

研究報告集

第7集

2025年9月

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

The Samco Foundation

研究報告集 第7集発刊によせて

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団
理事長 辻 理

この度、第7回（2023年度）研究助成金を贈呈した研究者の方々による研究成果を収録した「研究報告集」を発刊いたしました。ご高覧いただければ幸いです。

2016年4月1日、サムコ株式会社の掲げる「薄膜技術で世界の産業科学に貢献する」という基本理念の下、新たな薄膜技術分野へ挑戦する次世代の研究者、学生、技術者の研究開発に対し助成、顕彰を行い、広く世界に通用する基礎・応用研究及び人材育成に支援することを願い、一般財団法人 サムコ科学技術振興財団を設立いたしました。研究助成事業は本年で第9回を迎える、第1回から合わせて総勢59名に総額1億1,800万円を助成するに至っております。これも、ひとえに皆様方のご理解とご協力の賜物と厚くお礼申し上げます。また、審査に携われました 村上正紀選考委員長を始めとする選考委員の先生方には、心よりお礼を申し上げます。

振り返れば、第7回目となる研究助成の募集には、ロシアのウクライナ侵攻以降、世界は激動の時代を迎えており、全国の大学等高等研究機関、公的研究機関に所属する91名の研究者から応募があり、引き続き、薄膜・表面・界面に関する若手研究者の期待の大きさを感じました。その研究レベルは非常に高く、選考委員による審査も困難を極めましたが、最終7名の受領者を採択させていただきました。受領者7名の皆様には、2023年9月13日、京都リサーチパークにて開催した“第7回 研究助成金贈呈式および記念講演”にて研究助成金を贈呈いたしました。助成期間を終了された受領者の皆様には、研究助成金を最大限に活用し、当財団の受領者に相応しい研究成果を残していただいたことを大変嬉しく思います。また、ネオジム磁石の発明者である大同特殊鋼株式会社顧問で、NDFEB株式会社 代表取締役の佐川 真人 様を講師にお迎えした記念講演では、「Nd-Fe-B磁石の発明から -研究のNucleationを成功させよう-」をテーマに、受領者の皆様へ熱いエールを頂戴いたしました。受領者の更なる研究の推進、成果の普及に努められることを大いに期待しております。

当財団では、引き続き、薄膜・表面・界面に関する科学技術を対象とした研究助成事業を行っております。今後とも薄膜技術分野へ挑戦する次世代の若手研究者の皆様の一助となれるような活動を行っていく所存であります。皆様の一層のご指導とご支援をお願い申し上げます。

2025年9月

第7回 研究助成の選考にあたって

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団
選考委員長 村上 正紀

この度、第7回 研究助成金の受領者の方々による「研究報告集」を発刊できることを大変喜ばしく思います。

2023年2月1日から3月15日まで全国の主要研究機関を通じ募集を行っておりました第7回 研究助成の募集に対して、大学及び公的研究機関に所属する91名の研究者から応募があり、下記8名の選考委員によって厳正な審査がなされました。

申請された研究内容はどれも大変質が高く、選考委員の間でも議論が伯仲しましたが、その中でも特に独創的なテーマである7件を採択いたしました。

受領者の皆様が今後も新しい分野に果敢に挑戦し、更なる独創的な研究成果に繋がることを大いに期待しております。

第7回 研究助成 選考委員（8名）

選考委員長	村上 正紀	立命館大学 特別研究フェロー 京都大学 名誉教授
選考副委員長	辻 理	サムコ株式会社 代表取締役会長
委 員	鈴木 彰	京都工芸纖維大学 産学公連携推進センター 特任教授
委 員	川上 養一	京都大学名誉教授
委 員	堀 勝	名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター 特任教授 名古屋大学 名誉教授
委 員	年吉 洋	東京大学生産技術研究所 所長 教授
委 員	小山二三夫	東京科学大学 科学技術創成研究院 特任教授 東京工業大学 名誉教授
委 員	森井 孝	京都光華女子大学 健康科学部 教授 京都大学 名誉教授

（所属は2025年7月時点）

目 次

第7回（2023年度）研究成果報告書（7件）

冷熱発電展開を目指したシリコン系薄膜の表面・界面制御技術…………… 1

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻 准教授 黒澤 昌志

ナノポーラス絶縁性薄膜を用いたELASTomicsの応用展開…………… 7

京都大学 医生物学研究所 教授
／理化学研究所 開拓研究本部 理研白眉研究チームリーダー 新宅 博文

結晶の対称性を制御した新規原子層膜の創生と新規物性開拓…………… 18

東北大學 理学研究科 准教授 菅原 克明

分子集合体の界面設計による超分子プラスチックの開発…………… 26

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻 教授 杉安 和憲

ナノコラム結晶を用いた三原色集積型発光デバイスの基盤技術開拓…………… 36

上智大学 理工学部 機能創造理工学科 准教授 富樫 理恵

ScAlN/GaN ヘテロ接合の物性解明および電子デバイス応用…………… 47

東京大学大学院 工学系研究科 電気系工学専攻 講師 前田 拓也

マイクロ波放電式イオンエンジンプラズマによる宇宙機表面材料への影響評価 61

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 専門・基盤技術グループ
研究開発員 森下 貴都

第7回（2023年度）
研究成果報告書

研究課題 Research Project	冷熱発電展開を目指したシリコン系薄膜の表面・界面制御技術 Surface and interface engineering of silicon-based thin films for thermoelectric power generation at low temperatures		
研究代表者 Research leader	黒澤 昌志 Masashi Kurosawa		
所属機関名 Affiliation	名古屋大学大学院工学研究科 物質科学専攻 Department of Materials Physics, Graduate School of Engineering, Nagoya University	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

従来のモデルでは説明できない巨大なフォノンドラッグ効果（格子振動に電子が引きずられて発電する現象）がゲルマニウムスズ薄膜で発現すること、そのパワーファクタ（単位長さに温度差1 Kを印加した際の発電量）は他を凌駕することを見出してきた。本研究では、この特徴を活かした熱電変換（冷熱発電）デバイスへの応用を念頭に、フォノンドラッグ効果が最大となる温度調節を可能とする表面・界面制御技術の開発に取り組んだ。これまでの先行研究では、導電性基板上への合成しか行われておらず、当該材料の電子や熱電物性は必ずしも明らかになっていなかった。そこで、本研究では高抵抗ウエハを結晶成長基板に採用した。その結果、様々なシリコン系薄膜（ゲルマニウムスズ、シリコンスズ、ゲルマニウムシリコンスズ、シリコンカーバイド、カルシウムシリサイド）薄膜の高品質形成ならびに低温熱電物性の解明に結実した。

We previously found that the enormous phonon drag effect was observed in germanium-tin thin films, where the power factor (electricity generated when a temperature difference of 1K is applied per unit length) surpasses that of other materials. In this research, with the application of thermoelectric conversion devices in mind, we focused on developing surface and interface control techniques that enable temperature regulation to maximize the phonon drag effect. Previous studies have grown the alloy films on conductive substrates; hence, their electronic and thermoelectric properties have not been fully understood. Therefore, this study used high-resistivity wafers as the crystal growth substrates. As a result, the high-quality formation of various silicon-based alloys (germanium tin, silicon tin, germanium silicon tin, silicon carbide, and calcium silicide) thin films and clarification of their low-temperature thermoelectric properties were achieved.

・研究目的

既存のシリコン集積回路プロセスとの親和性に優れるシリコン系薄膜を用い、ゲルマニウムスズ薄膜で発現する巨大なフォノンドラッグ効果（格子振動に電子が引きずられて発電する現象）の起源を明らかにすべく、1年間の研究を推進した。これまでの先行研究では、導電性基板上への合

成しか行われておらず、当該材料の電子物性についても必ずしも明らかになっていない。そこで、本研究では高抵抗ウエハを結晶成長基板に採用した。低温物性評価で明らかとなる知見を結晶成長にフィードバックし、フォノンドラッグ効果が最大となる温度調整の可能性を探究した。

研究開始当初の課題として、液化天然ガスの冷熱(111 K)を利用した発電を目指すには、ゲルマニウムスズ薄膜のフォノンドラッグ温度(20 K)を高温側にシフトする必要があった。その実現には、巨大フォノンドラッグ効果が発現する理由を明確化し、熱起電力が増強される温度を高温化する方策を練る必要がある。このフォノンドラッグ効果が薄膜試料でのみ観測されたことから、『14族半導体薄膜と下地基板の界面』でこの相互作用が増強されたものと推測し、様々な14族半導体薄膜の高品質形成ならびに低温熱電物性の評価に取り組むこととした。

・研究内容・成果

シリコン系薄膜として、(1)ゲルマニウムスズ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$)、(2)ゲルマニウムシリコンスズ($\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$)、(3)シリコンスズ($\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$)、(4)シリコンカーバイド(SiC)、および(5)カルシウムシリサイド(CaSi_2)薄膜の結晶成長を行うとともに、低温熱電物性の調査を行った。得られた成果について以下にまとめる。

(1) ゲルマニウムスズ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$)薄膜

薄膜試料作製には、分子線エピタキシー法を用いた。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜自身の熱電物性を評価するため、下地には高抵抗基板(半絶縁性GaAs(001)またはInP(001))を用いた。これらの基板を表面清浄化後、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜(Sn組成:4.3~25%、ドーパント:GaまたはSb)をエピタキシャル成長した。室温以下に冷却してゼーベック係数Sを測定したところ、Sn組成が5%より低い試料においてフォノンドラッグ起因と思われるピークが20 K付近に観測された(図1)。薄膜の高品質化によりフォノンドラッグ効果を増強できることも判明した。最終的には、巨大なパワーファクタ(単位長さに温度差1 Kを印加した際の発電量、 $\sim 10^3 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ @20 K)がSbドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜(n型半導体)で得られることを見い出した。Gaドープの薄膜試料(p型半導体)でも同様のフォノンドラッグ効果が観測された。

(2) ゲルマニウムシリコンスズ($\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$)薄膜

分子線エピタキシー法を用い、半絶縁性GaAs(001)基板上に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜(膜厚:50 nm、ドーパント:Sb)をエピタキシャル成長した。なお、設計組成は、GaAs基板と格子整合条件($x/y \sim 3.7$)に設定している。Hall電子濃度が $9 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜を選別し、ゼーベック係数Sを様々な温度にて計測した。一例として、Hall電子濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料の測

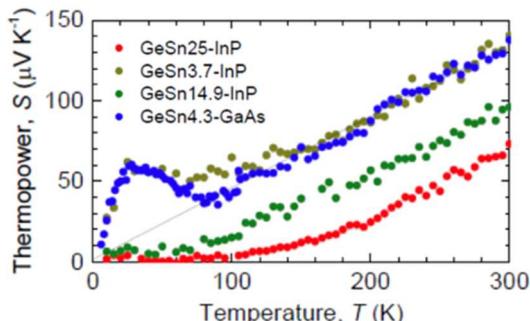


図1 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜(Sn組成:4.3%~25%)のゼーベック係数の温度依存性。

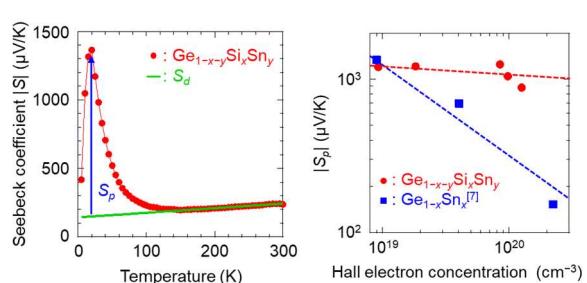


図2 (左) $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜のゼーベック係数の温度依存性。(右)ゼーベック係数のフォノンドラッグ成分 $|S_p|$ のキャリア濃度依存

定結果を図 2(左)に示す。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜においても、フォノンドラッグ起因と考えられる巨大な $|S|$ のピークが 20 K 付近に出現した。興味深いことに、GaAs 基板上 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜（膜厚：100 nm）で得られた $|S|$ のピーク位置（～20 K）とほぼ一致していた。次に、ゼーベック係数の拡散成分 $|S_d|$ を見積もり、 $|S|$ との差からフォノンドラッグ成分 $|S_p|$ を抽出した。Hall 電子濃度の関数としてまとめた結果を図 2(右)に示す。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜では Hall 電子濃度が増大するにつれて $|S_p|$ が減少している一方、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜では電子濃度が増大しても $|S_p|$ が高い値を維持していた。その結果、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ のパワーファクタより 2 倍程度大きな値 ($2.3 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$) が $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ で得られた。

(3) シリコンスズ ($\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$) 薄膜

Si 中の Sn 固溶限は 0.1% と非常に低く、結晶成長過程に Sn が析出しやすい課題があった。リスクヘッジとして 2 つの結晶成長法（分子線エピタキシー法、スパッタリング法）を試みた。成膜レートの高速化により Sn 析出をある程度抑制できることを見出した。イオン注入を用いた n 型ドーピングも行い、Hall 電子濃度を $10 \times 10^{18} \sim 10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の間で制御することにも成功した。Hall 電子濃度が 10^{19} cm^{-3} 程度の $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を選別し、ゼーベック係数測定 (5~300 K) を行った（図 3）。図中には比較のために、電子濃度が同程度の Si バルク単結晶[1]および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の結果も示している。これまでの報告では、高濃度にドーピングされた Si バルク単結晶では、 $|S|$ が温度の減少と共に単調減少している。一方、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜では、フォノンドラッグ起因と考えられる巨大な $|S|$ のピークが 25 K 付近に得られ、その裾野は 300 K にまで及ぶ。また、興味深いことに、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜で得られた $|S|$ のピーク位置と比較し、5~10 K ほど室温側にシフトしている。これは、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜あるいは下地に用いた Si 基板がより高いデバイ温度を有することを反映しているためだと考えられる。

(4) シリコンカーバイド (SiC) 薄膜

イオン注入法を用い、4H-SiC 基板表面に n 型のドーピング層を形成した。具体的なプロセスは以下の通りである。表面清浄化した半絶縁性 4H-SiC(0001)基板（電気抵抗率： $>10^{10} \Omega\text{cm}$ ）に SiO_2 マスクを堆積後、燐をイオン注入した。なお、ドーピング層（膜厚：150 nm）の P 濃度プロファイルが均一になるよう、加速電圧を 120、70、40 keV の多段注入とした。 SiO_2 マスクを除去後、新たに C キャップ層を形成し、Ar 霧囲気中で活性化熱処理を行った。C キャップを除去後、ドーピング層表面に Al 電極を形成したのち、ゼーベック係数測定および Van der Pauw 法による Hall 効果測定（温度：5~300 K）を行った。

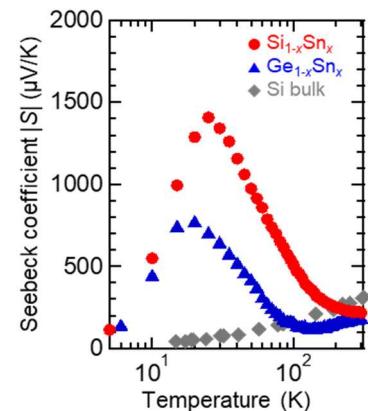


図 3 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜のゼーベック係数の温度依存性。比較対象として、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜および Si バルク単結晶のデータも記載している。

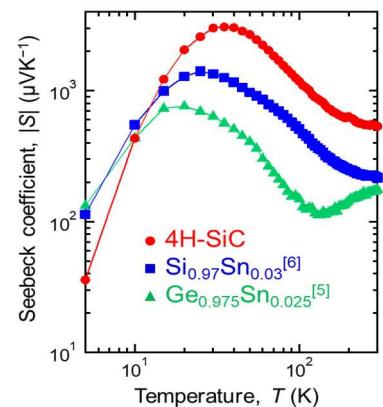


図 4 4H-SiC 薄膜のゼーベック係数の温度依存性。比較対象として、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜および $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜のデータも記載している。なお、電子濃度はいずれの薄膜も同程度 ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) である。

4H-SiC 薄膜試料 (Hall 電子濃度 : $3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ @ 300 K) のゼーベック係数 $|S|$ の温度依存性を図 4 に示す。比較のため図中には、電子濃度が同程度の Ge_{0.975}Sn_{0.025} および Si_{0.97}Sn_{0.03} 薄膜の結果も示す。4H-SiC 薄膜では、巨大な $|S|$ のピークが 35 K に観測され、その裾野は優に 300 K に届いている。この $|S|$ の増大は、GaAs 基板上 Ge_{0.975}Sn_{0.025} および Si 基板上 Si_{0.97}Sn_{0.03} 薄膜と同様に、フォノンドラッグ起因であると考えられる。また、 $|S|$ のピーク温度は、基板材料のデバイ温度順 (GaAs:344 K [2], Si:636 K [2], SiC:1300 K[3]) に高温化していることが明らかとなった。

(5) カルシウムシリサイド (CaSi₂) 薄膜

無毒かつ地球上に無尽蔵に存在する元素を用いるのが望ましく、クラーク数上位で構成されるカルシウムシリサイドの形成も試みた。Ca-Si 系には様々な安定相 (Ca₂Si, Ca₅Si₃, CaSi, Ca₃Si₄, CaSi₂) が存在する[4]。Rittiruam らの理論計算によると、CaSi₂ が熱電材料の有力候補である[5]。Terada らの実験において、比較的大きなパワーファクター ($38 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ @室温) を示す CaSi₂ 薄膜の形成に成功した報告もなされている[6]。CaSi₂ 合成の本質的課題として、Ca の蒸気圧が Si に比べ高いこと (Ca : $2.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ [7], Si : $6.9 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ [8] @1300 K) に起因する組成ずれが挙げられる。先行研究においても、複数相の混在が報告されている[9, 10]。しかしながら、CaSi₂ の単相形成に適した合成条件や熱電特性への影響は十分には理解されていない。そこでまずは、合成条件 (熱処理温度・時間) を系統的に変化させて、Ca-Si 薄膜合成の理解を深めることを目指した。

固相エピタキシャル成長 (Solid Phase Epitaxy; SPE) 法を用い、CaSi₂ 薄膜の形成を行った。具体的には以下の通りである。スパッタリング法を用い、高抵抗 FZ-Si(111)基板上に Ca 層 (膜厚 : 66 nm) および Si キャップ層 (膜厚 : 5 nm) を室温にて堆積した。その後、基板温度 (T_s) を 400 ~ 600 °Cまでそれぞれ上昇させた。熱処理温度を一定に保ち、0~120 min 間の熱処理を行うことで Ca 層と基板 Si の相互拡散を誘起し、カルシウムシリサイド薄膜を形成した。

様々な温度で形成した薄膜試料の X 線回折スキャン結果を図 5 に示す。 $2\theta/\omega$ スキャン[図 5(a)]では、すべての T_s に対して回折角 $2\theta=17.4^\circ, 35.1^\circ, 44.4^\circ, 53.8^\circ$ に鋭いピークが観測された。これらは、それぞれ 6R-CaSi₂ 006, 0012, 0015, 0018 に帰属される回折位置に対応する。 2θ スキャン[図 5(b)]より多結晶成分の有無を調査したところ、 $T_s=400$ °Cでは 6R-CaSi₂ 006 に帰属されるピークが、 $T_s \geq 550$ °Cでは

Ca リッチのシリサイドである CaSi および Ca₂Si に帰属されるピークがそれぞれ出現した。つまり、Si キャップ/Ca/Si 基板の多層構造を用いた場合、エピタキシャル CaSi₂ 薄膜の単相形成には、適した熱処理条件 (500 °C, 30 min) が存在することを示唆する結果を得た。今後、低温熱電物性の評価を進めていく。

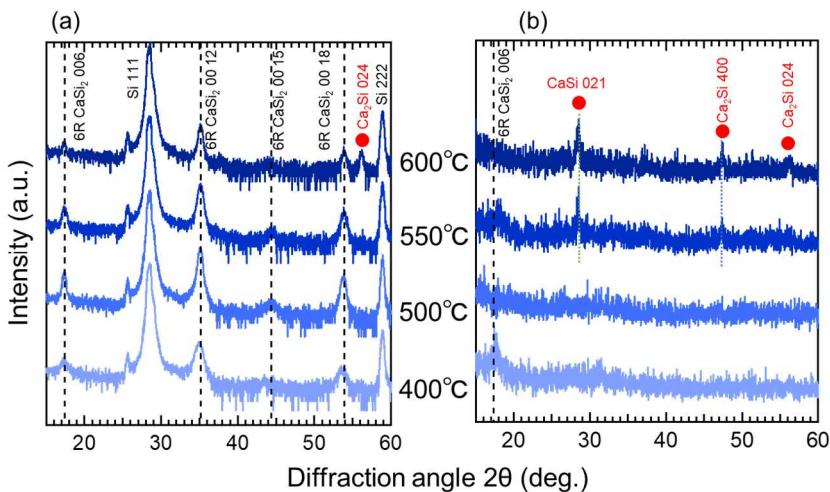


図 5 様々な熱処理条件で形成したカルシウムシリサイド薄膜の X 線回折 (a) $2\theta/\omega$ スキャンおよび (b) 2θ スキャンの結果。

・今後の取り組み・まとめ

析出物が極めて少ないシリコン系薄膜群（ゲルマニウムスズ、シリコンゲルマニウムスズ、シリコンスズ、およびシリコンカーバイド）を高抵抗基板上に実現し、未解明であった極低温領域の熱電物性評価を行った。その結果、前述の全ての薄膜群で、フォノンドラッグ起因と考えられるゼーベック係数の増大を観測した。ゼーベック係数のピーク温度は、それぞれ約 20 K、20 K、25 K、および 35 K であり、薄膜と接している基板材料のデバイ温度順に高温化するとの知見を得ることに成功した。これは、デバイ温度が高い材料であるほどフォノンの群速度が大きく、フォノンドラッグ起因のゼーベック係数の増強がより高温まで及ぶためと理解できる。さらに、バルク試料とは異なり、高キャリア濃度 ($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を持つ試料、すなわち電気伝導率の高い試料においてもフォノンドラッグ効果が消失しないことを確認した。これは、高いパワーファクター ((電気伝導率)×(ゼーベック係数)²) の実現につながる重要な点である。

以上、本研究の推進により、シリコン系半導体薄膜の基礎的な低温熱電物性や電子物性の計測に成功し、半導体/異種材料ヘテロ構造の高品位形成に関する知見も蓄積できた。これらは様々な半導体デバイスへの応用が可能であり、シリコン系薄膜材料の新しい展開を拓く基礎となりうる。加えて、当該材料はシリコン集積回路プロセスとの親和性に優れる 14 族元素から構成されており、半導体産業応用の観点からも先進的な研究領域になると期待できる。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団をはじめ、日頃よりご支援・ご協力いただいている研究室の学生・スタッフ、共同研究者の皆様に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] T. H. Geballe et al., Phys. Rev. **98**, 940 (1955).
- [2] O. Madelung, “Semiconductors: Data Handbook” 3rd ed. (2003).
- [3] M. E. Levinshtein, Sergey L. Rumyantsev, and M. S. Shur, “Properties of Advanced Semiconductor Materials,” p. 93 (2001).
- [4] P. Manfrinetti et al., Intermetallics **8**, 223 (2000).
- [5] M. Rittiruam et al., Materials Today: Proceedings **5**, 14052 (2018).
- [6] T. Terada et al., Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 1004 (2023).
- [7] G. De Maria et al., J. Chem. Thermodynamics **6**, 7 (1974).
- [8] T. Takahiro et al., J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. **47**, 1 (1999).
- [9] Y. Tang et al., J. Mater. Sci. **44**, 3877 (2009).
- [10] N.-G. Galkin et al., J. Alloys Compd., **813**, 152101 (2020).

・発表論文・特許出願等

招待講演

- [1] 大岩樹, 柴山茂久, 坂下満男, 中塚理, 片瀬貴義, 黒澤昌志, “ $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜で観測される巨大熱電能の電子濃度依存性,”第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, ハイブリッド(熊本+オ

ンライン), 23a-A602-9, 2023/09/19-23. 【講演奨励賞受賞記念講演】

- [2] M. Kurosawa, S. Shibayama, M. Sakashita, and O. Nakatsuka, “Epitaxial Growth Technique for $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ Binary Alloy Thin Films,” 244th ECS Meeting, Gothenburg (Sweden), G02-1534, 2023/10/08-12.
- [3] M. Kurosawa, A. Ohta, M. Araida, S. Shibayama, M. Sakashita, and O. Nakatsuka, “A new challenge in group-IV materials: energy harvesting application & 2D crystal synthesizing,” 14th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Sendai (Japan), I-05, 2023/12/14-15.
- [4] 黒澤昌志, “高キャリア濃度 14 族薄膜で生じる巨大フォノンドラッグ効果,” 研究会「熱電材料研究の最前線と新展開」, 阪大(大阪), 2024/04/26.
- [5] M. Kurosawa, S. Shibayama, M. Sakashita, and O. Nakatsuka, “Recent Progress on Heteroepitaxy of Si-Sn Alloy Thin Films,” PRiME 2024, Honolulu (USA) , G03-2348, 2024/10/06-11.
- [6] M. Kurosawa, T. Katase, S. Shibayama, M. Sakashita, and O. Nakatsuka, “Giant thermoelectric power observed in group-IV-based films with high carrier concentrations at low temperatures,” 15th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Sendai (Japan), I-06, 2024/10/21-22.

発表論文

- [1] Y. Nagae, M. Kurosawa, K. Shiraishi, and O. Nakatsuka, “First-principles investigation of phase transition from zincblende to L_{10} at high temperature in $\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ alloys,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 64, No. 2, pp. 021004-1~7 (2025/02/10).

申請者 京都大学 新宅 博文

研究課題 Research Project	ナノポーラス絶縁性薄膜を用いた ELASTomics の応用展開 Exploring applications of ELASTomics using nanoporous film made of non-conductive material		
研究代表者 Research leader	新宅 博文 Hirofumi Shintaku		
所属機関名 Affiliation	京都大学 医生物学研究所 Kyoto University, Institute for Life and Medical Sciences 理化学研究所 開拓研究本部 RIKEN, Microfluidics RIKEN Hakubi Research Team Cluster for Pioneering Research	役職名 Position	教授 Professor 理研白眉研究チーム リーダー ¹ RIKEN Hakubi Research Team Leader
共同研究者 Collaborator	塩見 晃文 Akifumi Shiomi		
所属機関名 Affiliation	理化学研究所 開拓研究本部 RIKEN, Microfluidics RIKEN Hakubi Research Team Cluster for Pioneering Research	役職名 Position	基礎科学特別研究員 Special postdoctoral researcher
共同研究者 Collaborator	峯岸 美紗 Misa Minegishi		
所属機関名 Affiliation	京都大学 医生物学研究所 Kyoto University, Institute for Life and Medical Sciences	役職名 Position	助教 Assistant professor

・研究概要 (Abstract)

1 細胞生物学はマイクロフuidイクスおよび次世代シーケンス解析の進展により急速な発展を遂げた。現在では、現実的なコストで数千から数万の細胞から網羅遺伝子発現を取得可能であり、また計測対象はクロマチン構造の開閉状態や膜表面タンパクなど多種のオミクス階層へと拡張されている。しかし、これらの 1 細胞オミクス計測は基本的にオミクス状態を取得するのみであり、細胞機能や形態などの表現型はデータから欠落しており、オミクス状態と表現型の連関について俯瞰的な視点を与えられていない。本研究では、細胞の遊走能や増殖能と密接に関わる重要な力学的表現型である細胞表面張力を定量する新しい計測法をナノスケールの絶縁性薄膜を活用した極低侵襲ナノエレクトロポレーションに基づいて 1 細胞オミクス計測と融合し、細胞表面張力と遺伝子発現の並列 1 細胞解析の大規模データから表現型の背後に潜む分子メカニズムを俯瞰する ELASTomics という新規アプローチを確立した。

Recent advancements in single-cell biology, driven by microfluidics and next-generation

sequencing, have significantly expanded our ability to analyze gene expression at scale. It is now feasible to obtain comprehensive gene expression data from thousands to tens of thousands of cells at a realistic cost. Additionally, the omics layer of measurement has extended beyond gene expression to include various omics hierarchies, such as chromatin accessibility and membrane surface proteins. However, conventional single-cell omics approaches primarily capture omics states, lacking crucial phenotypic information such as cell function and morphology. As a result, they fail to provide a comprehensive view of the relationship between molecular states and cellular phenotypes. In this study, we introduce a novel measurement method, ELASTomics, that quantifies cell surface tension—an essential mechanical phenotype closely linked to cell migration and proliferation. By integrating this approach with single-cell omics using minimally invasive nano-electroporation through a nanoscale insulating thin film, we enable large-scale parallel analyses of cell surface tension and gene expression. By combining large-scale, parallel single-cell analyses of surface tension and gene expression, ELASTomics provides a new avenue for understanding the intricate connections between molecular states and cellular behavior.

・研究目的

細胞表面張力は幹細胞分化、細胞老化、がん悪性度等と紐づいた表現型が現れる重要な物理状態量である。例えば、浸潤能の高いがん細胞では細胞表面張力が低いことが報告されており¹、細胞表面張力を制御する分子メカニズムの解明は新規のがん診断法や治療法の開発に繋がる。しかし、細胞表面張力の計測とオミクス解析は歴史的に独立して発展しており、それらの融合は現在まで実現されておらず、細胞表面張力制御に関わる遺伝子発現制御には未だ不明な点が多く残されている。

細胞表面張力計測における主流は原子間力顕微鏡法や光ピンセット法であるが、一般にそれらはスループットが低く、細胞集団に存在する多様性や俯瞰的な描像を得ることは困難である。これまでに、マイクロフリイディクスを活用した高スループットの計測技術が複数報告されており(例えば、Otto et al.², Gossett et al.³)、1細胞解像度かつ大規模な細胞の機械特性計測が可能になってきたが、それら大規模計測とオミクス解析を融合した報告例はこれまでに無い。

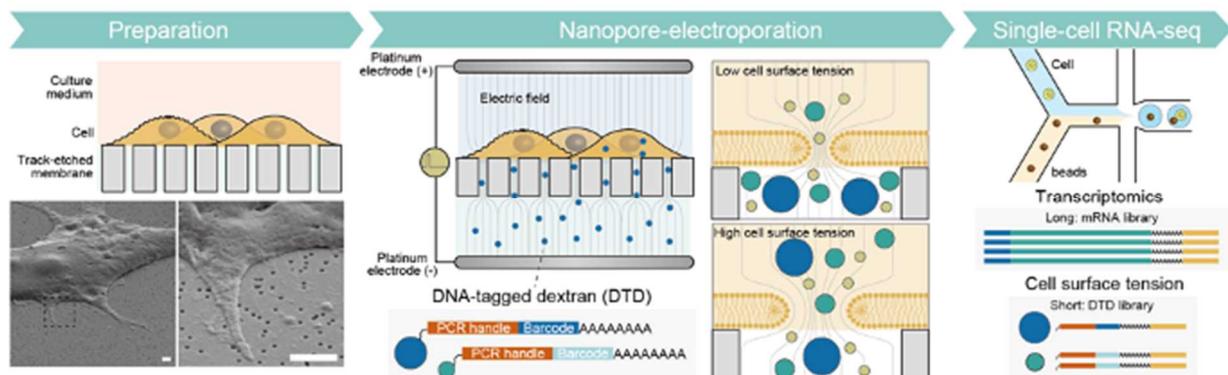


図 1 ELASTomics : ナノスケールの微小孔が無数に空いた絶縁性薄膜（トラックエッチド膜）を活用した極低侵襲ナノポアエレクトロポレーションによる細胞表面張力の計測。(Preparation) トラックエッチド膜上に計測対象の細胞を培養あるいは沈降により接着する。微小孔の密度は 1

細胞あたり 10 個程度. (Nanopore-electroporation) トランクエッヂド膜を介して細胞と対面側に DNA バーコードを修飾した dextran 分子 (DTD) を含む溶液を配置し, 外部よりパルス状の電圧を印加する. 外部電場により生じるイオン電流は微小孔内を通過し, 微小孔内部および近傍に局所的かつ集中した強電場を発生させる. 強電場に暴露された細胞膜には細胞表面張力に応じて穿孔が形成される. 穿孔は細胞表面張力が高いほど大きいことが理論的に予測され, その大きさに応じて電気泳動による DTD の細胞への流入量が増減する. また, DTD の分子量に依存に応じて細胞内部への流入量が変化することから, DTD の大きさと流入量から細胞表面張力を定量できる. (single-cell RNA-seq) DTD の大きさと流入量は DNA バーコードの種と量を次世代シーケンス解析により定量する. 微小液滴を用いた 1 細胞 RNA-seq により 1 細胞ごとの DTD と mRNA 発現を同時に定量することで, 細胞表面張力と遺伝子発現制御を 1 細胞解像度で解析できる.

我々は Mukherjee ら⁴が報告したナノポアエレクトロポレーションによる膜穿孔形成が細胞表面張力依存的に生じることに着目し, 細胞膜に形成された穿孔を介してさまざまな大きさの外来分子を細胞へ導入し, その導入量や大きさから細胞表面張力を計測する新しい方法を想起した. 加えて, 細胞に導入する外来分子に DNA タグと呼ばれる短鎖の DNA を修飾することで 1 細胞の mRNA 発現と同時に外来分子の導入量を 1 細胞シーケンス解析で定量し, 遺伝子発現と表現型の大規模統合解析を実現する ELASTomics (electroporation-based lipid-bilayer assay for cell surface tension and transcriptomics) 法を考案した (図 1).

・研究内容・成果

ELASTomics ではトランクエッヂド膜と呼ばれるナノスケールの微小孔が無数に空いた絶縁性薄膜上に細胞を播種し, パルス状の外部電場を印加することで細胞膜に可逆的な穿孔を空ける. その際, 穿孔を介して DNA タグを付与した dextran 分子 (DNA-tagged dextran, DTD) を非殺傷的に細胞へ導入する. DTD の導入量およびその大きさは細胞膜に形成された穿孔の大きさに依存することから, DTD の導入量から細胞表面張力を定量できる. DNA タグに mRNA と同様の poly A 配列を与えることで, 従来の 1 細胞遺伝子発現解析の活用により mRNA と同時に DTD のシーケンスライブラリを作製でき, 遺伝子発現と細胞表面張力の統合解析を実現できる. 本助成期間において, がん細胞の悪性度, 造血幹細胞の分化および細胞老化における細胞表面張力と遺伝子発現の連関について探索した.

A. ELASTomics の展開：がん細胞の悪性度と細胞表面張力

悪性度の異なる 3 種のがん細胞 (MCF7, MDA-MB-231, PC-3) と 1 種の非がん細胞 (MCF10A) に対して ELASTomics を実施し, 細胞表面張力すなわち悪性度に応じた DTD 導入量の違いが確認された (図 2). これらのがん細胞種に共通して細胞表面張力制御に関与する遺伝子を探索するために, 細胞種非依存的ではあるが, DTD 量と強く負の相関を示す遺伝子を MCF7 と MDA-MB-231 のデータを用いて抽出したところ, リボソームタンパク質の L11 および L37 の遺伝子 *RPL11* および *RPL37* が浮かび上がった. L37 は MDM2 と結合することでがん抑制因子 p53 の発現を制御することが知られている. また, L11 も同様に MDM2 と結合することで p53 のユビキチン化と分解を抑制する. このことから, がん細胞においては細胞表面張力は L37 と L11 は p53 軸を介して制御されていることが推測された.

B. ELASTomics の展開：血球細胞の系譜と細胞表面張力

マウス骨髄から単離した造血幹細胞およびその前駆細胞を対象として ELASTomics を実施した。造血幹細胞は血液細胞の最上階層に位置する細胞であり、さまざまな血球細胞へと分化する。例えば赤血球に分化する系統では細胞は最終的に脱核し、高い変形能を示す赤血球へと分化する。その分化過程における細胞表面張力制御のメカニズムを明らかにすべく ELASTomics を応用した。造血幹細胞および前駆細胞の多くは非接着性の細胞であることから、沈降およびトラックエッヂ膜の表面修飾により膜表面に細胞を密着させることで、ELASTomics を可能にした。

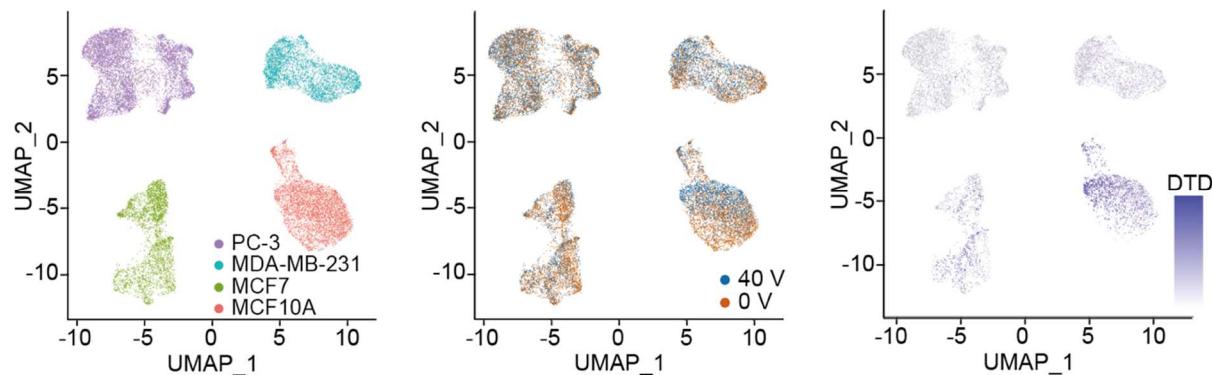


図 2 (左) PC-3, MDA-MB-231, MCF7 および MCF10A の細胞の 1 細胞遺伝子発現データの UMAP (Uniform Manifold Approximation and Projection) 上での可視化結果。 (中央) 電圧印加による遺伝子発現摂動を精査し、細胞腫ごとにクラスターを形成することを確認。 (右) DTD の導入量。 MCF10A>MCF7>MDA-MB-231>PC-3 の順に DTD の導入量が多く、悪性度と対応した導入量が確認された。

ELASTomics は細胞表面抗原の計測を可能にする CITE-seq (cellular indexing of transcriptomics and epitopes by sequencing)とも併用が可能であり、本実験では Sca-1, CD48 および CD150 も同時に定量した。1 細胞 RNA-seq から取得した遺伝子発現および表面抗原から granulocyte (n=5786), granulocyte-macrophage progenitor (n=857), monocyte (n=730), common lymphoid progenitor (n=113), multipotential progenitors (n=394), hematopoietic stem cell (n=131), megakaryocyte progenitors (n=126), basophil progenitors (n=69), common myeloid progenitor (n=206), erythroid progenitors/megakaryocyte-erythrocyte progenitors (MEP/EryP) (n=573), erythroid (n=463), erythrocyte (n=115), B-cell (n=356) が特定された。これらのうち、MEP/EryP と erythrocyte の分化過程において一過的に細胞表面張力が上昇することが確認された。DTD と遺伝子発現の相関解析から、この細胞表面張力の一過的な上昇には spectrin alpha 1 および spectrin beta の関与が示唆された。GSEA (gene set enrichment analysis) からも spectrin binding (GO:0030507) および ATP 依存的 phospholipid flippase を介した spectrin の制御が示唆された。

C. ELASTomics を活用した細胞表面張力の分子制御メカニズムの解析

次に、細胞老化と細胞表面張力の連関について探索した。細胞老化に伴う細胞表面張力異常はさ

さまざまな疾患との関連が示唆されているが、その因果関係および原因遺伝子の特定には至っていない。ヒト胎児の肺から単離された TIG-1 細胞という複製老化を示す細胞株を活用して、複製老化に伴う細胞表面張力変化と遺伝子発現変動を網羅的に計測した。複製老化に伴って TIG-1 細胞は細胞表面張力を増加させることが計測から観察された。また、DTD 量と遺伝子発現の相関解析から、負あるいは正の相関を示す遺伝子の中に複製老化に伴って発現低下あるいは上昇する遺伝子が多く含まれていた（図 3）。重回帰解析から RRAD (Ras-related glycolysis inhibitor and calcium channel regulator gene) という遺伝子が複製老化に伴った細胞表面張力上昇に対する説明性が高いことが示唆されたことから、RRAD の発現を siRNA により抑制したところ、複製老化が進んだ TIG-1 細胞の細胞表面張力が低下した。RRAD は glycolysis を glucose transporter-1 を介して抑制することが知られており、老化に伴う細胞表面張力の上昇に glycolysis が関わると考えられた。実際に glycolysis を 2-deoxy-D-glucose により抑制したところ、細胞表面張力の上昇が観察された。

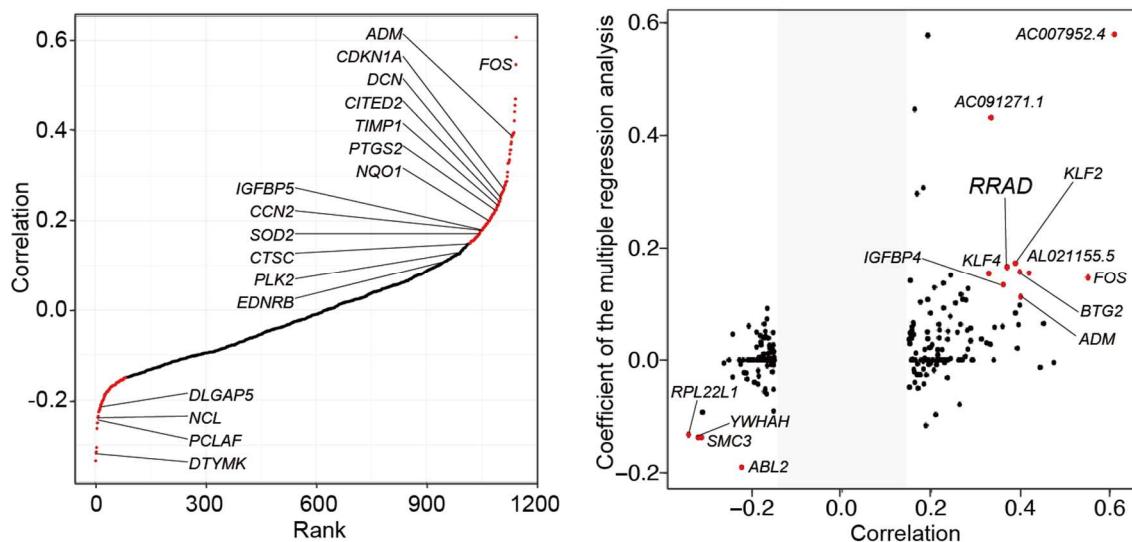


図 3 (左) DTD 輸送量と遺伝子発現の相関解析。老化に伴って発現上昇が認められる遺伝子は DTD 輸送量と正の相関を示す一方で、発現減少が認められる遺伝子は負の相関を示す。(右) 重回帰解析による責任遺伝子の探索。RRAD 遺伝子が候補遺伝子として抽出された。さらに検証を進めて責任遺伝子を特定する。

・今後の取り組み・まとめ

1 細胞生物学はオミクス解析を基軸として急速に発展を遂げている研究分野である。従来は単一のオミクス階層を対象にした解析が主流であったが、近年では、複数の階層を対象にし、それらの連関を探索するマルチオミクス解析が活用されるようになってきた。我々の研究グループもマイクロフルイディクスを用いた高精度細胞質-核分画法を開発し、1 細胞の細胞質 RNA と核 RNA の二階層を独立に計量する SINC-seq (single-cell integrated nuclear and cytoplasmic RNA-sequencing) を開発し⁵⁻¹¹、世界で初めて細胞質-核という細胞内コンパートメントにおける RNA 局在を網羅的かつ 1 細胞解像度で明らかにしている。

本来ならばオミクス状態は細胞機能や表現型と紐づけて考察することで生物学的意義が見出されるが、現在活用されている 1 細胞オミクス解析の多くはオミクス情報解析に閉じており、細胞表

現型との大規模統合解析が実現されていない。一方で本研究において我々が開発した ELASTomics は細胞表面張力という細胞機能と直接紐づいた細胞表現型と遺伝子発現を同時かつ大規模に計測する方法であり、これまでの 1 細胞マルチオミクス解析と一線を画すものである。

米国 Cytovale 社の開発した細胞の変形能から敗血症を迅速診断する方法が 2023 年 1 月に FDA (Food and Drug administration) の承認を得るなど、細胞機械特性のバイオマーカ応用に注目が集まっている。一方で、Cytovale 社も含め、細胞機械特性変化の背後にある分子メカニズムの探索は十分に行えておらず、我々の保有する技術である ELASTomics の応用は分子メカニズムの理解および新たな治療法の開発に繋がる可能性を秘めている。以上の背景から我々は Cytovale 社の co-founder である UCLA の Prof. Di Carlo と共同研究を進めるに合意し、それを通じた ELASTomics の国際展開を計画している。具体的には ELASTomics の開発を中心的に進めてきた塩見晃史研究員が Visiting Scholar として UCLA に滞在し、我々の開発した DTD による細胞標識化と細胞変形能計測の統合を試みた。本成果について学術論文として発表する予定である。

以上に加えて細胞機械特性計測の国際標準化も検討している。高スループットの細胞機械特性計測法としては Prof. Di Carlo が開発した方法のほか、MIT の Prof. Manalis および Max Planck Institute の Prof. Guck の開発した方法があり、これらの方法の相互比較が Nat Meth 誌において議論されている¹²。我々の提案した DTD を用いた計測方法はこれらの異なる方法を統一的な基準で評価し得るものであり、業界全体に対する波及効果が期待される。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

1. K. Tsujita, R. Satow, S. Asada, Y. Nakamura, L. Arnes, K. Sako, Y. Fujita, K. Fukami and T. Itoh, *Nat Commun*, 2021, **12**, 5930.
2. O. Otto, P. Rosendahl, A. Mietke, S. Golfier, C. Herold, D. Klaue, S. Girardo, S. Pagliara, A. Ekpenyong, A. Jacobi, M. Wobus, N. Topfner, U. F. Keyser, J. Mansfeld, E. Fischer-Friedrich and J. Guck, *Nat Methods*, 2015, **12**, 199-202, 194 p following 202.
3. D. R. Gossett, H. T. Tse, S. A. Lee, Y. Ying, A. G. Lindgren, O. O. Yang, J. Rao, A. T. Clark and D. Di Carlo, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2012, **109**, 7630-7635.
4. P. Mukherjee, S. S. P. Nathamgari, J. A. Kessler and H. D. Espinosa, *ACS Nano*, 2018, **12**, 12118-12128.
5. M. N. Abdelmoez, K. Iida, Y. Oguchi, H. Nishikii, R. Yokokawa, H. Kotera, S. Uemura, J. G. Santiago and H. Shintaku, *Genome Biol*, 2018, **19**, 66.
6. R. Khnouf, S. Shore, C. M. Han, J. M. Henderson, S. A. Munro, A. P. McCaffrey, H. Shintaku and J. G. Santiago, *Anal Chem*, 2018, **90**, 12609-12615.
7. S. Subramanian Parimalam, Y. Oguchi, M. Abdelmoez, A. Tsuchida, Y. Ozaki, R. Yokokawa, H. Kotera and H. Shintaku, *Anal Chem*, 2018, **90**, 12512-12518.
8. M. N. Abdelmoez, Y. Oguchi, Y. Ozaki, R. Yokokawa, H. Kotera and H. Shintaku, *Anal Chem*, 2020, **92**, 1485–1492.

9. Y. Oguchi, Y. Ozaki, M. N. Abdelmoez and H. Shintaku, *Sci Adv*, 2021, **7**, eabe0317.
10. S. Subramanian Parimalam, M. N. Abdelmoez, A. Tsuchida, N. Sotta, M. Tanaka, T. Kuromori, T. Fujiwara, M. Y. Hirai, R. Yokokawa, Y. Oguchi and H. Shintaku, *Analyst*, 2021, **146**, 1604-1611.
11. M. N. Abdelmoez and H. Shintaku, *Methods Mol Biol*, 2023, **2689**, 179-189.
12. M. Urbanska, H. E. Munoz, J. Shaw Bagnall, O. Otto, S. R. Manalis, D. Di Carlo and J. Guck, *Nat Methods*, 2020, **17**, 587-593.

・発表論文・特許出願等

原著論文

1. *Akifumi Shiomi, Taikopaul Kaneko, Kaori Nishikawa, Arata Tsuchida, Takashi Isoshima, Mayuko Sato, Kiminori Toyooka, Kentaro Doi, Hidekazu Nishikii, and Hirofumi Shintaku, High-throughput Mechanical Phenotyping and Transcriptomics of Single Cells, *Nature Communications*, 15 (2024), 3812. (13 pages)
1. 塩見晃史, 金子泰洸ポール, 西川香里, 土田新, 新宅博文, ELASTomics : 細胞の力学特性と遺伝子発現の統合解析法, *生物物理*, Vol. 65, No. 1 (2025), pp. 17-19.

招待講演

2. * Hirofumi Shintaku, Single-cell mechano sequencing, Physics and Chemistry of Microfluidics, Gordon Research Conference, June (2025).
3. *新宅 博文, ナノ界面動電現象を利用した1細胞RNA動態解析, 第24回日本再生医療学会総会, シンポジウム「4次元解析から明らかになる細胞の動態」, 横浜市, 2025年3月20-22日.
4. * Hirofumi Shintaku, Nano-electrokinetic transcriptomics empowers the phenotyping of single cells, Korea University, 21th February (2025).
5. * Hirofumi Shintaku, Nano-electrokinetic transcriptomics empowers the phenotyping of single cells, International KNU G-LAMP Symposium on Transcriptomics, 20th February (2025).
6. * Hirofumi Shintaku, Nano-electrokinetic transcriptomics to link gene expressions to single-cell behaviors, Human Cell Atlas Asia General Meeting, 3rd December (2024).
7. * Hirofumi Shintaku, Nanoscale electrokinetics empowers mechano phenotyping of single cells, Lab-on-a-Chip, Microfluidics, & Organ-on-a-Chip Asia 2024, 7th November (2024).
8. * Hirofumi Shintaku, Nanoelectrokinetics dissects dynamic functions of single cells, the Hong Kong University of Science and Technology, 1st November (2024).
9. * 新宅博文, ナノ界面動電現象を活用した1細胞機能とmRNA発現の接続, 第44回キャラリーアクション・シンポジウム (SCE2024), 札幌市, 2024年10月10日.
10. * Hirofumi Shintaku, Mechanical phenotyping of single cells via nano-electrokinetics, ASM Chapter Seminar, University of Central Florida, 26th August (2024).

11. * Hirofumi Shintaku, Linking single-cell behaviors to transcriptomics via nano-electrokinetics, RNA Club, University of Florida, 22nd August (2024).
12. * Hirofumi Shintaku, Linking cellular behaviors to transcriptomics at single-cell resolution, The 19th International Workshop on Biomaterials in Interface Science, Interface Summer Seminar, 5th August (2024).
13. * 新宅 博文, ナノ・マイクロ電気穿孔を用いた細胞計測, データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクトバイオ・高分子ビックデータ駆動による完全循環型バイオアダプティブ材料の創出拠点 全体報告会議, 和光市, 2024年3月4日.
14. * Hirofumi Shintaku, Micro- and nanoscale electrokinetics for single-cell multimodal analyses, μ TASTic, 2nd February (2024).
15. * 新宅 博文, 機械工学と1細胞オミクス解析, 京機会関西支部, 2024年1月21日.
16. * Hirofumi Shintaku, **Akifumi Shiomi**, **Taikopaul Kaneko**, Kaori, Nishikawa, Nanopore electroporation enables profiling cell surface tension and gene expression at single-cell resolution, the 61st Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Nagoya, 15th November (2023).
17. * Hirofumi Shintaku, Micro- and nanoscale electroporation for single-cell multiomics, The 29th EAJS -East Asia Joint Symposium, Korea, 25th October (2023).

共同研究者による招待講演

18. *峯岸 美紗, 新宅 博文, 三次元がん微小環境下における1細胞の遺伝子発現と動態の統合解析, 第15回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 宮城, 2024年11月.
19. *峯岸 美紗, 新宅 博文, 口丸 高弘, 分泌・再構成型蛍光標識技術を用いたがん近傍組織細胞の詳細解析, 第11回JCRベーシックリサーチカンファレンス, 東京, 2024年11月.
20. * **Misa Minegishi**, Keiji Nozaki, Kaori Nishikawa, Hirofumi Shintaku, A high-throughput analysis of cancer-cell dormancy under mechanical confinement with micro-hydrogel beads, 21st IUPAB and 62nd BSJ Joint Congress 2024, Kyoto, June. 2024.
21. * **Akifumi Shiomi**, Combined Analysis of Cell Mechanics and Transcriptome, IEEE-NEMS 2024, Kyoto, March. 2024.
22. *塩見 晃史, 金子 泰洸ポール, 西川 香里, 新宅 博文, 細胞力学と遺伝子発現の統合解析 日本生物物理学会第61回年会, 名古屋, Nov. 2023.

国際会議発表

23. **Keiji Nozaki**, **Misa Minegishi**, **Mahmoud N. Abdelmoez**, **Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, Molecular mechanisms behind the dormant state of cancer cells in a mechanical microenvironment, Global Young Scientist Summit 2025, Singapore, 6th-10th January (2025).
24. **Misa Minegishi**, **Keiji Nozaki**, **Kaori Nishikawa**, Takahiro Kuchimaru, and Hirofumi Shintaku, Tools for analyzing cancer cell interactions with their surrounding microenvironments, The 19th International Symposium of the Institute Network for

Biomedical Sciences, Sendai, Japan, 10th-11th October (2024).

25. **Akifumi Shiomi, Taikopaul Kaneko, Kaori Nishikawa**, Dino Di Carlo, and Hirofumi Shintaku, Integration of mechanical phenotyping and transcriptomics by ELASTomics and MECHANomics, The 52nd Naito Conference, Sapporo, Japan, 1st-4th October (2024).
26. **Akifumi Shiomi, Taikopaul Kaneko, Kaori Nishikawa**, Dino Di Carlo, and Hirofumi Shintaku, Combined analysis of static and dynamic cell-mechanics with unbiased transcriptomics for thousands of single cells, the 21st IUPAB and 62nd BSJ Joint Congress 2024 (IUPAB 2024), Kyoto, Japan, 24th-28th June (2024).
27. **Misa Minegishi, Keiji Nozaki, Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, A high-throughput analysis of cancer-cell dormancy under mechanical confinement with micro-hydrogel beads, the 21st IUPAB and 62nd BSJ Joint Congress 2024 (IUPAB 2024), Kyoto, Japan, 24th-28th June (2024).
28. **Akifumi Shiomi, Taikopaul Kaneko, Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, Combined analysis of static and dynamic cell mechanics with unbiased transcriptomics for thousands of single cells, International Symposium on Mechanical Control of Biological Self-organization, Kyoto, Japan, 17th-18th June (2024).
29. **Keiji Nozaki, Misa Minegishi, Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, Profiling proliferation phenotype of cancer cells under micro-mechanical confinement with cytometry and sequencing, International Symposium on Mechanical Control of Biological Self-organization, Kyoto, Japan, 17th-18th, June (2024).
30. **Keiji Nozaki, Misa Minegishi, Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, A large-scale analysis of dormant cancer cells under mechanical confinement by micro-hydrogel, Serendipity Symposium 2024, Ishigaki Island, Okinawa, Japan, 10th-13th March (2024).
31. **Akifumi Shiomi, Taikopaul Kaneko, Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, ELASTomics: High-throughput mechanical phenotyping and transcriptomics of single cells, The 27th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2023), Katowice, Poland, 16th-19th October (2023).
32. **Misa Minegishi** and Hirofumi Shintaku, Microgels for a large-scale screening and longitudinal observations of cancer cell dormancy, The 27th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, (μ TAS 2023), Katowice, Poland, 16th-19th October (2023).
33. **Akifumi Shiomi, Taikopaul Kaneko, Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, ELASTomics: Combined analysis of mechanical phenotype of cellular surface and transcriptome at single-cell resolution, Physics and Chemistry of Microfluidics Gordon Research Seminar, Lucca, Italy, 4th June (2023).
34. **Akifumi Shiomi, Taikopaul Kaneko, Kaori Nishikawa**, and Hirofumi Shintaku, ELASTomics: Combined analysis of mechanical phenotype of cellular surface and

transcriptome at single-cell resolution, Physics and Chemistry of Microfluidics
Gordon Research Conference, Lucca, Italy, 7th-8th June (2023).

国内会議発表

35. 塩見 晃史, 金子 泰洸ポール, 西川 香里, 土田 新, Dino Di Carlo, 新宅 博文, 細胞の力学特性と遺伝子発現の統合解析法, 第 15 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 27P3-PN-62, 仙台市, 2024 年 11 月 27 日.
36. 峯岸 美紗, 野崎 佳司, アブデルモエズ マハムド, 西川 香里, 新宅 博文, 力学的制約による乳がん細胞の増殖状態から休眠状態へ至るダイナミクスの分子機構, 第 15 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 27P3-PN-44, 仙台市, 2024 年 11 月 27 日.
37. 峯岸 美紗, 新宅 博文, 三次元がん微小環境下における 1 細胞の遺伝子発現と動態の統合解析, 第 15 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 仙台市, 2024 年 11 月 25 日.
38. 峯岸 美紗, 新宅 博文, 口丸 高弘, 分泌・再構成型蛍光標識技術を用いたがん近傍組織細胞の詳細解析, 第 11 回 JCR ベーシックリサーチカンファレンス, 千代田区, 2024 年 11 月 15 日.
39. Mahmoud N. Abdelmoez, Keiji Nozaki, Misa Minegishi, and Hirofumi Shintaku, High throughput replication of the in-vivo mechanical confinement of dormant cancer cells through microbead encapsulation, 第 4 回研究交流サロン, 京都市, 2024 年 9 月 26 日.
40. Misa Minegishi, Keiji Nozaki, Mahmoud N. Abdelmoez, Kaori Nishikawa, Takahiro Kuchimaru, and Hirofumi Shintaku, Tools for dissecting interactions between cancer cells and their surrounding microenvironment, 第 4 回研究交流サロン, 京都市, 2024 年 9 月 26 日.
41. 野崎 佳司, 峯岸 美紗, 西川 香里, 新宅 博文, マイクロハイドロゲルの力学的制約により休眠誘導されたがん細胞の大規模解析, 日本機械学会 2024 年度年次大会, 松山市, 2024 年 9 月 10 日.
42. 阿瀬知 笑花, 中島 賢治, 松山 史憲, マハムド アブデルモエズ, 金子 泰洸ポール, 峯岸 美紗, 新宅 博文, ナノ電気穿孔法による RNA の抽出に関する数値解析, P-056, 第 101 回 日本生理学会大会, 小倉市, 2024 年 3 月 28 日.

プレスリース・新聞記事等/ Press releases, newspaper articles, etc.

43. 2024 年 8 月 20 日発行, 現代化学 2024 年 9 月号 No. 642 (2024), pp. 10-11, 「細胞の硬さと遺伝子発現を同時に計測」
44. 2024 年 5 月 17 日掲載, 理化学研究所プレスリリース, 「細胞の硬軟を DNA シーケンシングで測る—細胞の力学的性質を制御するメカニズムの理解に寄与—」

受賞歴

45. 塩見晃史, 新宅博文, 金子泰洸ポール, 西川香里, 理研梅峰賞, 2025 年 3 月.
46. 新宅博文, 中谷賞奨励賞 公益財団法人中谷財団 ナノ・マイクロ工学による 1 細胞才

ミクスの拡張と展開, 2025 年 2 月 28 日.

47. 塩見晃史, 日本機械学会奨励賞 (研究), 日本機械学会, 2025 年 4 月.
48. Akifumi Shiomi, Serendipity Award 2024, Serendipity Lab, 2025 年 2 月 16 日.
49. 峯岸美紗, 若手優秀講演表彰, 日本機械学会 マイクロ・ナノ工学部門, 2024 年 12 月 16 日.
50. 野崎佳司, 日本機械学会若手優秀講演フェロー賞, 日本機械学会, 2024 年 12 月 16 日.
51. 塩見晃史, ファイナリスト認定証, 日本機械学会 マイクロ・ナノ工学部門, 2024 年 11 月 27 日.
52. Misa Minegishi, The Poster Award at the 19th International Symposium of the Institute Network for Biomedical Sciences in Sendai, 2024 年 10 月 12 日.
53. 塩見晃史, YORC 発表賞, JST-CREST 多細胞 若手の会 2024, 2024 年 8 月 27 日.
54. 峯岸美紗, YORC 発表賞, JST-CREST 多細胞 若手の会 2024, 2024 年 8 月 27 日.
55. 峯岸美紗, 若手招待講演賞, 日本生物物理学会, 2024 年 6 月 27 日.
56. Akifumi Shiomi, IUPAB2024 Student and Early Career Researcher Poster Award, 2024 年 6 月 28 日.
57. 峯岸美紗, 桜舞賞 研究奨励賞, 理化学研究所, 2024 年 3 月 12 日.
58. 塩見晃史, 交流研究助成, 一般財団法人 丸文財団, 2023 年 7 月 10 日.

研究課題 Research Project	結晶の対称性を制御した新規原子層膜の創生と新規物性開拓 Fabrication and physical properties of novel atomic-layer materials controlled crystal symmetry		
研究代表者 Research leader	菅原克明 Katsuaki Sugawara		
所属機関名 Affiliation	東北大学 理学研究科 Graduate School of Science, Tohoku University	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

分子線エピタキシー(MBE)法は原子1個程度の厚さしか持たない遷移金属カルコゲナイト(TMCs)など様々な原子層薄膜を作製することが可能な強力な手法である。これまでMBEで作製することができる多くのTMCsは、結晶構造における3回または6回対称性を反映した物質に限定され、4回対称性を有するTMCsに関してはこれまでほとんど実現しておらず、その性質は理解されないままである。そこで本研究では、薄膜成長で用いる成長基板が有する結晶の対称性および薄膜成長における基板温度を活用して、様々な対称性を有する新規原子層TMCsを実現し、その電子物性を角度分解光電子分光(ARPES)を用いて明らかにすることを目的とする。特に本研究では、近年注目を集めている2次元トポロジカル物質の新たな候補物質であるTMCs 4回対称性を有する原子層TiTeや2回対称性を有する原子層1T'-WTe₂などのTMCs原子層物質を作製し、その電子状態解明を行う。

Molecular beam epitaxy (MBE) is a powerful method for fabricating a variety of atomic-layer thin films, including transition metal chalcogenides (TMCs), which are only about one atomic-thick film. TMCs films obtained by conventional MBE have so far been limited to materials with three- or six-fold symmetry in the crystal structure, and have been realized so far for TMCs with four-fold symmetry, and their properties remain unclear yet. In this study, I aim to realize novel atomic layer TMCs with various symmetries by utilizing the crystal symmetry of the growth substrate and the substrate temperature in thin film growth, and to clarify their electronic state using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). In particular, novel atomic-layer materials such as atomic-layer TiTe with four-fold symmetry and atomic-layer 1T'-WTe₂ with two-fold symmetry which candidate two-dimensional topological materials that have attracted much attention recently, are fabricated and elucidate their electronic structure.

・研究目的

近年、原子一個程度の厚さしか持たない2次元シート(原子層)グラフェンを凌駕する新原子層物質の作製およびその物性解明に関する基礎研究が世界各地で進められている。とりわけ、グラフェンと同様な2次元シート遷移金属カルコゲナイト(TMCs)が現在注目を集めているが、多くのTMCsの結晶構造は3回または6回対称性を反映した物質のみである[図1(a)]。その理由は、グラフェンが何層にも積層して作られたグラファイトから一枚抜き出すことでグラフェンを作製するのと同様に、バルクTMCsから一枚抜き出すことによって原子層TMCsを作製する。そのため、3回対称性が最安定構造となるMoS₂やWSe₂などに注視されてしまうからである。一方の4回対称性を持つ原子層TiTeなど[図1(b)]は、バルク自体自然界に存在しないが、理論的に2次元トポロジカル絶縁体であることが提案され[1]、その実現に期待が持たれている。2次元トポロジカル絶縁体は(図2)、金属・半導体・絶縁体とは異なる第四の物質として注目を集めている。その特徴は、内部は絶縁体であるにもかかわらず、そのエッジには磁性の基となるスピントリニティ自由度が動き回ったスピントロニクスへの応用展開が期待されているが、その候補物質は数が少ない。また、原子層TiTeに限らず2回対称性もつ原子層WTe₂も2次元トポロジカル絶縁体候補物質であるが、MBEなどで容易に合成可能となる手法の開発および電子状態解明が強く望まれている。そこで本研究では、原子層TiTeなど様々な原子層材料を成長基板の対称性を活用することで見出し、それらの電子状態をARPESによって明らかにすることを目的とする。

・研究内容・成果

本研究では4回対称性を有する原子層物質を作製するために、成長基板の対称性を活用して作製する。その最も良い基板として4回対称性を有するSrTiO₃単結晶基板を選択した。また、本研究では6回対称性を持つ原子層物質も興味深い物性を示す可能性があることから、6回対称性を持つ原子層物質も同様に研究対象とした。6回対称性を持つ原子層物質に対してはSiC上のグラフェンを用いて作製を行った。ここで注意点として、MBEを用いた薄膜成長の場合成長基板を事前に表面の清浄化を行う必要となる点にある。SiC上のグラフェンは、特注のARPES実験専用の試料ホルダーにSiC基板を設置し、真空中で通電加熱することで得られる。真空中でグラフェン成長を行う長所がまさに清浄なグラフェン表面を得る点にある。一方、SrTiO₃単結晶基板の場合、化学処理したSTEP基板と呼ばれる原子レベルで平坦な基板

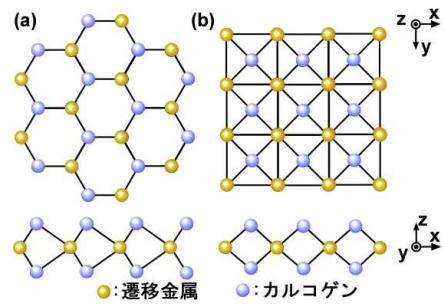


図1:(a)3回対称性および(b)4回対称性を持つTMCs原子層の結晶構造の模式図。z軸を基準に120°回転させた、際同じ原子配置なる場合を3回対称性、90°回転の場合は4回対称性と呼ばれる。

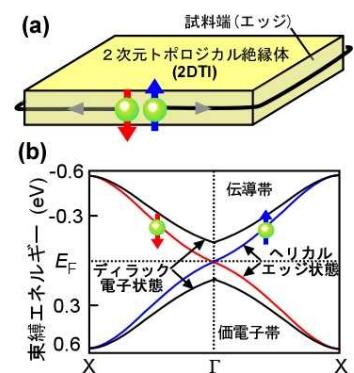


図2:(a)ヘリカルエッジ状態の実空間イメージの概念図と(b)TiTe原子層で期待されるディラック電子状態およびヘリカルエッジ状態の模式図。

を用いるが、その表面に吸着した分子やガスを ARPES 実験専用ホルダーに設置し通電加熱によって脱ガスを行った場合、SrTiO₃ 基板自身の強誘電性および、SrTiO₃ 基板の切り出し作業による傷の影響によって、SrTiO₃ 基板自体の破損が多発する。そこで本研究では、急遽新たな光学顕微鏡を導入することで、切り出した SrTiO₃ 基板の傷の箇所を特定し ARPES 実験専用ホルダーへの設置を精密に注意しながら行うことで、通電加熱時の破損問題を極力抑えることを可能にした。この問題を克服するとともに、従来の油回転式ロータリーポンプからドライポンプへ変更することで、資料表面の僅かな油の汚染を抑える工夫を行うことで、下記に示す様々な原子層薄膜の合成および ARPES による電子状態の観測を可能にした。以下に、本研究で得られた研究成果 3 点について項目ごとに示す。

1. 原子層 TiTe の作製と電子状態解析

原子層 TiTe が 2 次元トポジカル絶縁体であるかを検証するためには、何らかの方法で原子層 TiTe を作製し電子状態から検証する必要がある。また原子層 TiTe 自体はこれまでバルクを含めて報告例のないことから不安定構造であるが、成長基板の対称性が原子層 TiTe を安定化させ実現できる唯一の方法と考え、本研究では、4 回対称性を持つ SrTiO₃ 基板を真空加熱後 MBE 法によって Ti と Te を共蒸着することで原子層 TiTe 薄膜の作製を行った。結晶構造の同定は、ARPES による電子状態評価と理論計算との比較から行った。

図 3(a)に SrTiO₃ に蒸着して作製した原子層 TiTe の波数と結合エネルギー(E_B)の関係で光電子強度をプロットすることで得られたバンド分散結果を示す。これまで報告してきた最安定相である原子層 1T-TiTe₂ とは全く異なる光電子強度分布(バンド分散)を観測することに成功した。原子層 1T-TiTe₂ の場合、 Γ 点周辺ではフェルミ準位近傍まで大きく分散を示すホールバンドを形成する。しかしながら今回観測された電子状態は、 $E_B = 0.2$ eV で最上値のホールバンド分散を、 $E_B = 0.2$ eV 周辺でで最低値を持つ電子的バンド分散を観測した。また、フェルミ準位 ($E_F = E_B = 0$) と E_F から 0.8 eV 離れた E_B に固定して 2 次元波数空間上の光電子強度をプロットした結果を見てみると[図 3(b,c)]、どちらも原子層 TiTe が持つ 4 回対称性を反映した強度分布形状を示しており、原子層 1T-TiTe₂ の場合で観測される 6 回対称性を反映した M 点周辺の電子面とは全く異なる振る舞いを示していることを見出した。

観測されたバンド分散と理論計算と比較を行った結果、両者とも比較的良い一致を示したことから、SrTiO₃ 基板に成長した原子層薄膜は確かに原子層 TiTe が形成されていると結論した。ただし、原子層 TiTe で予想された 2 次元トポジカル絶縁体特有のディラック電子状態におけるバンドギャップを明瞭には観測されなかった。今後は更なる原子層 TiTe の高品質化を行うとともに、原子層 TiTe が 2 次元トポジカル絶縁体であることを実験的に

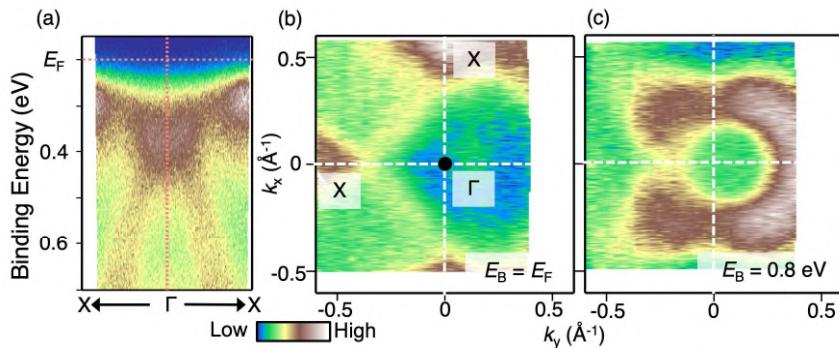


図 3 : (a) SrTiO₃ 基板上で作製した原子層 TiTe の Γ -X 方向で測定した ARPES 強度プロット(バンド構造)。(b,c) 2 次元波数空間上に (b) $E_B = 0$ (E_F) および (c) $E_B = 0.8$ eV に固定して光電子強度をプロットしたもの。

観測されたバンド分散と理論計算と比較を行った結果、両者とも比較的良い一致を示したことから、SrTiO₃ 基板に成長した原子層薄膜は確かに原子層 TiTe が形成されていると結論した。ただし、原子層 TiTe で予想された 2 次元トポジカル絶縁体特有のディラック電子状態におけるバンドギャップを明瞭には観測されなかった。今後は更なる原子層 TiTe の高品質化を行うとともに、原子層 TiTe が 2 次元トポジカル絶縁体であることを実験的に

直接実証するために、NanoTerasu BL06Uにおいて現在建設中の放射光の光のスポットを 100 nm 以下まで集光した NanoARPES 装置を用いて、放射光源をピンポイントでエッジに照射することで、エッジ周辺で形成すると期待されるヘリカルエッジ状態の直接観測を試みたいと考えている。

2. 原子層 VTe_{2-x} の作製と電子状態解析

原子層 VTe₂ は電荷密度波(CDW)と呼ばれる超周期的に電荷整列した現象を発現する物質として知られ、その起源について電子状態から明らかにする研究が行われてきた[2, 3]。一方、原子層 VTe₂ の Te 原子を抜いた原子層 VTe_{2-x} の物性研究はこれまでない。興味深いことに、Te を抜くことで生じる様々な組成比を持つバルク VTe_{2-x}において、Te が抜けたことで生じる V 原子の磁気モーメントによって生じる特異な磁性研究が行われてきた。すなわち、VTe_{2-x} を原子層まで薄くした場合、どのような電子状態の変調または磁性秩序が生じるのか非常に興味深い。そこで本研級では、原子層 VTe₂ 薄膜を MBE 法で作製した後、追加加熱による Te 欠損によって、どのような対称性を持つ結晶構造へ変化するのかについて電子状態の観点から研究を行った。

図 4(a)に、Te 欠損前の原子層 VTe₂ 薄膜の電子状態について ARPES を用いて測定を行った結果を示す。Γ 点を中心とした大きく分散を示すホールバンドと Γ 点から離れると僅かに分散しフェルミ準位を切る金属的なバンド分散を観測した。これらのバンド分散は原子層 1T-VTe₂ を仮定したバンド計算結果 [2,3] と良い一致を示すことから、1T 構造に由来した電子状態であると結論した。次に、MBE 法で得られた原子層 1T-VTe₂ を追加熱(350 °C)することで Te 原子を脱離させた結果を図 4(b)に示す。驚くべきことに、原子層 1T-VTe₂ で観測されたバンド分散とは大きく異なり、Γ 点の 0.2 eV 周辺で最上部を持つ重いホールバンドを観測した。このホールバンドはある波数領域からフェルミ準位に向かって大きく分散を示すとともに、フェルミ準位に到達する振る舞いを確認できる。また、0.8 eV で最低値となる重い電子バンドや 0.5 eV に平坦なバンド分散も確認できる。この結果は、1T 構造の理論計算結果を Te が抜けたことによる電子ドーピングを仮定して全体的にシフトしても再現しない。すなわち以上の結果は、原子層 VTe₂ において最安定構造として知られる 1T 構造とは全く異なる電子状態が Te 欠損のみで形成された驚くべき結果である。

ここで、観測された電子状態の起源を Te が抜けることで生じる結晶多型の観点から議論する。バルク VTe₂ は Te 欠損によって様々な組成比を持った結晶構造を形成するが、どれも基本原子層 VTe₂ を基本構造としている。大きく異なる点は、Te 欠損によって VTe₂ 層間に様々配列した V 原子が挿入され、それに合わせた異なる結晶対称性が出現する。そこで本研究では様々な V 原子挿入したバンド計算を行い、比較的良い一致を示した 6 回対称性を有する $x=0.67$ に対応するバルク V₃Te₄ の結晶構造[図 4(c)](VTe や V₅Te₈ などの組成比も存在)を仮定したバンド計算を図 4(b)に赤

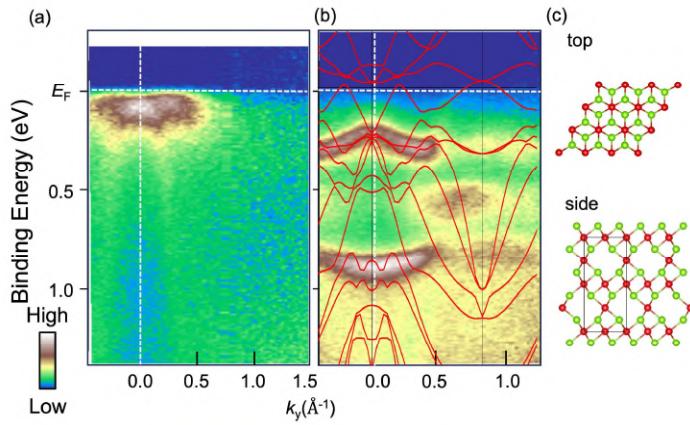


図 4 : (a,b)追加熱(a)前(b)後の原子層 VTe₂ の ARPES 強度プロット. (b)の赤線はバルク V₃Te₄ を仮定した第 1 原理計算結果 (c) バルク V₃Te₄ の結晶構造の模式図.

線で重ねて示す。この他の組成比も存在するが、理論計算と比較的良い一致を示すのが V_3Te_4 の結晶構造を仮定したバンド計算であった。0.2 eV 周辺で最上部を持つ重いホールバンドや 0.5 eV で途中から新たに現れるバンド構造など特徴的なバンド構造を比較的よく再現している。また、本報告書では割愛するが、異なる励起光を用いると全く異なるバンド分散(電子的放物線バンド)がフェルミ準位に現れ、その分散形状も V_3Te_4 の結晶構造を仮定したバンド計算で比較的良い再現性を示した。以上の結果から、今回行った原子層 VTe₂ を加熱して Te 欠損した薄膜は V_3Te_4 の可能性が示唆される。ただし、今回行った第一原理計算はバルクである多層膜を仮定しており非常に多くのバンド構造が出現していることから、さらなる検証が必要であると考えている。

今後は、原子層 VTe₂ を加熱し Te 欠損すると VTe₂ が凝縮して二層積み重なうような V_3Te_4 結晶を形成するメカニズムや、原子層を仮定した理論計算および断面走査透過顕微鏡による結晶構造の同定を行いたいと考えている。また、 V_3Te_4 の結晶構造は VTe₂ 層間に V 原子が挿入した構造を持つことから、V 原子における磁気モーメントに由来した強磁性を発現する可能性が考えられる。今後磁気的性質の観点からも磁気円二色性や磁化率の測定によって V_3Te_4 薄膜が強磁性を有するのか明らかにする必要がある。

3. 原子層 WTe₂ 物質の結晶構造制御および電子状態解明

バルク WTe₂ は 3 回対称性を持つ三角プリズム型構造が 2 倍周期で積み重なった 2H 構造と、正八面体構造(1T 構造)を面内方向に 2 倍周期で歪めることで 2 回対称性を持つ 1T' 構造が 3 倍周期で積み重なった T_d 構造の 2 種類を最安定構造として形成することが知られている。これらの結晶構造を原子層化することでバルクとは異なる物性を発現する。例えば、間接型半導体の 2H 構造を単層化した原子層 1H-WTe₂ は[図 5(a)]、時間反転対称性が保たれている一方、面直方向に対する空間反転対称性が破れてしまうため、電子が持つ自由度のスピンと運動量が結合したスピン運動量ロッキング現象が電子状態に

出現する。加えて、面間相互作用が消失するため、バンドギャップの運動量の位置が同じになる直接型バンドギャップを持つ半導体へ変化する[4]。また、T_d 構造を持つバルク WTe₂ はワイル半金属として有名な物質であるが、単層化した 1T'-WTe₂ では[図 5(a)]、2 次元トポロジカル絶縁体へ相転移することが知られている[5]。極最近、2 次元トポロジカル絶縁体を実現するためには、励起子凝縮が必要であることが提案され[6,7]、原子層 1T'-WTe₂ のバンドギャップの起源について現在論争が続いている。そこで本研究では 6 回対称性を有するグラフェン上に原子層 WTe₂ を作製し、成長温度を精密制御することで結晶構造の作り分けが可能であるかを検証した。結晶構造の同定は

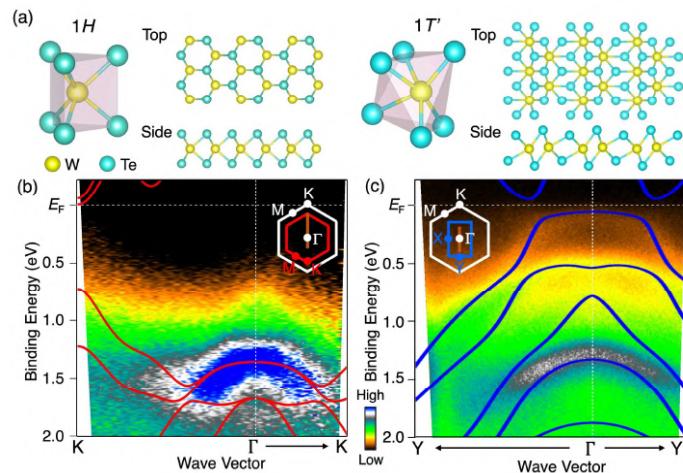


図 5 : (a) WTe₂ の結晶構造の模式図。左側が 1H 構造、右側が 1T' 構造に対応。(b,c) T_s を (a) 280°C (b) 310°C に設定して作製を行った原子層 WTe₂ の ARPES 強度プロット。実線は(赤線)1H および(青線)1T' 構造を仮定して計算を行った計算結果。

ARPESによって直接観測されたバンド構造と第一原理計算との比較によって行った。

図5(b,c)に、MBE成長時の基板温度(T_s)を280 °Cまたは310 °Cに固定してグラフェン基板上にWとTeを共蒸着することで作製した原子層 WTe₂のARPES結果(バンド分散)を示す。 $T_s = 280$ °Cでは、 Γ 点において1.4 eVでトップを持つホールバンドを観測した。また、グラフェンの第一ブリルアンズーンのK点へ向かうにしたがって折り返し、 E_F に到達せずに分散するバンド構造を観測した。観測されたバンド分散形状は第一原理計算結果と良い一致を示すことから、 $T_s = 280$ °Cで作製した薄膜は、K点周辺で価電子帯において最大値をもつ半導体的特徴を有する原子層 1H-WTe₂と結論した。一方の $T_s = 310$ °Cで作製した薄膜では、1H構造のバンド分散とは大きく異なり、0.1 eV周辺でトップを持つホールバンドの他にも、数本のホールバンドを観測した。これらの結果も同様に1T'構造を仮定した計算結果と良い一致を示していることから、 $T_s = 310$ °Cで得られた原子層 1H-WTe₂薄膜は 1T'構造を有していると結論した。以上の結果から、成長基板温度 T_s の精密制御によって、原子層 WTe₂の結晶構造を作り分けること(対称性制御)が可能であることを実証した[発表論文 1]。

本研究では、原子層 1T'-WTe₂において電気伝導および理論的な観点から提案された励起子凝縮に伴うトポロジカル相転移が実際に生じているのかを、ARPESによる電子状態の温度変化測定から検証を行った[図6]。励起子凝縮に伴うトポロジカル相転移は温度を下げると100Kを境に生じることが示唆されており、原子層 1T'-WTe₂における電子状態としては半金属的から絶縁体へ電子状態が変化する。そのため、実際にホールバンドが測定温度100K以上でフェルミ準位に到達していれば、励起子凝縮に伴うトポロジカル相転移が生じていると実証することができる。しかしながら、ARPES実験において温度変化測定を行った結果、測定温度を300 K [図6(a)]から40 K [図6(b)]へ変化させても常にホールバンドはフェルミ準位に到達せず折り返している。また本報告書では割愛するが、伝導帯に位置する電子バンドもフェルミ準位を切らない(本来光電子分光はフェルミ準位よりも下の価電子帯のみを測定することが可能である。その理由は測定温度が高温になると熱励起によってフェルミ準位よりも上の伝導帯の電子状態にも僅かに励起されるためである)。これらの結果は、電気伝導などで示唆されていた励起子凝縮は必要とせずに、室温でも常に数10meV程度のバンドギャップを形成した2次元トポロジカル絶縁体として安定に存在していることを示唆している。また、興味深いことに、本研究で行った励起子凝縮の検証実験で行った温度変化測定において、バンド分散の特徴的な変化を捉えた。その結果をまとめたものが図6(c)である。観測されたバンド分散の光電子強度のピーク位置をプロットしたもの(バンド分散)を系統的に温度を下げて直接比較すると、バンド構造が全体的にフェルミ準位から離れエネルギーシフトする驚くべき振る舞いを観測した。この振る舞いは

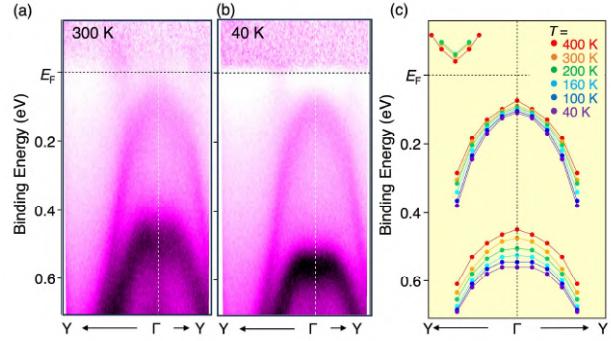


図6:(a,b) 原子層 1T'-WTe₂における測定温度(a)300Kと(b)40Kに設定して測定を行ったARPES結果。実験結果はフェルミディラック分布関数の寄与を取り除いて強度プロットを行った。(c)ARPESによって得られたピーク位置をプロットすることによって得られた詳細な測定温度依存性の結果。

TMCs 物質を含めた様々な物質系で観測された例がない。そこで、この起源を明らかにする目的で、原子層 1T'-WTe₂における 2 つ W 原子の上下間隔を徐々に広げた場合のバンド計算を行った。その結果、W 原子間距離を徐々に広げた際のエネルギーバンドの変化が、温度を下げるこによって変化した ARPES の実験結果を再現した。一方、W 原子位置の変化のみならず格子定数を変化させた計算や Te 原子間距離を変化させた理論計算も行ったが、今回観測された振る舞いを再現されなかった。以上から、原子層 1T'-WTe₂は温度を下げるごとに W 原子間隔が広がることまでの物質とは異なる負の熱膨張係数を持つ可能性を見出した[発表論文 2]。

以上の成果の他にも、これまで作製が不可能とされた第二種ディラック半金属候補物質 NiSe₂薄膜や原子層 NbS₂や TiS₂など成長基板の対称性を活用した新たな層状物質の作製にも成功し興味深い結果も得られている。現在論文執筆中および査読中である。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、原子層薄膜を成長させる成長基板表面の結晶対称性と、MBE 薄膜合成時における成長温度を精密制御することで、様々な原子層物質を創生し、研究者が得意とする ARPES を用いた電子状態解析から新規物性を解明する研究を行った。その結果、成長基板を 4 回対称性を持つ絶縁体基板 SrTiO₃を選択することで、4 回対称性を持つ原子層 TiTe の作製に成功し、電子状態からその結晶構造の対称性を同定した。また、成長基板を 6 回対称性をもつ 2 層グラフェンを用いて原子層 VTe₂を合成し、さらに追加熱することで、原子層 VTe₂では説明できない新たな電子状態の観測に成功した。様々な結晶構造を仮定した第一原理計算との比較を行うことで、V₃Te₄ 薄膜が形成されたと結論し、新たな強磁性薄膜の可能性を示唆した。さらに、グラフェン上に原子層 WTe₂を作製する際の成長基板温度を精密に制御することで、2 種類の異なる対称性(3 回対称性を持つ 1H 構造と 2 回対称性を持つ 1T' 構造)を持つ原子層 WTe₂の作り分けに成功し、それらがそれぞれバンド絶縁体および 2 次元トポロジカル絶縁体であることを ARPES 実験で明らかにした。特に興味深いのは、原子層 1T'-WTe₂の温度変化測定において、電子状態が全体的に変化する振る舞いを見出した。この原因が、W 原子間距離の広がりが低温にするに従って大きく負の熱膨張係数に関連していることを電子状態の直接観測と理論計算結果との比較から見出した。

本研究によって、原子層薄膜を合成する際の成長基板および成長温度を適切に選択することで、さまざまな結晶構造を持つ薄膜合成が可能であることを実験的に示した。今後の研究展開として、現在研究者が積極的に用いている原子置換法(ある薄膜の原子を全く異なる原子に置換する手法)を本研究成果と高度に融合することで、例えば、原子層 TiTe から原子層 TiS へ異なる元素に置換することで期待されるトポロジカル・バンド絶縁体相転移や、原子層 WTe₂から原子層 WS₂にすることで高温でも安定な 2 次元トポロジカル絶縁体の実証など、新たな物質創生とそれらの特異物性を電子状態の立場から解明していきたいと考えている。また、これらの物質を基本とした新たな「原子層エレクトロニクス」デバイス開発および社会実装を目指したいと考えている。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。当初の研究提案以外にも新たな研究結果を得ることができました。

・参考文献

- [1] X. Xuan *et al.*, Nano Lett., **22**, 5379 (2022).
- [2] K. Sugawara *et al.*, Phys. Rev B **99**, 241404 (2019).
- [3] T. Kawakami *et al.*, Phys. Rev. B **104**, 045136 (2021).
- [4] A. Kumar *et al.*, Euro. J. Phys. B **85**, 186 (2012).
- [5] X. Qian, *et al.*, Science **346**, 6215 (2014).
- [6] Y. Jia *et al.*, Nat. Phys. **18**, 87 (2022).
- [7] B. Sun *et al.*, Nat. Phys. **18**, 94 (2022).

・発表論文・特許出願等

- 1) R. Ando, K. Sugawara, T. Kawakami, K. Yanagizawa, K. Yaegashi, T. Takahashi, and T. Sato “Unusual temperature dependence of band structure associated with local atomic distortion on monolayer WTe₂” Physical Review Materials **9**, L011001 (2025).
- 2) R. Ando, K. Sugawara, T. Kawakami, T. Takahashi, and T. Sato “Selective fabrication of 1H/1T'- monolayer WTe₂” Journal of the Physical Society of Japan **93**, 085002-1-2 (2024).

他投稿中論文 2 件 他執筆中論文 2 件

申請者 京都大学 杉安 和憲

研究課題 Research Project	分子集合体の界面設計による超分子プラスチックの開発 Creation of Supramolecular Plastic by Designing the Interface of Supramolecular Polymers		
研究代表者 Research leader	杉安 和憲 Kazunori Sugiyasu		
所属機関名 Affiliation	京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University	役職名 Position	教授 Professor
共同研究者 Collaborator	深谷 菜摘 Natsumi Fukaya		
所属機関名 Affiliation	京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University	役職名 Position	助教 Assistant Professor

・研究概要 (Abstract)

近年、生分解性高分子をはじめ『高分子の低分子化』に大きな注目が集まっている。一方、『低分子そのものの材料化』に関するアプローチは未開拓の状況にある。本研究では、低分子から形成される『超分子ポリマー』の材料化を目的として、超分子ポリマーの界面に着目した。超分子ポリマーの界面を設計し、超分子ポリマー間の相互作用を制御することで、そのバルク物性をチューニングする。超分子ポリマーの濃厚溶液を調整し、そのレオロジー測定等の物性研究を通じて、最終的には超分子ポリマーのプロセスと材料化を目指す。

このコンセプトを実証するために、2つの研究を進めた。ひとつめの超分子ポリマーは、側鎖として、長さが異なる2種類のアルキル鎖を有する。これによって超分子ポリマーの界面が乱雑化され、超分子ポリマーが凝集することなく溶液中に均一に分散することを確かめた。もう一つの超分子ポリマーは、側鎖の置換位置に着目して設計した。置換位置のわずかな違いによって、超分子ポリマーの溶液粘弾性が大きく異なることを見出した。

Recently, depolymerization of macromolecules to low-molecular weight compounds has attracted much attention; alternatively, materialization of low-molecular weight compounds to obtain plastic-like substances would be one of the solutions to achieve sustainable materials, which however remains a challenge. In this study, we attempt to use supramolecular polymers to create materials which potentially replace conventional plastics. To this end, we focused on side chains of supramolecular polymers, as it appears to be a key to control the interactions between supramolecular polymers in the solid state. We conducted two projects. We found that a subtle difference in the side chain structures dictates the higher order structures of supramolecular polymers, which in turn affect their solution viscoelasticity. We expect that the research along this line will lead to sustainable supramolecular plastic, of which the mechanical properties can be controlled by molecular design.

・研究目的

2020年7月からレジ袋が有料化され、一般の人々にもプラスチック問題に対しての当事者意識が根付いた。高分子学会においては、会誌『高分子』の2021年1月号に『海洋環境と高分子』と題した特集が組まれるなど、高分子科学者のこの問題への向き合い方が問われている。令和3年度の戦略目標のひとつに『資源循環の実現に向けた結合・分解の精密制御』が決定された。この目標が『将来の循環社会を見据えた“基礎研究”』と位置付けられていることからも分かる通り、当該問題の解決策は全くの手探りの状況にあり、多種多様なアイデアが求められている。生分解性高分子をはじめ『高分子の低分子化』に大きな注目が集まっている一方、『低分子そのものの材料化』に関するアプローチは未開拓の状況にある。

低分子化合物が水素結合などの弱い分子間相互作用で連結された分子集合体は『超分子ポリマー』と呼ばれ、容易にリサイクルできる新材料として大きな期待が寄せられている。しかしながら、超分子ポリマーを既存の高分子材料のように成形・加工するプロセスは全く確立されていない。その原因のひとつに、分子レベルからバルク材料にいたる 10^7 倍にもおよぶスケール階層性において、超分子ポリマー間の相互作用を精密に制御し、材料化につなげる方法論が開拓されていないことが挙げられる（図1）。本研究では、超分子ポリマー間の相互作用を制御するために、超分子ポリマーの界面に着目した分子設計指針を確立する。続いて、超分子ポリマーの濃厚溶液を調整し、そのレオロジー測定等の物性研究を通じて、最終的には超分子ポリマーのプロセスと材料化を行う。本研究の達成によって、プラスチック問題の解決に向けた新たな潮流を生む。

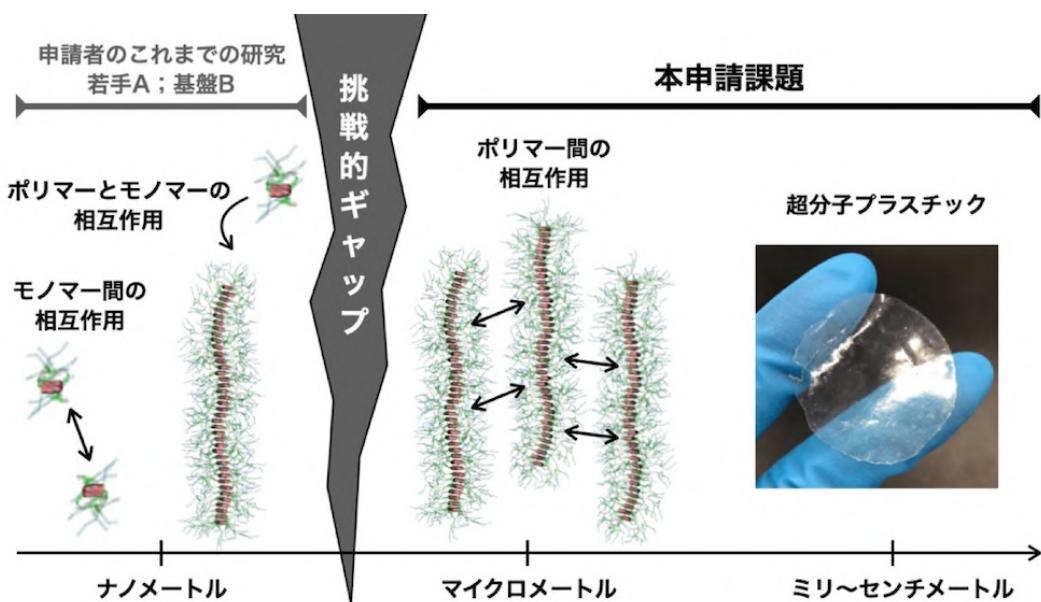


図1. 本研究のコンセプト：超分子ポリマーの側鎖（界面）を設計することによって、マイクロメートルスケールにおける超分子ポリマーの高次構造を制御し、材料としての物性をチューニングできると考えられる。

・研究内容・成果

高分子材料の設計では、高分子の一次構造の制御のみならず、高分子が集合することによって形成される高次構造の制御が重要である。たとえば、高分子鎖が折りたたまれて結晶化し、これがより大きな階層で球晶を形成することが知られているが、球晶形成を制御することによって、最終的に得られる高分子材料の透明性や力学特性が大きく変化することが明らかになっている（図2）。同様に、超分子ポリマーを材料化する上でも、その高次構造を制御することが重要であると考えられる。しかしながら、このような研究はこれまでにほとんど行われてこなかった（図1）。われわれは、超分子ポリマーの高次構造を制御することを目的として、その界面に着目した。

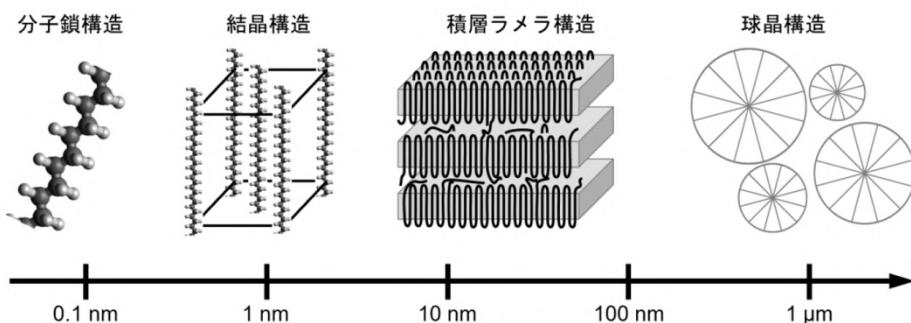


図2. 高分子の階層構造。

超分子ポリマーの界面は、通常、アルキル鎖によって覆われている（図3）。このアルキル鎖は、超分子ポリマーの有機溶媒への溶解性を高める目的で修飾されている。われわれは、超分子ポリマーが高次構造を形成する際に、このアルキル鎖間の相互作用が鍵を握っていると考え、以下に示す2つの研究を遂行した。

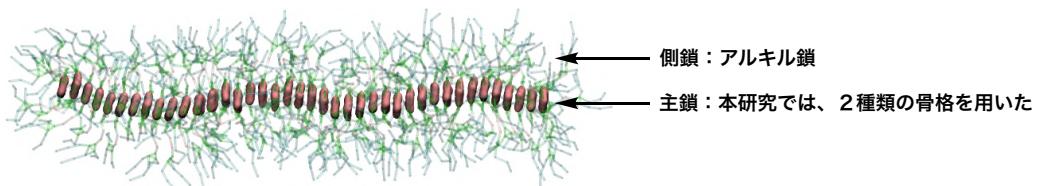


図3. 一般的な超分子ポリマーの構造。超分子ポリマーが集積する際には、図1に示す通り、アルキル鎖間の相互作用が重要であると考えられる。

【側鎖のランダム性に着目した分子設計】

ひとつめの研究で用いたモノマー分子の構造を図4に示す。これらの分子は、トリフェニレンを基本骨格とし、その周囲に水素結合部位としてアミド基を有する。さらにその外縁部には、前述の通り、超分子ポリマーの溶解性を高める目的でアルキル鎖を修飾した。このモノマー分子は、トリフェニレン骨格を積み重ねるように一次元に集積し、超分子ポリマーを形成する（図3参照）。

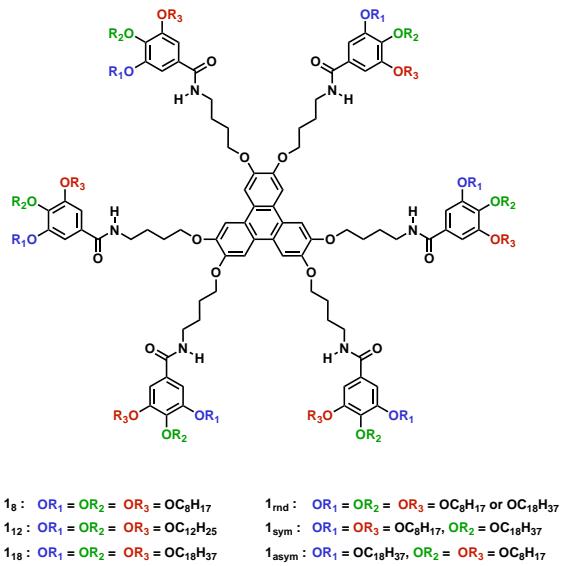


図4. 本研究で用いたモノマー分子の構造.

一般に、モノマー分子の外縁部に修飾されるアルキル鎖には1種類だけが用いられ、その効果が注目されることはない。モノマー分子の中で、アルキル鎖は言わば脇役である。本研究では、この脇役に焦点を当て、超分子ポリマーが形成する高次構造の制御を試みる（図1）。

われわれは、アルキル鎖として、オクチル基（C₈H₁₇）、ドデシル基（C₁₂H₂₅）、オクタデシル基（C₁₈H₃₇）を選択した：それぞれのモノマー分子を **1₈**、**1₁₂**、**1₁₈** とする（図4）。これらは、1種類だけのアルキル鎖を有するという点で、一般的なモノマー分子の設計指針に習ってデザインされたものである。**1₈**、**1₁₂**、および **1₁₈** が形成した超分子ポリマーの原子間力顕微鏡（AFM）像を図5に示す。いずれの場合にも、超分子ポリマーが凝集し、太く束なった“バンドル”構造を形成していた。超分子ポリマー間の相互作用が強く働いているものと考えられる。実際に、**1₈**、**1₁₂**、**1₁₈**から形成された超分子ポリマーは、溶液中において凝集し、溶媒をゲル化したり沈殿を生じたりした。

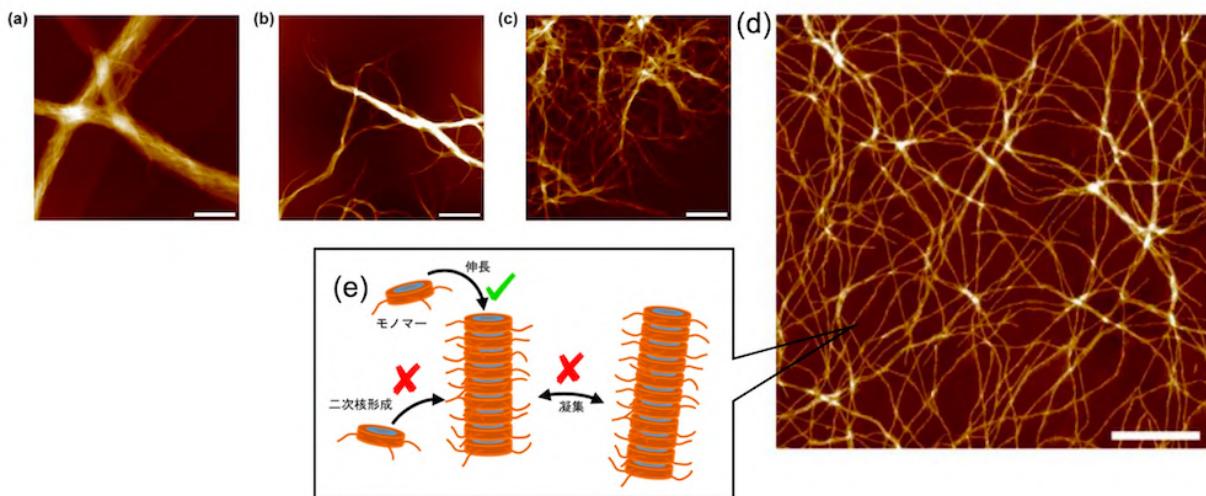


図5. **1₈**、**1₁₂**、**1₁₈**、**1rnd** が形成した超分子ポリマーの原子間力顕微鏡（AFM）像.
(スケールバー: 1 μm)

本研究の第一段階として、2種類の異なる長さのアルキル鎖を有する **1_{rnd}** を設計・合成した。下付きの“rnd”は、オクチル基とオクタデシル基を没食子酸の3、4、5位に対して“ランダムに”修飾したこと示している（図4の青、緑、赤色で示した部分）。モノマーの合成では、ブロモオクタノンとブロモオクタデカンを1:1のモル比で混合した原料を用い、これを没食子酸と反応させることによって側鎖を合成した後、トリフェニレン骨格と縮合させることによって **1_{rnd}** を得た。

1_{rnd} から形成される超分子ポリマーの界面には、オクチル基とオクタデシル基がランダムに共存しており、この乱れた界面のために超分子ポリマー同士の相互作用が弱められると期待した。実際に、溶媒を適切に選択することによって、超分子ポリマーが凝集・沈澱することなく均一に有機溶媒に分散した（図5 d,e）。このようにして得られた超分子ポリマーの溶液から紡糸することによって、高分子材料のようにしなやかで自立したファイバーを作製することができた（図6）¹。

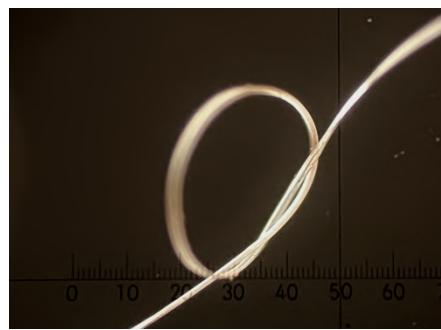


図6. **1_{rnd}** の超分子ポリマーの溶液から紡糸した繊維。

この例のように、超分子ポリマーの側鎖に注目して、材料の物性を制御しようという試みは少ない。本研究では、**1_{rnd}** で得られた知見をさらに拡張するために、類似の化合物を複数合成し、比較・評価することとした。具体的には、オクチル基とオクタデシル基の置換位置を制御して合成した位置異性体について、それらの超分子ポリマーの構造を精査した。

超分子ポリマーの界面を覆うアルキル鎖をわかりやすく図示するために、超分子ポリマーを長軸方向に切り開いた展開図を作成した。本研究で用いたモノマーは、その外縁部に18本のアルキル鎖を有する。図7aには、超分子ポリマーのモデルとして、モノマーの30量体の展開図を示した。超分子ポリマーの界面は18×30ピクセルの2次元平面として表され、この面内におけるオクチル基とオクタデシル基の分布が3次元的に示されている。

没食子酸には3本のアルキル鎖を導入できる。**1_{rnd}** と同様にオクチル基とオクタデシル基を用いて **1_{sym}** と **1_{asym}** を新たに設計・合成した。**1_{sym}** は、没食子酸の4位にオクタデシル基が、3位と5位にオクチル基が修飾されており、対称性の高い構造を有する（図4）。一方、**1_{asym}** は、没食子酸の3位にオクタデシル基が、4位と5位にオクチル基が修飾されており、アルキル鎖の長さの点で非対称な構造を有する。これらの分子が形成する超分子ポリマーの界面は、図7d,e から明らかな通り、ランダム性という観点から多少異なる。具体的には、**1_{asym}** の方がランダム性が高く、乱雑な界面を形成する。

重要な点として、**1_{rnd}** が混合物であったのに対し、**1_{sym}** と **1_{asym}** は純度の高い単一の化合物として得されることを強調する。**1_{rnd}** の合成においては、その“ランダム性”を保ったまま、混合物として精製する必要があった。具体的には、**1_{rnd}** は、オクチル基とオクタデシル基の割合と置換位置が

異なる化合物の混合物であり、その組み合わせは約 8000 通りにも及ぶ。精製の際に、この混合物中における各化合物の割合が変わってしまうと、材料の物性を再現することが難しくなることが懸念された。一方、新たに合成した **1_{sym}** や **1_{asym}** は混合物ではなく、単一の化合物であり、**1_{rnd}** に付随したような合成上の問題点がない（図 4）。

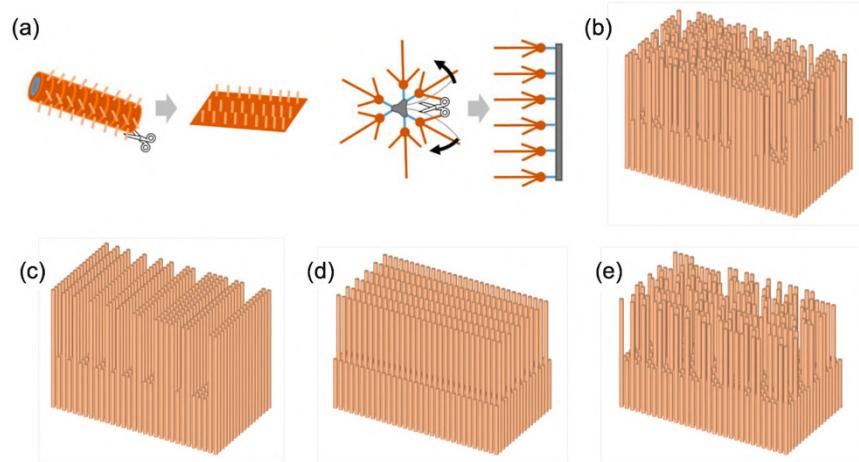


図 7. (a) 超分子ポリマーの展開図。側鎖のランダム性を示している。
 (b) **1_{rnd}**、(c) **1_s** と **1₁₈** の混合物、(d) **1_{sym}**、(e) **1_{asym}**。

1_{sym} および **1_{asym}** をヘキサンに加熱溶解し、モノマー状態で分散させた後、その溶液を放冷することによって自己集合を誘導し、超分子ポリマーを得た。それぞれの AFM 像を図 8 に示す。非常に興味深いことに、新たに合成した **1_{sym}** および **1_{asym}** は、単一の側鎖を有する **1_s**、**1₁₂**、**1₁₈**（図 5）とは異なり、分散性の高い超分子ポリマーを形成した。今後、**1_{sym}** および **1_{asym}** と **1_{rnd}** との比較を通じて、新たに設計した超分子ポリマーのバルク物性を評価する予定である。

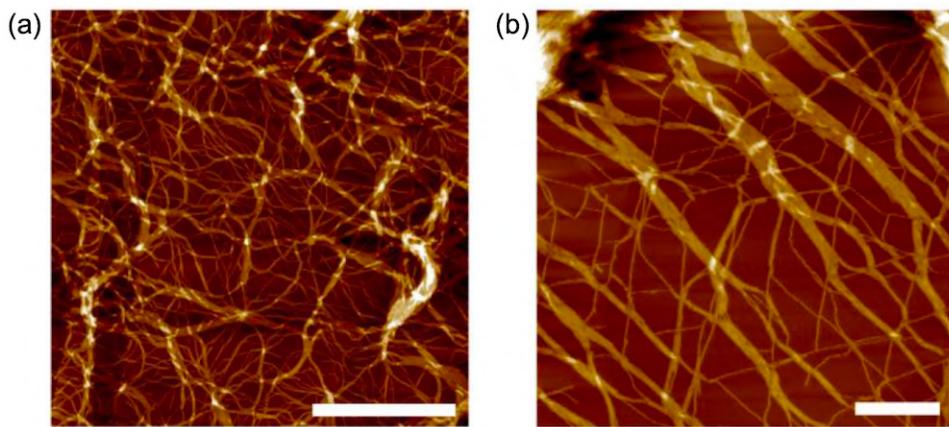


図 8. (a)**1_{sym}** および(b)**1_{asym}** が形成した超分子ポリマーの AFM 像。

【側鎖の置換位置に着目した分子設計】

先の研究から、超分子ポリマーの界面に注目することによって、超分子ポリマーのバンドル形成などの高次構造を制御できることが示された。われわれは、この分子設計指針の一般性を確かめる目的で、図9に示す分子 (**L₃₄₅**, **B_{3,4}**, **B_{3,5}**) を設計・合成した。ここで、Lは直鎖状 (linear) のアルキル鎖を示し、Bは分岐状 (branch) のアルキル鎖を示す。また、下付きの数字は没食子酸上におけるアルキル鎖の置換位置を示す。**p**-トルエンスルホン酸-2-ドデシルテトラデシルを出発原料として側鎖を合成し、これをトリエチルアミンの存在下で、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを用いてトリス (4-アミノフェニル) アミンと縮合させることによって、**B_{3,4}**および**B_{3,5}**を得た²。同様にドデシルブロミドと没食子酸から合成した側鎖を用いて **L₃₄₅**を得た。化合物の同定は ¹H NMR、¹³C NMR スペクトル、ESI-MS スペクトル測定によって行った。

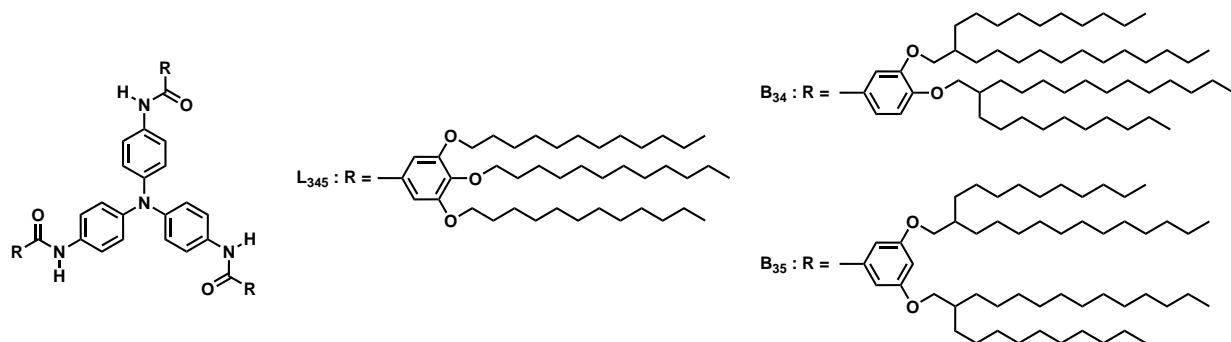


図9. 新しい分子設計. トリフェニルアミンを中心骨格とし、その外縁部にアルキル鎖を有する.

これらのモノマー分子を 10 mM の濃度でドデカンに加熱溶解し、溶液を放冷することによって自己集合を促し、超分子ポリマーを得た。その結果、**L₃₄₅**では、沈殿を生じた。この結果は、先の研究において单一のアルキル鎖を有するモノマー (**1₈**など) に見られた挙動と同様である。

興味深いことに **B_{3,4}**の場合には粘度の低い溶液が得られ、一方で **B_{3,5}**の場合には粘度が高い溶液が得られた(図10)。すなわち、側鎖の置換位置の違いによって、超分子ポリマーの溶液物性が異なることが示された。



図10. **B_{3,4}**と **B_{3,5}**の溶液 (それぞれ 10 mM) の写真. モノマー分子構造のわずかな違いによって溶液の粘性が著しく異なることがわかった.

これら 2 つの超分子ポリマーは、非常に類似した構造を有しているにもかかわらず、異なる高次構造を形成している可能性がある。そこでまず、それぞれの希薄溶液 (100 μM) を調整し、AFM 観察と紫外-可視吸収スペクトルの測定によって、これらの超分子ポリマーの一次構造を評価した。図 1 1 に示す通り、いずれの場合にも 1 次元状の超分子ポリマーが観察された。バンドルの程度に若干の違いが確認されるが、定量的な評価はできておらず、今後の課題となっている。

超分子ポリマーの熱安定性は、紫外-可視吸収スペクトルによって評価した。温度の上昇に伴って、超分子ポリマーはモノマーへと解重合する。多くの場合において、モノマー状態とポリマー状態では異なる吸収スペクトルを示すため、このスペクトル変化を温度に対してプロットすることによって、モノマー分子間の相互作用の熱力学的な安定性を評価できる。いずれの場合にも 320 K 付近に超分子ポリマーの核形成を示唆する不連続なスペクトル変化が確認されたことから、これらの超分子ポリマーは、核形成-伸長メカニズムによって重合していることがわかった。このスペクトル変化から、超分子重合の熱力学的なパラメータを求めた (表 1)。興味深いことに、**B_{3,4}** と **B_{3,5}** の溶液の粘度は著しく異なるのにも関わらず、これらが形成する超分子ポリマーの安定性に大きな違いがないことがわかった。

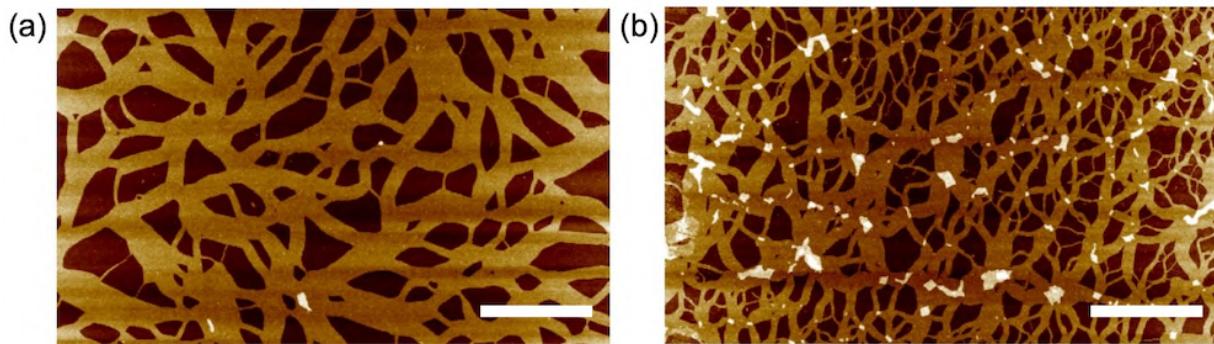


図 1 1. (a) **B_{3,4}** と (b) **B_{3,5}** から形成された超分子ポリマーの(a)AFM 像 (スケールバー : 1 μm)

表 1. **B_{3,4}** と **B_{3,5}** の超分子重合に関する熱力学的パラメータ.

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
B_{3,4}	-184.1	-0.505	-33.6
B_{3,5}	-155.4	-0.403	-35.3

この 10 年ほどの間に、超分子ポリマーの重合メカニズムに関して詳細な研究が行われてきた³。先に述べた核形成-伸長メカニズムは、そのような研究の中から提唱されたものである⁴。また、超分子重合のメカニズムの理解が進んだ結果、それを制御することも可能となった。たとえば、われわれのグループでは、超分子重合を速度論的に制御するための『リビング超分子重合法』を確立している⁵。このような研究によって、近年では、超分子ポリマーの長さを制御することや、ブロック構造を有する超分子ポリマーを合成することが可能となっている。これらの研究は、図 2 に対応づければ、超分子ポリマーの 1 次構造に関するものである。一方で、図 1 0 および図 1 1 に示した結果は、超分子ポリマーの 1 次構造だけで説明することができない。モノマー分子の構造も、それ

らが形成する超分子ポリマーの安定性もほとんど同じであるにも関わらず、高濃度溶液の物性が大きく異なることが示されている。すなわち、**B_{3,4}**と**B_{3,5}**が形成する超分子ポリマーは、高次構造のレベルにおいて、全く異なる可能性がある。

超分子ポリマーの溶液の中で形成されている高次構造を評価するために、動的粘弾性測定を行った。測定途中での溶媒の揮発を抑制するために、溶媒には沸点の高いドデカンを用いた。**B_{3,4}**と**B_{3,5}**の10 mMの溶液を調整し、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の周波数依存性を測定した(図12)。その結果、**B_{3,4}**の場合には、典型的な高分子溶液に見られる粘弾性スペクトルが得られた。超分子ポリマー同士が絡まり合いながら流動していると考えられる。一方で、**B_{3,4}**の場合には、**B_{3,4}**と比べて緩和時間が非常に長く、超分子ポリマーのネットワーク構造が形成されていることが示唆された。今後、濃度依存性や温度依存性などを詳細に評価することによって、これらの高次構造の違いを明らかにしていく予定である。

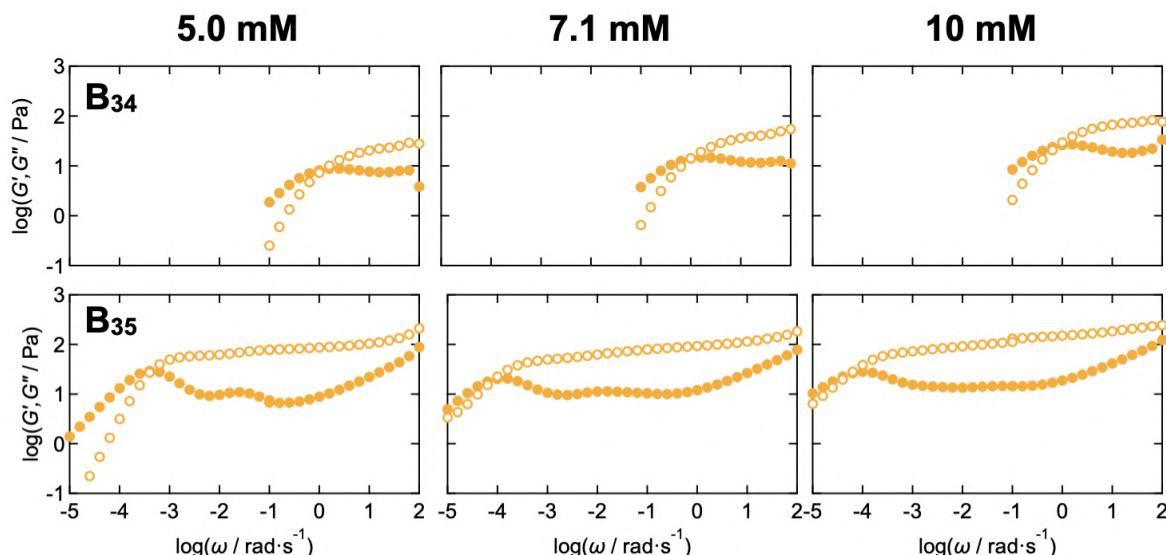


図12. (a) **B_{3,4}**と(b) **B_{3,5}**から形成された超分子ポリマーの溶液の動的粘弾性挙動

・今後の取り組み・まとめ

海洋プラスチック問題をはじめ、資源・エネルギーの観点からもプラスチックの代替材料の開発が喫緊の課題となっている。リサイクル性に優れる超分子ポリマーの材料化は、今後ますます重要なになっていくものと考えられる。

本研究では、超分子ポリマーの材料化のためには、その階層構造の制御が重要であるという考えに基づいて、超分子ポリマーの界面に注目して研究を進めた。超分子ポリマーの界面は、溶解性向上のためのアルキル鎖によって覆われている。これまで、アルキル鎖を積極的に設計し、その効果を精査した研究はほとんどなかった。しかしながら、図1や図2を見れば明らかなように、超分子ポリマーを材料化する上では、超分子ポリマー同士の相互作用を制御することが重要である。今後、超分子ポリマーの界面設計はますます重要になるとを考えている。

本研究では、2種類のモノマー分子を設計し、申請課題の概念実証を行った。

トリフェニレンを基本骨格とするモノマーでは、2種類の異なる長さのアルキル鎖を用いた。具体的にはオクチル基(2本)とオクタデシル基(1本)を没食子酸に導入し、その際に、アルキル鎖の置換位置の対称性に注目して、位置異性体である2つのモノマー分子(**1_{sym}**と**1_{asym}**)を設

計・合成した。期待通りに、**1_{sym}**と**1_{asym}**の超分子ポリマーは、ゲル化や沈殿生成を伴うことなく、溶液に均一に分散した。これらの分子は、以前にわれわれが報告している**1_{rnd}**と異なり、単一の分子として合成可能である。したがって、合成や精製が容易であり、再現よく材料特性を発現できるという点において、レオロジーの評価などに適しており、今後、溶液物性や固体物性を詳細に調べていく予定である。

トリフェニルアミンを基本骨格とするモノマーでは、分岐アルキル鎖を用いた。没食子酸の3,4位あるいは3,5位に分岐アルキル鎖を導入した**B_{3,4}**と**B_{3,5}**が形成する超分子ポリマーを精査した。非常に興味深いことに、これらの超分子ポリマーの1次構造はほとんど同じであったにも関わらず、溶液の粘度には著しい違いがあった。この結果は、超分子ポリマーの界面のわずかな違いによって、バルクでの材料特性が大きく影響を受けることを意味している。溶液粘弾性を評価した結果、**B_{3,4}**の超分子ポリマーは1次元的な構造として絡み合っているのに対し、**B_{3,5}**の超分子ポリマーは、ネットワーク構造を形成していることが示唆されている。

以上の2つの研究から、超分子ポリマーの界面を設計するという考え方のもと、モノマー分子の側鎖に注目することによって、超分子ポリマーの高次構造を制御し、そのバルク物性をチューニングできる可能性が示された。この知見をもとに、超分子ポリマーの成形・加工を行い、超分子ポリマーのバルク材料の創出につなげる。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- 1) T. Shimada, Y. Watanabe, T. Kajitani, M. Takeuchi, Y. Wakayama, K. Sugiyasu “Individually separated supramolecular polymer chains toward solution-processable supramolecular polymeric materials” *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 822.
- 2) E. Moulin, J. J. Armao IV, N. Giuseppone “Triarylamine-based supramolecular polymers: structures, dynamics, and functions” *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 975.
- 3) T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer “Supramolecular Polymerization” *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687.
- 4) P. Jonkheijm, P. van der Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer “Probing the solvent-assisted nucleation pathway in chemical self-assembly” *Science* **2006**, *313*, 80.
- 5) S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi “Living supramolecular polymerization realized through a biomimetic approach” *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 188.

・発表論文・特許出願等

- 1) T. Shimada, Y. Watanabe, T. Furuya, K. Nishida, S. Samitsu, Y. Wakayama, K. Sugiyasu “Spherulites of supramolecular polymers formed from undercooled melts, and their adhesive properties” *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upad030.

研究課題 Research Project	ナノコラム結晶を用いた三原色集積型発光デバイスの基盤技術開拓 Development of Fundamental Technology for Three-Primary-Color Integrated Light-Emitting Devices Using Nanocolumn Crystals		
研究代表者 Research leader	富樫 理恵 Rie Togashi		
所属機関名 Affiliation	上智大学 Sophia University	役職名 Position	准教授 Associate Professor
共同研究者 Collaborator	岸野 克巳 Katsumi Kishino		
所属機関名 Affiliation	上智大学 Sophia University	役職名 Position	客員教授 Visiting Professor

・研究概要 (Abstract)

InGaN は可視光全域で発光し、三原色 LED 集積化が期待され、マイクロ(μ)LED ディスプレイ応用に関心が集まっているが、薄膜 InGaN 結晶による通常アプローチでは、赤色域の発光効率が低く、超微細域内 RGB 集積化に課題がある。本研究では、直面するこの課題を、赤色域の高輝度化と RGB 集積化に適する規則配列 InGaN ナノコラムによって突破する。ナノコラム均一化がキイとなるため、ここでは新たに、InGaN/GaN ナノコラムのナノテンプレート選択成長(selective area growth: SAG)法を確立して、コラムトップ形状の精密制御を行い、高いスペクトル純色性を維持しつつ、コラム径増加によって赤、緑、青色へと発光色制御を行う新しいナノコラム制御法を開拓し、その発光メカニズムを学術的に解明するとともに、赤色 LED の高効率化を進め、三原色 μ-LED 集積化を達成する。

InGaN emits light across the entire visible spectrum, and there is great interest in its application to micro (μ) LED displays, as it is expected to be used in the integration of the three primary colors of LED. However, the conventional approach using thin film InGaN has low emission efficiency in the red region, and there are issues with the integration of RGB within the ultra-fine region. In this study, we will overcome these issues by using regularly arranged InGaN nanocolumns, which are suitable for increasing the brightness of the red region and for RGB integration. Since uniform nanocolumns are the key, we have established a new selective area growth (SAG) method for InGaN/GaN nanocolumns, and have developed a new nanocolumn control method that precisely controls the column top shape and controls the emission color to red, green, and blue by increasing the column diameter while maintaining high spectral purity, and we have also worked to improve the efficiency of red LEDs and achieve the integration of the three primary colors μ LEDs.

・研究目的

InGaN は In 組成を変化させることで可視光全域の発光が可能であり、同一材料にて RGB 集積ができるためフルカラーディスプレイ応用に適している。しかし、InGaN と GaN の格子不整合による InGaN 層への圧縮歪の発生、ヘテロ界面における不整合転位の発生などが In 組成の大きい長波長領域の発光効率を低下させる要因となっている。一方、ナノコラム結晶は一次元柱状ナノ結晶であり、ナノ構造に起因した InGaN 活性層における貫通転位の低減¹⁾や歪緩和効果²⁾（ナノ結晶効果）による長波長域における発光効率の改善が期待できる。

また、これまで開拓してきた Ti マスク選択成長法³⁾、及びナノテンプレート選択成長法⁴⁾を用いることによりナノコラムの直径や位置の制御が可能であり、発光色の制御や規則配列によるフォトニック結晶効果を発現させることができる。このようなナノコラム結晶を用いることで InGaN 材料の課題を突破し、高効率 RGB 発光を実現できる可能性を有している。

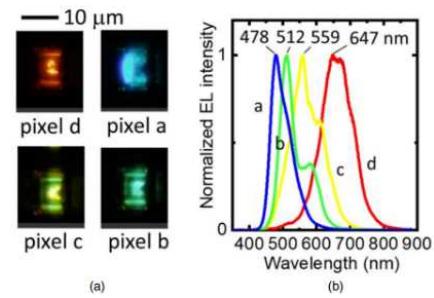


図 1 三原色集積型ナノコラム LED⁶⁾

これまで、InGaN/GaN 規則配列ナノコラムのコラム径の違いによってビーム遮蔽効果の違いが生じることで In 組成比が変化し、可視全域で発光色制御可能であることを示した⁵⁾。これは同一基板上にコラム径の異なるパターンを作製することにより、一度の成長にて RGB 三原色発光が得られることを示しており、μLED 応用に適している。近年では、バルク InGaN を活性層とした規則配列ナノコラムを用いて μLED を作製し、電流注入下において三原色集積化に成功している（図 1(a)）⁶⁾。しかしながら、μLED への更なる応用展開には、発光スペクトルに複数のピークが存在する純色性の改善、及び発光効率を向上させる必要がある（図 1(b)）。

本研究では、ナノテンプレート選択成長法（図 2）を用いた高充填率 InGaN/GaN ナノコラムを作製する。ナノテンプレート選択成長は核形成が不要であり、均一なコラムトップ形状を有するナノテンプレートを作製することにより、低 In 組成 InGaN 層の成長が抑制され発光スペクトルが改善されるとともに、テンプレート全体に均一に制御されたナノコラム成長が期待できる。詳細なメカニズム解明を行うと同時に、最終的には高効率赤色 LED の実現、超微細三原色集積型 μLED 応用を目指す。

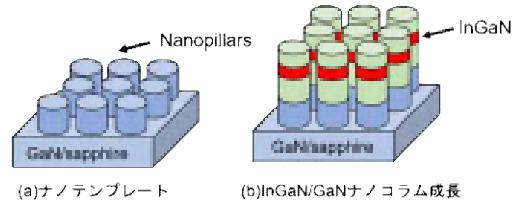


図 2 InGaN/GaN ナノコラム選択成長法

・研究内容・成果

下地 n-GaN 形状制御によるナノテンプレート選択成長法を用いた GaN/sapphire(0001)基板上 InGaN/GaN ナノコラム成長の検討

本研究では、ナノテンプレート選択成長法⁴⁾により、HVPE 法により作製された GaN/sapphire(0001)基板上に InGaN/GaN ナノコラムを作製し、InGaN バルク活性層の成長メカニズムの検討を行った。これにより、発光スペクトルの純色性向上を目指すと共に、特に発光効率が低下する長波長域の発光効率の増大に向けて検討を行った。さらに、コラム周期 (L) を系統的に変化させて発光色の制御を行い、そのメカニズムを検討した。

GaN/sapphire(0001)テンプレート上に電子ビーム描画(electron beam lithography: EBL) を用

いてナノパターンを作製し、ICP (inductively coupled plasma) エッチングによるトップダウンプロセスによってナノピラー構造を形成し、ナノテンプレートを作製した。これを成長核として、高周波プラズマ支援分子線エピタキシー(radio-frequency plasma assisted molecular beam epitaxy: RF-MBE) 法にて Si ドープ n-GaN ナノコラムを選択成長し、その上に InGaN 活性層を成長させた。

図 3(a)はトップダウン形成によるナノピラーテンプレートの鳥瞰 SEM 像であり、 $L=120\text{ nm}$ のナノピラーが均一に独立して形成されていることがわかる。すなわち、GaN リフトオフ法を用いた Ti/SiO₂ ダブルエッチングマスクによりナノテンプレートの作製に成功した。この手法では Ti マスク選択成長法と同様に EBL にて自由にパターニングできるため、制御性に優れる。加えてナノテンプレート選択成長を用いることで核形成時のゆらぎやコラム欠損を避けることができ、非常に均一なナノコラム形状を得た。

次にこの上に n-GaN 層を成長することで、GaN ナノコラムのナノテンプレート選択成長を行った。成長トップ形状は、成長温度と V/III 族比制御によって変化し、最適条件に制御することで図 3(b)のように均一トップ形状を有する下地層ナノコラムを得た。GaN ナノコラム上の InGaN 成長では、下地層トップ形状によって In 組成分布が惹起され、複数の発光スペクトルが現れ、単峰性スペクトルとするためには、微細なトップ形状制御が要求される。図 4 には、下地層 n-GaN の成長条件を最適化したのちにバルク InGaN 発光層を成長させたときの InGaN/GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像である。 $L=300\text{ nm}$ でみるとように、この条件で成長させると、c 面トップを有する InGaN 構造の形成がなされる。

次に、GaN/sapphire(0001)ナノテンプレート上に成長した規則配列 InGaN/GaN ナノコラムの室温フォトルミネッセンス(PL)発光スペクトルのコラム周期 $L=160\text{-}350\text{ nm}$ 依存性を図 5 に示す。これより、ナノ結晶効果により、結晶欠陥の低減、歪緩和が十分に作用するコラム径の小さい領域($L=160\text{ nm}$)において赤色発光(644 nm)を確認できる。さらに、コラム周期(コラム径)の増大とともに発光スペクトルが長波長化し、ある周期において緑、青色へと短波長化することが明らかとなった(図

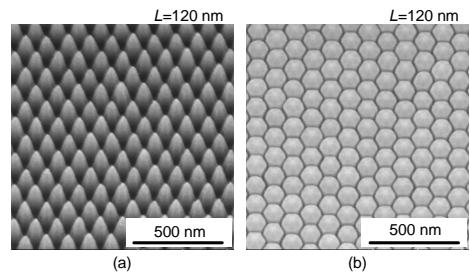


図 3 (a)ナノピラーテンプレートと(b)ナノテンプレート上に成長した n-GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像

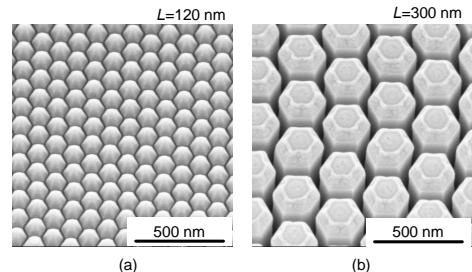


図 4 成長した InGaN/GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像 ((a) $L=120\text{nm}$ 、(b) $L=300\text{nm}$)

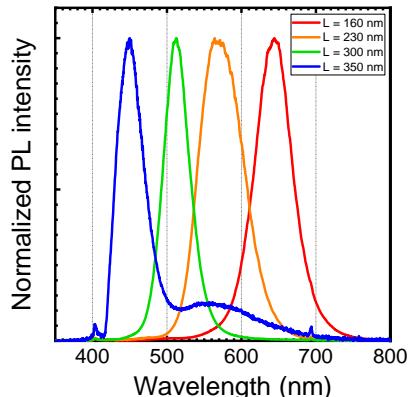


図 5 $L=160\text{-}350\text{ nm}$ を有する InGaN 活性層の室温 PL スペクトル

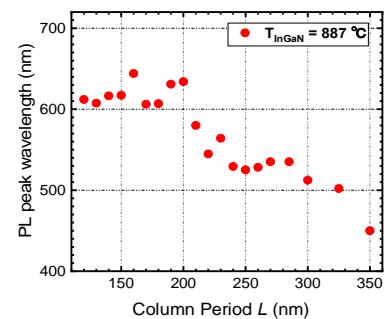


図 6 ナノコラム周期に依存した室温 PL ピーク波長。

6)。この傾向はコラム径が小さい領域ほど歪み緩和が十分作用するナノコラムの特性に適しているといえる。また、この得られた結果は、下地コラムトップ形状の違いにより InGaN 組成分布が変化する成長メカニズムに由来していると考えられ、コラム間の均一性が高まり薄膜 InGaN の採用で In 組成のばらつきが低減化され、単峰性の発光スペクトルが得られたと考えられる。さらに、この構造上に p-GaN 層を成長させ、電流注入を行ったところ、電流注入下においても単峰性の発光が得られている。

ナノテンプレート選択成長法により作製したバルク InGaN 活性層を有する Si 基板上 InGaN/GaN ナノコラム

これまで、主にサファイア基板上に GaN 膜を成長させた GaN テンプレート上へのナノコラム成長を行ってきたが、Si 基板上への成長も研究を進めてきた。Si 基板上に InGaN/GaN ナノコラムを成長できれば、Si 基板はウェットエッチングによって基板除去が可能であるため、フリップチップボンディングを用いることで、駆動用 IC 基板への転写⁷⁾や、安価かつ大面積基板上へのナノコラム LED 作製⁸⁾が可能であり、産業応用上で非常に魅力的である。しかし、GaN と Si では、格子定数、熱膨張係数が大きく異なり、GaN に大きな引張応力が生じるため、転位やエピ層のクラックが発生しやすい。一方、ナノコラムは無転位結晶であることから、Si 基板上などのヘテロエピにおいても高品質な GaN 結晶を得ることができる。本研究では、ナノテンプレート選択成長法^{4,8)}により、Si 基板上に InGaN/GaN ナノコラムを成長させ、三原色 μLED の実現、さらに大面積基板上ナノコラム LED、フリップチップナノコラム LED への応用展開を最終目標に研究を行った。

その実現のため、今回は、Si(111)基板上に InGaN/GaN ナノコラムを作製し、赤色発光バルク InGaN 活性層の成長メカニズムの検討を行った。また、コラム周期(L)を系統的に変化させて発光色の制御を行った。

はじめに、核形成層として AlN が 25 nm スパッタリングされた Si(111)基板上に、EB 描画でパターニングを行った後、ICP ドライエッチを用いたトップダウンプロセスにより、AlN/Si ナノテンプレート基板の作製を行った。図 7 に作製した AlN/Si(111)ナノテンプレート基板の鳥瞰および俯瞰 SEM 像を示す。周期 $L=120\sim400$ nm、ピラー高さ 200 nm、三角格子配列のナノピラーテンプレートの作製に成功した。次に、ナノテンプレート選択成長法により、AlN/AlGaN のバッファ層を成長させた後、GaN ナノコラムを成長させた。ナノテンプレート選択成長法は、隣接するナノピラーによる遮蔽効果によって選択性を得る、成長核形成を介さないナノコラム選択成長法であり、均一なナノコラムの作製が

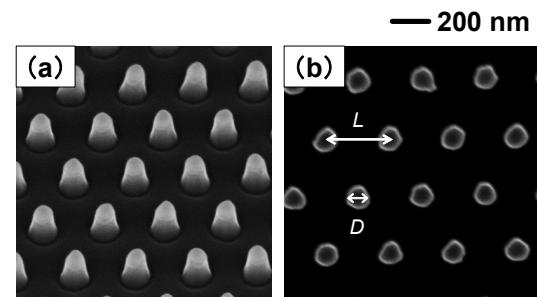


図 7 作製した AlN/Si(111)ナノテンプレート基板の (a) 鳥瞰 (b) 俯瞰 SEM 像 (コラム周期 $L=315$ nm、コラム直径 $D=111$ nm)

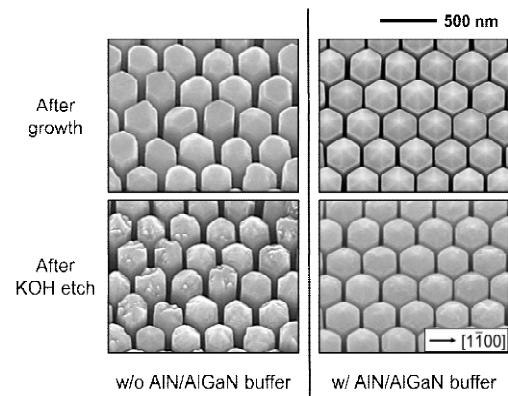


図 8 ナノテンプレート選択成長法により作製した Si 基板上 GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像

期待できる。その上に、成長時間を変化させながらバルク InGaN 活性層を成長させた。

ナノテンプレート選択成長法により作製した Si 基板上 GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像を図 8 に示す。AlN/AlGaN バッファ層を成長させることによって、ナノコラムの均一性が大幅に向上了。AlN/AlGaN バッファ層成長のない GaN ナノコラムでは、KOH によって一部のナノコラムがエッチングされていることから、結晶表面が混合極性になっていることがわかる。一方、バッファ層を有する GaN ナノコラムでは、KOH ほとんどエッチングされておらず、AlN/AlGaN 層の成長によって結晶表面が Ga 極性に揃い、均一性が向上したと考えられる。さらに、MEE (Migration-Enhanced Epitaxy) 法⁹⁾ を用いることで、AlN バッファ層の結晶性をさらに向上させ、均一な GaN ナノコラム結晶を得ることを試みた。結晶性の良い、平坦なエピタキシャル膜を得る為には、成長表面における吸着原子の拡散が非常に重要である。成長温度の上昇などによりエネルギーを与えることで、表面原子の拡散を促すことができる一方、過剰なエネルギーの供給は結晶欠陥の発生を招く。MEE 法は、成長表面に過剰なエネルギーを加えることなく、表面原子の拡散を促す手法として開発された手法である。この手法を用いることで、MEE モードで成長させた AlN バッファ層によって、広い範囲において n-GaN ナノコラムの均一性が大幅に向上了。すなわち、ナノテンプレート選択成長法による、AlN/Si(111)基板上 GaN ナノコラム成長において、MEE-AlN/AlGaN バッファ層成長は、非常に有効であることがわかった。

次に、この GaN ナノコラム上に、成長時間 (t_{InGaN}) を 10~20 min の間で変化させながらバルク InGaN 活性層を成長させ、その後、表面再結合を抑制するために無ドープ(u-)GaN キャップ層を 10 min 成長させた。得られた InGaN/GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像、および 405 nm InGaN レーザーで励起して得られた室温 PL 発光スペクトルを図 9, 10 に各々示す。成長初期 ($t_{\text{InGaN}} = 10 \text{ min}$) では、n-GaN ナノコラムの稜線上に InGaN の成長が見られ、PL スペクトルは青色のシングルピーク ($\lambda = 463 \text{ nm}$) を示した。このことから、ナノコラムの稜線上は、歪みエネルギーが少ないと推察される。その後、InGaN はナノコラムの稜線間を埋めていくように成長が見られ、成長時間の増加に伴い、短波長側での発光から長波長側での発光が優位になり、最終的に $t_{\text{InGaN}} = 20 \text{ min}$ において、発光ピーク波長 669 nm、

半値全幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) 51.7 nm の良質な赤色 PL 発光を得

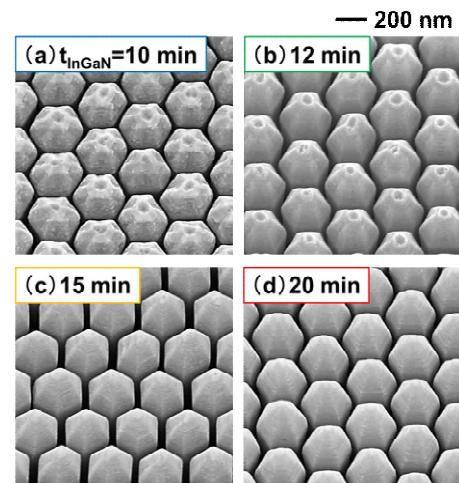


図 9 バルク InGaN 活性層を有する Si(111)基板上 InGaN/GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像 ($L=315 \text{ nm}$)

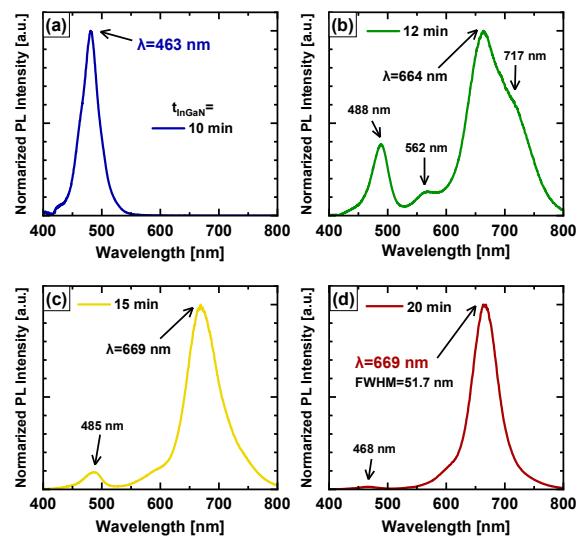


図 10 バルク InGaN 活性層を有する Si(111)基板上 InGaN/GaN ナノコラムの室温 PL スペクトル ($L=315 \text{ nm}$ 、405 nm InGaN レーザー励起)

られた。図 11 は成長時間 20 min におけるバルク InGaN 活性層の高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像と各点における In 組成である。

成長したバルク InGaN 活性層は、① n-GaN ナノコラムファセット面上に成長した低 In 組成 InGaN 領域 (土台 InGaN)、② ナノコラム中央部の高 In 組成 InGaN 領域 (InGaN core)、③ InGaN core 周辺を覆うように成長した比較的低 In 組成の InGaN 領域 (InGaN shell) の 3 領域に分類できる。 $t_{\text{InGaN}}=10 \text{ min}$ では、低 In 組成の土台 InGaN のみが成長しているため、図 10 に示す青色のシングルピーク発光が得られたと考えられる。土台 InGaN の成長が進むと、InGaN は c 面を形成していることがわかる。実際に、図 11 の STEM 像からも、c 面 InGaN を確認することができる。続いて成長が進むと、c 面 InGaN 上に高 In 組成の InGaN core が成長する。 $t_{\text{InGaN}}=20 \text{ min}$ において、InGaN core は約 132 nm と厚いが、不整合転位の発生はなく、高品質な結晶が得られた。また、n-GaN ナノコラムは(1-102)面を、バルク InGaN 活性層は(10-11)面を安定相として形成することがわかった。一方、u-GaN キャップ層は、(10-11)面 InGaN にはほとんど成長しておらず、c 面 InGaN のみに成長していることがわかる。図 11 の No. 7 で In が 1.4 % 含まれているのは、結晶表面に残った In ドロップレットを取り込んだためと考えられる。図 9(c), (d) で c 面 InGaN が見られなかつたのは、u-GaN が成長したためであると考えられる。また、InGaN shell が薄く、core が一部表面に剥き出しどなっている。そのため、表面再結合による発光効率の低下が大きく懸念され、高効率化に向けては InGaN 層全体を覆えるようなキャップ層成長条件の検討が必要である。

次に、u-GaN キャップ層成長時間 10 min では、赤色発光の InGaN core を十分に覆えていないことが明らかとなつたため、バルク InGaN 活性層を用いた高効率なデバイス作製を実現するため、バルク InGaN 活性層を覆うためのキャップ層成長条件について検討を行つた。図 12 に、(a) コラム周期 $L=350 \text{ nm}$ の AlN/Si(111) ナノテンプレート、(b) MEE-AlN/AlGaN バッファ層を有する AlN/Si ナノテンプレート上に成長させた Si ドープ n-GaN ナノコラム、(c) (b)の上に 15 分間成長させた InGaN 活性層 (10 分間成長させた u-GaN キャップ層付き)、および(d) (b)の上に 15 分間

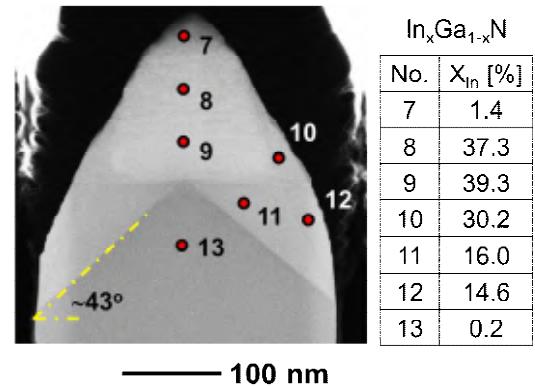


図 11 バルク InGaN 活性層の HAADF-STEM 像と各点における In 組成分布

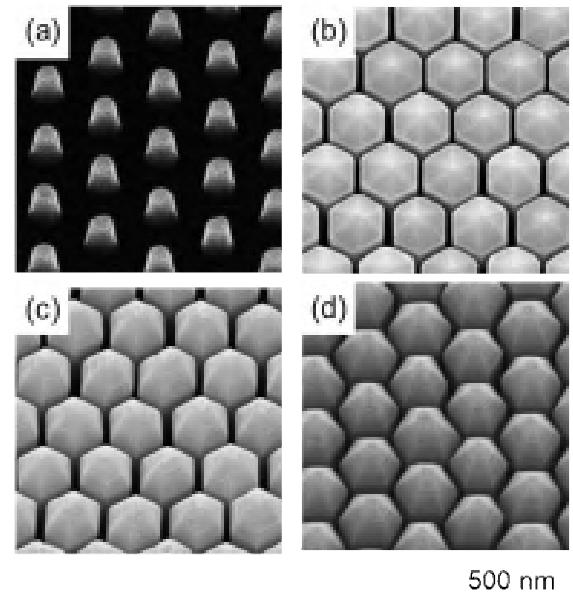


図 12 バルク InGaN 活性層を有する Si(111)基板上 InGaN/GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像 ($L=315 \text{ nm}$)；(a) AlN/Si(111) ナノテンプレート、(b) MEE-AlN/AlGaN バッファ層を有する n-GaN ナノコラム、(c) 15 分間成長させた InGaN 活性層 (10 分間成長させた u-GaN キャップ層付き)、(d) 15 分間成長させた InGaN 活性層 (10 ペアの InGaN/GaN 超格子キャップ層、u-GaN、AlGaN EBLs 付き)

成長させた InGaN 活性層（10 ペアの InGaN/GaN 超格子キャップ層、3 分間成長させた u-GaN、2 分間成長させた AlGaN EBL 層付き）の鳥瞰 SEM 像を示す。これより、均一な AlN/Si(111)ナノテンプレートが作製され、六角形のファセット形状を維持しながら、n-GaN, InGaN 活性層、キャップ層がナノテンプレート上に独立して成長したことを確認した。

図 13 は、AlN/Si(111)ナノテンプレート上に成長させた、10 ペアの InGaN/GaN 超格子キャップ層、GaN 層、および AlGaN EBL 層を有する InGaN/GaN ナノコラムの室温 PL 発光スペクトルを示している。GaN キャップ層のみを有する InGaN/GaN ナノコラムのスペクトルでは、ピーク波長 669 nm、半値幅 64.0 nm の PL が観測されたのに対し、キャップ層を有する InGaN ナノコラムのピーク発光波長は、約 27 nm (642 nm) 短波長側にシフトし、その半値幅は 56.6 nm に減少したことが明らかとなった。

さらに、7K および 300K における PL の励起パワー密度依存性を測定したところ、GaN キャップ層のみを有する InGaN/GaN ナノコラムの内部量子効率 (IQE) は、 $1.2 \times 10^{-2} \text{ kW/cm}^2$ で約 4% と推定されたのに対し、キャップ層を有する InGaN ナノコラムの IQE は $2.0 \times 10^{-2} \text{ kW/cm}^2$ で約 8% と向上した。この IQE 値の差異は、InGaN/GaN 超格子キャップ層を挿入したことで InGaN コアをパッシベーションし、表面再結合が低減されたことに起因すると考えられる。したがって、InGaN 活性層を InGaN/GaN 超格子などの適切なキャップ層で覆うことが、IQE 値の向上に重要であることを示された。

最後に、ナノテンプレート選択成長法により、Si(111)基板上にバルク InGaN 活性層を有する InGaN/GaN ナノコラムを作製し、コラム周期 L を変化させることで発光色の制御を行い、発光色変化メカニズムについて検討した。図 14 に、バルク InGaN 活性層の成長時間を 8 min とし、様々なコラム周期を持つ InGaN/GaN ナノコラムの室温 PL ピーク波長を示す。過去の報告⁵⁾とは異なり、コラム周期 L (すなわちコラム径 D) が小さい領域で赤色の発光が得られ、 L が大きくなるにつれて発光色が赤色から青色に変化する結果が得られた。本研究で見られた発光色変化メカニズムは、ナノ結晶効果が出やすい細線領域で赤色発光を得つつ、RGB で発光するナノコラム LED の実現が可能なことを示唆する結果となった。この研究が発展することで、大面積基板上 RGB 発光ナノコラム μLED のモノリシック集積化が大きく期待される。

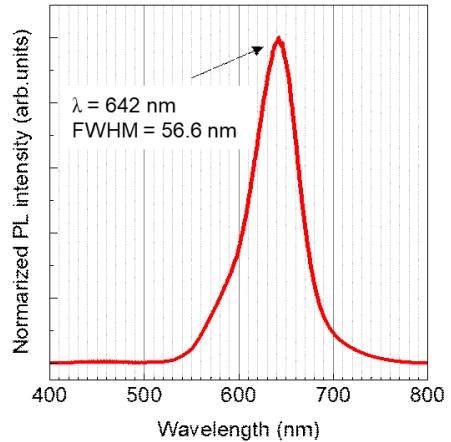


図13 15分間成長させたInGaN活性層(10ペアのInGaN/GaN超格子キャップ層、u-GaN、AlGaN EBL層付き)の室温PLスペクトル

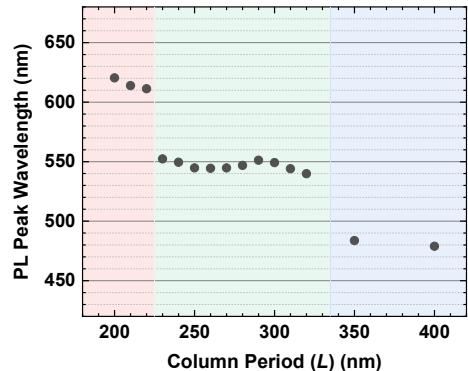


図14 コラム周期を $L=200\text{--}400 \text{ nm}$ の範囲で変化させたときの InGaN ナノコラム (成長時間 8 分) の室温 PL ピーク波長

・今後の取り組み・まとめ

InGaN ナノコラムによる発光デバイス作製はナノ結晶効果による歪み緩和など InGaN 材料にまつわる課題を突破でき、直径制御により発光色が変化するため、μLED 応用に適している。しかしながら、μLED への更なる応用展開には、発光スペクトルに複数のピークが存在する純色性の改善、及び発光効率を向上させる必要がある。そこで本研究では、これらのばらつきを抑え、高効率な赤色 μLED を実現するために、InGaN/GaN ナノコラムのナノテンプレート選択成長法を確立することを試みた。ナノテンプレート選択成長では、ナノピラーが核形成層として作用し、核形成不良によるナノコラムの均一性の低下を防止できる。さらに、ナノテンプレートのコラムトップ形状を均一に制御することで、In の分布を均一にすることができ、スペクトル純度の高い発光スペクトルを実現できる。今回、ナノテンプレート選択成長法を用い、GaN/sapphire(0001)基板、および sputtering-AlN/Si(111)基板上への InGaN バルク活性層を有するナノコラム成長について検討を行った。

GaN/sapphire(0001)基板上 InGaN/GaN ナノコラム成長の検討について、GaN リフトオフ法を用いた Ti/SiO₂ ダブルエッチングマスクによりナノテンプレートの作製に成功した。この上に n-GaN ナノコラムのナノテンプレート選択成長を行ったところ、成長トップ形状は、最適条件に制御することで均一トップ形状を有する下地層ナノコラムが得られた。さらに、InGaN バルク活性層をコラム周期 $L=160\text{--}350\text{ nm}$ の範囲で成長させた結果、コラム周期（コラム径）の増大とともに発光スペクトルが長波長化し、ある周期において緑、青色へと短波長化することが明らかとなった。特に、ナノ結晶効果により、結晶欠陥の低減、歪緩和が十分に作用するコラム径の小さい領域($L=160\text{ nm}$)において赤色発光(644 nm)を確認できた。この得られた結果は、下地コラムトップ形状の違いにより InGaN 組成分布が変化する成長メカニズムに由来していると考えられ、コラム間の均一性が高まり薄膜 InGaN の採用で In 組成のばらつきが低減化され、単峰性の発光スペクトルが得られたと考えられる。

AlN/Si 基板上 InGaN/GaN ナノコラム成長の検討については、周期 $L=120\text{--}400\text{ nm}$ 、ピラー高さ 200 nm を有するナノピラーテンプレートの作製に成功し、MEE-AlN/AlGaN のバッファ層を挿入ことで、六角形のファセット形状を維持しながら、Ga 極性を有する n-GaN および InGaN 活性層がナノテンプレート上に独立して成長することを確認した。厚さ 132 nm の InGaN バルク活性層を有するナノコラムでも不整合転位の発生は見られず、発光ピーク波長 669 nm、半値全幅 51.7 nm の良質な赤色 PL 発光が得られた。さらに、コラム周期 L を変化させることで発光色の制御が可能であり、ナノ結晶効果が出やすい細線領域で赤色発光を得つつ、RGB で発光するナノコラム LED の実現が可能なことが示唆された。この研究が発展することで、大面積基板上 RGB 発光ナノコラム μLED のモノリシック集積化が大きく期待される。

今後は、ナノ結晶効果により、結晶欠陥の低減、歪緩和が十分に作用する細線ナノコラムの長波長発光について、より詳細に検討する。また電流注入に向けた研究を進める必要があり、表面再結合を回避するような構造のさらなる検討や p-GaN 層成長後の均一性維持などに関して研究を進める。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- 1) K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, and S. Ishizawa, Proc. SPIE, **6473** (2007) 64730T.
- 2) Y. Kawakami, S. Suzuki, A. Kaneta, M. Funato, A. Kikuchi, and K. Kishino, Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 163124.
- 3) K. Kishino, H. Sekiguchi, and A. Kikuchi, J. Cryst. Growth, **311** (2009) 2063.
- 4) K. Yamano, K. Kishino, H. Sekiguchi, T. Oto, A. Wakahara, and Y. Kawakami, J. Cryst. Growth **425** (2015) 316.
- 5) H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 231104.
- 6) K. Kishino, N. Sakakibara, K. Narita, and T. Oto, Appl. Phys. Express, **13** (2020) 014003.
- 7) H. Hayashi, D. Fukushima, D. Tomimatsu, T. Noma, Y. Konno, and K. Kishino, Phys. Status Solidi A, **212** (2015) 992.
- 8) K. Yamano and K. Kishino, Appl. Phys. Lett., **112** (2018) 091105.
- 9) Y. Horikoshi, M. Kawashima, and H. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L868.

・発表論文・特許出願等

学術論文

- 1) (査読付) Red Emission of Well-Ordered InGaN/GaN Nanocolumn Arrays on Si(111) Substrates Grown via Nanotemplate Selective-Area Growth, K. Hoshino, R. Togashi, K. Kishino, Phys. Stat. Sol. (b), Vol. **261**, Issue 11, 2024, pp. 2400064-1-8.
- 2) InGaN/GaN Nanocolumns Prepared via Nanotemplate Selective-Area Growth for Micro-LED Displays, R. Togashi, K. Hoshino, S. Kudo, K. Yoshimura, K. Kishino, Proceedings of the International Display Workshops, 2024.

国際会議発表

- 1) InGaN/GaN ordered nanocolumn arrays on AlN/Si(111) substrates grown by nanotemplate selective area growth, K. Hoshino, K. Yoshimura, J. Yamada, R. Togashi, K. Kishino, 14th International Conference on Nitride Semiconductors 2023 (ICNS-14), Nov. 16, 2024, Fukuoka, Japan, ThP-GR-32, Poster.
- 2) Growth mechanism of red-emitting InGaN/GaN nanocolumn arrays on Si substrates grown via nanotemplate selective area growth, K. Hoshino, R. Togashi, K. Kishino, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2024), Nov. 5, 2024, O'ahu, Hawai'i, USA, Oral.
- 3) Emission Color Control of InGaN/GaN Nanocolumn Arrays on Si Substrates Grown via Nanotemplate Selective Area Growth, K. Hoshino, R. Togashi, and K. Kishino, The 11th

Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2024), Oct. 17, 2024, Busan, Korea, P1-036, Poster.

- 4) (招待講演) InGaN/GaN Nanocolumns Prepared via Nanotemplate Selective-Area Growth for Micro-LED Displays, R. Togashi, K. Hoshino, S. Kudo, K. Yoshimura, K. Kishino, The 31th International Display Workshops (IDW'24), Dec. 4, 2024, the Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, FMC1-1, Invited.

国内会議発表

- 1) 下地 n-GaN 形状制御によるナノテンプレート選択成長 InGaN/GaN ナノコラムの発光特性, 工藤 駿介、吉村 賢哉、富樫 理恵、岸野 克巳, 第 84 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2023 年 9 月 20 日, 熊本城ホールほか 3 会場 + オンライン, 20p-B101-12, 口頭.
- 2) ナノテンプレート選択成長法による Si(111)基板上 InGaN/GaN ナノコラム成長, 星野 航太、吉村 賢哉、高橋 昂司、工藤 駿介、山田 純平、富樫 理恵、岸野 克巳, 第 84 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2023 年 9 月 21 日, 熊本城ホールほか 3 会場 + オンライン, 21p-B101-9, 口頭.
- 3) (招待講演) ナノテンプレート選択成長法を用いた InGaN/GaN ナノコラム成長, 富樫 理恵, 吉村 賢哉, 工藤 駿介, 星野 航太, 山田 純平, 岸野 克巳, 第 4 回半導体ナノフォトニクス研究会, 2023 年 11 月 22 日 (水), 上智大学四ツ谷キャンパス, O-2, 招待.
- 4) ナノテンプレート選択成長法ナノコラムにおける下地 n-GaN トップ形状変化による InGaN 活性層の検討, 工藤 駿介、吉村 賢哉、富樫 理恵、岸野 克巳, 第 4 回半導体ナノフォトニクス研究会, 2023 年 11 月 22 日 (水), 上智大学四ツ谷キャンパス, P-1, ポスター.
- 5) ナノテンプレート選択成長法を用いた AlN/Si(111)基板上への赤色発光 InGaN/GaN ナノコラム成長, 星野 航太、吉村 賢哉、山田 純平、富樫 理恵、岸野 克巳, 第 4 回半導体ナノフォトニクス研究会, 2023 年 11 月 22 日 (水), 上智大学四ツ谷キャンパス, P-4, ポスター.
- 6) ナノテンプレート選択成長法による Si(111)基板上赤色発光ナノコラム成長, 星野 航太、吉村 賢哉、山田 純平、富樫 理恵、岸野 克巳, 第 6 回結晶工学 x ISYSE 合同研究会, 2023 年 12 月 13 日 (水), 産業技術総合研究所臨海副都心センター, ポスター.
- 7) Si 基板上に成長させた MEE-AlN/AlGaN バッファ層と厚膜 InGaN ナノコラム活性層の成長メカニズムの検討, 星野航太、富樫理恵、岸野 克巳, 第 16 回ナノ構造エピタキシャル成長講演会, 2024 年 5 月 31 日 (金), 高知県立県民文化ホール, Fr-P02, ポスター.
- 8) ナノテンプレート選択成長法により作製したバルク InGaN 活性層を有する Si 基板上 InGaN/GaN ナノコラム, 星野航太、富樫理恵、岸野 克巳, 第 1 回末松カンファレンス, 2024 年 8 月 29 日 (木), 上智大学四ツ谷キャンパス 4 号館 475 室, B-2, 口頭
- 9) プラズモニック結晶デバイス応用を目指したナノコラム選択成長法によるハニカム格子 InGaN/GaN ナノコラムの作製, 富山望, 工藤俊介, 富樫理恵, 岸野克巳, 第 1 回末松カンファレンス, 2024 年 8 月 31 日 (土), 上智大学四ツ谷キャンパス 4 号館 475 室, P2-7, ポスター
- 10) ナノテンプレート選択成長法により作製した Si(111)基板上 InGaN/GaN ナノコラム結晶, 星野航太、富樫理恵、岸野 克巳, 2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 2024 年 9 月 17 日 (火), 朱鷺メッセホールほか 2 会場 + オンライン, 17a-C42-1, 口頭.
- 11) プラズモニック結晶デバイス応用を目指したナノコラム選択成長法によるハニカム格子

InGaN/GaN ナノコラムの作製, 富山望, 工藤俊介, 富樫理恵, 岸野克巳, 2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 2024 年 9 月 17 日 (火), 朱鷺メッセホールほか 2 会場 + オンライン, 17a-C42-8, 口頭.

研究課題 Research Project	ScAlN/GaN ヘテロ接合の物性解明および電子デバイス応用 Characterization of ScAlN/GaN heterostructure and its electronic device application		
研究代表者 Research leader	前田拓也 Takuya Maeda		
所属機関名 Affiliation	東京大学 The University of Tokyo	役職名 Position	講師 Assistant Professor

・研究概要 (Abstract)

本研究では、窒化スカンジウムアルミニウム(ScAlN)と窒化ガリウム(GaN)のヘテロ接合の形成とその物性評価・電子デバイス応用について研究を行った。GaN 基板上にスパッタリング法によって ScAlN 薄膜をエピタキシャル成長させたところ、原子レベルで平坦な表面および急峻なヘテロ界面が形成されていることが確認された。組成 6–14%，膜厚 20 nm 程度であり、GaN 上にコヒーレント成長していることが確認され、引っ張り歪みを受けて c 軸格子定数がやや縮小することがわかった。また、分光エリプソメトリーにより屈折率や消衰係数、光学的バンドギャップの Sc 組成依存性を明らかにした。これらの結晶成長技術を元に、AlGaN/AlN/GaN/SiC 基板上に ScAlN をスパッタ再成長し、ヘテロ接合における二次元電子ガス(2DEG)の輸送特性を調べた。ScAlN 再成長により 2DEG 密度が 4 倍程度に顕著に増加し、その移動度の温度依存性が極性光学フォノン散乱と界面ラフネス散乱で概ね説明できることがわかった。また、高電子移動度トランジスタ(HEMT)の試作も実施し、良好な出力特性・伝達特性を確認した。

In this study, we investigated the crystal growth, characterization, and electronic device applications of heterojunctions between scandium aluminum nitride (ScAlN) and gallium nitride (GaN). Epitaxial growth of ScAlN thin films on GaN substrates was achieved by sputtering, resulting in atomically flat surfaces and sharp heterointerfaces. The films had a Sc composition of approximately 6–14% and a thickness of about 20 nm, and coherent growth on GaN was confirmed. It was also found that the c-axis lattice constant slightly shrinks due to in-plane tensile strain. Furthermore, spectroscopic ellipsometry revealed the Sc composition dependence of the refractive index, extinction coefficient, and optical bandgap. Based on these crystal growth techniques, ScAlN was regrown by sputtering on AlGaN/AlN/GaN/SiC substrates, and the transport properties of the two-dimensional electron gas (2DEG) at the heterointerface were investigated. The regrowth of ScAlN led to a significant increase about fourfold in 2DEG density, and the temperature dependence of the mobility could be explained by polar optical phonon scattering and interface roughness scattering. Additionally, a high-electron-mobility transistor (HEMT) was fabricated, demonstrating excellent output and transfer characteristics.

・研究目的

窒化スカンジウムアルミニウム(ScAlN)は、大きなバンドギャップ、高い自発分極や大きい圧電分極、強誘電性といった魅力的な電子物性を有している。Sc組成0–40%程度では六方晶構造で安定であり、窒化ガリウム(GaN)上に擬似格子整合させてヘテロエピタキシャル成長させることができると期待されているため、従来のGaN光電子デバイスに様々な新機能を与えることができると期待されている。

ScAlN/GaNヘテロ接合において、ScAlNの強い(自発)分極によって二次元電子ガス(2DEG)密度を大きく増加させることができ、また、強誘電性を活用することができれば、その密度を不揮発にスイッチング制御できると期待される。このような観点で、高周波・高出力かつ新機能を有するGaN高電子移動度トランジスタ(HEMT)のバリア層として大きな注目を集めている。しかし、GaNデバイスにScAlN材料を融合させるという観点での研究の歴史は浅く、結晶成長技術やプロセス技術、基礎物性の理解が欠如している。

そこで、本研究では、GaN上にScAlN薄膜を結晶成長、成長したScAlN薄膜およびScAlN/GaNヘテロ接合の結晶性・構造特性の評価、ScAlN/GaNヘテロ接合に形成される2DEGの輸送特性の評価に取り組み、GaN上ScAlN成長技術確立、ScAlN薄膜およびScAlN/GaNヘテロ接合の基礎物性の包括的理理解を目的とした。具体的には、共同研究によるGaN上ScAlNの低温スパッタリング成長および当研究室における分子線エピタキシー(MBE)による結晶成長の両観点から研究に取り組んだ。

・研究内容・成果

図1にGaN基板上スパッタ成長ScAlN薄膜サンプルの断面構造を示す。HVPE成長n型GaN基板上にスパッタリング法によってScAlN薄膜を成長した。なお、スパッタリング成長については、東京理科大学の小林篤准教授のグループと共同研究により実施した。膜厚は20 nm程度、Sc組成は6, 10, 14%と3種の試料を準備した。なお、Sc組成についてはエネルギー分散型X線分光法(EDS)によって測定した値である。原子間力顕微鏡(AFM)で表面観察を行なったところ、20 nm程度の粒状模様が見られ、二乗平均面粗さ(RMS)は0.54–0.69 nm程度と原子レベルで平坦であることがわかった。次に、X線回折(XRD)測定により、10–15回折周りの逆格子空間を測定した。図2にSc組成(a)14%, (b)10%, (c)6%におけるGaN基板上スパッタ成長ScAlN薄膜のXRD逆格子空間マッピングを示す。どのサンプルにおいても擬似格子整合していることが確認でき、Sc組成增加についてc軸格子定数が縮小することがわかった。なお、Sc組成6%のサンプルにおいては、ScAlNのピークがやや Q_x 方向に広がっており、部分緩和している可能性を示唆している。ScAlNがGaNに格子整合する条件は11–18%程度であると考えられ、6%における臨界膜厚を超えてエピタキシャル成長した可能性が考えられる。図3にScAlNのc軸格子定数のSc組成依存性を示す。これまでの報告値や第一原理計算による理論値についても同時に示している。得られた格子定数は、ScAlNの格子定数およびポアソン比から考えられるGaNに完全に歪んだ理論値よりわずかに小さいが概ね一致した。これらの結果から、スパッタ成長によってGaN基板上に高品質ScAlN薄膜をエピタキシャル成長させることができたと言える。

分光エリプソメトリーによって、GaN上ScAlN薄膜の光学物性を調べた。複素振幅反射率と位相差を測定し、GaNのパラメータを一定として、ScAlNの膜厚や光学物性をフィッティングパラメータとしたところ、実験値と良好なフィッティングが得られた。図4にScAlNの屈折率の波長

依存性を示す。Sc 組成增加についてどの波長域でも微増していることがわかる。GaN と擬似格子整合する組成範囲において比較的大きな屈折率差を得ることができるため、分布型プラッタ反射器(DBR)などへの応用が期待される。図 5 に ScAlN の消衰係数の波長依存性を示す。Sc 組成增加について長波長側にシフトしており、光学的なバンドギャップが縮小していることを反映している。図 6 に ScAlN の光学的なバンドギャップの Sc 組成依存性を示す。Sc 組成增加について光学的バンドギャップは縮小し、Sc 組成 6–14%程度の範囲では、5.46–5.66 eV 程度であることがわかった。従来、GaN HEMT のバリア層材料として用いられてきた AlGaN と比べて優位にバンドギャップが大きいことがわかる。

これらの結果は、窒化物半導体に関する国際会議 The 14th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 14)で口頭発表し、学術論文誌 Appl. Phys. Lett.に発表済みである[1]。また、これらの成果をもとに、国際会議での招待講演[2]を行うなど、国際的に大きな注目を集めた。

これらの GaN 上 ScAlN スパッタ成長技術を用いて、ヘテロ接合における 2DEG の電子輸送特性について調べた。半絶縁性 SiC 基板上有機金属気相成長法(MOVPE)によって AlGaN/AlN/GaN ヘテロ構造を成長させ、その上にスパッタ法によって ScAlN 薄膜を再成長した。図 7 に測定したサンプルの構造図を示す。Sc 組成は 9%，膜厚は 10 nm である。XRD による 10–15 回折付近の逆格子空間マッピング測定より、AlGaN/AlN/GaN 基板上成長 ScAlN についても GaN 上にコヒーレントに成長していることを確認した。成長前・成長後のサンプルについて、シート電子密度と移動度の温度依存性を Hall 効果測定により調べた。図 8 にそれぞれのサンプルにおけるシート電子密度の温度依存性を示す。成長前は $3.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、成長後は $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ となり、ScAlN の再成長によって 4 倍程度増大していることがわかった。また、両サンプルともシート電子密度は温度に依存せず一定であり、バリア層の分極によって誘起されていることが裏付けられた。一次元の Poisson-Schrödinger 計算から電子分布を計算したところ、ScAlN/AlGaN(再成長界面)および AlN/GaN 界面の両方に 2DEG が誘起され、その密度はそれぞれ $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度となった。ScAlN の分極値から予想されるより 2DEG 密度が低くなっているが、これは再成長界面に炭素などの残留不純物が存在し、それらが負性固定電荷として存在していることに起因していると考えられる。図 9 にそれぞれのサンプルにおける電子移動度の温度依存性について示す。ScAlN のスパッタ再成長によって 2DEG 密度は増加するものの、移動度は全温度域でやや低下した。散乱機構について解析を行ったところ、両サンプルとも極性光学フォノン(POP)散乱、音響変形ポテンシャル(ADP)散乱、および界面ラフネス(IR)散乱でよく説明できることがわかった。特に、極低温における移動度は IR 散乱に制限されており、相関長(Λ)と量子井戸幅(Δ)をパラメータとして理論値を計算したところ、両サンプルとも $\Lambda/\Delta=10$ 程度で良好な一致を得ることができた。これは、ScAlN 薄膜の再成長による移動度の低下は電子濃度の増加による IR 散乱の効果に起因している(スパッタリングによる界面ラフネスの顕著な劣化は生じていない)ことを示唆する結果である。この ScAlN/AlGaN/AlN/GaN ヘテロ構造を用いて GaN HEMT を作製した。図 10 に作製したデバイスの構造、図 11 に(a)出力特性、(b)伝達特性特性を示す。閾値電圧–3 V 程度、最大ドレイン電流密度は 60 mA/mm 程度、最大相互コンダクタンスは 25 mS/mm 程度となった。良好な出力特性、伝達特性を示していることがわかる。また、ゲート・ソース間の容量・電圧($C-V$)測定を行ったところ、電子濃度 $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度と Hall 効果と一致する結果が得られた。また、2DEG は AlN/GaN 界面に 1 層存在していることが確認された。なお、デバイス作製は一般的なフォトリソグラフィを用

いて行ったため、最短でもゲート長が $2 \mu\text{m}$ である。今後のデバイスプロセスの改善、特に、コンタクト形成技術、電子線リソグラフィによるゲート長の短縮、リーク電流の低減と高周波動作実証が必要である。

これらの結果は、国際会議 83rd Device Research Conference (DRC 83) および 15th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 15)に投稿し、採択され、発表予定である[3, 4]。

上述の研究と並行して、MBE 法による ScAlN/GaN ヘテロ接合の成長技術確立にも取り組んだ。東京大学の本研究室にはこれまで窒化物半導体 MBE 装置はなかったが、今回の助成が一助となり立ち上げることができた。図 12 に成長した ScAlN/GaN ヘテロ接合の典型的な断面構造を示す。MOVPE 成長 GaN/SiC テンプレート基板上に ScAlN/GaN を成長した。成長中のその場(in-situ)反射高速電子線回折(RHEED)測定を行ったところ、ScAlN の成長前・成長後ともに鋭いストリーク形状が得られ、表面平坦であることを示唆している。また、ストリークの間隔は不变であったことから面内格子定数は同じでありコヒーレント成長したことを示唆している。AFM による表面形状観察を行ったところ、成長前基板の形状を引き継ぎ、原子レベルで平坦な表面(RMS = 0.3–0.4 nm 程度)が確認された。図 13 に得られたシート電子密度とバリア層膜厚の関係を示す。本研究では、 $2\text{--}3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度と非常に高い 2DEG 密度が得られた。これらの値は ScAlN の分極値から予想される値と概ね一致している。図 14 に Hall 効果測定で得られた室温における電子密度と移動度のベンチマークを示す。移動度は 300–500 cm^2/Vs 程度となった。MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ構造における 2DEG の電子輸送に関する先行研究と比べて同程度(本研究の方が他機関よりわずかに高い)であるが、従来の AlGaN/GaN ヘテロ接合における 2DEG の移動度(典型的には $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度)と比べて著しく低い値である。図 15 に MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ成長における 2DEG のシート電子密度の温度依存性、図 16 に移動度の温度依存性を示す。ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG のシート電子密度は温度によらずほぼ一定であることから、ScAlN の分極によって誘起されていることがわかる。移動度は、前述の AlGaN/AlN/GaN や ScAlN/AlGaN/AlN/GaN ヘテロ接合と同様に、POP, ADP, IR 散乱でよく説明できる。なお、散乱機構の解析において、(1) 電子密度が高濃度であるが故に伝導帯の非放物線性による有効質量の増加(理論的には $0.24m_0$ 程度となる)、および、ラフネスパラメータ $\Lambda/\Delta=5.6$ (典型的な AlGaN/GaN では 10 程度であり、それに比べてラフネスが悪い)となった点を強調したい。すなわち、MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG においては、電子濃度の増加によって有効質量が重くなる効果に加え、2DEG が感じる界面ラフネスが良くないことが、移動度が低いことに影響していると考えられる。今後、AlN スペーサの挿入による界面ラフネスの改善・移動度の向上が必要である。

これらの MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG の散乱機構解明に関する研究は、ICNS 15 に投稿したところ、査読で高評価され、一般投稿から招待講演に選出されるなど、国際的に高く評価され注目を集めていると言える[5]。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、GaN 基板上にスパッタリング法によって ScAlN 薄膜を高品質にエピタキシャル成長する技術を確立し、その表面平坦性や格子定数などの構造特性、屈折率や消衰係数などの光学特性を明らかにした。AFM, XRD により、原子レベルで平坦な表面、急峻な界面、コヒ

ーレント成長を確認した。分光エリプソメトリーより、Sc 増加につれて屈折率が増加し、消衰係数は長波長側にシフトすることがわかった。また、消衰係数から光学的バンドギャップを求めることができ、Sc 組成增加につれてバンドギャップが縮小することがわかった。

AlGaN/AlN/GaN/SiC テンプレート基板上に ScAlN を成長し、ヘテロ接合に形成される 2DEG の輸送特性を調べたところ、ScAlN 薄膜のスパッタ再成長によって 2DEG 密度が 4 倍程度増加し、 $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と高い値が得られた。ScAlN の分極値を考えた Poisson-Schrödinger 計算では、ScAlN/AlGaN および AlN/GaN の 2 つのヘテロ接合界面に 2DEG が誘起され、その密度はそれぞれ $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度と大きく、実験値と計算値に乖離があることがわかった。これは、ScAlN/AlGaN 再成長界面に炭素などの残留不純物が存在し、負の固定電荷として存在することに起因していると考えている。ScAlN 再成長によって移動度はやや低下するものの、その変化は 2DEG 密度増加により界面ラフネス散乱の効果が強くなることに起因している（界面ラフネスの増加など顕著なスパッタダメージは見られない）ことがわかった。HEMT を作製したところ、良好な出力特性・伝達特性が得られることを確認した。

MBE を立ち上げ、GaN/SiC テンプレート基板上 ScAlN/GaN ヘテロ接合のエピタキシャル成長に取り組んだ。成長条件の工夫により、原子レベルで表面平坦かつ急峻な界面を有するヘテロ接合を成長することに成功した。また、成長した ScAlN は GaN 上に擬似格子整合していることを XRD により確認した。Hall 効果測定によって ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG の輸送特性を調べたところ、4–6 nm 程度の極めて薄いバリア層で $2\text{--}3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と非常に高いシート電子密度が得られた。これらの値は理論値から予想される値と概ね一致している。一方、移動度は $300\text{--}500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高くない値が得られた。散乱機構を解析すると、極性光学フォノン散乱、音響変形ポテンシャル散乱、界面ラフネス散乱で説明できることがわかった。特に、電子密度が高いがゆえに有効質量が $0.24m_0$ 程度に重くなることで高温のフォノン散乱制限領域をよく説明できることを指摘し、その上で界面ラフネスのパラメータ（相関長や量子井戸幅）を抽出すると、典型的な AlGaN/GaN ヘテロ接合と比べてラフネスがやや悪化していることがわかった。

本研究では、ScAlN/GaN HEMT の実現に向けて、スパッタ成長および MBE 成長の両観点から結晶成長技術の確立、構造特性や光学特性、2DEG の電子物性を詳細かつ系統的に明らかにすることことができた。今後、AlN スペーサ層の挿入による界面ラフネスの改善による移動度の向上やゲート構造の微細化による高周波動作やリーク電流低減、強誘電性の活用による閾値電圧の制御と高周波集積デバイス応用などに取り組む予定である。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・発表論文・特許出願等

- [1] **T. Maeda**, Y. Wakamoto, S. Kaneki, H. Fujikura, A. Kobayashi, “Structural and optical properties of epitaxial $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ coherently grown on GaN bulk substrates by sputtering method”, *Appl. Phys. Lett.* **15**. 022103 (2024).

- [2] T. Maeda, Y. Wakamoto, A. Kobayashi, “Characterization of ScAlN/GaN Toward Electronic Device Application”, *Proceedings of 2024 IEEE BiCMOS and Compound Semiconductor Integrated Circuits and Technology Symposium (BCICTS)*. [招待講演]
- [3] T. Maeda, Y. Wakamoto, K. Kubota, T. Kawahara, S. Yoshida, K. Makiyama, K. Nakata, A. Kobayashi, “Demonstration of Sputtered ScAlN/MOVPE-AlGaN/AlN/GaN HEMT”, *Proceedings of the 83rd Device Research Conference (DRC 83)*.
- [4] K. Kubota, Y. Wakamoto, K. Kawahara, S. Yoshida, K. Makiyama, K. Nakata, A. Kobayashi, T. Maeda, “Enhancement of 2DEG Density by Sputtering Regrowth of ScAlN on AlGaN/AlN/GaN Heterostructure”, will be presented at *the 15th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 15)*, Malmö (Sweden), July 2025.
- [5] K. Kubota, Y. Wakamoto, K. Kawahara, S. Yoshida, K. Makiyama, K. Nakata, R. Nakane, T. Maeda, “Scattering Mechanism of 2DEG in ScAlN/GaN Heterostructures Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy”, will be presented at *the 15th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 15)*, Malmö (Sweden), July 2025. [一般投稿から招待講演に選出]

図表:

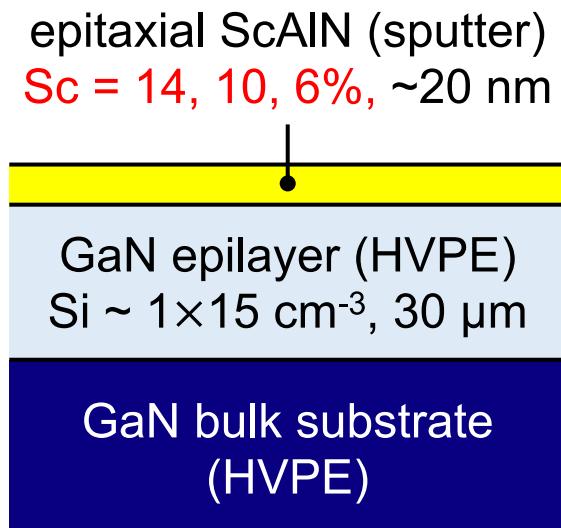


図 1. GaN 基板上スパッタ成長 ScAlN の構造.

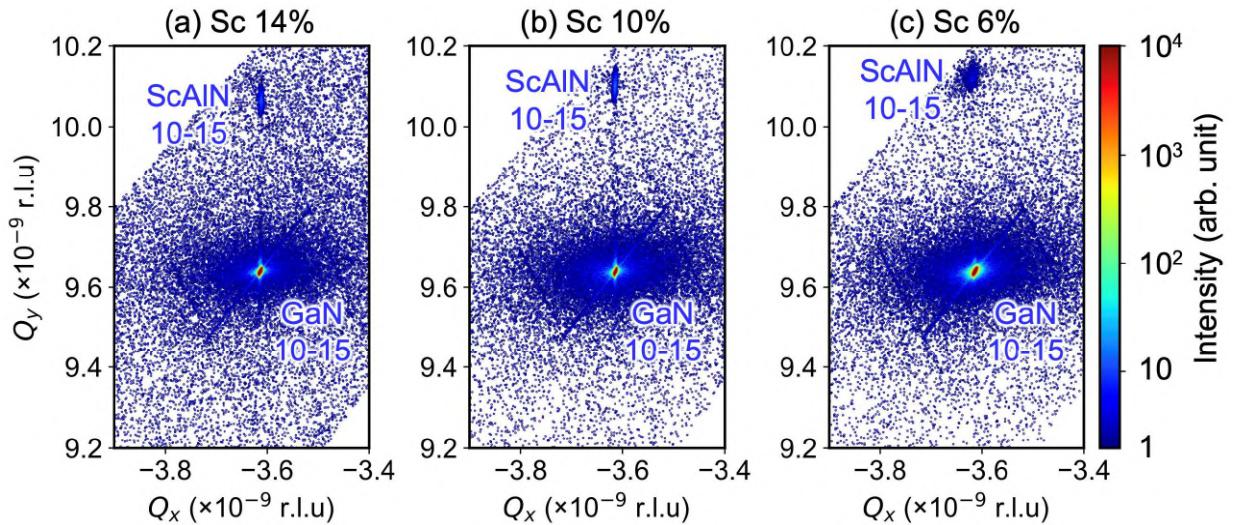


図 2. GaN 基板上スパッタ成長 ScAlN 薄膜に対する 10-15 回折近傍の XRD 逆格子空間マッピング. (a) Sc 組成 14%, (b) Sc 組成 10% および(c) Sc 組成 6% の結果を示している.

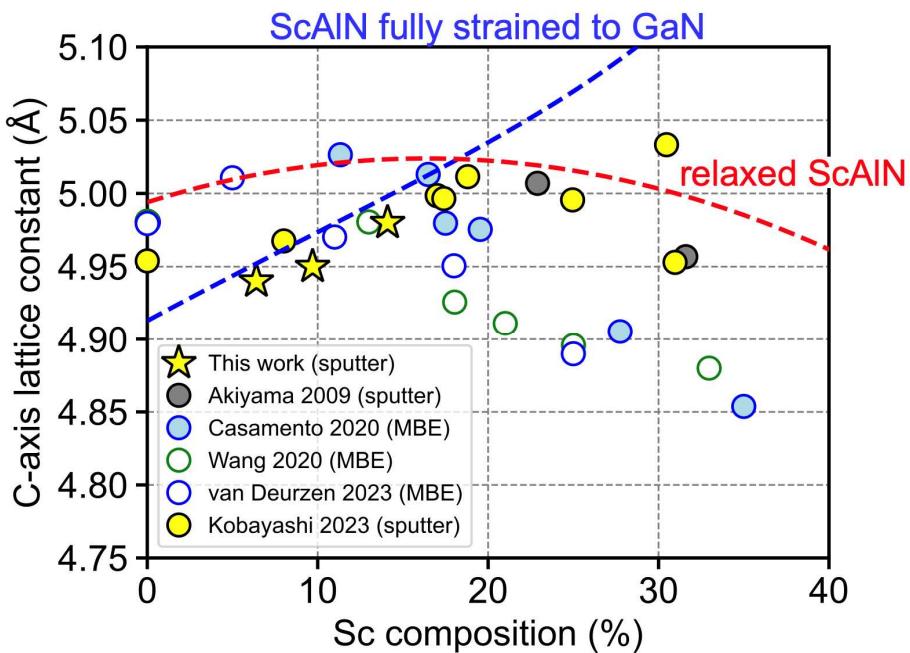


図 3. ScAlN 薄膜の c 軸格子定数の Sc 組成依存性. 先行研究についても示している. また, GaN 上に完全に歪んでいる ScAlN および緩和した(歪みのない)ScAlN の理論値についても示している.

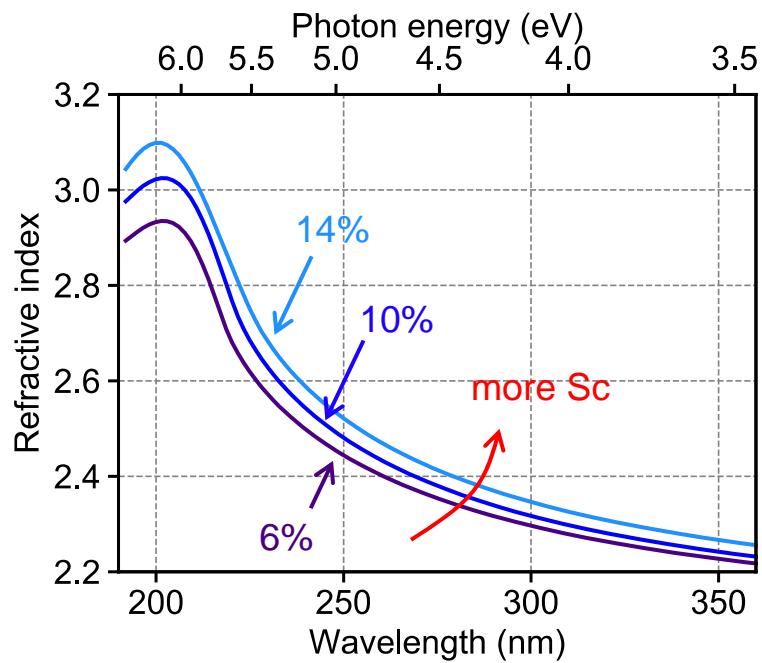


図 4. ScAlN 薄膜の屈折率の波長依存性.

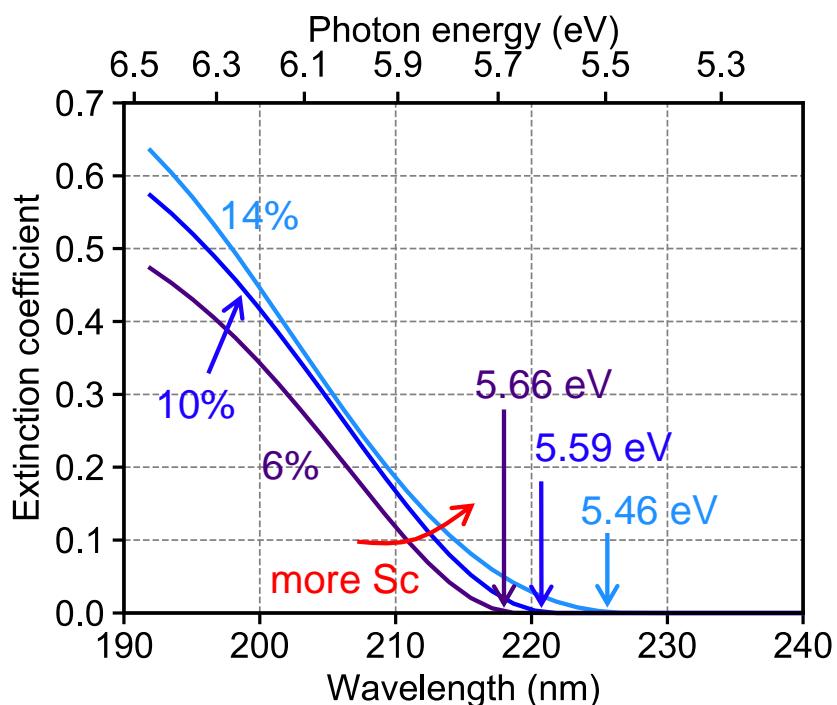


図 5. ScAlN 薄膜の消衰係数の波長依存性.

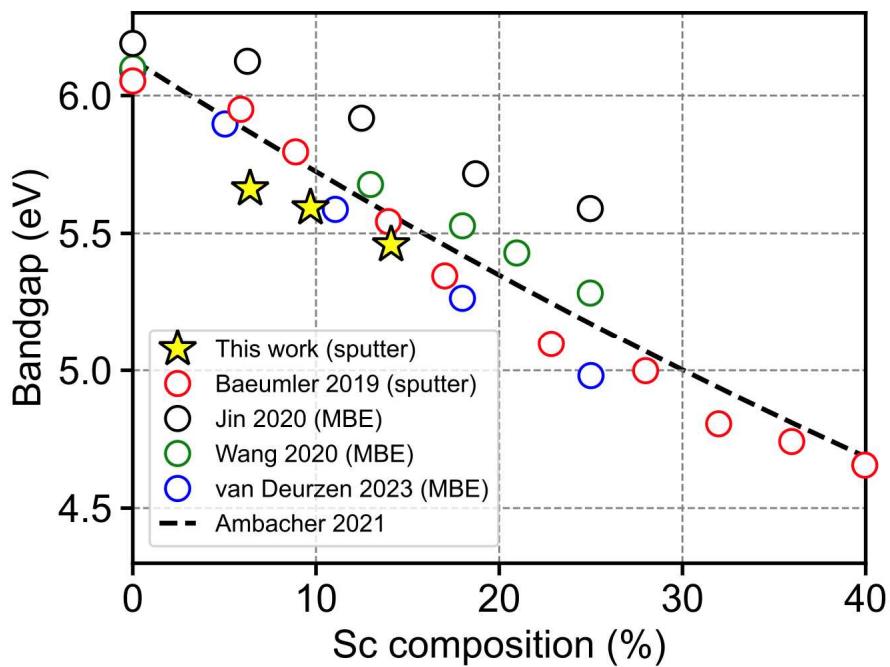


図 6. ScAlN の光学的バンドギャップの Sc 組成依存性.

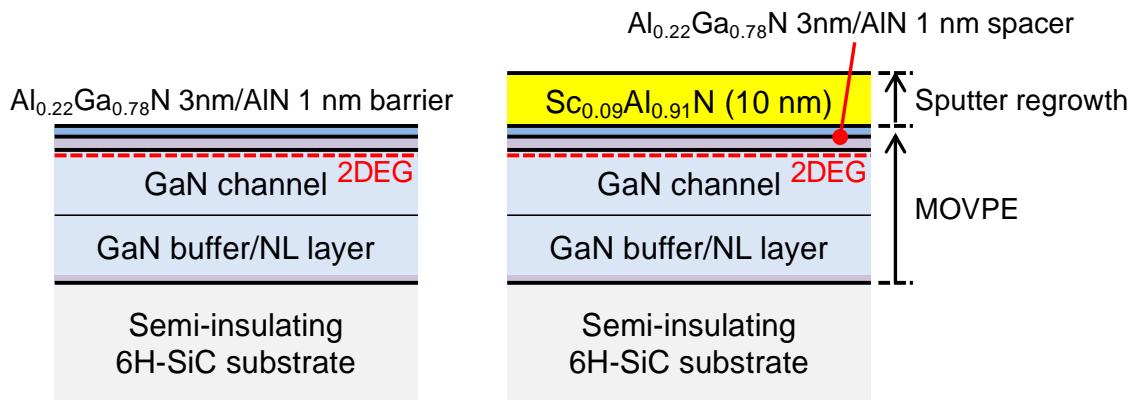


図 7. AlGaN/AlN/GaN および ScAlN/AlGaN/AlN/GaN ヘテロ構造.

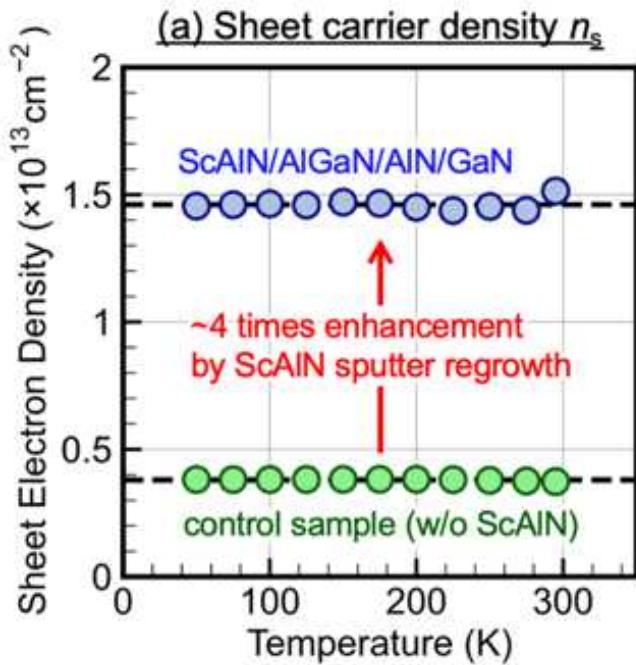


図 8. AlGaN/AlN/GaN および ScAlN/AlGaN/AlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG のシート電子密度の温度依存性.

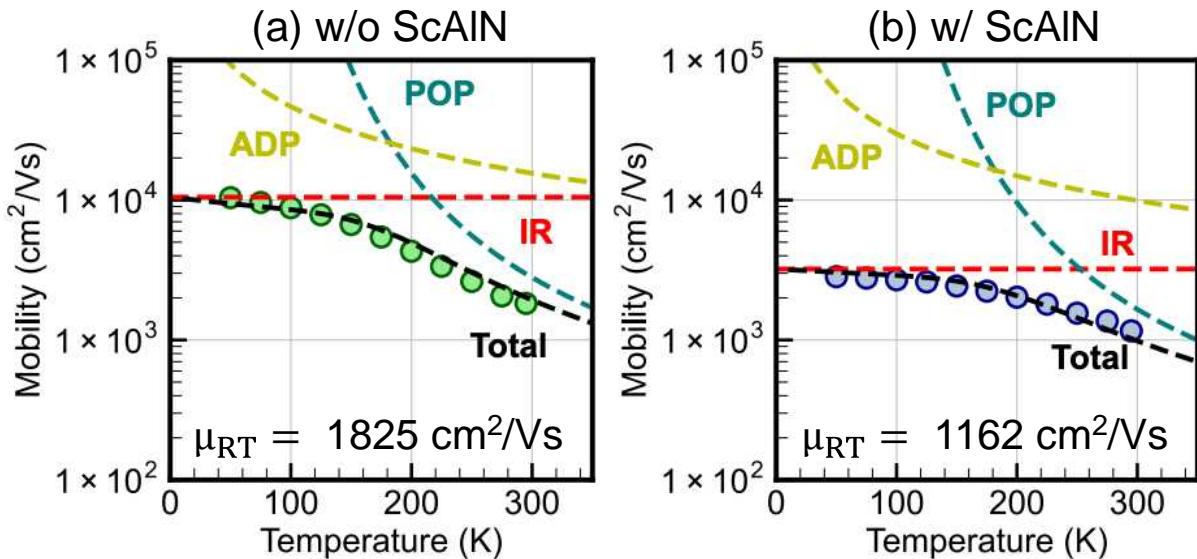


図 9. (a) ScAlN 成長前および(b)ScAlN 成長後の 2DEG の移動度の温度依存性.

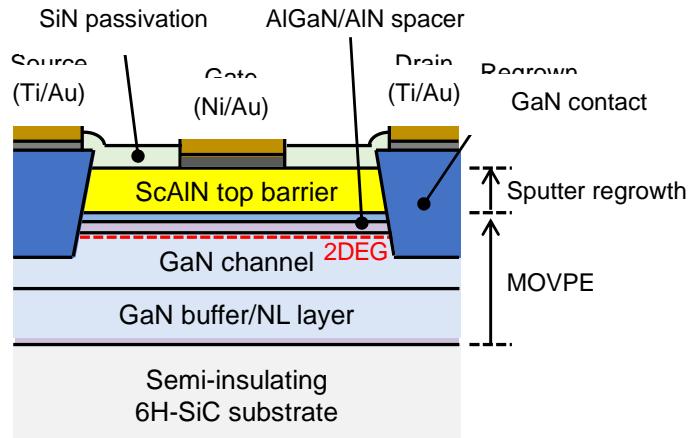


図 10. 本研究で作製した ScAlN/AlGaN/AlN/GaN HEMT のデバイス構造.

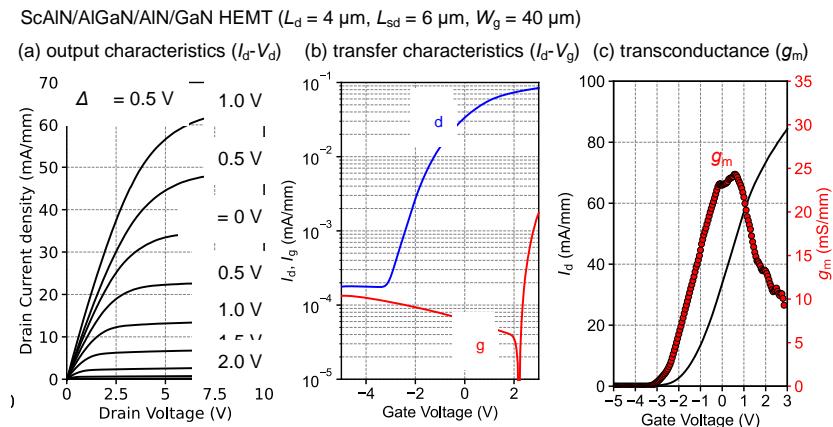


図 11. 作製した ScAlN/AlGaN/AlN/GaN HEMT の(a)出力特性, (b)伝達特性(片対数), (c)伝達特性(リニア).

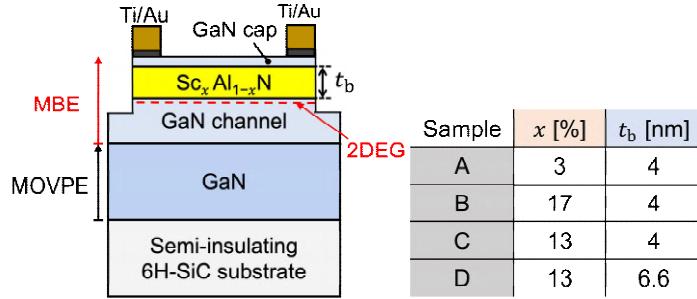


図 12. 本研究で用いた MBE 成長 ScAlN/GaN のサンプル構造.

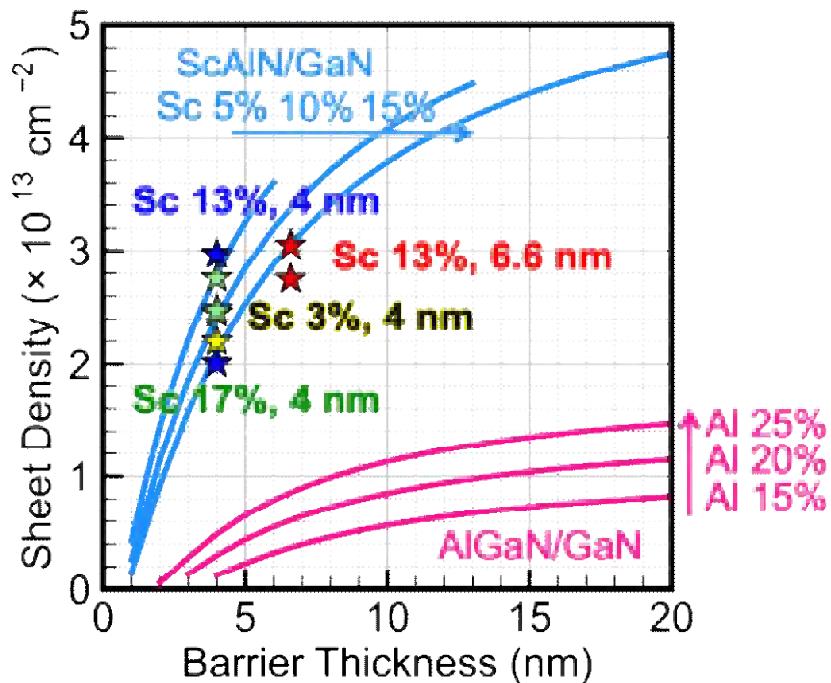


図 13. 本研究で得られた MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG のシート電子密度のバリア層膜厚依存性. ScAlN/GaN および AlGaN/GaN における分極電荷を考えた理論値についても同時に示している.

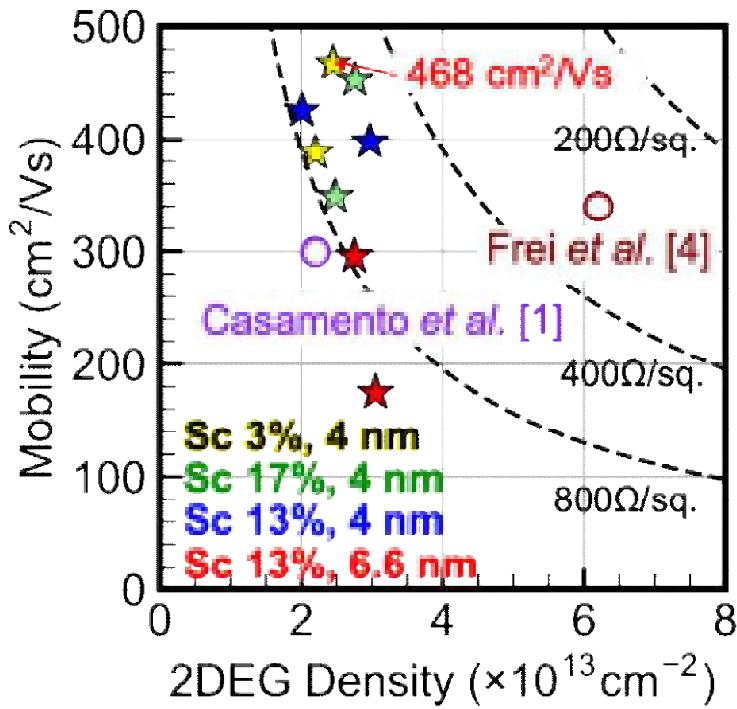


図 14. 本研究で得られた MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG の移動度と電子密度の関係. MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG の先行研究と比べて同程度(本研究の方がやや高い)の値が得られている.

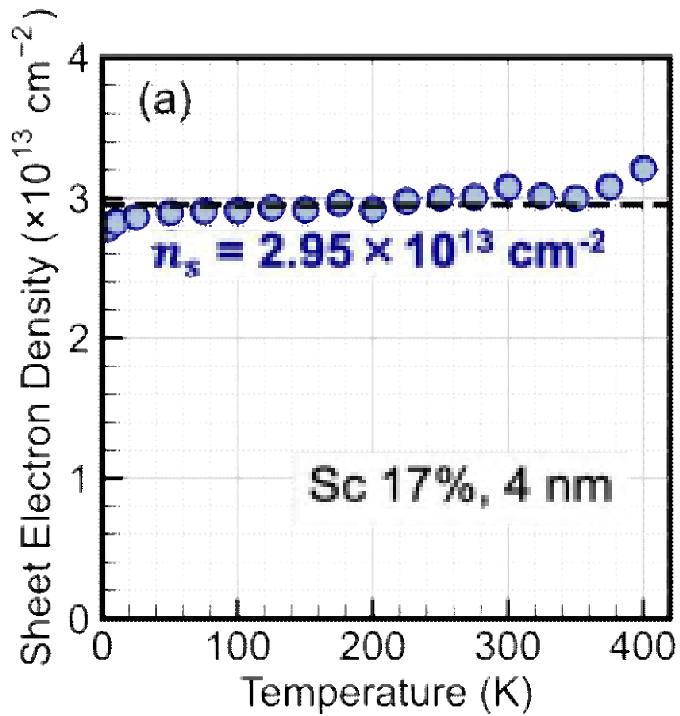


図 15. MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG のシート電子密度の温度依存性.

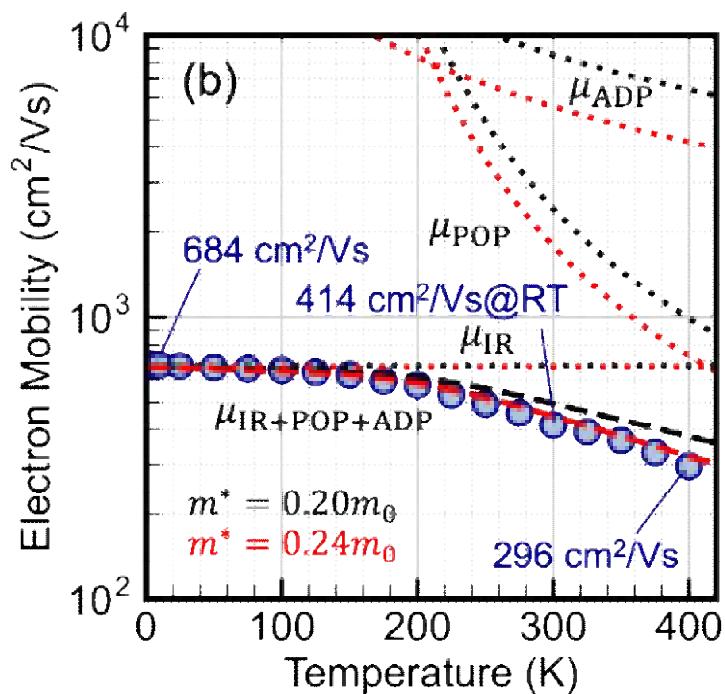


図 16. MBE 成長 ScAlN/GaN ヘテロ接合における 2DEG の移動度の温度依存性.

研究課題 Research Project	マイクロ波放電式イオンエンジンプラズマによる宇宙機表面材料への影響評価		
研究代表者 Research leader	森下 貴都 Morishita Takato		
所属機関名 Affiliation	宇宙航空研究開発機構 JAXA	役職名 Position	研究開発員 Researcher

・研究概要 (Abstract)

近年、宇宙用推進機として燃費の良い電気推進が注目され、衛星コンステレーションや深宇宙探査などで活用の幅を広げている。イオンエンジンは、イオンを静電的に加速し排気することで推力を得る電気推進の一種で、大 delta-V の軌道変更や質量削減が可能であり、小惑星探査機「はやぶさ」や「はやぶさ 2」の主推進器として搭載されている。しかし、地上での耐久試験では十分に解明されていない経年劣化や熱制御材の劣化が、軌道上では確認されている。そこで本研究ではエンジン下流で発生する電荷交換衝突 (CEX) イオンが宇宙機表面に逆流衝突し表面損耗や薄膜が形成されることで、表面の導電性に変化を及ぼし中和機能を劣する可能性に着目した。PTFE 薄膜形成によるイオンエンジン中和器の電子放出性の変化を調査した結果、ノズルの導電性喪失によりアノード電圧が 20V 以上増加するなど電子放出性が顕著に低下する事がわかった。また電子放出モデルを構築することで電子放出性の低下を定量的に評価し妥当な結果を得たことに加えて、応用として性能向上型を提案した。本研究で得られた知見は、電気推進器を搭載する宇宙機表面の設計則に資すると期待される。

In recent years, electric propulsion has gained significant attention for its high specific impulse and has been increasingly utilized in applications such as satellite constellations and deep space exploration. Ion engines, a type of electric propulsion that generates thrust by electrostatically accelerating and expelling ions, enable large delta-V orbital maneuvers and propellant reduction. They have been employed as the primary propulsion system for asteroid explorers such as Hayabusa and Hayabusa2. However, in-orbit observations have revealed degradation phenomena, including aging effects and deterioration of thermal control materials, which were not fully understood through ground-based durability tests.

This study investigates the impact of charge exchange ions generated downstream of the engine, which can backflow and collide with the spacecraft surface, leading to surface erosion and thin-film deposition. These interactions may alter surface conductivity and degrade the neutralization function of the engine. Experimental analysis of PTFE thin-film formation revealed that the loss of nozzle conductivity significantly reduces electron emission performance. Furthermore, an electron emission model was developed to quantitatively evaluate this degradation, and an improved design was proposed to enhance thruster performance. The findings of this study are expected to contribute to the development of design guidelines for spacecraft surfaces equipped with electric propulsion systems, ensuring greater durability and operational stability in future missions.

・研究目的

1990 年代以降、本格的な宇宙運用により、従来不可能だった高い軌道変換量を要求する宇宙プロジェクトが実現されてきた。例えば、電気推進により静止衛星の質量を削減し、打ち上げコストの大幅な低減が可能となったほか、超低高度地球周回衛星の実現や、小惑星探査機「はやぶさ」に代表される深宇宙探査における主要推進システムとしても活用されている。これらの高い増速量が求められるミッションでは、電気推進の中でもイオンを静電的に加速し排気することで推力を生み出すイオンエンジンが有利である。本研究対象のマイクロ波放電式イオンエンジン μ 10 は、世界的に主流な直流型に比べて熱陰極に固有の寿命制限がない、電子源の予備加熱を必要としない、電源個数が少ないなど、宇宙ミッションにおいて望ましいシステムの単純さと耐久性の両立が期待される¹。

宇宙での実績を着実に増やしつつあるマイクロ波放電式イオンエンジンであるが、地上耐久試験では十分に把握しきれていない経年劣化が、イオンエンジンの比推力、流量を絞った状態での中和器性能、周辺温度分布（熱制御材の熱光学特性）に見られることが、「はやぶさ」「はやぶさ 2」で明らかになってきた。電子源（中和器と呼ばれ、推力を発生するイオンビームを電子で中和する役割）の通常動作点での耐久性は実時間動作試験で 100,000 時間（2025 年現在）が無事に実証されたが、軌道上で実証された耐久性とは乖離が有り、「はやぶさ」では 3 台が通常動作点での地上耐久試験実績 20,000 時間（2003 年当時）よりも短命に終わっている。イオンエンジンにおける中和機能の劣化は、①中和器単体の劣化によるものと、②宇宙機表面の表面損耗が及ぼすイオンエンジンプラズマへの影響によるものがあるが、①②は重畠することや、宇宙における探査機表面分析が難しいことから実態は把握しきれていない。

そこで本研究は、イオンエンジンプラズマが宇宙機表面材料へ与えうる影響を調査し、またイオンエンジンの推進性能へどのような変化をもたらすか、相互的に明らかにすることを目的とした。

・研究内容・成果

イオンエンジンは図 1 に示すように、イオン源と中和器の 2 つが主な構成要素である。イオン源では放電室内で生成したキセノンイオンに対してグリッドで電界を印加し、下流に排気することで推進力を得る。この際に電気的中性を保つように、中和器内部で生成したキセノンプラズマから電子が選択的に放出されイオンビームを中和し、電気的に安定なスラスタブルームを下流に形成する。電気推進機において一

般に中和器が性能を律速することが知られている。所属機関で研究開発されたマイクロ波放電式イオンエンジン μ 10 は「はやぶさ」で初めて実用に供されたが、中和器の劣化による中和不良でミッション継続が一時危ぶま

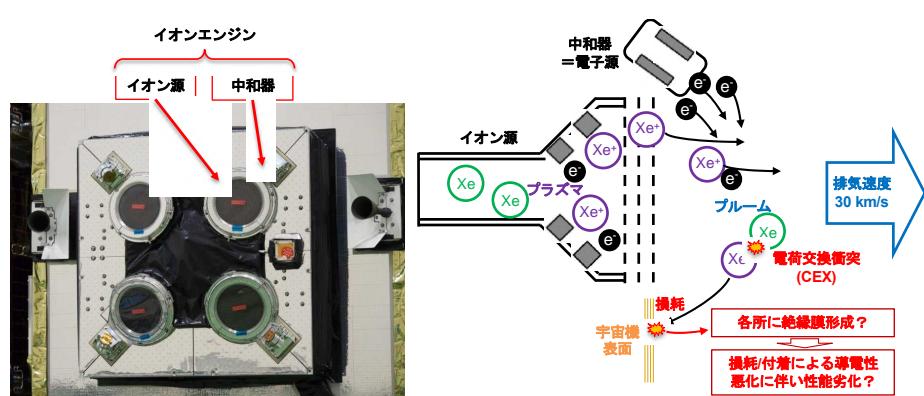


図 1 小惑星探査機「はやぶさ 2」搭載のイオンエンジン(左)と排気プラズマ－宇宙機表面の関係図(右)

れ、現在においても中和器の耐久性の向上は課題である。そこで本研究では宇宙機表面材料によるマイクロ波放電式イオンエンジンの中和性能への影響を評価した。

図2にマイクロ波放電式中和器の概略を示し、中和電子の放出機構を説明する。磁力線の周りを回る電子ローレンツ運動と同じ周波数のマイクロ波をアンテナから入射することで、電子は共鳴加熱する（電子サイクロトロン共鳴、Electron Cyclotron Resonance, ECR）。加熱された電子がキセノンガスと衝突することでプラズマを生成する。電子はイオンビーム電位と中和器の電位差により外部に放出される。放出された電子の衝突で外部（プルーム）でもプラズマが生成される。中和器筐体に繋がる電源は定電流制御されイオンビーム電流と同等量（後述の+3mAモード、NEUT-OFFモードにより決定）の電子を供給する。つまり電子放出性が高いほど、小さい電位差で電子が引き出されるので中和器電源電圧は低減され、またイオンビームとの電位差が低減し劣化が抑制される傾向にある。

イオンエンジンにおける中和器の動作モードによって、排気プラズマの状態が変化し耐久性に影響を及ぼすことがわかった²。探査機上では、図3に示すように探査機の状態に合わせて中和器電位の取り方に関する以下の2つのモードを使い分けて運用を行う。

- +3mAモード：中和器電源を定電流制御し、スクリーン電流に+3mA余剰の中和電流が流れ制御。余剰の電子は探査機の導体表面を介して衛星構体に入ることで回収される。
- NEUT-OFFモード：中和器を0Vに固定し、バイパスダイオードを介して電流を流す。電流保存則よりビーム電流と当量の電子電流が引き出される。電子を引き出すための電圧は、衛星自身の電位の沈み込みが担う。

またこれまでの研究から、中和器の耐久性に関するFault Tree Analysisは図4のように整理される。ここでは主に下記の2系統の中和器電圧要因に大別される³。

① 中和器自体の劣化

② イオンエンジン周りの余剰電流回収面でのスパッタによる導電性の喪失

①の中和器自体の劣化について、マイクロ波アンテナの伝送特性の劣化など何らかの原因で中和電子放出能力が低下した場合に中和器電圧を上昇する。②の探査機表面の導電性劣化は、特に+3mAモードにおいて余剰電子電流を回収できず、電流パスが長距離化するため中和器電圧が上昇する。

【実施項目1：薄膜形成による電子放出性低下の検証】

本研究では特にNEUT-OFFモードについて着目し、電子放出性の悪化について以下の仮説を立てた。

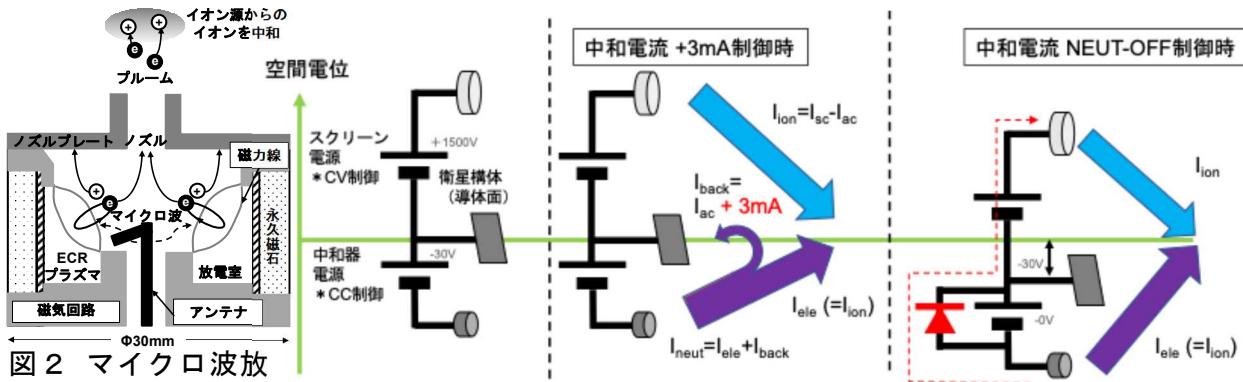


図2 マイクロ波放電式中和器の概略 図3 マイクロ波放電式イオンエンジンでの中和器の動作モード

NEUT-OFF モードにおける劣化の仮説

(ア) 先行研究より、NEUT-OFF 時は+3mA 制御時に比べて、ビームプラズマ電位が少なくとも中和器電源電圧相当分(20~30V)増加することがわかつている².

- (イ) ビームプラズマ電位の増加により、イオンエンジン表面を含む探査機表面へ逆流するイオンのエネルギーが増加することで、熱制御用の Ag-PTFE のスパッタリングが促進される可能性がある。先行研究より、スパッタされた PTFE から放出される C や F が堆積した先にも、類似の分子構造を持つ PTFE の絶縁性薄膜は形成されうることがわかつっている。^{4,5}
- (ウ) スパッタされた PTFE 粒子が飛来し、中和器表面（ノズル外面、ノズル内壁面）へ PTFE に類似の薄膜が形成される可能性がある。

- (エ) ノズル部分の絶縁性膜の形成により、ノズル部のイオン電流収集を阻害することで電子放出能力を低下させ、中和器電圧を増加させる可能性がある。

本研究では特に（ウ）（エ）について注目し、検証した。

はじめに、仮説（エ）を検証するためにノズル周辺を PTFE で人為的にコーティングすることで、電子放出性の変化を計測した。下記に列挙するように、コーティング箇所、膜厚の条件を変更した 5 種類のノズルを用意した（図 5）。

ノズル比較条件

1. ノミナルモデル（非汚染の参考用）
2. ノズル下流部と内面の半分が厚さ 0.15 mm の PTFE テープにより塗膜
3. ノズル下流部のみが厚さ 0.15 mm の PTFE テープにより塗膜
4. ノズル下流部のみ（中心半径 4 mm を除く）が厚さ 0.15 mm の PTFE テープにより塗膜
5. ノズル下流部と内面の半分が膜厚 0.2 μm （カタログスペック）の PTFE スプレーにより塗膜

本研究では図 6 (a) に試験系を示す通り、中和器の電子放出性は中和器単体で評価するために、イオンビームによる電界を模擬するアノード電極を下流に配置した。したがって中和器の電子放出性の評価は中和電流 vs. アノード電圧 (I-V 特性) で評価

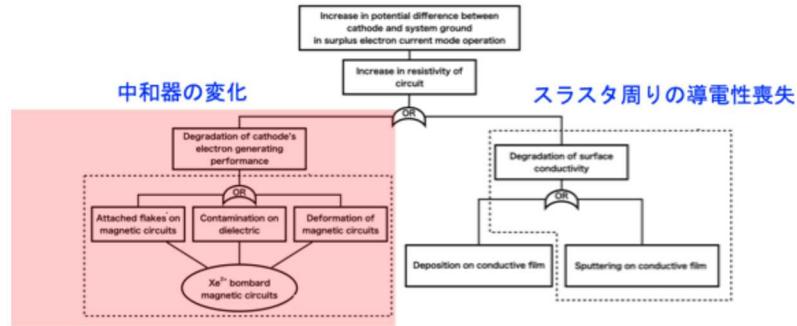


図 4 マイクロ波放電式イオンエンジン中和器の Fault Tree Analysis

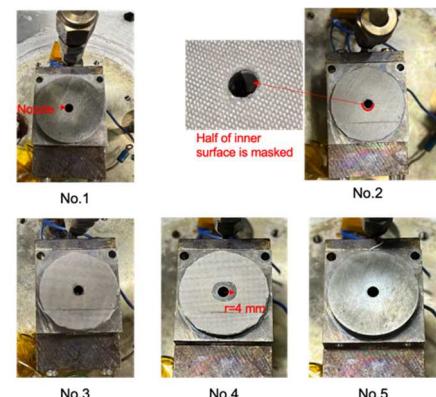


図 5 ノズル PTFE コーティング

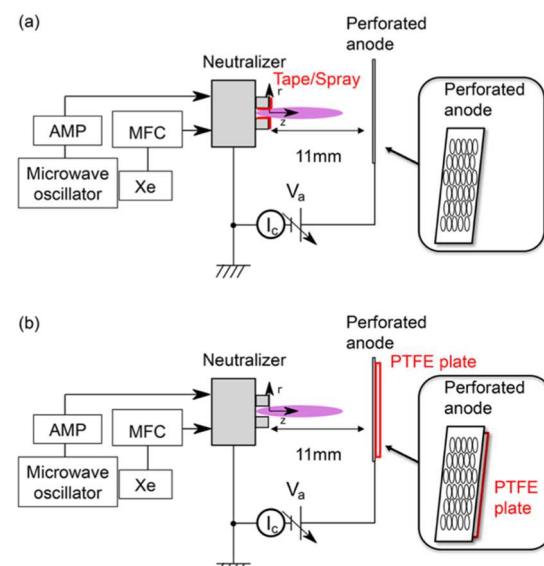


図 6 中和電流-電圧特性計測用の中和器単体試験系

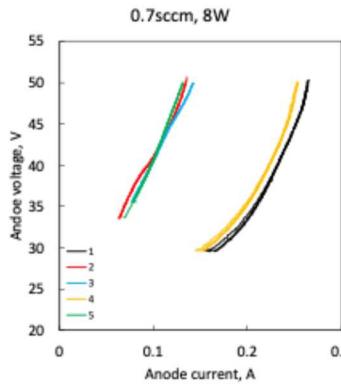


図7 ノズルPTFEコーティングによるI-V特性比較

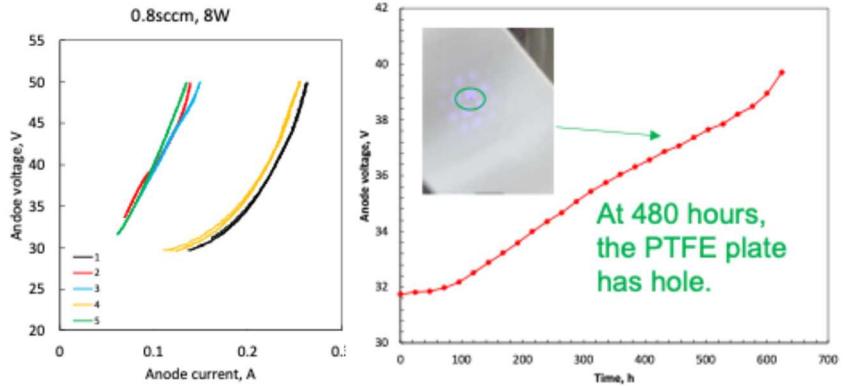


図8 PTFEスパッタによる中和器電圧の経時変化

される。

図7にI-V特性比較を示し、得られた結論を下記に列挙する。

- ノズル部分のPTFEコートにより、電圧は20V以上増加する。
- ノズル近傍の導電性がI-V特性に顕著に影響する。
- PTFEの0.2μmの膜厚は電圧を顕著に悪化するのに十分な厚さである。

続いて仮説(ウ)の検証のために、図6(b)に示すように、アノード電極の側面にPTFE板を配置した。プラズマによりPTFE表面をスパッタ/蒸発させることでPTFE粒子がノズル表面に付着し、性能が変化するか検証した。アノード電圧の経時変化を図8に示しており、630時間経過時点でアノード電圧が8V上昇したことが確認された。これはPTFE板を配置しない耐久試験より100倍速い上昇傾向である⁶。また630時間後にはPTFEプレートにはφ1mmの穴が空いており、有意な質量減少も確認された。

以上のように、探査機実機での条件よりも高いプラズマ密度の暴露環境ではあるが、プラズマによりPTFEがスパッタされ、ノズル表面をコーティングすることで中和器電圧が上昇することが確認された。

【実施項目2：電子放出モデルの構築】

実施項目1の結果を定量的に示すために中和器の電子放出性をモデル化した。

中和器は生成するプラズマからイオンビームやアノードの印加電界により電子を放出するため、電子電流は壁面で収集するイオン電流値と等しくカウンターパートの関係にある。逆に捉えると壁面で回収できるイオン電流が中和器の放出可能な電子電流を律速する。このとき電子電流 I_n は式(1)のように書ける。

$$I_n = \left(1 + \sum_n \gamma_{n+} \right) I_p + \gamma_* I_* - I'_m - I_L \quad (1)$$

ここでは壁面に入射するイオン電流 I_p 、二次電子放出 γ_{n+} I_p が考慮される。励起粒子衝撃二次電子 $\gamma_* I_*$ 、熱電子 I'_m 、高エネルギー電子 I_L はこれまでの研究から無視できる量とした³。またイオン電流についてはプラズマ密度が中和器壁面で空間分布をもつことを考慮し、式(2)のように書き直す事ができる。ここで n は係数、 i は壁面部位を示し、 s_i が対応する表面積である。

$$I_n = \left(1 + \sum_n \gamma_{n+} \right) \sum_i j_{pi} s_i + \gamma_* I_* \quad (2)$$

ここで、2価イオンの存在比は0.002と小さいため無視($n=1$ のみ考慮)、2次電子放出係数 γ_+ はBaragiolaの式より近似⁷、励起粒子衝撃による2次電子放出効果 $\gamma_* I_*$ はAuger中和のモデル式によって簡素化することで式(3)のように簡素化することができる⁸.

$$I_n = j_{pN} s_N + j_{pD} s_D + \gamma_{+N} j_{pN} s_N + \gamma_{+D} j_{pD} s_D + \frac{e N_m}{4} \sqrt{\frac{8 k T_n}{\pi M}} (\gamma_{+N} s_N + \gamma_{+D} s_D) \quad (3)$$

ここでD:放電室、N:ノズルを示しており、e:電荷素量、k:ボルツマン係数、 T_n :中性粒子温度、M:キセノン原子量である。つまり、ノズルが絶縁された場合はその項が無視されることで電子放出性の低下を考慮している。

中和器の性能を表す指標に、中和コスト C_n とガス利用効率 η_u がある。中和コストは中和のための電子電流を放出するために必要な電力として定義され、近似導出は省略するが式(4)のようにかける⁹。

$$C_n = \frac{P_\mu}{I_n} + V_c \approx \frac{\varepsilon_p^* I_p}{\alpha I_n} + V_c \quad (4)$$

ここで、 P_μ はマイクロ波投入電力、 I_n は中和電流値、 ε_p^* は標準プラズマイオンエネルギーコスト、 α はマイクロ波電力伝達効率、 V_c は中和器電圧、 I_n は中和電子電流、 I_p はイオン電流である。

ガス利用効率 η_u は式(5)に示す通り、投入したキセノンガス流量 m の内、どれくらいが中和電子電流 I_n として寄与しているかを表す指標である。電流担体は電離されたイオンではなく、電子であるため1を越える。

$$\eta_u = \frac{I_n}{m} \quad (5)$$

したがって中和電子電流に関するモデル式(3)について、それぞれ中和コスト C_n とガス利用効率 η_u を用いて表すと図9のようにまとめられる。図9は、実験値と式(3)による理論値の比較を示しており、実験値ははやぶさ2ライトモデル(FM)相当品、はやぶさ2実験室モデル(LM、再現性検証用)、DubaiSat2モデル(大電流条件)を用いた。

- ・ 実測値について：はやぶさ2モデルの磁場は、はやぶさモデルの磁場よりも改善されているため、 C_n ははやぶさ2モデルの方が小さい。DubaiSat2モデルは大電流領域(400 - 600mA)で改善されているため、 η_u ははやぶさ2モデルよりも優れている。
- ・ 理論値について：実施項目1で故意に表面導電性を悪化させた条件において、中和器電圧 $V_c=65$ Vとした場合に、 C_n は105 W/Aと計

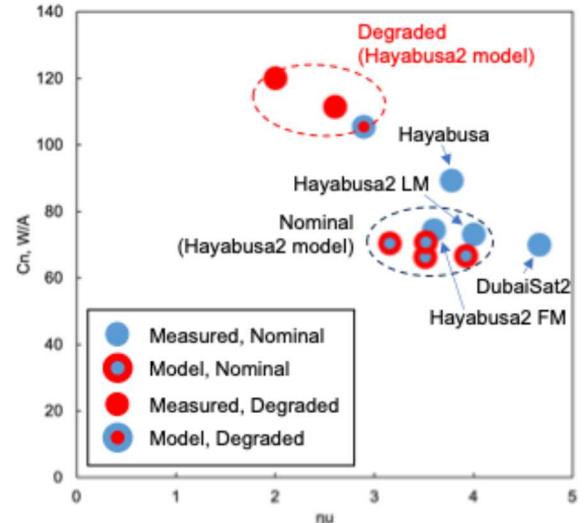


図9 マイクロ波放電式イオンエンジン中和器の性能指標(中和コスト C_n vs. ガス利用効率 η_u)

算された。ノミナル（非劣化）条件では、 $V_c=30\text{ V}$ のとき、 C_n は66~71W/Aである。このノミナル条件は、2つのノズル材料(MoとTh-W)と2つのプラズマ密度分布(均一と不均一)の組み合わせという4つのケースについて計算した。ここで非一様分布条件は、先行研究よりノズルの密度を放電室の密度の2.5倍と仮定した。以上より、実施項目1で確認された20V以上の V_c の増加は妥当であるとわかった。

次に、実施項目1で有意に悪化した結果を受けて、膜厚の観点から電圧上昇の発現が妥当であるか検証するために、堆積したPTFEの厚さを見積もった。図10に示すように、堆積厚さを推定するために球体モデルを導入する。単純化のため、スパッタされたPTFE粒子は点源から等方的に放出され、半球上に広がると仮定する。半球の面積 s_1 は式(6)で表される。

$$s_1 = 2\pi r_s^2 \quad (6)$$

ここで、 r_s は半球の半径である。この場合、 r_s は11mmであり、ノズル出口とPTFEプレート間の距離に相当する。

図10の赤線部分は、粒子がノズルに向かって通過する領域 s_2 を示している。

$$s_2 = 2\pi r_s^2 \left(1 - \sqrt{\frac{r_s^2}{r_n^2 + r_s^2}} \right) \quad (7)$$

したがって、ノズルに到着する粒子の体積 V_n は、式(8)で表される。ここで、 V は実施項目1で計測された、スパッタにより減少したPTFEの質量差分である。

$$V_n = \frac{s_2}{s_1} V \quad (8)$$

到着したすべての粒子がノズルに堆積すると仮定すると、平均堆積厚さ τ は式(9)のように表される。

$$\tau = \frac{V_n}{\pi r_n^2} = \frac{V}{\pi r_n^2} \left(1 - \sqrt{\frac{r_s^2}{r_n^2 + r_s^2}} \right) = 77\text{ }\mu\text{m} \quad (9)$$

この厚さはテープとスプレーの中間である。すべての粒子が堆積したわけではないと推測されるが、

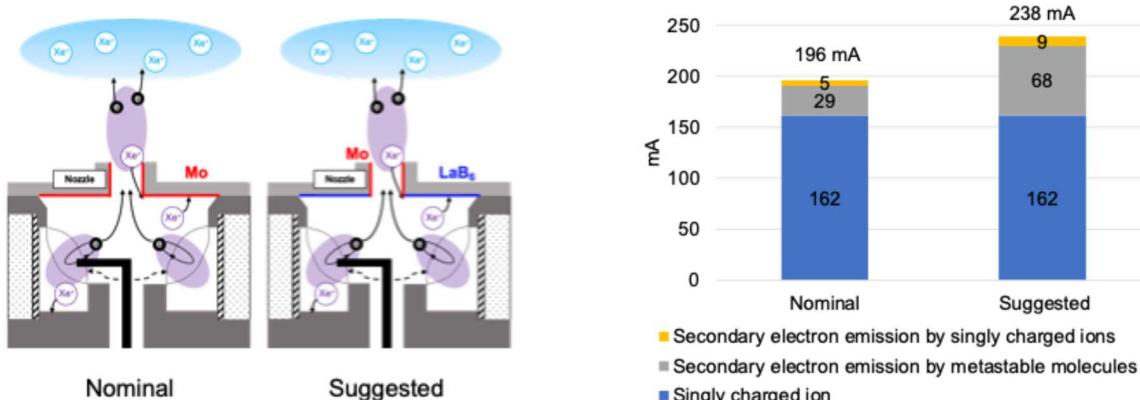


図11 ノミナルと提案モデルの概略（左）と電子電流量のモデル値の比較（右）

テープとスプレーの厚みを考慮すると、I-V 特性は同様の劣化傾向を示すと見るのが妥当といえる。

【実施項目 3：電子放出モデルの応用による性能向上提案】

本研究で構築した電子放出モデルは、電子放出性の低下量を定量的に見積もるだけではなく、将来機のための性能予測にも有用である。式(3)中での二次電子放出係数 γ_+ は式(10)に示す通り、仕事関数 ϕ が低いほど良い傾向であり、放電室の特にプラズマ密度が高い箇所において優先的に低仕事関数材料を配置することで、イオンや励起中性粒子による二次電子電子放出性を向上する可能性があるといえる。

$$\gamma_+ = 0.032(0.78E_1 - 2\phi) \quad (10)$$

図11にノミナルと提案モデルの概略図と、それぞれの電子電流量のモデル値の比較を示す。左図に示すようにノミナルモデルのノズル材料はMoであるが、提案モデルでは放電室内面側は六ホウ化ランタン(LaB6)コーティングとすることで電子放出量の向上を図る。右図は電子放出量の比較を示しており、ノミナルモデルは合計で196 mAの電子電流である。算出条件と同一の条件(キセノン流量0.7 sccm、マイクロ波電力8 W)での実験値は180 mAであり、10%以下の誤差である。内訳は1価イオン電流162 mA、1価イオンによる二次電子電流5 mA、励起中性粒子による二次電子電流29 mAである。一方、提案モデルではもちろん1価イオン電流量は同じであるが、励起中性粒子による二次電子電流の影響が大きく、68 mAまで増加することが見込まれる。同様に1価イオンによる二次電子電流は9 mAとなることが予測され、合計として238 mAと約40 mA=21%の電流値増加が期待できる。



図12 ノミナル(左)と提案モデル(右)のノズル内部の外観比較

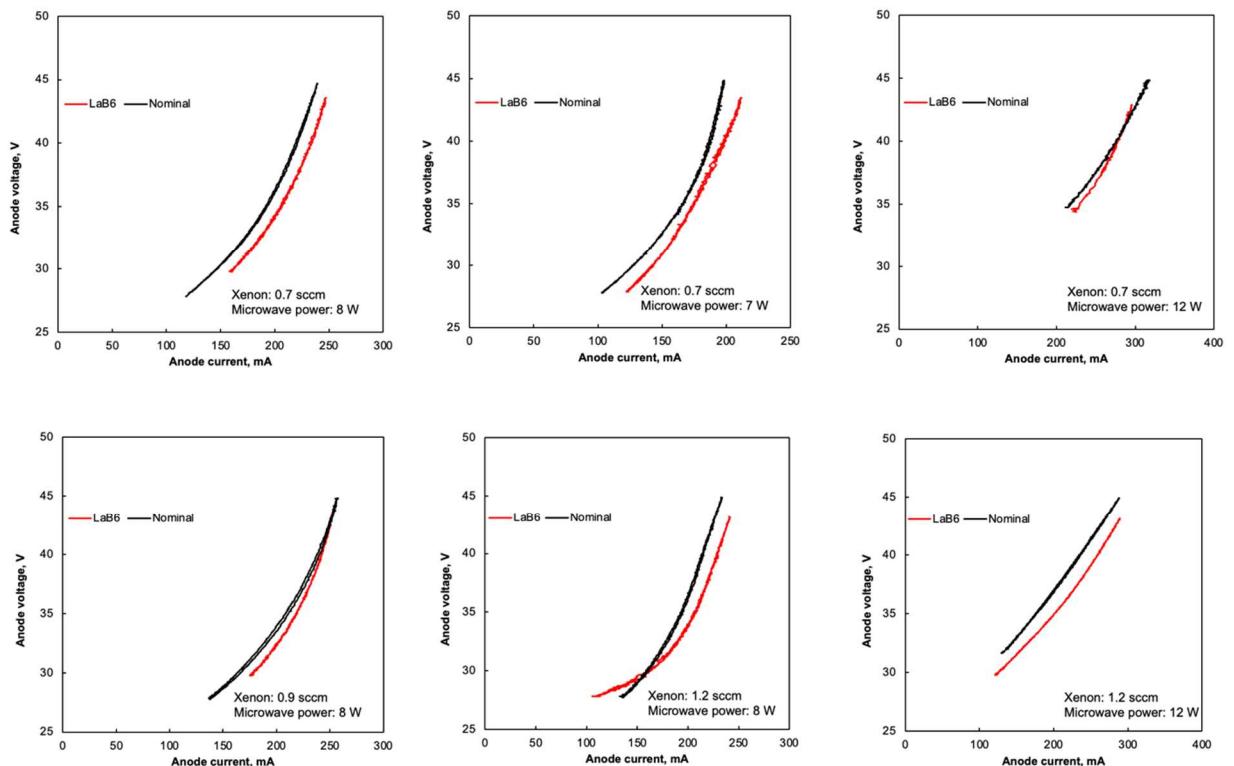


図13 ノミナルと提案モデル(LaB6コーティング)のI-V特性比較

実験的に検証するために、コーティングを用いてノズル表面に LaB6 をコーティングした。図 1-2 に外観を示すように LaB6 をコーティングしたノズルは青色に変色している。これは青紫色である LaB6 が表面に蒸着されたからである。この時、表面抵抗値に有意な差は見られなかった。図 1-3 にキセノン流量とマイクロ波電力をパラメータとした I-V 特性の比較を示す。LaB6 をコーティング場合はパラメータ全体の傾向として 2 V 程度、中和器電圧を低減し、最大で 30 mA 程度の電流増加が確認された。またモデルとの比較となるキセノン流量 0.7 sccm、マイクロ波電力 8 Wにおいて、中和器電圧 35 V の場合に 20 mA の電流増加を確認した。これはモデル値である 40 mA と比較して半分の値であるが妥当であると考える。モデルでは入力値となるプラズマ密度分布をノズルと放電室の 2 個所に離散した点、分光計測によるプラズマ密度の計測誤差が主な誤差要因と考えられる。以上に示すように、電子放出モデルを応用することで、期待される電子放出量の増加を実証した。

・今後の取り組み・まとめ

実施項目 1 で述べたように、本研究では探査機実機での条件よりも高いと予想されるプラズマ密度が分布する環境において PTFE がスパッタされ、ノズル表面をコーティングし中和器電圧が上昇することを確認した。今後は仮説（イ）（ウ）における、イオンエンジン表面を含む探査機表面へ逆流するイオンのエネルギーが増加した場合に、熱制御用材料の表面にスパッタリングが生じ中和器表面へ絶縁性被膜が形成される可能性について、理解を深める必要がある。イオン源-中和器のカップリング条件下で同様の実験を実施し、推進特性や表面性状について経時変化観測を行うことが 1 つのアプローチである。しかし、実機においても数千時間単位での変化として観測された点や、宇宙空間での探査機スケールにおけるプラズマ相互作用を地上試験設備で再現できるかという点に困難があるため、損耗を加速的に発生させる条件の設定や、設備境界条件を考慮した計測を実施する等の工夫が必要である。

またエンジン下流で発生するイオンが宇宙機表面に逆流衝突し表面を損耗すると考えているが、そもそも表面を損耗させうるエネルギーを有するイオンの生成過程について理解を深める必要がある。またそれを踏まえて低減する設計に活かすための研究も並行して進めたい。中和器下流のイオン加熱機構は、イオンエンジン表面を含む宇宙機表面に逆流するイオンの生成元となる可能性が示唆されている。時間分解能を有する分光的計測手法を用いて、イオンエネルギー分布関数の時間発展を取得することでイオンの振動、加熱機構の解明に迫りたいと考えている。このために時間分解レーザ誘起蛍光計測系を構築しており、現在は電気推進器の中では比較的高周波数で振動する中和器イオンの運動に追従し、かつ十分な SN 比でエネルギー分布関数をサンプリングするために光学系を改良している。またここでは同時にイオン密度についても計測されるため、後述の電子放出モデルについてより高精度な性能予測も副産物として可能になると考えられる。

また、本研究では性能劣化を定量的に評価するために構築した電子放出モデルを応用し、ノズルを低仕事関数材料化した結果、有意な性能向上を確認した。したがってノズル以外のプラズマ接触箇所についても仕事関数を制御することでさらなる性能向上を期待できる。

以上のように本研究助成により、イオンエンジンの耐久性や高性能化に関する知見を蓄えることができ、将来の宇宙探査に資する成果を得られた。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- 1 H. Kuninaka, K. Nishiyama, Y. Shimizu, and K. Toki, in 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit (American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004), pp. 2004–3438.
- 2 A. Nono, T. Morishita, S. Hosoda, R. Tsukizaki, and K. Nishiyama, *Acta Astronautica* **212**, 130–138, 2023
- 3 W. Ohmichi, Dissertation, The University of Tokyo (2014).
- 4 B. A. Banks, J. S. Sovey, T. B. Miller, and K. S. Crandall, in International Conference on Electron and Ion Beam Science and Technology, 1978, NASA-TM-78888.
- 5 D. S. Bodas, A. B. Mandale, and S. A. Gangal, *Appl. Surf. Sci.* **245**(1-4), 202–207(2005).
- 6 K. Nishiyama, S. Hosoda, K. Ueno, R. Tsukizaki, and H. Kuninaka, “Development and testing of the Hayabusa2 ion engine system,” *Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.* **14**, Pb_131–Pb_140 (2016).
- 7 R. A. Baragiola and P. Riccardi, “Electron emission from surfaces induced by slow ions and atoms,” in *Reactive Sputter Deposition*, Springer Series in Materials Science, edited by D. Depla and S. Mahieu (Springer, 2008), Vol. 109, p. 43.
- 8 N. Onodera, H. Takegahara, K. Nishiyama, I. Funaki, and H. Kuninaka, “Electron emission mechanism of microwave discharge neutralizer,” *Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.* **49**(564), 27–31 (2001).
- 9 國中, et al. イオンエンジンによる動力航行. コロナ出版, 2006.

・発表論文・特許出願等

<査読論文>

1. Morishita, T., Tsukizaki, R., Nishiyama, K., Effect of Nozzle Contamination on Microwave Discharge Cathode Performance, *AIP Advances*, Vol. 14, 065004, 2024(<https://doi.org/10.1063/5.0206338>)

<国際会議発表>

1. ○Morishita, T., Tsukizaki, R., Nishiyama, K., Theoretical and experimental studies of microwave discharge cathode, 38th International Electric Propulsion Conference, IEPC-2024-382, Toulouse, France, June 2024 (Oral)
2. ○Morishita, T., Tsukizaki, R., Nishiyama, K., Kuninaka, H., Plasma Parameter Measurements of Microwave Discharge Cathode by Optical Diagnostics, 38th International Electric Propulsion Conference, IEPC-2024-708, Toulouse, France, June 2024 (Oral)

<受賞>

1. 国際会議発表 1 が Session Best Paper に選定

研究報告集 第7集

2025年9月1日発刊

発行者 一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

The Samco Foundation

〒612-8443 京都市伏見区竹田藁屋町36番地 サムコ株式会社内

TEL: 075-621-0711 FAX: 075-621-0936

E-mail: samco-stf@samco.co.jp

<https://www.samco.co.jp/foundation/>
