

研究報告集

第 8 集

2026 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8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8回（2024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10回を迎え、第1回から合わせて総勢71名に総額1億4,200万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、年吉 洋 選考委員長（東京大学生産技術研究所 所長 教授）を始め、これまで審査に携わっていただきました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8回目となる研究助成の募集においては、国際情勢の不安定化とAI技術の急速な進展が同時に進み、世界の秩序と社会の在り方が大きく揺れ動く中、全国の大学等高等研究機関、公的研究機関に所属する74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10名の受領者を採択させていただきました。受領者10名の皆様には、2024年9月20日、京都市リサーチパークにて開催した“第8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、当財団の受領者にふさわ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、東京工業大学（現 東京科学大学）元素戦略 MDX 研究センター 名誉教授・特命教授で、物質・材料研究機構の特別フェローの、細野秀雄 様を講師にお迎えした記念講演では、「物質・材料の研究の醍醐味」をテーマに、受領者の皆様へ熱いエールを賜りました。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ございます。皆様の一層のご指導とご支援をお願い申し上げます。

2026年9月

第 8 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 年吉 洋

この度、第 8 回研究助成金の採択者による「研究報告集」を発刊できますことを、誠に喜ばしく存じます。

2024 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て募集を行いました第 8 回研究助成には、大学および公的研究機関に所属する 74 名の研究者から応募があり、8 名の選考委員により厳正な審査が行われました。

申請された研究内容はいずれも質が高く、選考は大変難航いたしましたでしたが、その中から特に独創性および将来性に優れた 10 件を採択いたしました。

採択者の皆様が今後も新たな分野へ積極的に挑戦され、さらなる独創的な研究成果を挙げられることを心より期待申し上げます。

第 8 回 研究助成 選考委員（当時）

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 ※第 8 回当時の選考委員長
辻 理	サムコ株式会社 代表取締役会長
鈴木 彰	京都工芸繊維大学 産学公連携推進センター 特任教授
川上 養一	京都大学 名誉教授
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
年吉 洋	東京大学生産技術研究所 所長 教授
小山二三夫	東京科学大学 科学技術創成研究院 特任教授 東京科学大学 名誉教授
森井 孝	京都大学 成長戦略本部 企画管理部 部長 京都光華大学 健康科学部 客員教授 京都大学 名誉教授

（所属は 2026 年 7 月時点）

目 次

第 8 回 (2024 年度) 研究成果報告書 (10 件)

高分子相分離構造の制御によるプリンタブル有機メモリ開発・・・・・・・・・・	1
物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター	
主任研究員 相見 順子	
原子層堆積技術による HfO ₂ 系強誘電体薄膜/電極のナノ界面設計・・・・・・・・	9
物質・材料研究機構 研究員	
／東京大学 大学院新領域創成科学研究科 客員連携研究員 女屋 崇	
絶縁体 Al ₂ O ₃ 層の p-n 界面挿入による硫化物薄膜太陽電池の高効率化・・・・	18
長岡技術科学大学 電気電子情報系 助教 金井 綾香	
酸化ガリウム半導体極表面の反応性イオンエッチング誘起欠陥の定量・・・・	26
京都工芸繊維大学 電気電子工学系 助教 鐘ヶ江 一孝	
二次元強誘電体メンブレン結晶の作製と機能開発・・・・・・・・・・・・・・	33
大阪大学 大学院工学研究科 教授 菅 大介	
インメモリ光コンピューティングに向けたコバルトアルミフェライト薄膜の開発・・	42
東京科学大学 科学技術創成研究院 未来産業技術研究所 准教授 庄司 雄哉	
分子高精度イオンセンサの実現を目指した電極界面におけるイオン・水とバイオ イオンプローブの構造相関の解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	51
東京科学大学 生命理工学院 准教授 関 貴一	
金属を表面における分子結合部位とするインプリント触媒の開発・・・・・・・・	60
筑波大学 数理物質系 化学域 教授 中村 貴志	
ナノシート電極による植物健康管理システムの創製・・・・・・・・・・・・・・	68
東京科学大学 生命理工学院 教授 藤枝 俊宣	
アレルギーフリー生体吸収性金属のリン酸カルシウムコーティングによる腐食挙動 制御技術の構築・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	81
京都大学 大学院エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻 講師 薮塚 武史	

第 8 回（2024 年度）
研究成果報告書

研究課題 Research Project	高分子相分離構造の制御によるプリンタブル有機メモリ開発 Development of printable organic memory devices based on controlled polymer phase separation		
研究代表者 Research leader	相見 順子 Junko Aimi		
所属機関名 Affiliation	物質・材料研究機構 National Institute for Materials Science	役職名 Position	主任研究員 Senior Researcher

・研究概要 (Abstract)

本研究では、プリンタブルメモリの実現に向け、有機トランジスタ型メモリ（OFETメモリ）における作製プロセスの簡略化と低コスト化を目的に、低分子有機半導体と電荷蓄積ポリマーの相分離を利用したシングルステップの塗布プロセスを提案した。本手法は、デバイス内で電荷輸送および記録機能を担う活性層を一度の塗布により形成することで、従来必要であった真空蒸着などの多層成膜プロセスを不要とする点に特徴がある。成膜条件や材料設計を最適化し、低分子・高分子化合物の相分離と有機半導体の結晶成長を同時に制御することで、高い電荷移動度と安定したメモリ動作を両立する有機メモリ素子の実現に成功した。さらに、種々のp型およびn型有機半導体に適用可能であり、メモリ機能をもつポリマー材料の分子設計の多様性と併せて、材料系の高い汎用性を確認した。簡便な溶液プロセスで作製可能であることから、大面積化やフレキシブルデバイスへの展開が期待できる。

In this study, we propose a single-step solution-based coating process that utilizes phase separation between an organic semiconductor and a charge-trapping polymer, aiming to simplify the fabrication process and reduce the cost of organic field-effect transistor (OFET) memory devices for printable memory applications. In this method, the active layer responsible for charge transport and data storage is formed in a single coating step, thereby eliminating the need for conventional multilayer deposition processes such as vacuum deposition. By optimizing processing conditions and materials design, we achieved simultaneous control of phase separation between small-molecule and polymer components and crystallization of the organic semiconductor, resulting in organic memory devices that exhibit both high charge carrier mobility and stable memory operation. Furthermore, the proposed approach is applicable to both p-type and n-type organic semiconductors, together with the versatility in molecular design of memory polymer materials, demonstrating the versatility of the system. Owing to its simplicity, this solution-based process is expected to achieve large-area fabrication and flexible electronic devices.

・研究目的

有機トランジスタ素子に記録する機能を付与した OFET メモリは、軽量・低コストでフレキシブル基板への実装ができることから、ウェアラブルヘルスケアデバイスや低コスト無線タグなどの IoT デバイスの中核技術として注目されている。OFET メモリ素子は、電荷（電子・ホール）の生成・輸送を担う有機半導体と、電荷を蓄積する記録層を含む多層構造により構成される。メモリ機能の鍵となる記録層には、ゲート電圧印加により有機半導体に誘起される電荷を安定に蓄積することができ、なおかつ多層成膜に適した材料物性が求められる。我々はこれまでに、溶媒に溶かして基板に塗布するだけで記録層を形成できるポリマー材料を開発してきた¹。本材料は、 π 共役分子である金属フタロシアニン分子 (MPc) が絶縁体ポリスチレンで覆われたスターポリマーと呼ばれる高分子材料であり、溶媒に溶かしてスピコートにより成膜すると、MPc 部位がポリマー中に孤立分散した薄膜構造を形成する。この MPc コア部位に安定に電荷を貯めることで孤立分子がフローティングゲートのように働き、OFET 素子に組み込むことで不揮発性メモリとして駆動する²。

本研究では、多層成膜プロセスをさらに簡略化する手法として、低分子有機半導体とスターポリマーの相分離を利用したワンポット溶液プロセスによる成膜手法に着目した。本手法により、メモリ素子の心臓部である活性層をすべて印刷プロセスで形成することで、真空装置や高温処理を必要としない簡便かつ低コストな OFET メモリ素子の作製を実現するとともに、デバイス構造および材料設計の観点からメモリ性能の向上指針を明らかにすることを目的とした。

7・研究内容・成果

電荷を貯めるポリマー材料と有機半導体との相分離構造制御

OFET メモリを作製する際、通常はメモリ層を成膜した後に電荷輸送層を真空蒸着などで積層させる多段階成膜プロセスが必要であるが、低分子と高分子の相分離を利用することで、一度の塗布プロセスにより OFET メモリ素子を作製することが可能となる³。具体的には、亜鉛フタロシアニンコア型スターポリマー (ZnSP) と、可溶性有機半導体である 6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン (TIPS ペンタセン) をオルトジクロロベンゼン (ODCB) に溶解し、基板上にスピコートすると、下層にポリマー、上層に大きな結晶グレインを持つ TIPS ペンタセンが積層した薄膜が形成される。このブレンド薄膜に金電極を蒸着することで、簡便に OFET メモリ素子を構築することができる (図 1)。このような低分子・高分子混合膜における垂直相分離は、熱力学的な駆動力と成膜過程における動力学的要因の組み合わせにより生じることが知られている。本手法の有効性と汎用性を明らかにするとともに、縦方向相分離を活用したメモリ素子の性能向上指針を確立するため、さまざまな有機半導体を用いたデバイス作製と特性評価を行った。

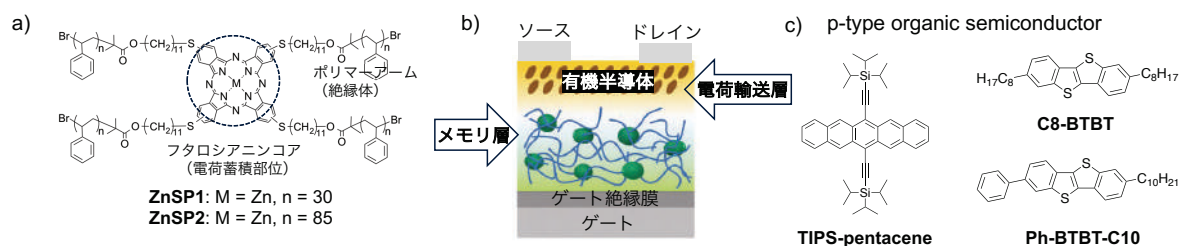


図 1. a) 金属フタロシアニン分子をコアに持つスターポリマーメモリ材料. b) OFET メモリ素子構造. c) 本研究で用いた p 型有機半導体.

1. ブレードコーティングによる相分離構造制御

有機半導体における電荷輸送は、分子間の相互作用が異方的であるため、結晶配列や薄膜のモルフロジーに強く依存する。本研究では、低分子・高分子化合物の垂直相分離と有機半導体の結晶成長を同時に制御し、トランジスタの電荷移動度向上を図るため、本研究助成により導入したブレードコーティング装置を用いて、基板上的溶液をブレードで一定速度により展開することで、均一かつ配向性の高い薄膜の作製を行った。まず、可溶性有機半導体として TIPS ペンタセン、メモリ層ポリマーとして亜鉛フタロシアニンをコアに持つアーム長の異なるスターポリマー (ZnSP1, ZnSP2) および、コアを持たない4分岐ポリスチレン (PS₄) を用いた。有機半導体とポリマーの混合比やコーティング速度、加熱温度、あるいはポリマー分子量が、相分離構造や結晶成長に大きく影響するため、成膜の条件検討を行った。以下に結果の一例を示す。

TIPS ペンタセンと各ポリマーの 1 wt% ODCB 混合溶媒を 80℃に加熱した基板に滴下し、ガラス基板をブレードとして一定速度でスライドさせることで薄膜を作製した (図 2 a)。低速 (0.2 mm min⁻¹) でコーティングした薄膜は、偏光顕微鏡および原子間力顕微鏡観察により、コーティング方向に樹枝状に成長した TIPS ペンタセン結晶を示した (図 2bc)。さらにこの薄膜上に、メタルマスクを利用して金電極を蒸着し OFET メモリ素子を作製した。

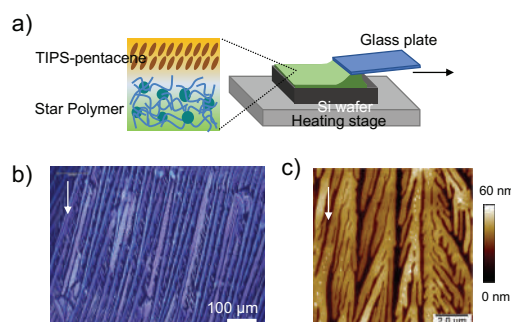


図 2. a)ブレードコーティングによる成膜と薄膜の POM (b)および AFM(c)画像

メモリポリマーと TIPS ペンタセンの混合膜から作製した OFET 素子について伝達特性を図 3 に示す。コーティング方向とチャネル方向が並行のときの電荷移動度は、垂直なものと比較し、平均して 2 桁程度高い値を与えた。また、MPc コア型スターポリマー ZnSP1, ZnSP2 を用いた場合、伝達特性に掃引方向依存の顕著なヒステリシスが観察された。ZnPc コアを持たない PS₄ を用いた場合はヒステリシスが見られないことから、ZnPc コア部位にホールがトラップされていることが分かる。特に、アーム長の短い ZnSP2 では、より多くの電荷がトラップされたことが示唆された (図 3b)。OFET 素子にパルスゲート電圧 ($V_g = -50V$) を 1 秒間印加した前後のしきい値シフト幅 (メモリウィンドウ) は、ZnSP1 で 4.5V、ZnSP2 で平均 21V と見積もられた。さらに、365nm の紫外光を照射しながら正のゲート電圧を印加すると電子トラップにより正のしきい値シフトを示し、両極性トラップ型のメモリ素子となるためメモリウィンドウが倍増することが明らかになった。

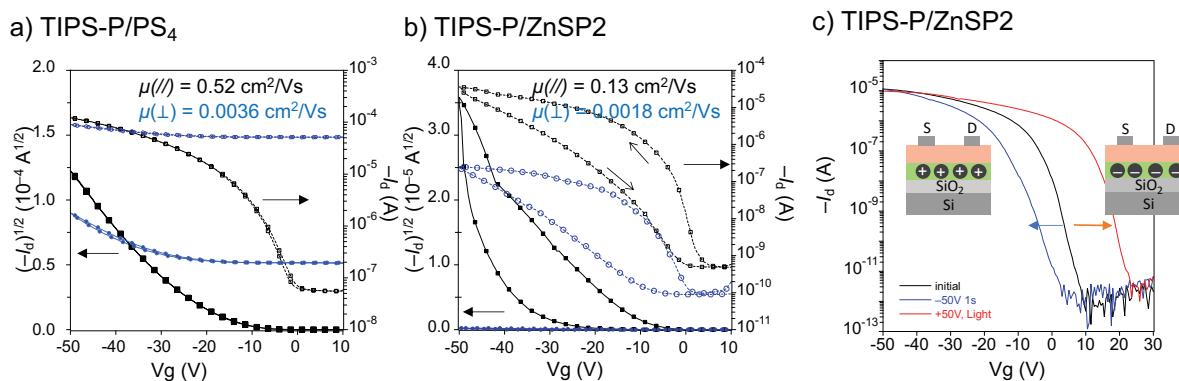


図 3. TIPS ペンタセンとスターポリマー (PS₄(a), ZnSP2(b)) 混合膜から作製した OFET メモリ素子の伝達特性と(c)両極性トラップ型 OFET メモリ

縮環チオフェン系骨格を持つベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体 (C8-BTBT, Ph-BTBT-C10) (図 1c) を有機半導体として用いた場合においても、スターポリマーとの混合溶媒から縦方向相分離を有するブレンド薄膜の形成に成功した。溶媒、基板温度、コーティング速度を系統的に検討した結果、*o*-キシレンを溶媒とし、基板温度 60 °C でブレードコーティングを行うことで、良好な結晶成長が促進され、比較的高い電荷移動度 (Ph-BTBT/ZnSP1: $\mu_{h(max)} = 1.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, C8-BTBT/ZnSP1: $\mu_{h(max)} = 3.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を達成した。BTBT 誘導体を用いた場合、ブレード方向とチャネル方向における電荷移動度の差は 1 桁程度にとどまり、強い配向依存性は見られなかった。これは、AFM 観察において表面が平滑で均一な結晶ドメインが形成されていたことと一致しており、粒界による電荷移動度の減少が抑制されていると考えられる。すなわち、本成膜条件においては、大面積にわたり連続性の高い結晶ネットワークが形成されていることが示唆される。BTBT 誘導体は高い結晶性と強い π - π 相互作用を有することから、ブレードコーティング過程において分子配向が自然に誘発されやすく、安定した電荷輸送経路の形成に寄与していると考えられる。得られたトランジスタ特性およびメモリ特性は、C8-BTBT を ZnSP1 上に真空蒸着して作製した OFET メモリ素子⁴と同等であった。この結果は、溶液プロセスによっても蒸着法に匹敵する高性能有機メモリ素子の作製が可能であることを示している。

2. n 型有機半導体を利用した OFET メモリ素子開発

これまでの研究では、主に p 型の有機半導体を用いた OFET メモリ素子について検討してきた (図 1c)。これらの有機半導体分子は共役系芳香族分子である MPc の HOMO および LUMO エネルギー準位と近接しており、外部電圧による電荷の効率的な移動によりメモリとして機能している。一方で最近、p 型/n 型有機半導体をヘテロ接合したインバータ素子を基盤として、論理回路とメモリ機能を融合したロジック・イン・メモリ素子の開発にも成功した^{4,6}。これらの研究から、MPc コア型スターポリマーは、p 型および n 型有機半導体の双方に対して有効なメモリ層として機能することが明らかになった。そこで本研究では、新たに可溶性の n 型有機半導体を電荷輸送層として用い、MPc コア型スターポリマーとの混合薄膜を利用した OFET メモリ素子の作製とその特性について検討した。通常、n 型有機半導体は酸素や水分に不安定で、電荷移動度も低いのに対し、ベンゾビスチアジアゾール誘導体 TU-3 (図 4a) は大気中でも安定かつ比較的高い電子移動度を示すことが知られている⁷。TU-3 を有機半導体を用いた実験結果を以下に示す。

TU-3 とスターポリマー (ZnSP1, ZnSP2) のクロロホルム溶液 (各 1.5 mg mL^{-1}) を 1:1 で混合し、60 °C で加熱攪拌した後、100nm の酸化膜を持つシリコンウェーハ上にスピコートした。さらに 180 °C で 30 分間真空下にて加熱処理を行い、残存溶媒を完全に除

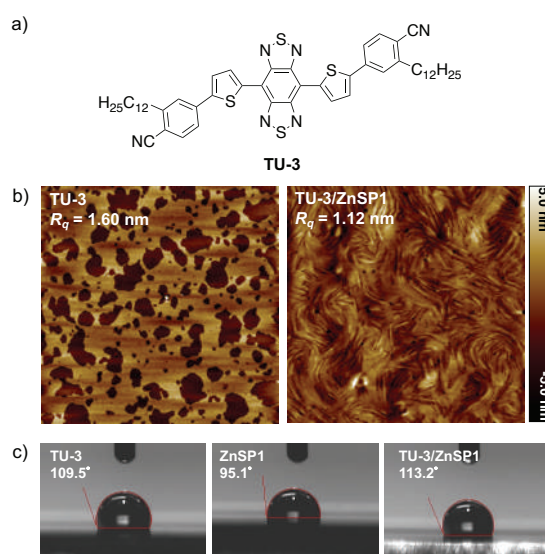


図 4. a) n 型半導体 TU-3 の化学構造, b) スピコート薄膜の AFM 像, c) 薄膜に水滴を滴下した際の接触角測定

去した。得られた薄膜を AFM により解析したところ、ポリマーブレンド膜は TU-3 単独膜とは異なり、平面粗さ (R_q) が 1.12 nm 程度のラメラ状に配向した結晶ドメインを持つ薄膜構造を示した (図 4b)。TU-3、ZnSP1 単独薄膜および TU-3/ZnSP1 ブレンド膜表面に水滴を滴下させ接触角を測定したところ、ブレンド膜はポリマー単独よりも接触角が大きくなっていることから、AFM 観察結果と一致して膜表面に TU-3 が結晶化していることが示唆された。XRD 測定においても、TU-3 が基板に垂直に配向していることを示す結晶ピークが見られた。

TU-3 と ZnSP1 のブレンド膜を用いた OFET メモリ素子の特性を表 1 に示す。いずれの素子も、比較的高い電荷移動度 ($\mu_e \approx 1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示し、良好なトランジスタ特性を示した。この素子に負のゲート電圧 ($V_g = -40 \text{ V}$, 5 s) を印加すると、しきい値は負側にシフトし、続いて正のゲート電圧 ($V_g = +40 \text{ V}$, 5 s) を印加することで、初期状態に回復することが確認された (図 5a)。これらの結果より、可溶性 n 型有機半導体を用いた場合でも、ワンポット溶液プロセスにより、OFET メモリ素子の作製が可能であることが明らかになった。さらに、紫外光照射下で書き込みプロセスを行うことで、メモリウィンドウの増大が確認された。これは、n 型有機半導体 TU-3 に生成した励起子からホールが効率的に ZnPc コアに移動しトラップされるためと考えられる。一方で、書き込み消去のしきい値シフト幅 (メモリウィンドウ) において、ZnSP1 と ZnSP2 の間で顕著な差は認められなかった。アーム長の長さ (分子量の違い) によりポリマー薄膜中の ZnPc コア濃度に差が生じることから、蓄積電荷量の違いがメモリウィンドウに反映されると予想されたが、この要因については今後の検討課題である。また、素子の耐久性についても評価した。書き込みおよび消去を繰り返し行い、 $V_g = 0$ におけるドレイン電流を追跡したところ、メモリ比は約 10^5 を維持し、顕著な劣化は見られなかった (図 5b)。さらに、書き込み後のメモリの保持特性について、オン状態およびオフ状態のドレイン電流は 1.0×10^4 秒にわたり安定に維持された (図 5c)。これは、電荷がポリマー層中に安定にトラップされていることを示唆する。一般に有機材料ではメモリ保持特性の確保が課題となるが、本系ではトラップ部位が絶縁性ポリマーに覆われたスターポリマー構造を有することにより、優れた保持特性を実現している。さらに今回、n 型有機半導体を用いたことで、ゲート電圧を必要としない読み出しが可能となり、省電力動作に有利であることが示された。

表 1. OFETメモリ特性

	$\mu_e \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	I_{on}/I_{off}	$\Delta V_{th} \text{ (V)}$
TU-3	1.73	6.00×10^2	5.76
TU-3/ZnSP1	1.09	6.77×10^4	16.5
TU-3/ZnSP2	0.73	7.87×10^4	17.2

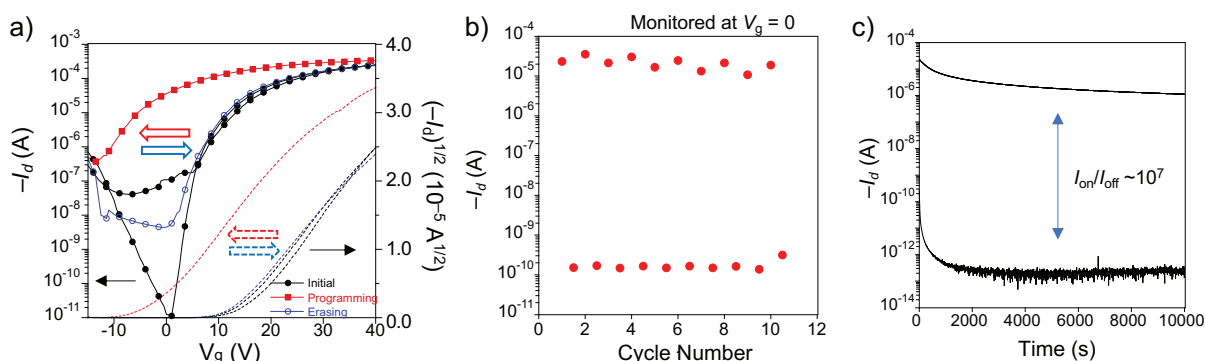
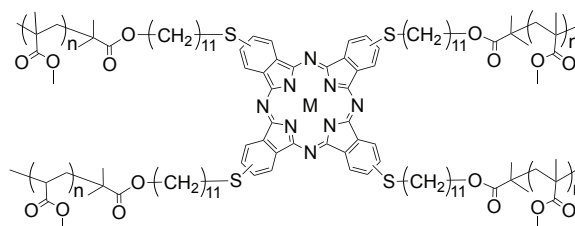


図 5. a) TU-3/ZnSP1 ブレンド膜を用いた OFET メモリ素子の伝達特性. b) 書き込み消去プロセス前後のドレイン電流値 ($V_g = 0$) c) メモリ保持特性.

3. 絶縁体部位の異なるスターポリマー合成とデバイス作製

スターポリマーは、電荷蓄積部位（コア）と絶縁体部位（アームポリマー）から構成され、それぞれを高分子精密合成により自在に設計可能である。アームポリマー部位は、優れた成膜性を付与するとともに、有機半導体を積層する際の基材として、さらには電荷保持のためのブロック層としても重要な役割を担う。本研究では、これまで用いてきたポリスチレンに加え、絶縁性に優れ、高い透明性を持つポリメチルメタクリレート（PMMA）をアームポリマーとする新規スターポリマーを設計・合成し、そのメモリ材料としての有用性について検討した。

まず、フタロシアニンの前駆体であるフタロニトリルを末端に有する PMMA を、原子移動ラジカル重合（ATRP）を用いて合成した。続いて、塩化銅あるいは酢酸亜鉛との環化反応により、それぞれ CuPc、ZnPc をコアとする 4 分岐ポリメチルメタクリレート（ZnSP3, CuSP4）を新たに合成した（図 6）。得られたスターポリマーは、分子量 28.0 kg mol^{-1} 、多分散度（PDI）1.15 を有する緑色固体であり、PS アームを持つスターポリマーと同様に、各種有機溶媒に可溶で良好な成膜性を示した。



ZnSP3: M = Zn, n = 97, Mn = 28,700

CuSP4: M = Cu, n = 97, Mn = 27,800

図 6. MPc コアを持つ PMMA スターポリマー

新たに合成した PMMA スターポリマーと可溶性有機半導体（TIPS ペンタセン、TU-3）とのブレンド薄膜を用いた OFET メモリ素子の作製を行った。ZnSP3 と TIPS ペンタセンの ODCB 混合溶液を基板にスピスコートまたはブレードコートすることで、下層に PMMA スターポリマー、上層に有機半導体が配置された縦方向相分離構造が形成されることを確認した。これは、PMMA の極性に起因する基板表面（SiO₂）のシラノール基との相互作用に加え、低分子と高分子の相分離および結晶成長が同時に進行するためと考えられる。また、TU-3 を用いた場合にも、クロロホルム溶液からのスピスコートにより、スターポリマー上に TU-3 結晶が形成された薄膜の作製に成功した。TU-3 と CuPc コアあるいは ZnPc コアを持つ PMMA スターポリマーブレンド膜を用いて OFET 素子を作製した結果を表 2 に示す。CuSP4 では平均した電荷移動度が $\mu_e = 2.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、良好な動作を達成した。また、書き込み（正のパルスゲート電圧印加）・消去（負のパルス電圧印加）の動作により、しきい値がシフトするメモリ挙動も確認された。絶縁性アームポリマーの物性がメモリウィンドウや電荷保持特性などメモリ動作に与える影響の系統的理解は、メモリ材料設計の最適化に不可欠であり、今後の重要な検討課題である。

表 2. OFET メモリ特性

	$\mu_e (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$\Delta V_{\text{th}} (\text{V})$
TU-3/ZnSP3	0.73	1.28×10^3	12.2
TU-3/CuSP4	2.11	1.58×10^3	10.8

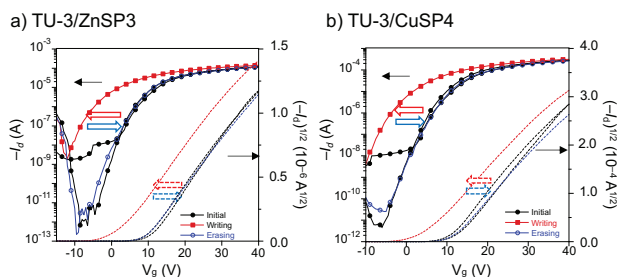


図 7. TU-3/ZnSP3(a)および TU-3/CuSP4(b)ブレンド膜を用いた OFET メモリ素子の伝達特性

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、金属フタロシアニン (MPc) をコアに有するスターポリマーをメモリ層として用いて、塗布プロセスによる OFET メモリ素子の構築を検討した。スターポリマーの分子設計および成膜プロセスの制御により、p 型および n 型有機半導体の双方に適用可能なメモリ動作を実現し、ブレードコーティングを用いた縦方向相分離構造の形成と有機半導体の結晶成長制御を通じて、高い電荷移動度とメモリ機能の両立を達成した。これにより、従来の多層蒸着プロセスに依存しない、低コストかつ簡便なデバイス作製手法としての有効性を示した。また、スターポリマーの分子設計に基づき、電荷蓄積および電荷保持機能を制御し、高いメモリ安定性を持つ有機メモリ開発に成功した。一方で、n 型有機半導体を用いた OFET メモリでの電荷蓄積メカニズムの詳細や、新規合成したメモリ材料の絶縁性ポリマー種の違いがメモリ特性に及ぼす影響については未解明な点が残されており、今後の重要な検討課題である。さらに、薄膜モルフォロジーの再現性の確保によるデバイスの信頼性の向上と、大面積印刷への展開も重要となる。

本手法により作製されるメモリ素子は、大面積印刷のほか、プラスチックや紙などのフレキシブル基板上への直接形成が可能であり、電子回路の印刷による roll-to-roll 方式による連続製造にも適用できる。そのため、設備コストおよび製造コストの大幅な低減が期待され、安価な日用品や医薬品パッケージなどにデータ記録機能を付与するプリンタブルメモリへの応用が見込まれる。今後は、このようなフレキシブル・ウェアラブルデバイスへの展開を進めるとともに、実用化に向けた材料およびプロセスの最適化を図る。また、本研究で開発したメモリ素子は、光照射と電圧印加を組み合わせることで両極性トラップ型のメモリを実現しており、光による記録消去も可能である⁸ことから、フォトメモリとしての応用可能性を示している。光を用いた非接触かつ高速・低消費電力で情報記録・消去が可能であり、新たな高機能メモリ素子としての展開が期待される。特に、光入力の頻度や強さに応じて応答が変化する特性を利用することで、人工シナプスを模倣した素子などのニューロモルフィックデバイスへの展開が期待される。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜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] J. Aimi, C. T. Lo, H. C. Wu, C. F. Huang, T. Nakanishi, M. Takeuchi, W. C. Chen, *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1500300 (2016).
- [2] J. Aimi, P.-H. Wang, C.-C. Shih, C.-F. Huang, T. Nakanishi, M. Takeuchi, H.-Y. Hsueh, W.-C. Chen, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 2724 (2018).
- [3] J. Aimi, T. Yasuda, C. F. Huang, M. Yoshio, W. C. Chen, *Mater. Adv.*, **3**, 3128-3134 (2022).
- [4] D. Panigrahi, R. Hayakawa, X. Zhong, J. Aimi, Y. Wakayama, *Nano Lett.*, **23**, 319 (2023).
- [5] R. Hayakawa, X. Zhong, K. Honma, D. Panigrahi, J. Aimi, K. Kanai, Y. Wakayama, *Nano Lett.*, **23**, 8339 (2023).
- [6] Y. Shingaya, T. Iwasaki, R. Hayakawa, S. Nakaharai, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Aimi, Y. Wakayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 33796 (2024).

- [7] M. Mamada, H. Shima, Y. Yoneda, T. Shimano, N. Yamada, K. Kakita, T. Machida, Y. Tanaka, S. Aotsuka, D. Kumaki, *Chem. Mater.*, 27, 141 (2015).
- [8] X. Zhong, D. Panigrahi, R. Hayakawa, Y. Wakayama, K. Harano, M. Takeuchi, J. Aimi, *J. Mater. Chem. C*, 12, 9642-9651 (2024).

・発表論文・特許出願等

招待講演

1. 電荷を貯めるポリマー材料の精密分子設計, 相見順子, 学術変革領域研究(A)「 π 分子複雑性の追究が紡ぐ機能科学」第4回マッチングワークショップ 2026年2月4日.
2. Functional Polymer Materials for Optoelectronic Applications, Junko Aimi, NIMS-NTU Joint Symposium 2024 Autumn, November 20-21 (2024).

研究課題 Research Project	原子層堆積技術による HfO ₂ 系強誘電体薄膜/電極のナノ界面設計 Nano-interface engineering between ferroelectric HfO ₂ -based thin films and electrodes using atomic layer deposition technique		
研究代表者 Research leader	女屋 崇 Takashi Onaya		
所属機関名 Affiliation	国立研究開発法人物質・材料研究機構 /東京大学大学院新領域創成科学研究科 National Institute for Materials Science /Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo	役職名 Position	研究員 /客員連携研究員 Researcher /Affiliate Researcher

・研究概要 (Abstract)

HfO₂ 系強誘電体材料の実用化へ向けた最大の障壁となっている分極疲労現象の原因を解明するために、TiN/Hf_xZr_{1-x}O₂ (HZO)/TiN キャパシタの分極反転過程における HZO/TiN 界面の化学結合状態を放射光 X 線を用いた硬 X 線光電子分光法により評価した。その結果、HZO/TiN 界面で生じる酸素の移動を伴う電界誘起界面反応が分極疲労現象の原因の一つであることを明らかにした。またこれら結果より、分極疲労を抑制するために、HfO₂ 系強誘電体膜と電極の界面に酸素の動きを抑制するための酸素拡散防止層を挿入したデバイス構造を提案した。さらに、この酸素拡散防止層として、原子層堆積法の特徴を活かして形成した多結晶 ZrO₂ 薄膜を HZO/TiN 界面に挿入することで、分極疲労を抑制しつつ優れた強誘電性を実現することに成功した。以上の結果より、次世代の高性能 HfO₂ 系強誘電体デバイスの実現へ向けて、HfO₂ 系強誘電体薄膜と電極の緻密な界面設計が重要なカギを握っていることが分かった。

To clarify the cause of fatigue phenomenon, which is a major reliability issue that needs to be overcome for ferroelectric HfO₂-based thin films to be used in practical applications, interface reactions at the Hf_xZr_{1-x}O₂ (HZO)/TiN interfaces of TiN/HZO/TiN capacitors during field cycling were evaluated using synchrotron hard X-ray photoelectron spectroscopy. The results revealed that the field-induced interface reaction, accompanied by oxygen migration at the HZO/TiN interface, is one of the origins of fatigue. Based on these findings, we proposed a device structure with a blocking layer for oxygen diffusion at the interface between the ferroelectric HfO₂-based thin film and the electrode to suppress oxygen movement and mitigate fatigue. Furthermore, we successfully achieved higher fatigue resistance as well as superior ferroelectricity by inserting a polycrystalline ZrO₂ thin film, which was deposited using specific conditions of atomic layer deposition method, as a blocking layer for oxygen diffusion. These results demonstrate that precise nano-interface engineering between ferroelectric HfO₂-based thin films and electrodes is a promising approach for the fabrication of high-performance HfO₂-based ferroelectric devices.

・研究目的

HfO₂系強誘電体材料は、HfO₂にSiやZr等の元素を適量ドーピングすることで強誘電性を発現することが2011年に報告されて以降、強誘電体メモリ(FeRAM)や強誘電体トランジスタ(FeFET)等の次世代不揮発性メモリの実用化に向けた新規強誘電体材料として盛んに研究されている[1]。このHfO₂系強誘電体材料は、数nm程度まで薄膜化しても強誘電性を実現できる[2]。また、HfO₂系材料は先端CMOSの高誘電率ゲート絶縁膜として用いられているため、CMOSプロセスとの高い親和性が保証されていることに加えて、原子層堆積(ALD)法による成膜も可能であることから、最先端半導体デバイスに要求される複雑な3次元構造上にも均質膜を形成可能である[3]。

このHfO₂系強誘電体の強誘電相は準安定な直方晶(O)相であると考えられており、HfO₂系薄膜中のO相の形成割合を高めることで、強誘電性の大きさを示す指標である残留分極値が増大することが報告されている[4]。従って、HfO₂系薄膜の結晶化を促進させ、そしてO相の形成を促進・維持させて高い残留分極値を得るために、熱処理条件や添加元素の種類や濃度の最適化、電極や界面層との組み合わせに関する研究が精力的に進められている[5]。

一方、HfO₂系強誘電体を用いた高性能メモリデバイスの実用化へ向けて、書き換え動作時に残留分極値が大きく変動してしまうことが重大な問題となっている。特に、残留分極値が減少する分極疲労現象の改善は急務であるが、この特性劣化のメカニズムは未だ十分に解明されておらず、分極疲労を抑制する指針も不明確である。また、分極疲労が生じる要因の一つとして、HfO₂系強誘電体膜中の酸素欠損(V_O)等の欠陥により分極ドメインがピン止めされる現象が考えられているが、これら欠陥の生成起源を実験的に明らかにした例はない。

そこで本研究では、TiN/HfO₂系強誘電体/TiNキャパシタを作製し、書き換え動作時におけるHfO₂系強誘電体/TiN界面で生じる反応に着目することで、分極疲労の原因とその改善方法を明らかにすることを目的とした。さらに、分極疲労の抑制と高い残留分極値の両立を目指して、HfO₂系強誘電体薄膜と電極の界面に着目した考察に基づいて、ALD法の特徴を活かして作製した界面層の挿入により界面を設計した。

・研究内容・成果

【HfO₂系強誘電体/TiNで生じる界面反応に起因した分極疲労の原因解明とその界面設計指針】

図1に示すように、広い組成範囲や低温プロセスでも強誘電性を実現可能なHf_xZr_{1-x}O₂(HZO)[6]を強誘電体膜として用いたTiN/HZO/TiNキャパシタを作製した。まず、スパッタリング法により膜厚15nmのTiN下部電極(BE-TiN)を形成した。次に、ALD法により膜厚10nmのHZO膜を形成した。ここで、HZO膜のALD有機金属原料としてHfとZrがHf/Zr=1:1の割合で含まれた(Hf/Zr)[N(C₂H₅)CH₃]₄カクテル原料を採用した。実際に作製したHZO膜のHf/Zr組成比は、X線光電子分光法による分析結果より0.4:0.6であった。HZO膜の形成後、400°Cで1分間、N₂雰囲気中で急速加熱(PDA)処理した。最後に、ステンシルマスクを用いたスパッタリング法により膜厚100nmのTiN上部電極(TE-TiN)を形成することで、TiN/HZO/TiNキャパシタを作製した。続いて、同一試料上のTiN/HZO/TiNキャパシタに、各々、初期(10⁰回)、ウェイクアップ(10⁴回)及び分極疲労状態(10⁸回)に対応する分極反転サイクルを印加した。その後、図1に示すとおり、SC1溶液(NH₄OH:H₂O₂:H₂O)を用いた化学洗浄によりTE-TiNを除去した。これら試料のHZO/BE-TiN界面の化学結合状態を放射光X線を用いた硬X線光電子分光法(HAXPES)で評価した。

まず、TiN/HZO/TiN キャパシタの斜入射 X 線回折法 (GI-XRD) による結晶構造解析より、400°C の PDA 処理により PDA 処理前にアモルファス構造であった HZO 膜は結晶化しており、強誘電相である O 相が優先的に形成されていることが分かった。また、分極・電界 ($P-E$) 特性より、強誘電性に由来する明瞭なヒステリシスループを示した。

図 2 に、TiN/HZO/TiN キャパシタの書き換え回数とスイッチングに伴う残留分極 (P_{sw}) 値の関係を示したエンデュランス特性を示す。TiN/HZO/TiN キャパシタは、 10^4 回程度まで分極反転回数の増加に伴い P_{sw} 値が増大するウェイクアップ特性を示した。また、このウェイクアップ効果により、 10^4 回後の P_{sw} 値は 10^0 回後の初期値に対して約 34% 増加した。一方、分極反転回数を 10^4 回以上に増加させると P_{sw} 値が減少する分極疲労特性を示し、 10^8 回後の P_{sw} 値は 10^4 回後に示した最大 P_{sw} 値と比べて約 40% 減少した。以上より、本研究で作製した TiN/HZO/TiN キャパシタは明瞭なウェイクアップ及び分極疲労特性を示すことが分かった。

次に、これら分極反転サイクルを印加した TiN/HZO/TiN キャパシタの TE-TiN を除去し、放射光 X 線を用いた HAXPES により HZO/BE-TiN 界面の化学結合状態を評価した。図 3 に、各々、初期、ウェイクアップ及び分極疲労状態に対応する、 10^0 、 10^4 及び 10^8 回の分極反転サイクルを印加した試料の HAXPES Ti 1s スペクトルを示す。ここで、これらスペクトルは 4966 eV 付近の Ti-N 結合由来のピーク強度で規格化した。 10^0 回後の初期状態を含む全てのスペクトルで Ti-N 結合に由来するピークよりも高結合エネルギー側の 4969 eV 付近に Ti-O 結合に起因するピークが確認された。これは、 10^0 回後の初期の状態でも、HZO/BE-TiN 界面に TiO_xN_y 層が形成されていることを示唆している。我々の先行研究より、熱処理中の ALD-HZO 膜と BE-TiN の間の界面反応は 400°C の PDA 条件では無視できるほど小さいことが分かっている[7]。従って、この TiO_xN_y 層は、ALD-HZO 膜の成膜前における大気中の酸素による TiN 基板最表面の酸化反応や、ALD-HZO 膜の成膜過程における酸化プロセスで形成されたと考えられる。 10^4 回後のウェイクアップ後の Ti 1s スペクトルは初期

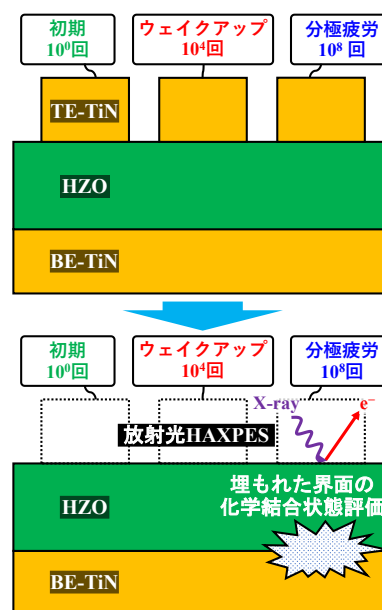


図 1. TiN/HZO/TiN キャパシタの模式図。HZO/BE-TiN 界面の化学結合状態は放射光 X 線を用いた HAXPES により評価した。

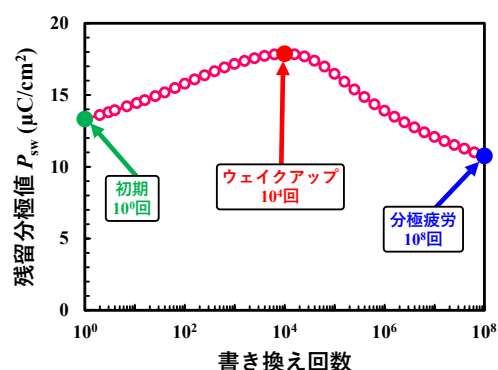


図 2. TiN/HZO/TiN キャパシタのエンデュランス特性

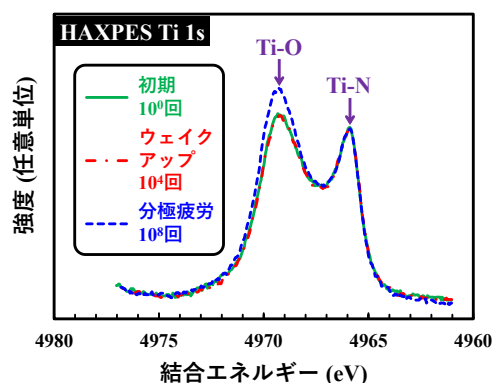


図 3. 分極反転サイクルを印加した HZO/BE-TiN 試料の HAXPES Ti 1s スペクトル。

状態と同じ形状であった。従って、ウェイクアップ過程では HZO/BE-TiN 界面で界面反応は起こっておらず、初期に形成された TiO_xN_y 層に変化がないことが分かった。10⁸ 回後の分極疲労状態では初期及びウェイクアップ後の場合と比べて Ti-O 結合に起因するピーク強度が増大した。また、Ti-N と Ti-O 結合由来のピークの間が存在するピークを TiO_xN_y 結合起因のピークと仮定して Ti 1s スペクトルを解析した。その結果、初期からウェイクアップ過程までは各々のピーク面積比に大きな変化がないのに対して、分極疲労状態では、初期及びウェイクアップ後の場合と比べて TiO_xN_y 及び Ti-O 結合に起因するピーク面積が増加していることが分かった。従って、分極疲労過程では、HZO/BE-TiN 界面で生じた界面反応により HZO 膜に接する BE-TiN の最表面が酸化されたことで、初期状態に形成されていた TiO_xN_y 界面層が増膜及び酸素リッチ化したと考えられる。

以上の結果から、分極反転サイクル増加に伴う P_{sw} の変動と HZO/TiN 界面で生じる界面反応の関係について、図 4 に示す模式図を用いて考察する。まず、ウェイクアップ過程では、HZO/TiN 界面での界面反応は確認されなかった。従って、ウェイクアップ過程における P_{sw} の増加は、HZO/TiN 界面ではなく、主に HZO バルク内部で生じる変化に伴うものであることが分かった。故に、これらウェイクアップ効果は、電界印加により HZO 膜中の V_O 等の欠陥の分散によりピン止めされていた分極ドメインが解放されることや、正方晶相等の非強誘電相から強誘電相である O 相へ相転移することに起因すると考えられる[8,9]。一方、分極疲労過程では、分極反転サイクルの増加に伴い HZO/TiN 界面で TiN 最表面の酸化反応が進行し、HZO/TiN 界面に形成された TiO_xN_y 界面層が増膜及び酸素リッチ化した。TiN は界面を形成する酸化物材料から酸素を奪って TiO_x や TiO_xN_y 界面層を容易に形成するスカベンジングという性質を有する[10]。また、HZO 膜は O 相の単位格子内の酸素が移動することで分極特性を示すことから、この TiN 最表面の酸化反応には電界誘起によって移動した HZO 膜中の酸素が寄与していると考えられる。従って、書き換え動作時に HZO 膜中の酸素が TiN に奪われたことで HZO 膜中に新たに V_O が形成され、これら V_O により分極ドメインがピン止めされたことで P_{sw} が減少したと解釈できる。以上より、HZO 膜の分極疲労現象には書き換え動作時における HZO/TiN 界面での酸素の授受を伴う界面反応が関与していることが分かった。

またこれらの結果より、HZO 膜の分極疲労を抑制するためには書き換え動作時に HZO/TiN 界面で生じる酸素の動きを伴う界面反応を制御することが重要であると考えた。そこで本研究では、HZO/TiN 界面で生じる界面反応を抑制するための手法の一つとして、図 5 に示すとおり、酸素の動きを抑制する酸素拡散防止層を HZO/TiN 界面に意図的に挿入した MFM キャパシタ構造を考案した。

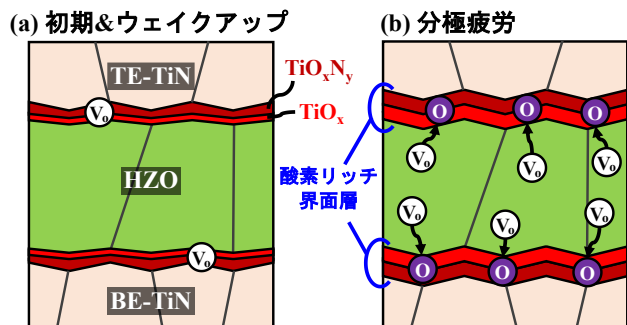


図 4. TiN/HZO/TiN キャパシタの(a)初期及びウェイクアップ過程と(b)分極疲労過程の模式図。

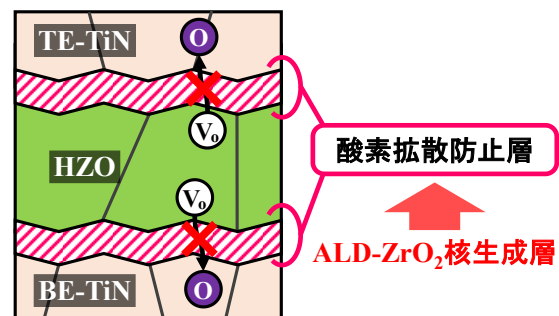


図 5. 分極疲労を抑制するために酸素拡散防止層を用いて界面設計した TiN/HZO/TiN キャパシタの模式図。

【ALD-ZrO₂核生成層を酸素拡散防止層として用いた HfO₂系強誘電体/TiN 界面の界面設計】

図 5 に示した界面設計指針に基づいて、分極疲労を抑制して且つ高い残留分極値を実現するために、TE-TiN/HZO 及び HZO/BE-TiN の両界面に HZO 膜の強誘電相である O 相の形成を促進・維持する役割を担う ALD-ZrO₂ 核生成層 [11,12] を酸素拡散防止層として挿入した TiN/ZrO₂/HZO/ZrO₂/TiN (w/ZrO₂) キャパシタを作製した(図 6)。ここで、HZO 膜は ALD 法による成膜後にアモルファス構造であるのに対して、ALD-ZrO₂ 核生成層は ALD 有機金属原料として (C₅H₅)Zr[N(CH₃)₂]₃ を用いることで ALD 法による成膜後でも結晶化し、HZO 膜の強誘電相である O 相と格子整合性の高い結晶相を形成するという特徴を有する。また、この ALD-ZrO₂ 核生成層は 2 nm という極薄膜であっても結晶化しており、HZO 膜の O 相の形成の促進・維持に効果があることが分かっている[11]。従って、w/ZrO₂ キャパシタの ALD-ZrO₂ 核生成層の膜厚は 2 nm とした。これらキャパシタは、TE-TiN 形成前に 600°C で 1 分間、N₂ 雰囲気中で PDA 処理した。比較用試料として、ALD-ZrO₂ 核生成層なしの TiN/HZO/TiN (w/o) キャパシタを用意した(図 6)。

図 6 に、w/o 及び w/ZrO₂ キャパシタの P - E 特性を示す。ALD-ZrO₂ 核生成層の有無に関わらず、どちらのキャパシタも強誘電性に起因したヒステリシスループを示した。両者の残留分極($2P_r = P_r^+ - P_r^-$)値を比較すると、w/ZrO₂ (29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) は w/o (12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) と比べて約 2.4 倍大きな $2P_r$ 値を示すことが分かった。また、GI-XRD による結晶構造評価より、どちらの HZO 膜も結晶化していることが確認されたが、w/ZrO₂ の方が w/o と比べて O 相に起因する結晶ピーク強度が強いことが分かった。これは、HZO の O 相と格子整合性の高い結晶相を有する ALD-ZrO₂ 薄膜をアモルファスの ALD-HZO 膜の核生成層として利用したことで、PDA 処理過程で HZO 膜中の O 相の形成が促進・維持されたためであると考えられる。従って、w/ZrO₂ では HZO 膜中の O 相の割合を高めることができた結果として高い $2P_r$ 値が得られたことが分かった。

図 7(a)に、w/o 及び w/ZrO₂ キャパシタのエンデュランス特性を示す。w/ZrO₂ キャパシタは、前述のとおり初期状態で w/o と比べて 2 倍以上大きな P_{sw} 値を示しているために、10⁸ 回後まで高い P_{sw} 値を維持した。両者の分極疲労による減少率を比較するために、初期状態の P_{sw} 値で規格化した値を図 7(b)に示す。w/o は w/ZrO₂ キャパシタと比べてウェイクアップ効果による P_{sw} 値の上昇率が大きいように見える。これは、w/o

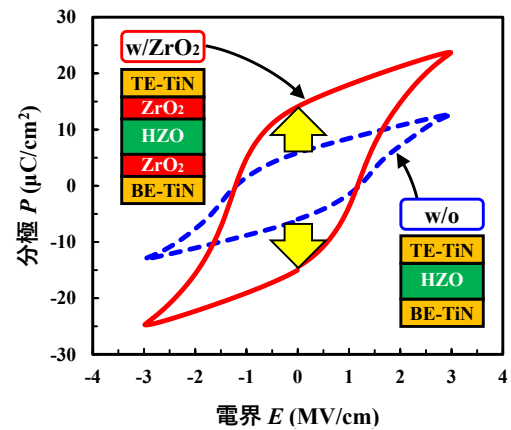


図 6. w/o 及び w/ZrO₂ キャパシタの P - E 特性。

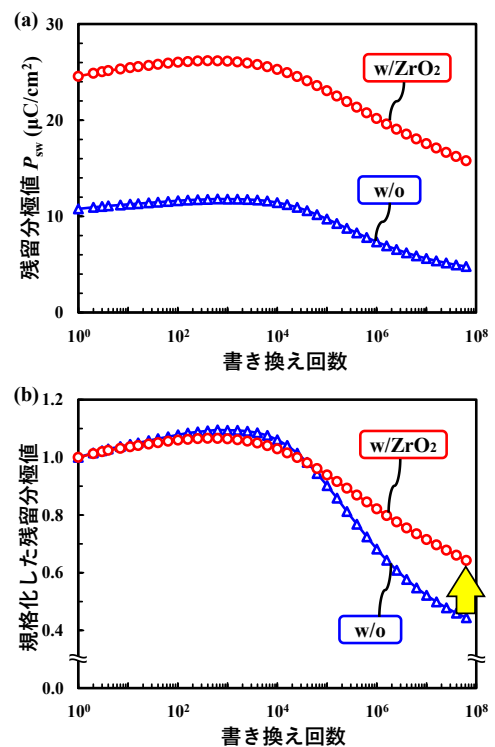


図 7. w/o 及び w/ZrO₂ キャパシタの (a)エンデュランス特性及び(b)初期の P_{sw} 値で規格化した値。

では w/ZrO_2 と比べて HZO 膜中に占める O 相の割合が低く、非強誘電相の割合が高いために、電界誘起により HZO バルク内部で非強誘電相から強誘電相である O 相への相転移が起こりやすくなっていたためであると推測できる。一方、最大 P_{sw} 値を示した約 10^3 回後から 10^8 回後まで分極疲労により減少した P_{sw} 値の割合を比較すると、 w/o では約 52% の減少率だったのに対して、 w/ZrO_2 では約 33% に抑制できていることが分かった。これは、図 5 に示したとおり、HZO/TiN 界面へ挿入した ALD- ZrO_2 核生成層が酸素拡散防止層の役割を担い、結果として HZO/TiN 界面で生じる酸素の移動を伴う界面反応を抑制できたことを示唆している。

また、我々はこれまでに、TiN/HZO/TiN キャパシタの BE-TiN 最表面を ALD-HZO 膜の形成前に O_2 プラズマ処理により意図的に酸化することで、HZO/BE-TiN 界面に酸素リッチな TiO_xN_y 層が形成され、分極疲労が改善することを報告した。これは、HZO/BE-TiN 界面に形成された酸素リッチな TiO_xN_y 層が書き換え動作時に酸素拡散防止層としてはたらく、HZO/BE-TiN 界面での界面反応が抑制されたことを示唆しており、図 5 の考察を支持する結果が得られている。また、両者の $2P_r$ 値は O_2 プラズマ処理による BE-TiN 最表面の酸化の有無に関わらず同等の値を示しており、ウェイクアップ効果による P_{sw} の増加率にも差が見られなかった。これは、ウェイクアップには界面の状態が大きく影響していないことを示唆しており、図 4 に示した本研究の考察内容と整合する。

従って、図 5 に示すとおり、HZO/TiN 界面に酸素拡散防止層の役割を担う酸化膜を意図的に挿入することで、疲労特性を効果的に抑制できることが分かった。また、この酸素拡散防止層として、HZO 膜の強誘電相である O 相の形成を促進・維持する役割を担う ALD- ZrO_2 核生成層を用いることで、分極疲労の抑制だけではなく高い残留分極値も同時に実現できることが分かった。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、まず、TiN/HZO/TiN キャパシタの分極反転サイクルの増加に伴う HZO/BE-TiN 界面の化学結合状態を放射光 X 線を用いた HAXPES により評価した。初期状態からウェイクアップ過程までは HZO/TiN 界面に変化がなかったのに対して、分極疲労過程では、HZO/TiN 界面で HZO 膜に接する TiN 最表面の酸化反応が進行し、 TiO_xN_y 界面層の増膜や酸素リッチ化していることが分かった。従って、書き換え動作時に HZO 膜から TiN 側へ酸素が奪われ、HZO 膜に新たに V_O が形成されたことが分極疲労現象の原因の一つであると結論した。また、これら結果より、分極疲労を抑制するためには HZO 膜と電極の間に酸素の動きを抑制するための酸素拡散防止層を挿入することが有効であることが分かった。さらに、この酸素拡散防止層として、ALD- ZrO_2 核生成層を用いることで、分極疲労の抑制と高い $2P_r$ 値の両立に成功した。以上の結果より、 HfO_2 系強誘電体を用いた高性能メモリデバイスを実用化する上で、 HfO_2 系強誘電体薄膜と電極の界面設計が重要な役割を担うことが明らかとなった。

一方、本研究で提案した界面設計では分極疲労を完全には抑制できていないのが現状である。そこで、分極疲労に繋がる電界誘起界面反応を抑制するための決定因子を調べることで、界面設計指針をより明確化する。また、本研究で明らかにした界面反応に起因した V_O の生成による分極ドメインのピン止め現象は分極疲労メカニズムの一つであり、電極との界面または HZO バルク内部で生じる別の分極疲労メカニズムが存在する可能性も残されている。そこで、今後は新たな分極疲労メカニズムを解明するために電極との界面だけではなく、HZO バルク内で生じる現象にも着目して研究を進めることで、界面のみならずデバイス構造全体を含めた設計指針の構築を目指す。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜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。また、日頃よりご支援・ご協力いただいている共同研究者・スタッフの皆様に深く感謝いたします。

・参考文献

- [1] T. S. Böske et al., *Appl. Phys. Lett.* 99, 102903 (2011).
- [2] K. Toprasertpong et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 51137 (2022).
- [3] J.-H. Kim, T. Onaya et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* 5, 4726 (2023)
- [4] X. Sang et al., *Appl. Phys. Lett.* 106, 162905 (2015).
- [5] J. P. B. Silva et al., *APL Mater.* 11, 089201 (2023).
- [6] J. Müller et al., *Appl. Phys. Lett.* 99, 112901 (2011).
- [7] T. Onaya et al., *Solid-State Electron.* 210, 108801 (2023).
- [8] M. Pešić et al., *Adv. Funct. Mater.* 26, 4601 (2016).
- [9] S. Nittayakasetwat et al., *Solid-State Electron.* 204, 108639 (2023).
- [10] T. Ando, *Materials* 5, 478 (2012).
- [11] T. Onaya et al., *Appl. Phys. Express* 10, 081501 (2017).
- [12] T. Onaya et al., *APL Mater.* 7, 061107 (2019).

・発表論文・特許出願等

【発表論文】

- [1] **T. Onaya** and T. Nabatame, “Interface engineering of HfO₂-based ferroelectric devices for crystal phase control and enhanced ferroelectricity using atomic-layer-deposited ZrO₂ nucleation layers”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Accepted, March 2026. (*Progress Review*)

他 投稿済み(査読中)1 件

【招待講演】

- [1] **女屋 崇**, “強誘電性の向上へ向けた HfO₂ 系強誘電体薄膜と電極の界面設計の重要性”, 電気学会 C 部門 電子材料研究会 マルチ機能デバイス実現に向けた材料、プロセス・評価技術の開拓, 大阪, 関西大学 梅田キャンパス, 2025 年 11 月.
- [2] **T. Onaya**, “Interface Engineering for Crystal Phase Control and High Fatigue Resistance in Ferroelectric HfO₂-Based Thin Films”, 2025 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices –Science and Technology– (IWDTF 2025), Miyagi, Japan, November 2025.
- [3] **T. Onaya**, “Impact of Ferroelectric Hf_xZr_{1-x}O₂/TiN Interface Design on Ferroelectricity and Fatigue Behavior of Metal-Ferroelectric-Metal Capacitors”, 248th ECS Meeting, Chicago, Illinois, USA, October 2025.
- [4] **女屋 崇**, “原子層堆積法を用いた薄膜形成プロセスにおける酸化剤の重要性”, 日本オゾン協会 第 34 回年次研究講演会, 東京, 2025 年 6 月.

- [5] 女屋 崇, “原子層堆積法を用いた薄膜・界面設計による HfO_2 系強誘電体材料の結晶構造制御”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 千葉, 2025 年 3 月.
(第 2 回応用物理学会シリコン系半導体エレクトロニクス若手奨励賞 受賞記念講演)
- [6] 女屋 崇, “ HfO_2 系強誘電体薄膜/電極の界面設計による結晶構造制御”, Controlled growth and characterization 研究会 2024-II, 大阪, 2024 年 12 月.
- [7] T. Onaya and K. Kita, “Understanding of oxidant gas effect on crystal structure and ferroelectricity of atomic layer deposited $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ thin films using synchrotron X-ray analysis”, 37th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2024), Kyoto, Japan, November 2024.
- [8] T. Onaya and Koji Kita, “Design of Ferroelectric $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Thin Films by Atomic Layer Deposition”, 1st Asia-Pacific Atomic Layer Deposition Conference (AP-ALD 2024), Shanghai, China, October 2024.

【学会発表】

- [1] 高久 理名, 女屋 崇, 喜多 浩之, “最表面に ZrO_2 層を有する強誘電性 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜の結晶相の深さ方向分布の理解”, 第 73 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2026 年 3 月.
- [2] 車 浩銘, 女屋 崇, 田村 敦史, 石井 政輝, 高 洋志, 喜多 浩之, “ALD-HZO 薄膜の低温結晶化における H_2O_2 酸化剤の H_2O 酸化剤に対する本質的優位性, 電子デバイス界面テクノロジー研究会 ー材料・プロセス・デバイス特性の物理ー (第 31 回研究会), 静岡, 2026 年 1 月.
(安田幸夫賞 ポスター講演)
- [3] 高久 理名, 女屋 崇, 喜多 浩之, “強誘電 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜における最表面 ZrO_2 層駆動の結晶化促進メカニズムの理解”, 電子デバイス界面テクノロジー研究会 ー材料・プロセス・デバイス特性の物理ー (第 31 回研究会), 静岡, 2026 年 1 月.
- [4] H. Che, T. Onaya, A. Tamura, M. Ishii, H. Taka, and K. Kita, “Impacts of oxidant selection and oxidant exposure time in ALD growth on crystallization of as-deposited HZO thin films”, 2025 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices –Science and Technology– (IWDTF 2025), Miyagi, Japan, November 2025.
(Young Researcher Award)
- [5] R. Takahisa, T. Onaya, and K. Kita, “Role of the Topmost ZrO_2 Layer in Controlling the Crystal phase of $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ Nanolaminate Thin Films”, 24th Conference on “Insulating Films on Semiconductors” (INFOS 2025), Granada, Spain, June 2025.
- [6] H. Che, T. Onaya, M. Ishii, H. Taka, and K. Kita, “Impurity reduction in atomic-layer-deposited $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films using H_2O_2 as an oxidant to enhance the crystallization at low temperature”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 千葉, 2025 年 3 月.
- [7] 高久 理名, 女屋 崇, 喜多 浩之, “ $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ ナノラミネート薄膜の結晶化過程における ZrO_2 最表面層の重要な役割”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 千葉, 2025 年 3 月.
- [8] 車 浩銘, 女屋 崇, 石井 政輝, 高 洋志, 喜多 浩之, “ALD 酸化剤への H_2O_2 の適用による $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜の低温結晶化の促進, 電子デバイス界面テクノロジー研究会 ー材

料・プロセス・デバイス特性の物理－（第 30 回研究会），静岡，2025 年 1 月．

- [9] H. Che, **T. Onaya**, M. Ishii, H. Taka, and K. Kita, “Low-temperature crystallization of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films fabricated using H_2O_2 as the ALD oxidant”, 1st Asia-Pacific Atomic Layer Deposition Conference (AP-ALD 2024), Shanghai, China, October 2024.

研究課題 Research Project	絶縁体 Al_2O_3 層の p-n 界面挿入による硫化物薄膜太陽電池の高効率化 Improving the Efficiency of Sulfide Thin-Film Solar Cells by Inserting an Insulating Al_2O_3 Layer at the p-n Interface		
研究代表者 Research leader	金井 綾香 Ayaka Kanai		
所属機関名 Affiliation	長岡技術科学大学 電気電子情報系 Nagaoka University of Technology	役職名 Position	助教 Assistant Professor
共同研究者 Collaborator	今原 大成 Taisei Imahara		
所属機関名 Affiliation	長岡技術科学大学 電気電子情報系 Nagaoka University of Technology	役職名 Position	大学生 Student
共同研究者 Collaborator	奥島 大翼 Daisuke Okushima		
所属機関名 Affiliation	長岡技術科学大学 電気電子情報系 Nagaoka University of Technology	役職名 Position	大学生 Student

・研究概要 (Abstract)

本研究では、硫化物薄膜太陽電池 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3(\text{CTS})$ の低電圧要因である p-n 界面再結合の抑制を目的に、自作した原子層堆積(ALD)装置で絶縁体 Al_2O_3 薄膜を形成し、p-n 界面へ数 nm の挿入層として導入した。成膜位置を限定して膜厚制御条件を最適化し、基板加熱なしでアモルファス状 Al_2O_3 を再現良く成膜できることを確認した。得られた条件で $\text{Al}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CTS}/\text{Mo}/\text{SLG}$ 構造の太陽電池を作製したところ、 Al_2O_3 膜厚が 3-4 nm で短絡電流密度が増加し、開放電圧と曲線因子が概ね一定のまま変換効率が最大となることを見出した。界面再結合低減が開放電圧に反映されるという当初想定に対し、光生成キャリアの回収効率が主に変化した可能性が示唆された。本成果より、界面絶縁層挿入プロセスが硫化物薄膜太陽電池の界面設計指針に繋がる知見を得た。

In this study, we aimed to suppress p-n interface recombination, a key origin of the low open-circuit voltage in CTS sulfide thin-film solar cells. An amorphous Al_2O_3 interlayer was deposited using a self-built ALD system and introduced at the p-n interface. By optimizing the deposition position, we established reproducible thickness control without substrate heating. CTS devices with the structure $\text{Al}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CTS}/\text{Mo}/\text{SLG}$ were then fabricated. The short-circuit current density increased at an Al_2O_3 thickness of 3–4 nm, leading to the highest conversion efficiency while the open-circuit voltage and fill factor remained nearly unchanged. These results suggest that the interlayer mainly modulates photogenerated carrier collection rather than directly improving open-circuit voltage via reduced interface recombination. Overall, this work provides practical insights for interface engineering in sulfide thin-film solar cells using insulating interlayers.

・研究目的

長期的なエネルギーの安定供給とカーボンニュートラルの両立に向けて、再生可能エネルギーを主要電源として社会実装する動きが加速している。その中でも太陽光発電は、地球に無尽蔵に降り注ぐ太陽光を利用できる点に加え、風力などと比べて地域偏在性が小さく、設置場所の自由度が高いという利点を有する。このため、送配電網の整備が困難な未電化地域における分散型電源としても有望であり、災害時のレジリエンス向上の観点からも重要性が高まっている。さらに近年、環境負荷低減や資源制約に対する社会的関心が一層高まっていることから、無毒・安価・高効率の3要素を同時に満たす革新的な環境調和型太陽電池の実現が強く求められている。

このような背景のもと、地殻中に豊富で無毒な元素のみから構成され、可視光を効率良く吸収できる硫化物系 p 型半導体 Cu_2SnS_3 (CTS) が次世代太陽電池用光吸収層として注目されている。しかし、CTS を用いた太陽電池のエネルギー変換効率は理論効率と比較して依然として低く、高効率化が深刻な課題となっている。現状、CTS 太陽電池で得られる短絡電流は理論値の約 7 割程度に達している一方、開放電圧は約 5 割程度に留まっており、変換効率向上のためには電圧の改善が不可欠である。電圧が低い要因の一つとして、p 型半導体(光吸収層)と n 型半導体(バッファ層/透明導電膜)との界面(以下、p-n 界面)において、電子と正孔が欠陥準位を介して再結合してしまうことが挙げられている(図 1(a))。そこで本研究では、p-n 界面における再結合を抑制するために、電子(n 型透明導電膜側)と正孔(p 型光吸収層側)の物理的距離を離すことで界面欠陥準位での再結合確率を下げることが有効ではないかと考えた。具体的には、p-n 界面に極薄の絶縁層を導入することでキャリアの物理的距離を広げ、再結合中心からキャリアを遠ざける障壁として機能させることで、電圧の改善が期待できる。しかしながら、挿入層の膜厚が過剰になるとキャリア輸送を阻害する恐れがあるため、原子層レベルでの精密な膜厚制御が必須となる。以上を踏まえ、本研究では原子層レベルで膜厚を制御し、平坦かつ緻密な薄膜形成が可能な原子層堆積(ALD)装置を自作し、p-n 界面に原子数層程度の Al_2O_3 層を挿入することで、CTS 太陽電池の開放電圧ならびに変換効率の向上を目指した(図 1(b))。

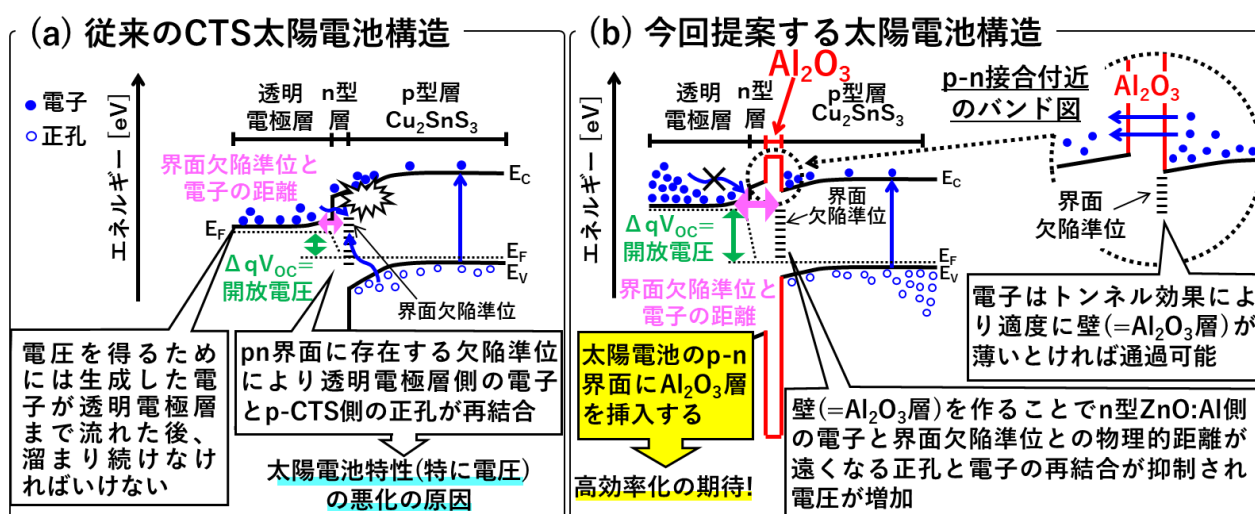


図 1 (a) 従来の CTS 太陽電池構造、(b) 提案する Al_2O_3 層挿入型 CTS 太陽電池構造。

・研究内容・成果

1. Al_2O_3 薄膜の成膜条件検討

図 2 に、(a)作製した ALD 装置の概要および(b)実際の装置の写真、(c)成膜レシピの一例をそれぞれ示す。本実験では、前駆体としてトリメチルアルミニウム(TMA: $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$)、酸素源には H_2O を使用し、図 2(a)(b)のような構成の ALD 装置を用いた。 Al_2O_3 成膜時の N_2 流量は ~ 30 sccm、基板加熱温度は室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 、ガスライン温度は $\sim 120^\circ\text{C}$ とした。さらに、 Al_2O_3 試薬温度は、TMA 源および H_2O 源のいずれも室温とした。成膜時のバルブ開閉時間は、TMA 源 0.02 s、 H_2O 源 0.12 s とし、各パージ時間は 10 s とした(図 2(c))。これらの条件は、複数の成膜条件を検討した結果として決定したものであるが、詳細は本報告書では割愛する。成膜した Al_2O_3 薄膜の評価には、結晶構造解析として X 線回折(XRD: XRD-7000, Shimadzu)を用い、膜厚および表面形態の観察には電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM: JSM-IT800, JEOL)を用いた。

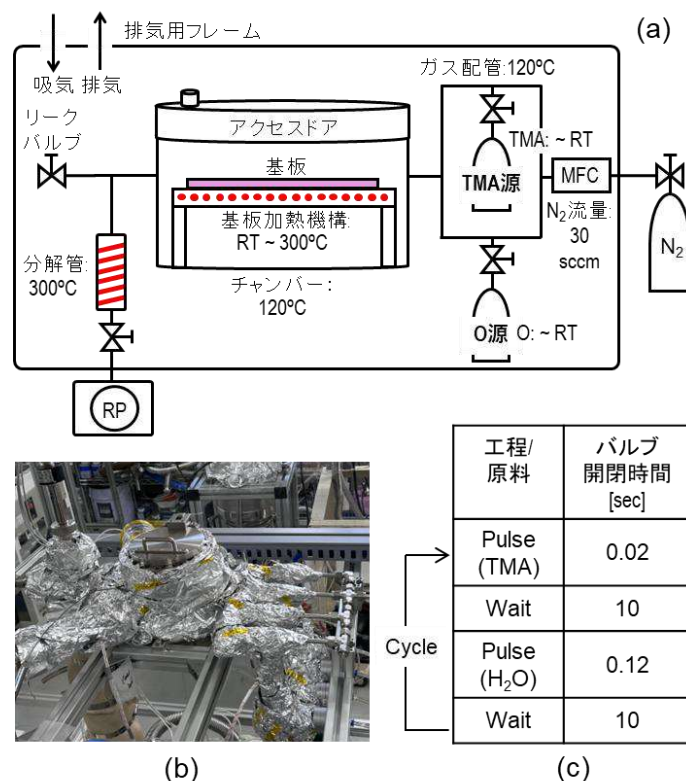


図 2 (a) 作製した ALD 装置の概要図、(b) 実際の装置の写真、(c) 設定した成膜レシピの一例。

2. Al_2O_3 層を挿入した CTS 太陽電池の作製方法

太陽電池の裏面電極として、洗浄済みのソーダライムガラス (SLG: Soda-lime glass) 基板上に Mo を RF スパッタ法により堆積した。続いて、 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ 同時スパッタ装置を用い、Mo/SLG 基板上に膜厚約 $1.0\text{--}2.0\ \mu\text{m}$ の $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{S}$ 薄膜(前駆体)を堆積した。このとき、基板加熱温度は 500°C 、成膜時の圧力は $0.14\ \text{Pa}$ とした。次に、 $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{S}$ 前駆体上に NaF 層を蒸着した。得られた $\text{NaF}/\text{Cu}-\text{Sn}-\text{S}$ 前駆体に対し、硫化温度 580°C で硫化処理を行った。硫化中に NaF 層から Na を拡散させることで結晶成長を促進し、CTS 薄膜を作製した。作製した CTS 薄膜上に、自作 ALD 装置を用いて絶縁層 Al_2O_3 を成膜した。次に、化学浴堆積法により n 型半導体層である CdS 層を成膜し、さらに透明導電膜として RF スパッタ法により $\text{ZnO}:\text{Al}$ 層を堆積した。最後に、上部電極として Al を蒸着し、 Al_2O_3 層を挿入した CTS 薄膜太陽電池構造 ($\text{Al}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CTS}/\text{Mo}/\text{SLG}$) を作製した(図 3)。得られた太陽電池の電流-電圧($J-V$)特性は、ソーラーシミュレーター(SX-UI

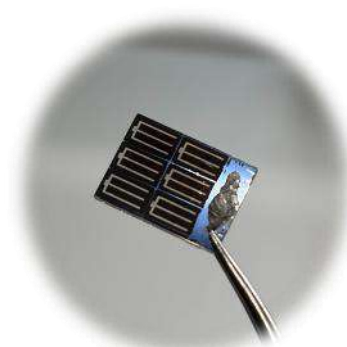


図 3 作製した Al_2O_3 層挿入 CTS 太陽電池

500XQ, Ushio)を用い、AM 1.5 照射(100 mW cm^{-2})下でソースメジャーユニット(B2911A, Keysight)を用いて測定した。また、空乏層幅等の情報を得るため、暗条件下で電気化学インピーダンス分光(EIS: E4980AL, Agilent)測定を行った(EIS 測定の詳細および原理は参考文献^(1,2)参照)。

3. 実験結果および考察

図 4 に、(a)ALD チャンバー内の様子、(b)Mo 基板上に成膜した Al_2O_3 薄膜の外観写真、(c)成膜した Al_2O_3 層の断面 FE-SEM 像をそれぞれ示す。 Al_2O_3 は絶縁体であるため、FE-SEM 観察時に帯電して断面像の取得が困難となることが懸念された。そこで本実験では、導電性を有する Mo 堆積基板上で成膜条件の検討を行った。チャンバーの成膜可能範囲は約 100 mm であるが、膜厚分布にムラが認められたため、条件の最適化は Position A、B、C に限定して実施した。これらの位置では、10 mm × 10 mm の基板サイズにおいて均一な成膜が可能であることを確認した。さらに、Mo 層上に Al_2O_3 層が連続的に形成されていることが確認でき、均一な Al_2O_3 層が堆積していることが確認された。また、膜厚の定量はこのような断面像から行った。

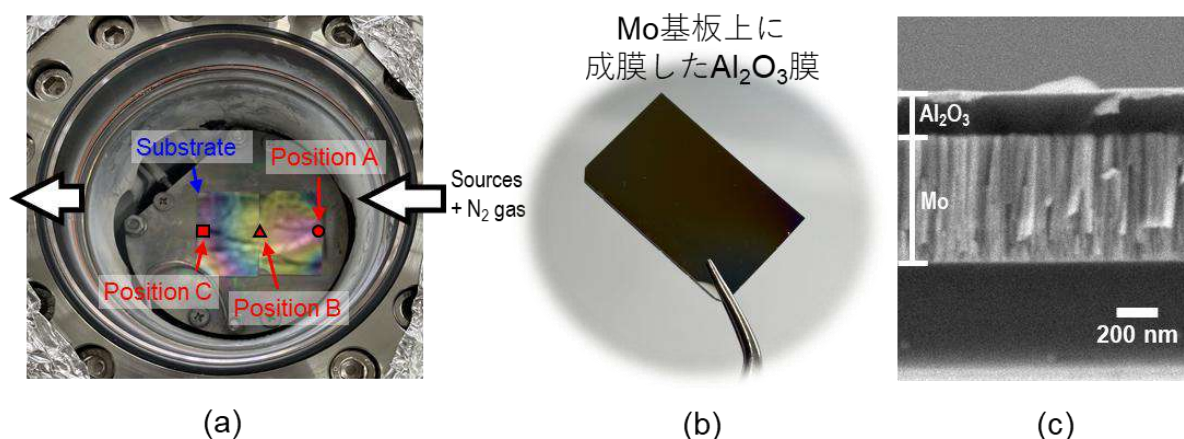


図 4 (a) 図 2 の装置を用いて成膜した際の真空チャンバー内の様子および FE-SEM 観察箇所、(b) Mo 基板上に成膜した Al_2O_3 薄膜の外観、(c) 成膜した Al_2O_3 薄膜の断面 FE-SEM 像(100 cycle 条件)。

次に図 5(a)に、成膜位置および ALD サイクル数を変化させた条件における Al_2O_3 薄膜の堆積膜厚を、断面 FE-SEM 観察により評価した結果を示す。本測定における Al_2O_3 の成膜条件は、原料温度：TMA 源＝室温、O 源＝室温、バルブ開閉時間：TMA＝0.02 s、O＝0.12 s、基板加熱温度：室温、 N_2 流量：30 sccm、ガスラインおよびチャンバー温度：120℃ とした。いずれの成膜位置においても、サイクル数の増加に伴い Al_2O_3 膜厚が増加することが確認された。得られた断面観察結果から推定した、成膜位置および ALD サイクル数に対する Al_2O_3 薄膜の膜厚依存性を図 5(b)に示す。成膜レートは Position A で 2.0 nm/cycle、Position B で 1.6 nm/cycle、Position C で 1.1 nm/cycle であった。ガス導入口から成膜位置が遠ざかるにつれて 1 サイクル当たりの堆積膜厚は低下したものの、これらの値はいずれも ALD 法を用いた Al_2O_3 に関する先行研究で報告されている一般的な成膜レート⁽³⁾より高い傾向を示した。本研究では、最も成膜レートが小さい Position C の条件を用いて、太陽電池への Al_2O_3 層挿入実験を行った。

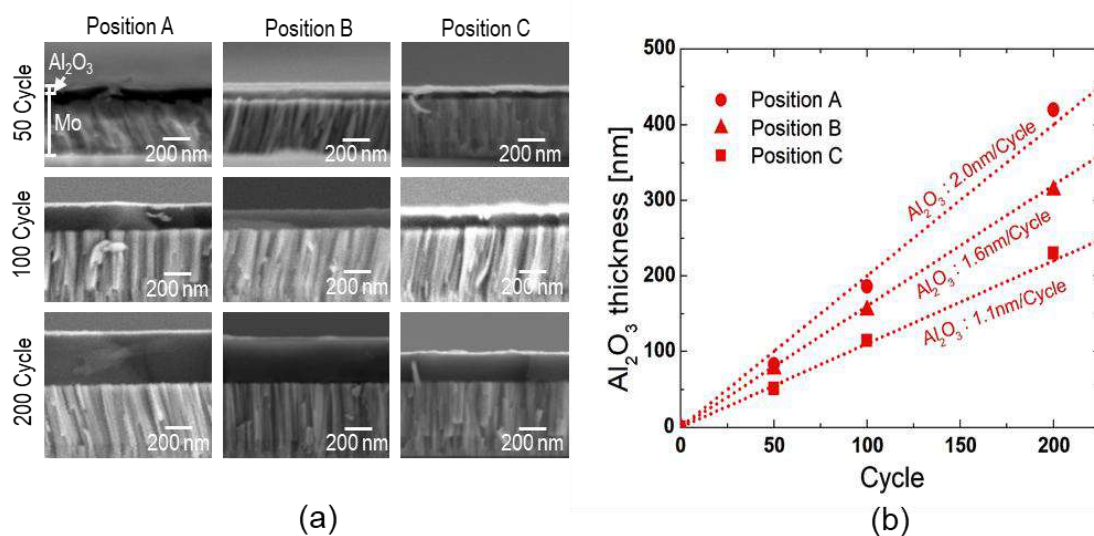


図 5 (a) 成膜位置および ALD サイクル数を変化させた Al₂O₃ 薄膜の断面 FE-SEM 像、(b) 成膜位置および ALD サイクル数に対する Al₂O₃ 薄膜厚の依存性。

次に、成膜した Al₂O₃ 層の結晶構造を確認するために XRD 測定を行った。得られた XRD パターンを図 6 に示す。当初は、FE-SEM 観察時の帯電を抑制する目的で、導電性を有する Mo 基板の上に Al₂O₃ を成膜し、成膜条件の評価を行っていた。しかし、基板加熱条件下(Sub. Temp = 100 °C)では下地の Mo と反応し、Mo–O 系の化合物(◇)が生成することが分かった(図 6(a))。この結果を踏まえ、以降は基板加熱を行わない条件で Al₂O₃ 薄膜を成膜することとした。図 6(b)に、基板加熱なしの条件で成膜した Al₂O₃ 薄膜の XRD パターンを示す。その結果、Al₂O₃ に由来する明瞭な回折ピークは観測されなかったため、本条件で得られた Al₂O₃ 薄膜はアモルファス状であると推測される。

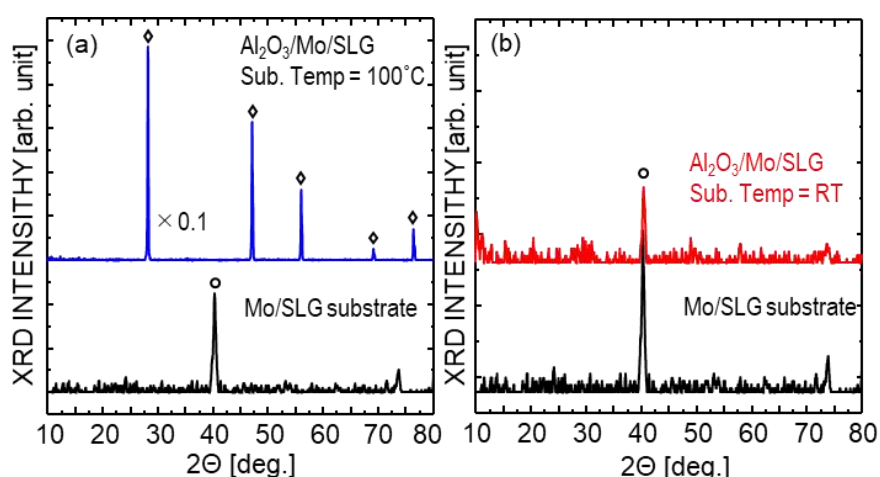


図 6 成膜した Al₂O₃ 薄膜および Mo 基板の XRD パターン: (a) 基板加熱(Sub.Temp = 100°C)あり、(b) 基板加熱なし。○で示した回折は基板の Mo を示す。Al₂O₃ の成膜条件は、TMA 源温度＝室温(バルブ開閉時間 0.02 s)、O 源温度＝室温(バルブ開閉時間 0.12 s)、N₂ 流量＝30 sccm。

次に、これまでに最適化した成膜条件を用いて、CTS 太陽電池の p–n 界面に Al₂O₃ 層を数層程

度挿入し、太陽電池特性への影響を調査した。図 7 に、 Al_2O_3 層を p-n 界面に 1–8 nm 挿入した場合の (a) 短絡電流密度 (J_{sc})、(b) 開放電圧 (V_{oc})、(c) 曲線因子 (FF)、(d) 変換効率 (η)を示す。図 7(a)より、 J_{sc} は Al_2O_3 膜厚の増加に伴い約 3–4 nm まで増加し、その後は減少に転じた。一方、図 7(b)および(c)に示すように、 V_{oc} および FF は膜厚に対して若干のばらつきはあるものの、全体として顕著な変化は認められなかった。これらの結果として、 η は Al_2O_3 膜厚の増加とともに上昇し、約 3–4 nm で最大となった後、低下した (図 7(d))。

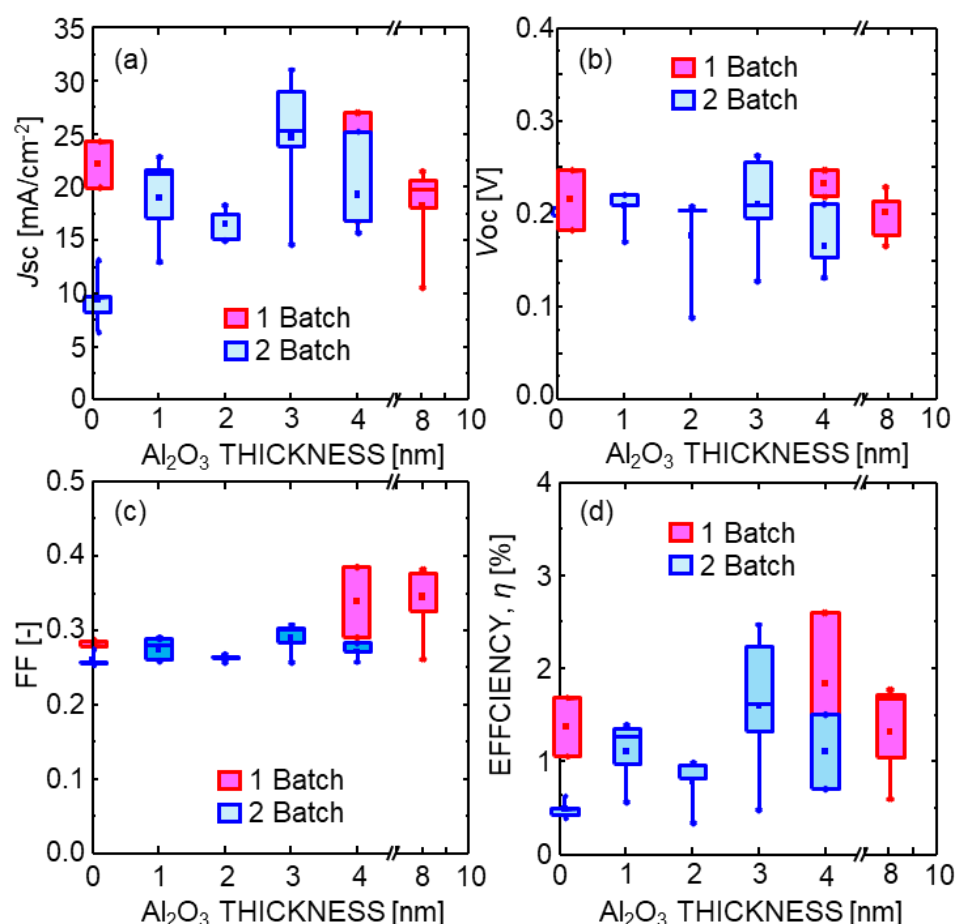


図 7 CTS 太陽電池の p-n 界面に挿入した Al_2O_3 層の厚みに対する J - V 特性 : (a) J_{sc} 、(b) V_{oc} 、(c) FF、(d) η 。成膜条件 : TMA 源温度=室温(バルブ開閉時間 0.02 s)、O 源温度=室温(バルブ開閉時間 0.12 s)、 N_2 流量=30 sccm、基板加熱なし。

本研究では当初、p-n 接合に Al_2O_3 を数原子層程度挿入し、界面再結合抑制層として機能させることで、主に V_{oc} (および FF) が改善すると想定していた。しかし実際には、 V_{oc} および FF はほぼ一定であり、 η の変化は主として J_{sc} の変動により生じた。このことは、 Al_2O_3 挿入による界面再結合低減が V_{oc} の改善として顕在化したというよりも、光照射下における光生成キャリアの回収効率 (光電流成分) が主に变化した可能性を示唆している。すなわち、 V_{oc} および FF がほぼ一定であることから、本デバイスの支配的な再結合過程は p-n 界面以外 (吸収層バルク、裏面電極界面、透明電極界面、あるいはフェルミ準位のピンニング等) によって規定されており、 Al_2O_3 挿入の影響が V_{oc} 増加として現れにくかった可能性がある。一方で、 J_{sc} が増加した後に減少へ転じたことは、薄膜領域では Al_2O_3 が界面近傍のキャリア回収を改善した一方、膜厚の増加に伴い輸送障壁として

作用し、光生成キャリアの抽出を阻害した可能性を示している。具体的には、薄い Al_2O_3 層(数ナノメートル程度)の挿入により、界面欠陥の化学的パッシベーション等が働き、接合近傍における再結合・捕獲が抑制された結果、短絡条件での回収が改善し J_{sc} が増加したと考えられる。しかし、 Al_2O_3 は絶縁体であるため、挿入膜厚が過剰になると電子(または正孔)のトンネル輸送が抑制され、回収効率が低下する。これにより J_{sc} が減少し、結果として η も低下したと推察される。 η の最大値が約 3–4 nm 近傍で得られていることから、現状の成膜条件・界面状態においては、 Al_2O_3 が回収改善として機能する領域と輸送阻害が支配的となる領域の境界が、この膜厚付近に存在する可能性がある。

以上の J - V 結果を踏まえ、 Al_2O_3 挿入が電位分布(空乏層幅)や界面応答に与える影響を検証するため、EIS 測定を行った。 Al_2O_3 層なし(Without Al_2O_3 , $t = 0$ nm)および Al_2O_3 層あり(With Al_2O_3 , $t = 3$ nm)の代表的な CTS 太陽電池セルについて、ナイキスト線図を図 8(a)および(b)に示す。いずれの試料においても単一の半円が観測されたことから、本デバイス構造では空乏層領域は p-n 接合近傍のみに存在することが示唆された。この結果に基づき、CTS 太陽電池のバンド構造を図 8(c)のように仮定し、図 8(d)に示す R-CPE 等価回路を用いてフィッティング解析を行った^(1,2)。解析から得られた EIS パラメータ(R_s , R_p , T_{CPE} , p)は図 8(a)および(b)中にそれぞれ示した。さらに、得られたパラメータから空乏層幅(W_{th})を算出した結果、Without Al_2O_3 では $W_{th} = 77$ nm、With Al_2O_3 ($t = 3$ nm)では $W_{th} = 72$ nm となり、少なくとも本条件においては Al_2O_3 挿入による空乏層幅の顕著な変化は認められなかった。したがって、 J_{sc} の変動は空乏層幅の増減に起因するというよりも、界面近傍における回収過程(界面欠陥・輸送障壁・バッファ層形成など)の変化により説明される可能性が高いことが示唆された。

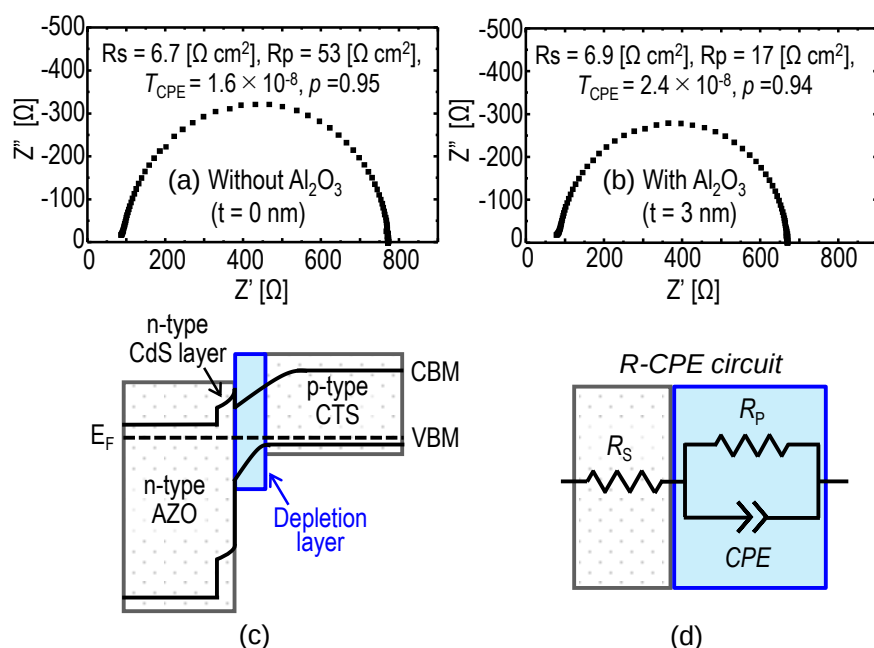


図 8 EIS 測定より得られた(a) Al_2O_3 層なし CTS 太陽電池 ($t = 0$ nm)および(b)挿入した CTS 太陽電池($t = 3$ nm)のナイキスト線図、(c) CTS 太陽電池の p-n 接合近傍におけるバンド構造の模式図、(d) (c)のバンド構造に基づき提案した等価回路(R-CPE 回路)。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、CTS 太陽電池の低電圧要因として指摘される p-n 界面再結合の抑制を狙い、自作 ALD 装置により数 nm 厚の Al_2O_3 薄膜を安定に成膜し、p-n 界面へ挿入するプロセスを検討した。本実験では成膜位置を限定した条件最適化により、XRD 測定より基板加熱なしでアモルファス状 Al_2O_3 を再現良く形成できることを確認した。この得られた条件(Al_2O_3 rate: 1.1 nm/Cycle)で $\text{Al}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CTS}/\text{Mo}/\text{SLG}$ 構造のデバイスを作製した結果、 Al_2O_3 膜厚が 3–4 nm 挿入したことで J_{sc} が最大となり、 V_{oc} および FF が概ね一定のまま η が最も高くなることを見出した。これより、 Al_2O_3 挿入は V_{oc} 改善よりも光生成キャリアの回収効率を主に変調する可能性が示唆され、界面絶縁層設計における最適膜厚域の存在とその設計指針に繋がる重要な知見を得た。今後は、 Al_2O_3 挿入で CTS 太陽電池の V_{oc}/FF がほぼ不変のまま J_{sc} のみが増減した要因を、光電流回収過程と界面輸送の観点から切り分ける必要がある。具体的には以下の 3 つの解明が必要であると考えている：①EQE の波長依存（特に短波長側）およびバイアス依存 EQE を測定し、接合近傍の回収改善／輸送阻害（トンネル障壁化）の寄与を定量化する。②暗 J - V （温度依存を含む）によりリークや接触障壁の支配因子を分離する。③アドミッタンススペクトロスコピー、C-V/DLCP 解析により界面準位・深い準位の応答を評価し、 Al_2O_3 膜厚に伴う電位分布変化（空乏層幅や有効ドーピングの変化）との相関を調べる予定である。また、並行して、 Al_2O_3 挿入がバッファ層（本研究の場合は CdS 層）の核生成・被覆性を変える可能性を検証するため、原子間力顕微鏡や FE-SEM による表面形態観測や、X 線光電子分光法や二次イオン質量分析法による界面の形態・組成を評価する必要があると考えている。これら得られた知見を基に、本研究期間では検討しきれなかった ALD 条件（パルス/ページ時間、 N_2 流量、基板温度、成膜位置）をさらに最適化し、膜厚制御性と面内均一性を改善することで、最適膜厚域の再現性を高める予定である。最終的には、本手法を CTS 以外の硫化物薄膜($\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ や $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SnS}_3$ 、 SnS など)へ展開し、低毒性・資源制約に強い硫化物系太陽電池の高効率化に繋げる。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜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。特に、妊娠・出産という人生の大きな節目を迎える中で研究を継続するうえで、本助成は私にとって非常に大きな支えとなりました。

・参考文献

- (1) A. Kanai and M. Sugiyama, Solar Energy Materials and Solar Cells **231**, 111315 (2021).
- (2) A. Kanai, S. Saito, A. Hideaki, and K. Tanaka, Journal of Physics D: Applied Physics **57**, 025502 (2024).
- (3) M. E. Erkan, V. Chawla, and M. A. Scarpulla, J. Appl. Phys. **119**, 194504 (2016).

・発表論文・特許出願等

なし

研究課題 Research Project	酸化ガリウム半導体極表面の反応性イオンエッチング誘起欠陥の定量 Deep levels generated during reactive ion etching in β -Ga ₂ O ₃		
研究代表者 Research leader	鐘ヶ江 一孝 Kazutaka Kanegae		
所属機関名 Affiliation	京都工芸繊維大学 Kyoto Institute of Technology	役職名 Position	助教 Assistant Professor

・研究概要 (Abstract)

徹底した省エネルギー社会の実現に向け、低損失半導体パワーデバイス材料として、超ワイドバンドギャップ半導体である β 酸化ガリウム (Ga₂O₃) に注目が集まっている。Ga₂O₃を用いたデバイスは一部実用化されつつも、基礎的な物性に関する知見が欠如しており、Ga₂O₃のポテンシャルを最大限に引き出したデバイスの実現に至っていない。本研究では、デバイス作製に不可欠な反応性イオンエッチング(RIE)によって、 β -Ga₂O₃層極表面(< 1 μ m)に生成される点欠陥の定量を詳細かつ系統的に行い、 β -Ga₂O₃中の RIE 誘起欠陥の学術的理解を深めることを目指した。

RIEにより表面をエッチングした β -Ga₂O₃ホモエピタキシャル層を用いて、Schottky 障壁ダイオードを作製した。エッチングによる基本的なデバイス特性への影響を評価した。さらに、等温過渡容量分光法 (ICTS 法) による欠陥準位の検出を行い、RIE 誘起欠陥の深さ方向分布を定量した。本研究で得られた知見によって、より高性能な β -Ga₂O₃半導体デバイスの作製が可能となり、省エネルギー社会実現に貢献する。

Toward the realization of a highly energy-efficient society, β -gallium oxide (β -Ga₂O₃), an ultra-wide-bandgap semiconductor, has attracted considerable attention as a promising material for low-loss power semiconductor devices. Although β -Ga₂O₃-based devices are beginning to be commercialized, the nature and depth distribution of process-induced defects, particularly those introduced by reactive ion etching (RIE), remain insufficiently understood. This limited understanding has hindered the development of devices that fully exploit the potential of β -Ga₂O₃.

In this study, we aimed to deepen the understanding of RIE-induced defects in β -Ga₂O₃ by systematically quantifying point defects generated in the near-surface region (<1 μ m) of β -Ga₂O₃ layers during RIE, which is an essential process in device fabrication. Schottky barrier diodes were fabricated using RIE-treated β -Ga₂O₃ homoepitaxial layers, and the effects of etching on their fundamental device characteristics were evaluated. In addition, defect levels were detected by isothermal capacitance transient spectroscopy (ICTS), and the depth profiles of RIE-induced defects were quantitatively analyzed. These findings provide important guidelines for damage control in β -Ga₂O₃ device fabrication and are expected to contribute to the development of higher-performance β -Ga₂O₃ power devices.

・研究目的

現代の人々の生活を持続可能に・安全に・便利に発展させていく上で、半導体デバイスは欠かせない役割を担っている。身の回りのあらゆるものの電動化が進み、電力需要が高まる中、徹底した省エネルギー化を行うため、電力変換を担う半導体パワーデバイスの高効率化が求められている。

超ワイドバンドギャップ半導体である酸化ガリウム (Ga_2O_3) は、その大きなバンドギャップ (約 5 eV) と優れた物性から、上述したパワーデバイス材料として注目を集めている。現在主流であるシリコン (Si) 半導体パワーデバイスの性能は、Si の物性から決まる理論限界に到達しつつある。そこで、パワーデバイス材料として優れた物性を持つ Ga_2O_3 を用いることで、性能を飛躍的に向上させた超低損失パワーデバイスの実現に期待が集まっている[1]。 Ga_2O_3 の 5 つの結晶多形 ($\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdot \kappa$) のうち、融液成長による単結晶バルク基板があることから、縦型パワーデバイスの作製が可能な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を中心にパワーデバイス応用の研究が盛んに行われ、一部実用化が始まっている。

一方で、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 半導体中の格子欠陥が形成するバンドギャップ中の局在した電子状態である欠陥準位に関する知見は、未だ欠如している。半導体結晶は、構造敏感性を有するため、その電気的性質及び光学的性質は、ごくわずかな格子欠陥が形成する欠陥準位の影響を大きく受ける。このため、高性能半導体デバイスを設計・作製していくには、デバイス動作領域の欠陥準位に関する詳細な研究は必須である。特に、デバイスプロセス誘起欠陥に関しては、評価は重要であるものの、プロセス表面ごく近傍に局在する格子欠陥の定量的な評価が難しく、詳細な理解には至っていない。本研究では、パワーデバイス応用が期待される $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ について、デバイスプロセスと欠陥準位の定量を一貫して行い、デバイスプロセス誘起欠陥の学術的理解を深めることを目的とする。

・研究内容・成果

図 1 (a)・(b) それぞれに、本研究で作製した as-grown 試料を用いた SBD (標準試料) 及び as-RIE 試料を用いた SBD の断面模式図を示す。 n^+ 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上 n 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル成長層を実験に用いた。 n 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル成長層の実効ドナー密度 ($N_{d,\text{net}}$) は $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。試料の表面洗浄を行った後、誘導結合プラズマ性反応イオンエッチング (ICP-RIE) 装置 (SAMCO 社製 RIE-101iPH) を用いて、 n 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル成長層表面をエッチングした。エッチング条件は、ICP/Bias 電力 100 W/50 W・ Cl_2/Ar 流量 15 sccm/5 sccm・圧力 0.6 Pa・エッチング時間 5 min とした。エッチング深さは 42 nm (エッチングレート 8.4 nm/min) であった。エッチング後、再び試料の表面洗浄を行い、 n 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル成長層表面に Ni Schottky 電極を、 n^+ 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板裏面に Ohmic 電極を形成した。標準試料は、上述のプロセスから RIE を省いた同条件のプロセス工程で SBD を作製した。As-grown 試料と as-RIE 試料は、同一のエピタキシャルウェハから切り出した近傍のチップを用いることで、基本的な電気的性質をそろえている。作製した SBD に対して、室温 (RT) における電流密度・電圧 (J - V) 特性・300 K における容量・電圧 (C - V) 特性の基本的な

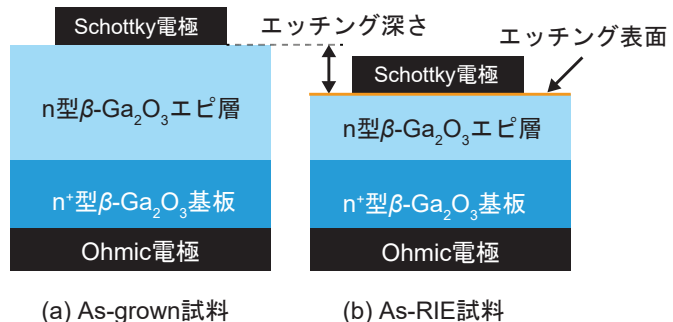


図 1 本研究で作製した SBD の断面模式図。
(a) As-grown 試料。(b) As-RIE 試料。

デバイス特性評価を行った。さらに、300 K から 340 K の温度範囲で、等温過渡容量分光法 (ICTS 法) による欠陥準位の定量を行った。

図 2 に、作製した SBD の RT における J - V 特性を示す。as-grown SBD と as-RIE SBD のいずれの SBD においても、明確な整流性が観測された。順方向特性において、as-grown SBD と as-RIE SBD の間に大きな違いは認められなかった。一方で、逆方向特性では、印加する逆バイアス電圧が増加すると、as-grown SBD と比較して as-RIE SBD のリーク電流が増加した。リーク電流の増加は、(a)エッチングによる表面荒さの増加による Schottky 界面の面内局所電界の増強・(b)エッチング表面近傍(Schottky 界面近傍)の RIE 誘起欠陥を介したトンネル電流の増加のいずれか・いずれもが主な原因として考えられる。詳細なメカニズムの解析は、今後の課題である。

図 3 に 300 K における (a) as-grown SBD と (b) as-RIE SBD の C - V 特性から得られた実効ドナー密度の深さ方向分布 $N_{d,net}(x)$ をそれぞれ黒実線で示す。As-grown 試料の $N_{d,net}(x)$ は深さ方向に均一な分布を示し、 $N_{d,net} = 4.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。As-RIE 試料の $N_{d,net}(x)$ について、比較的深い領域 (400 nm 以深) では、as-grown 試料と同様の深さ方向に均一な分布を示し、エピタキシャルウエハの $N_{d,net}$ の面内方向分布の許容範囲内で as-grown 試料のものと値が一致した。一方で、Schottky 接合 (エッチング表面) 近傍では、 $N_{d,net}$ が減少した。エッチング表面近傍の RIE 誘起補償アクセプタ密度分布 $N_a(x)$ について、表面から深さ方向に減少する指数関数の形を仮定し [2]、 $N_{d,net}(x) = N_{d,net,const} - N_a(0)\exp(-x/L)$ としてフィッティングした結果を図 2(b) に赤の破線で示す。ここで、 $N_{d,net,const}$ は、RIE 誘起補償アクセプタの影響が小さいと考えられる比較的 Schottky 接合から離れた領域での $N_{d,net}$ であり、as-RIE SBD の実験結果から得られた $4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を用いた。フィッティング曲線は、実験で得られた $N_{d,net}(x)$ をよく説明しており、 $N_a(x)$ を指数関数で近似することが測定範囲内では妥当であることが示され

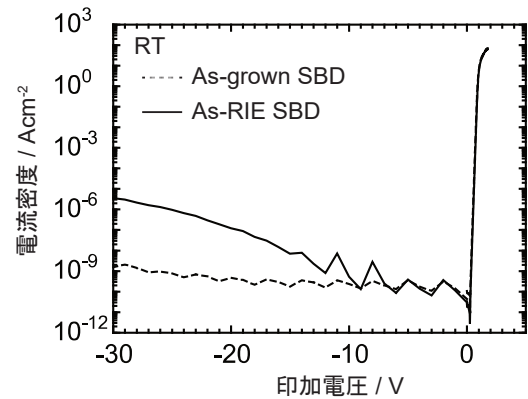


図 2 As-grown SBD (黒破線) 及び as-RIE SBD (黒実線) の J - V 特性。

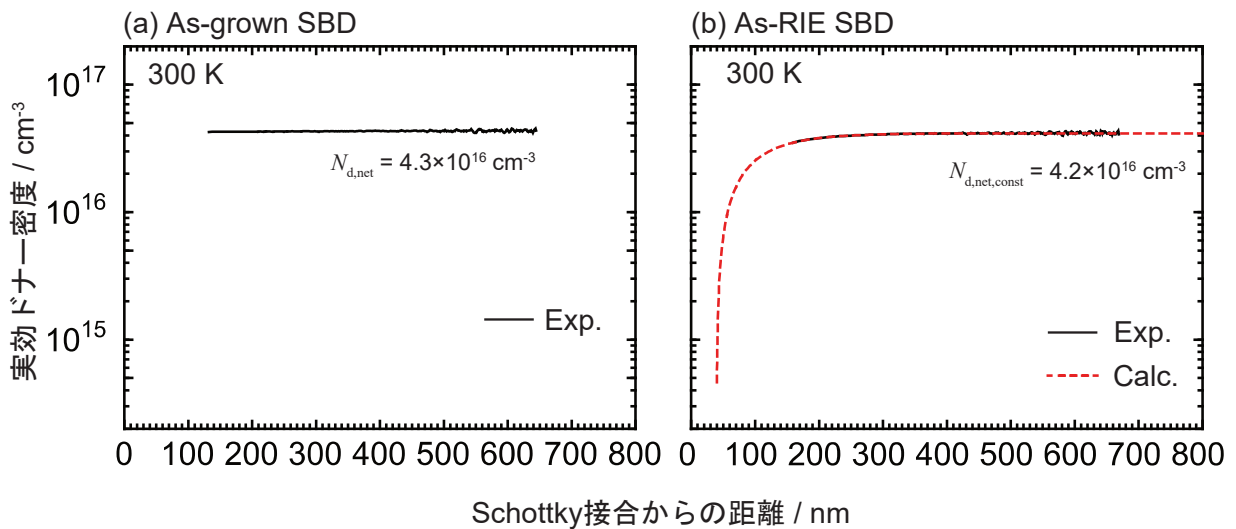


図 3 (a) As-grown 試料・(b) as-RIE 試料中の C - V 特性から得られた実効ドナー密度の深さ方向分布。黒実線は実験で得られた分布を、赤破線はフィッティングした結果をそれぞれ示す。

た。フィッティングから、エッチング表面での補償アクセプタ密度 $N_a(0) = 7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と補償アクセプタ生成深さ $L = 65 \text{ nm}$ が得られた。ここで、本研究では $N_{d,\text{net}}(x)$ の関数形として、指数関数の項と定数項を足した簡単な関数を仮定したため、 $N_{d,\text{net}}(x)$ が 0 近傍になる約 40 nm 以浅では、 $N_a(x)$ の具体的な形は推定できず、 $N_a(x)$ が $N_{d,\text{net, const}}$ と同等の値かそれ以上であることが示唆されたことに注意されたい。また、表面ごく近傍 ($x < 40 \text{ nm}$) に完全にドナーが補償された領域が実際に存在するかどうかについては、今後検討する必要がある。 $N_{d,\text{net}}(x)$ の解析から、本研究で行った RIE 条件下では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中エッチング表面ごく近傍に 10^{16} cm^{-3} オーダの補償アクセプタが生成されることが明らかとなった。その起源について、支配的な補償アクセプタが単一であるか、複数種存在するかも含めて、今後より詳細な調査が必要である。

図 4 に、300 K における (a) as-grown SBD と (b) as-RIE SBD の C - V 特性から得られた $1/C^2$ - V プロットを示す。As-grown SBD の $1/C^2$ - V プロットから得られた Ni/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Schottky 接合の内蔵電位 $V_d = 1.13 \text{ V}$ から、フラットバンド条件の Schottky 障壁高さ $\Phi_{B0} = 1.27 \text{ eV}$ が求められた。Schottky-Mott 則において、Ni の仕事関数 $\Phi_m = 5.35 \text{ eV}$ [3] との電子親和力 $\chi = 4 \text{ eV}$ [4] を考慮すると、今回得られた障壁高さは妥当な値である。一方で、as-RIE SBD の $1/C^2$ - V プロットは、エッチング表面極近傍の $N_{d,\text{net}}(x)$ の減少を反映して、順バイアス電圧が印加されて空乏層幅が減少するほど傾きが急になる。このため、 V_d の評価に教科書的な直線外挿を適応すると、 V_d を過大評価する可能性がある[5]。本研究では、 V_d を正確に求めるため、図 3 (b) で得られた as-RIE 試料の $N_{d,\text{net}}(x)$ から計算した $1/C^2$ - V プロットを計算して外挿した。結果を図 4 (b) に黒破線で示す。as-RIE SBD の $V_d = 1.05 \text{ V}$ が得られ、 $\Phi_{B0} = 1.19 \text{ eV}$ が求められた。エッチング表面を用いた Φ_{B0} は、as-grown のものより値が減少した。これは、エッチング表面近傍 (Schottky 界面近傍) の RIE 誘起欠陥によるピンニング効果等が原因として考えられる。詳細なメカニズムの解析は、今後の課題である。

RIE 誘起欠陥について調査するため、ICTS 測定を行った。ICTS 測定では、半導体接合から拡がる空乏層中 (実際のデバイス動作領域) の格子欠陥を、バンドギャップ中の局在準位 (欠陥準位) として電氣的に高感度に検出することができる。300 K における (a) as-grown SBD と (b) as-RIE SBD の ICTS スペクトルを図 5 (a)・(b) にそれぞれ示す。同様に、330 K における ICTS スペクトルを

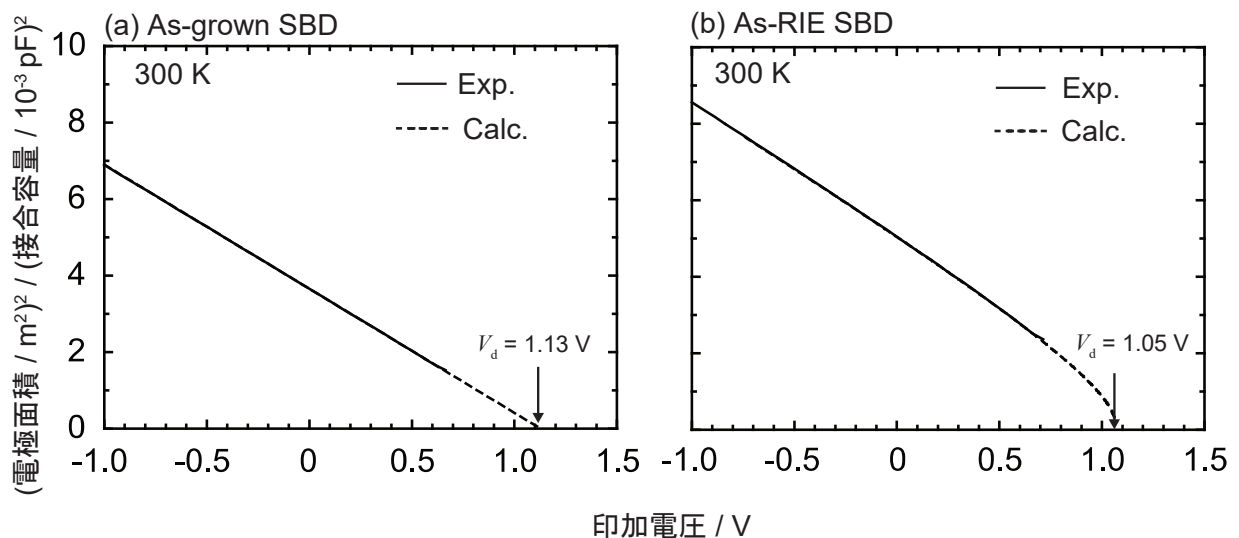


図 4 (a) As-grown SBD・(b) as-RIE SBD の $1/C^2$ - V プロット。黒実線は実験データを、黒破線は図 3 で得られた $N_{d,\text{net}}(x)$ を用いて求めた計算曲線それぞれを示す。

図 6 (a)・(b) に示す。測定に用いた電圧は、逆バイアス電圧 $U_R = -5 \text{ V}$ ・フィリングパルス電圧 $U_P = 0.5 \text{ V}$ である。ICTS スペクトルにおいて、1つのピークは、測定温度においてピーク位置と等しい時間のキャリアの放出時定数を有する 1つの欠陥準位の存在を意味する。図 5 より、as-grown 試料と as-RIE 試料の n 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル成長層中で、300 K において時定数約 1 s を有する欠陥準位が検出された。これは、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中で報告のある E2* 準位 (欠陥準位のエネルギー: $E_T = E_C - 0.75 \text{ eV}$ 、 E_C : 伝導帯下端のエネルギー) [6] である。ICTS スペクトルのピーク強度は、欠陥準位の密度を反映している。本研究において、as-grown 試料と as-RIE 試料の $N_{d,\text{net}}$ がおおむね同じであるため、同じ測定条件における ICTS スペクトル中の同じ欠陥準位の密度は、ピーク強度の違いから比較することができる。図 5 (a)・(b) を比較すると、as-RIE 試料中の E2* 準位のピーク強度が as-grown 試料のものよりも大きい。RIE によって E2* 準位が生成され

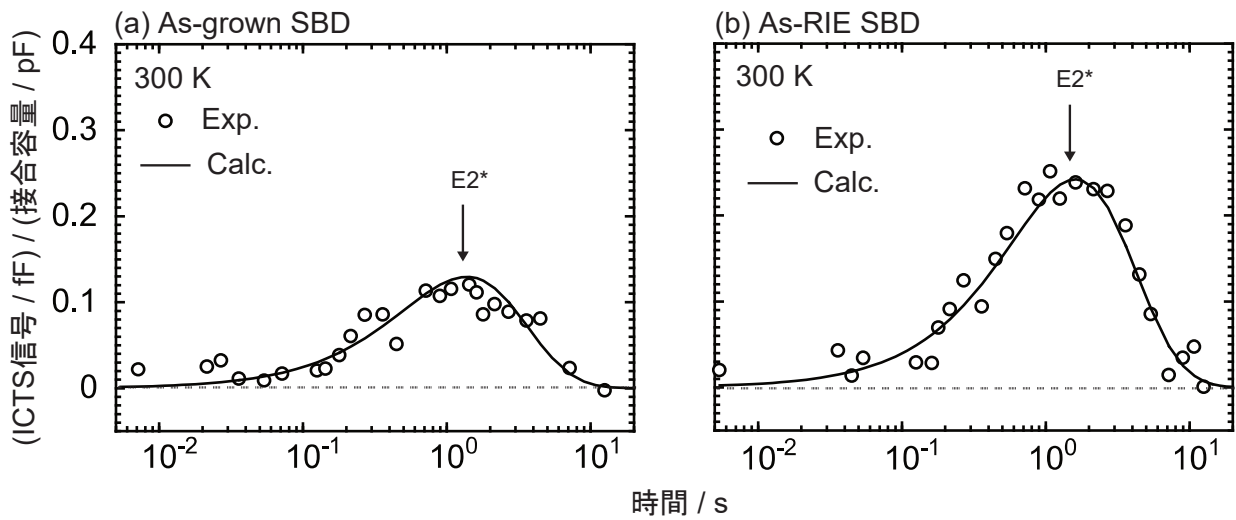


図 5 (a) As-grown SBD・(b) as-RIE SBD の 300 K における ICTS ピーク。丸印は実験データを、黒実線は計算曲線をそれぞれ示す。逆バイアス電圧・フィリングパルス電圧はそれぞれ、 $U_R = -5 \text{ V}$ ・ $U_P = 0.5 \text{ V}$ である。

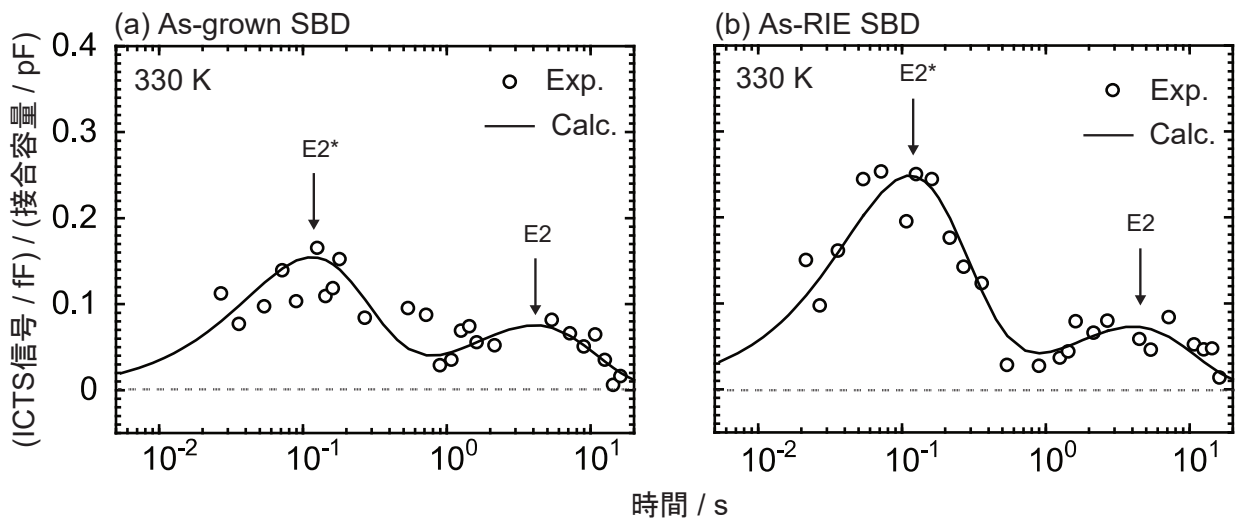


図 6 (a) As-grown SBD・(b) as-RIE SBD の 330 K における ICTS ピーク。丸印は実験データを、黒実線は計算曲線をそれぞれ示す。逆バイアス電圧・フィリングパルス電圧はそれぞれ、 $U_R = -5 \text{ V}$ ・ $U_P = 0.5 \text{ V}$ である。

たことが示唆される。図 5 の ICTS スペクトル中で検出された E2*準位の密度についての議論は後述する。図 6 より、as-grown 試料と as-RIE 試料の n 型 β -Ga₂O₃ エピタキシャル成長層中で、330 K において約 0.1 s の時定数を有する欠陥準位と約 4 s の時定数を有する欠陥準位が検出された。前者は、300 K の ICTS スペクトルで検出された E2*準位である。測定温度が上昇したことで、キャリアの放出時定数が減少している。図 5 と図 6 の E2*準位のピーク強度を比較すると、330 K まででは E2*準位のアニールアウトが生じず、ICTS 測定中で E2*準位の欠陥密度がほとんど変わらないため、同じ試料中ではほとんど同じピーク強度であることに注意されたい。後者の欠陥準位は、 β -Ga₂O₃ 中で報告のある E2 準位 ($E_T = E_C - 0.78$ eV) [6]である。E2*準位とは異なり、E2 準位のピーク強度は、as-grown 試料と as-RIE 試料の n 型 β -Ga₂O₃ エピタキシャル成長層中のものがほとんど同じである。この結果は、E2 準位が RIE によってはほとんど生成されないことを示唆している。

ICTS 測定において U_p あるいは U_R を系統的に変えた測定を行い、得られた ICTS スペクトルの各ピーク強度の U_p あるいは U_R 依存性を解析することで、測定範囲における欠陥密度の深さ方向分布を抽出することができる[2]。本研究では、 U_p を 0.5 V に固定したまま U_R を 0 V から -10 V の間で変えた ICTS 測定を行った。得られた ICTS スペクトルで検出された E2*準位及び E2 準位のピーク強度の U_R 依存性を解析し、as-grown 試料と as-RIE 試料中の E2*準位及び E2 準位の欠陥密度の深さ方向分布を抽出した。結果を図 7 に示す。図 7 (a) に示すように、as-grown 試料中の E2*準位 (赤実線) 及び E2 準位 (青実線) の欠陥密度について、深さ方向に均一な分布が得られた。E2*準位及び E2 準位は、結晶成長中に β -Ga₂O₃ 中に導入される支配的な欠陥準位であり、深さ方向に均一な欠陥密度分布を示すことは妥当である。また、その欠陥密度について、 $N_{d,net}$ のおよそ 1/1000 倍であった。図 7 (b) に示すように、as-RIE 試料中では E2 準位の欠陥密度の深さ方向分布 (青実線) は、深さ方向に均一であり、その欠陥密度は図 7 (a) に示す as-grown 試料中のものと同等であった。as-RIE 試料中の E2 準位は、主に結晶成長中に導入されたものであると考えられる。E2 準位の起源として、Ga サイトを置換した Fe (Fe_{Ga}) と考えられている[6]。RIE によっては、Fe が β -Ga₂O₃ 中に導入されないため、本研究で得られた結果は妥当である。一方で、

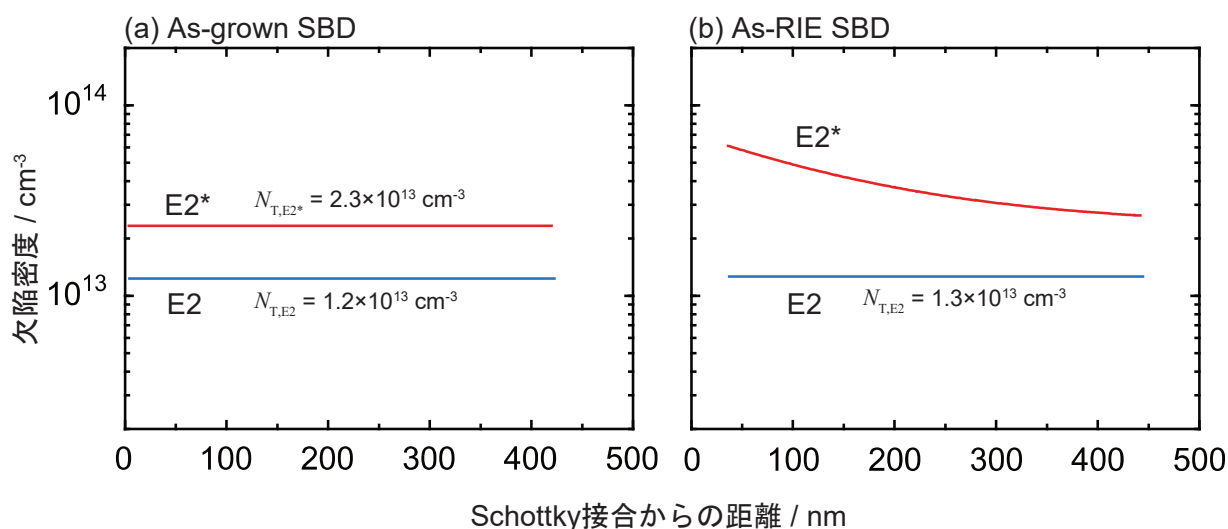


図 7 (a) As-grown SBD ・ (b) as-RIE SBD の E2*準位 (赤実線) ・ E2 準位 (青実線) の欠陥密度の深さ方向分布。

as-RIE 試料中の E2*準位の欠陥密度分布[図 7 (b) 赤実線]は、エッチング表面に近づくにつれて指数関数的に欠陥密度が増加する深さ方向分布が抽出された。エッチング表面での E2*準位の欠陥密度は $7.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、欠陥生成深さは 161 nm と求められた。E2*準位の起源は、真性欠陥である V_{Ga} 関連欠陥と考えられている[7]。結晶成長中に導入された深さ方向に均一な E2*準位に加えて、エッチングによって表面極近傍の (a) Ga 原子が Cl_2 ガスと反応して取り除かれた・(b) エッチングされた領域からキックアウトされた原子によって Ga 原子がより深部へはじき出されたことにより、E2*準位がエッチング極表面に生成されたと考えられる。図 3 (b) で示された as-RIE 試料中の補償アクセプタの支配的要因について、E2*準位の欠陥密度がオーダで異なるので、エッチングによって生成された他のアクセプタ型の欠陥準位であると考えられる。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、 Cl_2 ガスを用いた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の ICP-RIE の初期検討を行った。エッチング表面に Schottky 電極を形成し、エッチングが与える SBD のデバイス特性を評価した。また、本研究では ICTS 測定によって、エッチングされた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ホモエピタキシャル成長層中の E2*準位・E2 準位を検出し、欠陥密度分布を抽出した。E2 準位はエッチングによってほとんど生成されず、欠陥密度は均一な深さ方向分布を示した。一方で、E2*準位は、エッチング表面極近傍に局在していることから、結晶成長時に導入されたものに加えて RIE によって生成されることが分かった。RIE 後の実効ドナー密度の深さ方向から、E2*準位以外に、 10^{16} cm^{-3} オーダの密度の補償アクセプタ欠陥がエッチングによって生成されたことも分かった。今後、支配的な補償アクセプタ欠陥に関する調査が必要である。また、ほかのエッチング条件（ガス種・ICP/Bias 電力等）における欠陥準位や RIE 誘起欠陥の熱的安定性を調査し、RIE 誘起欠陥の起源・生成メカニズムを解明するとともに、その制御を目指す。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 以外のほかの酸化物半導体の RIE とデバイス特性・欠陥評価へと展開する。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜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。また、本研究に協力していただいた国立大学法人 京都工芸繊維大学 電子システム工学専攻 大学院生の幡山 英仁さんに厚く御礼申し上げます。

・参考文献

- [1] M. Higashiwaki, *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 034001 (2016).
- [2] K. Kanegae, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **130**, 105703 (2021).
- [3] B. G. Baker, *et al.*, *Surf. Sci.* **24**, 572 (1971).
- [4] M. Mohamed, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132106 (2012).
- [5] K. Kanegae, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **18**, 041001 (2025).
- [6] M. E. Ingebrigtsen, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 042104 (2018).
- [7] G. Alfieri, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **130**, 025701 (2021).

研究課題 Research Project	二次元強誘電体メンブレン結晶の作製と機能開発 Fabrication of two-dimensional ferroelectric membranes and exploration of their functional properties		
研究代表者 Research leader	菅 大介 Daisuke Kan		
所属機関名 Affiliation	大阪大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, The University of Osaka	役職名 Position	教授 Professor

・研究概要 (Abstract)

エピタキシャル薄膜を基板から剥離して作製できるメンブレン結晶は、新しい物性計測や界面・積層構造の構築を可能にする。本研究では、準安定構造を有する強誘電性ハフニアや二酸化ジルコニウムのエピタキシャル薄膜から得られたメンブレン結晶に着目し、その作製および機能開発に取り組んだ。得られた実験結果から、水分子の表面吸着などによるメンブレン結晶表面状態の変化に応じて、メンブレン結晶の強誘電特性が大きく変化することを見出した。また、組成が異なる薄膜層の積層やメンブレン結晶の人工積層によって界面や表面状態を制御することで、メンブレン結晶の誘電率や強誘電特性を変調できることも示した。本研究で得られた成果は、メンブレン結晶を基盤とした人工超構造の創製や機能開発に重要な知見を与えるものである。

Crystalline membranes obtained by exfoliating epitaxial thin films from substrates enable new types of physical property measurements and the construction of interface and stacked structures. In this research project, we focused on crystalline membranes derived from epitaxial thin films of hafnia and zirconia with metastable crystal structures, and investigated their functional properties. Experimental results revealed that the ferroelectric properties of hafnia membranes vary significantly depending on the surface state of the membranes, which can be modified by the adsorption of water molecules. Furthermore, we demonstrated that the dielectric and ferroelectric properties of the membranes can be modulated by controlling the interface and surface states through the stacking of thin-film layers with different compositions or through artificial stacking of crystalline membranes. The findings obtained in this research provide important insights for the creation of artificial heterostructures based on crystalline membranes and for exploring their functional properties.

・研究目的

エピタキシャル成長させた薄膜を基板から剥離すると、基板から自立したメンブレン結晶が作製できる。また、作製したメンブレン結晶は様々な物質上へ転写および積層できるようになる。これらのメンブレン結晶の特徴は、薄膜試料においてこれまで基板が障害となっていた積層

構造の作製や物性測定、さらにはエピタキシャル成長させた薄膜層のデバイス応用を可能にする。このようなメンブレン結晶が持つポテンシャルのために、エピタキシャル成長させた金属酸化物を主な対象とする高品質メンブレン結晶の作製、積層プロセスの開発および機能創出に関する研究が近年活発に展開されている[1], [2], [3], [4], [5], [6]。

研究代表者らは、犠牲層を含むエピタキシャル積層構造にリフトオフ法を適用し、犠牲層を選択的にエッチングすることで、準安定構造を有する強誘電性ハフニアのメンブレン結晶を作製できることを明らかにしてきた[7]。この結果は、準安定相物質であってもメンブレン化し、様々な物質上に転写し積層することで、その特有の物性を活かした機能創出やデバイス応用へ展開できる可能性を示すものである。一方で、メンブレン結晶は自立しており、薄膜に見られるような基板誘起効果はほぼ消失していると考えられる。そのため、強誘電性を示す準安定相ハフニアがメンブレン結晶においても維持される要因が、ハフニア固有の機構によるものなのか、あるいは他の酸化物においても同様に準安定構造がメンブレン化後も維持され得るのかは、いまだ明らかではない。そこで本研究では、準安定相において強誘電性を示す二酸化ハフニウムジルコニウム($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, HZO)やその類縁酸化物に着目し、それらのメンブレン結晶の作製や物性評価を通じて、メンブレン結晶中における準安定構造安定化メカニズムの解明に取り組んだ。さらに、メンブレン結晶の積層構造を作製することで、新たな機能特性の開発にも取り組んだ。



図 1: 犠牲層の選択的エッチングによるリフトオフ法を用いたメンブレン結晶の作製

・研究内容・成果

1. 二酸化ハフニウムジルコニウム HZO のメンブレン結晶の湿度に依存した強誘電特性

本課題で着目しているメンブレン結晶の厚さは結晶格子約 10 個もしくはそれ以下の厚さ(5nm 以下)に相当し非常に薄く、また基板から自立している。そのため表面状態がメンブレン結晶の特性に強い影響を与えると考えられる。そこで、湿度を制御した環境において圧電応答顕微鏡を用いて、強誘電性 HZO メンブレン(厚さ 5nm)の特性の評価を行った。HZO メンブレン結晶は、図 1 に示す犠牲層の選択的エッチングによるリフトオフ法で作製した。より具体的には、まずパルスレーザー堆積

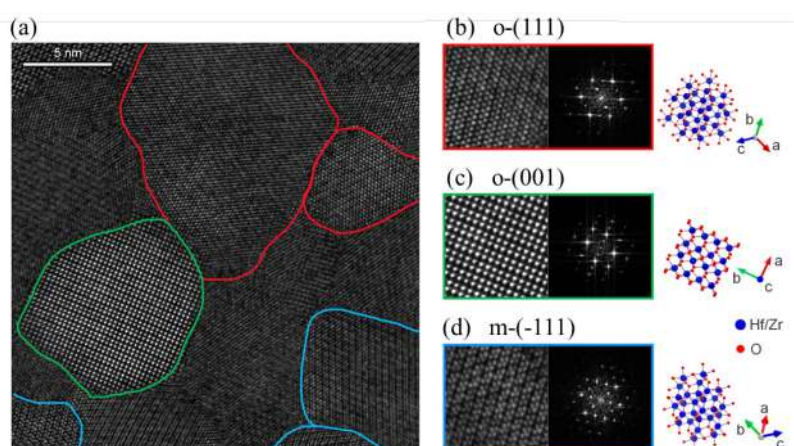


図 2: (a) HZO メンブレン結晶の top-view HAADF-STEM 像. (b-d) (a)で観測された o -(111)、 o -(001)および m -(-111)のカチオン格子を持つグレインの HAADF-STEM 像と FFT パターン.

法(PLD)で LSMO/(100)SrTiO₃(STO) 基板上に ZO をエピタキシャル成長させた後に、LSMO 層を選択的にエッチングすることで ZO の極薄メンブレンを作製した。特筆すべきは、LSMO が希塩酸水溶液に溶解するのに対して、ZO はほとんど溶解しないことである。またエッチング条件を調整することで、ミリメートルサイズかつ表面平坦性を有するメンブレン結晶を作製することができる。X 線回折測定からは、(100)LSMO/(100)STO 基板上に蒸着した HZO が(111)配向でエピタキシャル成長していること、また Si 基板上に転写したメンブレン結晶からも(111)反射が観測され、そのピーク位置はエピタキシャル薄膜のそれとほとんど変化していないことも確認した。図2に示すのは厚さが5nm の HZO メンブレン結晶を Cu グリッド上に転写した試料に対して top-view 配置で取得された高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像である。メンブレン結晶には、異なるカチオン配置を有するグレインが共存していることがわかる。詳細な構造解析から、観測されたカチオン配置は(111)および(001)配向の斜方晶構造(o-(111)および o-(001)), および(-111)配向の単斜晶構造のカチオン格子のいずれかであることが分かった。つまり、基板から影響が消失していると考えられるメンブレン結晶においても、準安定相かつ強誘電相である斜方晶構造が存在しており、HZO メンブレン結晶も強誘電性を維持していると期待される。

実際、Au を蒸着した Si 基板上に転写した HZO メンブレン結晶に対して PE ループ測定や圧電応答顕微鏡観察 (PFM) を行ったところ、分極反転に伴うヒステリシスを観測した。図 3 には、湿度を制御した環境下において HZO メンブレン結晶から観測された PFM ヒステリシス曲線を示す。強誘電分極に由来する圧電応答の大きさが湿度に強く依存していることが見て取れる。湿度が低い環境においては約9pm/Vの圧電応答が観測されたのに対して、湿度が増加すると圧電応答が徐々に減少し10%以上を超えると圧電応答がほぼ消失することが分かった。これらの観測結果は、水分子の表面吸着が HZO の圧電応答や強誘電特性に強い影響を与えていると理解できる。特に、HZO の斜方晶構造の安定化には酸素欠損が重要な役割を果たしていることが知られており、湿度が高い環境においてはメンブレン結晶表面近傍の酸素欠損サイトを水分子の酸素が占有してしまうことで、斜方晶構造の圧電応答が低下したと考えられる。

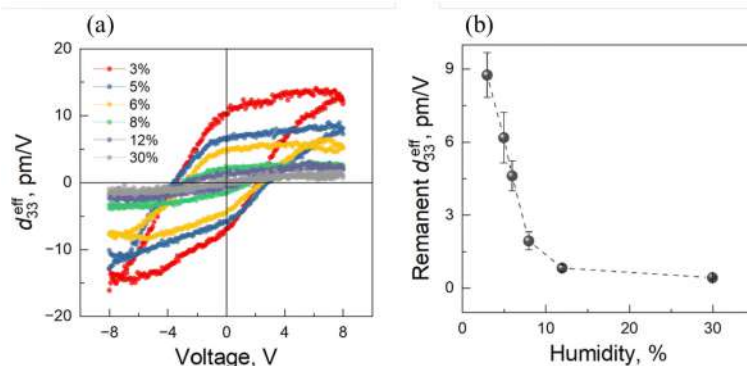


図 3: (a) 様々な湿度で測定された HZO メンブレン結晶の PFM ヒステリシスループ。(b) 圧電応答係数 d_{33} の湿度依存性。

2. 二酸化ジルコニウム ZrO₂ メンブレン結晶の作製と構造—物性相関

二酸化ジルコニウム ZrO₂ (ジルコニア、ZO) は、HZO と同様に結晶多型を有し、またその誘電特性も結晶構造に強く依存する。そこで、基板から自立したメンブレン結晶を活用して、ZO の準安定構造の安定性や誘電特性に対する影響を調べた。ZO メンブレンは、これまでに研究代表者らが開発してきた HZO メンブレン結晶の作製プロセス^[7]と同様のプロセスで作製した(図 1 および図 4a)。

図4に示すのは、LSMO/STO上に作製したZrO₂エピタキシャル薄膜と、それを剥離しSi基板上へ転写したZrO₂メンブレン結晶のX線2 θ / θ 回折パターンである。ZrO₂エピタキシャル膜は、HZOエピタキシャル膜と同様に、(100)LSMO/STO上に(111)配向で成長しており、またその格子定数から準安定構造を有していることがわかる。また、薄膜剥離によって作製したメンブレン結晶からも、明瞭な(111)反射が観測され、そのピーク位置はエピタキシャル薄膜のそれとほとんど同じであった。これらの結果はZrO₂の準安定相がメンブレン結晶においても維持されていることを示唆している。しかしながら、X線回折パターンのみによる相同定は容易ではなく、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)

による構造評価を行った。図5に示すのは、厚さが5nmと10nmのメンブレン結晶をCuグリッド上に転写した試料に対してtop-view配置で取得されたHAADF-STEM像である。厚さが5nmのメンブレン結晶においては、ほとんどのグレインが正方晶構造に対応するカチオン配列を有していた。一方で、厚さが10nmのメンブレン結晶においては、正方晶構造のカチオン配列を持つグレインに加えて、斜方晶構造の結晶格子に対応するカチオン配置をもつグレインも混在していた。つまり、厚さの増加によって、準安定構造の正方晶構造が、より構造エネルギーの低い準安定構造である直方晶構造へと緩和したと理解できる。一方で、単斜晶構造の結晶格子に対応するカチオン配列を有するグレインは観測されなかった。このことはこれまでに見出してきたHZOメンブレンにおける構造緩和^[7]とは対照的である。ZrO₂とHZOの準安定相の結晶構造はほとんど同じであるが、その構造エネルギーは組成に強く依存することを意味している。

図6にはZrO₂のエピタキシャル膜とメンブレン結晶における比誘電率の電場依存性を示す。エピタキシャル膜の場合には、膜厚が5nmから15nmにまで増加するに伴って比誘電率が13から25へと増加するのに対して、メンブレン結晶においては厚さによらず比誘電率は25程度であった。また薄膜層の剥離前後における面直格子定数の変化は膜厚が薄いほど大きくなっていたことを考慮すると、ストレイン効果など基板からの影響が顕在化すると考えられる膜厚が薄い試料では比誘電率が小さくなるが、メンブレン結晶においてはストレイン効果など基板からの影響がほとんど消失したために、比誘電率は増大した(回復した)と理解できる。また、P-Eヒステ

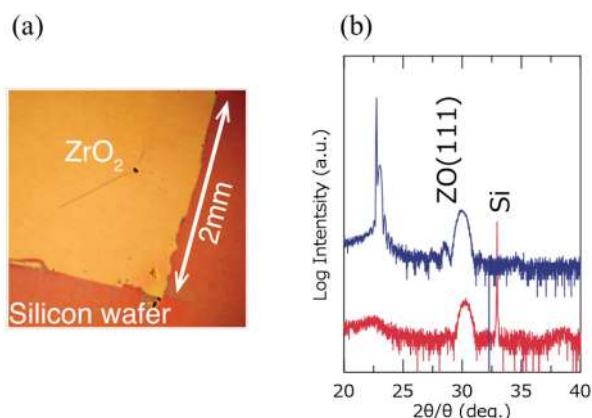


図4: (a) ZrO₂メンブレン結晶の光学顕微鏡像. (b) Si基板上へ転写したZrO₂メンブレン結晶のX線2 θ / θ 回折パターン. LSMO/STO上に成長させたZrO₂エピタキシャル薄膜の回折パターンを合わせて掲載した.

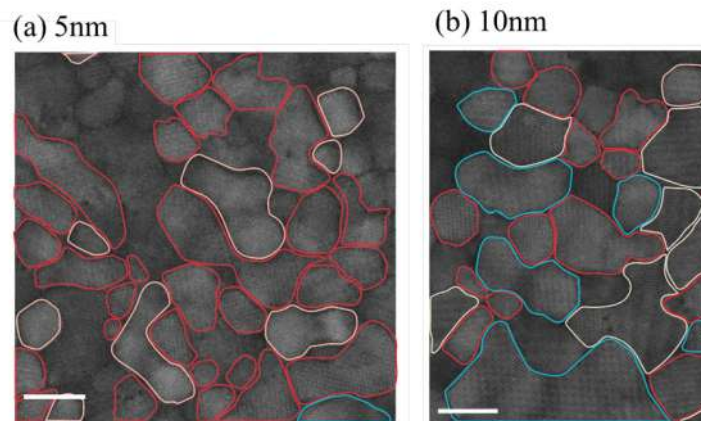


図5: Top-view配置でされたZrO₂メンブレンのHAADF-STEM像. (a)5nm厚さ、および(b)10nm厚さ.

リシスおよび PUND 測定から、膜厚が 10nm および 15nm の試料においては、約 $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の分極が観測された。膜厚の増加に伴って非極性の正方晶構造が極性を持つ直方晶構造へと変化することを踏まえると、観測された分極は極性構造に由来していると考えられる。

最新の STEM 観察からは、ZO メンブレンに存在する、非極性の正方晶構造を有するグレインに対して、電子線照射を照射すると、正方晶構造の結晶格子が極性の(分極を持つ)斜方晶相へと可逆的に変化することも見出している。この非極性—極性構造変化が ZO メンブレンの高誘電率や分極に寄与していると考えられる。一方で、HZO メンブレン結晶においては、電子線照射を行っても構造変化は誘起されない。つまり ZO への Hf 置換によるストレイン(もしくは chemical pressure) が強誘電分極を安定化していることも明らかになりつつある。

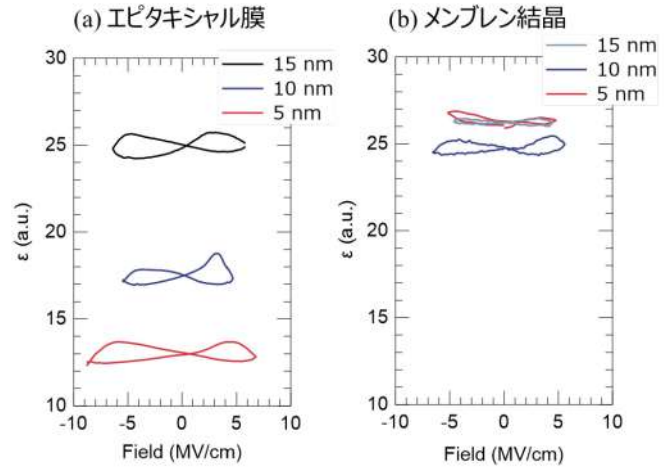


図 6: ZrO_2 の(a)エピタキシャル薄膜と(b)メンブレン結晶との比誘電率の電場依存性.

3. 強誘電性 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ 積層構造におけるモアレ超構造の形成

HZO や ZO のメンブレン結晶の構造評価から明らかになったように、LSMO 上にエピタキシャル成長した(H)ZO は準安定相構造を有するために、膜厚を増加させるとより安定な構造相へと緩和する。一方で、準安定構造のエネルギーは薄膜層の組成にも依存する。そこで、蛍石構造の結晶構造を持つが構造エネルギーが異なる準安定構造を有する $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と ZrO_2 の超薄膜を積層すると、構造緩和が変調されて新奇な構造が形成され、さらに強誘電特性も変調されると期待できる。

$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ (HZO/ZO)の積層構造は、パルスレーザー堆積法で、(100) STO 基板上に LSMO をエピタキシャル成長させた後に、

HZO(2.5nm)と ZO(2.5nm)とを連続的に堆積することで作製した。X 線 $2\theta/\theta$ 回折測定から積層構造は(111)配向で成長しており、準安定構造を有することが確認できたが、その原子配置や構造相を同定することは困難であった。また単一組成のメンブレン結晶においても観測されたように(図 2 および 5)、面内方向が異なるドメインが積層構造試料中にも混在していることが予想されるために、STEM の断面観察による構造解析も容易ではない。そこで、LSMO を選択的にエッチングして

(a) OBF-STEM

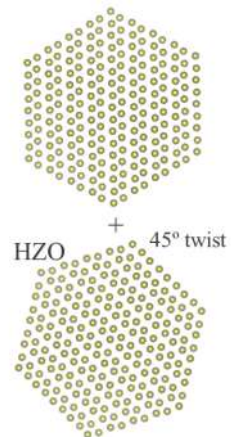
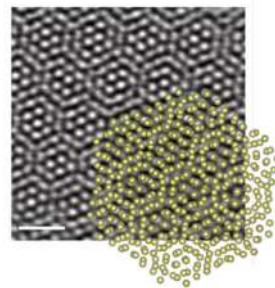


図 7: (a) Top-view 配置でされた HZO/ZO 積層構造メンブレンの OBF-STEM 像. スケールバーは 1nm に相当. (b) ツイスト角度が 45° の場合のモアレ超構造の構造モデル.

HZO/ZO 積層構造のメンブレンを作製し、STEM による top-view 観察を行った。STEM 観察結果を図 7 にまとめた。Optimum bright-field (OBF) STEM 像において観察された像コントラストは、HZO もしくは ZO 単層膜の結晶格子を仮定しただけでは、説明できないことが分かった。構造モデルを用いた構造解析から、観測された像コントラストは、(111)配向した直方晶構造の結晶格子を 45°面内回転(ツイスト回転)させて、もう一つの(111)配向した直方晶構造の結晶格子を重ねて形成されるモアレ超構造を考慮することで説明できることが分かった。着目すべきは、ZO(2.5nm)単層は(101)配向の正方晶構造を有しているのに対して、HZO/ZO 積層構造においては、HZO との界面を介して ZO 層には直方晶構造が誘起されていることである。HZO 層および ZO 層ともに直方晶構造を有した状態で、構造緩和が起きた結果、モアレ超格子構造が形成したと考えられる。詳細な構造解析から、HZO/ZO 積層構造メンブレンには、45°のツイスト回転で形成されるモアレ超構造に加えて、15°および 75°のツイスト回転で形成されるモアレ超構造も混在していることも分かった。この結果は、モアレ超構造の形成が準安定結晶格子の競合の結果生じる格子緩和に由来していることを示唆するものである。また、P-E ヒステリシスおよび PUND 測定からは、HZO/ZO 積層構造の強誘電分極量は HZO 単層膜のそれとほとんど同じであった。この結果は、ZO はそもそも常誘電性であるが、HZO/ZO 積層構造の ZO は極性の直方晶構造を有していることをサポートしており、さらに HZO/ZO 界面を利用することで、HZO の強誘電特性を変調さらには改善できる可能性も示唆している。

そこで、HZO/ZO 界面の効果を利用して強誘電特性を変調するために、HZO 層と ZO 層とを繰り返し積層して [HZO/ZO] 超格子を作製した。作製した超格子の X 線 2 θ / θ 回折パターンからは、超格子中に含まれる HZO/ZO 界面数に依存せず、(111)配向でエピタキシャル成長していることが確認された。また、P-E ヒステリシスおよび PUND 測定から、強誘電分極量は超格子構造における界面数とともに増加することが分かった(図 8)。HZO/ZO 界面数が 1 の試料($\Lambda=4$)の分極量は 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であるが、界面数

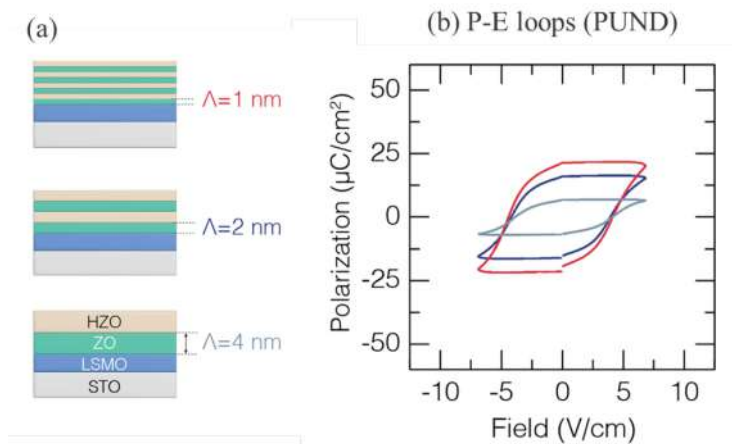


図 8: (a) [HZO/ZO]超格子の模式図. (b) PUND 測定から得られた [HZO/ZO]超格子のヒステリシスループ.

を 7 にまで増加させた試料 ($\Lambda=1$)では分極量は 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ にまで増大した。 $\Lambda=1$ の試料で観測された分極量は HZO 単層の分極量(12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)よりも大きい。つまり、HZO/ZO 界面を介して安定化された極性構造を持つ ZO が分極に寄与したことで、超格子構造の分極量が増大したと理解できる。また、分極量に加えて、比誘電率も界面数を増加に応じて、14 から 18 へと増加することも分かった。また、HZO と ZO との積層順序を入れ替えて作製した [ZO/HZO]超格子においても、[HZO/ZO]超格子で見られた界面数に依存した分極量および誘電率の増加が観測された。これらの結果は、HZO/ZO 界面が強誘電特性に強く影響を与えることを示しており、膜厚を低下させて界面の効果を顕在化させることが、強誘電特性の制御には有用であることを示している。

4. 強誘電 HZO メンブレン結晶の人工積層による分極スイッチング電場の低下

メンブレン結晶の人工積層は、通常のエピタキシャル成長技術では作製できないような新しい界面や超構造の作製を可能にする。HZO のような強誘電性メンブレン結晶を人工積層した場合には、界面に分極電荷が蓄積する場合があります、分極パターンやその反転過程を変調すると期待できる。そこで、強誘電性 HZO のメンブレン結晶を複数積層し、メンブレン結晶の積層が強誘電特性に与える影響を評価した。HZO メンブレン結晶は、図 1 に示す LSMO 層を犠牲層としたリフトオフプロセスで作製した。剥離した HZO メンブレン結晶は下部電極として Au を蒸着した Si 基板上に転写した。また、メンブレン結晶の転写プロセスを繰り返すことで、Au/Si 基板上に転写した HZO メンブレン結晶上に、再度 HZO メンブレン結晶を転写し、HZO メンブレンの積層構造を形成した。図 9 に示した、作製した HZO メンブレン結晶の積層構造の光学顕微鏡像からは、メンブレン結晶の積層数に応じて像コントラストが変化しているのが見て取れる。P-E ヒステリシスループ測定や電応答顕微鏡(PFM)観察から、メンブレン結晶の積層構造の強誘電特性の評価を行ったところ、メンブレン結晶の積層数によらず、強誘電分極の反転を起源とするヒステリシスループが観測された。図 9b に示すのは、観測されたヒステリシスループから評価した分極反転電場のメンブレン積層数依存性である。メンブレン結晶単層の場合における分極反転電場は $\sim 7\text{MV/cm}$ と高いのに対して、メンブレン結晶を複数積層した場合には、反転電場は $\sim 5\text{MV/cm}$ にまで低下することが分かった。

これらの結果は、メンブレン結晶の積層によって形成された界面に生じた分極電荷が分極反転プロセスに重要な役割を果たしていることを示唆するものである。HZO メンブレン結晶における表面電荷の存在は、図 9c に示す HZO メンブレン結晶に転写した単層 MoS_2 の発光スペクトルからも見て取れる。HZO メンブレンに転写した単層 MoS_2 のバンド間遷移に由来する発光スペクトル (Peak A) は、 SiO_2 上の単層 MoS_2 のそれと比べると低エネルギー側にシフトしていることがわかる。この発光ピークのシフトは HZO メンブレンから MoS_2 への電荷移動を示唆する結果である。これらの結果を総合すると、HZO メンブレン界面においては、メンブレン表面の電荷が補償しきれず、分極反転プロセスに影響した結果、分極反転電場が低下したと考えられる。

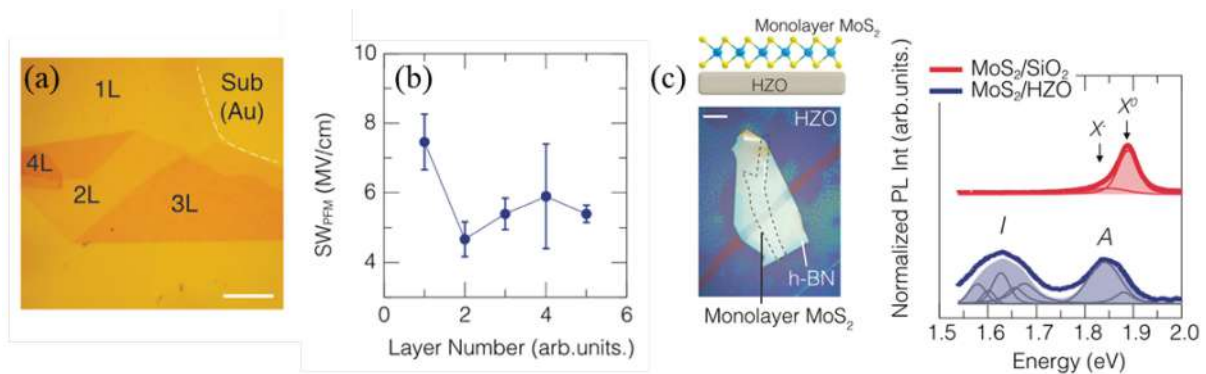


図 9. (a) HZO メンブレン結晶の積層構造の 光学顕微鏡像. 図中のスケールバーは $10\mu\text{m}$ に相当. (b) HZO メンブレン結晶積層構造における分極反転電場のメンブレン積層数依存性. (c) HZO メンブレン結晶上に転写した単層 MoS_2 (MoS_2/HZO) の光学顕微鏡像と PL スペクトル. 参照データとして SiO_2/Si 基板上に転写した MoS_2 フレークの PL スペクトルも掲載した.

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、準安定構造を有するハフニアおよびジルコニアのエピタキシャル膜を基板から剥離して作製したメンブレン結晶に着目し、その準安定相の構造特性および物性に関する知見を明らかにした。メンブレン結晶は基板から自立しており、基板に由来する効果はほぼ消失していると考えられるにもかかわらず、準安定構造が維持されることが明らかとなった。一方で、メンブレン結晶における準安定構造の安定化メカニズムは依然として明らかではない。しかし興味深いことに、本研究の STEM 観察から、メンブレン結晶中に存在する準安定相は組成に依存して変化するものの、単一相ではなく複数の相が共存していることが確認された。すなわち、異なる構造をもつグレインの共存によって形成される特異な構造、例えば界面などが準安定相の安定性に重要な役割を果たしている可能性が示唆される。今後は、メンブレン結晶の作製プロセスや条件をさらに最適化し、高品質なメンブレン結晶に対して詳細な構造解析を進めることで、準安定構造の安定化メカニズムの解明につながることが期待される。

また、本研究で得られた成果の多くは、作製したメンブレン結晶の単層を対象として得られたものである。一方で、メンブレン結晶を活用した物性やデバイス機能のさらなる探求には、メンブレン結晶の人工積層プロセスの開発が重要な課題となる。メンブレン結晶は、エピタキシャル成長技術とは対照的に、構造特性に制約されることなく様々な物質上に転写できる。すなわち、有機物と酸化物との積層構造など、構造特性が大きく異なる物質を構成要素として、機能特性を融合した積層構造を形成することができる。さらに、メンブレン結晶の転写時のツイスト角を制御することで、モアレ超構造などの新しい周期構造を導入し、機能特性の創出も可能となる。今後は、本研究で開発した強誘電性メンブレン結晶の積層プロセスの確立に取り組み、モアレ超格子を活用した分極パターンの制御や機能開発を目指す。また、強誘電トンネル接合や強誘電トランジスタなど、強誘電メンブレン結晶の自発分極を活用したデバイスの開発にも取り組む。これらの研究を通して、メンブレン結晶を基盤とした界面および人工積層構造の構築や機能開発を推進し、さらには強誘電体研究のフロンティアを開拓することを目指す。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜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. S. Kum, H. Lee, S. Kim, S. Lindemann, W. Kong, K. Qiao, P. Chen, J. Irwin, J. H. Lee, S. Xie, S. Subramanian, J. Shim, S.-H. Bae, C. Choi, L. Ranno, S. Seo, S. Lee, J. Bauer, H. Li, K. Lee, J. A. Robinson, C. A. Ross, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, C.-B. Eom, J. Kim, *Nature* **2020**, *578*, 75-81.
- [2] S.-H. Bae, H. Kum, W. Kong, Y. Kim, C. Choi, B. Lee, P. Lin, Y. Park, J. Kim, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 550-560.
- [3] D. Lu, D. J. Baek, S. S. Hong, L. F. Kourkoutis, Y. Hikita, Harold Y. Hwang, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1255.

- [4] D. M. Paskiewicz, R. Sichel-Tissot, E. Karapetrova, L. Stan, D. D. Fong, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 534-542.
- [5] J. Zhang, T. Lin, A. Wang, X. Wang, Q. He, H. Ye, J. Lu, Q. Wang, Z. Liang, F. Jin, S. Chen, M. Fan, E.-J. Guo, Q. Zhang, L. Gu, Z. Luo, L. Si, W. Wu, L. Wang, *Science* **2024**, *383*, 388-394.
- [6] H. Zhong, M. Li, Q. Zhang, L. Yang, R. He, F. Liu, Z. Liu, G. Li, Q. Sun, D. Xie, F. Meng, Q. Li, M. He, E.-j. Guo, C. Wang, Z. Zhong, X. Wang, L. Gu, G. Yang, K. Jin, P. Gao, C. Ge, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2109889.
- [7] Y. Shen, K. Ooe, X. Yuan, T. Yamada, S. Kobayashi, M. Haruta, D. Kan, Y. Shimakawa, *Nature Communications* **2024**, *15*, 4789.

• 発表論文・特許出願等

- [1] H. Zhang, Y. Shen, D. Zhang, K. Ooe, S. Kobayashi, P. Sharma, Y. Shimakawa, D. Kan, J. Seidel "Humidity-Driven Modulation of Ferroelectricity in Hafnia-zirconia Membranes" *Materials Horizons* *12*, 5762 (2025).
- [2] Y. Shen, K. Ooe, K. Shitara, S. Kobayashi, T. Yoshimura, T. Yamada, L. Xie, Y. Shimakawa, D. Kan "Ultrathin Freestanding Membranes of ZrO₂ with Metastable Structures and Strain-dependent Electrical Properties" *Physical Review Materials* *9*, 024411 (2025).
- [3] Y. Shen, K. Ooe, D. Zhang, L. Xie, H. Zhang, S. Kobayashi, J. Seidel, Y. Shimakawa, D. Kan "Ferroelectric ZrO₂/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Epitaxial Moiré Heterostructures" *Applied Physics Letters* *127*, 112901 (2025).

研究課題 Research Project	インメモリ光コンピューティングに向けたコバルトアルミフェライト薄膜の開発 Cobalt-aluminum ferrite thin-film for in-memory photonic computing		
研究代表者 Research leader	庄司 雄哉 Yuya Shoji		
所属機関名 Affiliation	東京科学大学 Institute of Science Tokyo	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

ニューラルネットワークを用いた深層学習は人工知能(AI)の急速な発展をもたらしているが、その学習や推論の計算コストもまた急速に増大している。高負荷の演算を専用ハードウェアで実行する AI アクセラレータにおいて、光集積回路を用いた光アクセラレータに注目が高まっている。また、メモリ機能を取り込んだ『インメモリコンピューティング』が高効率な演算手法として期待されているが、光集積回路において光メモリのような不揮発な光学材料は限られている。本研究では、巨大な磁気光学効果を示すコバルトアルミフェライトに着目し、シリコン光回路上に成膜可能で低吸収損失のコバルトアルミフェライト薄膜を開発し、光磁気メモリと光コンピューティングへの応用を検討した。

Deep learning based on neural networks has driven the rapid advancement of artificial intelligence (AI); however, the computational cost required for training and inference has also increased dramatically. To efficiently execute such computationally intensive operations, AI accelerators employing dedicated hardware have attracted significant attention, and among them, photonic accelerators based on photonic integrated circuits are regarded as a promising approach due to their high-speed operation. In addition, in-memory computing, which integrates memory and computation, is expected to be an energy-efficient computing paradigm. However, in photonic integrated circuits, the availability of non-volatile optical materials that can function as optical memory remains limited. In this study, we focus on cobalt aluminum ferrite, which exhibits a giant magneto-optical effect, and develop a low-absorption-loss cobalt aluminum ferrite thin film that can be deposited on silicon photonic circuits. Furthermore, we investigate its potential applications in magneto-optical memory and photonic computing.

・研究目的

光集積回路を用いた光アクセラレータの研究が盛んになっているが、現状の光アクセラレータには以下の課題がある。

- ・積和演算などの線形演算は得意だが、活性化関数など非線形演算は難しい
- ・小さい回路規模での原理実証レベルの段階であり、深層学習ができるような実用レベルの回路規模にした場合、光損失や消費電力が問題になる。
- ・重みパラメータを固定した『推論』動作は高速であるが、重みパラメータの更新が必要な『学習』

動作は高速化できない。理由は、重みづけは光回路を電氣的に制御するためメモリアクセスにより速度が制限されるためである。

これらの根本的な原因は、光メモリのような不揮発な記憶素子がないことである。そこで、我々の研究グループでは光磁気メモリを用いた光演算回路を提案し、その実現に向けた研究を進めている[1,2]。磁気不揮発性を利用してプログラマブル光回路を構成したインメモリコンピューティングや、学習用の重みパラメータを光メモリにフィードバックするオンチップ学習が期待される。

本研究では、コバルトフェライト (CoFe_2O_4 : CFO) の Fe の一部を Al に置換することで光吸収が低減した報告例[3]のあるコバルトアルミフェライト ($\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: CAFO) 膜を用いた光演算回路の実現を目的とする。CAFO は中間層をうまく選択し結晶配向面を制御すると CFO 単体の多結晶膜よりも光吸収が小さくなることがわかっている。目標として、適切な種層の選択と成膜条件の最適化により、大きなファラデー回転係数と低い光吸収係数を両立したコバルトアルミフェライト膜の開発を目指す。

・研究内容・成果

1. 光磁気メモリを用いた光 AI アクセラレータ

ニューラルネットワークはヒトの神経細胞の情報伝達を模倣した計算工学モデルであり、その基本構成となる演算ノードでは入力データに重みづけを行い足し合わせる積和演算（内積）をベースとしている。データの特徴量となる重み係数は入力数 N に対して N^2 のオーダーの数となり、深層学習では何十層も演算を繰り返すことから、積和演算の処理負荷が膨大となる。そこで、積和演算を光信号によるアナログ演算で低遅延かつ高効率に実現する光演算回路が注目されている。図 1 に本研究で実現を目指す Photonic Weight Bank 型の光演算回路の構成を示す。入力データを波長の異なる光信号の強度としてエンコードし、リング共振器型の光磁気メモリにおいて強度変調をすることで重みパラメータとの積算が実行される。重みづけされた各波長の光信号をフォトディテクタで一括受光することで和算が実行される。各光磁気メモリはいったん磁化状態が規定されるとそれを不揮発に保持できるため、プログラマブルな光回路として機能する。

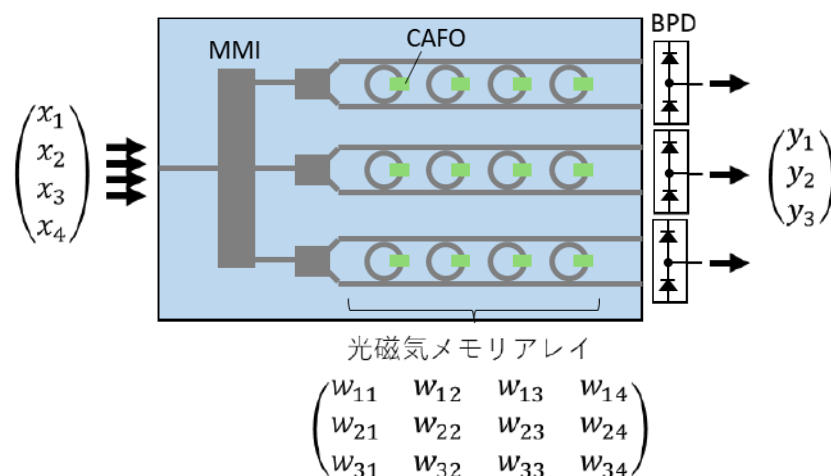


図 1 CAFO を用いたインメモリ光コンピューティング回路の概念図

2. $\text{CoAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 薄膜の検討

2. 1. 中間層の選定と成膜条件

コバルトフェライト (CoFe_2O_4 : CFO) は、逆スピネル型のフェリ磁性体である。波長 $1.55\ \mu\text{m}$ 帯における CFO のファラデー回転係数は $37,000\ \text{deg/cm}$ と従来の光磁気メモリに用いられてきた Ce:YIG と比べて一桁程度大きい[4]。一方、光損失は $7\ \text{dB}/\mu\text{m}$ と三桁程度大きいため、磁気光学材料として用いるには光損失の低減が必要である。本研究では CFO の大きな光損失を低減するために Fe^{3+} の一部を Al^{3+} に置換したコバルトアルミフェライト ($\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: CAFO) を磁気光学材料として用いることを検討した。 Al^{3+} 置換することでファラデー回転係数が多少減少するものの、光損失が低減し性能指数 (Figure-of-Merit: FoM) が向上することが知られており、本研究では文献値[3]の中で最も FoM の高い組成比 $\text{CoAl}_{0.57}\text{Fe}_{1.43}\text{O}_4$ を用いた。

高い FoM を得るためには CAFO の配向性が重要な意味を持つ。CAFO の配向性は、CAFO の下地層、すなわち Si と CAFO の中間層に依存すると考えられるため、Si 基板上に直接成長した CAFO/Si の他に、酸化マグネシウム(MgO)と酸化亜鉛(ZnO) の2種類を中間層として CAFO の成膜を検討した。

Si 基板上への MgO のエピタキシャル成長は、不揮発性メモリや電界効果トランジスタといった半導体デバイスでよく知られている[5]。また、MgO は屈折率が 1.71 と小さく、通信帯域での光損失が小さいため、Si 導波路への集積に適している。先行研究で高配向な MgO(100)を Si 基板上にスパッタ法で堆積することに成功しており[4]、本研究でも同様のスパッタ条件で MgO の堆積を行った。

ZnO も中間層として期待される材料である。ZnO は六方晶ウルツ鉱の結晶構造をもち、ZnO(0001)は Si(100)上への成膜が実証されている。また、CFO(111)は ZnO(0001)上への成膜が実証されており、(111)単一配向の CFO 膜は、面内方向に磁化容易軸を示し、大きな面内残留磁化を有するとされている[6]。本研究で製作する光磁気メモリでは外部磁界を用いず、CAFO の大きな面内残留磁化を所望するため、(111)単一配向の CAFO が堆積できると予想される ZnO は中間層として適していると考えられる。

マルチターゲット式の RF スパッタリング装置を用い、中間層と CAFO 層は真空一貫で成膜した。表 1 にスパッタリング条件を示す。MgO と ZnO については X 線回折測定装置 (XRD) により結晶性を評価し、鋭いピークが観測されるような条件を用いた。CAFO については RF パワーをパラメータとして複数サンプルを作製した。得られた光学および磁気特性の違いについて次節以降で詳述する。

表 1 各材料の成膜条件

ターゲット	MgO	ZnO	$\text{CoAl}_{0.57}\text{Fe}_{1.43}\text{O}_4$
基板温度 [°C]	600	600	750
チャンバー内の圧力 [Pa]	3	3	1
RF パワー [W]	80	80	140, 180, 200, 220
Ar ガス流量 [sccm]	20	20	20
成膜時間 [min]	20	60	120
基板とターゲット間距離 [mm]	75	75	75

2. 2. XRD 評価

中間層「なし」、「MgO」、「ZnO」の3種類に対して CAFO 膜を堆積し、XRD によって結晶性を評価した。図 2 は MgO および ZnO を中間層とした場合の結果であり、中間層なしの場合はほとんど配向性がない非晶質となったためか有意な回折ピークは観測されなかった。測定結果は載せていない。MgO 中間層については、CAFO 堆積時の RF パワーを振った結果を示しており、200 W で最も鋭いピークが観測された。220 W では 28 度付近にややブロードな応答が観られる。ZnO 中間層については、CAFO 堆積時の基板温度を振った結果を示しており、どの温度でも(0002)面に鋭いピークが確認できているが、600℃では 28 度付近にややブロードな応答が観られ、このなかでは 750℃が最も結晶性が良いと考えられる。

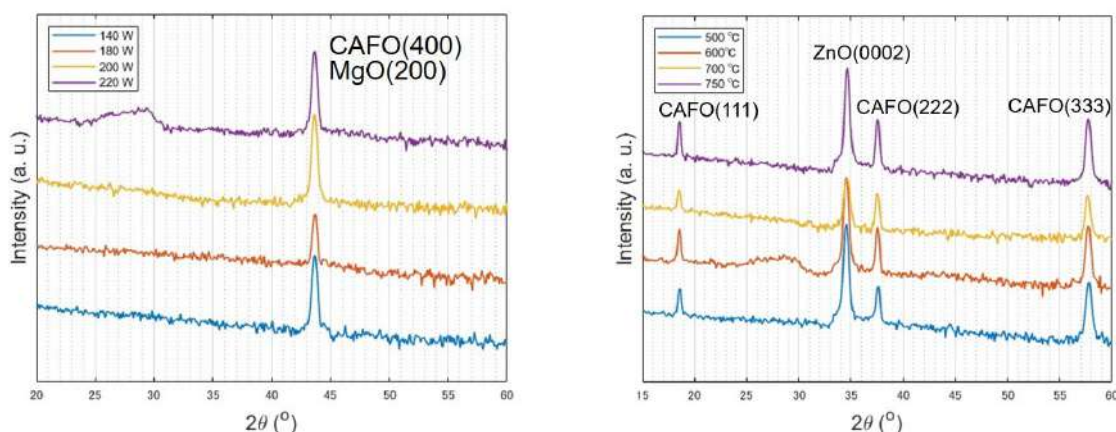


図 2 CAFO 膜の X 線回折測定結果、(a)MgO 中間層、(b)ZnO 中間層

2. 3. 磁気特性およびファラデー回転係数

中間層「なし」、「MgO」、「ZnO」の3種類に対して CAFO 膜を堆積し、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて磁気ヒステリシスを測定した結果を図 3 に示す。中間層がない場合は、面内と面直方向とであまり異方性は観られなかったが、MgO 中間層上では面直方向が、ZnO 中間層上では面内方向が磁化容易軸となっていることがわかった。同様のサンプルに対して、波長 1.55 μm の光に対するファラデー回転を評価した結果を図 4 に示す。ここでは、膜面に垂直に光ビームを透過し、それと平行／反平行に磁界を印加しながら測定した。中間層なしでは約 22,000 deg/cm、MgO 中間層では RF パワー 200 W のとき最大で約 15,000 deg/cm、ZnO 中間層では基板温度 750℃のとき最大で約 9,000 deg/cm となった。

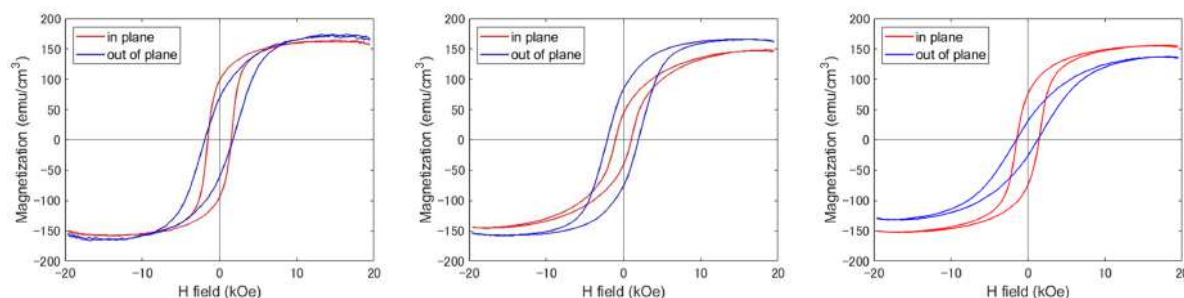


図 3 磁気特性の測定結果：(a)中間層なし、(b)MgO 中間層、(c)ZnO 中間層

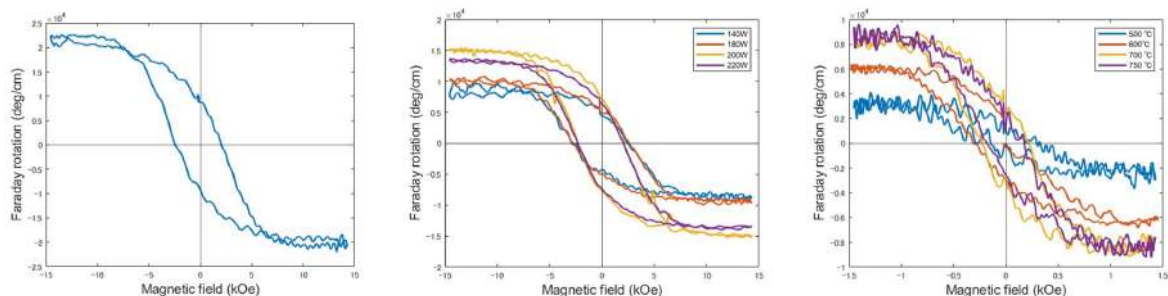


図 4 ファラデー回転係数の測定結果：(a)中間層なし、(b)MgO 中間層、(c)ZnO 中間層

2. 4. 伝搬損失

Silicon-On-Insulator (SOI) 基板上に幅 450 nm、高さ 220 nm の Si 導波路を作製し、長さを変えて SiO₂ クラッド層を部分的に除去した図 5 のようなサンプルを準備した。ここに中間層「なし」、「MgO」、「ZnO」の 3 種類で CAFO 膜を堆積し、波長 1.55 μm における導波路の光透過率の変化から材料の吸収損失を見積もった。図 6 に CAFO の堆積した長さに対する光透過率をプロットした結果を示す。線形近似による近似直線の傾きが単位長さ当たりの伝搬損失になる。中間層「なし」、「MgO」、「ZnO」上に形成された CAFO 膜の導波路としての伝搬損失はそれぞれ 3.48 dB/ μm 、0.40 dB/ μm 、0.36 dB/ μm と見積もられた。さらに、堆積した導波路の断面を電子顕微鏡により観測し、実際に作製された層厚を計測するとともに、光電磁界シミュレーションによって CAFO 層内に閉じこもる光分布の割合を算出した。その結果、中間層「なし」、「MgO」、「ZnO」上に形成された CAFO 膜の光損失係数はそれぞれ 6.02 dB/ μm 、0.92 dB/ μm 、0.83 dB/ μm と見積もられた。明らかに中間層なしで光損失が大きく、多結晶の配向面がランダムに存在することで粒界における光の散乱が大きくなったと考えられる。一方 MgO や ZnO を中間層として用いることで配向性が向上し、損失の低減につながったと考えられる。

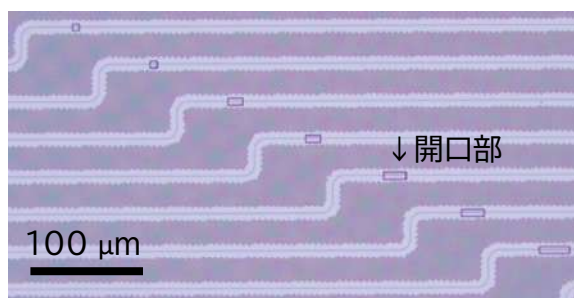


図 5 伝搬損失評価用の導波路パターン

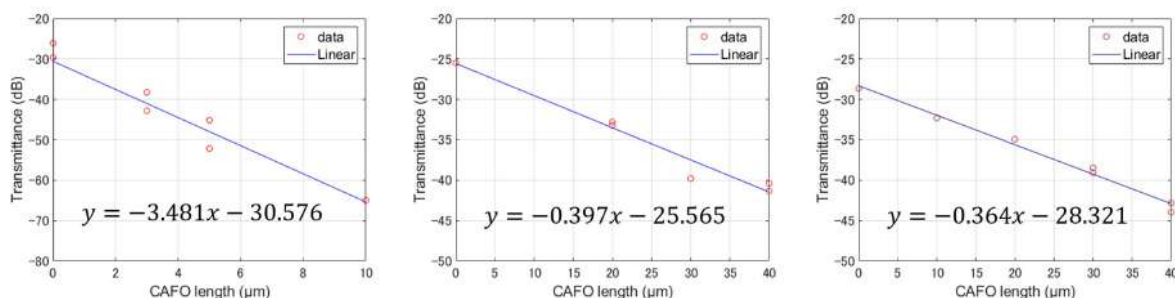


図 6 伝搬損失の測定結果：(a)中間層なし、(b)MgO 中間層、(c)ZnO 中間層

2. 5. 中間層の選定と成膜条件

以上の実験結果をまとめたものを表 2 に示す。参考として先行研究[4]で MgO 中間層上に成膜された CFO の特性も載せる。ファラデー回転係数は、磁化飽和した状態での値を示している。まず中間層を用いない場合は配向面がランダムな多結晶膜になっていえると考えられ、ファラデー回転係数や光損失は過去の文献値と近いものが得られている。一方、MgO や ZnO を中間層として用いるとファラデー回転係数が減少するものの、光損失も大きく低下していることがわかる。ファラデー回転係数が減少した原因は、ファラデー回転係数が配向面によって依存性があるか、結晶性の違いにより所望の Fe の価数が得られていないなどが考えられる。しかし、光損失の低下の方が顕著であり、面内方向の磁化特性の残留磁化(M_r)を考慮した性能指数は、中間層ありの CAFO 膜の方が CFO や中間層なしの CAFO よりも 2 倍以上優れる結果となった。これは実際に光磁気メモリを構成する際に、所望の位相シフトを達成するために生じる光損失が少なくて済む。

表 2 CAFO の特性比較

MO 材料	CFO/MgO/Si	CAFO/Si	CAFO/MgO/Si	CAFO/ZnO/Si
ファラデー回転係数 (deg/cm)	25,600	-22,000	-15,000	-9,000
CAFO の光損失 (deg/μm)	3.83	6.02	0.83	0.92
磁化特性 M_r/M_s	0.30	0.60	0.29	0.49
FoM (deg/dB)	0.20	0.22	0.52	0.42

3. リング共振器型デバイスの試作

本節では、性能指数が最も優れた MgO 中間層上に成膜した CAFO を用いてリング共振器型デバイスを試作について述べる。産総研スーパークリーンルームの 300 mm ウエハ CMOS プロセスを用いて、Silicon-On-Insulator (SOI) 基板上に高さ 220 nm、幅 450 nm の矩形導波路によってリング共振器を形成した。その後、マスクレス露光装置によるパターニングと RIE によるエッチングを行い、2 μm 厚さの SiO₂ オーバークラッド層の一部に Si 導波路の表層まで開口した。最後に、チップ全面に MgO 中間層 20 nm と CAFO 膜 250 nm を連続して堆積した。後加工のプロセスイメージを図 7 に、作製したデバイスの光学顕微鏡像を図 8 に示す。開口した窓領域のサイズは伝搬長を変えたものをいくつか作製したが、ここでは長さ 25 μm のものを示す。

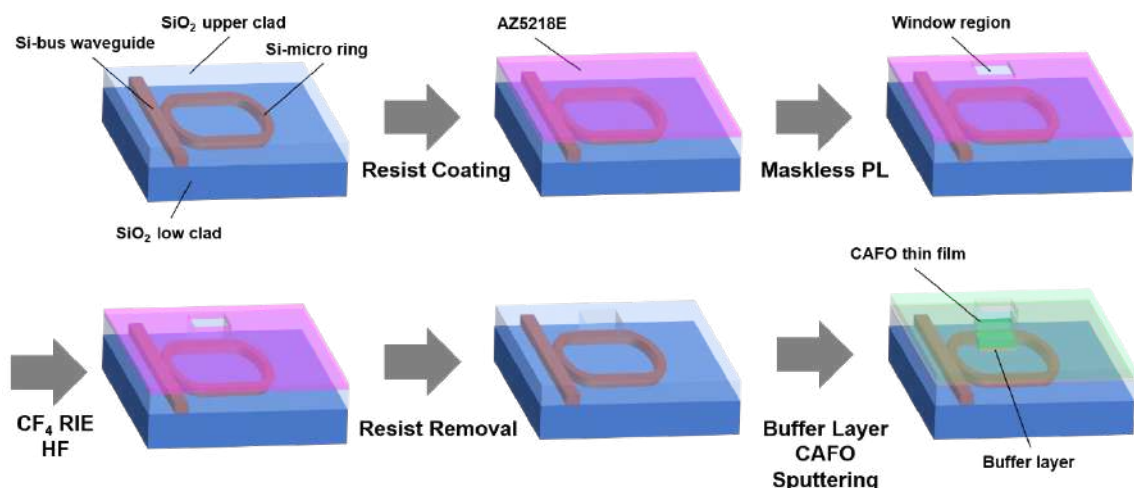


図 7 リング共振器型デバイスの作製プロセス

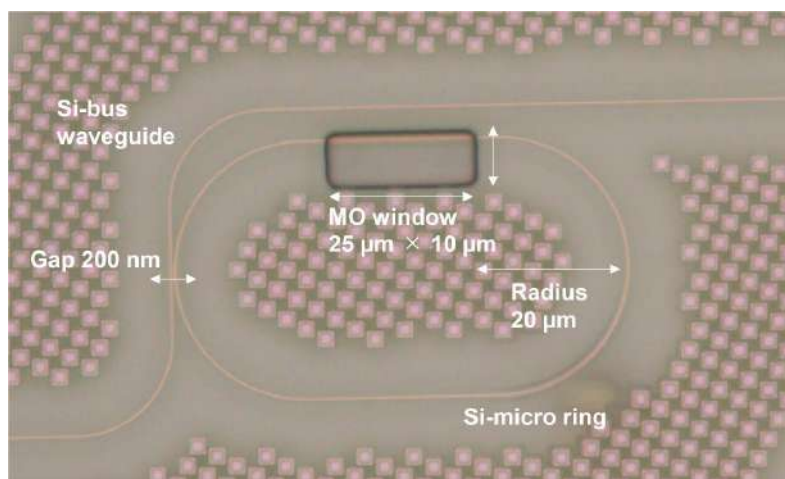


図 8 作製したリング共振器型デバイスの光学顕微鏡像

作製したデバイスに対して、窓領域の導波路と垂直かつ面内方向に 15 kOe の外部磁場を印加し、CAFO を磁化した。その後、光ファイバ調芯装置によって光学特性を評価した。ASE 光源からの広帯域光を TM モードに調整してレンズドファイバによりデバイスに入力した。デバイスの出力光を別のレンズドファイバに結合し、スペクトラムアナライザによって透過光の波長特性を測定した。

CAFO を堆積していない参照用直線導波路の透過率と、リング共振器型デバイスの伝搬方向を入れ替えて測定した透過率を図 9 に示す。リング共振器に対して時計回りに伝搬する場合が CW (Clockwise)、反時計回りに伝搬する場合が CCW (Counter Clockwise) である。CAFO が発現する磁気光学効果によって非相反な位相シフトが発生し、CW と CCW とで透過率が変化していることが観測された。共振ピークの差から読み取れる波長シフト量は 0.5 nm であった。隣接する共振ピークの波長間隔 (Free-spectral range : FSR) はおよそ 3.6 nm であり、この位相差は 2π に相当することから、磁気光学効果により得られた位相シフト量はおよそ 0.28π と見積もられる。磁気光学導波路の単位長さ当たりの位相シフト量 $\Delta\beta$ は 16.8 rad/mm と算出される。この結果は、従来の磁気光学材料である Ce:YIG と比較して 3 倍程度の大きさである。

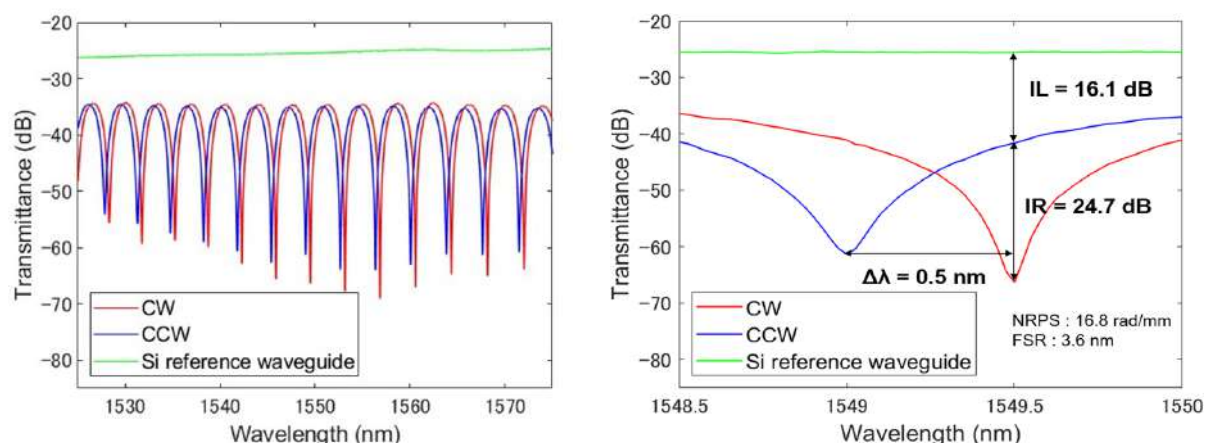


図 9 リング共振器型デバイスの波長特性（左：C-band 全域、右：1549 nm 付近拡大）

・今後の取り組み・まとめ

本研究期間では、MgO および ZnO を中間層として CAFO 膜を形成し、結晶性、ファラデー回転係数、光伝搬損失といった磁気光学特性を評価し比較検討を行った。結果として、中間層なしの場合と比較して MgO および ZnO いずれの場合でも光損失が低減され磁気光学特性の向上に成功した。この理由としては、中間層と格子整合した CAFO の(100)面または(111)面に結晶が配向することで、粒界における光散乱や中間準位における光吸収が抑制されたためと考えられる。

今後の課題の一つ目は、ZnO を中間層としたリング共振器型デバイスを作製しその特性を評価することである。表 2 より、MgO 中間層上に成膜した CAFO において最も優れた性能指数が得られた。しかし、図 3(b)の磁気特性に示す通り、この膜は磁化容易軸が面直方向の垂直磁化膜である。光磁気メモリの動作には面内磁化で動作する必要がある、その観点では面内方向の磁化容易軸が向いている ZnO 中間層上の CAFO が適していると考えられる。

課題の二つ目は、磁気特性の向上である。ベタ膜と比較してパターンニングを行った磁性膜では形状異方性が現れることが知られている。今回は CAFO のパターン形状については詳細な検討まで至らなかったため、パターン形状に対する保磁力および残留磁化の関係を実験的に調査し、より磁化制御に適した構造を光デバイス設計と合わせて探求する。そのためには、CAFO をパターン化するためのアルゴンミリングや化学研磨といった作製プロセスの検討も必要となる。

課題の三つ目は、光演算に向けた磁化制御手法の確立である。今回のデバイスでは大型の電磁石による外部磁場で CAFO を磁化していたが、光デバイス上に電極を形成し、電流印加で生じる誘導磁場により細かく磁化状態を制御することである。電流印加では磁場発生と同時にジュール熱による温度上昇が生じるが、これを保磁力の低下に利用する熱アシスト磁化反転方式を検討する。熱アシスト磁化反転方式の利点として、磁化制御に必要な外部磁場が小さくて済むことの他に、温度が冷却された後は保磁力が戻るため外部の擾乱にロバストな光磁気メモリ動作が期待できることである。これまでの数値的な検討で、実際の分類問題ではニューラルネットワークの重み係数の量子化が可能であることがわかっている。電流印加によりどの程度の精度で光信号強度を変調し、かつその状態を不揮発に保持できるかを作製したデバイスにより評価する。最終的には、光磁気メモリをアレイ化して光積和演算回路の実現を目指す。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜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. Murai, Y. Shoji et al., *Opt. Express* 28, 31675 (2020)
- [2] T. Murai, Y. Shoji et al., *Opt. Express*, 30, 18054-18065 (2022).
- [3] K. Suzuki et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, 361 (1988).
- [4] M. A. Serrano-Núñez, Y. Shoji, T. Mizumoto, *Appl. Phys. Express*, 13, 062002 (2020).
- [5] N. A. Basit, H. K. Kim, and J. Blachere, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3941–3943 (1998).
- [6] S. E. Shirsath, X. Liu, Y. Yasukawa, S. Li, and A. Morisako, *Sci. Rep.*, 6, 30074 (2016).

・発表論文・特許出願等

- [1] Yuya Shoji, “(Invited) Nonvolatile magneto-optic switch and memory for photonic computing,” *Optica Advanced Photonics Congress 2025*, Marseille, France, IW2A.1, July, 16, 2025.
- [2] 田川慎也, 庄司雄哉, “全光位相シフタと MZI の非線形性を活性化関数に用いた光ニューラルネットワークのシミュレーション検討”, 電子情報通信学会ソサイエティ大会, 岡山大学, 2025 年 9 月, C-3_C-4-02
- [3] 庄司雄哉, “(招待講演)光磁気変換を利用したスパイキングニューラルネットワーク”, 日本磁気学会第 49 回学術講演会, 愛媛大学, 2025 年 9 月, 18pB-5

研究課題 Research Project	分子高精度イオンセンサの実現を目指した電極界面におけるイオン・水とバイオイオンプローブの構造相関の解明 Resolving multi-body interaction between ion, water, and bioprobes at the water-electrode interface for developing accurate molecular ion-sensing devices		
研究代表者 Research leader	関 貴一 Takakazu Seki		
所属機関名 Affiliation	弘前大学 理工学研究科 Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University 東京科学大学 生命理工学院 School of Life Science and Technology, Institute of Science Tokyo	役職名 Position	助教 (–2025. 09) Assistant Professor 准教授 (2025.10–) Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

特定のイオンを検出・分離する技術は、精度の高い環境測定や医療診断、そして海水の脱塩機構の実現のために重要である。高精度かつ高感度なイオン検出機構として、高感度な電子材料上への、イオン認識能を有する生体超分子構造の構築が候補として挙げられる。このような生体分子の高度なイオン認識能を利用したイオン応答プローブをデバイスへ修飾する方法は、新たなイオン認識・制御デバイスの構築への足がかりとなると期待される。しかし、この実現のためには、電極界面の「水分子・イオン、そして生体超分子の三体問題」を系統的に理解する必要がある。本研究期間では、高感度バイオイオンセンサーを構築する初期検討として、(1) イオン応答性自己組織化ペプチドの設計とナノ構造形成の評価、(2) 界面分子環境の可視化のための新規分光システムの構築を目標と設定し、研究を進めた。

Detecting and separating specific ions in a mixture of electrolytes is of importance for establishing accurate environmental sensing, medical diagnosis, and desalination. Supramolecular scaffold of functional biomolecules on highly sensitive electronic materials is a promising candidate to develop ion-sensitive devices. To realize this function, one needs to understand the multibody interactions between water, ions, and bio-supramolecules systematically. In this research, we focused on (1) designing and evaluating ion-sensitive biomolecular supramolecular nano-structures and (2) developing visualization tools for interfacial molecular environment.

・研究目的

特定のイオンを検出・分離することは、精度の高い環境測定や医療診断、そして海水の脱塩機構構築のための基盤技術となる。そのためには、電極界面でのイオン環境を理解し、高感度に検出する機構の構築が不可欠である。

このイオン検出機構の1つとして、核酸やタンパク質などの生体分子のイオンや金属・ミネラルへの親和性を利用する方法があげられる

1. 生体分子は、高いイオン認識能を示し、これまでに電子材料表面の修飾法としても有用であることが示されてきた。例えば、ファージディスプレイ法により選定された、12 アミノ酸配列の自己組織化ペプチドを用いて、高感度な二次

次元電子材料であるグラフェン電界効果トランジスタ (Field-effect transistor, FET) を修飾することで、グラフェン FET の電流特性を変調できることや²、グラフェンとは異なる二次元半導体ナノ材料である二硫化モリブデンを用いた FET 上にターゲットタンパク質を認識するプローブを集積させることで、fM レベルで分子認識を介した信号測定が可能であることが示されている³。これらの先行研究から、ペプチド超分子構造と環境変化に高感度なナノ電子材料を用いることで、高精度なイオン応答デバイスを作製できる可能性が示唆されている。

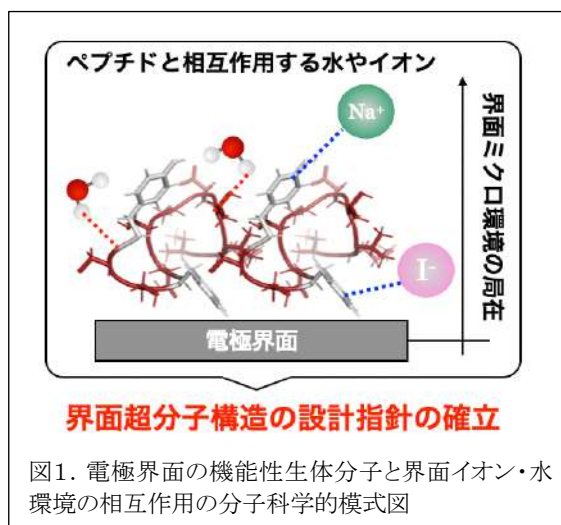
その一方で、これまでの生体材料によるナノ電子材料の機能化は、電子材料界面における分子描像の欠如から、デバイスの光電子特性値や分子情報の欠如したプローブ顕微鏡像などによって得られる観測量に基づく経験則に大きく依存した設計方針に留まっていた。本研究では、界面における「水分子・イオン、そして生体超分子の三体問題」(図1)を系統的に理解し、高感度なバイオイオンセンサーを構築する初期検討として、(1) イオン応答性自己組織化ペプチドの設計とナノ構造形成の評価、(2) 界面分子環境の可視化のための新規分光システムの構築を目標と設定した。

・研究内容・成果

1. 実験方法：

1-1. ペプチド自己組織化膜の作製

本研究で用いたペプチド類は、固相合成法により合成された>95%純度のものを Biologica 社から購入した。さらなる精製操作は行わず、0.5 mg のペプチド粉末を超純水 (MilliQ, 18.3 MOhm・cm) に溶かし、超純水で希釈することで、目的とする濃度のペプチド水溶液を調整した。種々の濃度に調整したペプチド水溶液 (50 μ L) を、剥離法によりシリコン基板 (270nm-thick SiO₂/p-doped Si wafer) 上に作製したグラファイト (Asbury Carbons 社)・二硫化モリブデン (MoS₂, アライアンスバイオシステムズ社) フレーク上に滴下し、1時間室温で自作の湿度調整チャンバー内に静置し、二次元ナノ材料上に、ペプチド自己組織化膜を作製した。その後、乾燥空気ブローにより、ペプチド水溶液の液滴を除去し、真空デシケーターで1晩乾燥させ、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope, AFM) による表面構造評価を行った。



1-2. 自組織化膜の原子間力顕微鏡による評価

ペプチド自己組織化膜サンプルを作製したシリコン基板をスチールディスクに固定し、Park systems 社の NX7 AFM で、ペプチド自己組織化膜のナノ構造評価をトポグラフィー像から評価した。研究申請時には、このペプチドナノ構造の評価のための AFM(Agilent 社・Asylum Research 社)装置が正常に動作することを期待していたが、ピエゾスキャナーとコントローラーの老朽化のため、動作に異常が発見され測定ができなかった。さらには、大学共通機器の AFM もコンピュータとの通信不良のため AFM 測定を行うことができず、2024 年 10 月に自身の研究室に導入された Park Systems 社 AFM を用いて、自己組織化構造の評価を行うこととなった。カンチレバーは Nano sensors 社の PPP-NCHR probe (330 kHz, 42 N/m)を用い、 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ エリアを 1 line/s で 256 lines でスキャンを行った。

自己組織化膜の表面被覆率については、トポグラフィー像の高さヒストグラムを取得し、そのヒストグラムから見られる複数のピークをガウス関数で fit した。高さが最も低い成分をペプチド非吸着の二次元ナノ材料表面とし、他成分をペプチド吸着領域として評価した。さらに表面被覆率と用いたペプチド水溶液のペプチド濃度の関係を、Langmuir 吸着等温線を用いて評価することで、ペプチドの吸着定数を算出した。

1-3. 二次元ナノ材料の化学気相合成

本研究期間では、グラフェンのように水素ガスなどを必要とせず、導入の容易であった規格の化学気相合成炉（アサヒ理科社）を用いて合成可能な二硫化モリブデンに着目した。二硫化モリブデンは、先行研究⁴を参考に、S 10 mg (Sigma-Aldrich 社)、 MoO_2 40 mg (Mitsuwa Chemical 社)をそれぞれセラミックボートに載せ、石英管内でそれぞれのチャンバーで 200°C 、 800°C で、アルゴン雰囲気下 ($0.5\text{--}1\ \text{L/min}$) で加熱することにより、シリコン基板上に合成した。

1-4. ラマン分光測定

シリコン基板上に化学合成した二硫化モリブデンの層数評価のため、ラマン分光測定を行った。Cobolt 社狭帯域 CW 光源 532nm (Cobolt 08-01)を励起光源として、x63 対物レンズ (Zeiss 社 Objective EC Plan-Neofluar 63x/0.95 Corr)を用いて顕微ストークスラマン散乱を測定した。励起強度は熱による効果を防ぐため、1 mW 以下とした。ストークスラマン散乱信号をダイクロイックミラーとロングパスフィルター (Chroma technology 社)を用いてレイリー散乱光と反射した励起光から分離して、分光システム (1200 gr/mm, 500 nm blaze, 分光計器社 MK-300, iDus 416, Andor 社)によって検出した。

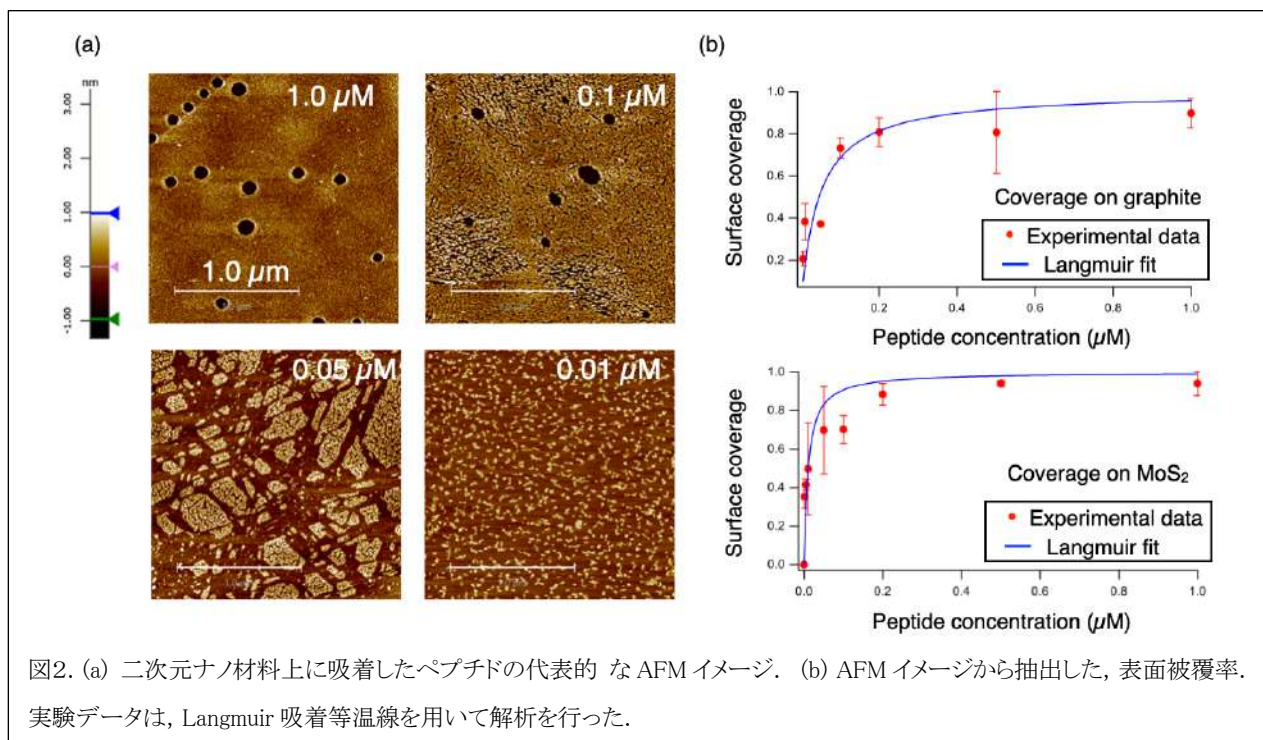
1-5. FET デバイスの作製と電流特性評価

FET デバイスについては、自作の転写装置を用いて、パターン電極上に設置することによりソース・ドレイン電極と電気的接点を構築した。具体的な手順としては、シリコン基板上に化学合成した二硫化モリブデンにポリスチレン膜をスピコートで作製する。ポリスチレンコートされたシリコン基板を水に浸漬させることで、シリコン基板とポリスチレン膜を分離することができる。剥がされたポリスチレン膜上に吸着した二次元電子材料を、自作のマニピュレータを用いて、電極上のターゲット位置に設置する。そして、ホットプレートで 150°C まで加熱することで、ポリスチレン膜をパターン電極上に融着させる。それをトルエンで洗浄することで、二次元ナノ材料を FET デバイスのチャンネル上に設置する。この FET デバイスの電流特性は、2チャンネルソース・メジャー・ユニット (Tektronics 社 Keithley 2614B) と自作の python code を用いて評価した。

2. 新規イオン応答性ペプチドの設計検討とナノ構造評価について

本研究期間では、亜鉛イオン親和性の高い自己組織化ペプチドの設計をターゲットとして研究に着手した。亜鉛イオンは、生体内で鉄イオンの次に豊富なイオンであり、遺伝子発現機構に関わる Zinc finger タンパクの活性調整を行う電解質として生体機能の維持に必須のイオンとされている。Zinc finger タンパクのアミノ酸配列に着想を受け⁴、 $-C-X-X-C-/H-X-H-(X:は任意のアミノ酸)$ を基本モチーフとした3種類のペプチドを合成した。:(1) CH peptide, CGAMHLPWCMGTLH, (2) YCS peptide, YCSCGPGGHSY, (3) YCG peptide, YCGCGPGGHGHY. これらの内、ペプチド(1)については、Ishigami らによって報告されている、グラファイトに特異的に吸着するアミノ酸配列 (GAMHLPWHMGTL) を参考にした⁵。

まず電子デバイス基板として利用されるグラファイトや二硫化モリブデン上への自己組織化構造形成能を評価するため、種々の濃度のペプチド水溶液を基板上に滴下し1時間静置した。その後、乾燥空気ブローにより液滴を除去し、真空デシケーターで1晩乾燥させ、自己組織化構造の評価を行った。グラファイト上に吸着したペプチド(2)の AFM イメージを図2(a)に示す。0.1 μM 以上のペプチド高濃度域では高い被覆率が確認できた。0.1 μM より低い濃度領域では徐々に被覆率が減少していくことがわかった。この傾向は図2(b)の被覆率 vs ペプチド濃度のプロットから見て取れる。ここではグラファイトと二硫化モリブデン (MoS_2) を基板とした場合の被覆率変化を示している。この被覆率変化を、Langmuir 吸着等温線を用いて吸着定数を求めると、グラファイト基板の場合 21.8 μM^{-1} , MoS_2 の場合 97.5 μM^{-1} という値が得られた。例えば、グラファイト基板に対するこの吸着定数は、これまで知られているグラファイト吸着ペプチド (IMVTESDYSSY) の吸着定数 2.23 μM^{-1} と比べると 10 倍高い結合能を示すことがわかった⁶。今回合成したいずれのペプチドに関しても、グラファイト、 MoS_2 基板ともに高い吸着定数を示すことがわかった一方で、基板の格子を認識し、エピタキシャル様な構造形成は確認できなかった。現在は吸着安定性やイオン種によるナノ構造変調について、さらなる検討を進めている段階にある。



3. 顕微ラマン分光システムの構築について

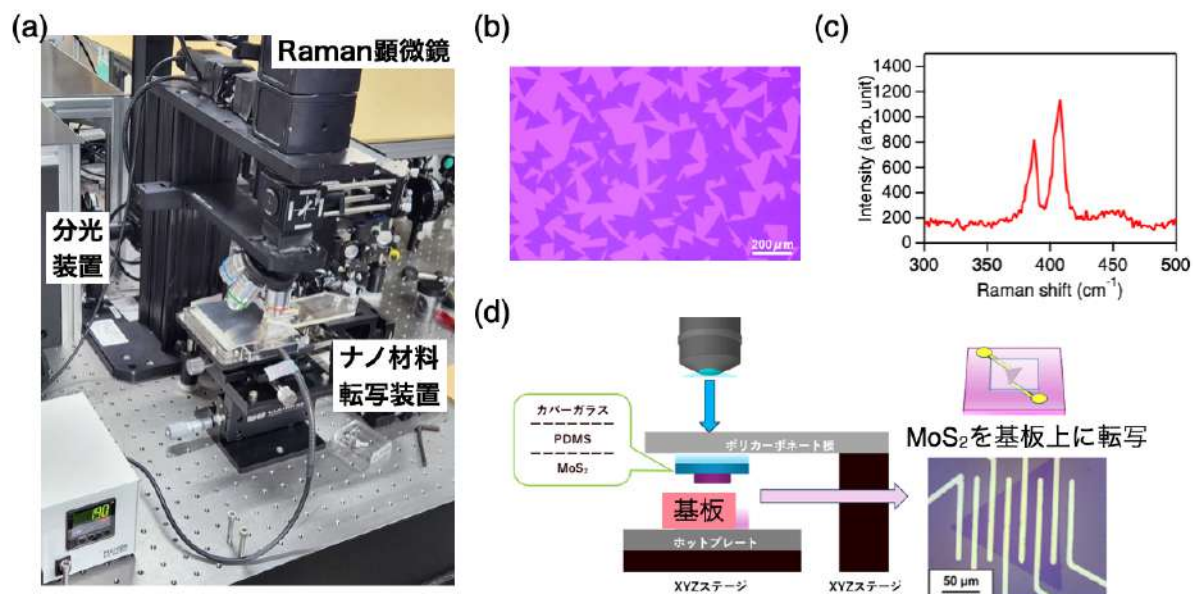


図 3. (a) 顕微ラマン分光装置(顕微システムとナノ材料転写設備)の概要と(b) 化学気相合成で得られた二次元ナノ材料の光学反射像と(c)そのラマンスペクトル(励起波長 532 nm). (d) 転写装置の概念図.

さらに本研究期間では、電極界面の自己組織化ペプチドの分子構造、そして界面吸着イオン・水分子の構造情報の取得のために、顕微ラマン分光システムと顕微和周波発生振動分光システムの構築を進めた。顕微ラマン分光システムについては、ラマン分光システムの励起光源として、狭帯域 CW レーザーを導入することで構築を完了した(図3a)。プリミナル結果として、二次元ナノ材料上でのペプチド自己組織化膜の大気中でのラマン分光測定は、励起光の集

光点において自己組織化ペプチドが脱離してしまうことがわかっている。これは励起光による熱効果によるものであると考えられる。そこで水溶液中で自己組織化させた直後のペプチド自己組織化膜の分光測定を行うため、フッ化カルシウムなどの光学的透明基板に二次元材料を固定する方法の確立を目指した。化学気相合成法により、一辺 50 μm 以上の単結晶ナノシートの MoS_2 を作製した(図3b)。そしてラマンスペクトルの MoS_2 の A_{1g} ($\sim 405 \text{ cm}^{-1}$)モードと E_{2g} ($\sim 385 \text{ cm}^{-1}$)モードのピーク位置から、単層の MoS_2 ナノシートが生成していることを確認した(図3c)。 MoS_2 の CVD 合成方法についてはほぼ条件を確立しているが、ラマン分光法に基づく層数評価を行うと単層のもの(19-20 cm^{-1})よりも二層以上の多層(21 cm^{-1} 以上)に成長してしまっているものが多数見られた(図4)。ガス流量の時間制御に取り組み、歩留まりを向上させていきたいと考えている。

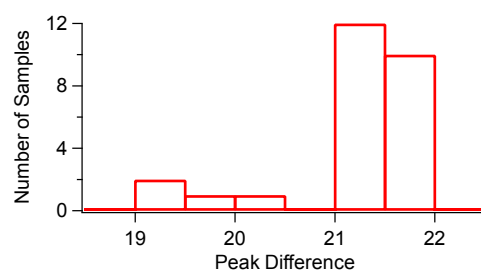
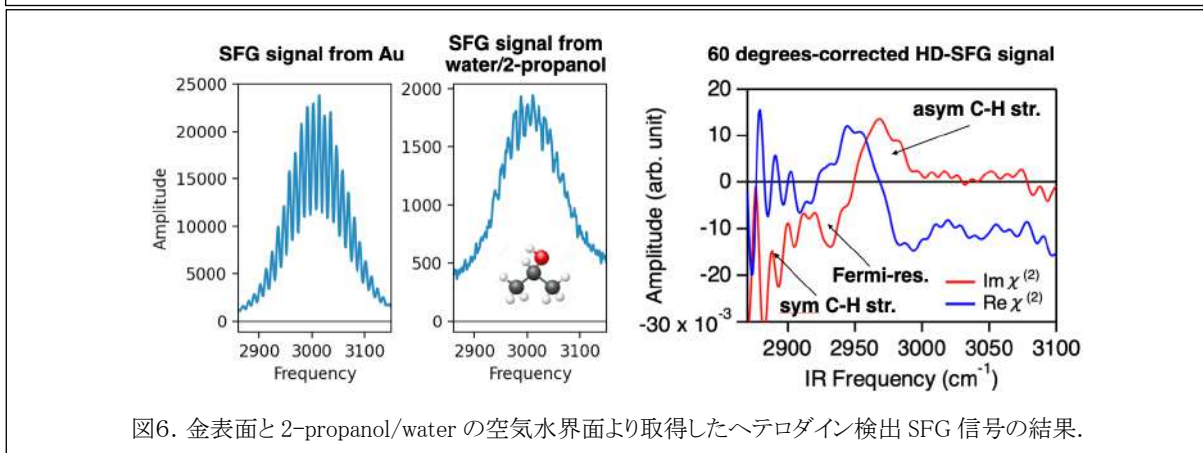
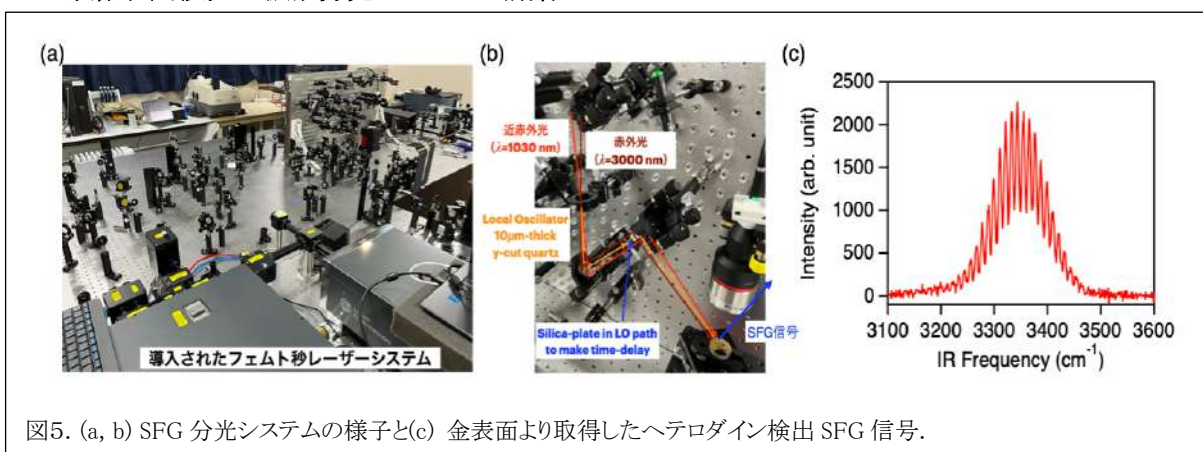


図4. A_{1g} と E_{2g} ピーク位置の差分のヒストグラム

得られた二次元ナノシートを透明基板上に固定させるため、顕微ラマンシステムにホットプレートと位置マニピュレータを拡張し、様々な基板に合成した二次元ナノ材料を転写するシステムを構築した(図3d)。転写条件については、文献 7 ですでに報告をしているポリマー転写法を用いることができる。ペプチド自己組織化膜のためのラマン分光測定環境の整備は完了したと考えている。

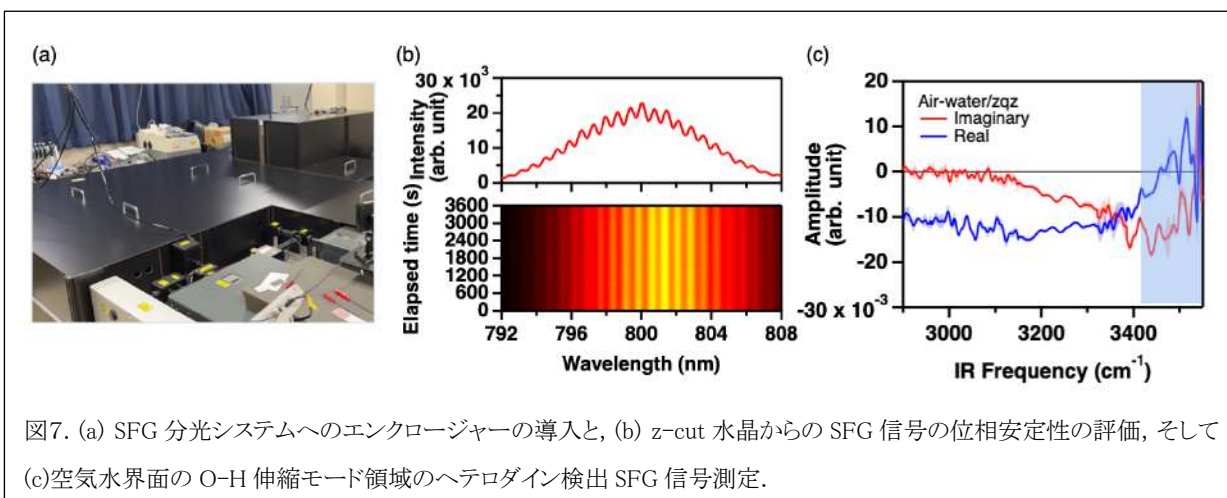
4. 顕微和周波発生振動分光システムの構築について



本研究において界面吸着イオン・水分子の構造情報の取得のためのキモとなる、ヘテロダイン検出顕微 SFG 分光システムを構築するため、2024 年 7 月に自身の研究室に導入した新規高繰り返しフェムト秒パルス光源を用いて、まず広視野のヘテロダイン検出顕微 SFG 分光システムの構築に取り組んだ。SFG 分光法では、界面の振動子を振動励起するための中赤外光パルス(3 μm -7 μm 程度の領域)と、その振動子を仮想励起状態へアップコンバージョンするための近赤外光パルス(今回用いた光源においては、1030 nm)を用いる必要がある。さらに、それらのビームをサンプル位置で、時間的・空間的にオーバーラップさせる必要がある。それぞれの光路を、ビーム径(1030 nm: 4-5mm, 3 μm : 3-4mm)などを調整しつつ構築し、まず SFG 分光測定 of 波長分解能を決めるアップコンバージョン光の狭帯域化に取り組んだ。初期の検討では、反射型回折格子・シリンドリカルレンズ・スリット・ミラーを用いた自作の4fパルスシェーパを構築し、狭帯域化の検証を行った。しかし、このシステムの場合、ビームポインティングが安定せず断念した。そこで熱膨張や素子のダメージを軽減させるため、透過型回折格子(Light Smith, Coherent)を用いてパルスシェーパを構築し、狭帯域化を達成した。アップコンバージョンのビーム幅は $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ 程度であり、サンプル位置で 2 μJ 程度の強度となった。中赤外光に関しても 2 μJ 程度となった。このシステムを用いて、10 μm 厚の y カット水晶から発生させた参照 SFG 信号と、テストサンプルとしての金表面や z カット水晶からの SFG 信号を干渉させ、ヘテロダイン SFG 信号を検出することができた(図5)。

次に、このシステムを用いたテスト測定として 2-propanol/water の空気水界面からの SFG 信号の位相検出に取り組んだ。しかしながら、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル内に観測されると予想した 2-propanol に由来する C-H 伸縮モードのピークは、はっきりと検出されず、位相の correction を 60 度ほど行くとピーク

ク様の信号がようやく観測された(図6). これは外乱により、参照サンプルの SFG 信号取得時と 2-propanol/water 表面からの SFG 信号取得時において、サンプル高さ(もしくはビーム集光位置)が参照サンプル表面の高さと比べて、数10ミクロンほどずれてしまっていることに由来すると考えられた。



この原因としては、SFG 分光測定部位が空調やコンプレッサー類の振動などの外部環境に対してオープンな状態となっており、測定対象である液面の高さが安定でなかったためだと考えた。そこで、光路の安定性やサンプル表面の平面性を担保するために、SFG 分光装置全体を外部環境から遮断するためのエンクロージャーを行った(図7a)。そして、z-cut 水晶からの SFG 信号の位相安定性を評価したところ、1時間あたり、わずか1-2 度の位相ドリフトのみが発生することがわかった(図7b)。エンクロージャーの効果だけでなく、おそらく新規光源の安定性に由来して、従来のノンコリニアタイプの SFG 分光システム(Ti サファイヤ光源を用いるもの)の位相安定性(10-20 度/h)の 5-10 倍ほど優れていることが判明した。このシステムを用いて、微弱な信号ではあるが、SFG 分光における、いわばゴールドスタンダードである空気水界面の O-H 伸縮モード領域のスペクトルを測定した(図7c)。注目する $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル内の 3000 cm⁻¹ 付近は、resonant なモードが存在しないため、ゼロ amplitude を示し、3100-3400 cm⁻¹ にかけて、負の O-H 伸縮モード信号を見ることができる。このスペクトル形状は、先行研究を十分に再現しており(3400 cm⁻¹ 以上の振動数領域は、光路内の水蒸気による中赤外光の吸収の効果が出てしまっているため noisy である)⁶、この SFG 分光システムにはゴースト信号の発生や高次の光学効果などの寄与はなく、信頼性の高いシステムであると結論づけられる。

そして、この土台となる SFG 分光システムにブランチを作製する形で、顕微 SFG 分光システムの構築に取り掛かった(図7)。顕微 SFG 分光システムにおいては、波長領域の大きく異なる光をサンプル

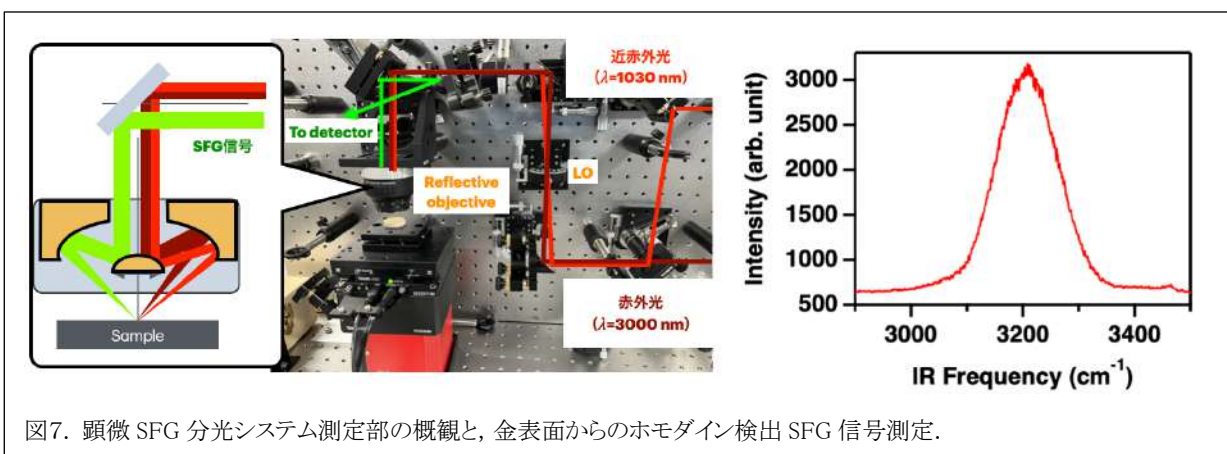


図7. 顕微 SFG 分光システム測定部の概観と、金表面からのホモダイン検出 SFG 信号測定。

上で集光する必要がある。そのため、通常のガラスを用いる対物レンズなどの屈折光学素子を用いることはできず、反射型の対物システムを用いる必要がある。本研究では、まず操作の容易さを鑑みて、Beck Optronic 社の銀コート低倍率反射型対物(x15)を用いて、顕微 SFG 測定の検証を行うこととした。現状は、光学素子の配置を完了し、金の表面から従来法であるホモダイン検出 SFG 信号測定に成功した段階にある。

・今後の取り組み・まとめ

本研究期間内では、単層 MoS_2 の作製法を確立し、さらに転写装置の構築したことによって、パターン電極上の狙った位置に単層 MoS_2 を担持できるようになり、 MoS_2FET の作製が可能となった(図 9 a)。水溶液中におけるペプチド修飾 MoS_2FET と未修飾 MoS_2FET の電動特性(ゲート応答)を比較したデータを図 9 b に示す。未修飾 MoS_2FET と比べ、ペプチド修飾 MoS_2FET は、より低い電圧で Drain-

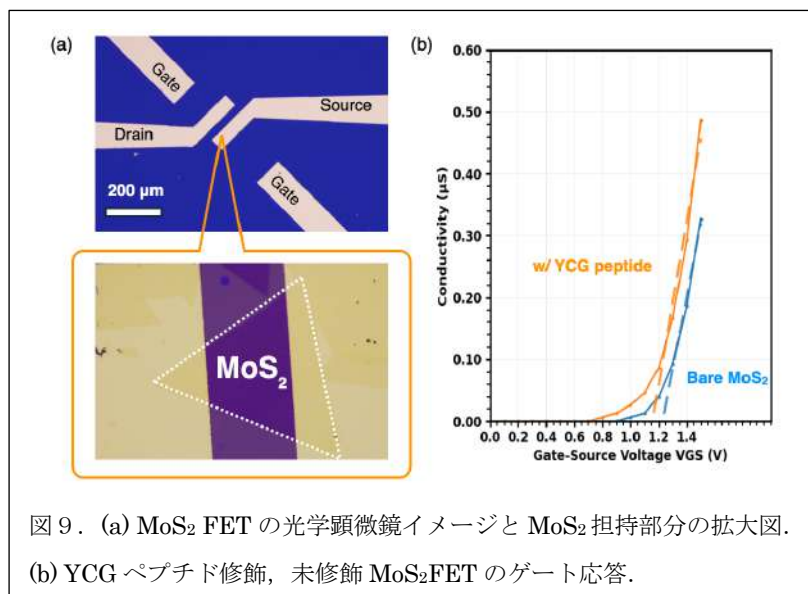


図 9. (a) MoS_2FET の光学顕微鏡イメージと MoS_2 担持部分の拡大図。
(b) YCG ペプチド修飾、未修飾 MoS_2FET のゲート応答。

Source 間で電流が流れるようになった。これはペプチドの吸着によって MoS_2FET 内に電子が誘起され (n-dope) 伝導パスが形成されやすくなったためだと考えられる。ペプチド吸着による n-dope は、ペプチド配列には Histidine が含まれており、これが正電荷として電極界面に吸着したこと由来すると考える。注目すべき点としては、ペプチド吸着によって MoS_2FET 内の電子移動度(図 9 b の点線によるガイドで示されている電流 vs. V_{GS} 曲線の傾き)が変化していない点であり、これはペプチドの吸着によって MoS_2FET の電子特性が欠損していないことを意味する。今後はこの MoS_2FET デバイスを用いて、イオン添加による電動特性の変調を観測しつつ合理的なイオン応答性ペプチドの設計指針の構築に取り組んでいく。

また界面分子環境測定のための測定システムとしては、顕微 SFG 分光システム構築の土台となる新規光源を用いた SFG 分光システムの構築に取り組んだ。アップコンバージョン光の狭帯域化や、エンクロージャー構築による安定な SFG 信号測定が実現された。そして、これらを元に、反射対物を用いた顕微 SFG 分光システムのプロトタイプ構築を完了した。今後は、ヘテロダイン検出の検証に向かっていく。顕微 SFG 分光システムでは、反射型対物内の凸面鏡部分の面積(倍率により異なるが、直径 6-10 mm ほど)が限られており、その半分の凸面鏡を用いて、SFG 誘導光をサンプル上にガイドする必要がある。そのため、SFG 誘導光のビーム径は、広視野の SFG 分光システムで用いたものと比べると半分以下(ビーム径 1-2 mm)となっており、光強度の上昇による参照 SFG 信号発生素子のダメージが予測され、適切なビーム径やビーム強度の調整が求められると予想される。その点に関しては、物理的に脆弱な 10 μm 厚 y カット水晶だけでなく、ZnO フィルムやフッ素樹脂などによる参

照 SFG 信号発生も検証し, 安定な顕微 SFG 分光測定に最適な素子を選定していく. その検証の後に, グラフェンや二硫化モリブデンなどの固体の薄膜シートを用いてポイントスキャン性能を検証する. そして, 当初の研究計画に則り, 顕微ラマン分光法と組み合わせ, ペプチド自己組織化膜内の分子配向解析だけでなく, その近傍の水和構造とイオン環境の可視化の検証を進めていく.

・謝辞

本研究を進めるにあたり, 研究室の立ち上げ段階におきまして, ご支援を賜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. Chen, C.-L. & Rosi, N. L. Peptide-based methods for the preparation of nanostructured inorganic materials. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **49**, 1924–1942 (2010).
2. Hayamizu, Y. *et al.* Bioelectronic interfaces by spontaneously organized peptides on 2D atomic single layer materials. *Sci. Rep.* **6**, 33778 (2016).
3. Noguchi, H. *et al.* Self-assembled GA-repeated peptides as a biomolecular scaffold for biosensing with MoS₂ electrochemical transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 14058–14066 (2023).
4. Cassandri, M. *et al.* Zinc-finger proteins in health and disease. *Cell Death Discov.* **3**, 17071 (2017).
5. Katoch, J. *et al.* Structure of a peptide adsorbed on graphene and graphite. *Nano Lett.* **12**, 2342–2346 (2012).
6. So, C. R. *et al.* Controlling Self-Assembly of Engineered Peptides on Graphite by Rational Mutation. *ACS Nano* **6**, 1648–1656 (2012).
7. Seki, T., Ihara, T., Kanemitsu, Y. & Hayamizu, Y. Photoluminescence of CVD-grown MoS₂ modified by pH under aqueous solutions toward potential biological sensing. *2D Materials* **7**, 034001 (2020).

研究課題 Research Project	金属を表面における分子結合部位とするインプリント触媒の開発 Development of imprint catalysts that utilize metals as molecular binding sites on the surface		
研究代表者 Research leader	中村 貴志 Takashi Nakamura		
所属機関名 Affiliation	筑波大学 University of Tsukuba	役職名 Position	教授 Professor

・研究概要 (Abstract)

本研究では、金属を分子結合部位として利用する分子インプリント型触媒の創出を目的として、金属錯体型モノマーの設計と、それを基盤としてイミン結合を用いた環状分子・ケージ分子および多孔性材料の構築を検討した。検討の結果、サレン型金属錯体に2つのホルミル基を導入したジアルデヒドモノマーの合成に成功し、これを用いて種々のジアミン／トリアミンとのイミン縮合反応による構造構築を試みた。その結果、当初想定した三次元多孔性材料やケージ型分子の明確な構築には至らなかったものの、新奇な環状分子の単離に成功した。さらに、金属を分子結合部位とする多核錯体やイミン結合を利用した機能性分子の開発を通じて、金属配位サイトの空間配置と分子認識および構造形成との関係に関する基礎的知見を得た。以上より、配位結合を活用した分子インプリント型構造および選択的触媒の設計に向けた重要な指針が得られた。

In this study, we aimed to develop molecularly imprinted catalysts utilizing metals as molecular binding sites by designing metal complex-based monomers and investigating the construction of macrocyclic, cage-like, and porous structures based on imine bond formation. As a result, a salen-based dialdehyde monomer bearing two formyl groups was successfully synthesized, and its imine condensation reactions with various diamines and triamines were examined for structural construction. Although the targeted three-dimensional porous materials and cage-like structures were not clearly obtained, a novel cyclic compound was successfully isolated. Furthermore, through the development of multinuclear complexes utilizing metals as molecular binding sites and functional molecules based on imine linkages, fundamental insights were obtained into the relationship between the spatial arrangement of metal coordination sites and molecular recognition as well as structure formation. These results provide important guidelines for the design of coordination-based molecularly imprinted structures and selective catalysts.

・研究目的

分子インプリント法は、特定の分子が結合する認識空間をもつ材料を作る手法である^[1]。この手法では、鋳型分子に認識部位を結合した複合体を形成し、重合反応によって認識部位を固定化した後に鋳型分子を除去することで、鋳型分子に適合する形状と認識部位配置をもつインプリント空間を作る。通常、鋳型分子との相互作用としては水素結合や静電効果が用いられる。また用途として

は、タンパク質を鋳型分子および標的分子とするセンシング材料としての開発が進められている。

一方、研究代表者は、金属を内孔にもつ大環状錯体の合成とそれを用いた分子捕捉に関する研究を遂行してきた^[2-4]。本研究では、分子インプリント法に着想を得て、選択的触媒の開発を目指し、鋳型分子を用いてそれに適合する内部空間をもつ大環状錯体やケージ型錯体、もしくは3次元の多孔性材料を創出することを目的とした(図1)。

分子結合の手段としては、金属との配位結合を用いることを着想した。配位結合は、結合エネルギーが20-80 kcal/mol程度と大きく(水素結合は5-10 kcal/mol)、結合の生成/開裂が可逆で、方向性・化学選択性に優れる。このことから、従来法と比べて、鋳型分子や標的分子の結合力と選択性が飛躍的に向上すると期待される。また、金属錯体は分子を結合するのみならず、ルイス酸性や酸化還元能を活かした触媒としてはたらく。すなわち、相互作用部位に金属を導入することで、金属で基質を捕まえながら選択的に反応を進行させる触媒としての機能の実現につながると考えた。

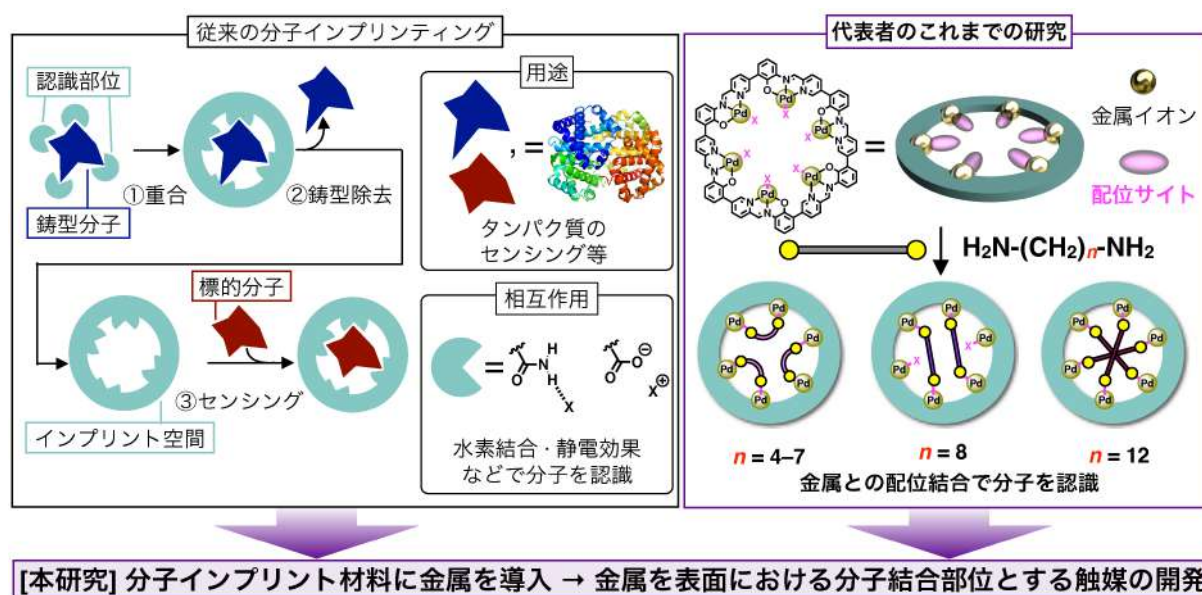


図1：【当初の計画】金属を表面における分子結合部位とするインプリント触媒の開発

・研究内容・成果

1. 分子結合部位および触媒部位となる金属錯体型モノマーの合成

インプリント空間をもつ環状分子・ケージ分子もしくは多孔性材料を合成するための手段として、アルデヒドとアミンから形成されるイミン結合に着目した。イミン結合は、生成と開裂が可逆な動的共有結合であり、分子やフレームワークの生成過程において誤った結合が修正される特性(いわゆるエラーコレクション機能)を有する。そのため、熱力学的に安定な生成物を比較的高収率で得ることが可能である。特に、内部空間をもち多孔性を有する材料は Covalent Organic Framework (COF) と呼ばれ、これは 2025 年のノーベル化学賞の受賞対象にもなった Metal-Organic Framework (MOF) における金属と有機配位子間の配位結合を共有結合で置き換えたものと位置づけられる。MOF は骨格形成自体に配位結合を用いているため、内部に取り込まれるゲスト分子との相互作用として配位結合を用いる際には、構成配位子との競合が生じ、骨格の安定性に影響を与える可能性がある。一方、イミン結合によって骨格を形成した場合には、骨格形成後においてゲスト分子の配位との競合を抑制できるとともに、イミン窒素を金属との配位部位として組み込む設

計が可能となる。

以上の考えに基づき、本研究では、イミン結合により環状／ケージ分子あるいは多孔性材料を構成可能なビルディングブロックとして、複数のホルミル基を有する金属錯体型モノマーを新たに設計することとした。とくに、分子結合部位および触媒部位としての応用実績が豊富であるサレン型金属錯体に着目した。サレンは、2分子のサリチルアルデヒドと1分子のジアミンから合成される N_2O_2 型の四座キレート配位子であり、金属イオンとの錯形成により、4つの窒素および酸素原子が金属のエクアトリアル位を占める安定な錯体を与える。さらに、金属中心の配位数が5配位または6配位の場合には、錯体の上下方向にアキシアル位の配位サイトが形成され、この部位が配位結合による分子結合部位^[5]もしくは触媒活性部位^[6]として機能することが知られている。サレン金属錯体は、サリチルアルデヒドやジアミンの構造を変えることで、多様な機能性を付与できるという利点を有する。本研究では、イミン縮合による構造構築に適したモノマーとして、サレン金属錯体に2つのホルミル基を導入したジアルデヒド型モノマーの合成を計画した。

しかしながら、サレンはもともとホルミル基を有するサリチルアルデヒドとジアミンの縮合によって生成するため、ホルミル基を保持したサレン錯体を得るには、ホルミル基を2つ有するサリチルアルデヒド誘導体の1つのホルミル基のみを選択的に反応させる必要がある。このため、図2に示すように、2,6-ジホルミル-4-*tert*-ブチルフェノール (**1**) の一方のホルミル基を1,3-プロパンジオールを用いて1,3-ジオキサンとしてアセタール保護した化合物**2**の合成を検討した。反応は

p-トルエンスルホン酸を酸触媒としてトルエン中で還流条件下にて行ったところ、一方のホルミル基のみで反応が選択的に進行し、収率93%で目的生成物**2**を得ることができた。得られた**2**は弱塩基性条件での分液操作により容易に精製することができた。出発原料**1**が等価な2つのホルミル基を有するにもかかわらず、このように非対称なアセタール保護体**2**を高収率で得ることができた点は興味深く、イミン結合による縮合反応を指向した金属錯体型モノマーの合成に向けた有用な知見が得られたと言える。

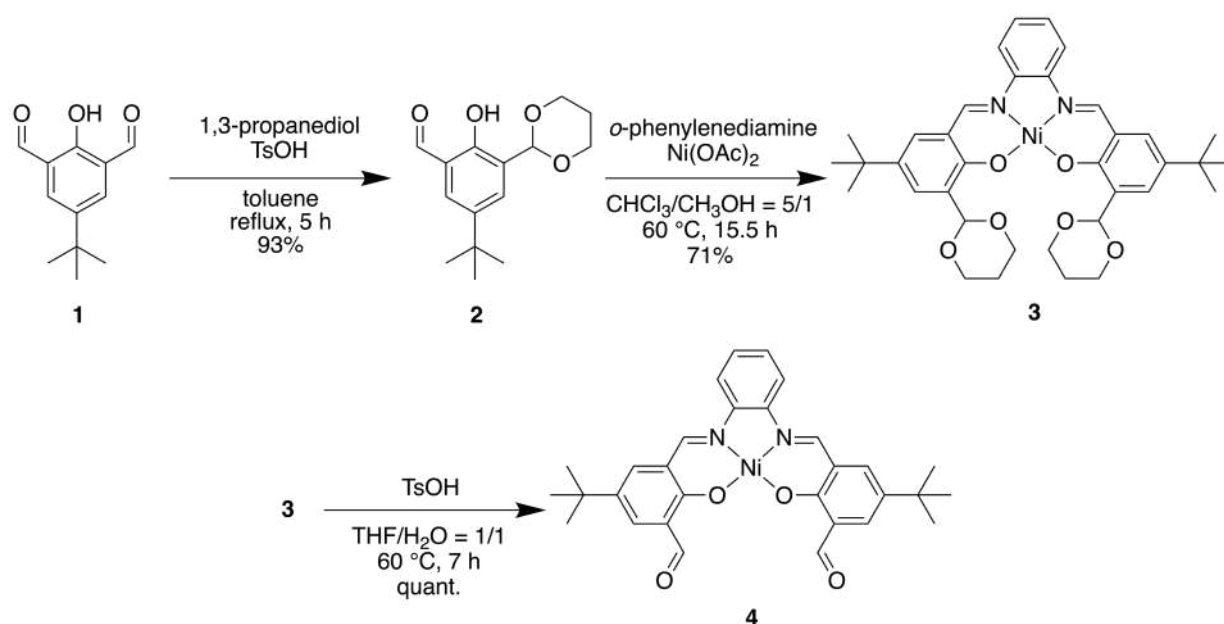


図2：サレン金属錯体型ジアルデヒドモノマーの合成

次に、化合物 **2** とジアミン、および金属塩を反応させることにより、ホルミル基がアセタール保護されたサレン金属錯体型モノマーの合成を検討した。反応条件について種々検討を行った結果、ジアミンとして σ -フェニレンジアミン、金属塩として酢酸ニッケル(II)を用い、クロロホルム/メタノール混合溶媒中で化合物 **2** と反応させることで、アセタール保護基を保持したままイミン結合形成と金属錯形成が効率的に進行することが明らかとなった。その結果、目的とするサレン-ニッケル(II)錯体 **3** を収率 71%で単離することに成功した。

続いて、得られたサレン-ニッケル(II)錯体 **3** のホルミル基のアセタール保護を除去する条件について検討を行った。**3** に対して *p*-トルエンスルホン酸を用いた酸性条件下、含水テトラヒドロフラン溶媒中で加熱撹拌を行ったところ、イミン結合の加水分解や金属の脱離といった副反応を伴うことなく、アセタールの加水分解が円滑に進行した。その結果、目的とする金属錯体型モノマーである、2つのホルミル基を有するサレン-ニッケル(II)錯体 **4** を定量的に得ることができた。

なお、サレン-ニッケル(II)錯体は d^8 電子配置をもつ平面四配位構造をとることが知られている^[7]。このため、金属中心の配位サイトはすべてサレン配位子のエクアトリアル位に位置する窒素原子および酸素原子との配位に用いられ、アキシアル位の配位サイトを利用した分子捕捉や触媒反応への応用は、このニッケル(II)錯体のままでは実現することができず、他の金属元素を用いた検討が必要となる。一方で、平面四配位のニッケル(II)錯体は反磁性を示し、他の多くの遷移金属錯体と比較して核磁気共鳴分光法による詳細な構造解析が可能であるという利点を有する。そのため、本研究では、このサレン-ニッケル(II)錯体 **4** を以降のイミン縮合反応の検討に用いるモノマーとして採用することとした。

さらに、ニッケル(II)以外の金属中心を用いたサレン金属錯体型ジアルデヒドモノマーの合成についても検討を行った。一例として、酢酸ニッケル(II)の代わりに酢酸亜鉛(II)を用いた反応を検討した。亜鉛(II)は四角錐型の 5 配位サレン錯体を形成するため^[8]、そのアキシアル位の配位サイトを分子捕捉点として利用できると期待した。しかしながら、サレン-ニッケル(II)錯体 **3** の合成と同様の条件で、化合物 **2**、 σ -フェニレンジアミン、および酢酸亜鉛(II)を反応させたところ、アセタールの加水分解が一部進行し、脱保護されたホルミル基とジアミンとのさらなるイミン縮合反応が進行する結果となった。この挙動は、亜鉛(II)の比較的強いルイス酸性に起因するものと考えられる。また、触媒反応ユニットの構築を指向し、酢酸ニッケル(II)の代わりにビス(アセチルアセトナト)酸化モリブデン(IV)を用いたサレン-モリブデン錯体形成も試みたが、同様の条件下では化合物 **2** と σ -フェニレンジアミンとの間のイミン結合形成が十分に進行しないという結果が得られた。さらに、様々な金属元素への展開を指向して、金属塩を添加しない系において、アセタール保護されたホルミル基を有するサレン配位子の合成も検討したが、この場合にはサレン N_2O_2 部位を形成するイミン縮合反応と、アセタールの加水分解およびそれに続くさらなるイミン結合形成とが競合する結果となった。

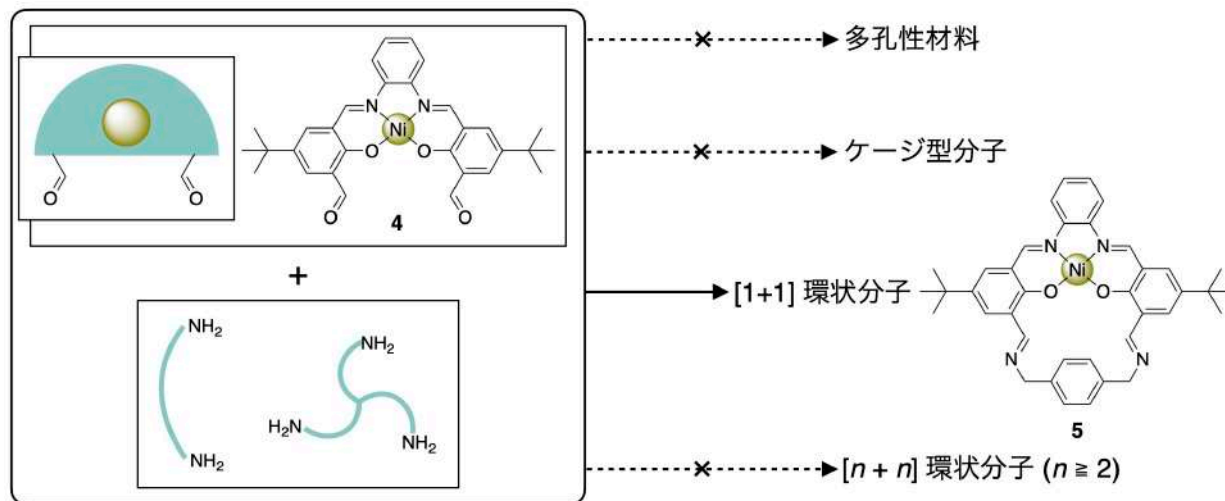
以上の結果から、本系においては金属種および反応条件がモノマー形成の選択性に大きく影響することが明らかとなった。現時点では汎用的な合成条件の確立には至っておらず、今後、金属種および保護基戦略の最適化を含めたさらなる検討が必要である。

2. 金属錯体型モノマーとジアミン／トリアミンとのイミン縮合反応による材料合成検討

次に、ゲスト分子のインプリント空間をもつ環状分子／ケージ型分子あるいは多孔性材料の構築を目的として、得られたサレン・ニッケル(II)錯体 **4** を金属錯体型ジアルデヒドモノマーとして用い、各種ジアミンおよびトリアミンとのイミン縮合反応の検討を行った (図 3)。種々のジアミン／トリアミンについて、アミンの当量、酸触媒の種類、溶媒、濃度および反応温度といった条件を系統的に検討した。ここで、ジアミンは主として直線状の連結部位として、トリアミンは頂点部位あるいは架橋部位として機能し、それぞれが基質を三次元的に取り囲む空間の構成要素となることを想定した。

ジアルデヒド **4** とトリアミンとの反応では、イミン結合のネットワークが 3 次元的に連結した COF 様の無限構造を有する多孔性材料、あるいはジアルデヒドとトリアミンが 3:2 の比で反応したディスクリートなケージ型分子の生成を期待した。しかしながら、検討した条件の範囲では、これらに対応する構造を明確に同定できる多孔性材料あるいはケージ型分子の単離には至らなかった。

一方、ジアルデヒド **4** とジアミンとの反応では、各成分が n 分子 ($n > 2$) ずつ反応することにより、複数の金属中心を含む $[n+n]$ 型の環状分子や、さらに高分子量のポリマー材料の生成を想定した。しかし実際には、これらの生成物を単一成分として得ることはできず、単離された主生成物は、ジアミンとして *p*-キシリレンジアミンを用いた場合に、ジアルデヒド **4** と各 1 分子ずつが反応して得られた環状分子 **5** であった。この結果は、サレン・ニッケル(II)錯体 **4** における 2 つのホルミル基の空間的距離が比較的近いことから、分子間での鎖状伸長よりも分子内での環化反応が優先的に進行したためと説明できる。



得られた環状分子 **5** は、*p*-キシリレンジアミン部分とサレンのフェノキシ酸素に囲まれた内部空間を有している。この空間は、研究計画当初に想定していた配位結合に基づく有機分子の捕捉にはやや小さいと考えられるものの、金属イオンや錯イオンの捕捉には適したサイズであり、また特異な官能基配置を有する点で興味深い構造である。したがって、本化合物は当初の設計とは異なる方向ではあるが、新たな分子認識場や選択的触媒の反応場としての可能性を有していると考えられる。

3. 金属を分子結合部位とする機能性分子・イミン結合を用いた機能性分子の開発

上記の金属錯体型ジアルデヒドモノマー4以外にも、金属を分子結合部位とする機能性分子や、イミン結合を用いた機能性分子の開発を行い、以下のような成果を挙げることができた。

リン酸の配位結合応答型錯体二量化：イミン結合型の大環状亜鉛3核錯体において、外部から結合したリン酸アニオンをトリガーとして、配位架橋による二量化が誘起される現象を見出した。本系では、環状多核錯体の金属の配位サイトがリン酸の酸素原子に合わせて空間的に配置されていることが、ゲスト分子の認識の重要な鍵となっている。このような外部刺激に応答した構造変換は、金属を分子結合部位として利用する設計の有効性を示すものであり、基質結合に連動した新奇構造形成という観点から、インプリント材料設計に関連する興味深い知見を与える結果となった。[発表論文 1]

多核錯体における選択的金属配置制御：4つの同一の *ONO* 型配位部位を有する大環状配位子を用い、金属の選択的配置を検討した。その結果、まずモリブデンが対角位置の2つの配位部位に選択的に導入され、続いて残る部位にパラジウムが配位することで、 Mo_2Pd_2 異種4核錯体の合成に成功した。このような逐次的配位により、同一配位部位を有する系においても金属配置を制御できることが示された。一方で、両金属を同時に導入した場合には選択性は得られず、逐次的導入が重要であることが明らかとなった。本成果は、複数金属を空間的に配置するインプリント空間のための設計指針を与えるものである。[発表論文 2]

多点配位によるオレフィン選択的捕捉：サリチルアルデヒド由来の *sap* 配位子からなる環状四量体パラジウム錯体を設計し、内部空間に配置された4つの配位部位を用いてオレフィン基質の捕捉を検討した。その結果、スクアレンに対して6つ存在する $\text{C}=\text{C}$ 結合のうち4箇所が選択的にパラジウムに配位し、分子が折りたたまれたホスト-ゲスト錯体を形成することを明らかにした。また、不飽和脂肪酸エステルにおいても、二重結合数および配置に依存した選択的捕捉が観測された。本結果は、従来の水素結合や疎水効果とは異なり、金属-炭素結合に基づく多点配位により基質の位置選択的固定化が可能であることを示すものであり、本研究で目指す金属を分子結合部位としたインプリント空間設計に対し、金属との結合点の配置と基質認識の相関を示す具体例を与えた成果である。[発表論文 3]

イミン連結シクロデキストリン二量体の構築と分子認識：ホルミル基を導入したアミド- α -シクロデキストリン誘導体およびそれらをイミン結合で連結した二量体を合成し、アニオン認識特性を検討した。二量体構造では複数の認識部位が協働することで、単量体とは異なる選択性を示すことが明らかとなった。この結果は、イミン結合による構造構築と多点相互作用の組み合わせにより分子認識特性を制御できることを示しており、インプリント構造の設計に関連する基盤的知見を与えるものである。[発表論文 4]

8の字型サレン二量体構造の構築： σ フェニレン架橋ビスサリチルアルデヒドを設計し、ジアミンとのイミン縮合により、ねじれた8の字型サレン環状二量体の合成に成功した。本構造は、フェノール基と架橋部位との立体反発により平面構造の生成が抑制される点に特徴がある。さらに、キラルなジアミンを用いることでねじれ方向の制御が可能となる。また、得られた配位子を用いてホウ素4核錯体を構築し、発光および円二色性吸収特性を示すことを確認した。本成果は、イミン結合を利用した構造設計により配位部位の三次元配置を制御できることを示し、本研究で目指す金属結合部位の空間設計に重要な知見を与えるものである。[発表論文 5]

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、金属を分子結合部位とするインプリント触媒の創出を目的として、イミン結合を利用する金属錯体型モノマーの設計と、それを用いた環状分子・ケージ分子および多孔性材料の構築を検討した。これは、従来の分子インプリント法において主に用いられてきた水素結合や静電相互作用に代えて、配位結合を分子捕捉の手段として利用し、より強固かつ選択的な分子認識と、それに基づく触媒機能の発現を目指したものである。その結果、サレン・ニッケル(II)錯体を基盤とするジアルデヒドモノマーの合成に成功し、さらにイミン縮合反応を用いた構造構築に関する基礎的知見を得ることができた。

一方で、当初想定していた鑄型分子に適合する三次元的な認識空間を有する多孔性材料やケージ型分子の明確な構築には至らず、構造選択性および再現性の確立に課題が残ることが明らかとなった。特に、本研究で得られた結果から、アセタール形成やイミン結合の可逆性に起因する構造多様性に加え、金属中心のルイス酸性や結合の置換特性、および配位特性が反応経路および生成物の選択性に大きく影響することが示唆された。また、ジアミンとの反応においては分子内環化が優先する場合があり、設計した構造と実際に得られる構造との間に乖離が生じることが明らかとなった。

今後は、まずモノマーの分子設計を精密化し、ホルミル基の位置関係や骨格の剛直性、立体構造を調整することで、分子内環化と分子間縮合との反応選択性の制御を図る。また、ニッケル以外の金属種への展開を進め、アキシアル位の配位サイトを有する金属中心を導入することで、鑄型分子や基質との配位結合を利用した認識および触媒機能の発現を目指す。さらに、テンプレート分子の導入による構造誘導効果を検証し、分子インプリント法の概念に基づいた空間形成の実現可能性について検討する必要がある。

加えて、本研究のサレン・ニッケル(II)錯体ジアルデヒドモノマーを用いて得られた新奇な [1+1] 環状分子 **5** については、その内部空間を活用した金属イオンや錯イオンの選択的認識、ならびに基質の分子認識を利用した触媒反応への展開を検討する。

以上より、本研究は当初の目的を一部達成するに留まったものの、金属を分子結合部位として利用する分子インプリント型構造の設計に関する基盤的知見を提供するものであり、配位結合を活用した分子認識および選択的触媒の開発に向けた重要な指針を与えるものと考えられる。

・謝辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に深く感謝申し上げます。本研究は筑波大学・超分子化学研究室において実施されたものであり、日頃より研究活動を支えていただいた関係各位に厚く御礼申し上げます。また、本研究に主体的に取り組み、多くの貢献をしてくれた学生諸氏に心より感謝いたします。

・参考文献

- [1] M. Komiyama, T. Mori, K. Ariga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1075.
- [2] T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 129.
- [3] T. Nakamura, S. Watanabe. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 12886.
- [4] T. Nakamura, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1822. (Highlight Review)
- [5] S. J. Wezenberg, E. C. Escudero-Adun, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2009**,

15, 5695.

[6] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7345.

[7] T. Nakamura, S. Yano, Y.-F. Liu, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 12697.

• 発表論文 • 特許出願等

1. “External Phosphate Binding Triggered Formation of Coordination Bridged Dimer of Macrocyclic Trinuclear Complex”

Jiachen Zhao, Nadiia Varzhel, Yuya Hokimoto, Takashi Nakamura*

Chem. Eur. J., 31, e202500424 (2025).

2. “Selective Synthesis of a Heterotetranuclear Complex from a Macrocyclic Ligand with Multiple Identical Chelating Units”

Seki Kota, Takashi Nakamura*

Dalton Trans., 54, 6034–6037 (2025).

3. “Multipoint Coordinative Capture of Olefinic Substrates Utilizing Metal-Carbon Bonds by Macrocyclic Complex”

Kohtaro Sugawara, Kenichiro Omoto, Takashi Nakamura*

Angew. Chem. Int. Ed., 64, e202505734 (2025).

4. “Synthesis and Recognition Properties of Amide- α -Cyclodextrin Derivatives and Their Imine-Bonded Dimers”

Tomoya Endo, Takashi Nakamura*

J. Org. Chem., 90, 11452–11459 (2025).

5. “Figure-Eight Macrocyclic Salen Dimers Synthesized from *ortho*-Phenylene-Bridged Bissalicylaldehyde”

Takashi Nakamura,* Xuehan Wang, Ayato Shiina, Masaru Kondo

Inorg. Chem., Article ASAP. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6c01066

研究課題 Research Project	ナノシート電極による植物健康管理システムの創製 Plant Health-Care Monitoring System with Nanosheet Electrodes		
研究代表者 Research leader	藤枝俊宣 Toshinori Fujie		
所属機関名 Affiliation	東京科学大学 Institute of Science Tokyo	役職名 Position	教授 Professor
共同研究者 Collaborator	新竹 純 Jun Shintake		
所属機関名 Affiliation	電気通信大学 The University of Electro-Communications	役職名 Position	准教授 Associate Professor
共同研究者 Collaborator	増田 真二 Shinji Masuda		
所属機関名 Affiliation	東京科学大学 Institute of Science Tokyo	役職名 Position	教授 Professor

・研究概要 (Abstract)

本研究では、屋外での長期的な植物生体モニタリングを目指し、毛状突起を有する葉面にも適用可能な耐水性ナノシート電極を開発した。従来の電極は密着性や耐水性に課題があったが、単層カーボンナノチューブと SBS を積層したナノシートは、微細な膜厚制御により毛状突起が膜を穿孔する現象を利用して高い密着性と低インピーダンスを実現した。また、本電極は高い光透過性と耐水性を有し、光合成を阻害せずに降雨環境下でも安定した計測が可能である。実証実験として、光誘起性生体電位 (LIB) を用いたストレス検知を行った結果、薬剤投与による化学的ストレスの経時変化の取得に成功した。さらに、機械学習を用いた乾燥ストレス検知において、健全状態と重度乾燥状態を高精度に分類できることを実証した。本成果は、スマート農業における非破壊・リアルタイムな植物健康管理システムの基盤技術となるものである。

This study developed a water-resistant nanosheet electrode applicable to trichome-bearing leaves for long-term outdoor plant monitoring. Addressing issues with conventional electrodes regarding adhesion and water resistance, we utilized a laminated nanosheet of single-walled carbon nanotubes and SBS polymer. By controlling film thickness, we achieved high adhesion and low impedance through a mechanism where trichomes pierce the film. The electrode exhibits high transparency and water resistance, enabling stable measurement under rainfall without inhibiting photosynthesis. As a demonstration, stress detection using light-induced biopotential (LIB) successfully captured temporal changes in chemical stress caused by herbicide application. Furthermore, machine learning-based analysis of drought stress demonstrated high-accuracy classification between healthy and severe drought conditions. These results provide a foundational technology for non-destructive, real-time plant health management systems in smart agriculture.

・研究目的

世界的な人口増加と気候変動に伴い、食料安全保障への懸念が高まる中、農業の生産性向上は喫緊の課題となっている。特に、IoT や AI 技術を活用した「スマート農業」の進展により、栽培環境のデータ化は進んでいるが、植物の生理状態（健康状態）をリアルタイムかつ非破壊で把握する技術は未だ確立されていない。植物は環境ストレスに応答して全身に電気信号（生体電位）を伝達することが知られており、これをモニタリングすることで、萎れや変色といった可視的な変化が現れる前の早期段階でストレスを検知できる可能性がある。しかし、従来の植物用生体電位計測には重大な技術的課題が存在した。第一に、従来の針電極¹⁻³や脳波用皿電極⁴、ハイドロゲル電極⁵⁻⁷は、植物組織への物理的な侵襲や、電解質による化学的なダメージを与えるリスクがあり、長期的な計測には適さない^{8,9}。第二に、屋外環境での利用において、従来の親水性の電極材料では、降雨や灌水に対する耐水性が欠如している。第三に、多くの農作物（ダイズ、ナス、トマト等）の葉面に存在する「毛状突起（トライコーム）」が、電極と葉面との密着を阻害し、安定した信号取得を困難にしていた。

そこで本研究では、植物の光合成や蒸散活動を阻害することなく、屋外の降雨環境にも耐えうる耐水性を持ち、かつ毛状突起を有する複雑な葉面構造にも長期間適用可能な「ナノシート電極」の開発を目的とした。具体的には、生体適合性が高く、疎水性であるエラストマーとカーボンナノチューブを複合化したナノシートを用いた。そして、膜厚をナノメートルオーダーで制御することで、障害物を回避して葉面に密着する新たなメカニズムの確立を目指す。さらに、開発した電極を用いて光誘起性生体電位（LIB）を計測し、機械学習モデルを組み合わせることで、化学的ストレスや乾燥ストレスを早期かつ高精度に検知するシステムを構築する。本研究は、植物生体情報のデジタルトランスフォーメーション（DX）を推進し、次世代の精密農業を実現するための基盤技術となるものである。

・研究内容・成果

1. 緒言

植物は周辺環境や外部刺激に対して応答を示し、電気信号として全体に情報を伝達することで生理活性を変化させている¹。従って植物の生体電位の変化を測定すれば、乾燥などの環境ストレスをリアルタイムに評価できると考えられる。本研究では、植物に光を照射した際に葉面で観測される一過性の電位変化である光誘起性生体電位（Light-Induced Bioelectric potential; LIB）に着目した。LIB は光合成電子伝達系や細胞膜を介したプロトンポンプの活動を反映していると考えられており、光合成の活性やストレス耐性を評価する指標としての活用が期待されている^{4,6,10,11}。実験では、作製した LED 付き暗室に電極を取り付けた植物を入れ、LED を点灯と消灯を繰り返すことで、連続的に LIB を取得した。

さらに、多くの植物の表面には毛状突起が存在し、病虫害への防御や光合成・ガス交換の制御などの役割を果たしているが、表面に密に存在する毛の構造は従来の電極の密着を妨げる原因となってきた。このような複雑な葉面に適した電極は、これまでにハイドロゲル^{5,11}において報告されてきたが、これらは植物組織への侵襲性や耐水性の欠如等の課題があり、屋外での長期測定には不適であった。

そこで本研究では、 polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene triblock copolymer (SBS) ナノ薄膜上に単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotubes; SWCNTs) からなる薄層を塗布した導電性ナノ薄膜¹²を植物電極として使用した。まず SWCNT-SBS ナノ薄膜と既存電極に流水試験を行うことで、SWCNT-SBS の耐水性を評価した。次に、ナノ薄膜の膜厚を系統的に制御することで、電極が毛状突起によって部分的に「穿孔」されることで、葉面に密着可能である最適な膜厚条件を探索・評価した¹³。本章では、このナノシート電極の特性評価、耐水性の実証、毛状突起への密着性評価、および実用化に向けた LIB を用いたストレス検知の結果について詳述する。

2. ナノシート電極の設計と作製プロセス

本研究では、roll-to-roll 方式のグラビアコート法による、大面積かつ均一なナノシートの作製法を採用した。基材となるポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に、水溶性のポリビニルアルコール (PVA) を犠牲層として塗布し、その上に SBS のエラストマー層を形成した。さらに、導電層として SWCNT 分散液を積層することで、多層構造を持つナノシートを作製した (**Figure 1a**)。SBS 溶液の濃度およびグラビアロールの回転速度を調整することで、ナノシートの膜厚を 70 nm から 480 nm の範囲で制御することに成功した。作製した SWCNT-SBS ナノシートは、可視光領域 (波長 400~700 nm) において 80%以上の高い光透過率を示した。その一方で、市販のハイドロゲル電極は、支持層における不織布や不透明・半透明なフィルムによって、40%以下しか光を透過させないことが明らかになった (**Figure 1b**)¹³。これは、SWCNT-SBS 電極を葉面に貼付しても、植物の光合成に必要な光を遮断しないことを意味しており、長期間の生体電位測定において極めて重要な特性である。また、SWCNT のネットワーク構造により、高い導電性と水蒸気透過性を両立していることを確認している (**Figure 1c**)。したがって、葉面の蒸散活動や光合成を妨げずに生体電位測定可能であることが示された。SWCNT-SBS ナノ薄膜電極による信号取得を実証するために、ハイドロゲル電極と SWCNT-SBS をポトスの葉面に貼付した。**Figure 1d** は、ハイドロゲル電極と SWCNT-SBS ナノ薄膜電極を用いて、LED 付きの暗箱で測定されたポトスの LIB 応答の典型的な波形を示している。すなわち、光照射直後に 1~2 分間続く初期の過分極相 (P1) が現れ、続いて 10~20 分間続く脱分極相 (P2) が発生し、その後に静止電位に向かって再分極した。これは先行研究の結果と一致していることが確認された^{3,6,14}。

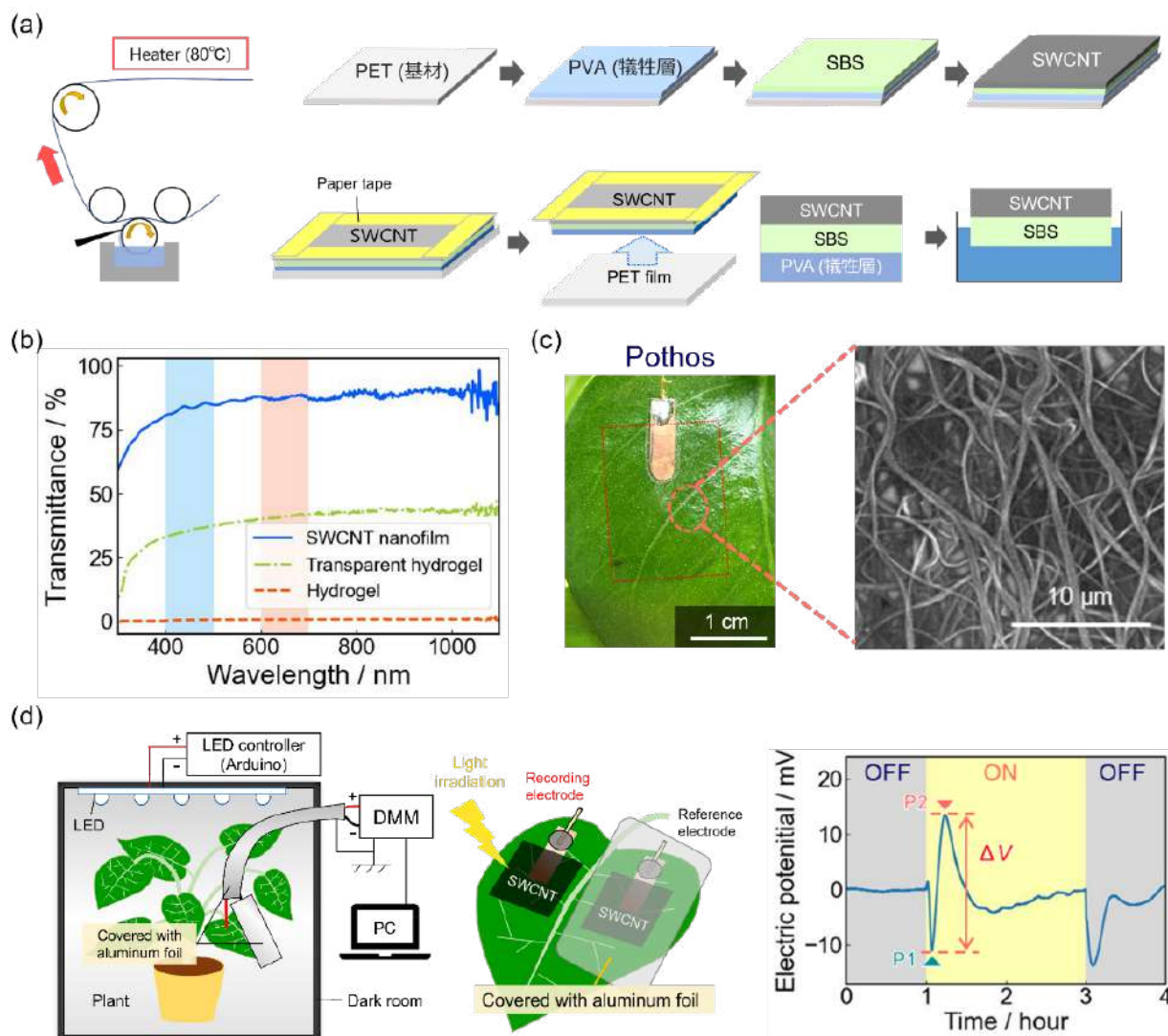


Figure 1. 柔軟で透過度が高い植物用表面電極。(a) LIB の測定系。(b) SWCNT-SBS とゲル電極の透過度の評価。(c) ポトスの葉に貼付した SWCNT-SBS の全体像と、SWCNT-SBS の SEM 像。(d) 典型的な LIB の波形。文献 13 から改編して引用。

3. 流水試験による耐水性の実証

屋外利用を想定し、降雨環境下での電気的安定性を評価するために、30 秒間の流水試験を実施した (Figure 2)。比較対象として、既存の生体電極であるハイドロゲル電極および親水性導電性高分子 PEDOT:PSS を用いたナノシート電極 (PEDOT:PSS-SBS) を用いた。各電極を強い流水にさらした結果、ハイドロゲル電極は吸水による膨潤で短絡が発生し、LIB は測定不能となった (Figure 2a)。また、PEDOT:PSS-SBS 電極は、親水性の PEDOT:PSS 層が水分を吸収することでゲル化し、葉面から剥離して信号が消失した (Figure 2b)。これに対し、疎水性材料で構成される SWCNT-SBS ナノシート電極は、流水下においても葉面に強固に密着し続け、ノイズの少ない明瞭な LIB 波形を安定して取得することに成功した (Figure 2c)¹³。この結果は、本電極が降雨や灌水が存在する実際の農業現場においても使用可能であることを強く示唆するものである。

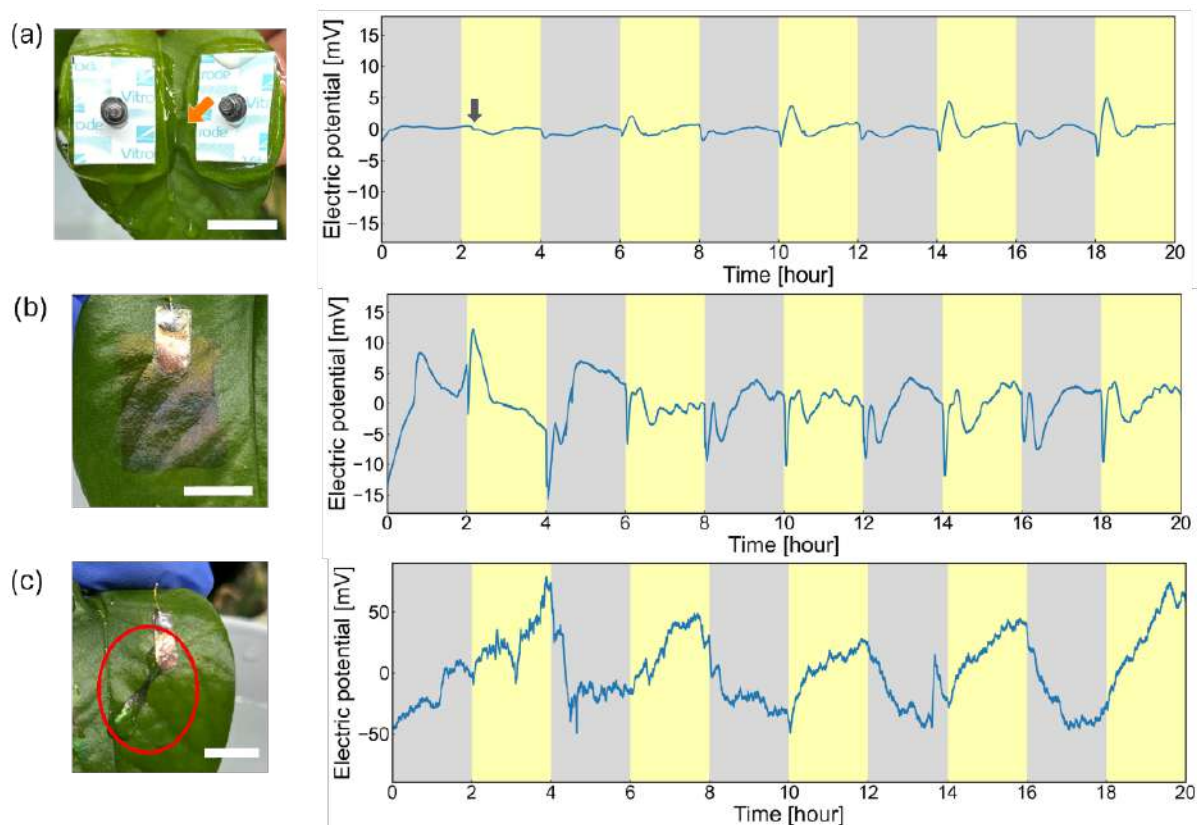


Figure 2. 流水試験後の電極と LIB の取得状況。 ハイドロゲル (a)、SWCNT-SBS (b)、PEDOT:PSS-SBS (c) の結果。文献 13 から改編して引用。

4. 毛状突起を有する葉面への適応メカニズムの解明

本研究の核心的な成果の一つは、毛状突起（トライコーム）を有する葉面に対するナノシートの密着メカニズムを解明した点にある（**Figure 3a**）。ダイズ、カボチャ、ナスといった毛状突起が豊富な葉に対し、異なる膜厚（70、320、480 nm）の SWCNT-SBS ナノシートを貼付し、その追従性を走査型電子顕微鏡（SEM）および実体顕微鏡を用いて観察した。その結果、膜厚 480 nm の比較的厚いナノシートでは、膜の曲げ剛性が高いために毛状突起によって持ち上げられ、葉面との間に空隙が生じることが確認された。これにより接触面積・密着性が減少し、乾燥後はナノシート電極が破損することが明らかになった（**Figure 3b**）。一方、膜厚を 70~320 nm まで薄層化すると、毛状突起がナノシートを物理的に突き破る穿孔現象が観察された（**Figure 3c**）¹³。この穿孔現象により、ナノシートは毛状突起という障害物を回避し、その根元まで入り込んで葉の表皮細胞に密着することが可能となった。特に、ダイズ以外のカボチャやナスといった、異なる形態のトライコームを有する葉においても、70~320 nm 穿孔現象による密着性の向上が確認されたことから、トライコームのサイズや形状によらず、電極の薄膜化によって、電極の追従性を向上させることができることが明らかになった。

電気化学インピーダンス分光法（EIS）による評価でも、この物理的観察結果を裏付けるデータが得られた。EIS の測定では、15 mm × 20 mm で切り出したナノシートを、電極間隔 1 cm にて葉の中央脈両側に貼付した。ポテンショスタット（SP-300）を用いて電圧モード（PEIS）で実施し、

0.1 Hz から 10 kHz まで掃引した。なお、測定を安定させる必要があるため、印加電圧の振幅は 1000 mV に設定している。穿孔が生じた膜厚 70~320 nm の電極では、膜厚 480 nm の電極と比較して、電極-葉面間の接触インピーダンスが 1~2 桁低減した。等価回路フィッティングによる解析では、薄膜化に伴い界面抵抗 (R_i) が減少し、界面容量 (Q_i) が増大していることが示された。これは、穿孔によってナノシートが表皮細胞に対して極限まで密着し、実効的な接触面積が増大した結果、界面の接触インピーダンスが低減されたことを強く支持するものである。すなわち、ナノシートの膜厚を適切に制御し、あえて毛状突起に部分的に穿孔される設計とすることで、従来困難であった複雑な表面構造への適応を実現したのである。

5. 長期安定性と非侵襲性の評価

開発した電極の植物への侵襲性と長期計測の安定性を検証するため、ダイズ葉を用いた 14 日間の連続貼付試験を実施した。従来のハイドロゲル電極や導電性ペーストを用いた場合、貼付から数日で葉面の変色や組織の壊死が確認された (**Figure 3d**)。これは、電極に含まれる高濃度の電解質や薬剤が植物細胞に浸透圧ストレスや化学的毒性を与えたためと考えられる。また、通気性の欠如による蒸散阻害も組織ダメージの一因と推察される。対照的に、SWCNT-SBS ナノシート電極を貼付した部位では、14 日間経過後も変色や壊死は一切観察されず、健常な状態が維持された (**Figure 3d**)。また、タバコやポトスの葉においても、ハイドロゲルのような湿式電極は葉の壊死を引き起こす一方で、ナノシート電極は数か月以上貼付可能であることが分かっている¹³。

LIB 計測においても、貼付初日と同等の信号強度と波形形状が 14 日後にも保持されており、長期的な信号安定性が実証された。特に、膜厚 480 nm の SWCNT-SBS では、トライコームによって葉面から浮いた結果、14 日後にはナノシートにクラックが入り、生体電位が測定できなくなることが明らかになった。その一方で、70~320 nm の SWCNT-SBS 電極においては、植物の成長に伴う葉の拡大や変形、振動などの外的要因に対しても、薄膜が柔軟に追従・伸縮することで破損を防いでいることが確認された¹³。さらにポトスの葉において、SWCNT-SBS 電極は数か月以上信号品質を損なうことなく LIB を測定可能であることも明らかになった¹³。これにより、本電極が非常に高い非侵襲性を有し、月単位での長期連続モニタリングに適用可能であることが示された。

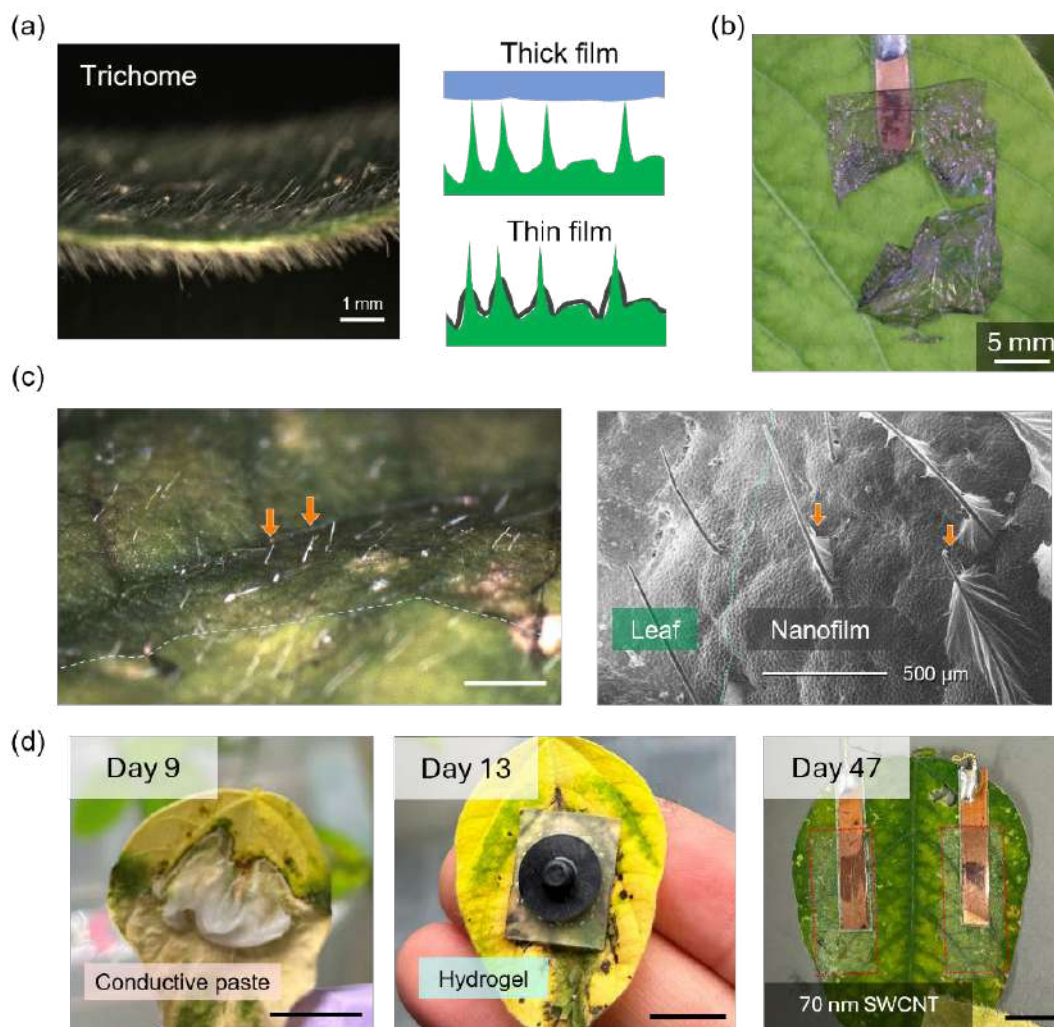


Figure 3. ダイズ葉へのナノシート電極の貼付。(a) ダイズ葉の毛状突起と毛状突起によって薄膜が穿孔される様子。(b) ダイズ葉のトライコームによって葉面から浮いた 480 nm SWCNT-SBS。(c) ダイズ葉へ貼付した 70 nm SWCNT-SBS の密着状態の観察。(d) 脳波用皿電極用導電ペーストとハイドロゲル電極、SWCNT-SBS 電極の非侵襲性の比較。文献 13 から改編して引用。

6. 光誘起性生体電位 (LIB) によるストレス検知の実証

開発したナノシート電極の実用性を実証するため、LIB 測定を通じた植物のストレス検知実験を行った。

(1) 化学的ストレスの検知

農業現場における除草剤の使用は、標的外の作物に対しても生理的な悪影響を及ぼすリスクを孕んでおり、枯死や変色といった不可視のダメージが顕在化する前に、その兆候を早期に検知する技術の確立が急務となっている。本研究では、光合成電子伝達系への直接的な阻害作用を持つ除草剤 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (DCMU) をモデル化学物質として用い、薬剤処理が植物の生体電位応答に与える影響を解析した。DCMU は、葉緑体チラコイド膜に存在する光化学系 II (PS II) のキノン受容体サイトに結合して電子伝達を遮断することで、光合成を抑制し植物を死に至らしめる。

実験に際しては、まず DCMU の処理条件を最適化するため、パルス変調 (PAM) 蛍光法によるクロロフィル蛍光誘導の解析を行った。健康な葉では作用光の照射後に電子伝達系が駆動して蛍光が徐々に減衰するのに対し、DCMU によって電子伝達が阻害された葉では、キノン A の酸化が抑制されるため高い蛍光強度が維持される (Figure 4)。この指標に基づき、各種濃度と処理時間を検討した結果、400 μM の DCMU 溶液で 27 時間浸漬処理を行うことで、PSII を安定かつ十分に阻害できる条件を確立した。

確立した条件下で SWCNT-SBS ナノ薄膜電極を用いて LIB を測定した結果、DCMU 処理直後 (Day 1) において、LIB 振幅は未処理の野生型 (WT) と比較して約 1/3 まで著しく減少することを確認した¹³。この現象は、DCMU による電子伝達の遮断がプロトンフラックスを妨げ、それに伴うストロマおよび細胞外のイオン濃度変化を抑制したこと起因すると考えられる。興味深いことに、処理から 14 日後には LIB 振幅が WT レベルまで回復し、同時にクロロフィル蛍光測定においても電子伝達機能の正常化が確認された。これは、ポトス葉内において DCMU が時間の経過とともに解毒された過程を、生体電位の振幅変化として捉えることに成功したことを意味している^{15,16}。

本手法の最大の利点は、目視では植物に全く変化が現れていない段階で、光合成阻害という内的な生理変化を高感度に検知できた点にある。さらに、SWCNT-SBS ナノ薄膜電極は高い透明性を有するため、電極を貼付したまま PAM 測定による同時評価が可能であることも実証された。以上の結果より、LIB 測定は化学ストレスによる葉害リスクを定量的に評価・診断する極めて有効な手法であり、次世代の精密農業における早期警戒システムとしての実用性が示唆された。

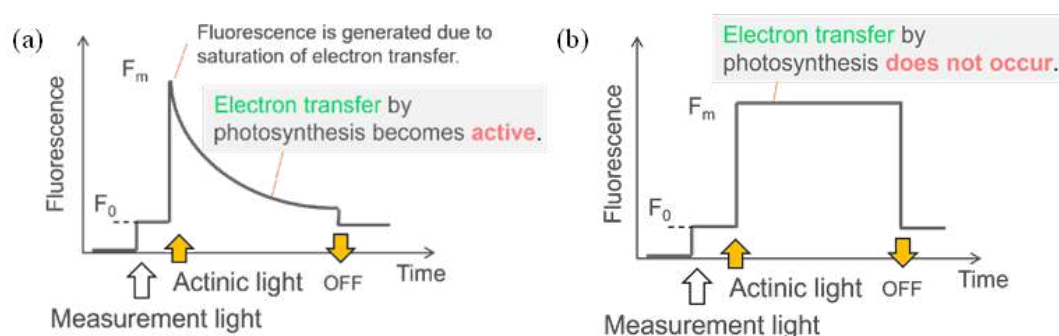


Figure 4. PAM 蛍光法による光合成阻害の評価方法 (a) 正常な葉におけるクロロフィル蛍光。 (b) は光合成阻害が起きているサンプルでのクロロフィル蛍光の評価。文献 13 から改編して引用。

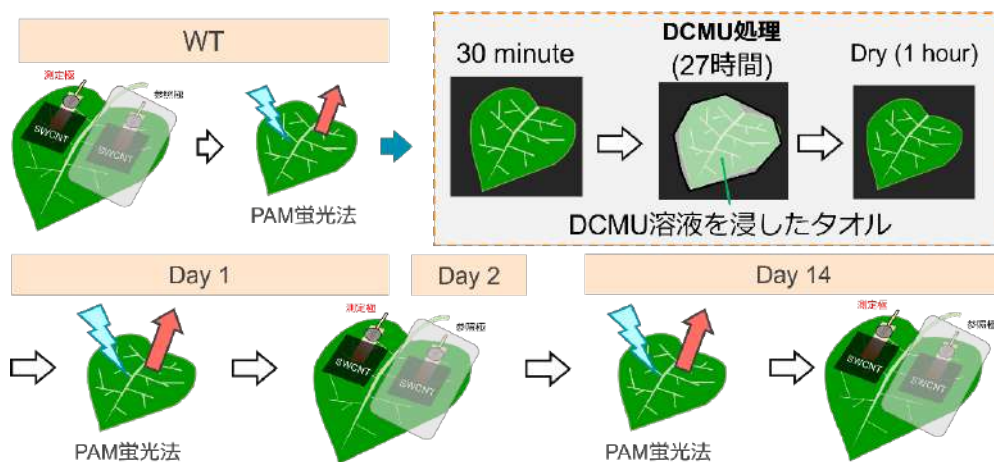


Figure 5. DCMU 処理前と処理後のサンプルの評価の方法。文献 13 から改編して引用。

(2) 機械学習を用いた乾燥ストレスの検知

次に、農業現場で最も重要な課題の一つである「乾燥ストレス」の検知に取り組んだ。自動灌水システムを備えた環境下でポトスを栽培し、水ポテンシャルセンサの値に基づいて「十分な灌水状態 (Class 0)」、「軽度の乾燥状態 (Class 1)」、「重度の乾燥状態 (Class 2)」の3つの条件を設定した。それぞれの条件下で LIB 波形を多数取得し、機械学習モデルの構築と評価を行った。LIB 波形から、LIB 振幅やピーク間隔などの特徴量を抽出し、勾配ブースティング決定木モデル (XGBoost、LightGBM) にて機械学習による分類を行った。また、1次元畳み込みニューラルネットワーク (1D-CNN) を用いて波形から自動で特徴量抽出を行ったうえで、勾配ブースティング決定木モデルに学習させたモデル (1D-CNN+XGBoost, 1D-CNN+LightGBM) でも分類精度を検証した。解析の結果、特に 1D-CNN を用いたモデルにおいて、灌水状態 (Class 0) と重度の乾燥状態 (Class 2) については、F1 スコアで 0.7~0.9 という高い精度で分類可能であることが明らかになった (Figure 6)。これは、乾燥ストレスに伴う細胞内イオン濃度の変化¹⁷が LIB 波形に特異的なパターンとして現れ、それを機械学習モデルが学習できたことを示唆している。一方で、軽度の乾燥状態 (Class 1) に関しては、他のクラスとの誤分類が多く見られ、F1 スコアは 0.6 未満に留まった。これは、軽度のストレス段階では LIB 波形が灌水状態から乾燥状態への遷移状態にあり、個体差などによるばらつきによって、現状のモデルが学習することが難しかったことが原因であると考えられる。

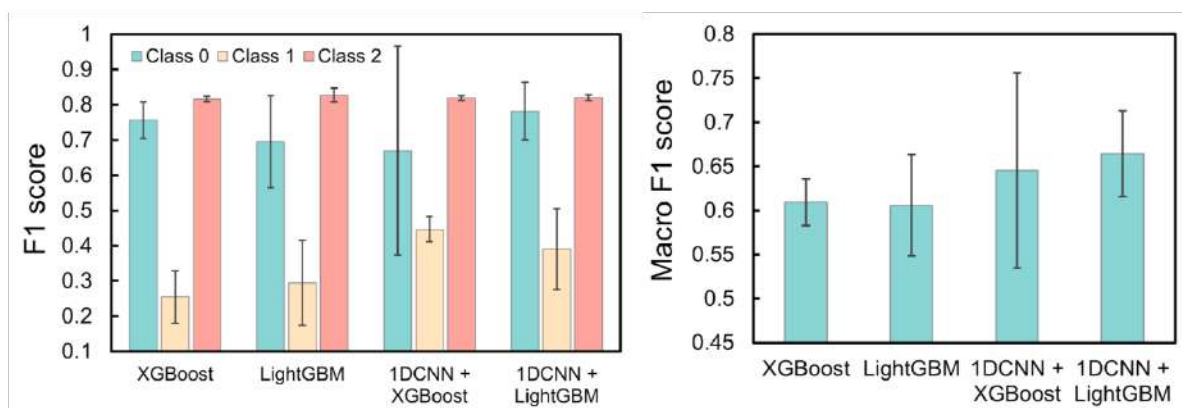


Figure 6. 4 種類の機械学習モデルの分類精度の比較。各クラスの F₁ スコアの比較 (左) とマクロ平均 F₁ スコアの比較 (右)。

7. 結論

本研究では、グラビアコート法を用いた SWCNT-SBS ナノシートの膜厚制御により、毛状突起を有する葉面に対して穿孔される現象を利用して密着するという、新たなアプローチを確立した。この電極は、高い光透過性、通気性、耐水性を有し、植物の生理活動を阻害することなく、屋外環境下でも長期間安定して生体電位を計測できる。さらに、取得した生体電位データを機械学習で解析することで、化学物質や乾燥によるストレス状態を定量的に評価できる可能性を示した。以上の成果は、従来の植物生理学における実験室レベルの計測技術を、実際の農業フィールドにおける実用レベルへと引き上げるブレイクスルーとなるものである。本技術は、作物の健康状態を個体レベルで常時監視し、最適なタイミングでの水やりや施肥、病害防除を行う「スマート農業」や「精密農業」の実現に大きく貢献すると考えられる。

・今後の取り組み・まとめ

本研究の総括

本研究では、植物生体情報の DX 化に向けた基盤技術として、毛状突起を有する葉面にも適応可能な耐水性ナノシート電極を開発した。SWCNT と SBS エラストマーを複合化したナノシートにおいて、膜厚を 70~320 nm に制御することで、毛状突起が膜を物理的に穿孔し、障害物を回避して葉面に密着する現象を見出した。この独自の密着メカニズムにより、従来困難であったダイズやナスなどの重要作物においても、低インピーダンスかつ安定した界面形成に成功した。また、本電極は高い光透過性と耐水性を有し、植物の光合成を阻害せず、かつ降雨環境下でも剥離することなく長期間の計測が可能であることを実証した。さらに、光誘起性生体電位 (LIB) を用いたストレス検知の実証実験を行い、化学的ストレスの経時変化の追跡や、機械学習を用いた乾燥ストレスの高精度な分類 (健全および重度乾燥) に成功した。これらの成果は、スマート農業における非破壊・リアルタイムな植物健康診断システムの実現に向けた重要な一歩である。

残された課題と今後の取り組み

本研究で得られた成果を基に、実用化に向けて解決すべき課題と今後の展望を以下に挙げる。

1. 接続部の堅牢性および電極の界面設計の向上

ナノシート電極自体は長期安定性を示したが、外部計測機器へとつながる配線部 (集電極) の強度は依然として課題である。屋外の風雨や植物の成長に伴う大きな物理的変形に対し、配線接続部が破断するリスクがある。今後は、柔軟性に優れる薄膜型インターコネクトの開発や、自己修復性ポリマーの導入による耐久性の向上を目指す。また、無線通信モジュールと一体化した超小型デバイスの開発により、配線を不要とするシステムの構築を目指す。

また、屋外環境での長期間モニタリングを想定し、ナノシート電極の「乾式構造」に起因する高接触インピーダンスおよびモーションアーティファクトへの耐性向上を図る。具体的にはイオン導電性を有する導電材料 (イオンゲル等) や SWCNT-SBS への親水性高分子層等の導入により、葉面微細構造とのナノメートルスケールでの密着性を改善する。また、計装アンプと信号処理を組み合わせ、外乱由来のノイズ成分の除去を目指す。特に、モーションアーティファクトと生理学的信号を分離するアルゴリズム開発を通じて、フィールド環境下で生体電位を高精度に測定できるシステムの実現を試みる。

2. 機械学習モデルの精度向上と汎用化

乾燥ストレス検知において、重度の乾燥は高精度に検知できたものの、軽度の乾燥状態の識別精度は十分ではなかった。早期発見のためには、この軽度ストレスの検知が鍵となる。今後は、LIB だけでなく、蒸散量¹⁸、葉面温度^{19,20}、成長速度^{21,22}、環境データ (温湿度、照度) などを統合したマルチモーダルなデータを取得し、これらを組み合わせた複合的な解析モデルを構築する必要がある。また、時系列解析に特化した LSTM (Long Short-Term Memory) や Transformer などの深層学習モデルを導入し、異常検知 (Anomaly Detection) の手法を用いることで、個体差の影響を排除した高感度なストレス検知アルゴリズムを開発する。

3. 多様な植物種およびストレスへの適用拡大

本研究では主にポトスやダイズを対象としたが、農業的に重要な他の作物（トマト、イチゴ、果樹など）への適用を進める。特に、より硬いクチクラ層や特殊な表面構造を持つ植物に対する電極の適合性を検証し、膜厚や材料組成の最適化を図る。また、検知対象とするストレスについても、乾燥や薬剤だけでなく、病害虫による感染ストレスや肥料不足（栄養ストレス）など、農業現場でニーズの高い項目へと拡大していく。

4. 社会実装に向けた展望

最終的には、開発したナノシート電極搭載センサを実際の圃場や植物工場に大規模に展開し、得られたビッグデータをクラウド上で解析するシステムの構築を目指す。個々の植物の健康状態を「見える化」することで、経験と勘に頼っていた農業をデータ駆動型へと転換し、収量の最大化、資源利用の最適化、そして持続可能な農業生産体系の確立に貢献したい。さらに、本研究で使用したナノシート電極は、近年着目されている環境にやさしいロボットやデバイスである「植物ロボット」に対し、電気刺激などを与えるための非侵襲的なウェアラブルデバイスとしても応用可能であると考えられる^{8,23}。本研究で確立した「植物とエレクトロニクスの融合」技術は、そのための核心的なインターフェースとなるものである。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜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。光合成阻害剤およびタバコの野生株の提供や、イメージング PAM によるクロロフィル蛍光測定のご指導や解釈までご協力いただきました東京科学大学生命理工学院 増田真二教授、増田研究室 根本岳忠さんに厚く御礼申し上げます。葉面電位電極の実用化に向けて、ダイズをご提供頂きました国際農林水産業研究センター 藤田泰成様、同 永利友佳理様、理化学研究所 藤田美紀様に心より御礼申し上げます。カボチャ、ナス等の葉をご提供いただいたほか、すずかけ台圃場の利用に関しても積極的にご協力いただきました東京科学大学工学院 高橋秀治准教授、高橋研究室 関口黎氏に厚く御礼申し上げます。

・参考文献

1. Dolfi, M. *et al.* Electrical signaling related to water stress acclimation. *Sens. Bio-Sens. Res.* **32**, (2021).
2. Szechyńska-Hebda, M., Kruk, J., Górecka, M., Karpińska, B. & Karpiński, S. Evidence for Light Wavelength-Specific Photoelectrophysiological Signaling and Memory of Excess Light Episodes in Arabidopsis. *Plant Cell* **22**, 2201–2218 (2010).
3. Murohashi, F., Uchida, H. & Hasegawa, Y. Evaluation of photosynthetic activity by bioelectric potential for optimizing wavelength ratio of plant cultivation light. *Int. J. Biosens. Bioelectron.* **4**, (2018).
4. Ando, K., Hasegawa, Y., Yaji, T. & Uchida, H. Study of plant bioelectric potential response due to photosynthesis reaction. *IEEEJ Transactions on Sensors and Micromachines* **131**, (2011).

5. Luo, Y. *et al.* A Morphable Ionic Electrode Based on Thermogel for Non-Invasive Hairy Plant Electrophysiology. *Adv. Mater.* **33**, 2007848 (2021).
6. Li, J. *et al.* Illumination/Darkness-Induced Changes in Leaf Surface Potential Linked With Kinetics of Ion Fluxes. *Front. Plant Sci.* **10**, (2019).
7. Seyed A. R. Mousavi, Nguyen, C. T., Farmer, E. E. & Kellenberger, S. Measuring surface potential changes on leaves. *Nat. Protoc.* **9**, 1997–2004 (2014).
8. Murakami, K. *et al.* Plant Robotics for Sustainable and Environmentally Friendly Robots: Insights from Actuation Characteristics. *Adv. Sci.* **13**, e12896 (2026).
9. Taniguchi, H., Akiyama, K. & Fujie, T. Biopotential measurement of plant leaves with ultra-light and flexible conductive polymer nanosheets. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 1007–1013 (2020).
10. Hasegawa, Y., Yamanaka, G., Ando, K. & Uchida, H. Ambient Temperature Effects on Evaluation of Plant Physiological Activity Using Plant Bioelectric Potential. *Sens. Mater.* **26**, 461–470 (2014).
11. Wong, Y. J. *et al.* Adaptable thermoresponsive polymer for long-term electrical coupling in plant electrophysiology monitoring. *Science Advances* **12**, eady1400 (2026).
12. Horii, T., Yamashita, K., Ito, M., Okada, K. & Fujie, T. Ultrathin skin-conformable electrodes with high water vapor permeability and stretchability characteristics composed of single-walled carbon nanotube networks assembled on elastomeric films. *NPG Asia Mater.* **16**, 1–13 (2024).
13. Hori, Y., Horii, T., Masuda, S. & Fujie, T. Pierceable, Water-Resistant, and Transparent Nanofilm Electrodes Comprising Carbon Nanotubes for Long-Term Monitoring of Plant Electrophysiology. *Adv. Sci.* in press, (2025).
14. Ando, K., Hasegawa, Y., Yaji, T. & Uchida, H. Study of Plant Bioelectric Potential Response Due to Photochemical Reaction and Carbon-Fixation Reaction in Photosynthetic Process. *Electron. Commun. Jpn.* **96**, 85–92 (2013).
15. Voss, M., Renger, G., Gräber, P. & Kötter, C. Measurements of Penetration and Detoxification of PS II Herbicides in Whole Leaves by a Fluorometric Method. *Zeitschrift für Naturforschung C* **39**, 359–361 (1984).
16. Ducruet, J. M., Gaillardon, P. & Vienot, J. Use of Chlorophyll Fluorescence Induction Kinetics to Study Translocation and Detoxication of DCMU-Type Herbicides in Plant Leaves. *Zeitschrift für Naturforschung C* **39**, 354–358 (1984).
17. Li, Y., Liu, Y., Jin, L. & Peng, R. Crosstalk between Ca²⁺ and Other Regulators Assists Plants in Responding to Abiotic Stress. *Plants (Basel)* **11**, 1351 (2022).
18. Okonogi, A. *et al.* Thin, Flexible Humidity Sensors with Self-Doped Organic Conducting Polymers Waterproofed by Cross-Linked Polyvinyl alcohol for Monitoring Transpiration on Plant Leaves. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17**, 66913–66923 (2025).
19. Jiang, Q. *et al.* A machine-learning–powered spectral-dominant multimodal soft wearable system for long-term and early-stage diagnosis of plant stresses. *Science Advances* **11**,

eadw7279 (2025).

20. Lee, G. *et al.* Abaxial leaf surface-mounted multimodal wearable sensor for continuous plant physiology monitoring. *Sci. Adv.* **9**, eade2232 (2023).
21. Zhang, C. *et al.* Origami-inspired highly stretchable and breathable 3D wearable sensors for in-situ and online monitoring of plant growth and microclimate. *Biosensors and Bioelectronics* **259**, 116379 (2024).
22. Tang, W. *et al.* Rapid fabrication of wearable carbon nanotube/graphite strain sensor for real-time monitoring of plant growth. *Carbon* **147**, 295–302 (2019).
23. Li, W. *et al.* An on-demand plant-based actuator created using conformable electrodes. *Nat Electron* **4**, 134–142 (2021).

• 発表論文・特許出願等

(発表論文)

1. Hori, Y., Horii, T., Masuda, S., Fujie, T. Pierceable, Water-Resistant, and Transparent Nanofilm Electrodes Comprising Carbon Nanotubes for Long-Term Monitoring of Plant Electrophysiology. *Adv. Sci.*, in press (2025). DOI: 10.1002/advs.202522824
2. Okonogi, A., Horii, T., Hara, K., Fujita, H., Gao, Z., Sato, T., Iwase, E., Fujie, T. Thin, Flexible Humidity Sensors with Self-Doped Organic Conducting Polymers Waterproofed by Crosslinked Polyvinyl Alcohol for Monitoring Transpiration on Plant Leaves. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**(49), 66913–66923 (2025). DOI: 10.1021/acsami.5c10623
3. Murakami, K., Sato, M., Ikeda, Y., Horii, H., Nagatoshi, Y., Fujita, M., Fujie, T., Fujita, Y., Shintake, J. Plant Robotics for Sustainable and Environmentally Friendly Robots: Insights from Actuation Characteristics. *Adv. Sci.*, e12896 (2025). DOI: 10.1002/advs.202512896

(特許出願)

1. 藤枝 俊宣、堀井 辰衛、堀 祐輔、「植物葉面電位測定用電極」、国立大学法人東京工業大学、特願 2024-131682 (2024 年 8 月 8 日)

研究課題 Research Project	アレルギーフリー生体吸収性金属のリン酸カルシウムコーティングによる腐食挙動制御技術の構築		
研究代表者 Research leader	藪塚 武史 Takeshi Yabutsuka		
所属機関名 Affiliation	京都大学 Kyoto University	役職名 Position	講師 Lecturer
共同研究者 Collaborator	足立 哲也 Tetsuya Adachi		
所属機関名 Affiliation	京都府立医科大学 Kyoto Prefectural University of Medicine	役職名 Position	講師 Lecturer

・研究概要 (Abstract)

Mg は生体吸収性金属として知られ、未来の骨修復材料として注目を集めている。しかし、Mg 合金は、一般に生体内での腐食速度が速すぎる点や、Mg 以外の構成元素の生体為害性が臨床上の大きな課題である。生体為害性の低い Mg-Zn-Zr 合金の表面に、生体吸収性リン酸八カルシウム (OCP) の薄膜を形成することで、骨結合能の向上と生体内での腐食速度を制御できれば、適切に制御された生体吸収性、良好な骨結合性、低アレルギー性、人工骨としての理想的な力学的性質のすべての生体機能を具備する画期的な骨修復材料の開発が可能となる。本研究では、結晶性と膜厚を制御した生体吸収性 OCP の薄膜を、常温常圧の水溶液中で Mg-Zn-Zr 合金表面に形成する手法の確立を目的とする。埋植初期には基材の過剰な腐食分解を抑制しながら自発的に骨と結合し、その後 Mg 及び OCP の生体吸収性により骨に徐々に置換する骨修復材料を創製する。

Magnesium is a biocompatible metal that is attracting attention as a future bone repair material. However, magnesium alloys generally corrode too rapidly in vivo, and the potential toxicity of their constituent elements other than magnesium poses a major clinical challenge. If we can improve osteocompatibility and control the corrosion rate in vivo by forming a thin film of bioabsorbable octacalcium phosphate (OCP) on the surface of a Mg-Zn-Zr alloy with low biological toxicity, it will be possible to develop a groundbreaking bone repair material that possesses all the necessary biological functions: appropriately controlled bioabsorbability, good osteocompatibility, low allergenicity, and ideal mechanical properties as an artificial bone. The objective of this study is to establish a method for forming thin films of bioabsorbable OCP with controlled crystallinity and thickness on the surface of Mg-Zn-Zr alloys in an aqueous solution at room temperature and atmospheric pressure. We aim to create a bone repair material that spontaneously bonds to bone while suppressing excessive corrosion and substrate degradation during the initial implantation phase and subsequently gradually replaces bone through the bioabsorbability of Mg and OCP.

・研究目的

本研究では、高強度、生体親和性、生体吸収性の3点を併せ持つ新規骨修復材料の開発を目指し、生体との親和性が極めて高い元素のみで構成されるアレルギーフリーな **Mg-Zn-Zr** 合金表面に、常温常圧の水溶液法により生体吸収性リン酸ハカルシウム (**OCP**) の均一な薄膜を形成するプロセスを確立することを目的とする。**Mg** は熱水中で不安定なため、**Mg** のリン酸カルシウム被覆は常温常圧下で行われるのが望ましいが、反応溶液中で溶け出す **Mg** イオンがリン酸カルシウムの結晶成長を著しく阻害するため、従来法では 90℃程度の熱水中で結晶成長させる必要があった。骨結合能の大幅な向上と生体内での腐食速度制御の双方を解決する技術が構築されれば、人工骨としての理想的な力学的性質、良好な骨結合性、適度に制御された生体吸収性の3点を併せ持つ、画期的な機能性骨修復材料の開発が可能となる。埋植初期には基材の過剰な腐食分解を抑制しながら自発的に骨と結合し、その後 **Mg** 合金母材および **OCP** の生体吸収性により患者自身の骨に徐々に置換する骨修復材料を創製する。口腔・形成外科領域の生体吸収性材料に求められる、骨接合後1ヶ月は強度を維持し、1～2年で材料の吸収が完了する材料の構築を最終目標とする。

本研究では以下の3点に焦点を当てて研究を遂行した。

- ・ アレルギーフリー**Mg** 合金 (**Mg-Zn-Zr** 合金) 表面での **OCP** 薄膜の成膜条件の最適化
- ・ 生体模倣環境での **Mg** 腐食挙動の検証
- ・ 細胞生存性の検証

・研究内容・成果

1. **Mg-Zn-Zr** 合金へのリン酸カルシウム被覆

1-1. 実験手順

純水に、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.684 g、1 M-HCl 10 cm³、 CaCl_2 0.834 g を順に加え、表1に示した濃度になるように純水を加え 1,000 mL にメスアップし、純水を加え 1,000 cm³ にメスアップし、トリスヒドロキシメチルアミノメタン ($(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$) を溶液中に徐々に加え、36.5 °C で pH を 6.0 に調整した。以後、この溶液を CaP 溶液と表記する。

表1 ヒト血漿、擬似体液(SBF)、CaP 溶液中に含まれるイオン濃度

Ion	Ion concentration / mM		
	Human Blood plasma	SBF	CaP 溶液
Na ⁺	142.0	142.0	-
K ⁺	5.0	5.0	6.0
Mg ²⁺	1.5	1.5	-
Ca ²⁺	2.5	2.5	7.5
Cl ⁻	103.0	148.8	25.0
HCO ₃ ⁻	27.0	4.2	-
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0	3.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5	-
Others	23.0	0.0	-
pH	7.25-7.40	7.40	6.00

Mg-Zn-Zr 合金（亜鉛を 6%、ジルコニウムを 0.5 %含む）の表面を#1200 炭化ケイ素耐水研磨紙で研磨し、それぞれの条件ごとのサイズにカットした後、アセトン中で 10 分間超音波洗浄し風乾した。Mg-Zn-Zr 合金基板を陽極、白金板を陰極として 15 cm³ の 1 mmol・dm⁻³ 水酸化ナトリウム水溶液中で定電圧 15 V を 200 秒間印加することで、Mg-Zn-Zr 合金基板表面の陽極酸化を行った。その後、蒸留水で洗浄し風乾した。

研磨後及び陽極酸化後の基板を pH 6.0 に調整した CaP 溶液 50 cm³ に浸漬し、36.5 °C インキュベータ中に 12 時間静置した。取り出した試料は純水ですすいだ後風乾した。超音波洗浄器を用いて、基板表面の脆い被膜を取り除くため、作製した試料にアセトン 30 cm³ 中で 10 分間超音波処理を行った。

作製した試料は比較が容易となるよう、試料は全てサイズ 10 × 10 × 1 mm³ にカットした。作製した試料は条件ごとに表 2 のように命名した。研磨のみを行った試料を「Pol」、研磨と陽極酸化のみを行った試料を「Ano」、研磨と CaP 溶液浸漬のみを行ったものを「CaP」、研磨、陽極酸化、CaP 溶液浸漬すべてを行った条件を「AnoCaP」とした。さらに、超音波処理を施した試料は末尾に「-US」と表記した。

表 2 陽極酸化、CaP 溶液浸漬、超音波処理を用いて作製した試料名

試料名	陽極酸化	CaP 溶液浸漬	超音波処理
Pol	—	—	—
Ano	○	—	—
CaP	—	○	—
CaP-US	—	○	○
AnoCaP	○	○	—
AnoCaP-US	○	○	○

試料表面を走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型 X 線分析装置（EDX）、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）、X 線回折装置（XRD）を用いて評価した。FT-IR はダイヤモンドプリズムを用いた ATR 法により行った。XRD では CuKα 線を用いた。また、集束イオンビームで上記の各試料を切断することで断面観察試料を作製し、試料断面を SEM、EDX を用いて評価した。

1・2. 表面観察ならびに表面分析

Pol では、SEM 観察で平滑な基板表面が観察された。Ano では明確な表面形態の変化が認められ、陽極酸化処理により形成した被膜が基板表面全体で観察された。陽極酸化後の EDX より、Pol では検出されなかった O のピークが検出された。陽極酸化後の XRD では、水酸化マグネシウムのピークが新たに検出された。この結果より、陽極酸化によって酸化被膜が生成されたと考えられる。

CaP の SEM 観察では、鱗片状の結晶が基板表面全体に観察され、EDX では Ca と P のピークが新たに検出された。XRD ではリン酸八カルシウム（OCP）に帰属される回折ピークが検出された。これらの結果から、CaP 溶液浸漬によって基板表面に OCP が形成されたことがわかった。CaP に超音波処理を施した CaP-US では、超音波処理前に観察された鱗片状結晶とは形態が異なる微結晶が観察された。XRD では、OCP に帰属される回折ピーク強度の顕著な低下が認められた。これ

らの結果から、CaP 溶液浸漬によって基板表面に成長した OCP の鱗片状結晶は超音波処理により除去され、結晶子サイズの小さな OCP の微結晶からなる被膜が基板表面に残存することがわかった。

AnoCaP の SEM 観察では、CaP で観察された鱗片状結晶と形態が類似する析出物の観察が認められ、EDX では Ca と P のピークが観察された。XRD では OCP に帰属される回折ピークが明瞭に検出された。これらの結果から、AnoCaP 表面においても CaP と同様に OCP の鱗片状結晶が析出することが認められた。一方で、AnoCaP-US は CaP-US とは異なり、AnoCaP と同様の鱗片状結晶が基板表面全体で観察され、EDX でも Ca と P の明瞭なピークが観察された。さらに XRD においては、CaP-US とは異なり、OCP に帰属される回折ピークが強く観察された。

Pol、Ano、CaP、CaP-US、AnoCaP、AnoCaP-US の表面を FT-IR を用いて分析したところ、Ano では水酸基に由来する吸収が検出され、EDX や XRD の結果と同様に、酸化被膜が生成したことが示唆された。また、CaP では、リン酸基に由来する吸収が観察された。このことから、CaP 溶液処理によってリン酸カルシウムが形成されたことが示唆された。一方、CaP-US では、リン酸基に由来する吸収は大きく減少した。AnoCaP では、CaP よりもリン酸基に由来する強い吸収が認められた。超音波洗浄処理によるリン酸基に由来する吸収の減少はわずかであった。これらの結果から、AnoCaP では、超音波処理後においても OCP の鱗片状結晶が基板表面に残存し、基板全体を被覆していることが分かった。CaP 溶液浸漬前における陽極酸化処理が、基板への OCP 被膜の接着性の向上に寄与することが示唆された。

Pol、Ano、CaP、CaP-US、AnoCaP、AnoCaP-US のそれぞれの試料において、Mg、O、Ca、P の EDX マッピングを実施した。Mg に関しては、Pol、Ano では基板表面全体に観察された。CaP では Mg が検出されない箇所が多かったが、CaP-US では Mg が基板表面全体に観察された。AnoCaP でも Mg が検出された箇所は少なかった一方で、AnoCaP-US においては、CaP から CaP-US への変化で見られたような Mg の検出箇所の増加は認められず、超音波処理後においても基板の露出が少ないことが認められた。O に関しては、Ano において表面全体に酸化被膜由来の O が観察された。CaP では、OCP のリン酸基に由来する O が基板表面全体で観察され、CaP-US では超音波処理により被膜の膜厚が減少したため O は減少した。AnoCaP、AnoCaP-US においても、CaP、CaP-US とほぼ同じ傾向であった。Ca に関しては、Pol、Ano においては観察されず、CaP においては、CaP 溶液処理によって生成された OCP 被膜に由来する Ca が基板表面全体に観察された。CaP-US では、超音波処理によって OCP 被膜の膜厚が減少したため Ca が減少した。AnoCaP では、CaP と同様に基板表面全体に Ca が観察されたが、AnoCaP-US は CaP-US とは異なり Ca の減少は観察されず、超音波処理後も OCP 被膜が基板表面に残存することが認められた。P に関しても、Ca のマッピング結果と同様の結果が観察され、上述の OCP 被膜の成膜による変化を裏付ける結果を示した。これらの結果から、陽極酸化によって基板表面全体に酸化被膜が形成されたこと、CaP 溶液処理によって OCP が基板表面全体に形成されたこと、陽極酸化と CaP 溶液処理を組み合わせることで、超音波処理後も OCP 被膜が基板表面に保持されることが示唆された。

1-3. リン酸カルシウム被膜生成量の評価

Ano、CaP、CaP-US、AnoCaP、AnoCaP-US のそれぞれの条件において、基板を集束イオンビームでカットし、SEM を用いて被膜の膜厚および界面の観察を行った。

Ano の断面の SEM では、基材表面に約 11 μm の陽極酸化被膜が観察された。CaP の断面観察を行ったところ、基板表面に OCP 被膜が確認され、263 μm 以上の膜厚を有する OCP 被膜が観察された。Mg-Zn-Zr 合金が、アルミニウムを含む Mg-Al-Zn 合金や Mg-Al-Zn-Ca 合金と比較して Mg を溶出しやすく、pH 変化を伴う OCP 形成反応が速く進行したことが示唆された[1]。CaP-US の断面観察では、CaP と比較して OCP 被膜の膜厚が超音波処理により減少したことがわかった。膜厚としては約 0.8 μm であり、CaP と比べ膜厚の顕著な減少が認められた。AnoCaP の断面観察では、OCP 被膜が約 70 μm 程度であり、CaP と比べ膜厚が小さいことがわかった。ただし上記の OCP 被膜は、微結晶からなる OCP 被膜の表面に鱗片状結晶からなる OCP 被膜が形成されており、結晶子サイズの違いによる二層構造の OCP 被膜を形成したことがわかった。さらに OCP 被膜の下部には陽極酸化被膜の形成も観察され、CaP 溶液浸漬後も酸化被膜が残存することがわかった。AnoCaP-US の断面観察では、CaP-US よりも膜厚の大きな OCP 被膜が観察された。一方で AnoCaP と比べると AnoCaP-US 表面の OCP の膜厚は減少しており、AnoCaP で観察された鱗片状結晶からなる OCP 被膜が超音波処理によって除去されたことがわかった。また、陽極酸化被膜も観察された。

2. 耐食性評価試験

各試料の片面を樹脂によりシーリングした後、36.5 $^{\circ}\text{C}$ で pH 7.40 に調整した SBF 中にシーリングした面が底に面するように浸漬し、36.5 $^{\circ}\text{C}$ のインキュベータ内に静置した。浸漬過程で発生した水素ガスを漏斗及びメスシリンダーで捕集し、7 日間水素ガスの体積を測定した。

各条件の試料を 3 サンプルずつ SBF に 7 日間浸漬して水素発生量を測定し、その平均をとったところ、最終的な水素発生量が最も多かったものは Pol であった。Ano は、最終的な水素発生量が 35%ほど減少しており、陽極酸化だけでも耐腐食性が向上することが分かった。CaP では、Pol と比べ最終的な水素発生量が 37%ほど減少しており、CaP 溶液処理による OCP 被膜も耐食性を大きく向上させた。一方、CaP-US の最終的な水素発生量は 14%ほどであった。AnoCaP は全 6 条件の中で全期間を通して最も水素発生量が少なく、基板表面のリン酸カルシウム被膜と陽極酸化被膜両方の効果によって大きく耐食性が向上し、最終的には 46%の水素発生量抑制が確認された。AnoCaP-US は、CaP-US と同様、超音波処理によって OCP 被膜の一膜厚が減少するため、AnoCaP と比べ耐食性の低下が認められた。

SBF 浸漬 7 日後の Pol および Ano の表面では、EDX において Ca と P の顕著なピークが観察された。一方、XRD では、Mg 金属のピークに加え、 $2\theta=30^{\circ}$ 付近にアモルファスリン酸カルシウム (ACP) に特徴づけられる極めてブロードなパターンが観察された。このことから、SBF 中で ACP が生成したことが示唆された。SBF 浸漬 7 日後の CaP、CaP-US、AnoCaP、AnoCaP-US 表面においても、EDX では Ca と P のピークが観察された。XRD では、Pol と Ano とは異なり、 $2\theta=26^{\circ}$ 付近に回折ピークがわずかに観察された。この結果より、SBF 中で CaP、CaP-US、AnoCaP、AnoCaP-US 表面に析出したリン酸カルシウムは結晶性を有していることを示唆された。

SBF 浸漬 7 日後における Pol、Ano、CaP、CaP-US、AnoCaP、AnoCaP-US 表面の FT-IR スペクトルでは、全 6 条件においてリン酸基に由来する吸収が観察され、リン酸カルシウムの形成が示唆された。SBF 浸漬前と大きく異なる点として、Pol と Ano にもリン酸基に由来する吸収バンドが新たに観察されたことが挙げられ、SBF 中では Pol と Ano の表面でもリン酸カルシウムが生成し

たことがわかった。

3. D-MEM 培地中における骨芽細胞の培養ならびに腐食挙動の観察

Pol、Ano、CaP、CaP-US、Ano-CaP、AnoCaP-US、の基板表面にヒト骨芽細胞を播種し、37℃のCO₂インキュベータ内において、ダルベッコ改変イーグル培地（D-MEM）中で1週間培養することで、基板表面における細胞生存性を調べた。

1週間培養後のSEM像より、Pol、Ano、CaP、CaP-US、Ano-CaP、AnoCaP-USのいずれの試料表面においても、細胞播種前には観察されなかった柱状結晶が析出している様子が観察された。これらの表面形態に関して、各条件間で顕著な差異は見られなかった。析出物を同定するため、1週間培養後の基板表面におけるXRDによる分析を行ったところ、ネスホケナイト(MgCO₃・3H₂O)に帰属される回折ピークが検出された。さらにFT-IRにより表面を分析したところ、リン酸基に由来する顕著な吸収は認められなかった一方で、すべてのスペクトルから炭酸基に由来する吸収が認められ、その吸収は1420 cm⁻¹、1480～1520 cm⁻¹に見られたことから、Mgの炭酸塩が析出していることが示唆された。これらの結果から、D-MEM培地中での1週間培養後に析出した柱状結晶は、ネスホケナイトであることが示唆された。また、EDXにおける点分析の結果、柱状結晶表面からPのピークが検出されたことから、ネスホケナイト結晶の表面または周囲に、アモルファスリン酸カルシウム等のリン酸塩が吸着・共析していることが示唆された。

上述のようにD-MEM中において基板表面ではネスホケナイト(MgCO₃・3H₂O)を主成分とする腐食生成物の旺盛な析出が観察された一方で、1週間培養後において基板表面における骨芽細胞の生存を確認することはできなかった。これは、D-MEMに含まれるアミノ酸やビタミンが基板の腐食を促進し、骨芽細胞の増殖・分化を阻害したためと考えられる。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では整形外科並びに歯科口腔外科分野での応用を目的とした新規生体吸収性材料の開発を目指し、生体必須元素のみを含むMg-Zn-Zr合金を用いて常温水溶液中での結晶性リン酸カルシウム被覆及び耐食性の評価を行った。

擬似体液（SBF）の無機イオン組成を最適化したCaP溶液を用いることで、Mg-Zn-Zr合金を結晶性OCP被膜により被覆することに成功した。また、陽極酸化を行うことで、OCP被膜は微結晶からなる内層と鱗片状結晶からなる外層をもつ二層構造に成長することが観察された。

作製した試料をSBFに浸漬することによって、Mg-Zn-Zr合金の腐食挙動の観察を行った。陽極酸化処理とCaP溶液処理の両方を組み合わせることで、研磨のみの試料と比べ最大46%の水素発生量の抑制に成功した。以上の結果より、Mg合金に陽極酸化処理を施し保護したうえで、さらに常温常圧条件下においてCaP溶液処理によってMg-Zn-Zr合金表面に結晶性リン酸カルシウムを形成させることで、SBF中での耐食性を向上されることが示された。

一方で、D-MEM中において基板表面ではネスホケナイト(MgCO₃・3H₂O)を主成分とする腐食生成物の旺盛な析出が観察された一方で、基板表面における骨芽細胞の生存を確認することはできなかった。

本研究は、整形外科、口腔・形成外科領域での治療における「副作用の軽減」、「患者の身体的負担の軽減」、さらに「患者や病院の経済的負担の軽減」といった「QOLや健康寿命の増進」の面で

特に貢献できる。一般に、口腔・形成外科では、骨接合後 1 ヶ月は強度を維持し、1～2 年で材料の吸収が完了する材料が求められる。一方、整形外科では、治癒部位にもよるが材料の初期強度を少なくとも 3～4 ヶ月後まで保つ必要がある。当面は、口腔外科で求められる骨接合後 1 ヶ月後まで強度を維持するための Mg 溶出挙動制御技術の構築を目指し、将来的には、整形外科で求められる 3～4 ヶ月後までの強度維持を可能にする Mg 溶出挙動制御手法を確立することで、医療現場に求められている新たな臨床医学的価値体系を構築する。

本研究で用いる Mg-Zn-Zr 合金は、生体必須元素である Mg と Zn、生体親和性の高い Zr で構成され、他の汎用 Mg 合金のように Al を含まない。そのため、術後の副作用が軽減し、医療の安全性の向上に大きく貢献する。今後の研究では、OCP 被膜の膜厚および密度を最適化し、アミノ酸やビタミンの共存環境においても基板の過剰な溶出を抑えること、さらに被膜の密着性を高める手法を追究することで、過酷な生体環境下にも耐えうるインプラント材料の構築を目指して研究を進める。

・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] Kenshiro Takaishi, Shigeomi Takai, Takeshi Yabutsuka, “Evaluation of calcium phosphate coating on biodegradable Mg–Al–Zn–Ca alloy formed under ordinary conditions on temperature and pressure”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **130**, 81-87 (2022).

・発表論文・特許出願等

1. Takeshi Yabutsuka, Shuntaro Kida, Shigeomi Takai, “Biocompatible Ceramic Multi-layer Film on the Mg-Zn-Zr Alloy Formed by Aqueous Solution Method Under Normal Temperature and Pressure”, The 22nd Asian BioCeramics Symposium (2024 年 12 月 4 日).
2. Takeshi Yabutsuka, “Development of Bio-environment Compatible Materials by Surface Modification Techniques with Apatite Nuclei —from Biomedicine to Environmental Technologies—”, CNU-KU Collaborative Symposium on Advanced Energy Materials (2025 年 7 月 18 日).
3. 西川洸平, 木田俊太郎, 高井茂臣, 薮塚武史, 「アルミニウムフリー生体吸収性マグネシウム合金表面におけるリン酸ハカルシウム被膜の水溶液合成」, 日本バイオマテリアル学会関西ブロック第 20 回若手研究発表会, 大阪 (2025 年 8 月 2 日).

研究報告集 第8集

2026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/>
