



金沢大学ナノマテリアル研究所 年報 2021 年

Annual report

Nanomaterials Research Institute

Kanazawa University

目次

新規材料開発グループ	P1-4
創エネデバイス開発グループ	P5-9
省エネデバイス開発グループ	P10-13
パワーデバイス開発グループ	P14-17
ナノ計測グループ	P18-20
理論・計算科学グループ	P21-24
バイオプロダクショングループ	P25-26
高機能イオン創成グループ	P27-29
機能性セルロースグループ	P30-32

新規材料開発グループ

<スタッフ>

グループリーダー	教授	水野 元博
	助教	雨森 翔悟
	特任助教	重田 泰宏

【研究概要】

当グループでは、超分子の特性を活かした革新的なマテリアル研究を推進し、次世代のエネルギー・環境材料、及び生活の質的向上に繋がる材料の開発を目指す。実用化の観点から、固体材料の開発は極めて重要であるが、これまでの超分子を用いた材料開発では液体が主であり、固体材料の開発は未開拓な分野である。当グループでは、固体 NMR などを用いた物質の局所構造やダイナミクスの解析を物質設計にフィードバックし、超分子を用いた高機能固体材料の開発を推進する。

具体的な研究テーマとしては、燃料電池への活用が期待される固体プロトン伝導物質の開発に取り組んでおり、高分子、メソポーラスシリカ、有機結晶などのナノ空間にプロトン (H⁺) 伝導媒体となる有機分子を配置することで、高いプロトン伝導性を持つ固体電解質の開発を行っている。

“高分子エラストマーの網目空間内における超分子化学”を柱とし、革新的な機能性マテリアルの開発を目指し精力的に研究を行っている。従来の超分子は多くの場合、低分子の液体媒体中で生成・利用されてきた。本研究では“ゴム(エラストマー)を超分子形成の媒体として利用する”という独自のアイデアを基に、超分子の平衡による機能性をエラストマーに付与し、新規の機能性固体超分子-高分子材料の創成を進めている。より具体的には超分子の平衡を利用した刺激応答性エラストマーの開発、有機金属構造体-高分子複合体によるガス分離膜材料の開発を指向し研究を行っている。

規則正しい結晶構造・周期構造を持つ安定な構造体でありながら蒸気にさらす、擦るなどの極めて弱いマクロな刺激で容易に構造変換や相転移を起こす新奇物質群「ソフトクリスタル」の開発、及び機能発現のメカニズム解明を行っている。

<2021年の研究成果, 進展状況>

固体中の分子の運動が関与したプロトン伝導プロセスに着目し、高プロトン伝導性固体材料の開発に取り組んだ。プロトン伝導性有機結晶, プロトン伝導性高分子複合膜を用いたプロトン伝導性材料について開発と物質内部の構造・分子運動の解析を行った (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 1760, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 17, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12, 5390)。

ピラーアレーンを用いた超分子材料開発に関する研究を推進した (*Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 6435, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 12468)。

蒸気に応答して可逆的に色や発光色を変化させる性質、「ベイポクロミズム」はソフトク

リスタルが有する興味深い現象の一つである。平面白金(II)錯体は、ベイポクロミック材料として有望である。この性質は、金属間相互作用に由来する MMLCT(Metal-Metal to Ligand Charge Transfer)と呼ばれる電荷移動遷移のエネルギーが蒸気吸脱着に伴って変化する事による。従来の多くの蒸気応答性物質では、弱い分子間相互作用によって蒸気吸着がなされており、分子設計の段階で蒸気応答性の有無を予測するのは困難であった。その解決方法として、比較的強い配位結合による蒸気吸着サイトの付与が考えられるが、未だそのような報告例は少ない。そこで本研究では、対カチオンとしてアルカリ金属であるカリウムを有するアニオン性白金 (II) 錯体を設計し、その有機溶媒蒸気応答性へのカリウムイオンによる影響を検討した (*RSC Adv.*, **2021**, *11*, 30046)。

超分子の平衡が機能する媒体として固体高分子材料であるポリジメチルシロキサン (PDMS) エラストマーを用いるために、非共有結合の一つである電荷移動錯体の平衡 (会合定数) に及ぼすシロキサン媒体の効果を明らかとした。結果として、シロキサン媒体中では電荷移動錯体の芳香環の大きさが会合定数に大きな影響を与えることを明らかとした。また機能性マテリアルとして PDMS エラストマー媒体中における超分子の平衡を利用した刺激応答性高分子材料の開発を進めており、本研究テーマにおいて外部資金の獲得に成功している (江野科学振興財団研究助成)。ガス分離材料の開発に向けて有機金属構造体(MOF)-PDMS 複合体の新しい複合法(高分子ゲル網目中における分子集合体形成)の開発に関する研究を進めた。固体 NMR 測定や Spring8 での放射光 X 線回折測定により、得られた複合体のナノ構造に関する知見が得られた(国際学会 ISMAR-APNMR2021 において発表)。今後、新規複合化によって得られた MOF-PDMS 複合体のガス分離特性評価等を行い、革新的な機能性マテリアルの開発に向けて研究を進める。

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. Amemori, S.; Kikuchi, K.; Mizuno, M. “Poly(dimethylsiloxane) and oligo(dimethylsiloxane) solvent effects on aromatic donor-acceptor interactions” *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 1141-1144.
2. Shigeta, Y.; Nanko, R.; Amemori, S.; Mizuno, M. “Coordination-based Vapochromic Behavior of a Luminescent Pt(II) Complex with Potassium Ions” *RSC Adv.*, **2021**, 11, 30046-30053.
3. Hazawa, M.; Amemori, S.; Nishiyama, Y.; Iga, Y.; Iwashima, A.; Kobayashi, A.; Nagatani, H.; Mizuno, M.; Takahashi, K.; Wong, R. “A light-switching pyrene probe to detect phase separated biomolecules” *iScience*, **2021**, 24, 102865-102878.
4. Kato, K.; Onishi, K.; Maeda, K.; Yagyu, M.; Fa, S.; Ichikawa, T.; Mizuno, M.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T. “Thermally Responsive Poly(ethylene oxide)-based Polyrotaxanes Bearing Hydrogen-bonding Pillar[5]arene Rings” *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 6435-6439.
5. Ogoshi, T.; Yoshiki, M.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Mizuno, M. “Polypseudorotaxanes Constructed from Pillar[5]arenes and Polyamides by Interfacial Polymerization” *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 12468-12471.
6. Hori, Y.; Dekura, S.; Sunairi, Y.; Ida, T.; Mizuno, M.; Mori, H.; Shigeta, Y. “Proton Conduction Mechanism for Anhydrous Imidazolium Hydrogen Succinate Based on Local Structures and Molecular Dynamics” *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12, 5390-5394.
7. Hori, Y.; Suetake, T.; Shigeta, Y.; Ida, T.; Mizuno, M. “Molecular Motions of Imidazole in Poly(vinylphosphonic acid)-imidazole Composites Investigated by Molecular Dynamics Simulations” *Chem. Lett.* **2021**, 50, 17-20.
8. Sasaki, Y.; Amemori, S.; Yanai, N.; Kimizuka, N. “Singlet-to-Triplet Absorption for Near-Infrared-to-Visible Photon Upconversion” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 1760-1768.

< 著書・編書 >

1. NMRによる有機材料分析とその試料前処理、データ解釈
第3章 高分子、複合材料のNMR解析とそのデータ解釈例
第17節「固体重水素NMR法による高分子複合材料のダイナミクス解析」
水野 元博
(株)技術情報協会 (2021) ISBN: 978-4-86104-860-9

< 外部資金 >

1. 基盤研究 B, 「最適な分子運動空間構築に基づいた高プロトン伝導材料の開発」,
水野元博 代表者, 令和元年度～令和3年度, 総額 1,350 万円
2. 新学術領域研究 (研究領域提案型) 「ソフトクリスタル」水野元博 代表者, 令和2年度～令和3年度, 総額 390 万円

3. 科学研究費補助金 若手研究,「分子クラウディング環境を利用した超分子ポリマーの集合制御」, 雨森翔悟, 代表者, 令和3年度-令和4年度, 総額 4,680 千円
4. 公益財団法人江野科学振興財団,「添加剤による物理架橋制御を利用した刺激応答性エラストマーの開発」, 雨森翔悟, 代表者, 令和4年度, 総額 1,000 千円

<共同研究>

学内

1. 「最適な分子運動空間構築に基づいた高プロトン伝導材料の開発」, 水野元博(代表者), 石井史之, 山口直也

学外

1. 「多孔性ピラーアレーン結晶に吸着された有機ゲストの分子運動とホスト-ゲスト間相互作用の解析」生越友樹 (京都大学), 水野元博
2. 「固体NMRによる金属錯体のベイポクロミズム現象の機構解明」, 水野元博(代表者), 重田泰宏, 石井史之, 山口直也, 加藤昌子 (関西学院大学), 小林厚志 (北海道大学)
3. 「ナノポーラス空間における水分子の運動状態解析」田所誠 (東京理科大), 水野元博

創エネデバイス開発グループ

<スタッフ>

グループリーダー	教授	當摩 哲也
	教授	辛川 誠
	特任助教	Md. Shahiduzzaman
招聘型リサーチプロフェッサー		Jean-Michel Nunzi

【研究概要】

太陽電池は再生可能エネルギーの代表格だが、主流のシリコン太陽電池はその重さや形状から設置場所が限られる。そこで注目を集めているのが、薄い、軽い、曲げられるなどのメリットを持つ有機系薄膜太陽電池である。金沢大学ではこれまで、塗って作る太陽電池の技術開発に貢献するなど、当該分野で顕著な実績を上げてきた。当グループではこうしたアドバンテージを活かし、さまざまな観点・技術から有機系太陽電池の性能向上に取り組んでいる。例えば、光吸収の増加や電荷輸送効率の向上は重要な要素である。真空蒸着により基板に蒸着された有機半導体分子は、基板に対して垂直に立つ、水平に寝るなどの配向をとるが、後者のほうがよく光を吸収し、よく電力を流すことが分かっている。当グループでは、*in situ*測定が可能な製膜装置を独自に開発し、分子の配向制御技術を追求している。また、「近赤外光」を利用した太陽電池用有機材料の分子設計・合成にも挑戦している。人の目に見えない波長の光を吸収する材料は無色透明になることから、色のない太陽電池として従来にない製品デザインが期待できる。最後に、有機・無機ハイブリッド型の太陽電池も研究対象としており、シリコン系に迫る変換効率を持つ「ペロブスカイト太陽電池」について、多層構造の接合面を制御することで、高性能化の可能性を探索している。有機系薄膜太陽電池が普及にいたる壁のひとつは耐久性ですが、当グループでは様々な研究機関と連携することで、劣化メカニズムを探求し、実用化につなげて行く予定である。

<2021年の研究成果, 進展状況>

有機無機ハイブリッドであるペロブスカイト太陽電池の研究では、長年我々が培ってきたイオン液体添加技術によってペロブスカイト太陽電池の高性能化と高耐久性化を達成し、論文【2】【5】として報告した。この成果は金沢大学プレスリリース「イオン液体を一滴加えるだけでペロブスカイト太陽電池の高性能化と長寿命化に成功！（2021年4月発表）」として公表し、各種新聞により取り上げられた。CsIのインターカレーションによる長寿命化に成功しており、論文【9】としてインパクトファクターが17.88のNano Energyに掲載された。東海大学や早稲田大学との共同研究として、酸化チタン層の結晶層の制御と高性能を検討し、論文【1】【5】として成果をまとめた。北陸先端科学技術大学院大学と国立開発法人産業技術総合研究所との共同研究として、ペロブスカイト太陽電池の超長寿命化を目指したCat-CVDによるアモルファスシリコン膜のペロブスカイト太陽電池への世界初めての導入を行い、この成果により科研費基盤Bを獲得した（論文【11】）。国際的な研究ネットワーク

(香港都市大、米国スタンフォード大とカルフォルニア大、カナダクイーンズ大、マレーシア大)により、シミュレーションを組み合わせた高効率化の研究を行っている(論文【8】【10】【12】)。この研究により、科研費国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B))を獲得しており、今後積極的な外国とのネットワーク構築を行う。会社との共同研究や電情の教員との融合研究として、大気圧プラズマジェットを用いた無機材料の新規製膜法や金属酸化膜の製膜方法の開発を行っている。

有機半導体創製の研究において、分子間相互作用を活用した新規長波長吸収材料開発を継続して行っている。国立大学附置研究所のアライアンス事業へ参画し、東京工業大学との共同研究として、有機薄膜太陽電池構造を使った光触媒素子の研究を行い、可視光を効果的に吸収することで従来の数倍の光触媒機能の発現に成功した。

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. **M. Shahiduzzaman**, M. I. Hossain, S. Visal, T. Kaneko, W. Qarony, S. Umezu, K. Tomita, S. Iwamori, D. Knipp, Y. H. Tsang, M. Akhtaruzzaman, **J. M. Nunzi**, **T. Taima**, and M. Isomura “Spray Pyrolyzed TiO₂ Embedded Multi-layer Front Contact Design for High-efficiency Perovskite Solar Cells,” *Nano-Micro Lett.*, 2021, **13**, 36.
2. **M. Shahiduzzaman**, L. Wang, S. Fukaya, E. Y. Muslih, A. Kogo, M. Nakano, **M. Karakawa**, K. Takahashi, K. Tomita, **J. M. Nunzi**, T. Miyasaka, **T. Taima** “Ionic Liquid-Assisted MAPbI₃ Nanoparticle-Seeded Growth for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, **13**, 21194-21206.
3. L. Wang, **M. Shahiduzzaman**, S. Fukaya, E. Y. Muslih, M. Nakano, **M. Karakawa**, K. Takahashi, K. Tomita, O. Lebel, **J. M. Nunzi**, **T. Taima** “Low-cost molecular glass hole transport material for perovskite solar cells,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2021, **60**, SBBF12.
4. M. Nakano, A. Takahara, K. Genda, **M. Shahiduzzaman**, **M. Karakawa**, **T. Taima**, K. Takahashi “Study on Photo-Degradation of Inverted Organic Solar Cells Caused by Generation of Potential Barrier between PEDOT:PSS and PBDB-Ts,” *Sustain. Energy Fuels*, 2021, **5**, 3092-3096.
5. **M. Shahiduzzaman**, E. Y. Muslih, A. K. M. Hasan, L. Wang, S. Fukaya, M. Nakano, **M. Karakawa**, K. Takahashi, M. Akhtaruzzaman, **J. M. Nunzi**, and **T. Taima** “The Benefits of Ionic Liquids for the Fabrication of Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics,” *Chem. Eng. J.*, 2021, **411**, 128461.
6. M. Nakano, S. Nakagawa, F. Sato, **M. Shahiduzzaman**, **M. Karakawa**, **T. Taima**, K. Kohshin “Study on Properties of Low-Temperature-Prepared Zinc Oxide-Based Inverted Organic Solar Cells and Improvement of their Photo-Durability,” *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, **4**, 7, 6385–6390.
7. M. Nakano, A. Takahara, K. Genda, **M. Shahiduzzaman**, **M. Karakawa**, **T. Taima**, K. Takahashi, “Selective extraction of nonfullerene acceptors from bulk-heterojunction layer in organic solar cells for detailed analysis of microstructure”, *Materials*, 2021, **14**(9), 2107.
8. **M. Shahiduzzaman**, M. I. Hossain, S. Ahmed, M. R. Huqe, W. Qarony, A. M. Saleque, M. Akhtaruzzaman, D. Knipp, Y. H. Tsang, **T. Taima**, J. A. Zapien “Near Field Control for Enhanced Photovoltaic Performance and Photostability in Perovskite Solar Cells,” *Nano Energy*, 2021, **89**, 106388.
9. L. Wang, **M. Shahiduzzaman**, E. Y. Muslih, M. Nakano, **M. Karakawa**, K. Takahashi, K. Tomita, **J. M. Nunzi**, **T. Taima**, “Double-layer CsI intercalation into an MAPbI₃ framework for efficient and stable perovskite solar cells,” *Nano Energy*, 2021, **86**, 106135.
10. **M. Shahiduzzaman**, M. I. Hossain, S. Ahmed, M. R. Huqe, W. Qarony, A. M. Saleque, M. Akhtaruzzaman, D. Knipp, Y. H. Tsang, **T. Taima**, J. A. Zapien “Improved Nanophotonic Front Contact Design for High Performance Perovskite Single-junction and Perovskite/Perovskite Tandem Solar Cells,” *Solar RRL*, 2021, 2100509 .
11. Z. Song, Y. Sumai, H. T. C. Tu, **M. Shahiduzzaman**, **T. Taima**, K. Ohdaira, “Use of n-type amorphous silicon films as an electron transport layer in the perovskite solar cells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2021 in press
12. **M. Shahiduzzaman**, M. I. Hossain, S. Otani, L. Wang, S. Umezu, T. Kaneko, S. Iwamori, K. Tomita, Y. H. Tsang, M. Akhtaruzzaman, D. Knipp, **J. M. Nunzi**, M. Isomura, J. A. Zapien, and **T. Taima** “Low-temperature treated anatase TiO₂ nanophotonic-structured contact design for efficient triple-cation perovskite solar cells,” *Chem. Eng. J.*, 2021, **426**, 131831.
13. M. Aamir, **M. Shahiduzzaman**, **T. Taima**, J. Akhtar, **J. M. Nunzi**, “It is an All-Rounder! On the Development of Metal Halide Perovskite-Based Fluorescent Sensors and Radiation Detectors”, *Adv. Optical Mater.* 2021, 202101276.

14. L. Wang, **Md. Shahiduzzaman***, E. Y. Muslih, M. Nakano, **M. Karakawa**, K. Tomita, O. Lebel, **J-M. Nunzi***, and **T. Taima***, “Dopant-Free Mexylaminotriazine Molecular Glass Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells”, *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, in press.
15. **Md. Shahiduzzaman**, B. Chen, Md. Akhtaruzzaman, L. Wang, H. Fukuhara, K. Tomita, S. Iwamori, **J-M. Nunzi**, **T. Taima**, and S. Umezu, “Paste Aging Spontaneously Tunes TiO₂ Nanoparticles into Reproducible Electrospayed Photoelectrodes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021 13 (45), 53758
16. M. I. Hossain, A. M. Saleque, S. Ahmed, I. Saidjafarzoda, **M. Shahiduzzaman**, W. Qarony, D. Knipp, N. Biyikli, Y. H. Tsang, “Perovskite/perovskite planar tandem solar cells: A comprehensive guideline for reaching energy conversion efficiency beyond 30%,” *Nano Energy*, 2021, 79, 105400.
17. N. Tanaka, M. Nakano, T. Kobayashi, A. Takahara, T. Fujinuki, **M. Shahiduzzaman**, **M. Karakawa**, **T. Taima**, K. Iiyama “Investigation of Degradation Mechanism of Y6-Based Inverted Organic Solar Cells and Their Utilization in Durable Near-Infrared Photo-Detection,” *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, 2100718.
18. A. Lebitania, N. Inada, M. Morimoto, J. You, **M. Shahiduzzaman**, **T. Taima**, K. Hirata, T. Fukuma, A. Ohta, T. Asakawa, H. Asakawa “Local Cross-Coupling Activity of Azide-Hexa(ethylene glycol)- Terminated Self-Assembled Monolayers Investigated by Atomic Force Microscopy,” *Langmuir* 2021, 37, 50, 14688–14696.
19. M. Akhtaruzzaman, **M. Shahiduzzaman**, V. Selvanathan, K. Sopian, M. I. Hossain, N. Amin, A. K. M. Hasan “Enhancing spectral response towards high-performance dye-sensitized solar cells by multiple dye approach: A comprehensive review,” *Appl. Mater. Today*, 2021, 25, 101204.
20. K. Sobayel, M. S. Chowdhury, T. Hossain, H. I. Alkhamash, S. Islam, **M. Shahiduzzaman**, M. Akhtaruzzaman, K. Techato, M. J. Rashid “Efficiency Enhancement of CIGS Solar Cell by Cubic Silicon Carbide as Prospective Buffer Layer,” *Solar Energy*, 2021, 224, 271-278.
21. M. Samiul Islam, K. Sobayel, A. A. Kahtani, M. A. Islam, G. Muhammad, N. Amin, **M. Shahiduzzaman***, M. Akhtaruzzaman “Defect Study and Modelling of SnX₃-Based Perovskite Solar Cells with SCAPS-1D,” *Nanomaterials* 2021, 11, 1218.
22. S. Mahjabin, M. M. Haque, S. Khan, V. Selvanathan, M. S. Jamal, M. S. Bashar, H. I. Alkhamash, M. I. Hossain, **M. Shahiduzzaman**, N. Amain, K. Sopian, M. Akhtaruzzaman “Effects of oxygen concentration variation on the structural and optical properties of reactive sputtered WO_x thin film,” *Solar Energy*, 2021, 222, 202-211.
23. V. Selvanathan, R. Yahya, **M. Shahiduzzaman**, G. Muhammad, N. Amin, M. Akhtaruzzaman “Ionic liquid infused starch-cellulose derivative based quasi-solid dye-sensitized solar cell: exploiting the rheological properties of natural polymers,” *Cellulose*, 2021, 28, 5545-5557.
24. K. Kasuya, **M. Shahiduzzaman**, M. Kobayashi, S. Yin, M. Kakihana, K. Tomita “Synthesis of brookite-type TiO₂ nanoparticles by emulsion-assisted hydrothermal method using titanium glycolate complex”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2021, 129, 720-724.

<外部資金>

1. R3 株式会社 EMD、共同研究（令和3年度）代表：石島達夫、分担：當摩哲也、46万円
2. R3-R6 科研費国際共同研究加速基金（国際共同研究強化（B）），“デバイスインフォマティクによるバックコンタクト型ペロブスカイト太陽電池の実現”，代表：當摩哲也、分担：中野正浩，Md. Shahiduzzaman, 1460万円
3. R3 公益財団法人 岩谷直治記念財団 第48回（2021年度）岩谷科学技術研究助成，“超高性能ペロブスカイト太陽電池実現のための交互積層構造の構築”，代表：當摩哲也，200万円
4. R3 一般財団法人日本産業科学研究所 令和3年度研究助成，“バックコンタクト型ペロブスカイト太陽電池実現のための斜め蒸着製膜法の開発”，代表：當摩哲也，30万円
5. R2-R5 科研費基盤研究（B）”大気下駆動可能な極長寿命ペロブスカイト太陽電池の実現とそのメカニズム解明” 代表：當摩哲也 分担：JAIST 大平圭介、産総研 宮寺哲彦、Md. Shahiduzzaman、1430万円
6. R3 株式会社 ハーベス、寄付金，1,000千円、研究代表者：辛川誠
7. R3 北陸地区国立大学学術研究連携支援“近赤外発光特性を有する高分子材料創成と光デバイス応用”，70千円、研究分担者：辛川誠

<共同研究>

学内

1. 「有機系太陽電池の光検出器応用」飯山（代表者），當摩哲也、Md. Shahiduzzaman

学外

1. 企業との共同研究「有機半導体素子の研究」辛川誠
2. 他大学との共同研究「近赤外発光特性を有する高分子材料創成と光デバイス応用」辛川誠

省エネデバイス開発グループ

<スタッフ>

グループリーダー	教授	徳田 規夫
	准教授	松本 翼 (2021年4月からパワーデバイス開発グループ)
	特任助教	張 旭芳
	特任教授	山崎 聡
	特任教授	Christoph E. Nebel

【研究概要】

省エネデバイス開発グループでは、ダイヤモンド半導体デバイスの早期社会実装を目指し、独自の高密度プラズマを始めとするダイヤモンド成膜技術とニッケルの炭素固溶反応を用いた独自の高速エッチング技術を駆使して、ダイヤモンドインゴットの作製からウェハ加工、デバイス作製プロセスまでの各要素技術の研究開発に取り組んでいる。

<2021年の研究成果, 進展状況>

2021年は6報の研究論文を報告した。ダイヤモンドインゴット作製に関しては、HFCVD(ホットフィラメント化学気相成長法)において、炭化物が高融点を示すTaをフィラメントに用いてフィラメント温度3000度を実現し、世界最速となる成長速度を達成した。また、高速エッチング技術に関しては、ニッケルの炭素固溶反応を用いた、ニッケルモールドの形状をダイヤモンド基板に転写するインプリント技術と鏡面ニッケル板を用いてダイヤモンド基板表面を平坦化する技術を開発した。さらに、デバイス作製プロセスにおいては、Si上にヘテロエピタキシャル成長させ、自立化させたダイヤモンド基板を用いて反転層チャネルダイヤモンドMOSFETの実証に成功するとともに、従来のリンドープではなく、制御が容易な窒素ドープダイヤモンドボディを用いた反転層チャネルダイヤモンドMOSFETの実証にも成功した。2021年は、ダイヤモンドインゴット作製からデバイスまで重要要素技術開発に成功しており、文部科学省の革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業に採択されるなど2022年以降につながる飛躍の年となった。引き続き、ダイヤモンド半導体デバイスの早期社会実装を目指し、ダイヤモンドインゴットの作製からウェハ加工、デバイス作製プロセスまでの各要素技術の研究開発に取り組む。

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. Diamond microfabrication by imprinting with nickel mold under high temperature, Taira Tabakoya, Masatsugu Nagai, Kazuto Sakauchi, Yuto Nakamura, Kazuki Kobayashi, Hiromitsu Kato, Yukako Kato, Masahiko Ogura, Daisuke Takeuchi, Toshiharu Makino, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Diam. and Relat. Mater., Volume 114, Article number 108294, pp.1-7 (2021), April 2021.
2. Inversion channel MOSFET on heteroepitaxially grown free-standing diamond, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Yuta Nakano, Htoshi Noguchi, Hiromitsu Kato, Toshiharu Makino, Daisuke Takeuchi, Masahiko Ogura, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Carbon, Volume 175, Pages 615-619, (2021), 30 April 2021.
3. Inversion-type p-channel diamond MOSFET issues, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Journal of Materials Research, Invited Feature Paper-Review, pp.1-15, (2021), 19 July 2021.
4. Mechanical damage-free surface planarization of single-crystal diamond based on carbon solid solution into nickel, Kazuto Sakauchi, Masatsugu Nagai, Taira Tabakoya, Yuto Nakamura, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Diam. and Relat. Mater., Volume 116, Article number 108390, pp.1-6 (2021), June 2021.
5. Insight into temperature impact of Ta filaments on high-growth-rate diamond (100) films by hot-filament chemical vapor deposition, Yue Takamori, Masatsugu Nagai, Taira Tabakoya, Yuto Nakamura, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Diam. and Relat. Mater., Volume 118, Article number 108515, pp.1-4 (2021), Oct. 2021.
6. Fabrication of inversion p-channel MOSFET with a nitrogen-doped diamond body, Tsubasa Matsumoto, Tomoya Yamakawa, Hiromitsu Kato, Toshiharu Makino, Masahiko Ogura, Xufang Zhang, Takao Inokuma, Satoshi Yamasaki, and Norio Tokuda, Appl. Phys. Lett., 119, 242105-1~4 (2021), 14 Dec. 2021 Published Online.

< 特許 >

2 件出願

< 外部資金 >

1. 「文部科学省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業」、「ダイヤモンド電子源応用真空パワースイッチの基盤技術開発」、受領者：徳田規夫、分担：徳田規夫（代表：産総研竹内大輔）、令和 3-5 年
2. 「科学研究費 基盤研究(A)」、「ダイヤモンド NV 中心の量子状態高度制御による量子セン

- シング顕微鏡計測研究」、受領者：徳田規夫、分担：徳田規夫（代表：京都大学水落憲和）、令和 3-5 年
3. （継続）「大澤科学技術振興財団令和 3 年度一般研究開発助成」、「熱フィラメント CVD ダイヤモンド膜の革新的高速成長技術の開発」、受領者：徳田規夫、代表：徳田規夫、令和 3-4 年
 4. （継続）「科学研究費 国際共同研究強化 A」、「ダイヤモンドパワーエレクトロニクスの創成」、受領者：徳田規夫、代表：徳田規夫、平成 30-令和 4 年
 5. （継続）「JST A-STEP 産学共同（育成型）」、「半導体ダイヤモンドウェハの革新的製造技術の開発」、受領者：徳田規夫、代表：徳田規夫、令和 2 年-4 年
 6. （継続）「光・量子飛躍フラッグシッププログラム（Q-LEAP）」、「個体量子センサの高度制御による革新的センサシステムの創出」、受領者：徳田規夫、代表：東京工業大学波多野睦子、平成 30-令和 9 年
 7. （継続）「令和 3 年度戦略的研究推進プログラム（拠点形成型）先魁プロジェクト」、「エレクトロニクスを変革するダイヤモンド拠点の形成」受領者：徳田規夫、代表：徳田規夫、令和 2-3 年
 8. （継続）「科学研究費 若手研究」、「ダイヤモンド反転型 MOSFET におけるチャネル移動度の制約因子の解明」受領者：張旭芳、令和 2-4 年

<受賞等>

1. 第 51 回（2021 年秋季）応用物理学会講演奨励賞、中野 裕太、稲垣 秀、小林 和樹、張 旭芳、松本 翼、猪熊 孝夫、山崎 聡、Christoph E. Nebel、徳田 規夫、二次元核形成を抑制した高濃度窒素ドーパダイヤモンド成長技術の開発、2021 年 9 月 13 日講演、11 月 16 日頃通知
2. （招待講演）徳田規夫、電気学会「高機能化合物半導体エレクトロニクス技術と将来システムへの応用」調査専門委員会、2021 年 8 月 23 日
3. （招待講演）Norio Tokuda, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Hiromitsu Kato, Toshiharu Makino, Daisuke Takeuchi, Christoph E. Nebel, Satoshi Yamasaki, Advances in Diamond MOS Interface, IWDTF 2021, 16 Nov. 2021.
4. （招待講演）Norio Tokuda, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Christoph Nebel, Satoshi Yamasaki, Diamond Etching Based on Carbon Solid Solution into Nickel for Wafer and Device Fabrication Processes, 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit, 7 Dec. 2021.

<共同研究>

企業
4件

<その他特記事項>

1. 北國新聞、28面、ダイヤモンド磨かず平らに 省エネ半導体デバイスに道、2021年4月20日
2. 日刊工業新聞、21面、ダイヤモンドウェハー 研磨せず平坦化、2021年4月21日
3. 金沢大学プレスリリース、2021年4月16日、ダイヤモンドウェハーの平坦化における研磨代替技術を開発！ダイヤモンドとニッケルを接触させアニールするだけ

パワーデバイス開発グループ

<スタッフ>

グループリーダー 准教授 松本 翼

(2021年4月に省エネデバイス開発グループから移動)

【研究概要】

パワーデバイス開発グループでは、持続的発展可能なエネルギーの超高効率社会を実現し、2050年までに達成する二酸化炭素排出実質ゼロに貢献すべく、MOSFETを始めとするダイヤモンドパワーデバイスの開発に取り組んでいる。

<2021年の研究成果, 進展状況>

2021年は6報の研究論文を報告した。中でも窒素ドープダイヤモンドをボディに用いた反転層チャネルMOSFETの動作実証は重要な成果である。窒素ドープダイヤモンドは、リンドープダイヤモンドと同じくn型ダイヤモンド半導体として振舞うが、窒素がダイヤモンド中に形成する準位が伝導帯下端から1.7 eVと深いために、室温では絶縁体と言うべきである。絶縁体でもしっかりと反転層チャネルを形成し、MOSFETを同さできたことは学術的にも興味深い。また、窒素と空孔の複合欠陥を用いた量子ビットであるNVセンタが世界中で研究されており、その電氣的制御に同じ窒素を用いたMOSFETが使える可能性ことを示したことは大きなインパクトを与えている。また、JST 創発的研究支援事業と科研費基盤研究Bに採択されたことで、ダイヤモンドパワーデバイス開発を加速させることができ、デバイス作製に必要不可欠な高濃度ホウ素ドープ領域の埋込構造作製プロセスを新しく三つ実現することができた。この新しいデバイス作製プロセスを用いて、新しいダイヤモンドパワーデバイス構造にもチャレンジしていく。

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. Diamond microfabrication by imprinting with nickel mold under high temperature, Taira Tabakoya, Masatsugu Nagai, Kazuto Sakauchi, Yuto Nakamura, Kazuki Kobayashi, Hiromitsu Kato, Yukako Kato, Masahiko Ogura, Daisuke Takeuchi, Toshiharu Makino, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Diam. and Relat. Mater., Volume 114, Article number 108294, pp.1-7 (2021), April 2021.
2. Inversion channel MOSFET on heteroepitaxially grown free-standing diamond, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Yuta Nakano, Htoshi Noguchi, Hiromitsu Kato, Toshiharu Makino, Daisuke Takeuchi, Masahiko Ogura, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Carbon, Volume 175, Pages 615-619, (2021), 30 April 2021.
3. Inversion-type p-channel diamond MOSFET issues, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Journal of Materials Research, Invited Feature Paper-Review, pp.1-15, (2021), 19 July 2021.
4. Mechanical damage-free surface planarization of single-crystal diamond based on carbon solid solution into nickel, Kazuto Sakauchi, Masatsugu Nagai, Taira Tabakoya, Yuto Nakamura, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Diam. and Relat. Mater., Volume 116, Article number 108390, pp.1-6 (2021), June 2021.
5. Insight into temperature impact of Ta filaments on high-growth-rate diamond (100) films by hot-filament chemical vapor deposition, Yue Takamori, Masatsugu Nagai, Taira Tabakoya, Yuto Nakamura, Satoshi Yamasaki, Christoph E. Nebel, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda, Diam. and Relat. Mater., Volume 118, Article number 108515, pp.1-4 (2021), Oct. 2021.
6. Fabrication of inversion p-channel MOSFET with a nitrogen-doped diamond body, Tsubasa Matsumoto, Tomoya Yamakawa, Hiromitsu Kato, Toshiharu Makino, Masahiko Ogura, Xufang Zhang, Takao Inokuma, Satoshi Yamasaki, and Norio Tokuda, Appl. Phys. Lett., 119, 242105-1~4 (2021), 14 Dec. 2021 Published Online.

< 著書・編書 >

1. 松本翼 (分担)、次世代パワー半導体デバイス・実装技術の基礎-Siから新材料への新展開-、5-10反転層チャネルダイヤモンドMOSFET、pp.234-236(2021.1)、科学情報出版株式会社
2. 松本翼、張旭芳、徳田規夫、ダイヤモンド高周波・パワーデバイス応用に向けた金属-酸化膜-半導体 (MOS) 界面の現状と課題、Vacuum and Surface Science 64巻、2号 (2021.2)、公益財団法人日本表面真空学会

<特許>

ダイヤモンド積層体、徳田規夫、松本翼、山崎聡、浅川雅、永松信二、中野達也、吉川太郎、
特願 2021-186365、出願日：2021 年 11 月 16 日

<外部資金>

1. (採択) 科学研究費 基盤研究(B)、原子レベルの構造制御技術開発によるダイヤモンド MOSFET の高移動度・高耐圧化、代表：松本翼、総額13,300千円、令和3-5年
2. (採択) JST 創発的研究支援事業、超高濃度ドーピングで拓くダイヤモンドパワーエレクトロニクス (変更前：ダイヤモンドパワーエレクトロニクスの創成)、代表：松本翼、総額19,857千円、令和3-5年 (最長令和9年、後半32,000千円)
3. (継続) NEDO未踏チャレンジ2050、パワーデバイスの技術革新、代表：松本翼、総額52,170千円、2019年度-2022年度 (最長2024年度)

<受賞等>

1. 第 51 回 (2021 年秋季) 応用物理学会講演奨励賞、中野 裕太、稲垣 秀、小林 和樹、張 旭芳、松本 翼、猪熊 孝夫、山崎 聡、Christoph E. Nebel、徳田 規夫、二次元核形成を抑制した高濃度窒素ドーパダイヤモンド成長技術の開発、2021 年 9 月 13 日講演、11 月 16 日頃通知
2. (招待講演) Tsubasa Matsumoto, Diamond MOSFET for Next-Generation Power Devices, 3D-PEIM 2021, 21 June 2021.
3. (招待講演) Norio Tokuda, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Hiromitsu Kato, Toshiharu Makino, Daisuke Takeuchi, Christoph E. Nebel, Satoshi Yamasaki, Advances in Diamond MOS Interface, IWDTF 2021, 16 Nov. 2021.
4. (招待講演) Norio Tokuda, Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Christoph Nebel, Satoshi Yamasaki, Diamond Etching Based on Carbon Solid Solution into Nickel for Wafer and Device Fabrication Processes, 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit, 7 Dec. 2021.
5. (招待講演) 徳田 規夫、張 旭芳、松本 翼、猪熊 孝夫、Christoph E. Nebel、山崎 聡、ダイヤモンドパワー半導体 ～ウェハ・プロセス・デバイス～、第 68 回応用物理学会春季学術講演会 先進パワー半導体分科会シンポジウム、2021 年 3 月 16 日

<共同研究>

学外

3件 (分担)

<その他特記事項>

1. 北國新聞、28面、ダイヤモンド磨かず平らに 省エネ半導体デバイスに道、2021年4月20日
2. 日刊工業新聞、21面、ダイヤモンドウェハー 研磨せず平坦化、2021年4月21日
3. 金沢大学プレスリリース、2021年4月16日、ダイヤモンドウェハーの平坦化における研磨代替技術を開発！ダイヤモンドとニッケルを接触させアニールするだけ

ナノ計測グループ

<スタッフ>

グループリーダー 准教授 浅川 雅
特任助教 森本 将行

【研究概要】

ナノ計測グループではさまざまなナノマテリアルの構造・物性の定量評価や、ナノマテリアル開発に資する分析手法の開発を目指している。特に液中で原子分解能を有する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) を中心に、固液界面現象(触媒反応、分子吸着、結晶成長など)の原子・分子スケールの微視的理解を大幅に進展させて、次世代材料の設計に有用な知見を得ることが目標である。この目標を達成するために、以下のような研究課題を本グループ内だけではなく、金沢大学内外の研究グループとの共同研究を推進している。

(1) 液中原子分解能 AFM 探針の精密設計

液中原子分解能 AFM の再現性・定量性を大幅に向上させることが挙げられる。一般的に用いられる Si 探針の先端構造はばらつきが大きく、再現性が高く無いという欠点がある。そこで AFM 探針の末端構造を単原子レベルで精密設計することで、液中原子分解能 AFM 像の解釈を推測から原子・分子スケールで理解することへ進化させることを目指した取り組みを行っている。探針先端の精密設計により先端構造が一意に決まるため、再現性を大幅な向上や近年急速に進展している計算機シミュレーションとの連携もより強固になると期待される。

(2) 疎水性相互作用と局所水和構造の相関解明

疎水性相互作用は分子間に働く相互作用のひとつである。水中で働く特殊な相互作用であり、疎水性分子構造の周囲に形成された水分子のネットワーク構造が重要であると理解されている。しかし、その水分子ネットワーク構造を直接観察することがあらゆる計測手法を用いても難しいため、その理解は十分ではない。そこで本研究では原子レベルで先鋭化された探針を水平方向に加えて垂直方向にも走査する 3次元走査型 AFM(3D-AFM)を用いて疎水性構造の周囲に存在する水分子ネットワーク構造を可視化することを目指す。得られた構造情報から疎水性相互作用を理解し、新規材料開発へ発展させる。

(3) 分子ナノアーキテクチャ界面の精密・自在建築のための革新的方法論

表面・界面を「どのように分子設計し、それをどうやって組み立てるのか」という方法論は十分に確立されていない。表面・界面における分子集合体をナノサイズの建築物(アーキテクチャ)として捉え、これを自在に設計・建築する「分子ナノアーキテクチャ界面」という概念を着想した。特に物理的・化学的刺激を引き起こす外場を駆使した自在な分子表面・界面のナノ分子集合体の精密・自在な建築を実現する方法論を確立する。これらの取り組みを通して「分子ナノアーキテクチャ界面」の概念を深化させて、表面・界面の分子スケール設計を実現できる新しい学問領域を切り開く。

<2021 年の研究成果, 進展状況>

(i) 分子ナノアーキテクチャ界面の精密設計に向けたクロスカップリングの局所反応性

(*Langmuir* 2021, 37, 50, 14688–14696.)

有機化学におけるクロスカップリング反応は、固液界面における精密分子設計に重要である。特にクリックケミストリーで用いられる高い反応選択性を有するカップリング反応を固液界面でも利用できれば、

自在な分子建築の実現へ大きく近づくことになる。そこで我々は、ヒュスゲン環化付加反応をカップリング反応のモデルとして用いて、固液界面で生じるカップリング反応の空間分布を液中原子分解能 AFM で評価できないか考えた。そこで末端官能基としてアジド基を有

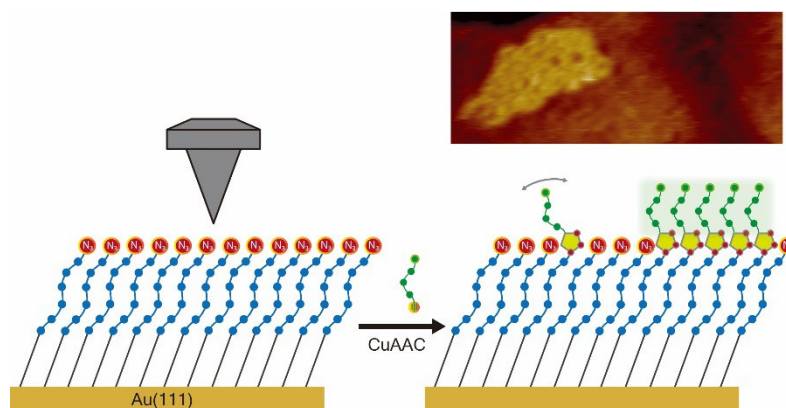


図1 局所クロスカップリング活性の液中 FM-AFM 計測

するオリゴエチレングリコールアルカンチオール自己組織化単分子膜 (N_3 -OEG-SAM) を金基板表面に形成し、アジド基と高い選択性で反応しトリアゾール環を形成するエチニル基を有する分子と反応させた。 N_3 -OEG-SAM 表面のクロスカップリング活性分布を周波数変調 AFM (FM-AFM) による表面形状計測により評価した。その結果、アジド-アルキン環化付加反応による表面機能化が観察され、アルキン分子の濃度に依存した揺らぎ構造および島状構造の構造変化が示された。特に表面化学構造の密度や揺らぎに依存した局所的なカップリング反応性の違いが生じることを明らかにした。

(ii) タンタル触媒で合成した大環状ポリマーの液中 FM-AFM 観察

(*J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 39, 16136–16146.)

大環状ポリマーはプラスミド DNA のような生体分子として機能したり、直鎖ポリマーとは異なる興味深い物性を示す。そのため大環状ポリマーを制御しながら精密合成する方法を確立することは重要な課題である。一方、大環状構造の形成を証明するためにはそれを直接観察することが望ましく、AFM 計測が有用な手法となる。ジフェニルアセチレン類の $TaCl_5$ と助触媒を用いた重合反応により形成したポリマーを AFM 計測し、大環状構造を形成している証拠を示し、これまで予測されていた反応機構とは異なることを明らかにした。

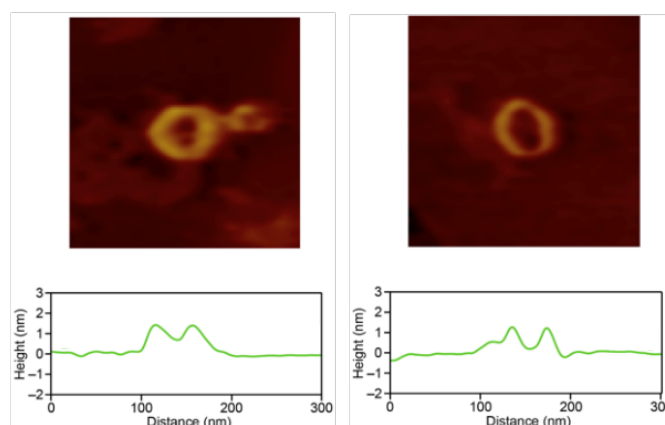


図2 大環状ポリマーの液中 FM-AFM 計測

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. Shingyo Sueyoshi, Tsuyoshi Taniguchi*, Saki Tanaka, Hitoshi Asakawa*, Tatsuya Nishimura, and Katsuhiro Maeda*, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 39, 16136–16146.
2. Julie Ann Lebitania, Natsumi Inada, Masayuki Morimoto, Jiaxun You, Md. Shahiduzzaman, Tetsuya Taima, Kaito Hirata, Takeshi Fukuma, Akio Ohta, Tsuyoshi Asakawa, and Hitoshi Asakawa*, *Langmuir* 2021, 37, 50, 14688–14696.

< 特許 >

1. (未公開特許出願) 出願日：2021年6月3日、出願番号：特願2021-093720
2. (未公開特許出願) 出願日：2021年6月3日、出願番号：特願2021-093721
3. (未公開特許出願) 出願日：2021年11月16日、出願番号：特願2021-186365

< 外部資金 >

1. 「科研費・基盤研究(A)」，「3次元空間イメージングによるキラル分子・高分子の革新的解析・分離手法の開拓」，浅川雅，分担，2019–2022，1,500,000円
2. 「科研費・基盤研究(B)」，「3次元走査型 AFM による局所水和計測と疎水性相互作用の増強・抑制メカニズム解明」，浅川雅，代表，2020–2023，900,000円
3. 「科研費・挑戦的研究(萌芽)」，「液中原子分解能 AFM 探針の革新：分子精密設計および単分子評価によるアプローチ」，浅川雅，代表，2021–2022，1,400,000円
4. 「科研費・若手研究」，「3次元走査型 AFM による触媒反応場の物質分布解明」，森本将行，代表，2021–2023，1,300,000円

その他、企業との共同研究経費が数件

< 共同研究 >

学内

1. 「金沢大学自己超克プロジェクト」浅川雅（代表者），中野正浩

学外

非公表

理論・計算科学グループ

<スタッフ>

グループリーダー	教授	石井 史之
	特任助教	山口 直也
	博士研究員	シャリアティ リフキィ
	研究協力員	澤端日華瑠

【研究概要】

理論・計算科学グループでは、物質中の電子状態が重要となる磁性・熱電性等の量子物性に注目し、相対論的量子力学と統計力学を基盤とした理論物理学・物性理論の手法とスーパーコンピュータを用いた大規模シミュレーション・計算科学の手法を駆使して、新たな機能物性の開拓や既知の機能物性の起源解明および高機能な新物質の探索を目指している。具体的には、創・省エネルギー材料として有望な熱電変換効果、光起電力効果、スピン流電流変換効果を示す物質系について、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算による研究を進めている。熱電変換効果については、学外のグループと電子のもつ磁気的な性質であるスピンが重要となる磁気熱電効果(異常ネルンスト効果)に関する共同研究、光起電力効果については創エネデバイス開発グループと有機薄膜太陽電池応用をめざしたマテリアルズインフォマティクスに関する共同研究、スピン流電流変換効果に関する研究として数原子層の厚さをもつ二次元物質について、スピン軌道分裂を明らかにする国際共同研究(インドネシアのガジャマダ大学)をおこなっている。さらに、省エネルギー材料については、省エネデバイス開発グループとダイヤモンドパワーデバイス界面の構造と電子状態の共同研究をおこなっている。

これらの先導的研究を推進するには、電子状態計算の手法開発が重要となる。我々のグループでは、主に国内で開発され、国際的に共同開発に発展している電子状態計算オープンソースソフトウェアである OpenMX の開発と公開に参画しており、電子状態計算手法の開発を進めている。特に、固体物質の Bloch 波動関数の幾何学的位相が重要となる絶縁体に電場印加を実施するプログラム、異常ホール効果、異常ネルンスト効果を計算するプログラムを開発している。

<2021年の研究成果, 進展状況>

エネルギー材料の研究

- (1) 物質中電子の波動関数のトポロジーに起因する異常ホール効果の寄与が顕著な磁気熱電効果(異常ネルンスト効果)について、従来の強磁性体ではなく反強磁性体 Mn_3X ($X=Sn, Ge$)において大きな効果が得られることを、学外グループ(東京大学, 東北大学, 理化学研究所)との共同研究によって明らかにし、論文[Nature Communications 12, 572(2021)]を発表した。
- (2) 省エネルギー材料としても有望なトポロジカル絶縁体のトポロジカル不変量の計算プ

プログラムの開発を継続して行っており、その手法を用いた学外グループ(名古屋大学、熊本大学、福島県立医科大学)との共同研究を実施し、擬二次元有機半導体 α -(BETS)₂I₃ について、トポロジカル絶縁体であることを示した論文[Phys. Rev. B 103, 035135(2021)]を発表した。

- (3) 数原子層の厚さをもつ二次元物質 GaXY ($X=\text{Se, Te}$; $Y=\text{Cl, Br, I}$), GeX , Ge_2XY ($X, Y=\text{S, Se, Te}$) について、極性構造に起因した内部電場によるスピン分裂を明らかにした。また、二次元物質面内の電場によりスピンの緩和時間が長時間化する状態であることを明らかにした。これらはインドネシアのガジャマダ大学との共同研究により明らかにし、論文[Phys. Rev. B 103, 045119(2021), J. Phys.: Condens. Matter, **33** 305501(2021)]を発表した。
- (4) ナノマテリアル研究所の創エネデバイスグループとの共同研究として、太陽電池材料の設計指針の提案を行い、論文[Jpn. J. App. Phys., in press]を発表した。約 1500 の近年の有機薄膜非フラーレン系太陽電池材料の論文から材料の特性データを抽出し、データ科学的手法に基づいて、高性能な材料の条件を導出した。得られた条件の一つに、経験的に知られる「開放端電圧 (Voc) が 0.8-0.9 V が適切である」があり、我々が作成したデータベースはこうした経験則を再発見した。加えて、硫黄原子の含有率が高性能な材料のために重要な因子であることが示唆された。

計算手法の開発

- (5) あらゆるナノ絶縁体・半導体材料計算モデルへ高効率に適用可能な電場印加計算プログラムの開発を行った。我々が開発に携わる第一原理電子状態計算ソフトウェア OpenMX は原子基底を使用しており、2021 年に電場印加計算プログラムの開発に成功した。これはナノスケールシミュレーションに強力な原子基底の枠組みでは世界初の試みである。実際の材料は複雑で計算モデルが大きくなる傾向にあるが、開発したプログラムを利用することで、これまでより大きな計算モデルに対して電場下の材料特性を高精度に予測することができる。引き続き、プログラムの高精度化、高効率化に取り組むことで、複雑な材料の特性評価に応用できると見込まれる。
- (6) 我々のグループでは、以前より固体の Bloch 波動関数の幾何学的位相(ベリー位相)の計算プログラムを開発し、誘電体の電気分極、物質の仮想磁場であるベリー曲率、トポロジカル絶縁体を判別するトポロジカル指数(Z_2 数, Chern 数)の計算をおこなってきた。2021 年にはこれらの計算手法・プログラムを発展させ、異常ホール効果および異常ネルンスト効果を効率的に計算する手法・プログラムの開発を行った。多くの他の競合グループでは異常ホール効果、異常ネルンスト効果は Bloch 波動関数をユニタリー変換した最局在 Wannier 関数を構築して計算をおこなっている。我々はこの最局在 Wannier 関数を構築せずに高速で高効率に異常ホール効果および異常ネルンスト効果を計算する計算プログラムを開発した。

(5), (6)で開発したプログラムについては、<http://www.openmx-square.org> で公開を予定している。

【研究業績】

<発表論文>

1. T. Chen, T. Tomita, S. Minami, M. Fu, T. Koretsune, M. Kitatani, I. Muhammad, D. Nishio-Hamane, R. Ishii, F. Ishii, R. Arita and S. Nakatsuji, Anomalous transport due to Weyl fermions in the chiral antiferromagnets Mn_3X , $X=Sn, Ge$, Nature Communications 12, 572(2021).
2. S. Kitou, T. Tsumuraya, H. Sawahata, F. Ishii, K. Hiraki, T. Nakamura, N. Katayama, and H. Sawa, Ambient-pressure Dirac electron system in the quasi-two-dimensional molecular conductor α -(BETS) $_2$ I $_3$, Phys. Rev. B 103, 035135(2021).
3. M.A.U. Absor, and F. Ishii, Large band splitting with tunable spin polarization in the two-dimensional ferroelectric GaXY family ($X=Se, Te$; $Y=Cl, Br, I$), Phys. Rev. B 103, 045119(2021).
4. M.A.U. Absor, Y. Faishal, M. Anshory, I. Santoso, and F. Ishii, Highly persistent spin textures with giant tunable spin splitting in the two-dimensional germanium monochalcogenides, J. Phys.: Condens. Matter, **33** 305501(2021).
5. N. Yamaguchi, H. Sano, H. Sawahata, M. Nakano, T. Taima, F. Ishii, M. Karakawa, Statistical analysis of properties of non-fullerene acceptors for organic photovoltaics, Jpn. J. Appl. Phys. in press.

<外部資金>

1. 「日本学術振興会科学研究費 基盤研究(C)」, 「第一原理手法による異常量子輸送を活用した熱電変換ナノ物質デザイン」, 石井史之 (代表), 2016年4月1日-2021年3月31日, 3600千円 (直接経費)
2. 「日本学術振興会科学研究費 基盤研究(B)」, 「最適な分子運動空間構築に基づいた高プロトン伝導材料の開発」, 石井史之 (分担), 2019年4月1日-2022年3月31日, 3000千円 (直接経費)
3. 「日本学術振興会科学研究費 若手研究」, 「光-スピン流-電流変換物質の第一原理計算」, 山口直也 (代表), 2020年4月1日-2023年3月31日, 2900千円 (直接経費)

<共同研究>

学内

1. 「アクシオン絶縁体の第一原理計算」 石井史之 (代表者), 石渡弘治, 山口直也
2. 「最適な分子運動空間構築に基づいた高プロトン伝導材料の開発」, 水野元博(代表者), 石井史之, 山口直也

学外

1. 「二次元物質におけるスピン分裂」 石井史之 (代表者), M.A.U. Absor (ガジヤマダ大学)

<その他特記事項>

1. プレスリリース「反強磁性体で世界最大の自発磁気効果をもつ低消費電力磁気メモリ材料～反強磁性体におけるワイル粒子の発見～」 <https://www.kanazawa-u.ac.jp/rd/88905>

2. 東京大学物性研究所 スーパーコンピュータ全国共同利用 「スーパーコンピュータによる計算物性研究の革新と未来」 p.11-12, 研究ハイライト 「環境調和型エネルギー変換材料の量子シミュレーション」 (2021).
<https://mdcl.issp.u-tokyo.ac.jp/scc/wp/wp-content/uploads/2021/07/2021pamphlet.pdf>

バイオプロダクショングループ

<スタッフ>

グループリーダー 教授 仁宮一章

【研究概要】

バイオプロダクショングループでは、生物が有する独自の構造や機能を、原料・触媒・デザインとして工学的に活用し、それにより得られる技術や物質を、環境・医療へ応用することにより「人類の健康維持」や「地球環境の保全」に貢献する“バイオによるモノづくり”に取り組む。具体的には、人類の健康維持に関しては、①がん治療への貢献として特にドラッグデリバリー（薬剤送達技術）、②再生医療への貢献として特にテッセエンジニアリング（3D 組織工学）、そして、③食糧問題への貢献として特にセルラーアグリカルチャー（細胞農業）の研究を行う。一方、地球環境の保全に関しては、④環境浄化への貢献として特にアドバンスドオキシデーションプロセス（水環境浄化）、⑤低炭素化への貢献として特にバイオマスリファイナリー（植物資源活用）、そして、⑥CO₂ 利用への貢献として特にバイオCO₂ リサイクリング（CO₂ 再資源化）の研究を行う。

<2021 年の研究成果, 進展状況>

⑥バイオ CO₂ リサイクリング（CO₂ 再資源化）についての進捗報告を行う。當摩先生・辛川先生らとともに、微生物触媒と有機光触媒を組み合わせることで CO₂ と太陽光から化成品原料を生産する研究に取り組んでいる。具体的には、化学独立栄養微生物（炭素源として CO₂、エネルギー源として H₂ などの電子供与体を利用して生育する微生物）と可視光応答型光触媒を組み合わせることで CO₂ からの化成品原料の生産のための技術開発である。

まず、その前段として、嫌気性の化学独立栄養細菌（アセトジェン）を用いた微生物電気合成（図 2）により、CO₂ と電気からのギ酸・酢酸混合物の生産を行った。7 日で約 10 g/L のギ酸・酢酸混合物を得ることができた。得られたギ酸・酢酸混合物を炭素源として、PHB 生産菌 *Cupriavidus necator* の好気培養を行うことにより、ギ酸・酢酸を生分解プラスチック PHB へと収斂的に変換することができた（図 1）。

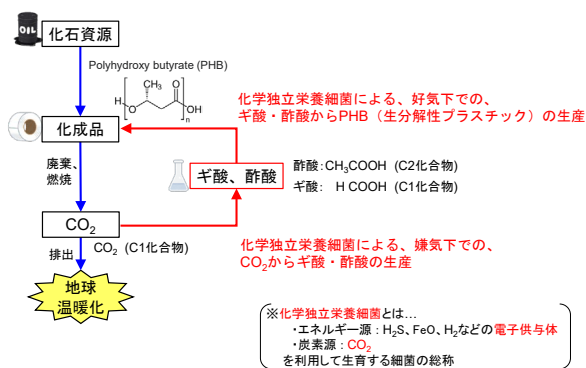


図 1. CO₂ バイオリサイクリングによる
バイオ化成品の製造の概要

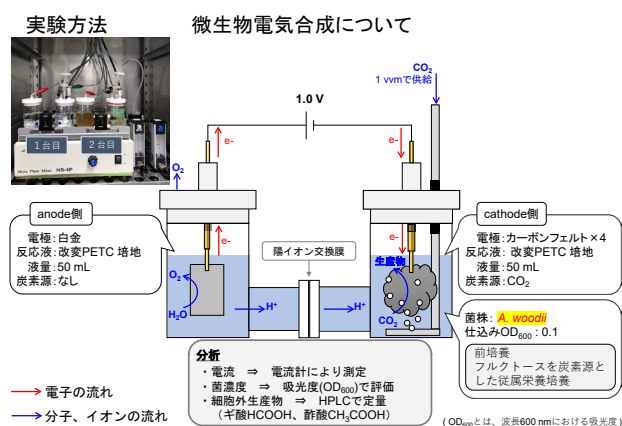


図 2. 微生物電気培養の装置図

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. Kadokawa R., Fujie T., Sharma G., Ishibashi K., Ninomiya K., Takahashi K., Hirata E., Kuroda K*. High loading of trimethylglycine promotes aqueous solubility of poorly water-soluble cisplatin, Scientific Reports, 11, 1, Article number 9770, Dec. 2021
2. Komori T., Satria H., Miyamura K., Ito A., Kamiya M., Sumino A., Onishi T., Ninomiya K., Takahashi K., Anderson J.L., Uto T.*. Kuroda K*. Essential Requirements of Biocompatible Cellulose Solvents, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 9, 35, 11825 – 118366, Sep. 2021
3. Kadokawa R., Endo T., Yasaka Y., Ninomiya K., Takahashi K., Kuroda K*. Cellulose Preferentially Dissolved over Xylan in Ionic Liquids through Precise Anion Interaction Regulated by Bulky Cations. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 9, 26, 8686 – 86915, July 2021
4. Noguchi M., Aizawa R., Nakazawa D., Hakumura Y., Furuhashi Y., Yang S., Ninomiya K., Takahashi K., Honda R*. Application of real treated wastewater to starch production by microalgae: Potential effect of nutrients and microbial contamination, Biochemical Engineering Journal, Volume 169, Article number 107973, May 2021
5. Sharma G., Kato Y., Hachisu A., Ishibashi K., Ninomiya K., Takahashi K., Hirata E., Kuroda K*: Synthesis of a cellulose dissolving liquid zwitterion from general and low-cost reagents, Cellulose, 2021, in press.

< 特許 >

1. 培養器、細胞構造体の製造方法、及び培養方法；仁宮一章、2021年10月6日出願

< 外部資金 >

1. 仁宮一章：公益財団法人 澁谷学術文化スポーツ振興財団 大学の新技术研究に対する奨励金 「剣山ではなくクラッシュゲルを支持体として用いた新規なスフェロイド積層用バイオ3Dプリンターの開発」 (代表) (2021), 直接経費1,400 千円
2. 仁宮一章：公益財団法人カシオ科学振興財団 研究助成 「CO₂を化成品原料へ再資源化するための革新的な微生物電気合成システムの開発」 (代表) (2021), 直接経費1,000 千円

< 共同研究 >

学内

1. 「有機光触媒と微生物触媒のハイブリッドによる太陽光駆動型の化石資源由来CO₂の再資源化」 仁宮一章 (代表者), 當摩哲也, 辛川誠, 柘植陽太 (令和3年度 新学術創成研究機構 異分野融合研究推進費)
2. 「放射標識した超音波応答性ナノ液滴によるセラノスティクス」 小川数馬 (代表者), 仁宮一章 (令和3年度 新学術創成研究機構 異分野融合研究推進費)

高機能イオン創成グループ

<スタッフ>

グループリーダー 准教授 黒田 浩介

【研究概要】

当グループでは様々な人工イオンを合成し、ライフサイエンスへの応用を行っている。イオンの中でも常温付近で液体になる少し変わった塩にフォーカスしている。この液体の塩はイオン液体と呼ばれ、水とも有機溶媒とも異なる「第3の液体」として知られている。イオン液体は何十万種類も存在し、そのイオン構造を変化させることで様々な機能を発現できるため、デザイナーズ溶媒とも呼ばれる。

具体的な研究テーマとしては、例えば生物に対して低毒性なイオン液体の開発を行っている。精子バンクのように細胞を凍結保存するときには、低毒性な溶媒が必要になるが、これまでの溶媒は消去法的に選ばれてきたものであった。本研究グループでは、生物に対して最適なイオン液体を設計・開発することで、凍結保存するための新たな溶媒を提案している。

<2021年の研究成果, 進展状況>

本研究では、「細胞の凍結保存剤」および「非水溶性の薬剤の溶媒」として利用できる、低毒性な新規溶媒として“双性イオン液体”を提案した。具体的な成果を以下に示す。

<双性イオン液体の毒性>

双性イオン液体の細胞毒性は、ジメチルスルホキシド (DMSO) の毒性よりも低かった。また、DMSO は細胞周期を止めてしまうことや幹細胞の分化を誤誘導することが知られている。その一方で双性イオン液体の場合には、そのような悪影響が見られないことがわかった。

<双性イオン液体を用いた細胞の凍結保存>

双性イオン液体の水溶液を用いることで、細胞を凍結保存できた。その効率は市販の凍結保存剤と同等であった。さらに、双性イオン液体と DMSO の混合溶液を用いて凍結保存を行ったところ、凍結に弱い細胞を凍結保存できた。

<双性イオン液体を用いた難溶性薬剤の溶解>

双性イオン液体を用いることで、水に溶けない薬剤および、水にも DMSO にも溶解しない薬剤を溶解できた。さらに、天然の双性イオン (トリメチルグリシン) 水溶液でも難溶性薬剤の溶解が可能であることを示した。トリメチルグリシンは食品添加物として使われており、ヒトが飲むことを想定した場合、有望な双性イオン液体の候補となる。

トリメチルグリシンを含む双性イオン液体の溶液は、疎水性の抗がん剤であるシスプラチンを溶解できた。シスプラチンは DMSO に溶解した場合にその抗がん作用を失うことが知られており、代替溶媒が期待されている。双性イオン液体で溶解したシスプラチンはその抗がん作用を保っていた。これらのことから双性イオン液体は、シスプラチンを溶解できる世界で初めての低毒性溶媒であることが示された。

【研究業績】

<発表論文>

1. Yui Kato, Takuya Uto, Daisuke Tanaka, Kojiro Ishibashi, Akiko Kobayashi, Masaharu Hazawa, Richard W. Wong, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Eishu Hirata*, Kosuke Kuroda*, “Synthetic zwitterions as efficient non-permeable cryoprotectants”, *Commun. Chem.*, 4, 151 (2021)
2. Gyanendra Sharma, Yui Kato, Ayumi Hachisu, Kojiro Ishibashi, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Eishu Hirata, Kosuke Kuroda*, “Synthesis of a cellulose dissolving liquid zwitterion from general and low-cost reagents”, *Cellulose*, in press (2021)
3. Tetsuo Komori, Heri Satria, Kyohei Miyamura, Ai Ito, Magoto Kamiya, Ayumi Sumino, Takakazu Onishi, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Jared L. Anderson, Takuya Uto*, Kosuke Kuroda*, “Essential requirements of biocompatible cellulose solvents”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 9, 11825-11836 (2021)
4. Riki Kadokawa, Takatsugu Endo, Yoshiro Yasaka, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Kosuke Kuroda*, “Cellulose preferentially dissolved over xylan in ionic liquids through precise anion interaction regulated by bulky cations”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 9, 8686-8691 (2021)
5. Gyanendra Sharma, Kenji Takahashi, Kosuke Kuroda*, “Polar Zwitterion/Saccharide-Based Deep Eutectic Solvents for Cellulose Dissolution”, *Carbohydr. Polym.*, 267, 118171, (2021)
6. Riki Kadokawa, Tetsuo Fujie, Gyanendra Sharma, Kojiro Ishibashi, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Eishu Hirata*, Kosuke Kuroda*, “High loading of trimethylglycine promotes aqueous solubility of poorly water-soluble cisplatin” *Sci. Rep.*, 11, 9770 (2021)
7. Fátima Jesusa, Helena Passos, Ana M. Ferreira, Kosuke Kuroda, Joana Luísa Pereira, Fernando Gonçalves, João A.P. Coutinho, Sónia P.M. Ventura*, “Zwitterionic compounds are less ecotoxic than their analogous ionic liquid” *Green Chem.* 23, 3683-3692 (2021)

<特許>

出願番号 特願2021-004142

発明者 黒田浩介、平田英周

出願人 国立大学法人金沢大学

出願日 2021年1月14日

<外部資金>

1. 「ACT-X」, 「生命科学のためのジメチルスルホキシドを超える Universal solvent」, 黒田浩介, 代表, 2019-2022, 配分額 (直接経費:1,697 万円)
2. 「卓越研究員制度」, 「双性イオン液体による植物バイオマスのワンポット連続高温発酵」, 黒田浩介, 代表, 2017-2021, 配分額 (直接経費:2,400 万円)
3. 「A-STEP トライアウトタイプ」, 「with/post コロナ社会における生体試料の維持のための廉価・高性能な凍結保存剤」, 黒田浩介, 代表, 2021, 配分額 (直接経費:230 万円)

4. 「2021年度基礎生物学研究所 共同利用研究」, 「緩慢凍結保存法の発展へ貢献する新規凍結保存剤の開発」, 黒田浩介, 代表, 2021, 配分額 (直接経費: 50万円)
5. 共同研究費、直接経費: 非公開

<受賞等>

第7回若手研究者奨励賞 (金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会) 2021年12月

<共同研究> *unpublishedのため、非公開

学内

12件

学外

国内 13件、国外5件、企業など

<その他特記事項>

1. 学会主催 (ナノマテリアル研究所共催) : Kanazawa University Sakigake Project 2020, Aiming the fusion of chemistry and life science、2021年11月8日、オンライン
2. 北陸中日新聞: 10面「若手研究者2人に金大協力会奨励賞」、2021年12月27日
3. 北國新聞: 28面(北陸総合面)「若手研究者に奨励賞」、2021年12月21日
4. 「金沢大学第7回若手研究者奨励賞」, 「高効率バイオエタノール生産プロセスの開発」, 黒田浩介, 代表, 2021, 配分額 (直接経費: 100万円)
5. 「金沢大学先魁プロジェクト2020」, 「イオン性材料で革新するライフサイエンス」, 黒田浩介, 代表, 2020-2021, 配分額 (直接経費: 2,000万円)

機能性セルロースグループ

<スタッフ>

グループリーダー 助教 和田 直樹

【研究概要】

機能性セルロースグループでは、セルロースをはじめとするバイオマスの化学修飾および複合化によってこれらを機能化することを目的とし、バイオマスの高効率・選択的の化学修飾技術の開発、セルロースナノファイバー等の強化繊維やバイオマス微粒子とバイオマス由来高分子材料の複合化技術の開発、海洋をはじめとする環境中での生分解性を制御可能な技術の開発を行い、持続可能なマテリアルに支えられた未来社会の構築に資する研究を行う。

<2021年の研究成果, 進展状況>

バイオマスの主成分であるセルロースの化学修飾技術として、天然精油に含まれる不飽和アルデヒドを原料にして全てバイオマス由来成分からセルロースエステルを得ることに成功した(論文業績 2)。また、樹脂に溶融混練で用いられる混練機を反応器として使用して、イオン液体を溶媒かつ触媒とするエステル化反応を極めて低い E-Factor 値で達成可能であることを示した(論文業績 4)。

バイオマスの主要成分の一つであるリグニンの化学修飾については、イオン液体の触媒作用の新しい側面を明らかにした。具体的には、芳香族水酸基と脂肪族水酸基を共に有するリグニン分子中の水酸基のうち、脂肪族水酸基のみを選択的にエステル化可能であることを見出した(論文業績 6)。メカニズム解析の結果、芳香族水酸基が速やかにエステル化された後、脂肪族水酸基へ徐々にトランスエステル化し、この段階的なエステル化によって脂肪族水酸基を選択的にエステル化できることがわかった。また、現在有効に活用されていないリグニンから炭素繊維を製造可能な技術の開発にも成功した(論文業績 5)。

バイオマス成分を分離せずそのまま粗バイオマスをイオン液体によってエステル化し(論文業績 1)、エステル基の置換基を適切に設計することで一般的な石油樹脂のように熱成形加工なバガス樹脂を得られることを示した(論文業績 3)。

現在最も生産量の多い酢酸セルロースを母材樹脂として、極めて簡便なプロセスでセルロースナノファイバーと複合化可能な技術を開発した(特許)。このプロセスでは、セルロースナノファイバーと母材樹脂を水-有機溶媒混合媒に分散および溶解させ、徐々に溶媒を溜去することで達成される。これまで必要とされた化学修飾が不要である点が最も特徴的な点である。

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. Shiori Suzuki, Yosuke Hamano, Stephanie Hernandez, Naoki Wada, Kenji Takahashi “Green conversion of total lignocellulosic components of sugarcane bagasse to thermoplastics through transesterification using ionic liquid” ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(45), 15249-15257.
2. Samuel Budi Wardhana Kusuma, Daisuke Hirose, Akina Yoshizawa, László Szabó, Daiki Ina, Naoki Wada, Kenji Takahashi “Direct Synthesis of Full-Biobased Cellulose Esters from Essential Oil Component α,β -Unsaturated Aldehydes” ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9, 25, 8450–8457.
3. Shiori Suzuki, Hibiki Hikita, Stephanie C. Hernandez, Naoki Wada, Kenji Takahashi “Direct Conversion of Sugarcane Bagasse into an Injection-Moldable Cellulose-Based Thermoplastic via Homogeneous Esterification with Mixed Acyl Groups” ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9, 17, 5933–5941.
4. Romain Milotskyi, Laszlo Szabo, Tetsuo Fujie, Kintaro Sakata, Naoki Wada, Kenji Takahashi “Low Waste Process of Rapid Cellulose Transesterification Using Ionic Liquid/DMSO Mixed Solvent: Towards More Sustainable Reaction Systems” Carbohydrate Polymers, 2021, 256, 117560.
5. László Szabó, Romain Milotskyi, Hisai Ueda, Takayuki Tsukegi, Naoki Wada, Kenji Takahashi “Controlled acetylation of kraft lignin for tailoring polyacrylonitrile-kraft lignin interactions towards the production of quality carbon nanofibers” Chemical Engineering Journal, 2021, 405, 126640.
6. Shiori Suzuki, Shimon Kurachi, Naoki Wada, Kenji Takahashi “Selective Modification of Aliphatic Hydroxy Groups in Lignin Using Ionic Liquid” Catalysts, 2021, 11(1), 120.
7. Naoki Wada, Seiichi Matsugo “Revisit of the Photoirradiation of α -Lipoic Acid—Role of Hydrogen Sulfide Produced in the Reaction” BioChem, 2021, 1, 148–158.

< 特許 >

多糖類ナノファイバー配合多糖類組成物の製造方法, 高橋憲司, 和田直樹, 藤江哲夫, 松島徳雄, 特願2021-110253, 2021年7月1日

< 外部資金 >

1. 「科学研究費補助金 基盤研究 (C)」, 「革新イオン液体による全バイオマス強化樹脂複合材のワンポット・ワンステップ創生」, 和田直樹, 代表, 2021年4月–2024年3月, 3,200千円
2. 「NEDO・新エネルギー技術研究開発／先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先

導研究プログラム」，「リグノセルロースのワンステップ3成分分離と化学品変換の概念実証」，和田直樹，分担，2021年6月-2023年3月，34,000千円

3. 「共創の場形成支援プログラム」，「再生可能多糖類植物由来プラスチックによる資源循環社会共創拠点」，和田直樹，分担，2021年10月-2031年3月，240,000千円

<共同研究>

学外

1. 「イオン液体中でのセルロース誘導体化の研究」高橋憲司・和田直樹，株式会社ダイセル
2. 「ナノファイバーバクテリアセルロースと多糖類誘導体等を複合化したCNF複合化100%植物由来樹脂の研究開発」高橋憲司・和田直樹，草野作工株式会社、DSP五協フード&ケミカル株式会社
3. 「バイオ由来の熱硬化性樹脂の開発に関する研究」高橋憲司・和田直樹，ヤマハ発動機株式会社