada, Y. Noda, T. Ueta, K. Totsuka, F. Araki, H. Aihara, F. Arai, 27th 2016 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nov. 30, 2016
- (2) 染矢雄成, 小俣誠二, 早川健, 光石衛, 杉田直彦, 原田香奈子, 野田康雄, 上田高志, 戸塚清人, 荒木章之, 相原一, 新井史人, 第 25 回日本コンピュータ外科学会大会, 平成 28 年 11 月 27 日

6. 関連特許(Patent)

- (1) 小俣誠二, 早川健, 佐久間臣耶, 新井史人, “内境界膜剥離モデルおよびその利用”, 特願 2016-227731, 平成 28 年 11 月 24 日。

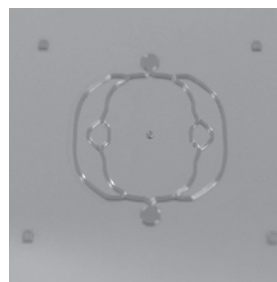


Fig.1 Snapshot of a resist pattern of a blood vessel model.

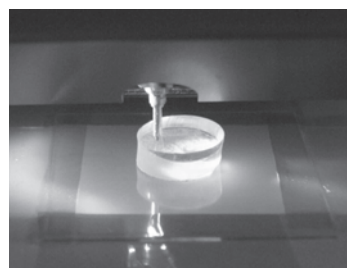


Fig. 2 Snapshot of surface profile measurement of a soft material using a profilometer.

課題番号 : F-16-NU-0048
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 physical property measurement technology for Bionic Humanoid
利用者名(日本語) : 荒木章之¹⁾, 長谷川敬晃²⁾, 佐久間臣耶²⁾
Username(English) : A. Araki¹⁾, N. Hasegawa²⁾, S. Sakuma²⁾
所属名(日本語) : 1) 東京大学医学部付属病院 眼科・視覚矯正科
: 2) 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation(English) : 1) The University of Tokyo Hospital
: 2) Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

リアリティの高い人体シミュレータの実現のためには、対象疾患部位の生体組織の物理特性を精密に計測し、忠実に再現することが求められている。そこで、微小生体組織物理特性計測[1, 2]のために、薄膜組織片計測デバイスおよび水晶振動式力センサを作製するため、名古屋大学微細加工プラットフォームを利用し、計測に必要な MEMS デバイスの加工を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ: SUSS MICRO TEC AG 製 MA-6, レーザ描画装置: HEIDELBERG 製 MPG101-UV, スパッタリング装置: キヤノンアネルバ製 E-200S, ICP エッチング装置: サムコ製 RIE-800, 高精度電子線描画装置: 日本電子(株)製 SPG-724, ダイシングソー: DISCO 製 DAD522

【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。まずレーザ描画装置を使用して露光用のマスクを製作する。ステンシルマスクを製作のためレジストをシリコンにマスクアライナを用いてフォトリソグラフィを行い、パターニングする。その後 ICP エッチング装置を用いてシリコンの深堀加工を行う。水晶ウェハの両面にスパッタレジストを用いたパターニングの後にエッチングしてメタルマスクを形成し、弗酸によるエッチングを行う。その後、振動子部分に電極を形成してウェハ同士を原子間力接合による常温接合でパッケージングする。ダイシングソーで水晶ウェハを分割することで水晶振動子の一括作製を行った。また計測対象の観察を電子線描画装置によって行った。水晶振動子にプリント基板から製作した発振回路を接続して水晶振動子を発振させて発振周波数の変化から加えられた応力を計測する。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製した水晶振動子を使用したセンサのキャリブレーションを行った結果、従来のセンサに比べて分解能が 4.5 倍に向上していることが確認できた。また作製したセンサを用いて生体組織の機械的特徴量計測を行った。

今後の展開として薄膜組織片計測デバイスの製作及び生体組織の機械的特徴量の計測・評価を行うことで人体シミュレータへ物理特性を反映させることでよりリアリティの高いモデルを実現する。

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] Ayaka Sato, Shinya Sakuma, Nobuhiko Kojima, Fumiya Tao and Fumihito Arai, *Proc of Micro TAS 2016*, pp. 1382-1383.
[2] 室崎裕一, 佐久間臣耶, 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 2016
・共同研究者:
新井 史人(名古屋大学大学院工学研究科)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) N. Hasegawa, S. Sakuma, A. Sato, F. Arai, 27th 2016 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nov. 30, 2016.

6. 関連特許(Patent)

- (1) 小俣誠二, 早川健, 佐久間臣耶, 新井史人, “内境界膜剥離モデルおよびその利用”, 特願 2016-227731, 平成 28 年 11 月 24 日.

課題番号 : F-16-NU-0049
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : トップダウン・ボトムアップ統合オンチップ細胞計測システム
Program Title (English) : Integrated on-chip cell measurement system
利用者名(日本語) : 小俣誠二, 高木慶祐
Username (English) : S. Omata, K. Takagi
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

ある種の細胞の分化・増殖と培養環境は密接に関連している。細胞の成長と培養環境との相互作用を調査するために、高い空間分解能で3種のパラメータを時間遅れ無く同時に計測できる蛍光センサのアレイの作製を試みた。センサの材料は、ポリエチレングリコールジアクリレート(PEG-DA)という親水性の紫外光硬化性樹脂を用いた。計測対象のパラメータはカルシウムイオン濃度・pH・温度であり、それぞれ蛍光試料は、Fluo-3・FITC・I・

Lumidot480を用いた。このPEG-DAに蛍光試料を配合させ、名古屋大学先端技術研究センターのマスクアライナーを利用して、蛍光センサピラーの作製に成功した。3種それぞれの蛍光センサピラーの干渉を避けるために、3段露光を行った。直径10 μm の円形、一辺10 μm の正方形のピラーを5 μm 間隔で作製することに成功した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナー Suss Micro Tec AG 製 MA-6

【実験方法】

洗浄し、シラン化処理によってPEG-DAとの接着性を強めたスライドガラス(厚み0.3 mm)をステージにセットする。ピラーのパターンが描画されたフォトマスクをセットし、スライドガラス上にマイクロピペットを用いて蛍光試薬入りのPEG-DA(光硬化開始剤:5%)を5 μm ほど塗布し、アライメント後(アライメント間隔10 μm 程度)、フィルター無しで30秒程露光する。露光の際、ステージのバキュームはOFFにしている。これは、未硬化のPEG-DAの吸引を防ぐためである。露光後、未硬化のPEG-DAを洗い落とすために、純水でスライドガラスを十分に洗浄する。3種類の蛍光センサを作製するので、この工程を三回繰り返す。最後に1~2時間ほど、エタノールで洗浄する。これは、

蛍光試料の溶媒であるDMSOを溶解させるためである。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製した蛍光センサピラーの顕微鏡画像をFig.1に示す。直径10 μm の円形、一辺10 μm の正方形のピラーを5 μm 間隔で作製することに成功した。パラメータの区別はセンサの形と位置によって行う。センサの較正の結果、それぞれのセンサが他の蛍光試料と干渉せずに目的のパラメータの計測が可能であることを確認した。

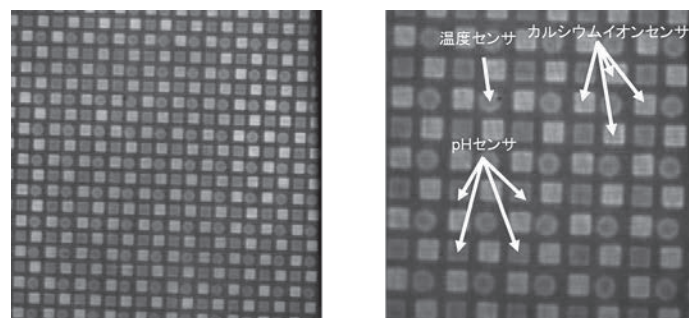


Fig. 1 Fluorescence image of fabricated fluorescence sensor pillar array.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) K. Takagi, H. Maruyama, T. Masuda, O. Suzuki, F. Arai, 27th 2016 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nov. 30, 2016.
- (2) 高木慶祐, 丸山央峰, 益田泰輔, 鈴木治, 新井史人, 第29回バイオエンジニアリング講演会, 平成29年1月20日

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0050
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 立体造形による機能的な生体組織造形技術の開発
Program Title (English) : Construction of Functional Biological Tissues by 3D Fabrication
利用者名(日本語) : 益田泰輔, 金 允勲
Username (English) : T. Masuda, T. Kim
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

多層構造を有するチューブ状(円管状)組織構築を可能とする高速アセンブリ技術を利用して小口径血管モデルを作製する。小口径血管モデルの支持体として東レが開発した生分解性ポリマーを用いて、力学強度(ヤング率 0.4 MPa)、血圧耐性(内圧 80 mmHg)を有する小口径血管モデルの構築を検討する。また、拍動印加型循環培養システムを構築し、作製した小口径血管モデルを長期培養し、弾性線維形成の誘導評価を行う。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

蛍光バイオイメージング装置一式 ニコン製 A1RSI-N,
高精度電子線描画装置一式 日本電子(株)製
SPG-724

【実験方法】

生分解性のポリマーである PLCL を用いてチューブ形状のスキヤホールドを作製し、その内側表面に LBL (Layer-by-Layer) 法によって細胞を積層させる展開積層バイオアセンブリを用いて血管様多層構造チューブの作製を行った。作製した血管様多層構造チューブは「蛍光バイオイメージング装置 共焦点レーザ顕微鏡システム ニコン製 A1RSI-N」を用いて観察を行った(Fig.1)。また「高精度電子線描画装置 日本電子(株)製 SPG-724」を用いて、PLCL スキヤホールドや細胞の形態観察を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

マウス平滑筋細胞株を用いて、チューブ状血管モデルを試作した。さらに拍動印加型循環培養システムを構築し、チューブ状血管モデルへ脈動流を模倣した力学刺激培養を行った。拍動印加型循環培養システムは培養器、遠心ポンプ、流量計、圧力センサ、リザーバーから構成され、生体内と同じ最大 1 Pa のせん断応力がかかるように、最高圧 130 mmHg、最低圧 80 mmHg を与えるものとし血管の脈動流を再現させた。さらに、2 種類の圧力波形(流

量制御タイプ、圧力制御タイプ)を準備し、脈動印加と弾性線維形成の関係を評価した。拍動印加培養後、チューブ状血管モデルの全 RNA を抽出し、弾性線維形成マーカーであるタンパク質 (FBN1, FBN2, Elastin) の発現量を RT-PCR を用いて、上記有用性を評価した。チューブ状血管モデルを用いて、この圧力制御タイプ(生体類似波形)で最高圧が 130 mmHg、最低圧が 80 mmHg になる条件で 2 日培養したところ、静置培養、流量制御タイプ(台形波形)と比べ FBN1, FBN2 の発現量が増加した。Elastin では静置培養と比べ有意な増加は見られなかったが、流量制御タイプと比べると有意に発現した。

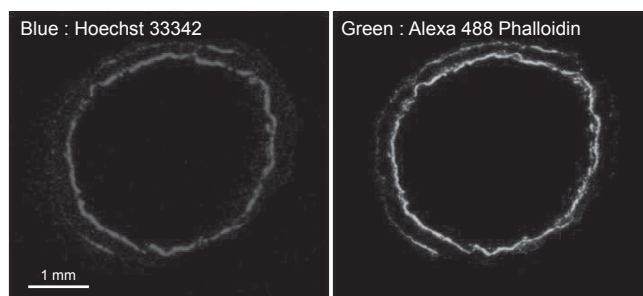


Fig.1 Cross-sectional photographs of tubular blood vessel made smooth muscle cells.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 益田泰輔, 浮亀光弘, 松崎典弥, 明石満, 横山詩子, 新井史人, ロボティクス・メカトロニクス講演会 2016, 平成 28 年 6 月 10 日

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0051
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 蓄電池代替、埋め込み超伝導蓄電コイル積層体の研究開発
 Program Title (English) : Compact SMES with a Superconducting Film in a Spiral Trench on a Si-Wafer Formed by MEMS Technology with Possible High Energy Storage Volume-Density Comparable to Those of Rechargeable Batteries
 利用者名(日本語) : 足立和宏
 Username (English) : K. Adachi
 所属名(日本語) : 名古屋大学未来社会創造機構
 Affiliation (English) : Institute of innovation for Future Society, Nagoya University

1. 概要(Summary)

SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage)は超伝導材料を用いて作成し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、この中に超伝導材料を埋め込むことで超伝導コイルを作製することができる。この超伝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。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡、段差計

【実験方法】

超伝導材料として金属系より高温での超伝導材料である YBCO のシリコン基板上での形成を試みた。シリコン基板上に YBCO の配向性の高い CeO₂ 層を形成したウェーハに市販の MOD(Metal Organic Decomposition) 溶液をディッピングした後、煅焼・本焼を行った。コイルの断面形状を確認するために走査型電子顕微鏡を使用した。又、超伝導膜の厚さを確認するために段差計を使用した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製したコイルの断面の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。コイル形成としては、剥離はあるところも見られるが、X 線回折のピークから、一部 YBCO の結晶成長を確認出来ている。作成したコイルでは、超電動性の確認には、至らなかったが、超伝導材料に金属系材料として

NbNを用いたコイル構造では、超伝導性が確認出来ている。高温超伝導材料 YBCO の本構造への適用を継続して進めている。



Fig. 1 SEM photographs of superconducting film in spiral trench of Si wafer.

4. その他・特記事項(Others)

- ・NEDO:蓄電池代替、埋込み超伝導蓄電コイル積層体の研究開発
- ・科研費:Grant Number 26289074

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) N .Iguchi et al., 1st Asian ICMC-CSSJ 50th Kanazawa, 10th Nov.2016

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0052
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 蓄電池代替、埋め込み超伝導蓄電コイル積層体の研究開発
 Program Title (English) : Compact SMES with a Superconducting Film in a Spiral Trench on a Si-Wafer Formed by MEMS Technology with Possible High Energy Storage Volume-Density Comparable to Those of Rechargeable Batteries
 利用者名(日本語) : 鈴木康広
 Username (English) : Y. Suzuki
 所属名(日本語) : 名古屋大学未来社会創造機構
 Affiliation (English) : Institute of innovation for Future Society, Nagoya University

1. 概要(Summary)

SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage)は超伝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、この中に超伝導材料を埋め込むことで超伝導コイルを作製することができる。この超伝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。

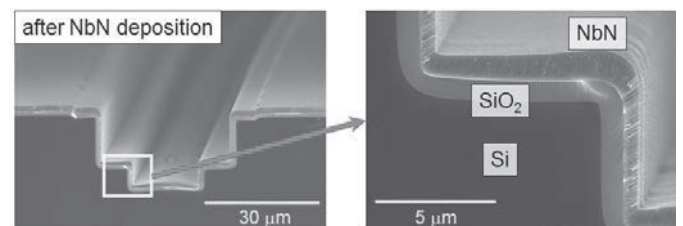


Fig. 1 SEM photographs of superconducting film in spiral trench of Si wafer.

その後導電層として Cu を埋め込んで作製したコイルは Fig. 2 に示すような超伝導特性を示した。

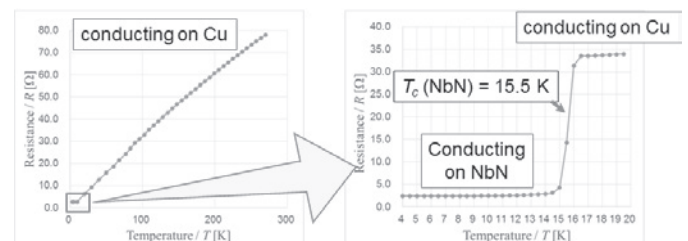


Fig. 2 Superconductive characteristics of spiral coil.

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、フォトリソグラフィ装置、走査型電子顕微鏡、段差計、走査型電子顕微鏡 S4300

【実験方法】

シリコン基板上に結晶方向が揃った超伝導材料を成膜するためにバッファ層として CeO₂ 層が必要であり、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。コイル形状をシリコン基板上にパターニングするためにフォトリソグラフィ装置を使用した。コイル形状を確認するために走査型電子顕微鏡 2 種類を使用した。超伝導膜の厚さを確認するために段差計を使用した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製したコイルの断面の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。超伝導材料がシリコン基板の溝の中埋め込まれていることを確認できた。

4. その他・特記事項(Others)

- NEDO: 蓄電池代替、埋込み超伝導蓄電コイル積層体の研究開発
- 科研費 : Grant Number 26289074

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

Y. Suzuki et al., 1st Asian ICMC-CSSJ 50th Anniversary Conference, **1B-p06**, November 7th-10th, 2016.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0053
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 細胞培養マイクロデバイスの開発
Program Title (English) : Development of Cell Culture Microdevices
利用者名(日本語) : 清水一憲, 今泉裕, 山岡奈央, 片山碧
Username (English) : K. Shimizu, Y. Imaizumi, N. Yamaoka, M. Katayama
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation(English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

医薬品開発プロセスにおいて、平面培養細胞実験や動物実験などの非臨床試験が実施されているが、ヒトの生理現象を正確に再現できていないと考えられていることから、それらに代わる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、骨格筋細胞と神経細胞を位置制御し、それらの細胞に対して、化学・物理刺激を負荷することが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。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

レーザー描画装置、フォトリソグラフィ装置、パリレンコーティング装置一式

【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 3050(MicroChem)をスピンコートし、薄膜を形成した。その後、ホットプレートを用いて、100°C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°C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 3050を除去した。

上述の方法で作製した鋳型を用いて、マイクロデバイスを作製した。ポリジメチルシロキサン(PDMS)を鋳型上に注ぎ、75°C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。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製した細胞培養マイクロデバイスを用いて、運動神経細胞と骨格筋細胞の共培養を行い、デバイス内での神経筋接合部(Neuromuscular junction: NMJ)の形成を目指した。まずヒトiPS由来運動神経細胞を片側の細胞培養部に播種した。数日間培養後、もう片方の細胞培養部に骨格筋細胞を播種し、分化誘導培養を行った。経時的に観察を行い、神経軸索が分化した骨格筋細胞まで到達したことを確認した。蛍光免疫染色を行った結果、NMJが形成されていることが明らかになった(Fig.1)。今後、さらにデバイスと培養プロセスの改良を行い、効率的なNMJ形成の達成を目指す。

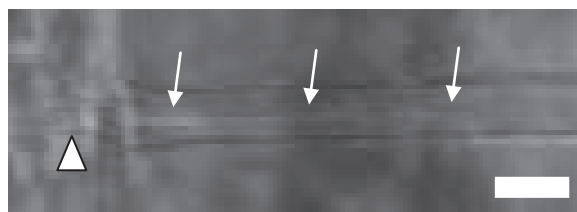


Fig.1 NMJ observed in the device.
(White arrow) A single axon observed in the microchannel. (White arrow head) NMJ observed in the micro-cell culture chamber. Scale bar: 5 μ m

4. その他・特記事項(Others)

・科研費 若手 A(26709062)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0054
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 医用材料の微細形態と組成の分析
Program Title (English) : Analyses of microstructure and composition of biomaterials
利用者名(日本語) : 鳴瀧彩絵, 大槻主税
Username (English) : A. Narutaki, C. Ohtsuki
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

エラスチン類似ポリペプチド(Elastin-Like Polypeptide; ELP) は、細胞外マトリックスタンパク質であるエラスチンに見られるアミノ酸配列を含む人工ポリペプチドであり、自己集合性やエントロピー弾性を示すユニークな材料として注目されている。なかでも、エラスチンのアミノ酸配列に見られる2種類の特徴的な疎水性ドメインを単純化したブロックポリペプチドである ELP-1 は、45 °C の条件で、水中で数珠状のナノファイバーへと自己集合する性質を持つ¹⁾。本研究では、ELP-1 の細胞足場材料としての応用に向け、生理学的温度(37 °C) の水中におけるナノファイバー形成能を調べた。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

原子間力顕微鏡

【実験方法】

ELP-1 粉末を 20 μM (M: mol·dm⁻³) の濃度で純水に溶解して 37 °C で7日間保持した。この溶液をマイカ基板に滴下して 37 °C で自然乾燥したのち、殺菌灯にて1時間滅菌を行った。この試料について AFM で観察した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

得られた集合体の AFM 像を Fig. 1 に示す。曲がりくねったナノファイバーが形成されており、ファイバー径は約 40 nm であった。45 °C で形成されるナノファイバー¹⁾と比較すると数珠状の形態はやや不明瞭であった。別に測定した円二色性スペクトルにより、37 °C への加温により、ファイバー形成の駆動力となる β-sheet 構造の形成が確認されたことから、ファイバー形成は水中で起きていることが示唆される。生理学的温度においても細胞外マトリックスに類似したファイバー状組織体を得られたことから、ELP-1 は細胞足場材料として有用であると期待される。

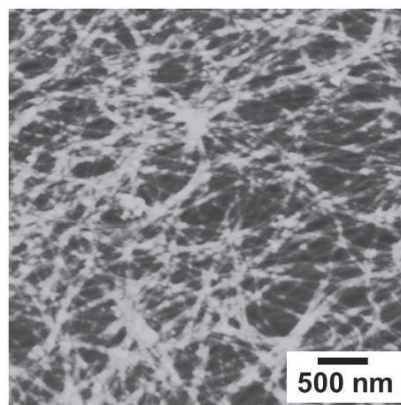


Fig.1 AFM image of the nanofibers of ELP-1.

4. その他・特記事項(Others)

【参考文献】

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

【競争的資金】

- 1) JSPS 科研費若手研究 A(16H05911).
- 2) 公益財団法人コスモロジー研究振興財団第 26 回研究助成.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- 1) 鳴瀧彩絵, Duc H. T. Le, 久保田紀城, 筒井陽子, 湯川博, 馬場嘉信, 大槻主税, 第 65 回高分子討論会, 平成 28 年 9 月 14~16 日.
- 2) Aya Sugawara-Narutaki, Duc H. T. Le, Noriki Kubota, Chikara Ohtsuki, The 3rd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, October 16-19, 2016.
- 3) 鳴瀧彩絵, Duc H. T. Le, 安永佐和子, 筒井陽子, 湯川博, 馬場嘉信, 大槻主税, 日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2016, 平成 28 年 11 月 21~22 日.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0055
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究
 Program Title (English) : Study of Growth and evaluation of micro-structure GaN
 利用者名(日本語) : B. Siyoung, 天野 浩
 Username (English) : B. Siyoung, H. Amano
 所属名(日本語) : 名古屋大学未来材料・システム研究所
 Affiliation (English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

1. 概要(Summary)

窒化物半導体は青色発光ダイオードに代表される光デバイスに利用されてきている。窒化物半導体は一方で、電子デバイスとしてもその物性から注目を集めている。高耐圧デバイスの作製に向けて多くの研究がなされているが、GaN では残留キャリア密度を下げられないため、10kV 程度の耐圧が実現されていない。SJ 構造によると、電界を均一化出来るためこのような高耐圧が可能になると考えられる。SJ 作製においては、通常イオン注入やエッチングが用いられるが、窒化物半導体ではこれらの技術が確立されていない。そこで、本研究ではナノコラム構造を成長し埋め込むことにより SJ 構造の作製を目指す。特に pn 接合作製に関して、Mg ドーピングによる埋め込み構造の可否に関して調査を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査電子顕微鏡

【実験方法】

サファイア基板に成長した GaN テンプレートの上に、スパッタリングを用いて SiO₂ 膜を堆積し、ナノインプリントによりドットパターンを作製した。結晶成長は TMGa 及び NH₃ を原料とし、III 族、V 族を交互に供給する ALE 成長により行った。ナノワイヤを成長後続けて TMGa+NH₃ に加えて EtCp₂Mg を導入し、Mg ドーピングを行い p 型 GaN の作製を試みた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 にサファイア上 GaN テンプレート上へ成長したナノワイヤと、コアシェル構造の鳥瞰 SEM 像を示す。これまでに示してきたように、400nm 径のナノワイヤを MOVPE により成長することが可能である。ナノワイヤの長さは 1 μ m 程度と短いですが、これまでに 10 μ m 超の成長が可能であることを示してきており、SJ 構造への応用が期待される。Fig.1 は n-GaN/p-GaN のコア/シェル構造を示している。埋最終的にナノワイヤを埋め込む構造を目指しているため、横方向成長を促進可能な低温成長を試みている。そのため、表面での原料種の拡散長の低下から、マス

ク表面に多結晶が析出した。また、表面を見ると、モフォロジーが乱れている部分が観測される。これも低温成長による面間拡散の影響により、ナノワイヤ表面での原料の供給分布のムラが出来ている事によると考えられる。さらに Mg を供給することで拡散長が変化することから、条件の最適化が必要であることが分かった。今後、成長条件の最適化を図っている予定である。得られたコアシェル構造の断面 SEM 像を観察したところ、周りに明るい部分、芯に暗い部分と、明瞭なコントラストが見られた。p 型層は明るいコントラストとして観測されるため、このコントラストが芯に n 型の GaN を持つ、pn 接合コアシェル構造となっていると考えられ、本手法により、コアシェル構造の実現が可能であったと言える。

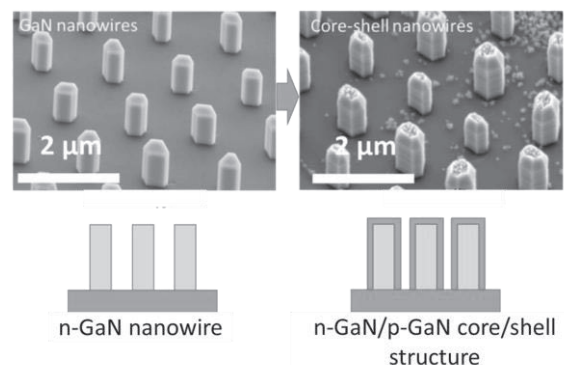


Fig.1 n-GaN nanowire and n-GaN/p-GaN core/shell nanowire.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) S.Y. Bae, J.W. Min, H.Y. Hwang, K. Lekhal, H.J. Lee, Y.D. Jho, D.S. Lee, Y.T. Lee, N. Ikarashi, Y. Honda, H. Amano H.. Sci Rep. (2017), 7, 45345.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0057
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : セラミックス材料の EBIC 測定
Program Title (English) : EBIC imaging of ceramic materials
利用者名(日本語) : 徳野剛大, 川北美香
Username (English) : T. Tokuno, M. Kawakita
所属名(日本語) : 株式会社デンソー
Affiliation (English) : DENSO CORPORATION

1. 概要(Summary)

セラミックス材料の電位勾配を測定するために、セラミックス材料上の電極からワイヤボンディングによりワイヤを引出し、EBIC(Electron Beam Induced Current)測定を実施する。

2. 実験(Experimental)

【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ドディング社製 S4300

【実験方法】

セラミックス材料を□5mm、厚み 3mm のサイズにカットし、その上にフォトリソグラフィーを用いて□100 μ m の電極を蒸着した。セラミックス材料を□12mm のプリント配線板に接着剤で固定し、セラミックスサンプル上の電極からプリント基板上電極までワイヤボンディングを実施した(Fig.1)。以上の準備をデンソー内で実施した上で、名古屋大学保有の電子顕微鏡内にサンプルをセットし、EBIC 測定を実施した。

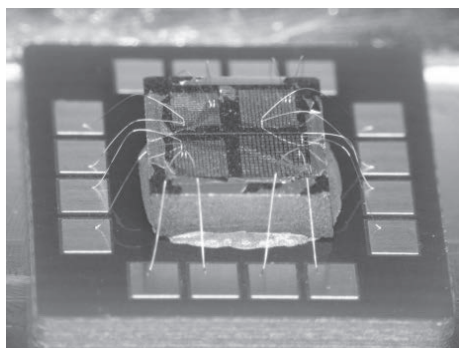


Fig.1 Sample image.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

EBIC 測定の結果を Fig.2 に示した。Fig.2 の左図には EBIC 測定を実施した場所の SEM 像を示した。セラミック

ス材料上の電極上にワイヤボンディングされている様子が示されている。電子線を照射した際に流れる誘起電流を検出することにより Fig.2 の右図には EBIC 像が現れることを狙ったが、今回の測定では EBIC 像は得られなかった。EBIC 像が得られなかった理由は、セラミックス材料中に電位差が存在しなかったためと推定される。

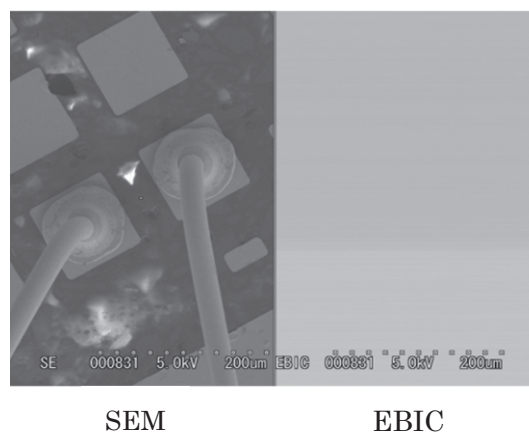


Fig.2 SEM image and EBIC image

4. その他・特記事項(Others)

・EBIC 測定を実施するに当たりまして、ご指導・ご尽力を頂きました岸本茂先生に感謝します。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0062
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名 (日本語) : Si-Ge 系スーパーアトム構造のセルフアライン集積による光・電子物性制御
 Program Title (English) : Formation of Self-Aligned Super-Atom-like Si-Ge based Quantum Dots and Characterization of Their Optical and Electrical Properties
 利用者名 (日本語) : 山田健太郎, 高磊, 牧原克典
 Username (English) : K. Yamada, G. Lei, K. Makihara
 所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要 (Summary)

高さ 300nm、幅 400nm の Si 細線上に Ge コア Si 量子ドットを高密度 ($\sim 2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$) ・一括形成することができ、EL 測定においては、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。

2. 実験 (Experimental)

【利用した主な装置】

X 線光電子分光装置、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 400nm のライン&スペース構造を形成し、RCA 洗浄後、1000°C、2%O₂ 中で膜厚 3.5nm の酸化膜を形成した。その後、希釈 HF 処理を施した後、SiH₄ ガスおよび GeH₄ ガスを用いた LPCVD により Ge コア Si 量子ドットを自己組織化形成した。次に、リモート O₂ プラズマにより $\sim 2\text{nm}$ のラジカル酸化膜をドット表面に形成した。尚、スーパーアトム構造の形成は X 線光電子分光および走査型電子顕微鏡により確認した。この一連のプロセスを 3 回繰り返して、Ge コア Si 量子ドット/SiO₂ 多重集積構造を形成した。その後、上部および下部電極として Al 電極を真空蒸着した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

基板温度 560°C、SiH₄ ガス圧力 0.5Torr で LPCVD を行った結果、ライン幅 400nm (スペース幅 400~1000nm) 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 ($\sim 2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$) 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 $\sim 400\text{nm}$ 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: $\sim 6\text{nm}$) を形成し、Al 電極を形成した LED 構造 (Inset in Fig. 1) 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 0.75eV 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。

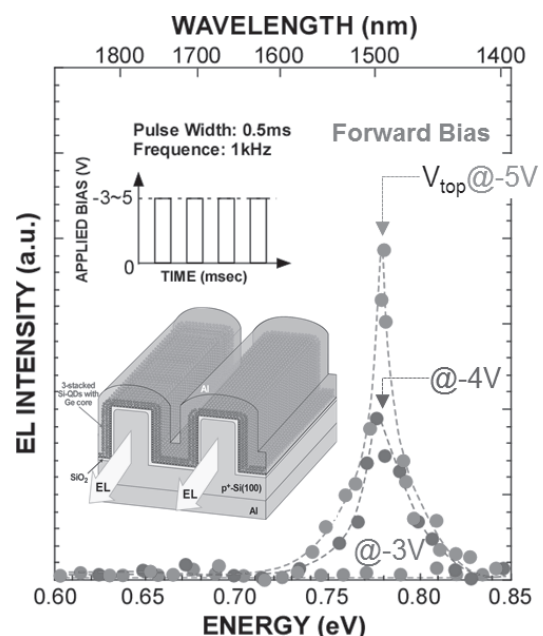


Fig. 1 Room temperature EL spectra of LEDs with 3-stacked Si-QDs with Ge core. Schematic illustration of LED structure with the 3-stacked Si-QDs with Ge core is shown in the inset.

4. その他・特記事項 (Others)

・科学研究費補助金 基盤 (S)

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

(1) 高磊、池田弥央、山田健太郎、牧原克典、大田晃生、宮崎誠一、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、平成 29 年 3 月 15 日

6. 関連特許 (Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0063
利用形態 : 技術相談
利用課題名(日本語) : フォトカソード用半導体の技術開発と透過型電子顕微鏡観察への応用
Program Title (English) : Development of semiconductor photocathodes and its application to transmission electron microscopy
利用者名(日本語) : 小泉 淳
Username (English) : A. Koizumi
所属名(日本語) : 株式会社 Photo electron Soul
Affiliation (English) : Photo electron Soul Inc.

1. 概要(Summary)

半導体フォトカソードは、従来の電界放出型と同等以上の小さなエネルギー分散を有する電子源である。外部からの入射光によりビーム電流を発生させる原理を生かし、短パルス・高ピーク電流を両立させるなど、多彩な特性を持つ電子ビーム生成を容易に制御することができる。電子顕微鏡においては、従来の電界放出型の電子源では困難な高品質・高電流パルス電子線を利用できることから、観察時の電子線照射による試料加熱と、それに伴う試料破壊を抑制できる。また、外部から半導体フォトカソードへの入射光強度を変えることによって、試料に照射する電流密度を微小電流から大電流まで制御できることから、電子光学系のレンズや絞りの条件を変えることなく、観察・撮像のそれぞれに適した電流密度で調整なしに高解像度で撮像できると考えられる。半導体フォトカソードを透過型電子顕微鏡の電子源とする場合、入射光の単位時間当たりの光子数に対する電子ビームの電流量(量子効率)は、さまざまな観点で高いことが望ましい。半導体フォトカソードの量子効率は、半導体材料のエネルギーバンド構造やドーピングプロファイル、表面処理状態、入射光のエネルギー等に影響される。安定した半導体フォトカソードを作製するためには、半導体作製の技術開発と半導体としての評価方法、さらに、作製プロセスに関する知見が不可欠である。

本課題では、従来から用いられているヒ化ガリウム(GaAs)系半導体フォトカソードの研究における半導体材料、素子構造、および、半導体素子の作製などにおける課題について、名古屋大学支援機関に技術相談を行った。その結果、名古屋大学の所有する超高真空下で極薄膜を作製する III-V 族化合物半導体結晶成長用装置である分子線エピタキシー装置による半導体結晶のエピタキシャル成長、ドーピング条件、半導体結晶や電気的

性の評価方法、半導体プロセスの研究開発に関するアドバイスを受け、従来型、および、次世代型 GaAs 系半導体フォトカソードの試作と評価に向けて、プロセスフローを確立した。来年度以降、分子線エピタキシー装置を用いて半導体フォトカソードの研究開発を行う予定である。

2. 実験(Experimental)

< 技術相談のため概要のみ記載。以下、空欄。 >

3. 結果と考察(Results and Discussion)

< 技術相談のため概要のみ記載。以下、空欄。 >

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0065
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用
 Program Title (English) : Growth Control of Nanocarbon Material and Application to Electron Source
 利用者名(日本語) : 齋藤弥八, 王 辰星, 安坂幸師, 中原 仁
 Username (English) : Y. Saito, C. Wang, K. Asaka, H. Nakahara
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

SiC(0001)基板の上に熱分解法により成長したエピタキシャルグラフェンを O₂-Ar 混合ガス雰囲気において熱処理することによって、SiC テラス上の表面バッファ層を選択的にエッチングし、単層グラフェンのみをそのまま残す処理条件を見出した。これにより、バッファ層に接続のない単層グラフェンまたは単層グラフェンナノリボンの製作することが可能となった。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

レーザー描画装置, RIE エッチング装置, 顕微ラマン装置

【実験方法】

単結晶 n 型 6H-SiC(0001)表面をレーザーリソグラフィーおよび反応性エッチングによりパターンを形成し、同一視野観察のための目印とした。次に、SiC 基板を水素雰囲気中で加熱し、表面の酸化物を除去した後、Ar ガス雰囲気での加熱により、テラス-ステップ構造を作製した。この後、更に加熱して、SiC(0001)の幅広のテラス(約 4-mm 幅)に単層のエピタキシャルグラフェンを成長させた。この基板を酸素-Ar 混合雰囲気(O₂ ~10⁻³Pa, Ar 1 atm)において 1300°C で軽微なエッチングを行う事によりテラス上のバッファ層を除去した。これらのプロセス毎の SiC 表面構造の変化は、試料準備室から超高真空走査電子顕微鏡/走査トンネル顕微鏡(SEM/STM)観察室へ試料を大気に晒すことなく移送して、表面観察を行なった。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 は、SiC(0001)上にグラフェンとバッファ層を成長させた試料を酸素エッチングした後の SEM および STM 像である。バッファ層が選択的に除去され、グラフェン層が残っていることを示している。Fig.2 (a)は、ステップに沿ってグラフェンリボンが成長し、テラスにはバッファ層が形成された SiC(0001)表面のエッチング前の SEM 像である。Fig.2 (b)は、酸素エッチング後の同一領域の SEM 像である。バッファ層が選択的にエッチングされ、ステップに沿ってグラフェンが残留し、グラフェンリボンが得られたことが分かる。

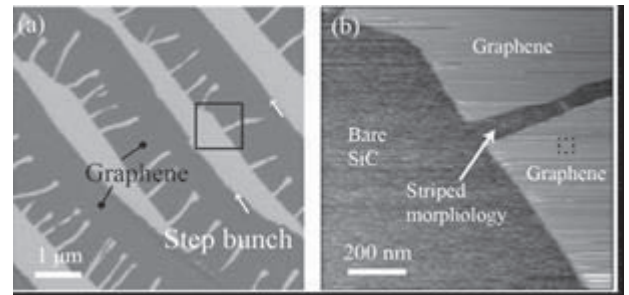


Fig. 1 (a) SEM image of a graphene on the SiC (0001) surface after oxygen etching, and (b) STM image scanned in the black frame in (a).

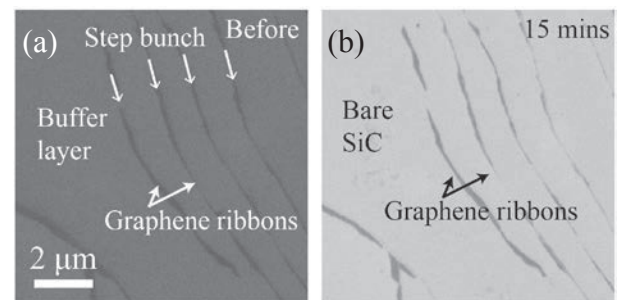


Fig. 2 (a) SEM image of graphene and buffer layers on the SiC (0001) surface before oxygen etching, and (b) SEM image of the same area with (a) after oxygen etching.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) C. Wang, H. Nakahara, and Y. Saito, e-J. Surf. Sci. Nanotech. accepted.
- (2) C. Wang, H. Nakahara, and Y. Saito, 17th Inter. Conf. on the Science and Applications of Nanotubes and low-dimensional materials, 平成 28 年 8 月 11 日
- (3) 王辰星, 中原仁, 齋藤弥八, 第 36 回表面科学学術講演会・第 57 回真空に関する連合講演会 平成 28 年 11 月 29 日

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0066
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) : Study on the Dynamic Contact Angle on a Micro-Structured Solid Surface
利用者名(日本語) : 松田悠平, 伊藤高啓
Username (English) : Y. Matsuda, T. Ito
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

液体-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。このような運動接触線における接触角は、一般に静止接触角および接触線の運動速度で表されるが、近年の研究[1]から、固体表面の性状にきわめて敏感であることが示されてきた。本研究では固体表面にマイクロ~ナノオーダーの矩形もしくは溝状の欠陥を作成することにより、その領域を通過する接触線の挙動および接触角にどのような影響が表れるかを明らかにすることを目的とした。これを実施するため、本プラットフォームにおいて上記仕様をみたす固体表面の加工を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

レーザー描画装置、フォトリソグラフィ装置、RIE エッチング装置

【実験方法】

固体試料として酸化膜付き Si ウェハを用いた。DWL66S で転写されたガラスマスクから、スピコート済みのウェハにフォトリソグラフィを行い、ドライエッチングで対象部分を削り取る手法で加工を行った。今回は幅 10 μ m、長さ 10mm の溝もしくは一辺が 10 μ m の正方形欠陥が 10mm \times 25mm の領域に 10 μ m 間隔で配置されるものを作成した。深さの異なるものを数種類準備し、深さの影響も調べた。接触線挙動の測定は、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。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 に測定された接触線位置の時間変化の典型例を示す。時間とともに接触線位置は上昇しているが、局所的に下方に固着されている部分が存在した。これは加工された溝部における接触線の固着効果が表れたものである。巨視的な接触角にはこれらの局所・一時的な固着が影響するため、今後この固着と接触角の関係についてより詳細に測定する予定である。

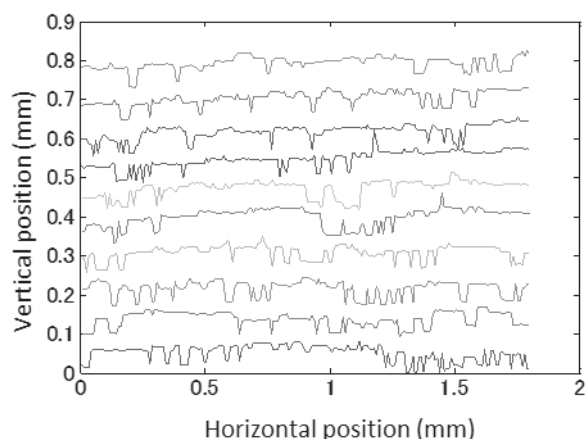


Fig. 1 Typical contact line displacement. Each line corresponds to instantaneous contact line position.

4. その他・特記事項(Others)

[1]Perrin, H. et al., Phys. Rev. Lett. 116, 184502 (2016).

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0069
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) : T. Matsui, 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

1. 概要(Summary)

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)は、見る方向に応じて金属あるいは誘電体的に振る舞う極端な光学的異方性を示す。H25 年度より継続して、可視光において動作する二酸化チタン/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いる[1]。本研究では、有機発光ダイオードへの応用を視野に、楕円電極の作製に取り組んだ。

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、露光装置、マスクアライナ、電子ビーム蒸着装置

【実験方法】

ソース・ドレイン電極間のチャンネル長は5ミクロンとし、楕円の形状を採用し、フォトリソグラフィおよびリフトオフプロセスにて形成することとした。まずはVBLの露光装置等を利用し、楕円電極作製のフォトマスクを作製した。作製したフォトマスクを用いた楕円電極の作製にも取り組んだ。レジストパターンの形成には VBL のマスクアライナ等を利用した。レジストのスピコートや露光条件などの最適化に取り組んだ。電極材料としてはアルミと金を採用することとし、金属電極形成には同じく VBL の電子ビーム蒸着装置を用いた。リフトオフにより楕円電極を得た。

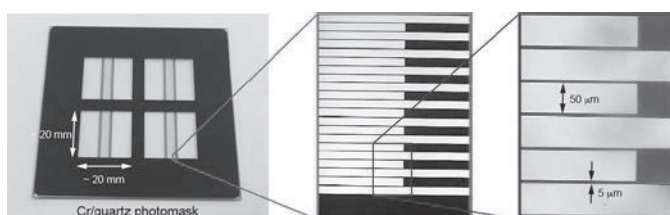


Fig. 1 Fabricated photomask for photolithography.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1 に作製したフォトマスクの外観および光学顕微鏡像を示す。設計通りのフォトマスクが得られている。Fig.2 にリフトオフ後の楕円電極の光学顕微鏡像を示す。現状までにほぼ設計通りの楕円電極が再現性良く形成できるまでに至っている。今後は有機発光トランジスタ素子を完成させ、素子特性を評価していく。

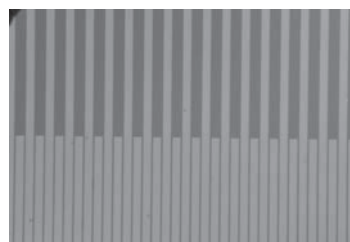


Fig. 2 Optical microscope image of the fabricated interdigitated electrode.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] 松井 龍之介, 宇佐美 英典, 電気学会論文誌E, Vol.135, No.11, pp.408-413 (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(H28年度)
- ・本研究の実施に際しては、名古屋大学微細加工プラットフォームの岩田 聡教授、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。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0074
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : マイクロロボットの開発
Program Title (English) : Development of Micro-robot
利用者名(日本語) : 市川明彦
Username (English) : A. Ichikawa
所属名(日本語) : 名城大学理工学部
Affiliation (English) : Department of Science and Engineering, Meijo University

1. 概要(Summary)

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

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

レーザー描画装置一式, 両面露光用マスクアライナ, レーザー描画装置

【実験方法】

実験においては、レーザー描画装置一式 mPG101-UV, 両面露光用マスクアライナ MJB-3, D-UV 等を用いて、製作を行った。当研究室で研究開発を行なっているマイクロロボットは形状が複雑でかつ、複数のレイヤー処理が必要なものもある。その中で、マイクロロボットとして把持機構を有するマイクロロボットを作製しており、その作製のためのマスク作製をレーザー描画装置 DWL66 にて作製した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製したマイクロロボットを Fig.1 に示す。このマイクロロボットは梁構造を有しており、それを磁石で駆動することで先端部分を開閉することが可能となる。そのため、その梁構造を比較的広い範囲で高精度に作製する必要がある。Fig.1 に示しているものでは 30 ミクロンの梁が約 1cm の長さで作製されている。結果として、先端の開閉を実現し、これにより細胞操作を実現した。



Fig.1 Micro-robot made of Si.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 大矢智之, 市川明彦, 大原賢一, 福田敏男, ロボティクスメカトロニクス講演会 2017, 平成 29 年 5 月 (発表予定)

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0075
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) : 大矢智之, 藤原崇史, 福田敏男
Username (English) : R. Sakakibara, T. Ohya, T. Fujiwara, T. Fukuda
所属名(日本語) : 名城大学理工学部
Affiliation (English) : Department of Science and Engineering, Meijo University

1. 概要(Summary)

当研究室で作成している医療用デバイス, マイクロ流体チップ作成のために, ナノテクプラットフォーム事業に登録されている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.

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

両面露光用マスクアライナ, レーザ描画装置一式

【実験方法】

実験においては, レーザ描画装置一式 mPG101-UV, 両面露光用マスクアライナ MJB-3, D-UV 等を用いて, 製作を行った. マイクロ流体チップについては, SU-8により型を作成した. その型の作成には, マスク作成装置にて, クロムマスクを作製した. SU-8をシリコンウエハーに塗布し, そのマスクをもちいて, 露光装置にて露光を行い, 高さ約 120 ミクロンの型を作成した. その型に高分子素材である PDMS を流し込み型の形状を転写することで, 高精度な流路の作成を実現した.

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

3. 結果と考察(Results and Discussion)

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

の厚みを計測し, 高さ方向の制御を行っている.

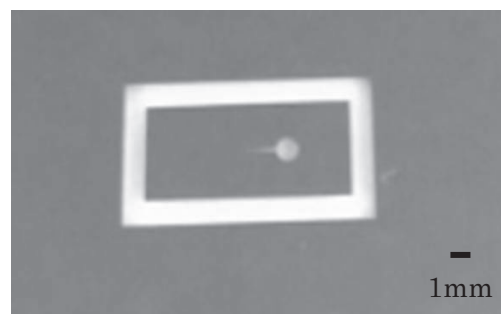


Fig.1 Cr mask for.

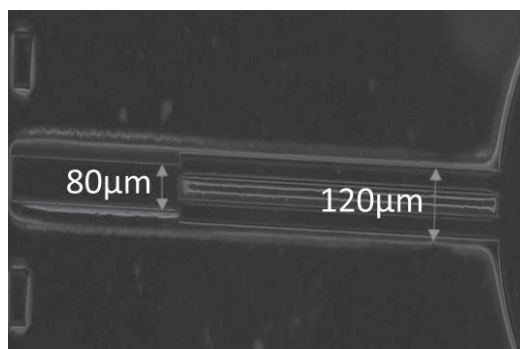


Fig.2 Su-8 mold.

4. その他・特記事項(Others)

なし.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 大矢智之, 市川明彦, 大原賢一, 福田敏男, ロボティクスメカトロニクス講演会 2016, 平成 29 年 5 月 12 日(発表予定)
- (2) 榊原涼太, 市川明彦, 大原賢一, 竹内勝, 福田敏男, 平成 27 年 5 月 18 日(発表予定)

6. 関連特許(Patent)

なし.

課題番号 : F-16-NU-0077
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : フェムト秒レーザー反応場において生成された微粒子の構造評価
 Program Title (English) : Structural evaluation of particles formed in femtosecond intense laser fields
 利用者名(日本語) : 松田晃孝¹⁾, 林貴大¹⁾, 菱川明栄²⁾
 Username (English) : A. Matsuda¹⁾, T. Hayashi¹⁾, A. Hishikawa²⁾
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院理学研究科, 2) 名古屋大学物質科学国際研究センター
 Affiliation (English) : 1) Graduate School of Science, Nagoya University, 2) Research Center for Materials Science, Nagoya University

1. 概要(Summary)

フェムト秒強レーザー場を用いた化学反応のコヒーレント制御はこれまで気相単分子解離反応を中心に研究が進められてきた[1]。これに対し、近年我々のグループでは高強度フェムト秒レーザーパルスをもつ長焦点のレンズを用いて集光して得られるレーザーフィラメントを反応場とした気相エチレンの多体反応に取り組み、レーザー場強度を変化させることで色の異なるアモルファスカーボン微粒子が生成されることを見出した。そこで、生成微粒子の構造のレーザー場強度に対する変化を明らかにするために、名古屋大学先端技術共同研究施設においてX線光電子分光計測を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

X線光電子分光装置

【実験方法】

フェムト秒強レーザー場において気相エチレンから生成される微粒子をシリコン基板上に堆積させ、名古屋大学先端技術共同研究施設においてX線光電子分光計測を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

X線光電子分光計測により得られた光電子スペクトルをFig. 1に示す。低いレーザー場強度において生成された微粒子からの光電子スペクトル(Fig. 1(a))においては sp^3 炭素に由来するピークとサンプルの空気暴露によって生じたサンプル表面のC-O結合に由来するピークのみが観測された。一方で高いレーザー場強度において生成された微粒子の光電子スペクトル(Fig. 1(b))においては新たに sp^2 炭素に由来するピークが観測され、 sp^3 炭素からのピークの相対強度は著しく小さくなった。これらのことか

ら、レーザー場強度を変化させることで生成微粒子の sp^2/sp^3 炭素比を制御できることが示唆された。

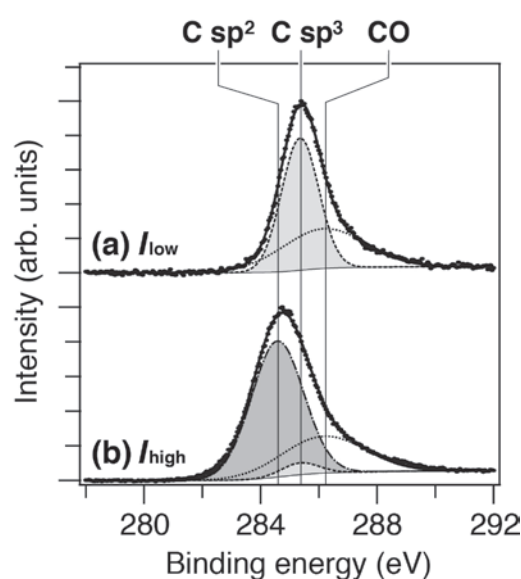


Fig. 1 Photoelectron spectra of the particles obtained at two different laser field intensities.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1] T. Endo *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 3550 (2017).

・科研費「レーザーフィラメントによる微粒子形成過程の解明」

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 林貴大, 松田晃孝, 菱川明栄, 第10回分子科学討論会, 平成28年9月15日.

(2) 松田晃孝, 林貴大, 菱川明栄, 原子衝突学会第41回年会, 平成28年12月11日.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0096
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 次世代ナノデバイスのための高度機能プロセスの研究
 Program Title(English) : Advance nano-processes for next-generation nano-scaled devices
 利用者名(日本語) : 関根 誠
 Username(English) : M. Sekine
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
 Affiliation(English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

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

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

ラジカル計測付多目的プラズマプロセス装置

【実験方法】

プラズマナノ工学研究センター所有のラジカル計測付多目的プラズマプロセス装置に付随する FT-IR を用いてプラズマ CVD 法でガス滞在時間制御により成膜した a-C 膜の結合構造評価を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1(a)に膜厚で規格化した FT-IR スペクトルを示す。sp²とsp³の C-H ストレッチングモードが確認された。

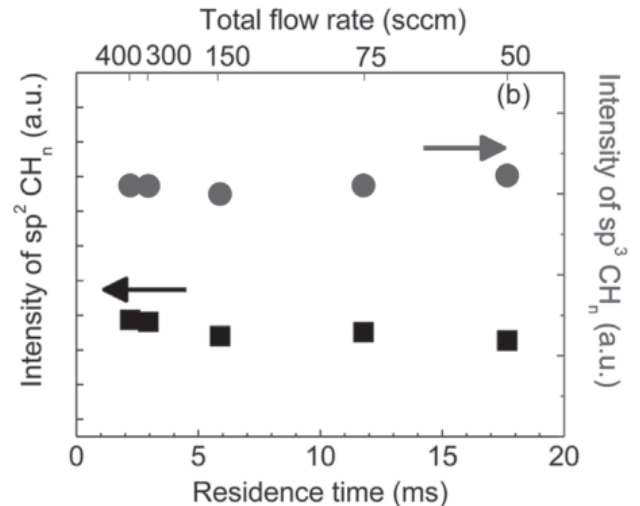
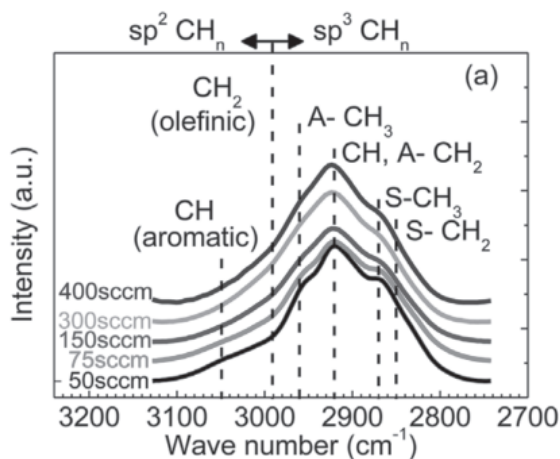


Fig. 1 (a) FT-IR spectra of a-C films deposited at total flow rates from 50 to 400sccm (“A” means asymmetric, “S” means symmetric) and (b) the intensities of sp³-CH_n and sp²-CH_n peaks as functions of residence time.

Fig. 1(b)はsp²とsp³のC-H面積強度のガス滞在時間依存性である。ガス滞在時間に対するC-H結合の変化はほとんど確認されなかった。このことから、ガス滞在時間の変化に対して、水素含有量はほとんど変化しないことが考えられる。

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

(1) L. Jia et al., Plasma Process. Polym. 2016, 13, 730–736

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) L. Jia et al., Plasma Process. Polym. 2016, 13, 730–736

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0097
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : IV 族クラスレート膜の電子物性評価
 Program Title (English) : Electric Characterization of Clathrate Film based on Group IV elements
 利用者名(日本語) : 大橋史隆¹⁾, 阪上真史²⁾, 浅野友紀²⁾, 伊藤榛悟²⁾
 Username (English) : F. Ohashi¹⁾, M. Sakagami²⁾, Y. Asano²⁾, S. Ito²⁾
 所属名(日本語) : 1) 岐阜大学工学部, 2) 岐阜大学大学院工学研究科
 Affiliation (English) : 1) Faculty of Engineering, Gifu University, 2) Graduate School of Engineering, Gifu University.

1. 概要(Summary)

金属を内包しない構造 II 型 IV 族クラスレートは、ダイヤモンド構造と比較してワイドギャップであり、直接遷移型半導体であると報告されていることから、光デバイス等への応用が期待出来る。しかしながら、通常粉末として合成されることから、その詳細な電子物性は明らかになっていない。近年我々は局所的ながら膜状の Si クラスレートの合成に成功した。この合成技術を活かし、デバイス作製において重要な知見である金属との接合特性を明らかにすることを目的として、微細電極の形成、IV 特性評価を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

レーザー描画装置、フォトリソグラフィー装置、スピナー、電子ビーム蒸着装置

【実験方法】

レーザー描画装置により作製したマスクを用いてフォトリソグラフィーを行い、Si クラスレート膜上に直径 60 μm の円形電極を形成、その後フッ酸処理を行い、電子ビーム蒸着装置もしくは抵抗加熱蒸着装置(岐阜大学)により Al, Ti, Ag, Au, Ni を成膜した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

多様な金属を Si クラスレート膜上に成膜し、IV 特性評価を行った。図は Au 電極を Si クラスレート膜上に形成し評価した IV 特性である。Au を電極に用いた場合では、明確な整流特性が得られたことから、ショットキー接合が形成されたと考えられる。また Ni を成膜した場合は、オーミック接合になった。これは Ni と Si が合金を形成したためと考えられる。また、ショットキー接合を形成した試料を用いた IV 特性の解析結果から、ショットキー接合障

壁は、成膜した金属の仕事関数に依存して変化した。その変化の度合いを示す S 値は、ダイヤモンド構造の Si と同程度であり、フェルミピンングによりオーミック接合を形成しにくい材料であることを示差している。

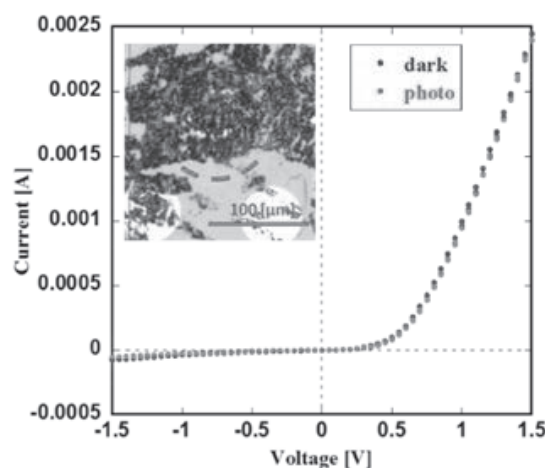


Fig.1 IV characteristics of Schottky junction prepared with Au and Si clathrate film.

4. その他・特記事項(Others)

・科研費(若手研究 B), 大橋, “IV 族クラスレート膜の新規合成方法の開発”, 16K21072.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0098
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 超薄型フリースタANDINGテラヘルツ半波長板の実現
 Program Title (English) : Realization of an ultrathin free-standing terahertz half wave plate
 利用者名(日本語) : 中田陽介
 Username (English) : Y. Nakata
 所属名(日本語) : 信州大学環境・エネルギー材料科学研究所
 Affiliation (English) : Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University

1. 概要(Summary)

本課題では、サブ波長の薄さを持つテラヘルツ半波長板の開発を行った。特に誘電体基板の両面に向かい合った金属カットワイヤの2層構造を形成し、半波長板としての動作することを検証した。こうしたメタ表面の材料として、誘電体基板の両面に金属を蒸着したものを共用施設で準備したのち、所属研究室にてレーザー加工で構造を形成しサンプルとし、評価を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した装置(名大微細加工プラットフォーム)】

電子ビーム蒸着装置(EBX-10D)

【実験方法(名大微細加工プラットフォーム)】

40 μm 厚の Zeonor 基板の両面に Ti を接着層とし、アルミを蒸着した。ここで、接着層の厚さは 10 nm とし、500 nm 以上のアルミを蒸着する予定であったが、装置の都合上、蒸着できたアルミは 300 nm に留まった。また、蒸着中にサンプルの回転を行うこともできなかった。

【利用した装置(京大ナノハブ)】

電子線蒸着装置(EB1200)

【実験方法(京大ナノハブ)】

上述の問題点を解決するために、続いて京大ナノハブにて Ti(10 nm)/Al(1.4 μm) を 40 μm 厚の Zeonor 基板の両面に成膜した。成膜過程で基板は回転させている。

【実験方法(信州大)】

京大にて準備したサンプルに対し、レーザー加工を施し、基板両面に向かい合ったカットワイヤ構造を作製した [Figs.1(a), 1(b)]。作製したメタ表面に円偏光テラヘルツ波を入射し、透過率を測定した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1(c)に得られた透過率を示す。0.5 THz 近傍において、振幅透過率0.8以上で、偏光がR(右回り)からL(左

回り)に変換されていることがわかる。このように半波長板の基本的な特性である円偏光変換を、波長の 1/10 以下の薄さのメタ表面において実現することができた。

4. その他・特記事項(Others)

・謝辞 名大微細加工プラットの岸本茂氏、および、京大ナノハブの佐藤政司氏には装置の使用方法を丁寧にご指導いただいた。ここに感謝の意を表します。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) Y. Nakata, Y. Taira, T. Nakanishi, and F. Miyamaru, Opt. Express **25**, 2107 (2017).

6. 関連特許(Patent)

なし。

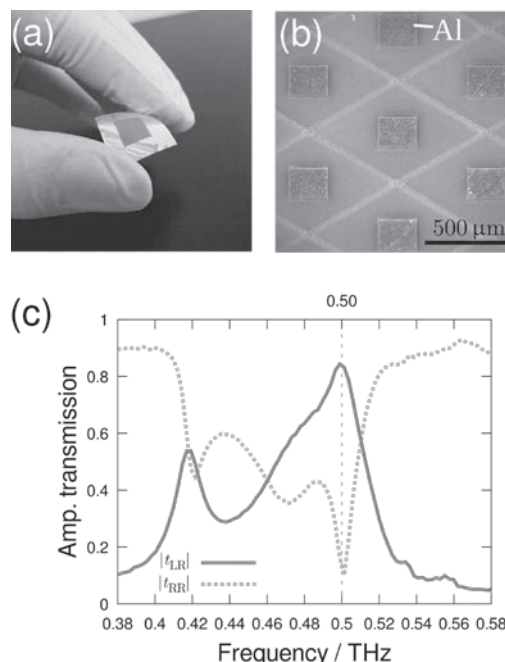


Fig. 1 (a) Photograph of a sample. (b) Microphotograph of the sample. The same structures are fabricated on both side of the substrate. (c) Amplitude transmission spectra of the sample. (t_{LR} : R→L, t_{RR} : R→R)

利用課題番号 : F-16-NU-0100
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名 (日本語) : 電子線位相微分法による燃料電池界面の観察
 Program Title (English) : In-situ observation of interfaces between electrodes and electrolytes in fuel cells by differential phase contrast electron microscopy
 利用者名 (日本語) : 石田高史, 廣嶋秀斗, 丹司敬義
 Username (English) : T. Ishida, H. Hiroshima, T. Tanji
 所属名 (日本語) : 名古屋大学 未来材料・システム研究所
 Affiliation (English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

1. 概要 (Summary)

本研究では、名古屋大学反応科学超高压電子顕微鏡を用い試料に電圧を印加しながらガス中高温下で試料中の電界変化を観察可能とするその場電子線位相微分顕微鏡法の開発のために、ベクトルポテンシャルが磁性細線周囲に生じる現象 (A-B 効果) を用いた電子顕微鏡用位相板を新しく開発した。

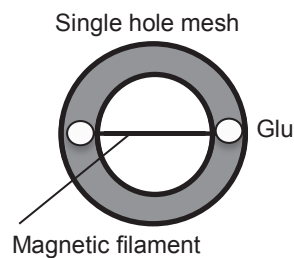


Fig.1 Schematic drawing of the A-B effect phase plate.

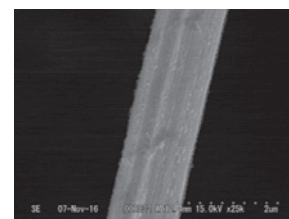


Fig.2 SEM image of the Pt thin filament.

2. 実験 (Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡(S5200)、走査型電子顕微鏡(S4300)

【実験方法】

本研究で作製する位相板の概観を Fig.1 に示す。このように金属極細線上に磁性材料を蒸着することで A-B 効果位相板が実現できる。市販で入手できる最も細い金属線は Wollaston 法で作製された白金極細線である。白金極細線($\phi = 1\mu\text{m}$)は内径 0.5mm の Cu 単孔メッシュへ導電性接着剤を用いて張り付け、その後磁性材料を蒸着する。ここで、白金極細線はアンモニア及び硝酸処理により白金線表面を覆っている皮膜を除去した。白金極細線の表面状態を走査電子顕微鏡(SEM: S-4300 Hitachi High-tech)により観察した。

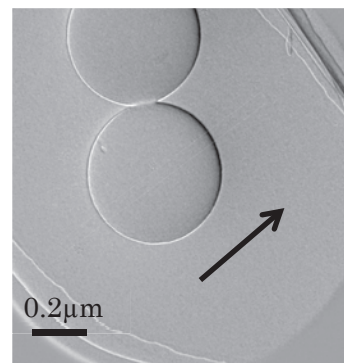


Fig.3 Electric field surrounding a charged latex. The arrowhead indicates the direction of differential.

認するために 1000kV 超高压電子顕微鏡により帯電したプラスチック小球を観察し、Fig.3 のように矢印方向の 1 次元電界分布を得ることができた。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig.2 にアンモニア及び硝酸処理により取り出した白金極細線の SEM 像を示す。化学的処理により皮膜の除去を行ったが、白金表面に皮膜が残った状態になった。磁性材料を蒸着する際には、表面ができるだけ平滑にしなければならないため、アンモニア及び硝酸処理を複数回行う、もしくはイオンビームを用いた表面の加工を行う必要があることがわかった。

また、位相板による効果 (位相の 1 次元微分) を確

4. その他・特記事項 (Others)

なし。

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

(1) T. Tanji, T. Ishida and W. Li, “Electron Differential Microscopy with an A-B Effect Phase Plate”, The 5th Annual Conference of AnalytiX-2017, 22-24 March, 2017, Fukuoka

6. 関連特許 (Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0101
 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) : 向井康人, 高山義弘
 Username (English) : Y. Mukai, 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

1. 概要(Summary)

本研究では、三次元ネットワーク構造と高空隙率を持つ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プラズマ照射の適用を試みる。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、粒子が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ことが期待される。本法により、内部濾過期間の延長による濾過性能の向上を図り、その改質効果を様々なプラズマの照射条件下で比較する。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡 S4300

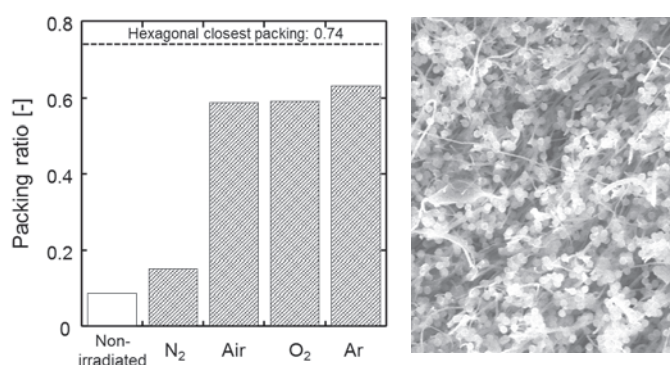
【実験方法】

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、プラズマ照射の有無やガス種の違いが濾過速度に及ぼす影響を検討した。また、ナノファイバー不織布膜内部への粒子捕捉状態を走査型電子顕微鏡によって観察した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

大気圧プラズマを N_2 、 O_2 、 Ar 、 Air ガスにより発生させ、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、Fig. 1 示されるように、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増加し、特に Ar 、 O_2 、 Air プラズマを照射したときに顕著な粒子充填率の増加が確認された。また、不織布膜の繊維層内部に粒子が

密に充填されている様子が走査型電子顕微鏡による写真 (Fig. 2) でも観察された。



(Left) Fig. 1 Particle packing ratio

(Right) Fig. 2 SEM image of 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。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Y. Takayama et al., 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), 平成 28 年 7 月 28 日
- (2) 高山義弘 他, 化学工学会第 48 回秋季大会, 平成 28 年 9 月 6 日
- (3) 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 (発表予定)

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0102
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : NO_x ガス低減に向けた炭素材料の検討
Program Title (English) : Study of Carbon materials for NO_x reduction
利用者名(日本語) : 浜田 哲, 徳永智春
Username (English) : T. Hamada, T. Tokunaga
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

炭素材料をNO₂雰囲気において加熱し、生成するガスのガスクロマトグラフ(GC)分析を行った。また、反応後の高配向性熱分解グラファイト(HOPG)のSEM観察及びグラフフェンのTEM観察を行い、反応サイト及び反応過程を解明した。SEM観察結果から、NO₂の分解は基底面、ジグザグエッジそしてアームチェアエッジにおいて異なる反応が起きることが明らかになった。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡

【実験方法】

炭素材料が有するNO₂分解能を明らかにするためAmorphous Carbon Black(ACB)を5.0g導入したリアクターにAr-5%NO₂を100sccmで流入した。リアクター温度は50、100、200、300°C及び400°Cとし、生成したガスのGC分析によりNO₂分解能の温度依存性を調査した。また、反応前後のHOPGをSEM観察することにより反応サイトの特定を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

NO₂を加熱したACB中に流すことによって生成されたガスを分析した結果100°C以上にお加熱することでNO₂が分解され、N₂、CO及びCO₂が生成された。リアクター中にNO₂のみを導入した際のNO₂分解開始温度は400°Cであったため、ACBを導入することによりNO₂の分解温度が低下したことが明らかになった。そこで、300°CでNO₂と反応させた後のHOPGのSEM観察を行った(Fig.1)。HOPGの粒界において多数のピットが形成されたため、粒界において優先的にNO₂分解反応が起きることが判明した。粒界にはダングリングボンドや炭素六員環以外の欠陥が多く含まれているため、それらが反応サイト

になっていることが示唆された。また、反応時間を短くすることでFig.2に示すような六角形のピットが形成された。このピットを構成しているエッジはジグザグエッジとアームチェアエッジの両者存在し、僅かではあるが数に偏りが見られた。この偏りは、吸着する原子及び反応過程の違いによると考え、NO₂と反応後グラフフェンの基底面、ジグザグエッジとアームチェアエッジにおけるEELSによる元素分析を行った。基底面ではグラファイト構造を保持し、NとOが吸着しているが、エッジでは基底面と比較してグラファイト構造が崩れており、ジグザグエッジではNとOが、アームチェアエッジではOのみが存在していた。これまで炭素とNO₂の反応は全ての場所において同一の反応が起きると考えられてきたが、本研究の結果から基底面、ジグザグエッジそしてアームチェアエッジにおいて異なる反応が起きることが明らかになった。

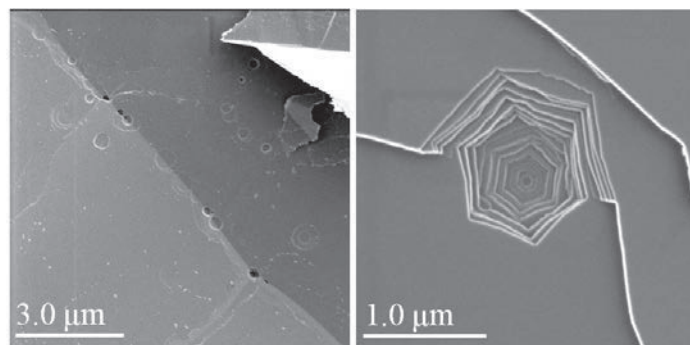


Fig. 1 SEM image of HOPG after (left) 30 min and (right) 5 min heating at 300 °C

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

現在投稿中。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0103
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : 出力光ファイバーと接続した導光板に密着させる太陽電池に関する研究
Program Title (English) : The study related to a solar cell is adhered to the light-guiding plate which is connected to the output optical fiber
利用者名(日本語) : 瀧本理, 元廣友美
Username (English) : S. Takimoto, T. Motohiro
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

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

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

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

【実験方法】

走査型電子顕微鏡を用いて、ペロブスカイト太陽電池セルの構造観察や、Dektak を用いて膜厚測定を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

走査電子顕微鏡(SEM)を用いてペロブスカイト太陽電池セルの原子層堆積法で成膜した TiO_2 層の表面観察を行ったところ、Fig.1 のようになった。一方、 TiCl_4 水溶液を前駆体として成膜 TiO_2 層の表面観察の結果は Fig.2 のようになった。Fig.1 と Fig.2 を比較すると、Fig.1 の方が緻密で均質な膜が成膜できており、本研究のペロブスカイト太陽電池では、 TiCl_4 溶液使用の製作プロセスよりも、原子層堆積法を用いた製作プロセスが適していると考えられる。

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1] 宮坂力:現代科学 24-29 (2014)

・共同研究者:豊田中央研究所 樋口和夫様

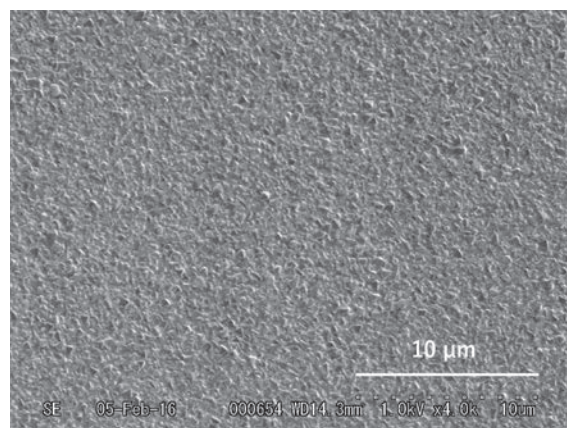


Fig.1 TiO_2 layer of the process of atomic layer deposition.

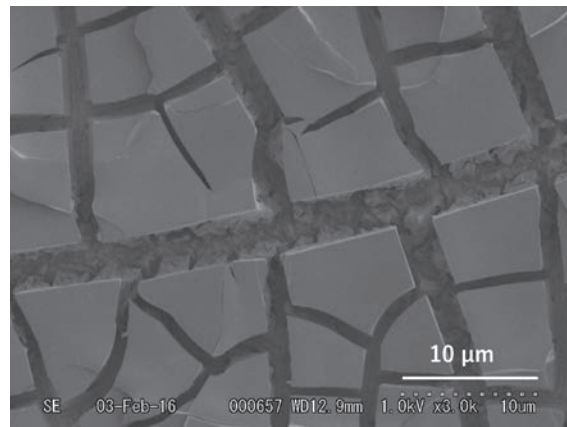


Fig.2 TiO_2 layer made from aqueous solution of TiCl_4 .

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) ポスター発表 S. Takimoto et al. PVSEC-26 at. 2016/10/24-10/28 Singapore

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0104
利用形態 : 共同研究
利用課題名(日本語) : 半導体のプロセス技術検討
Program Title (English) : Study of the process technology about the semiconductor
利用者名(日本語) : 武田恭英, 大野 真, 高里明洋
Username (English) : Y.Takeda, M.Ohno, A.Takazato
所属名(日本語) : 株式会社ジェイテクト
Affiliation (English) : JTEKT, Co. Ltd.

1. 概要(Summary)

FET向け半導体基板を用いて, FETの作製, 評価を行った.

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

ICP エッチング装置

【実験方法】

下記手順で FET を作製した.

(1)前処理

基板切断, 洗浄

(2)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

(3)EB 蒸着

ダミー金属蒸着, 検査

(4)ICP エッチング

塩素エッチング

(5) 後工程

ダミー金属除去

(6)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

(7)EB 蒸着

ソース, ドレイン電極蒸着

(8)アニール

(9)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

(10)EB 蒸着

ゲート電極蒸着

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製した FET を Fig.1 に示す. 上下にある電極がソースドレインであり, 左右にある電極がゲート電極となっ

ている. ICP エッチングにより, 素子分離ができており, 電極が正常に作製できていることが確認できる.

Fig.2 に作製した FET の, I-V 特性を示す. ゲート電圧を変えた場合の V_d - I_d 特性を示しており, 線形領域から飽和領域まで, 一般的な FET の特性となっていることが確認できる.

以上より, 今回作製した FET の作製プロセスに問題が無いことが確認できた.

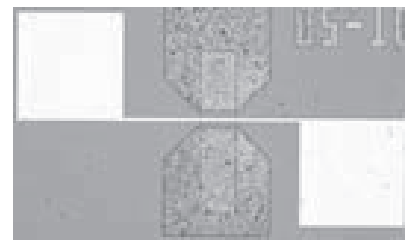


Fig.1 FET Device.

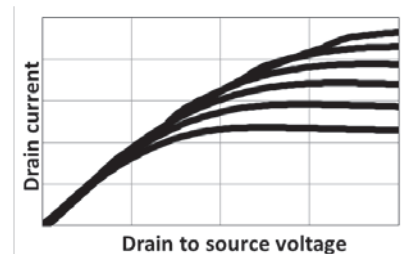


Fig.2 I-V Curve.

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

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし.

6. 関連特許(Patent)

なし.

課題番号 : F-16-NU-0105
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) : 岸田英夫, 和田充央, 後藤貴哉
Username (English) : H. Kishida, M. Wada, T. Goto
所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

有機電子材料を光学的な観点から研究している。有機高分子材料の研究においては、薄膜状態において光学測定を実施することがある。薄膜状態の試料の光学測定から光学定数を決定する際には、薄膜の厚さを求める必要がある。そこで、我々は段差計を用いて有機薄膜の膜厚を決定した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

段差計 Dektak150

【実験方法】

共役系高分子材料を有機溶媒に溶解し、スピニング法により基板上に製膜した。高分子薄膜の一部を剥離することにより生じた段差を段差計により計測した。また電場変調分光用にスパッタリングにより製膜した金属膜についても計測を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

各々の試料について複数個所の段差を測定することにより、膜厚を決定した。膜厚を決定するとともに、研究室所有の装置により光学密度を測定し、吸収係数の決定を行った。これにより吸収係数スペクトルを得た。また、電子状態についてより詳細な解析を行うため、離散準位モデルを仮定し、このモデルを用いて得られる光学スペクトルにより実験結果をフィッティングし、複素誘電率スペクトルを求めた。

有機電子材料の電子励起状態の準位構造の決定には、吸収スペクトル測定に加え、電場変調分光測定が有効である[1]。そこで、一部の試料については、さらに電場変調分光法を適用し、電場印加状態による光学定数の変化を測定した。実際に電場変調測定に用いた試料の膜厚を

決定し、この値を用いて電場変調吸収スペクトルの解析を行った。

このように、研究対象とした物質の膜厚を決定し、分光測定と組み合わせることにより、電子励起状態の詳細について研究を進めた。

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] K. Takauji, R. Suizu, K. Awaga, H. Kishida, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 4303-4308.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) T. Unuma, N. Yamada, and H. Kishida, *Appl. Phys. Express* **9** (2016) 121601-1 – 121601-4.
(2) 岸田英夫、松野泰己、後藤貴哉、吉田翔、中村優斗、小山剛史、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 19 日.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0111
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : スパッタリングによる Si 基板の反りに関する研究
 Program Title (English) : Stress Control of Reactively Sputtered Thick NbN Film on Si Wafer Changing the Location of the Substrate Si Wafer Against the Nb Target on a Magnetron Cathode
 利用者名(日本語) : 鈴木康広¹⁾, 市来優至²⁾
 Username (English) : Y. Suzuki¹⁾, Y. Ichiki²⁾
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学未来社会創造機構
 2) 名古屋大学工学部物理工学科材料コース
 Affiliation (English) : 1) Institute of innovation for Future Society, Nagoya University
 2) Department of Material Science and Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

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。液体ヘリウム温度で超電導となる窒化ニオブ(NbN)は、反応性スパッタリング法で簡単に成膜することができるため、埋め込み超電導材料として有力である。しかし、厚い NbN 膜を成膜しようとする膜応力や熱膨張率などの影響で割れてしまう問題がある。今回の研究では、膜応力や熱膨張率を制御し、厚く成膜しても割れない成膜条件を探索することを目的とした。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

段差計、走査型電子顕微鏡 S4300

【実験方法】

超伝導膜の厚さを確認するために走査型電子顕微鏡 2 種類を使用した。基板の反りの度合いを確認するために段差計を使用した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Si 基板上に成膜した NbN 薄膜の反りの方向はスパッタ条件で変化することがわかった(Fig. 1)。

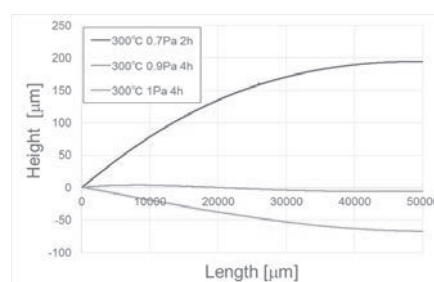


Fig. 1 Bend characteristics of NbN films at different sputter-deposition pressure.

成膜条件最適化後は、NbN を約 5 μm まで厚膜にしても割れが発生しないようになった(Fig. 2)。

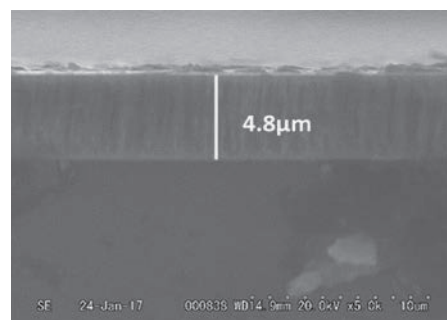


Fig. 2 SEM photograph of NbN film with a thickness of 4.8 μm.

4. その他・特記事項(Others)

・NEDO (15101789-0)

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

Y. Suzuki et al., 29th International Symposium on Superconductivity, **EDP3-7**, December 13th-15th, 2016.

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-15-NU-0120
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム「高速 1 ショット観測を実現するフォトカソード電子源の開発」
 Program Title(English) : Development of photocathodes by using a semiconductor for 1 shot imaging technology
 利用者名(日本語) : 西谷智博^{1), 2)}
 Username(English) : T. Nishitani^{1), 2)}
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学高等研究院、2) 名古屋大学シンクロトロン光研究センター
 Affiliation(English) : 1) Institute for Advanced Research, Nagoya University, 2) Synchrotron radiation research center, Nagoya University,

1. 概要(Summary)

1 ミリ秒以下のシングルショットで電子顕微鏡写真が撮影でき、電子線の平行性、可干渉性が熱電界放出型電子銃と同等以上を目指して、電子顕微鏡上での評価フィードバックを含めた半導体フォトカソード素子およびフォトカソード電子銃の開発を行っている。

この開発は現在シングルショット撮像まで実現している。そこで、この手法の電子顕微鏡撮像が寄与する応用先として温度によりサイズ変化するプラズモニック材料の観測実験に着手した。

金属ガリウムのナノ粒子は、可逆に形状を制御しやすく、紫外光領域のプラズモニック材料として注目される[1]。それゆえ、液体・固体ガリウムの変異プロセスの本電子顕微鏡による撮像を目指す。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡(S5200)

【実験方法】

金属ガリウム(~6N)をサンプルとして、エタノール中に保持した数 mm の塊に対して、50 度下で超音波(超音波洗浄機、38kHz、150W-浴槽全体の出力-)を用いてナノ粒子作成を試みた。Fig.1 の通り、作成したサンプルは、若干の目に見える径が残ったが、ほとんどは小さな粒状になった。この白濁溶液へカーボンテープをしばらく浸し、テープ上に堆積したサンプルの SEM 像を観測した。



Fig.1. Ga sample in ethanol, which was ultrasonically cleaned at 50°C.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

金属ガリウム微粒子の SEM 観察から、Fig.1 における白濁の多くは数ミクロンの液玉(Fig.2 上段左)であるが、その周囲に粒径のより小さな密集した粒(Fig.2 上段中、右)がある。これらの微小粒子は、おおよそ直径が 30-50nm であった。

開発を進めるフォトカソード電子顕微鏡は、透過型電子顕微鏡であり、かつ加速電圧が 50kV 程度である。それゆえ、本電子顕微鏡からの電子ビームにより金属ガリウム粒

子の透過電子顕微鏡像を得るには、その試料の厚さが 50nm 程度以下でなければならない。本 SEM 像観測により、今回作成した手法により、この条件を満たすサンプルが得られることが明らかになった。

今後、フォトカソード電子顕微鏡を用いて、温度勾配、観測倍率・変異のスケール、変異の時間スケールなどの観測に必要な条件出しを行っていく。

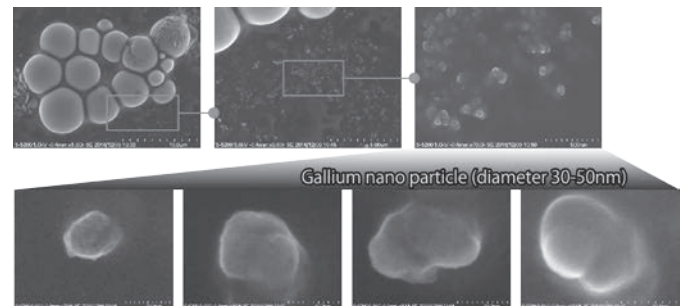


Fig.2. SEM images of Ga nano particle sample.

4. その他・特記事項(Others)

・関連文献

[1] “Reversible Size Control of Liquid-Metal Nanoparticles under Ultrasonication”, Akihisa Yamaguchi, Yu Mashima, Tomokazu Iyoda, *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 54, Issue 43, Pages 12809–12813, October 19, 2015

・本課題は、科学技術振興機構(JST)の“先端計測分析技術・機器開発プログラム”の助成を受け遂行したものである。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0121
 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と評価
 Program Title (English) : Development and evaluation of high efficient magnetization switching technique
 利用者名(日本語) : 松村智矢¹⁾, 大島大輝²⁾
 Username (English) : T. Matsumura¹⁾, D. Oshima²⁾
 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

1. 概要(Summary)

現在、種々の磁化反転手法が提案されている。我々は、それらの中でスピナービットトルク(SOT)を利用した磁化反転手法に着目している。今回、磁化反転層に希土類-遷移金属(RE-TM)合金を用いて SOT 磁化反転を試みた。

2. 実験(Experimental)

【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、8 元マグネトロンスパッタ装置、ECR-SIMS エッチング装置

【実験方法】

サンプルは 8 元マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。膜構成は SiN(3nm) / GdFeCo(5nm) / Ta(10nm) / SiO₂ / Si sub.とした。作製し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。サンプル上に、電子線露光装置を用いて十字状のレジストパターンを形成し、ECR-SIMS エッチングにより膜を削ることで、ホール素子の作製を行った。ホール素子に電流を流したときにその垂直方向に生じる異常ホール電圧を測定することで、加工サンプルの磁気特性を測定した。また、パルス電流を印加し、GdFeCo の磁化反転実験を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 にホール抵抗 R_H と加えたパルス電流 I_{pulse} の関係を示す。サンプルの磁化状態により R_H の値は変化するため、図中の R_H が急激に変化しているところで磁化が反転していると考えられる。これは、スピナーホール効果により Ta 中で発生したスピナー流が GdFeCo 層に流入し、磁化反転を引き起こしたためであると考えられる。磁化反転の方向はパルス電流の向きによって決まっており、GdFeCo 膜において SOT 磁化反転ができることを実証した。今後は

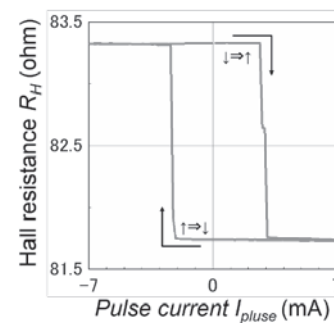


Fig. 1 $R_H - I_{pulse}$ curve of the fabricated sample.

GdFeCo の組成を変化させたときの反転電流密度の変化を調べ、SOT 磁化反転現象について詳しく調べて行く予定である。

4. その他・特記事項(Others)

・謝辞 (Acknowledgement) :

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

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

1) T. Matsumura et. al., 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, New Orleans, Louisiana, USA, November 2, 2016

6. 関連特許(Patent)

なし。

課題番号 : F-16-NU-0127
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 酸化物蛍光体の組成分析
 Program Title (English) : Chemical composition analysis of oxide
 利用者名(日本語) : 渡邊 雄一郎, 小林 慎太郎, 澤 博
 Username (English) : Y. Watanabe, S. Kobayashi, H. Sawa
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科
 Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. 概要(Summary)

我々のグループでは、次世代の白色 LED の蛍光体材料として近年注目を集めている Cl_MS (組成式 $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y)_7(\text{SiO}_3)_6\text{Cl}_2$) の優れた発光特性の起源の解明を目的とし、その精密な構造解析を進めている。

これまでの研究から、Cl_MS の化学組成を変化させることで、その発光特性を制御できることが明らかになりつつある[1]。一方で、発光を担う元素である Eu の占有する結晶学的サイトやそのサイトにおける元素の比率に関しては一定の傾向をつかみつつあるもののその詳細は明らかになっていなかった。

そこで、本課題では Cl_MS の化学組成を EDX 測定により決定し、その結果と放射光単結晶 X 線回折測定の結果を組み合わせることで、発光サイト中の元素の含有量を決定することを目指す。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡 (SEM S4300 付属のオスミウムコーター)

【実験方法】

酸化物蛍光体 Cl_MS は絶縁体であり、その組成分析を行うためには、導電処理が欠かせない。そこで、SEM S4300 付属のオスミウムコーターを用いて、単結晶試料の導電処理を行った。

導電処理を行った試料の化学組成分析を、当研究室保有の SEM-EDS を用いて行った。測定は、Eu の含有量の異なる 2 種類の試料に関して行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

測定を終えた直後であり、詳細な解析は進んでおらず、現在高い精度の定量分析を行うために、蒸着するオスミウムの膜厚や EDS の測定条件などの最適な条件決定を進

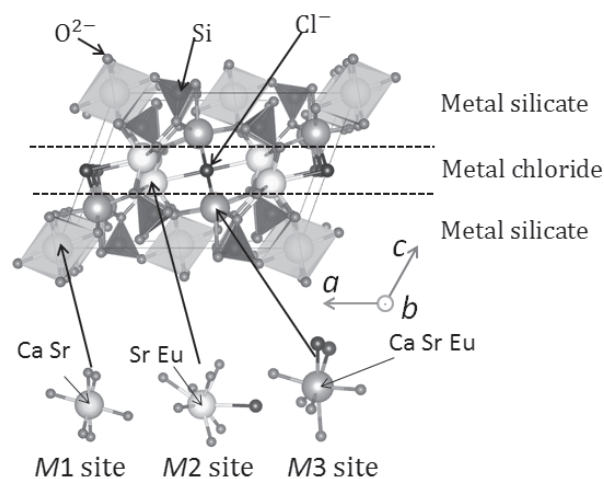


Fig. 1 Crystal structure of Cl_MS, $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y)_7(\text{SiO}_3)_6\text{Cl}_2$. Detailed illustration of cationic sites M1, M2, and M3 are indicated at the lower side of the figure.

めている最中である。一方で、オスミウムコーターを用いて導電処理を行うことで、試料の帯電を防ぐことに成功し、定量的な組成分析が可能になりつつある。Fig. 1 に示す通り、本系では、Ca、Sr、Eu の占有するサイトとして 3 種類の結晶学的なサイトが予想されているが、今後試料の化学組成を明らかにし、放射光施設での解析結果と組み合わせることで、それぞれのサイトにおける元素の占有量の決定を進めていきたいと考えている。

4. その他・特記事項(Others)

[1] “A novel phosphor for glareless white light-emitting diodes”, H. Daicho, H. Sawa *et al.*, Nature Comn. 3, 1132 (2012).

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

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

1. 「先端セラミックス材料に関する意見交流」
グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹
・財団法人 工業技術研究院 材料與化工研究所 金屬材料研究組 馮芳瑞
本年度6月に宇治原が光学技術院を訪問し、先端セラミックス材料に関するセミナーを行なった。
2. 「光電子分光に関する実験相談」
グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹
MINATEC (グルノーブル、フランス)、Dr. Didier Chaussande、Prof. Thierry Ouisse
・本年度6月に宇治原がMINATECを訪問し、新規層状物質の光電子分光測定に関する意見交換を行なった。
3. 「イオンを利用した新しいエレクトロニクスに関する意見交流」
グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹
電力中央研究所 小野新平氏
・本年度1月に小野新平氏が名古屋大学を訪問し、イオンを利用した新しいエレクトロニクスの開発に関する意見交換を行なった。
4. 「ナノカーボン電界エミッタを用いた小型高性能電子顕微鏡およびX線顕微鏡の開発」
(共同研究)
工学研究科 量子工学専攻 齋藤弥八、名古屋大学 VBL 入田 賢
名城大学・理工学部 村田英一、テクネックス工房 大野輝明、
・カーボンナノチューブ (CNT) は、既存のタングステン冷電界エミッタに勝る輝度を持ち、超高真空を必要とせず通常真空でも安定動作するという特長を持つ。このCNTの電子源としての優位性を利用した革新的電子線装置を開発することを目的とし、nmサイズの極微収束電子ビーム形成のための小型高分解能SEMの開発とこれをベースとしたX線顕微鏡の開発を行っている。
5. 「シリコン基板表面へのグラフェンの直接成長に関する研究」
工学研究科 量子工学専攻 齋藤弥八、中原仁
Sebelas Maret University (インドネシア) Risa Suryana
・カーボン薄膜を堆積させたSi基板上の熱処理により、Si表面にSiC膜の形成を経由したグラフェン成長の可能性を試験している。
6. 「有機電荷移動錯体、多環芳香族炭化水素化合物の物性に関する共同研究」
(共同研究)

工学研究科 マテリアル理工学専攻 岸田英夫
名城大学・豊田理化学研究所 齋藤軍治、名城大学 吉田幸大、京都大学 前里光彦、矢
持秀起、大塚晃弘、中野義明

7. 「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 マテリアル理工学専攻 岸田英夫
東北大学 岩井伸一郎、伊藤弘毅

8. 「有機電荷移動錯体の電場応答に関する共同研究」
(共同研究)

工学研究科 マテリアル理工学専攻 岸田英夫
東北大学佐々木孝彦、井口 敏、埼玉大学 谷口弘三

9. 「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

10. 「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

11. 「カーボンナノチューブ薄膜デバイスの開発」
(共同研究)

未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高
昭和電工 (株) 篠 竜徳

12. 「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

13. 「カーボンナノチューブ透明導電膜の太陽電池応用」
(共同研究)

未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高
京都大学エネルギー理工学研究所 松田 一成

14. 「カーボンナノチューブの成長と素子応用」

(共同研究)

未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高
早稲田大学 先進理工学研究所 野田 優

15. 「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

16. 「カーボンナノチューブの分離と素子応用」

(共同研究)

未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高
(株)名城ナノカーボン 橋本 剛

17. 「InSb MOSFET の作製」

(共同研究)

未来材料システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター 大野 雄高
富山大学 前澤宏一

18. 「粒子配列技術のバイオセンサへの応用に関する研究」

(共同研究)

工学研究科電子情報システム専攻 中里和郎

(株)アイシン・コスモス研究所企画部研究員 牛島 栄造

・ CMOS バイオセンサに粒子配列技術を活用し、その検証を行う。

19. 「ISFETを用いたバイオセンサ集積回路」

(共同研究)

工学研究科 電子情報システム専攻 中里和郎、新津葵一

日立製作所 日立東大ラボ 主任研究員 安藤正彦

・ ISFET を用いてバイオセンシングを行うにあたって諸課題を解決する

20. 「BioCMOS チップの実用化の研究」
(共同研究)
工学研究科電子情報システム専攻 中里和郎、藤井栄治
テクノフロント 代表取締役 本間康之
・BioCMOS チップおよびそれを用いた物質検出装置を実用化するための研究を実施する。
21. 「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 化学・生物工学専攻 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、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。
22. 「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 化学・生物工学専攻 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・ジェラル研究所 Vincent Admiral, Marc Guerre
RAFT ラジカル重合と RAFT カチオン重合を組み合わせ、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。
23. 「リビングラジカル重合を用いたポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) ゲルに関する研究」
(共同研究)
工学研究科 化学・生物工学専攻 佐藤浩太郎、上垣外正己
工学研究科 物質制御工学専攻 竹岡敬和、関隆広、城地悠仁、岡谷優美
・リビングラジカル重合を用いることで均一な網目構造を有する、ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) ゲルをワンポットで合成し、新規な刺激応答性高分子ゲルを製作した。
24. 「官能基を導入した構造制御アクリルポリマーの合成」
(共同研究)
工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外正己、佐藤浩太郎、石神有香子
積水化学工業株式会社 戸田智基、永井康晴
・リビングラジカル重合とポリマー生長末端のアミド化反応を繰り返し用いることで、

位置特異的に官能基が導入されたアクリルポリマーの合成を行った。

25. 「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 化学・生物工学専攻 応用化学分野 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。

26. 「システムバイオロジーナノデバイスに関する研究」
(共同研究)
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信
オランダ トウェンテ大学 Albert van den Berg 教授
細胞中の遺伝子のバイオリバスタネスを解析するための新規デバイス開発を進め論文発表した。

27. 「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 化学・生物工学専攻 馬場嘉信
スウェーデン スtock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。

28. 「遺伝子解析技術開発に関する研究」
(共同研究)
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信
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。

29. 「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 渡邊信久
あいちシンクロトロン光センター
名古屋大学ビームラインの運用を実施した。

30. 「シンクロトロン放射光を用いた深海生物由来酵素蛋白質の耐压機構の研究」

(共同研究)

シンクロトロン光研究センター 渡邊 信久

(独) 海洋研究開発機構 海洋・極限環境生物圏領域 加藤千秋

昨年度までの IPMDH に加え、MDH の耐圧性獲得メカニズムの解明を目指し、各種変異体および複合体の高圧下結晶構造解析を実施した。

31. 「新規抗 HIV 薬の開発に向けた APOBEC3 ファミリー蛋白質の構造研究」

(共同研究)

シンクロトロン光研究センター 渡邊 信久

(独)国立病院機構 名古屋医療センター臨床研究センター 岩谷 靖雅

HIV が属するレトロウイルスの増殖を抑制する細胞内防御タンパク質 APOBEC3 を活用した新規抗 HIV 薬の開発にむけ、X 線結晶構造解析と変異体作製による機能解析実験を継続して行っている。

32. 「放射光ビームラインおよび放射光利用に関する研究」

(共同研究)

シンクロトロン光研究センター 渡邊 信久

(株) デンソー

あいちシンクロトロンのデンソービームライン BL2S3 の運営支援を行った。

33. 「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 Supravat Karak、南条知紘、小高真慧、阿波賀邦夫、松下未知雄

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。

34. 「強相関分子系の新しい有機エレクトロニクス」

(共同研究)

理学研究科 物質理学専攻 阿波賀邦夫、松下未知雄

北海道大学大学院総合化学院 稲辺保・高橋幸裕・横倉聖也

・VBL2 階実験室に設置の CVD 装置を用い、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。

35. Sr₂VO₄ の軌道状態と磁性

（共同研究）

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

物質・材料研究機構 桜井裕也

・K₂NiF₄ 型構造を持つ Sr₂VO₄ では、結晶場とスピン軌道相互作用によって発現する磁気八極子秩序や軌道縮退を自発的にとく軌道秩序のような新奇秩序相を持つ可能性が議論されている。しかし、いまだ本質的な理解に至っておらず、本年度は、単結晶試料を用いた核磁気共鳴実験から、磁気異方性の測定を行い、この系の電子状態について研究を進めた。

36. A サイト秩序型ペロブスカイトクロム酸化物 CaCu₃Cr₄O₁₂ の新奇相転移

（共同研究）

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

マックスプランク研究所 磯部正彦、高木英典 物質・材料研究機構 桜井裕也

・A サイト秩序型ペロブスカイトクロム酸化物 ACu₃Cr₄O₁₂ で発現する新奇相転移について、A サイトが La, Bi, Ca など一連の系に対して研究を進めている。本年度は、特に、遍歴常磁性体と考えられていた CaCu₃Cr₄O₁₂ を対象に核四重極共鳴実験を行い、この系が2つの相転移を示すことを明らかにするとともに、バンド構造との関連からその物性の研究を進めた。

37. 量子スピン系 CuP₂O₆ の磁性

（共同研究）

理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行

Indian Institute of Science Education and Research R. Nath

・S=1/2 の量子スピン系では、次元性やフラストレーション効果が、新奇な磁性を発現することが知られている。2次元正方格子を形成する Cu₁ と1次元鎖を形成する Cu₂ を合わせ持つ量子スピン系 CuP₂O₆ を対象に、核磁気共鳴実験を行い、Cu₁ スピンが2次元正方格子反強磁性体として振る舞い、一方、Cu₂ スピンは常磁性的な振る舞いを示すことを見出した。

38. 「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。

39. 「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。

40. 「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。

41. 「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。

42. 「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。

43. 「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。
44. 「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
立命館大学 山門 陵平, 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。
45. 「第 1 回 CIRFE セミナー Seminar on Physics of surface on compound semiconductors」
(セミナー)
未来材料・システム研究所 天野浩、本田善央
University of Cambridge Markus Pristovsek,
National Institute of Technology, Anan College Shiro Tsukamoto
46. 「第 2 回 CIRFE セミナー Seminar on Bulk Nitrides and Thermal Management of Nitride Devices」
(セミナー)
未来材料・システム研究所 天野浩、本田善央
North Carolina State University Zlatko Sitar
Institute of High Pressure Physics Polish Academy of Science Michal Leszczynski
Georgia Institute of Technology Samuel Graham
47. 「第 3 回 CIRFE セミナー Seminar on GaN nanorod for future electronics」
(セミナー)
未来材料・システム研究所 天野浩、本田善央
Institut Pascal Agnès Trassoudaine
Gwangju Institute of Science & Technology Dong-Seon Lee
48. 「CIRFE Symposium on Nitride Semiconductors for Future Electronics」

(シンポジウム)

未来材料・システム研究所 天野浩、本田善央

Linköping University Bo Monemar

University of Padova Enrico Zanoni

Georgia Institute of Technology (France) Abdallah Ougazzaden

University of Cambridge Colin Humphreys,

Meijo University Tetsuya Takeuchi

Tokyo Institute of Tokyo Yasuyuki Miyamoto

The University of Tokyo Tadatomo Suga

8. 発表論文リスト
(List of Published Papers)

8.1 原著論文

1. T. Umezaki, D. Koike, S. Harada, T. Ujihara, “Analysis of the carbon transport near the growth interface with respect to the rotational speed of the seed crystal during top-seeded solution growth of SiC”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 125601 (2016).
2. K. Murayama, T. Hori, S. Harada, S. Xiao, M. Tagawa, T. Ujihara, “Two-step SiC solution growth for dislocation reduction”, *J. Cryst. Growth.*, In press (2016).
3. M. Matsumoto, H. Saitou, Y. Takeuchi, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara, “Morphology of AlN whiskers grown by reacting N₂ gas and Al vapor”, *J. Cryst. Growth.*, In press (2016).
4. M. Kuwahara, Y. Nambo, K. Aoki, K. Sameshima, X. Jin, T. Ujihara, H. Asano, K. Saitoh, Y. Takeda, N. Tanaka, “The Boersch effect in a picosecond pulsed electron beam emitted from a semiconductor photocathode”, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 013108 (2016).
5. S. Watanabe, M. Nagaya, Y. Takeuchi, K. Aoyagi, K. Aoyagi, S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara, “High-Speed Solution Growth of Single Crystal AlN from Cr-Co-Al Solvent”, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 1210-1213 (2016).
6. Z. Wang, T. Kawaguchi, K. Murayama, K. Aoyagi, S. Harada, M. Tagawa, T. Sakai, T. Kato, T. Ujihara, “Spatial Distribution of Carrier Concentration in 4H-SiC Crystal Grown by Solution Method”, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 57-60 (2016).
7. 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** (2), 809-818 (2017).
8. S. Xiao, S. Harada, K. Murayama, T. Ujihara, “Characterization of V-shaped defects formed during the 4H-SiC solution growth by transmission electron microscopy and X-ray topography analysis”, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 5136-5140 (2016).
9. H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, K. Murayama, S. Harada, T. Ujihara, “Enantioselective amplification on circularly polarized laser-induced chiral nucleation from a NaClO₃ solution containing Ag nanoparticles”, *Cryst. Eng. Comm.*, **18**, 7441-7448 (2016).

10. 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.*, In press (2016).
11. S. Xiao, S. Harada, K. Murayama, M. Tagawa, T. Ujihara, "Conversion behavior of threading screw dislocations on C face with different surface morphology during 4H-SiC solution growth", *Cryst. Growth Des.*, **16** (11), 6436-6439 (2016).
12. S. Yamada, T. Isogai, R. Tero, Y. Tanaka-Takiguchi, T. Ujihara, M. Kinoshita, K. Takiguchi, "Septin Interferes with the Temperature-Dependent Domain Formation and Disappearance of Lipid Bilayer Membranes", *Langmuir*, **32** (48), 12823-12832 (2016).
13. W. Liu, M. Tagawa, H. Xin, T. Wang, H. Emamy, H. Li, K. G. Yager, F. W. Starr, A. V. Tkachenko, O. Gang, "Diamond Family of Nanoparticle Superlattices", *Science*, **351**, 582-586 (2016).
14. 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.* In press (2016).
15. 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).
16. 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(10-10) GaN homoepitaxial layers", *Journal of Crystal Growth*, in Press (2016).
17. B. O. Jung, K. Lekhal, S.-Y. Kim, J.-Y. Lee, D.-S. Lee, M. Deki, Y. Honda, H. Amano, "Highly elongated vertical GaN nanorod arrays on Si substrates with an AlN seed layer by pulsed-mode metal-organic vapor deposition", *Cryst. Eng. Comm.*, **18**, 1505-1514 (2016).
18. B. O. Jung, K. Lekhal, D.-S. Lee, M. Deki, Y. Honda, H. Amano, "Structural and optical study of core-shell InGa_N layers of nanorod arrays with multiple stacks of InGa_N/Ga_N superlattices for absorption of longer solar spectrum", *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 05FG03:1-8 (2016).

19. S.-Y. Bae, S.-Y. Kim, J.-Y. Lee, D.-S. Lee, Y. Honda, H. Amano, "Emission Characteristics of InGaN/GaN Core-Shell Nanorods Embedded in a 3D Light-Emitting Diode", *Nanoscale Research Letters*, **11**, 1-10 (2016).
20. 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", *Journal of Crystal Growth*, in press, (2017).
21. Si-Young Bae, Jung-Wook Min, Hyeong-Yong Hwang, Kaddour Lekhal, Ho-Jun Lee, Young-Dahl Jho, Dong-Seon Lee, Yong-Tak Lee, Nobuyuki Ikarashi, Yoshio Honda and Hiroshi Amano, III-nitride core-shell nanorod array on quartz substrates, *Sci. Rep.*, **4**, 45345, (2017).
22. 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", *Physica Status Solidi A*, 160083 (2017).
23. K. Asaka, Y. Saito, "Structure of amorphous carbon films deposited on Ni nanoparticles under ultrahigh vacuum at room temperature", *Surf. Interface Anal.*, **48**, 1203-1205 (2016).
24. Y. Shinomiya, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, "In situ TEM study on structural and electric conduction properties of a multiwall carbon nanotube connected to a Mo electrode", *Surf. Interface Anal.*, **48**, 1206-1209 (2016).
25. N Yokoyama, K. Nakakubo, K. Iwata, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, "Field emission patterns showing symmetry of electronic states in graphene edges", *Surf. Interface Anal.*, **48**, 1217-1220 (2016).
26. C. Wang, H. Nakahara, Y. Saito, "In situ SEM/STM observations and growth control of monolayer graphene on SiC (0001) wide terraces", *Surf. Interface Anal.*, **48**, 1221-1225 (2016).
27. C. Wang, H. Nakahara, Y. Saito, "In situ study on oxygen etching of surface buffer layer on SiC (0001) terraces", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, accepted.
28. K. Asaka, T. Terada, Y. Saito, "High temperature reaction of amorphous silicon with carbon on a multiwall carbon nanotube heater and temperature measurement by thermal radiation spectra", *J. Mater. Sci.*, accepted.

29. 安坂幸師, 齋藤弥八, 寺田朋広, “カーボンナノチューブヒーター上でのシリコンナノ粒子の構造変化”, *まてりあ*, **55** (12), 587 (2016).
30. A. Kobayashi, K. Ikeda, K. Nakazato, K. Niitsu, “Energy-efficient and low-voltage design methodology for a supply-sensing CMOS biosensor using biofuel cells for energy-autonomous healthcare applications”, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **56** (1S), 01AH03:1-6 (2017).
31. K. Gamo, K. Nakazato, K. Niitsu, “Design and experimental verification of a CMOS current integrator with $1.2 \mu\text{m} \times 2.05 \mu\text{m}$ microelectrode array for high-sensitivity bacteria counting”, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **56** (1S), 01AH01:1-7 (2017).
32. K. Niitsu, T. Ando, K. Nakazato, “Enhancement of Open Circuit Voltage of Implantable CMOS-Compatible Glucose Fuel Cell by Improving the Anodic Catalyst”, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **56** (1S), 01AH04:1-5 (2017).
33. K. Niitsu, A. Kobayashi, K. Yoshida, K. Nakazato, “Design and experimental verification of CMOS Magnetic-Based Microbeads Detection Using an Asynchronous Intra-chip Inductive-Coupling Transceiver”, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **56** (1S), 01AH05:1-5 (2017).
34. K. Niitsu, K. Ikeda, K. Muto, K. Nakazato, “Design, Experimental Verification, and Analysis of a 1.8-V-Input-range Voltage-to-Current Converter Using Source Degeneration for Low-Noise Multimodal CMOS Biosensor Array”, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **56** (1S), 01AH06:1-4 (2017).
35. Kiichi Niitsu, Tsuyoshi Kuno, Masayuki Takihi, Kazuo Nakazato, “Well-Shaped Microelectrode Array Structure for High-Density CMOS Amperometric Electrochemical Sensor Array”, *IEICE Transactions on Electronics*, **E99-C** (6), 663-666 (2016).
36. T. Unuma, M. Yoshikawa, A. Nakamura, H. Kishida, “Segmentation of conducting domains in PEDOT:PSS films induced by an additive for conductivity enhancement”, *Appl. Phys. Express*, **9**, 051601:1-4 (2016).
37. Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito, “Conducting π Columns of Highly Symmetric Coronene, The Smallest Fragment of Graphene”, *Chem. Eur. J.*, **22**, 6023-6030 (2016).
38. T. Koyama, K. Mizutani, H. Ago, H. Kishida, “Two-Step Excitation Triggered by One-Photon

- Absorption on Linear Dispersion in Monolayer Graphene”, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 11225-11229 (2016).
39. Y. Yoshida, K. Isomura, Y. Kumagai, M. Maesato, H. Kishida, M. Mizuno, G. Saito, “Coronene-based charge-transfer complexes”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 304001:1-14 (2016).
40. Y. Yoshida, K. Isomura, M. Maesato, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, H. Kishida, G. Saito, “Cationic π -Stacking Columns of Coronene Molecules with Fully Charged and Charge-Disproportionated States”, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 5994-6000 (2016).
41. Y. Yoshida, H. Ito, Y. Nakamura, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Hayama, M. Maesato, H. Yamochi, H. Kishida, G. Saito, “BEDT-TTF Salts Formed with Tetrahedrally Coordinated Zinc(II) Complex Anions”, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 6613-6630 (2016).
42. T. Unuma, N. Yamada, H. Kishida, “Terahertz emission from biased conjugated polymers excited by femtosecond laser pulses”, *Appl. Phys. Express*, **9**, 121601:1-4 (2016).
43. O. Nakatsuka, S. Fujinami, T. Asano, T. Koyama, M. Kurosawa, M. Sakashita, H. Kishida, S. Zaima, “Hydrogen-surfactant-mediated epitaxy of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layer and its effects on crystalline quality and photoluminescence property”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 01AB05:1-6 (2017).
44. Y. Y. Nakamura, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida, “Optical Properties of a Quantum Spin Liquid Candidate Material, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Ag $_2$ (CN) $_3$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, 014710:1-5 (2017).
45. Y. Hattori, S. Iguchi, T. Sasaki, S. Iwai, H. Taniguchi, H. Kishida, “Electric-field-induced intradimer charge disproportionation in the dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ ”, *Phys. Rev. B*, **95**, 085149:1-5 (2017).
46. A. Kaskela, P. Laiho, N. Fukaya, K. Mustonen, T. Susi, H. Jiang, N. Houbenov, Y. Ohno, E. I. Kauppinen, “Highly individual SWCNTs for high performance thin film electronics”, *Carbon*, **103**, 228-234 (2016).
47. T. Yasunishi, Y. Takabayashi, S. Kishimoto, R. Kitaura, H. Shinohara, Y. Ohno, “Origin of residual particles on transferred graphene grown by CVD”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 080305:1-4 (2016).

48. F. Wang, M. Endo, S. Mouri, Y. Miyauchi, Y. Ohno, A. Wakamiya, Y. Murata, K. Matsuda, "Highly stable perovskite solar cells with an all-carbon hole transport layer", *Nanoscale*, **23**, 11882-11888 (2016).
49. T. Soejima, K. Satoh, M. Kamigaito, "Control of Stereochemistry in Atom Transfer Radical Addition and Step-Growth Radical Polymerization by Chiral Transition Metal Catalysts", *Tetrahedron*, **72**, 7657-7664 (2016).
50. T. Soejima, K. Satoh, M. Kamigaito, "Sequence-Regulated Vinyl Copolymers with Acid and Base Monomer Units by Atom Transfer Radical Addition and Alternating Radical Copolymerization", *Polym. Chem.*, **7**, 4833-4841 (2016).
51. M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, "Diversifying Cationic RAFT Polymerization with Various Counteranions: Generation of Cationic Species from Organic Halides and Various Metal Salts", *ACS Macro Lett.*, **5**, 1157-1161 (2016).
52. M. Ojika, K. Satoh, M. Kamigaito, "BAB-random-C Monomer Sequence via Radical Terpolymerization of Limonene (A), Maleimide (B), and Methacrylate (C): Terpene Polymers with Randomly Distributed Periodic Sequences", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 1789-1793 (2017).
53. H. Yokoyama, C. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito, "Crosslinked Nanocellular Polymer Films: Water and Oil Repellent Anti-Reflection Coating", *Polym. J.*, **48**, 497-501 (2016).
54. Y. Okada, C. Yamamoto, M. Kamigaito, Y. Gao, J. Shen, Y. Okamoto, "Enantioseparation Using Cellulose Tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) as Chiral Stationary Phase for HPLC: Influence of Molecular Weight of Cellulose", *Molecules*, **21**, 1484: 1-10 (2016).
55. 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.*, in press.
56. 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.*, in press.

57. 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.*, in press.
58. Y. Suzuki, T. Nakamura, H. Iida, N. Ousaka, E. Yashima, “Allosteric Regulation of Unidirectional Spring-like Motion of Double-Stranded Helicates”, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 4852-4859 (2016).
59. D. Taura, S. Hioki, J. Tanabe, N. Ousaka, E. Yashima, “Cobalt(II)-Salen-Linked Complementary Double-Stranded Helical Catalysts for Asymmetric Nitro-Aldol Reaction”, *ACS Catal.*, **6**, 4685-4689 (2016).
60. K. Maeda, L. Hong, T. Nishihara, Y. Nakanishi, Y. Miyauchi, R. Kitaura, N. Ousaka, E. Yashima, H. Ito, K. Itami, “Construction of Covalent Organic Nanotubes by Light-Induced Cross-Linking of Helical Polymers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11001-11008 (2016).
61. L. Liu, N. Ousaka, M. Horie, F. Mamiya, E. Yashima, “Helix-Helix Inversion of an Optically-Inactive π -Conjugated Foldamer Triggered by Concentration Changes of a Single Enantiomeric Guest Leading to a Change in the Helical Stability”, *Chem. Commun.*, **52**, 11752-11755 (2016).
62. J. Tanabe, D. Taura, N. Ousaka, E. Yashima, “Remarkable Acceleration of Template-Directed Photodimerisation of 9-Phenylethynylantracene Derivatives Assisted by Complementary Salt Bridge Formation”, *Org. Biomol. Chem.*, **14**, 10822-10832 (2016).
63. N. Ousaka, F. Mamiya, Y. Iwata, K. Nishimura, E. Yashima, ““Helix-in-Helix” Superstructure Formation through Encapsulation of Fullerene-Bound Helical Peptides within a Helical Poly(methyl methacrylate) Cavity”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 791-795 (2017).
64. D. Onoshima, Y. Baba, “Microfluidic DNA stretching device for single-molecule diagnostics”, *Methods Mol. Biol.*, **1547**, 105-111 (2017).
65. 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”, *Sci. Rep.*, **7**, 43877 (2017).

66. X. Sun, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, S. Rahong, M. Kana, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, "Effect of DNA Methylation on the Velocity of DNA Translocation Through a Nanochannel", *Anal. Sci.*, **33**, in press (2017).
67. S.S. Pillai, H. Yukawa, D. Onoshima, V. Biju, Y. Baba, "Foerster Resonance Energy Transfer Mediated Photoluminescence Quenching in Stoichiometrically Assembled CdSe/ZnS Quantum dot Peptide labeled Black Hole Quencher conjugates for Matrix Metalloproteinase-2 sensing", *Anal. Sci.*, **33** (2), 137-142 (2017).
68. Y. Ogihara, H. Yukawa, D. Onoshima, Y. Baba, "Transduction Function of a Magnetic Nanoparticle TMADM for Stem Cell Imaging with Quantum Dots", *Anal. Sci.*, **33**, 143-146 (2017).
69. Y. Ogihara, H. Yukawa, T. Kameyama, H. Nishi, D. Onoshima, T. Ishikawa, T. Torimoto, Y. Baba, "Labeling and in vivo visualization of transplanted adipose tissue-derived stem cells with safe cadmium-free aqueous ZnS coating of ZnS-AgInS₂ nanoparticles", *Sci. Rep.*, **7**, 40047 (2017).
70. 湯川博, 馬場嘉信, "移植幹細胞 in vivo 蛍光イメージングが再生医療創薬研究に果たす役割〜ライブイメージングを利用した細胞・生体の機能解析〜", *Drug Delivery System*, **31** (2), 135-145 (2016).
71. 湯川博, 馬場嘉信, "量子ドットによる移植幹細胞の生体内イメージング", *光学*, **45**, 386-391 (2016).
72. 安井隆雄, 米勢明弘, 加地範匡, 柳田剛, 川合知二, 馬場嘉信, "セミの翅の物理的防御機構を模倣したナノワイヤ構造体の創製", *昆虫と自然*, **51** (9), 39-41 (2016).
73. 安井隆雄, 竹下大貴, 加地範匡, 柳田剛, 川合知二, 馬場嘉信, "細菌に対するセミの翅の物理的防御機構を模倣したナノデバイスの開発", *昆虫と自然*, **51** (6), 43-45 (2016).
74. A.M. Zeid, J.J.M. Nasr, F.F. Belal, S. Kitagawa, N. Kaji, Y. Baba, M.I. Walsh, "Determination of six anti-Parkinson drugs using cyclodextrin-capillary electrophoresis method: application to pharmaceutical dosage forms", *RSC Adv.*, **6** (21), 17519-17530 (2016).
75. Y. Yoshizumi, H. Yukawa, R. Iwaki, S. Fujinaka, A. Kanou, Y. Kanou, T. Yamada, S. Nakagawa,

- T. Ohara, K. Nakagiri, Y. Ogihara, Y. Tsutsui, Y. Hayashi, M. Ishigami, Y. Baba, T. Ishikawa, “Immunomodulatory effects of adipose tissue-derived stem cells on concanavalin A-induced acute liver injury in mice”, *Cell Medicine*, **9** (1-2), 21-33(13) (2016).
76. S. Yatsushiro, T. Yamamoto, S. Yamamura, K. Abe, E. Obana, T. Nogami, T. Hayashi, T. Sesei, H. Oka, J. Okello-Onen, E.I. Odongo-Aginya, M.A. Alai, A. Olia, D. Anywar, M. Sakurai, N.M.Q. Palacpac, T. Mita, T. Horii, Y. Baba, M. Kataoka, “Application of a cell microarray chip system for accurate, highly sensitive, and rapid diagnosis for malaria in Uganda”, *Sci. Rep.*, **6**, 30136 (2016).
77. T. Yasui, K. Ogawa, N. Kaji, M. Nilsson, T. Ajiri, M. Tokeshi, Y. Horiike, Y. Baba, “Label-free detection of real-time DNA amplification using a nanofluidic diffraction grating”, *Sci. Rep.*, **6**, 31642-31649 (2016).
78. T. Yasui, J. Morikawa, N. Kaji, M. Tokeshi, K. Tsubota, Y. Baba, “Microfluidic Autologous Serum Eye-Drops Preparation as a Potential Dry Eye Treatment”, *Micromachines-Basel*, **7** (7), 113-119 (2016).
79. A. Yamamichi, T. Kasama, F. Ohka, H. Suzuki, A. Kato, K. Motomura, M. Hirano, M. Ranjit, L. Chalise, M. Kurimoto, G. Kondo, K. Aoki, N. Kaji, M. Tokeshi, T. Matsubara, T. Senga, M.K. Kaneko, H. Suzuki, M. Hara, T. Wakabayashi, Y. Baba, Y. Kato, A. Natsume, “An immuno-wall microdevice exhibits rapid and sensitive detection of IDH1-R132H mutation specific to grade II and III gliomas”, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **17** (1), 618-625 (2016).
80. X.Y. Sun, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, S. Rahong, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai, Y. Baba, “Identifying DNA methylation in a nanochannel”, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **17** (1), 644-649 (2016).
81. Y. Sato, Y. Note, M. Maeki, N. Kaji, Y. Baba, M. Tokeshi, H. Harashima, “Elucidation of the physicochemical properties and potency of siRNA-loaded small-sized lipid nanoparticles for siRNA delivery”, *J. Control Release*, **229**, 48-57 (2016).
82. S. Rahong, T. Yasui, N. Kaji, Y. Baba, “Recent developments in nanowires for bio-applications from molecular to cellular levels”, *Lab Chip*, **16** (7), 1126-1138 (2016).
83. Y. Ogihara, H. Yukata, T. Kameyama, H. Nishi, D. Onoshima, T. Ishikawa, T. Torimoto, Y. Baba,

- “Labeling and in vivo visualization of transplanted adipose tissue-derived stem cells with safe cadmium-free aqueous ZnS coating of ZnS-AgInS₂ nanoparticles”, *Sci. Rep.*, **7**, 40047 (2016).
84. T. Naito, M. Nakamura, N. Kaji, T. Kubo, Y. Baba, K. Otsuka, “Three-Dimensional Fabrication for Microfluidics by Conventional Techniques and Equipment Used in Mass Production”, *Micromachines-Basel*, **7** (5), 82 (2016).
85. T. Kameyama, Y. Ishigami, H. Yukawa, T. Shimada, Y. Baba, T. Ishikawa, S. Kuwabata, T. Torimoto, “Crystal Phase-Controlled Synthesis of Rod-Shaped AgInTe₂ Nanocrystals for in vivo Imaging in the Near-Infrared Wavelength Region”, *Nanoscale*, **8** (10), 5435-5440 (2016).
86. M. Jabasini, A. Ewis, Y. Sato, Y. Nakahori, Y. Baba, “Anomalous Separation of Small Y-Chromosomal DNA Fragments on Microchip Electrophoresis”, *Scientia Pharmaceutica*, **84** (3), 507-513 (2016).
87. T. Ito, K. Ishikawa, D. Onoshima, N. Kihara, K. Tatsukoshi, H. Odaka, H. Hashizume, H. Tanaka, H. Yukawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, Y. Baba, M. Hori, “Microfluidic transport through microsized holes treated by non-equilibrium atmospheric-pressure plasma”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **44**, 3060-3065 (2016).
88. S. Ito, N. Kaji, T. Yasui, Y. Baba, “MASSIVELY PARALLEL SINGLE NUCLEI ASSAY ON MICROCHAMBER ARRAY DEVICES”, *Micro Total Analysis Systems*, **2016**, 679-680 (2016).
89. S. Fukushima, T. Furukawa, H. Niioka, M. Ichimiya, T. Sannomiya, N. Tanaka, D. Onoshima, H. Yukawa, Y. Baba, M. Ashida, J. Miyake, T. Araki, M. Hashimoto, “Correlative near-infrared light and cathodoluminescence microscopy using Y₂O₃:Ln, Yb (Ln = Tm, Er) nanophosphors for multiscale, multicolour bioimaging”, *Sci. Rep.*, **6**, 25950 (2016).
90. D. T. K. Dung, S. Fukushima, T. Furukawa, H. Niioka, T. Sannomiya, K. Kobayashi, H. Yukawa, Y. Baba, “Hashimoto M., Miyake J.: Multispectral Emissions of Lanthanide-Doped Gadolinium Oxide Nanophosphors for Cathodoluminescence and Near-Infrared Upconversion/Downconversion Imaging”, *Nanomaterials*, **6** (9), 163 (2016).
91. D. Onoshima, N. Kawakita, D. Takeshita, H. Niioka, H. Yukawa, J. Miyake, Y. Baba, “Measurement of DNA length changes upon CpG hypermethylation by microfluidic molecular stretching”, *Cell Medicine*, **9** (1-2), 61-66 (2016).

92. D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, T. Yamamoto, T. Torimoto, "Formation of a Pt-Decorated Au Nanoparticle Monolayer Floating on an Ionic Liquid by the Ionic Liquid/Metal Sputtering Method and Tunable Electrocatalytic Activities of the Resulting Monolayer", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8** (17), 10874-10883 (2016).
93. D. K. Sharma, S. Hirata, L. Bujak, V. Biju, T. Kameyama, M. Kishi, T. Torimoto, M. Vacha, "Single-particle Spectroscopy of I-III-VI Semiconductor Nanocrystals: Spectral Diffusion and Suppression of Blinking by Two-color Excitation", *Nanoscale*, **8**, 13687-13694 (2016).
94. T. Uematsu, E. Shimomura, T. Torimoto, S. Kuwabata, "Evaluation of Surface Ligands on Semiconductor Nanoparticle Surfaces Using Electron Transfer to Redox Species", *J. Phys. Chem. C*, **120** (29), 16012-16023 (2016).
95. S. Watanabe, Y. Sawada, M. Nakaya, M. Yoshino, T. Nagasaki, T. Kameyama, T. Torimoto, Y. Inaba, H. Takahashi, K. Takeshita, J. Onoe, "Intra- and Inter-atomic Optical Transitions of Fe, Co, and Ni Ferrocyanides Studied Using First-principles Many-electron calculations", *J. Appl. Phys.*, **119**, 235102 (2016).
96. Y. Hatakeyama, S. Kimura, T. Kameyama, Y. Agawa, H. Tanaka, K. Judai, T. Torimoto, K. Nishikawa, "Temperature-independent Formation of Au Nanoparticles in Ionic Liquids by Arc Plasma Deposition", *Chem. Phys. Lett.*, **658**, 188-191 (2016).
97. K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, H. Matsumoto, T. Sato, R. Izumi, T. Torimoto, S. Kuwabata, "Highly Durable Pt Nanoparticle-supported Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction Tailored by Using an Ionic Liquid Thin Layer", *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12152-12157 (2016).
98. D. Sugioka, T. Kameyama, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Torimoto, "Single-step Preparation of Indium Tin Oxide Nanocrystals Dispersed in Ionic Liquids via Oxidation of Molten In-Sn Alloys", *Chem. Commun.*, **52**, 12241-12244 (2016).
99. S. Suzuki, Y. Hattori, S. Kuwabata, T. Torimoto, "Improvement of Photoluminescence Stability of ZnS-AgInS₂ Nanoparticles through Interactions with Ionic Liquids", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **332**, 371-375 (2016).
100. T. Torimoto, Y. Kamiya, T. Kameyama, H. Nishi, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Shibayama,

- “Controlling Shape Anisotropy of ZnS–AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles for Improving Photocatalytic Activity”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27151-27161 (2016).
101. Y. Ogihara, H. Yukawa, T. Kameyama, H. Nishi, D. Onoshima, T. Ishikawa, T. Torimoto, Y. Baba, “Labeling and in vivo Visualization of Transplanted Adipose Tissue-Derived Stem Cells with Safe Cadmium-free Aqueous ZnS coating of ZnS-AgInS₂ Nanoparticles”, *Sci. Rep.*, **7**, 40047 (2017).
102. D. K. Sharma, S. Hirata, L. Bujak, V. Biju, T. Kameyama, M. Kishi, T. Torimoto, M. Vacha, “Influence of Zn on the Photoluminescence of Colloidal (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Nanocrystals”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 3963-3969 (2017).
103. N. Watanabe, T. Nagae, Y. Yamada, A. Tomita, N. Matsugaki, M. Tabuchi, “Protein crystallography beamline (BL2S1) at the Aichi synchrotron”, *J. Synchrotron Rad.*, **24** (1), 338-343 (2017).
104. M. Tabuchi, H. Asakura, H. Morimoto, N. Watanabe, Y. Takeda, “Hard X-ray XAFS beamline, BL5S1, at AichiSR”, *Journal of Physics: Conference Series*, **712**, 012027 (2016).
105. Z. Zhang, K. Awaga, “Redox-active metal-organic frameworks as electrode materials for batteries”, *MRS Bulletin*, **41**, 883-889 (2016).
106. S. Yokokura, Y. Takahashi, H. Hasegawa, J. Harada, T. Inabe, M. M. Matsushita, K. Awaga, “Transport Characteristics of the Organic Field-Effect Transistors Based on Charge Transfer Complex as Semiconductors”, *J. Nanosci. Nanotech.*, **16**, 3355-3359 (2016).
107. K. Uemura, N. Uesugi, A. Matsuyama, M. Ebihara, H. Yoshikawa, K. Awaga, “Integration of Paramagnetic Diruthenium Complexes into an Extended Chain by Heterometallic Metal-Metal Bonds with Diplatinum Complexes”, *Inorg. Chem.*, **55**, 7003-7011 (2016).
108. K. Eguchi, C. Nanjo, K. Awaga, H. H. Tseng, P. Robaschik, S. Heutz, “Highly-oriented molecular arrangements and enhanced magnetic interactions in thin films of CoTTDPz using PTCDA templates”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (26), 17360-17365 (2016).
109. S. Karak, C. Nanjo, M. Odaka, K. Yuyama, G. Masuda, M. M. Matsushita, K. Awaga, “A perovskite based plug and play AC photovoltaic device with ionic liquid induced transient

- opto-electronic conversion”, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 9019-9028 (2016).
110. Y. Shimizu, T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, A. Ono, M. Itoh, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Yoshida, G. Saito, “Pressure-Tuned Exchange Coupling of a Quantum Spin Liquid in the Molecular Triangular Lattice κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃”, *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 107203:1-6 (2016).
111. H. Takeda, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, T. Jin-no, M. Isobe, Y. Ueda, S. Yoshida, Y. Muraoka, T. Yokoya, “Local electronic state in the half-metallic ferromagnet CrO₂ investigated by site-selective ⁵³Cr NMR measurements”, *Phys. Rev. B*, **93**, 235129:1-7 (2016).
112. K. Kodama, K. Ikeda, M. Isobe, H. Takeda, M. Itoh, Y. Ueda, S. Shamoto, T. Otomo, “Local structural analysis of half-metallic ferromagnet CrO₂”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, 94709:1-5 (2016).
113. 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).
114. 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).
115. 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).
116. K. Mukai, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, “High-density liquid crystalline polymer brushes formed via surface segregation and self-assembly”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **128**, 14234-14238 (2016).
117. R. Kurimoto, K. Kanie, K. Uto, S. Kawai, M. Hara, S. Nagano, Y. Narita, H. Honda, M. Naito, M. Ebara, R. Kato, “Combinational Effects of Polymer Viscoelasticity and Immobilized Peptides on Cell Adhesion to Cell-selective Scaffolds”, *Anal. Sci.*, **32**, 1195-1202 (2016).
118. T. Motokawa, M. Makino, K. Yamamoto, H. Takase, S. Nagano, Y. Enomoto-Rogers, T. Iwata, T. Kawaguchi, M. Sakaguchi, “Chemical surface modification of aluminum oxide nanoparticles with graft copolymer of aluminum oxide and poly (isobutyl vinyl ether) mechanochemically

synthesized in vacuum at low temperature”, *Ad. Powder Tech.*, accepted.

119. H. Yabu, J. Matsui, M. Hara, S. Nagano, Y. Matsuo, Y. Nagao, “Proton Conductivities of Lamellae-Forming Bioinspired Block Copolymer Thin Films Containing Silver Nanoparticles”, *Langmuir*, **32**, 9484-9491 (2016).
120. S. Laokroekiat, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao, “Metal-Organic Coordination Network Thin Film by Surface-Induced Assembly”, *Langmuir*, **32**, 6648-6655 (2016).
121. R. Kurimoto, K. Kanie, N. Idota, M. Hara, S. Nagano, T. Tsukahara, Y. Narita, H. Honda, M. Naito, M. Ebara, R. Kato, “Combinational Effect of Cell Adhesion Biomolecules and Their Immobilized Polymer Property to Enhance Cell-Selective Adhesion”, *Int. J. Polym. Sci.*, **2016**, 2090985 (2016).
122. M.A. Rashed, S. Laokroekiat, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao, “Fabrication and Characterization of Cross-linked Organic Thin Films with Nonlinear Mass Densities”, *Langmuir*, **32**, 5917-5924 (2016).
123. D. Tanaka, T. Mizuno, M. Hara, S. Nagano, I. Saito, K. Yamamoto, T. Seki, “Evaluations of Mesogen Orientation in Thin Films of Polyacrylate with Cyanobiphenyl Side Chain”, *Langmuir*, **32**, 3737-3745 (2016).

8.2 総説

1. M. Kamigaito, K. Satoh, “Light Leads to Ultra-Long Polymer Chains in Water”, *Chem.*, **2**, 13-15 (2017).
2. T. G. McKenzie, Q. Fu, M. Uchiyama, K. Satoh, J. Xu, C. Boyer, M. Kamigaito, G. G. Qiao, “Beyond Traditional RAFT: Alternative Activation of Thiocarbonylthio Compounds for Controlled Polymerization”, *Adv. Sci.*, **3**, 1500394:1-9 (2016).
3. E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, “Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions”, *Chem. Rev.*, **116**, 13752-13990 (2016).
4. 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**, 8 (2017).
5. Yukawa H., Baba Y., “In vivo fluorescence imaging and the diagnosis of stem cells using quantum dots for regenerative medicine”, *Anal. Chem.*, **89** (5), 2671-2681 (2017).
6. 湯川博, 小林香央里, 新岡宏彦, 亀山達矢, 佐藤和秀, 鳥本司, 石川哲也, 馬場嘉信, “NIR-II近赤外領域における移植幹細胞in vivo蛍光イメージング”, *バイオインダストリー*, **33** (2016).
7. 安井隆雄, 米勢明弘, 加地範匡, 柳田剛, 川合知二, 馬場嘉信, “セミの翅の物理的防御機構を模倣したナノワイヤ構造体の創製”, *昆虫と自然*, **51**, 39-41 (2016).
8. 鳥本司, 亀山達矢, 桑畑進, “多元系半導体量子ドットの液相合成と光化学特性制御”, *光化学*, **47** (1), 9-18 (2016).

8.3 著書

1. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, “テルペン類の重合反応”, *テルペン利用の新展開*, 大平辰朗, 宮澤三雄 監修, シーエムシー出版, pp.35-46 (2016).
2. M. Kamigaito, K. Satoh, “Sustainable Vinyl Polymers via Controlled Polymerization of Terpenes”, In *"Sustainable Polymers from Biomass"*, C. Tang, C. Ryu, eds., Wiley, Weinheim, pp. 55-90 (2017).
3. 馬場嘉信, 萩中淳, “電気泳動法”, *パートナー 分析化学II (改訂第3版)*, 能田均, 萩中淳, 山口政俊 編集, 南江堂, pp.214-227 (2017).
4. 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*, 化学同人 (2017).
5. 笠間敏博, 馬場嘉信, “ナノバイオデバイスによるリキッドバイオプシー”, *疾患・病体診断の最新技術開発とその早期・簡便・高感度化*, 技術情報協会 (2017)
6. Kasama T., Kaji N., Tokeshi M., Baba Y., “Fabrication and evaluation of microfluidic immunoassay devices with antibody-immobilized microbeads retained in porous hydrogel micropillars *Methods in Molecular Biology*”, V. Taly, J.L. Viovy, S. Descroix (Eds.), Springer Science + Business Media LLC, New York, 2017, Chapter 4, *Microchip Diagnosis*, pp.49-56, (2017).
7. Kaji N., Takao Y., Tokeshi M., Baba Y., “RSC Publishing, Nanopillars, nanowires and nanoballs for DNA and protein analysis”, J. Edel, A. Ivanov, M. Kim (Ed.), *Royal Society of Chemistry Chapter 3*, pp.76-98 (2017).
8. 馬場嘉信, 川合知二, “次世代 DNA シークエンサーの開発”, *CSJ カレントレビュー-23 先端計測: 研究を支える機器開発*, 日本化学会編, 化学同人, pp.125-131 (2016).
9. 二瓶好正, 栗原和枝, 志水隆一, 馬場嘉信, 石田英之, *CSJ カレントレビュー-23 先端計測: 研究を支える機器開発*, 日本化学会編, 化学同人, pp.1-174 (2016).
10. 二瓶好正, 栗原和枝, 志水隆一, 馬場嘉信, 石田英之, “フロントライナーに聞く(座談会) 先端計測の歴史と未来を語る”, *CSJ カレントレビュー-23 先端計測: 研究を支え*

る機器開発, 日本化学会編, 化学同人, pp. 2-11 (2016).

11. 湯川博, 小林香央里, 新岡宏彦, 亀山達矢, 佐藤和秀, 鳥本司, 石川哲也, 馬場嘉信,
“NIR-II 近赤外領域における移植幹細胞 in vivo 蛍光イメージング”, バイオインダス
トリー Vol. 34, シーエムシー出版, pp.27-34 (2017).

9. 研究助成金リスト
(List of Research Grants)

1. 宇治原徹：高品質化の鍵となる SiC 貫通転位変換過程のその場観察
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (A)
2. 宇治原徹：可視光励起光電子分光法による中間バンド型太陽電池における 2 段階励起の直接観察
文部科学省科学研究費補助金, 挑戦的萌芽研究
3. 宇治原徹：高品質・低抵抗 SiC 結晶の実現
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (A) (分担)
4. 宇治原徹：太陽電池伝導キャリア分光システムの開発
独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 (先端計測分析技術・機器開発プログラム) 受託研究
5. 宇治原徹：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、(SiC)
6. 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、(AlN)
7. 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)
8. 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
9. 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
10. 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
11. 宇治原徹：SiC 単結晶の結晶成長手法に関する研究
民間との共同研究

12. 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
13. 宇治原徹：AlN ウィスカーに関する研究
民間との共同研究
14. 宇治原徹：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（分担）
15. 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
16. 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
17. 本田善央：高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発
NEDO (分担)
18. 本田善央：NEDO 戦略的イノベーション創造プログラム（分担）
19. 本田善央：文科省 平成28年度科学技術試験研究委託事業（分担）
20. 本田善央：環境省 未来のあるべき社会・ライフスタイルを創造する技術イノベーション事業（分担）
21. 本田善央：JST 戦略的国際共同研究プログラム V4プロジェクト（分担）
22. 本田善央：JST 戦略的国際共同研究プログラム J-MOST 日中共同研究（分担）
23. 本田善央：文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)(分担)
24. 中里和郎：化学集積回路の創成と医療機器への展開
科学研究費補助金・基盤研究(S)
25. 中里和郎：標準CMOS集積回路とメムプロセスによるスマート・イオンセンサ技術

の開発

科学技術振興機構・研究成果最適展開支援プログラム A-STEP ステージ I 戦略テーマ重点タイプ

26. 中里和郎: 粒子配列技術のバイオセンサへの応用に関する研究
アイシン・コスモス研究所・共同研究
27. 中里和郎: ISFETを用いたバイオセンサ集積回路の操作
日立製作所・共同研究
28. 中里和郎: 配位ナノシートのデバイス物理および半導体融合デバイスの作製
科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業・CREST (分担)
29. 中里和郎: 機能性ナノ構造体の界面配位合成と化学素子の創製
科学研究費補助金・基盤研究(S) (分担)
30. 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
31. 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)
32. 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)
33. 大野雄高: 「単層カーボンナノチューブ薄膜によるインジウム代替」
科学技術振興機構・国際科学技術共同研究推進事業 (戦略的国際共同研究プログラム)
(分担)
34. 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)
35. 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
36. 八島 栄次: ラセン構造からなるナノ空間の精密制御を基盤とする革新的キラル材料の

創製

科学研究費補助金 基盤研究(S)

37. 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）
38. 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)
39. 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)
40. 上垣外正己、佐藤浩太郎、内山峰人：酢ビの一次構造制御技術に関する研究
民間との共同研究
41. 上垣外正己、佐藤浩太郎、石神有香子：官能基を導入した構造制御アクリルポリマーの合成検討とその粘接着剤及び機能剤への応用検討
民間との共同研究
42. 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
43. 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)
44. 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
45. 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
46. 渡邊信久：X線構造解析法によるタンパク質構造解析（RTとNACME誘導体とのX線共結晶構造解析）
AMED 感染症実用化研究事業エイズ対策実用化事業（分担）
47. 渡邊信久：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. 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)
49. 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)
50. 馬場嘉信：JST「再生医療実現拠点ネットワークプログラム」『技術開発個別課題』
iPS細胞分化・がん化の量子スイッチング in vivo Theranostics
51. 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
52. 馬場嘉信：多様化・個別化社会イノベーションデザイン拠点
文部科学省「革新的イノベーション創出プログラム (COI STREAM)」拠点
53. 馬場嘉信：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
知の拠点あいちプロジェクト M
54. 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
55. 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)
56. 鳥本司：ヘテロ接合量子ドット光触媒を用いる高効率光触媒反応の開発
文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型)
57. 鳥本司：量子ドットの禁制遷移準位での多数励起子生成による新規光反応の開発
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)
58. 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)

59. 鳥本司：真空蒸着法を用いたイオン液体中での合金クラスターの作製
民間との共同研究
60. 鳥本司：金属ナノ構造体による空気電池電極の研究
民間との共同研究
61. 鳥本司：LED・LD 光源用のバンド端発光を示す Zn-Ag-Cu-In-S 系量子ドットの開発
民間との共同研究
62. 鳥本司：量子ドット EL 素子の高性能化
民間との共同研究
63. 鳥本司：イオン液体/金属スパッタリングによる新規合金ナノ粒子の作製と高活性
電極触媒への応用
三菱財団自然科学研究助成
64. 阿波賀 邦夫：強相関分子系の新しい有機エレクトロニクス
J S P S 研究拠点形成事業 A.先端拠点形成型
65. 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
66. 阿波賀 邦夫：分子性 2 次電池と電気化学バレンス制御の発展
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 A
67. 阿波賀 邦夫：K4 分子結晶化学の構築
文部科学省科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究
68. 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
文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 S
69. 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
文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
70. 張 中岳：Metal-Organic Framework-based Cathode Active Materials for Lithium

Batteries

文部科学省科学研究費補助金 研究活動スタート支援

71. 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
日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (B)
72. 伊藤正行：励起子絶縁体の検証と探索
日本学術振興会科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究
73. 永野修作：高分子高密度ブラシの自己集合形成手法の構築と応用
文部科学省科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究
74. 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)
75. 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)
76. 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
77. 永野修作：液晶配向膜に関する研究
民間との共同研究
78. 永野修作：液晶性高分子のヘテロスメクチックラメラ構造を用いたサブ 10 nm 微細構造形成
東洋合成記念財団研究助成

10. 特許
(Patents)

1. 発明者：宇治原徹，石川晃平
発明の名称：負極集電体及び金属リチウム電池
出願番号：2016-139352
2. 発明者名：宇治原徹，加渡幹尚，酒井武信
発明の名称：SiC 単結晶の製造方法
出願番号：2016-179500
3. 発明者：宇治原徹，市橋史朗，川口昂彦，伊藤孝寛，栞原真人，バルツェル・ペーテル，竹内幸雄
発明の名称：電子が持つエネルギーの計測装置と計測方法
出願番号：PCT/JP2016/082700
4. 発明者：鷺見隼人，田川美穂，宇治原徹
発明の名称：ナノ粒子のコロイド結晶
出願番号：2017-46570
5. 発明者：宇治原徹，原田俊太，関和明，柴田顕次，市川慎一郎，今岡功
発明の名称：SiC 結晶の成長方法およびSiC結晶の製造装置
特許番号：第 5936344 号
6. 発明者：宇治原徹，原田俊太，関和明，柴田顕次，市川慎一郎
発明の名称：SiC 結晶の成長方法、SiC結晶の製造装置、および結晶基板
特許番号：第 5936343 号
7. 発明者：久芳豊，宇治原徹
発明の名称：結晶の製造方法
特許番号：第 5936191 号
8. 発明者：宇治原徹，原田俊太，朱燦
発明の名称：SiC 単結晶の製造方法
特許番号：第 5975482 号
9. 発明者：宇治原徹，関和明，柴田顕次
発明の名称：SiC 結晶製造方法
特許番号：第 5982508 号

10. 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：第 5991556 号
11. 発明者：田川美穂，宇治原徹，磯貝卓巳
発明の名称：2次元ナノ粒子構造体及びその製造方法
特許番号：第 6086595 号
12. 発明者：永松謙太郎，天野浩，本田善央，出来真斗
発明の名称：化合物半導体の縦型 MOSFET およびその製造方法
出願番号，特願 2016-255831
13. 発明者：永松謙太郎，本田善央，天野浩，田淵俊也
発明の名称：気相成長装置
出願番号：特願 2017-5770
14. 発明者：永松謙太郎，本田善央，天野浩
発明の名称：気相成長装置および気相成長法
出願番号：特願 2017-030243
15. 発明者：中里和郎
発明の名称：超並列的生体分子検出方法および装置
出願番号：特願2014-093755（審査請求）
16. 発明者：岸田英夫、岩下伸久
発明の名称：光検出装置
出願番号：特願2017-071742
17. 発明者：馬場嘉信
発明の名称：サンプル検出用デバイス、サンプル検出装置、イオン電流の検出方法およびサンプルの識別方法
出願番号：特願 2016-085113
18. 発明者：馬場嘉信
発明の名称：ナノワイヤデバイス、該ナノワイヤデバイスを含む分析装置、サンプルの加熱処理方法及びサンプルの分離方法

出願番号：PCT/JP2017/007030

19. 発明者：馬場嘉信

発明の名称：サンプル捕集デバイス、サンプル捕集デバイスを含む分析装置、及びサンプル捕集デバイスの製造方法

出願番号：PCT/JP2017/009293

20. 発明者：阿波賀邦夫、松下未知雄、Karak Supravat、湯山佳奈子

発明の名称：光電変換素子

出願番号：PCT/JP2016/004890

21. 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

出願番号：特願 2016-228992

他 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

1. 荻田基志 (工学研究科 量子工学専攻)
「その場透過電子顕微鏡法によるカーボンナノチューブと金属の接合及び電気特性に関する研究」
2. 石毛 悠 (工学研究科 電子情報システム専攻 論文博士)
「電位差計測法およびデジタル計数法を用いた電気化学バイオセンサの研究」
3. 安西智洋 (工学研究科 量子工学専攻)
「カーボンナノチューブ薄膜のフレキシブル電子デバイス応用に関する研究」
4. 田邊 純樹 (工学研究科 物質制御工学専攻)
「アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した相補的分子鎖の光によるテンプレート合成の制御に関する研究」
5. Sun Xiaoyin (工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野)
「Nanofluidic System for Single DNA Molecule Manipulation and Analysis」
6. 荻原裕佑 (工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野)
「再生医療に向けた新規機能性ナノ粒子の開発と生体内移植幹細胞イメージング」
7. 杉岡 大輔 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
「 Studies on the Preparation of Metal andMetal Oxide Nanoparticles by UsingHydroxyl-functionalized Ionic Liquids andTheir Physicochemical Properties (水酸基を持つイオン液体を利用する金属及び金属酸化物ナノ粒子の合成と特性制御に関する研究)」

11.2 修士論文

1. 磯貝卓巳 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「脂質分子をキャリアとした DNA 被覆ナノ粒子の 2 次元結晶化および構造制御」
2. 梅崎智典 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「成長界面近傍の溶媒対流制御による SiC 単結晶の高速・高品質溶液成長」
3. 岡島鎮記 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「SiC 単結晶溶液成長における温度分布制御による多結晶形成の制御」
4. Xiao Shiyu (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「High quality High quality 4H-SiC crystal growth and dislocations behavior during solution method」
5. 陳鵬磊 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「透過電子顕微鏡による窒素添加 SiC 積層欠陥の高温その場観察」
6. 角岡洋介 (工学部物理工学科 マテリアル理工学専攻)
「SiC 溶液成長における熱流体解析の機械学習による高速予測手法の開発」
7. 董鑫宇 (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法における角度分解方法の確立」
8. 林真 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「Al 融液窒化法における多結晶 AlN 組織形成プロセスの解明」
9. 堀司紗 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「ステップフロー制御による高品質 4H-SiC 溶液成長」
10. 松本昌樹 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「気相法 AlN ウィスカ成長における Fe-Al 原料組織の形状への影響」
11. 渡邊将太 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「CALPHAD 法に基づく溶液成長条件の設計による AlN 単体結晶の高速成長」

12. 鈴木崇文 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「加工 Si 基板上半極性面 GaN 系レーザーダイオードの作製技術に関する研究」
13. 宋沛峰 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「Epitaxial growth of GaN on Si substrate via a conductive interlayer」
14. 何嫡 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「Mg イオン注入による GaN の導電性制御に関する研究」
15. 松下淳矢 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「窒化物半導体を用いた MIS キャパシタ及びヘテロ接合デバイスに関する研究」
16. 宮越亮輔 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「長波長および高速変調に向けた可視光 LED 通信用窒化物半導体の結晶成長および評価に関する研究」
17. 山本哲也 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「レーザその場観察を用いた窒化物半導体 MOVPE 成長の成長機構解明に関する研究」
18. 大塚健一 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「SiC(000-1)面の熱分解法により成長するナノカーボンの構造」
19. 加藤友規 (工学研究科 量子工学専攻)
「電界放出中におけるカーボンナノチューブの振動現象の TEM その場観察」
20. 藤田宗太郎 (工学研究科 量子工学専攻)
「反射高速電子回折を用いたグラフェン触媒化学気相成長の研究」
21. 横山 昂 (工学研究科 量子工学専攻)
「多層及び酸化グラフェンからの電子放出サイトと電界放出パターン」
22. 小澤 啓介 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「電極間 DNA ポリメラーゼ導入ナノトランジスタを用いた一塩基伸長反応の検出」
23. 坂部 太一 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「光合成タンパク質光化学系 I を用いた化学発光センサ」

24. 山路 裕希 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「小型・可搬型生体分子操作のための大規模サンプル/ホールド回路アレイを用いた電圧 CMOS 電気泳動集積回路」
25. 横井 尚志 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「生体分子多項目検出のための磁場検出型酵素固定化ビーズ識別 CMOS 集積回路」
26. 安藤 貴史 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「電極触媒の改善による埋め込み可能な CMOS 互換グルコース燃料電池の性能向上」
27. 蒲 晃平 (工学研究科 電子情報システム専攻)
「高感度細菌カウンティングに向けた 1024×1024 微小電極アレイと電流積算回路を用いた低ノイズ CMOS 電流検出型センサ集積回路」
28. 後藤貴哉 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「フルオレン系ポリマーのポーラロン空間的広がりに関する光学的研究」
29. 佐々木淳 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「カーボンナノチューブ内におけるハロゲン化チオフェンの縮合反応に関する分光学的研究」
30. 杉浦潤平 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「ポルフィリン内包カーボンナノチューブの作製と光学応答の研究」
31. 堀川竜太郎 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「有機電荷移動錯体 α' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂ の電子状態とその制御」
32. 吉田翔 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「イオン液体を用いたポリチオフェンの電気化学ドーピングに関する電荷変調分光測定」
33. 和田充央 (工学研究科 マテリアル理工学専攻)
「n型共役系高分子BBLの電場変調分光」
34. 牛山拓也 (工学研究科 量子工学専攻)

「カーボンナノチューブ薄膜を用いた電気化学的手法による神経伝達物質の高感度検出に関する研究」

35. 宇留嶋 彬央 (工学研究科 物質制御工学専攻)
「動的ならせんペプチド鎖を有する軸性キラルなビピリジン誘導体の不斉遠隔制御と不斉触媒反応への応用」
36. 桂 健太 (工学研究科 物質制御工学専攻)
「官能基を有する光学活性なマクロサイクルの合成とその会合挙動」
37. 高橋 昌宏 (工学研究科 物質制御工学専攻)
「超分子的手法を用いた立体特異性ラジカル重合法の開発」
38. 長坂 顕 (工学研究科 物質制御工学専攻)
「オリゴフェノール誘導体を有する二重らせんチタンヘリケートの合成と構造変換」
39. 渡邊 康平 (工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野)
「側鎖に触媒活性部位を有するらせん状ポリビフェニルアセチレン誘導体の合成と応用」
40. 渡辺 千尋 (工学研究科 物質制御工学専攻)
「ロタキサンの構造によるポリアセチレン誘導体のらせん構造制御を志向した光学活性マクロサイクルの合成」
41. 石川智大 (工学研究科、化学・生物工学専攻)
「植物由来脂環式セスキテルペンである β -カリオフィレンのカチオンおよびラジカル重合」
42. 石神有香子 (工学研究科、化学・生物工学専攻)
「リビングラジカル重合と末端アミド化による種々の配列制御および特殊構造ポリマーの合成」
43. 石橋遼真 (工学研究科、化学・生物工学専攻)
「光照射に応じた可逆的リビングカチオン/ラジカル変換重合系の開発」
44. 梶田暁登 (工学研究科、化学・生物工学専攻)

「グリセロール由来ビニルエーテル誘導体の合成およびリビングカチオン重合」

45. 森優也 (工学研究科、化学・生物工学専攻)
「炭化水素系モノマーのリビングアニオン重合における生長末端ハロゲン化および活性種変換重合」
46. 伊藤詩織 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
「単一細胞プロファイリングデバイスの開発」
47. 嶋田泰佑 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
「PM2.5 捕集に向けた酸化ナノワイヤデバイスの構築」
48. 成瀬麗奈 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
「物質の捕捉・放出に向けたナノワイヤヒーターの開発」
49. 服部有哉 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
「超解像蛍光顕微鏡によるナノ空間中の流体挙動解析」
50. 横山亜沙実 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
「分子認識ナノワイヤによる生体分子・微生物の選択的捕捉」
51. 米勢明弘 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
「ナノワイヤ構造体を用いた機械的抗菌デバイスの開発」
52. 栗津宏昭 (工学研究科 化学生物工学専攻)
「X線結晶構造解析にむけた新規ドメイン型のAPOBEC3Hタンパク質の研究」
53. 大島 拓也 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
「立方体 Ag 粒子を用いる AuAg ナノフレームの作製と電極触媒への応用」
54. 角銅 嶺輔 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
「液相合成法によるケステライト型固溶体ナノ粒子の作製と光電気化学特性」
55. 岸 まり乃 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
「バンド端発光する非化学量論組成 AgInS_2 ナノ粒子の作製と光化学特性」
56. 久保 勇希 (工学研究科 結晶材料工学専攻)

「組成に依存して変化する AgInS_2 - CuInS_2 固溶体ナノ粒子の光電気化学特性」

57. 柴川 展子 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
「 ZnSe-AgInSe_2 固溶体量子ドット増感太陽電池の高効率化」
58. 杉浦 航太 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
「近赤外光応答を示す ZnTe-AgInTe_2 固溶体ナノ粒子の合成と光電気化学特性」
59. 栗山 裕紀 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
「表面処理による $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ ナノ粒子の発光特性向上と発光型集光器への応用」
60. 小野聡大 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))
「三角格子モット絶縁体 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ の圧力下スピン状態」
61. 小柳大樹 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))
「A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の新奇相転移」
62. 長谷川源 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))
「鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VO}_{3-x}\text{FeAs}$ 、 CaFe_2As_2 におけるアニールの役割」
63. 山田寛己 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))
「低次元量子スピン系 CuP_2O_6 の磁性— ^{31}P 核の NMR—」
64. 後藤峻介 (工学研究科 物質制御工学専攻)
吸湿により発現するライオトロピック液晶性高分子ラメラ相の構造規則性とプロトン伝導性
65. 仲井崇 (工学研究科 物質制御工学専攻)
表面偏析した光応答層による液晶性高分子薄膜の配向制御
66. 野田玲央奈 (工学研究科 物質制御工学専攻)
アゾベンゼンとオリゴエチレンオキシドを側鎖に持つランダム共重合体のヘテロスメリックラメラ構造の形成と光配向制御

12. その他

(Misc.)

12.1 受賞リスト

1. 松本昌樹 (マテリアル理工学専攻 宇治原研)
受賞名 : PHOTO CONTEST AWARD
授賞団体名 : the 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)
(2016年8月11日)
2. 松本昌樹 (マテリアル理工学専攻 宇治原研)
受賞名 : NGRC Best Poster Award
授賞団体名 : Nucleation and Growth Research Conference (NGRC 2016)
(2016年9月28日)
3. Bae Si-Young (未来材料・システム研究所 JSPS 研究員 天野研)
受賞名 : Young researcher's paper award of LEDIA 2016
授賞団体名 : The 4th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA 2016)
(2016年5月)
4. 鈴木崇文 (工学研究科 電子情報システム専攻 天野研)
受賞名 : Poster Award
授賞団体名 : 公益社団法人応用物理学会
(2017年3月)
5. 宇佐美茂佳 (工学研究科 電子情報システム専攻 天野研)
受賞名 : 日本結晶成長学会ナノエピ分科会発表奨励賞
授賞団体名 : 日本結晶成長学会
(2016年5月)
6. 星野徹 (工学研究科 量子工学専攻 斎藤研)
受賞名 : 講演奨励賞
授賞団体名 : 表面科学会中部支部講演会
(2016年12月17日)

7. 蒲 晃平 (工学研究科 電子情報システム専攻 中里研)
受賞名 : Excellent Student Award
受賞団体 : IEEE 名古屋支部
(2017年3月25日)
8. 新津 葵一、小林 敦希、吉田 康平、中里 和郎 (工学研究科 電子情報システム専攻 中里研)
受賞名 : CST YEP Award 2016 社長賞
受賞団体名 : CST Computer Simulation Technology AG
(2017年3月25日)
9. Atsuki Kobayashi, Kei Ikeda, Yudai Ogawa, Matsuhiko Nishizawa, Kazuo Nakazato, and Kiichi Niitsu (工学研究科 電子情報システム専攻 中里研)
受賞名 : IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS) 2016 Best Paper Award
受賞団体名 : The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE)
(2016年10月)
10. Atsuki Kobayashi (工学研究科 電子情報システム専攻 中里研)
受賞名 : IEEE CAS Charles Desoer Life Systems Student Attendance Grant
受賞団体名 : The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE)
11. 蒲 晃平, 中里和郎, 新津葵一 (工学研究科 電子情報システム専攻 中里研)
受賞名 : 平成 28 年度電気関係学会北陸支部連合大会 学生奨励賞
受賞団体 : IEEE 名古屋支部
(2016年10月25日)
12. 蒲 晃平, 新津葵一, 中里和郎 (工学研究科 電子情報システム専攻 中里研)
受賞名 : 集積回路研究会若手研究会優秀ポスター賞
受賞団体名 : 電子情報通信学会
(2016年5月17日)
13. 間宮 文彦 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名 : 第 157 回東海高分子研究会講演会 (2016 年夏期合宿) 東海高分子研究会学生研究奨励賞
受賞団体名 : 公益社団法人 高分子学会 東海支部
(2016年9月3日)

14. 岩田 拓也 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名：第 157 回東海高分子研究会講演会 (2016 年夏期合宿) 東海高分子研究会学生研究奨励賞
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会 東海支部
(2016 年 9 月 3 日)
15. 川端 賢 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名：第 157 回東海高分子研究会講演会 (2016 年夏期合宿) 東海高分子研究会学生研究奨励賞
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会 東海支部
(2016 年 9 月 3 日)
16. 川端 賢 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名：第 65 回高分子討論会、優秀ポスター賞
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会
(2016 年 9 月 16 日)
17. 石立 涼馬 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名：第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 東海高分子優秀学生発表賞
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会 東海支部長
(2016 年 12 月 5 日)
18. 宇留嶋 彬央 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名：CSJ 化学フェスタ 2016、優秀ポスター発表賞
授賞団体名：公益社団法人 日本化学会
(2016 年 12 月 8 日)
19. 川端 賢 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名：The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016)、IPC 2016 Young Scientist Poster Award
授賞団体名：IPC 2016 Organizing Committee
(2016 年 12 月 16 日)

20. 田邊 純樹 (工学研究科 物質制御工学専攻 八島研)
受賞名: IGER Annual meeting 2016、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
(2017年1月13日)
21. 藤木佑真 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名: 高分子学会優秀ポスター賞
授賞団体名: 公益社団法人 高分子学会
(2016年5月27日)
22. 臼杵直也 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名: 高分子学会優秀ポスター賞
授賞団体名: 公益社団法人 高分子学会
(2016年5月27日)
23. 石川智大 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名: 東海高分子優秀学生発表賞
授賞団体名: 公益社団法人 高分子学会 東海支部
(2016年12月5日)
24. 石橋遼真 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名: 東海高分子優秀学生発表賞
授賞団体名: 公益社団法人 高分子学会 東海支部
(2016年12月5日)
25. 起貞吾 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名: 第6回CSJ化学フェスタ2016 優秀ポスター発表賞
授賞団体名: 公益社団法人 日本化学会
(2016年12月8日)
26. 西田竹徳 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名: 第6回CSJ化学フェスタ2016 優秀ポスター発表賞
授賞団体名: 公益社団法人 日本化学会
(2016年12月8日)

27. 西田竹徳 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名：IPC2016 Young Scientist Poster Award
授賞団体名：公益社団法人 高分子学会
(2016年12月16日)

28. 田中良樹 (工学研究科 化学・生物工学専攻 上垣外研)
受賞名：日本化学会東海支部長賞
授賞団体名：公益社団法人 日本化学会 東海支部
(2017年3月27日)

29. 上垣外正己 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
受賞名：Fellow of the Royal Society of Chemistry
授賞団体名：英国王立化学会
(2017年3月31日)

30. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
受賞名：文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門
授賞団体名：文部科学省
(2016年4月12日)

31. 加地範匡 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
受賞名：船井学術賞
授賞団体名：公益財団法人 船井情報科学振興財団
(2016年4月23日)

32. 安井隆雄 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
受賞名：日本化学会第96春季年会 優秀講演賞(学術)
授賞団体名：公益社団法人日本化学会,
(2016年5月13日)

33. 湯川博 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
受賞名：第34回日本炎症・再生医学会 優秀講演賞
授賞団体名：第34回日本炎症・再生医学会
(2016年6月17日)

34. 安井隆雄 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
受賞名 : CHEMINAS 優秀研究賞
授賞団体名 : 化学とマイクロ・ナノシステム学会
(2016 年 9 月 8 日)
35. 嶋田 泰佑 (工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場研)
受賞名 : Analyst Poster Prize
授賞団体名 : RSC Tokyo International Conference 2016
(2016 年 9 月 9 日)
36. 矢崎 啓寿 (工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場研)
受賞名 : 優秀発表賞 (ポスター)
授賞団体名 : 化学とマイクロ・ナノシステム学会
(2016 年 9 月 7 日)
37. 馬場嘉信 (工学研究科 化学・生物工学専攻)
受賞名 : 寺部茂賞
授賞団体名 : 電気泳動分析研究懇談会
(2016 年 11 月 11 日)
38. 矢崎 啓寿 (工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場研)
受賞名 : 優秀ポスター発表賞
授賞団体名 : 日本化学会 CSJ 化学フェスタ 2016
(2016 年 12 月 8 日)
39. 杉岡 大輔 (工学研究科 結晶材料工学専攻 鳥本研)
受賞名 : 日本化学会第 96 春季年会 学生講演賞 (CSJ Student Presentation Award 2016)
授賞団体名 : 日本化学会
(2016 年 4 月 13 日)
40. 杉浦 航太 (工学研究科 結晶材料工学専攻 鳥本研)
受賞名 : Chem.Comm. Poster Prize
授賞団体名 : Royal Society of Chemistry
(2016 年 5 月 26 日)

41. 鳥本 司 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
受賞名：第 30 回光化学協会賞
授賞団体名：光化学協会
(2016 年 9 月 7 日)
42. 杉岡 大輔 (工学研究科 結晶材料工学専攻、鳥本研)
受賞名：第 35 回固体・表面光化学討論会優秀ポスター賞
授賞団体名：固体・表面光化学討論会
(2016 年 11 月 22 日)
43. 高瀬 駿 (工学研究科 結晶材料工学専攻、鳥本研)
受賞名：2016 年電気化学会北海道支部・東海支部合同シンポジウム優秀ポスター発表賞
授賞団体名：電気化学会北海道支部・東海支部
(2016 年 11 月 24 日)
44. 小林 裕 (工学研究科 結晶材料工学専攻、鳥本研)
受賞名：第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 優秀ポスター発表賞
授賞団体名：日本化学会
(2016 年 12 月 8 日)
45. 杉岡 大輔 (工学研究科 結晶材料工学専攻、鳥本研)
受賞名：第 36 回表面科学学術講演会 講演奨励賞
作製と電極触媒活性評価
授賞団体名：日本表面化学会
(2017 年 2 月 10 日)
46. 鳥本 司 (工学研究科 結晶材料工学専攻)
受賞名：電気化学会学術賞
授賞団体名：電気化学会
(2017 年 3 月 26 日)
47. 水野麻人 (理学研究科 物質理学専攻(化学系))
受賞名：最優秀講演賞
授賞団体名：第 25 回有機結晶シンポジウム
(2016 年 9 月 19 日)

48. 水野麻人（理学研究科 物質理学専攻(化学系)）
受賞名：Annual Research Award
授賞団体名：IGER Annual Meeting
(2017年1月13日)
49. 牧野貴明（理学研究科 物質理学専攻(化学系)）
受賞名：研究科顕彰省・優秀学位論文賞
授賞団体名：理学研究科
(2017年3月27日)
50. 野田玲央奈（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：第20回液晶化学研究会シンポジウム 優秀ポスター賞
授賞団体名：液晶化学研究会
(2016年7月5日)
51. 永井美帆（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：第157回東海高分子研究会 学生奨励賞
授賞団体名：高分子学会 東海支部
(2016年9月3日)
52. 仲井崇（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：2016年日本液晶学会 虹彩賞
授賞団体名：日本液晶学会
(2016年9月6日)
53. 野田玲央奈（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：ADMD 2016 Poster Award
授賞団体名：20th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices
(ADMD 2016)
(2016年10月21日)
54. 大塚祐実（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：ADMD 2016 Poster Award
授賞団体名：20th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices
(ADMD 2016)
(2016年10月21日)

55. 野田玲央奈（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：PhoSM 2016 Poster Award
授賞団体名：2nd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials (PhoSM 2016)
(2016年11月26日)
56. 永井美帆（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：PhoSM 2016 Poster Award
授賞団体名：2nd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials (PhoSM 2016)
57. 仲井崇（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：第6回CSJ化学フェスタ2016 優秀ポスター発表賞
授賞団体名：日本化学会
(2016年12月8日)
58. 北村一晟（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：第6回CSJ化学フェスタ2016 優秀ポスター発表賞
授賞団体名：日本化学会
(2016年12月8日)
59. 北村一晟（工学研究科 物質制御工学専攻 関研）
受賞名：IPC 2016 Young Scientist Poster Award
授賞団体名：高分子学会
(2016年12月16日)

12.2 報道リスト

1. 掲載新聞名：日刊工業新聞
掲載日：2016年7月22日
記事タイトル：「炭素材料応用製品技術ロードマップ：カーボンナノチューブによる柔軟で透明なエレクトロニクスとその展望」（28面）
2. 掲載新聞名：科学新聞
掲載日：2016年4月22日
記事タイトル：「馬場嘉信先生科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門受賞」
3. 掲載新聞名：日経産業新聞
掲載日：2016年7月21日
記事タイトル：「移植細胞 追跡しやすく 名大と島津」
4. 掲載雑誌名：名古屋大学 Press Release
掲載日：2016年8月17日
記事タイトル：「世界初、DNA 増幅過程を無標識で検出」
5. 掲載新聞名：北海道新聞
掲載日：2016年8月18日
記事タイトル：「微量 DNA でがん細胞特定 北大などの研究グループ新手法 試薬混ぜ光照射で容易に」
6. 掲載雑誌名：NAGOYA UNIVERSITY News
掲載日：2016年9月7日
記事タイトル：「Novel Nanoscale Detection of Real-Time DNA Amplification Holds Promise for Diagnostics」
7. 掲載新聞名：科学新聞
掲載日：2016年9月16日
記事タイトル：「DNA 増幅過程 無標識で検出 世界初 名大・北大など共同」

8. 掲載新聞名：日刊工業新聞

2016年2月23日

記事タイトル：「立教大など、深海生物のたんぱく質-高耐圧機構を解明、1個のアミノ酸が関与」

9. 掲載新聞名：化学工業日報

掲載日：2016年10月26日

記事タイトル：「ブラシ状高分子簡便合成-名大 光配向膜など利用期待-」

