

一般セッション(口頭講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス: 12.1 作製・構造制御

2025年3月14日(金) 13:00 ~ 17:15 会 K406 (講義棟)

[14p-K406-1~15] 12.1 作製・構造制御

松原 亮介(静大)、三浦 康弘(浜松医科大)、廣芝 伸哉(大阪工大)

◆ 奨励賞エントリー

13:00 ~ 13:15

[14p-K406-1]

T字型 π 共役分子の合成と結晶構造、トランジスタ特性○(M1)田 秀悟¹、横倉 聖也^{1,2}、和泉 廣樹^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総化、2.北大院工)

◆ 奨励賞エントリー

13:15 ~ 13:30

[14p-K406-2]

共有結合性有機構造体膜の有機蒸気透過機能

○(D)加藤 将貴¹、和泉 廣樹^{1,2}、横倉 聖也^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総化、2.北大院工)

13:30 ~ 13:45

[14p-K406-3]

カーボンナノチューブを含有したHKUST-1単結晶の合成と基礎物性の評価

○(B)猪又 雄兵¹、柴原 理沙²、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大理、2.日本ゼオン)

13:45 ~ 14:00

[14p-K406-4]

In-situ微小角入射二次元X線回折による低温成長ペンタセン薄膜における構造再配列の評価

○松原 亮介¹、井櫻 泰雅¹、竹内 雄賀²、渡辺 剛³、吉本 則之²、久保野 敦史¹ (1.静大院総合、2.岩手大院総合、3.JASRI)

14:00 ~ 14:15

[14p-K406-5]

極薄膜イメージングのための有機単分子膜を用いた無反射基板の作製

○服部 吉晃¹、北村 雅季¹ (1.神戸大院工)

◆ 英語発表

14:30 ~ 14:45

[14p-K406-6]

Emission properties of J-aggregates in molecularly-oriented bisazo dye films

○(DC)Jian Yu^{1,2}、Atsuya Muranaka³、Masamitsu Ishitobi⁴、Hirohito Umezawa⁵、Masanobu Uchiyama³、Yutaka Yamagata²、Toshihiko Tanaka²、Shinya Matsumoto^{1,2}、Tetsuya Aoyama² (1.Yokohama National Univ., 2.RIKEN RAP, 3.RIKEN CSRS, 4.Central Glass Co., Ltd., 5.Nat. Inst. Tech, Fukushima College)

14:45 ~ 15:00

[14p-K406-7]

配列ポリテトラフルオロエチレン表面における線形ビスアゾメチン色素分子の二座的な原子溝エピタキシ

○田中 利彦^{1,2}、石飛 昌光³、青山 哲也¹ (1.理研、2.福島高専、3.セントラル硝子)

15:00 ~ 15:15

[14p-K406-8]

レーザーアブレーション法によるCuPcナノ粒子コロイド作製における後攪拌の影響

○(M1)川端 祥太¹ (1.愛媛大工)

15:15 ~ 15:30

[14p-K406-9]

LB法とインターカレーション法を用いるハロゲン化鉛系有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の作製(VI)

○三浦 康弘¹、赤城 嘉也¹、下迫 直樹²、青山 哲也³、竹岡 裕子⁴ (1.浜松医大医、2.静岡大、3.理研RAP、4.上智大理工)

15:30 ~ 15:45

[14p-K406-10]

多層有機コーティングによる窒化ホウ素の表面改質

○会田 和輝¹、稲里 幸子¹、濱田 貴裕¹、細川 鉄平¹、齊藤 輝彦¹ (1.パナソニックホールディングス(株))

16:00 ~ 16:15

[14p-K406-11]

導電性高分子の微細立体構造の構築と電磁気的応用

○(M1)鈴木 歩¹、山田 勝実¹ (1.東工芸大院工)

16:15 ~ 16:30

[14p-K406-12]

ポリフッ化ビニリデンにおけるBaTiO₃フィラーの凝集形態及び電気的特性と厚膜作製時のプレス角度依存性○(B)上田 智輝¹、岡田 岳穂¹、高木 優香¹ (1.東理大)

16:30 ~ 16:45

[14p-K406-13]

3元共重合P(VDF-TrFE-CFE)薄膜の誘電率変調

○沖田 裕介¹、河野 真也¹、日高 芳樹¹、岡部 弘高¹、木口 拓也²、疋田 育之²、石田 謙司¹ (1.九大院工、2.(株)デンソー)

16:45 ~ 17:00

[14p-K406-14]

強磁場下配向液晶性エポキシモノマーの熱拡散率異方性

○中川 栞¹、丸井 莉花¹、亀垣 柊二¹、劉 芽久哉²、荒岡 史人³、早川 晃鏡¹、森川 淳子¹ (1.東京科学大、2.産総研、3.理研)

17:00 ~ 17:15

[14p-K406-15]

誘起スメクチック液晶相の薄膜作製

和泉 優希¹、○丸山 伸伍¹、神永 健一¹、松本 祐司¹ (1.東北大院工)

T字型 π 共役分子の合成と結晶構造, トランジスタ特性Crystal structure and transistor characteristic of T-shaped π -conjugated molecules北大院総化¹、北大院工²、(M1)田秀悟¹、横倉聖也^{1,2}、和泉廣樹^{1,2}、島田敏宏^{1,2}CSE.¹ and ENG.² Hokkaido Univ.^{1,2}, Suo JEON¹, Seiya YOKOKURA^{1,2}, Hiroki WAIZUMI^{1,2},Toshihiro SHIMADA^{1,2}

E-mail:suo.jeon.x6@elms.hokudai.ac.jp

[緒言] 有機半導体はその軽量性、機械的柔軟性、溶液プロセスの優位性等から注目され、太陽電池、電界効果トランジスタなど幅広いデバイスに応用されてきた。過去数十年にわたり、有機半導体は大きな進歩を遂げたが、依然として有機半導体の性能は低く、新しい高性能有機半導体の開発が求められている。本研究では新規 π 共役系分子である NT (Fig. 1) を合成し、結晶化した。本結晶の電子状態及び電荷輸送特性について、理論計算及び FET により調べた結果、本結晶が優れた p 型半導体であることを見出した。

[実験] 新規 π 共役分子である NT を合成し、昇華法で精製及び結晶化し、単結晶 XRD により結晶構造を決定した。Gaussian を用いた理論計算により NT の分子軌道、再配向エネルギー、そして分子間の移動積分を計算した(B3LYP/6-31G(d,p))。これらを用いてホッピングモデルに基づき理論移動度を計算した。昇華法で得られた単結晶に直接カーボンペーストでソースドレイン電極を作製し、CVD でパリレンを成膜し絶縁層とした。最後に金ペーストでゲート電極を作製し、トランジスタ構造を得た。

[結果・考察] NT の構造式と結晶構造を Fig. 1 と 2 に、伝達特性を Fig. 3 に示す。結晶の空間群は *Pnma* で、rubrene と類似構造の Pitched π stacking 構造であった。HOMO 準位は -5.3 eV と見積もられ、p 型動作が予想される。ホール輸送の再配向エネルギー及びスタック方向の HOMO-HOMO 間の移動積分はそれぞれ 71.8 meV と 96.8 meV と見積もられた。これらの値から理論移動度が $14.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と計算され、高移動度材料であることが示唆された。しかし、実際に作製した単結晶トランジスタの平均移動度は $1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。温度依存性の測定結果、温度低下に伴い移動度が低下し、ホッピング機構による電荷輸送が示唆された。接触抵抗や、結晶中での分子運動により、理論移動度とトランジスタの移動度に大きな差が生じている可能性がある。

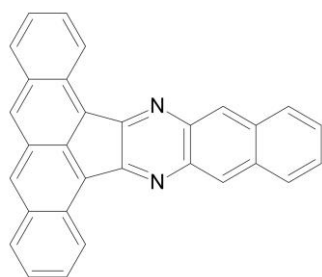


Fig.1 Molecular structure of NT

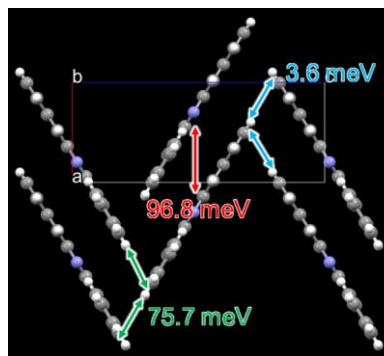


Fig.2 Crystal structure of NT

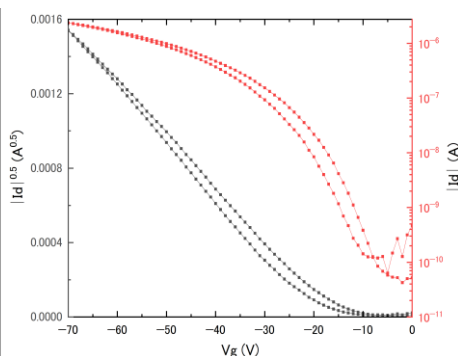


Fig.3 Transfer curves of OFET

共有結合性有機構造体膜の有機蒸気透過機能

Volatile Organic Compounds Permeability of Covalent Organic Framework Films

北大院総化¹, 北大院工² ○(D)加藤 将貴¹, 和泉 廣樹^{1,2}, 横倉 聖也^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}CSE.¹ and Eng.², Hokkaido Univ.,

○Masaki Kato, Hiroki Waizumi, Seiya Yokokura, and Toshihiro Shimada

E-mail: kato_m@eis.hokudai.ac.jp

【緒言】共有結合性有機構造体(Covalent Organic Frameworks, COF)は周期的な細孔ネットワーク構造を有する有機材料である。COFは原料の設計により細孔に目的の機能を付与できるため触媒や分離膜など様々な応用が期待されている。COFは有機合成的手法では不溶不融の粉末として得られるため製膜が困難な材料とされるが、我々は原料を基板上に交互に真空蒸着しその後熱処理を行うことで組成・膜厚を制御したCOFの薄膜を合成する手法(交互蒸着重合法)を報告してきた[1]。本講演では交互蒸着重合とその後の溶媒蒸気アニールにより合成したCOF膜の様々な蒸気透過性能について報告する。

【実験】原料に1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB)と1,3,5-Tris(4-formylphenyl)benzene (TFPB), もしくはTFPBの一部をフッ素で置換したF-TFPBをそれぞれ用いて官能基の異なる2種類のイミン系COF(H-COF, F-COF)膜を合成した(Fig. 1a)。各原料を基板上に50-100回交互に真空蒸着した後密閉容器中でメシチレン:1,4-ジオキサン:酢酸=9:1:1(体積比)の混合蒸気で60°C, 48時間アニールし、イミン結合の形成反応を進行した。

【結果と考察】ラマン分光やXRDによる構造評価から結晶性のCOF膜の作製を確認した。STEM像からH-COFとF-COF膜はどちらもlayer-by-layerで層が成長する様子が確認された(Fig. 1b)。この結果は平坦なCOFの第一層を合成すれば細孔が基板に平行に配列したCOF膜を合成可能であることを示す[2]。また、作製したCOF膜はジクロロメタン(DCM), 酢酸エチル(EtOAc), メチルエチルケトン(MEK)等の有機蒸気に対してN₂と比較して高い透過性能を有することが分かった。

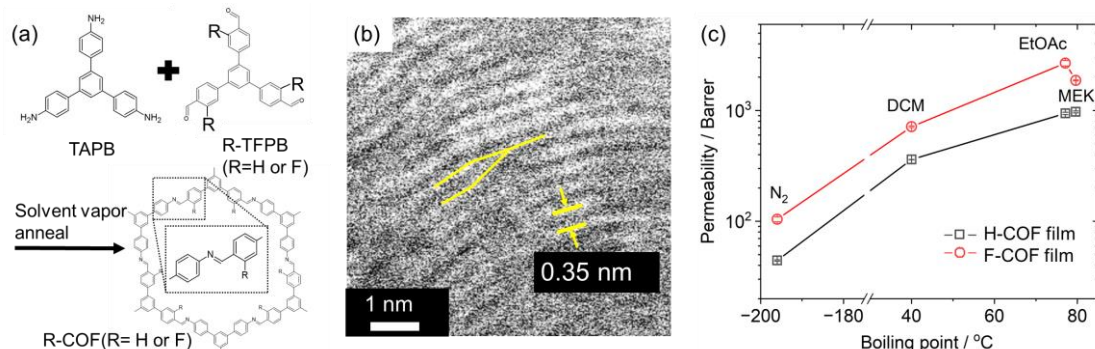


Fig. 1. (a) Synthetic procedure of COF films (b) STEM image of H-COF films (c) Volatile organic compounds vapor permeation performances of the COF films.

[1] M. Kato, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, 5, 2367–2374 (2022).

[2] M. Kato, *et al.* *Chem. Lett.*, 53, upae191 (2024).

カーボンナノチューブを含有した HKUST-1 単結晶の合成と基礎物性の評価

Synthesis and Fundamental Physical Properties of HKUST-1 Single Crystals Contained CNTs

東理大理¹, 日本ゼオン² ○(B)猪又雄兵¹, 柴原理沙², 鄭雨萌¹, 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Zeon Corporation.²

○Yuhei Inomata¹, Risa Shibahara², Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

E-mail : 1521010@ed.tus.ac.jp

[序論] 金属有機構造体(Metal-Organic Frameworks : MOF)は広い比表面積ゆえに優れたガス吸着材料として注目を集めている^[1]. また, MOF へイオン液体(Ionic Liquids : IL)を充填させると MOF の水分耐性及び機械強度が向上することが報告されており^[2], デバイス応用にも期待がかかる. しかし MOF をガスセンサーとして応用しようと考えたとき, その導電性の低さが応用への大きな障壁となりうる. 本研究では, MOF へのカーボンナノチューブ(CNT)導入による, 導電性付与の可能性について検討した. CNT 導入の本質的な効果を明らかにするため, CNT ドープ MOF (CNT@MOF)単結晶を合成し, その基礎物性を評価した.

[実験手法] ソルボサーマル法により HKUST-1 を合成した. HKUST-1 合成溶媒中に日本ゼオン社製単層カーボンナノチューブ(SG-SWCNT)粉体を分散させることで, CNT@MOF 単結晶を得た. 試料洗浄後, 190°Cで3時間真空乾燥を行った. 基礎物性の評価には XPS 及びラマン分光法を用いた.

[結果及び考察] CNT ドープなし HKUST-1 単結晶 (pure MOF)と CNT@MOF 単結晶の SEM 像を Fig. 1 に示す. CNT@MOF において pure MOF では見られないヒモ状の物質が単結晶内部及び表面において見られることから, MOF 内に CNT が取り込まれていると推測される. 続いて, 各試料のラマンスペクトルを Fig. 2 に示す. CNT@MOF では pure MOF に見られる MOF 特有のピークに加え, カーボン材料固有の D,G,2D バンドが確認できる. この結果より MOF に取り込まれた CNT と MOF 骨格の相関が弱く, MOF の物性或いは機能を低下させることなく CNT の導電性付与が可能であると期待される. 発表当日は他のデータも交え, CNT が MOF の物理・化学的性質にもたらす影響について議論する.

[参考資料] [1]M.S.Yao, *et al.*, *Advanced Materials*, **28**, 26, 5229–5234 (2016). [2]S-G.Koh, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**, 15, 6738 (2022).

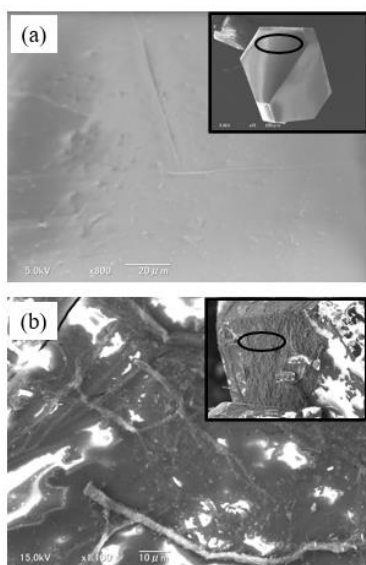


Fig. 1 (a) pure MOF と (b)CNT@MOF の SEM 像. 挿入図は観察箇所を示す.

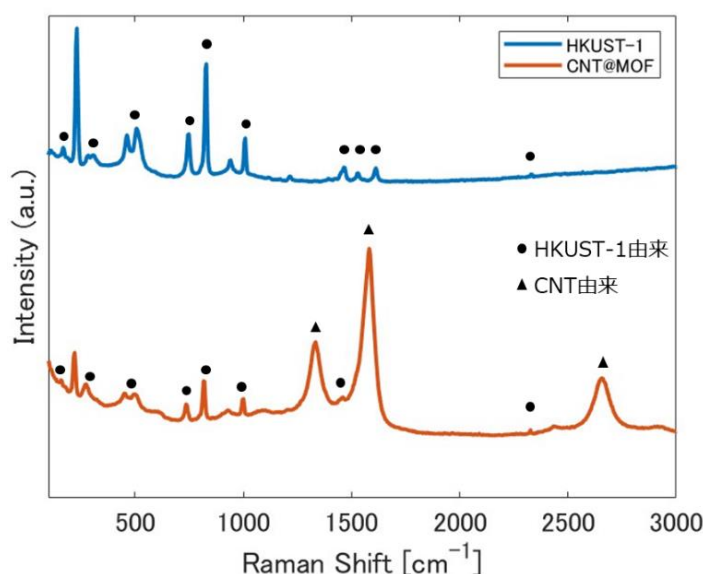


Fig. 2 HKUST-1 と CNT@MOF のラマンスペクトル.

In-situ 微小角入射二次元 X 線回折による 低温成長ペンタセン薄膜における構造再配列の評価

Evaluation of Structural Rearrangement in Pentacene Thin Films Grown at Low
Temperature by In-situ Grazing Incidence Two-Dimensional X-ray Diffraction

静大院総合¹, 岩手大院総合², JASRI³ °松原 亮介¹, 井櫻 泰雅¹, 竹内 雄賀², 渡辺 剛³,
吉本 則之², 久保野 敦史¹

Shizuoka Univ.¹, Iwate Univ.², JASRI³, °Ryosuke Matsubara¹, Taiga Izakura¹, Yuga Takeuchi²,
Takeshi Watanabe³, Noriyuki Yoshimoto², Atsushi Kubono¹

E-mail: matsubara.ryosuke@shizuoka.ac.jp

【緒言】 ペンタセンやパラフィンのような平板上あるいは直鎖上の有機分子を真空蒸着する際、基板温度を低温にして成膜することで平行配向薄膜が得ることができ、さらに低温で成膜するとアモルファス薄膜が成長する。しかし、このような分子配向の評価は成膜後に基板温度を室温に戻してから行う必要があり、室温に戻す過程で分子の再配列が起きている可能性もある。そのため成長過程を正しく理解するためには成長中および成膜後の昇温過程におけるリアルタイムの構造評価が必要である。本研究では、SPring-8 での In-situ 微小角入射二次元 X 線回折 (2D-GIXD) により低温でのペンタセン薄膜成長と昇温過程を評価した結果について報告する。

【実験方法】 In-situ 2D-GIXD 測定は X 線透過用 Be 窓を搭載した小型真空蒸着装置を用い、SPrin-8 BL19B2 にて行った。熱酸化膜付きシリコン基板を洗浄後、基板をチャンバーにセットし、 1.0×10^{-4} Pa 以下の真空中にて 110°C で約 1 時間のベーキングを行った。その後基板温度 -70°C 、蒸着レートを 0.1 nm/min の条件でペンタセンを約 10 nm 蒸着し、蒸着後に 2°C/min で 25°C まで昇温した。この間 2D-GIXD 測定を同時に行い、成膜中および成膜終了後の構造変化を評価した。

【結果と考察】 Fig. 1 にペンタセン成膜前後および昇温後の 2D-GIXD パターンを示す。成膜後にはペンタセン由来の回折ピークは確認されなかったが、回折角 5° 以下の領域の散乱強度が増大していることからアモルファス薄膜が形成されていると推測される。成膜後の昇温とともに散乱強度は徐々に減少し、基板温度 -5°C 付近から $2\theta_z$ 方向に回折ピークが現れ、最終的にペンタセン薄膜相に相当する (001) および (002) 回折ピークが残った。このことから、成膜後の室温に戻す過程で分子の再配列が起きていることが強く示唆される。講演では昇温過程における回折パターンの時間変化についても議論する。

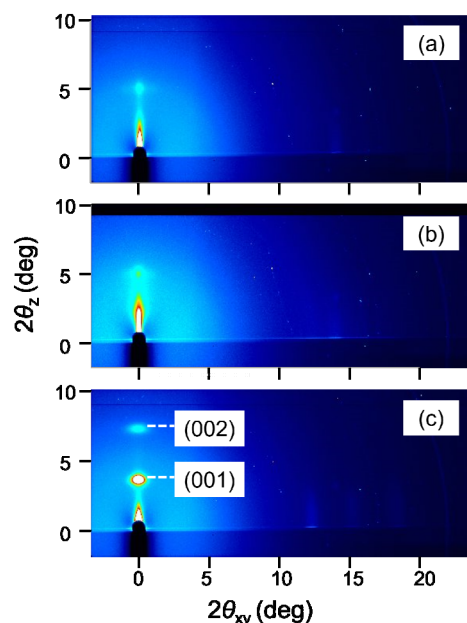


Fig. 1 2D-GIXD patterns of pentacene film on SiO_2 surface. (a) before deposition, (b) after deposition, and (c) after heating up to 25°C .

極薄膜イメージングのための有機単分子膜を用いた無反射基板の作製

Non-reflective substrates with organic monolayers enabling visualization of ultra-thin films.

神戸大院工 °服部 吉晃, 北村 雅季

Kobe Univ. °Yoshiaki Hattori, Masatoshi Kitamura

E-mail: hattori@eedept.kobe-u.ac.jp

極薄膜の簡便なイメージング手法として、無反射多層基板を用いる方法がある。本手法では、特定波長で反射率がゼロとなるよう設計した多層基板上に試料を置き、金属顕微鏡とデジタルカメラで撮影するだけで、薄膜の有無に応じた反射率変化を基板の色の変化として観察できる。著者らはこれまで、 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{Si}$ や $\text{Au}/\text{Cr}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造の基板で研究し[1-3]、条件次第で約 50 pm の垂直分解能で試料の段差を可視化できることを示した[1]。特に、金を最表面に持つ無反射基板では、表面に機能性のあるチオール有機単分子膜を形成することでナノ構造の可視化が実現可能となり応用が広がる[3]。しかし、現状では多層基板に安定性の課題がある。その原因として、光学設計上 Au 膜を厚くできず、平坦で安定した Au 薄膜を形成するためには粘着層が必要なことにある。図 1 左には、 $\text{Au}/\text{Cr}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造の模式図を示す。この構造では、Au, Cr, SiO_2 の膜厚調整により特定の波長(λ)で反射率を理論的にゼロにできる。右図は $\lambda = 500 \text{ nm}$ で無反射となる膜厚関係を示している。Au を厚くするには Cr 膜厚を減らすことが効果的だが、本質的に Cr は Au 膜に拡散し、光学的安定性を低下させる。そこで本研究では、有機単分子膜を粘着層として利用する手法を検討した。

図 2 左に 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) の分子構造を示す。MPTMS をシランカップリング剤として、110 nm の SiO_2 膜を持つ熱酸化シリコン基板上に有機単分子膜を形成後、真空蒸着で 18.5 nm の Au 膜を蒸着した。Au 膜は MPTMS のチオール基と結合し、接着力が向上する。右図にはこれらの反射スペクトルを示す。理論上、10 数 nm で無反射となるが、Au を 18.5 nm 蒸着した場合も反射率は最小 3% であり、可視化に十分利用できる。図 2 に MPTMS を使用せず直接 Au 膜を蒸着した場合の結果も合わせて示す。蒸着直後、スペクトルとしては問題ないが、基板を 250°C で 10 分加熱すると大きな変化が生じる。これは加熱により Au 膜のモルフォロジーが変化したこと起因する。一方、MPTMS 使用時は同様の加熱によるスペクトルの変化はわずかであり、プレアニールとして事前に加熱することで耐熱性の高い無反射多層基板が構築可能である。応用例として酸化金の可視化を行った[4]。図 3 に基板に石英ガラスのフォトマスクを設置し、UV オゾン処理を施すことにより形成した AuO_x 膜パターンの観察結果を示す。 AuO_x は膜厚約 0.5 nm で、室温下でも還元が起こる観察が困難な極薄膜であるが、作製した基板により可視化が可能であった。また、200°C で数分間加熱するとパターンが消失することも確認された。本手法により、加熱に伴うナノ構造の変化を容易に観測できる。

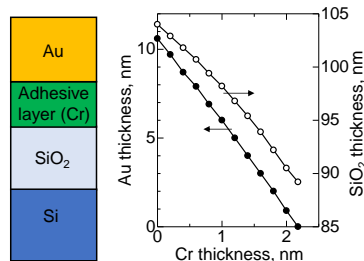


Figure 1 Film thickness of Au, Cr and SiO_2 in $\text{Au}/\text{Cr}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate for zero reflectance at $\lambda = 500 \text{ nm}$.

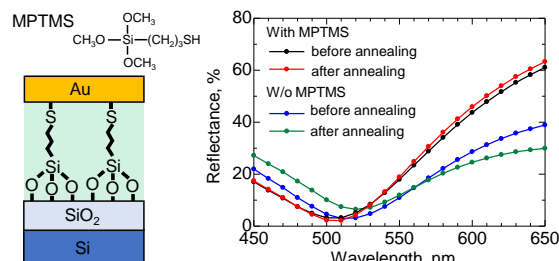


Figure 2 Schematic diagram of organic adhesive layer and reflectance spectra with and without MPTMS for Au 18.5 nm/MPTMS/ SiO_2 (110 nm)/Si.

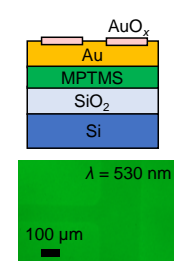


Figure 3 Visualization of AuO_x film using the non-reflective substrate.

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 (21K04195, 24K07606, 24K01585) およびコニカミノルタ科学技術振興財団の助成を受けて遂行された。

【参考文献】 [1] Y. Hattori, *et al.*, *ACS Nano mater.*, **6**, 21876 (2023). [2] Y. Hattori, *et al.*, *Nanotechnology*, **33**, 065702 (2021). [3] D. Murata, *et al.*, *JJAP*, **63**, 125502 (2024). [4] Y. Hattori, *et al.*, *Thin Solid Films*, **764**, 139631 (2023).

配列ポリテトラフルオロエチレン表面における 線形ビスアゾメチン色素分子の二座的な原子溝エピタキシ

Bidentate Atomic Groove Epitaxy of Linear Bisazomethine Dye Molecules on a Uniaxially Aligned Poly(tetrafluoroethylene) Surface

理研 RAP¹, 福島高専², セントラル硝子³

○田中利彦¹⁻², 石飛昌光³, 青山哲也¹

RIKEN RAP¹, NIT Fukushima Coll.², Central Glass Co.Ltd.³

T. Tanaka¹⁻², M.Ishitobi³, T. Aoyama¹/E-mail:3116566701@jcom.home.ne.jp

第一および第二著者は長年に渡り摩擦転写などで形成される一軸配向した PTFE 表面¹上に堆積させた線形な色素分子の薄膜がしばしば非常に高い一軸配向秩序度 S (>0.95) を示す事に着目し、実験と分子動力学(MD)計算の相関を根拠に PTFE 結晶表面に形成される負に帯電した微かな原子溝がこの優れた配向誘起性能の起源であると解明した²⁻⁴。この原子溝に線形色素分子が捕捉された状態が臨界核となりそこから成長して薄膜をなす事から、一色素分子と 8 本の PTFE 鎖からなる MD モデルで予測される臨界核の安定性が実験結果をよく説明する。今回はある種の線形ビスアゾメチン色素 (**Fig.1**) の場合を解析し、この場合色素分子内の 2 つの線形の部分が、平行に隣り合う 2 本の原子溝のそれぞれに捕捉される 2 座的状態が関与していることが判明した。

この 2 座的状態の関与は、 S の水準を下げるように思われる。この色素の示す $S=0.93$ ⁵ は決して低くないが、 S の評価に用いる可視偏光吸収スペクトルの極大波長は部分的に形成された J 会合体に帰属するので、その非局在化の影響で統計的なばらつきが抑制されて多少過大評価されてしまう。一方赤外偏光吸収スペクトルから評価した場合は、用いられるワイアグリッド偏光度の限界からどうしても過少評価されてしまう ($S=0.74\sim 0.93$)⁶。したがってこの両者の中間が正確な S に該当する。したがって $S=0.74\sim 0.93$ は、より線型性の強いフェニルアセチレン系分子やビスアゾ色素の最良の場合

で得られてきた水準 (>0.95) より明らかに劣る。このような低下は、おそらく MD に示された 2 座的な状態が関与しているのだろう。この状態は 1 本の原子溝に捕捉された状態よりも不安定であるからだ。一方、そのことが J 会合体の部分成長とかかわっている可能性はあるかもしれない。

【参考文献】 [1] J.C.Wittmann et al., *Nature* 352, 414, 1991; [2] T.Tanaka, *Acc.Mat.Surf.Res.* 3, 3, 2018; [3] T.Tanaka et al., *Chem.Lett.*, 47(1), 55, 2018; [4] T. Tanaka et al., *J. Phys. Chem. B*, 106, 564, 2002. [5] T.Tanaka et al., *Chem.Lett.*, 40(10), 1170, 2011; [6] T. Tanaka et al., *J. Phys. Chem. C*, 115, 19598, 2011.

【謝辞】 本研究の一部は科研費 (JSPS: JP21K04813, JP18K04930, JP17K04996, JP23K04885) の助成を受けた。

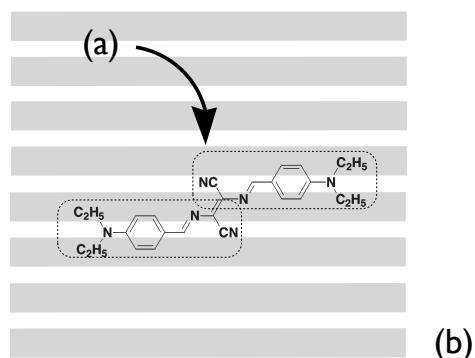


Fig.1 ビスアゾメチン色素(a)と PTFE 鎖(b)間の二座的な相互作用の概念

レーザーアブレーション法による CuPc ナノ粒子コロイド作製における後攪拌の影響

Effect of post-stirring on the formation of CuPc nanoparticle colloid made by laser ablation technique

愛媛大工 〇(M1)川端 祥太, 全 現九, 井堀 春生

Ehime Univ. 〇Shota Kawabata, Hyeon-Gu JEON, Haruo Ihori

E-mail: hgjeon@ehime-u.ac.jp

1. 緒言

レーザーアブレーション法で作製したコロイドを用いることは、難溶性有機半導体をウェットプロセスに利用する方法としてとても有効である。この方法においては、コロイドの粒子サイズが素子性能に直結するため、粒子サイズを制御することは非常に重要である。本発表では、CuPcコロイドの粒子サイズを制御する方法として、レーザー照射後の攪拌（後攪拌）がコロイドの粒子サイズに及ぼす影響を検討した結果を報告する。

2. 実験方法

CuPc/1,2-ジクロロエタン混合液に Nd:YAG パルスレーザー(532 nm, 100 mJ/cm²)を照射してコロイド試料を作製した。試料を一定の速度(100, 200, 300, 400, 500 rpm)で3日間攪拌しながら UV-vis 吸収スペクトルおよび粒子サイズ (FE-SEM 観測) の経時変化を観測し、攪拌しなかった試料 (放置試料) と比較することで後攪拌の影響を評価した。

3. 実験結果と考察

放置試料と後攪拌試料 (400 rpm) の吸収スペクトルの経時変化を図2に示す。相変化 (δ 相 \rightarrow β 相) を伴う粒子成長の時間が後攪拌によって短くなった (3日 \rightarrow 1日) ことが分かる。それぞれの粒子を FE-SEM で観測した結果 (図3)、後攪拌によって平均粒子サイズが大幅に低下 (2400 nm \rightarrow 140 nm) し、更に攪拌速度の増加に応じて小さくなる傾向も観測された。一方、粒子の幅は後攪拌によってより大きくなったことも観測された。

これらの結果について、後攪拌が粒子の幅方向の成長をより大きく促進すること、更に新しい核生成を促進することで粒子サイズが大幅に低下したと考えられ、新たな粒子サイズ制御の方法として後攪拌が有効であると考えられる。

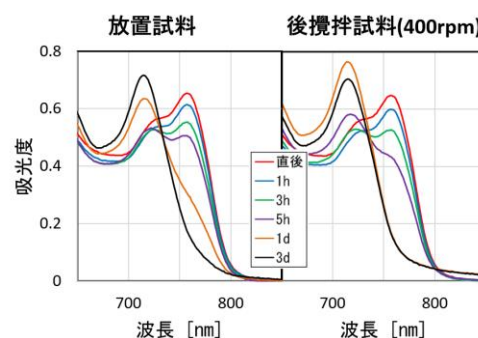


図.2 吸収スペクトルの経時変化

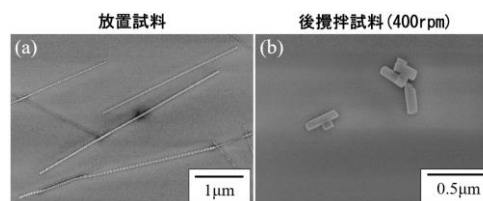


図.3 (a) 放置試料と (b) 後攪拌試料 (400rpm) の FE-SEM 画像

LB 法とインターカレーション法を用いるハロゲン化鉛系有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の作製 (VI)

Fabrication of Ultra-thin Films of Organic-inorganic Layered Hybrid Perovskite Utilizing LB method and Intercalation VI

浜松医大¹, 静岡大², 理研 RAP³, 上智大理工⁴

○三浦 康弘^{1*}, 赤城 嘉也¹, 下迫 直樹², 青山 哲也³, 竹岡 裕子⁴

Hamamatsu Univ. Sch. of Med.¹, Shizuoka Univ.², RIKEN RAP³, Sophia Univ.⁴,

○Yasuhiro F. Miura^{1*}, Yoshiya Akagi¹, Naoki Shimosako², Tetsuya Aoyama³, Yuko Takeoka⁴

*E-mail: yfmiura@hama-med.ac.jp

2次元層状ハイブリッドペロブスカイト (2DLHP) 膜は、太陽電池, PL, EL, 非線形光学効果, シンチレーター, 熱電変換等, 多彩な機能が注目される。しかし, 通常の溶液プロセスで作製した 2D LHP 膜は, 一般に, 不均一で多形も含むため構造と機能の関係の解明が容易ではない。均一で高秩序な薄膜のモデル系が求められる。我々は, オクタデシルアミン($C_{18}\text{-NH}_2$) の LB 膜を PbX_2/HX ($X=\text{Cl, Br, I}$) 水溶液に浸漬すると, $C_{18}\text{-NH}_2$ のアミノ基にプロトンが付加し, LB 膜の層間にハロゲン化鉛層がインターカレートして 2D LHP 超薄膜 $[(C_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4, X=\text{Cl, Br, I}]$ が作製できることを報告してきた^{1,2)}。紫外可視域に見られる励起子吸収帯のバンド形状の先鋭さ, および高次の面外 XRD の観測から, 層秩序が極めて高いことも報告した。しかしながら, 体積変化 (厚み変化) を伴うインターカレーションの機構は十分に解明されていない。今回, 我々は, 白色干渉顕微鏡法による厚みの評価, および顕微鏡セル (FIG.1) を用いたインターカレーション中の膜形態のその場観察の結果を報告する。

$C_{18}\text{-NH}_2$ を 21 層積層した LB 膜を PbI_2/HI (0.5 mM/1.0 mM) 水溶液に 50 min 浸漬して厚みを白色干渉顕微鏡法で測定したところ, 浸漬していない部分の厚みが 51.8 ± 1.9 nm であったのに対して, 浸漬部分の厚みは 62.1 ± 5.7 nm であった。 $C_{18}\text{-NH}_2$ 1 層あたり 2.5 nm であった厚みが浸漬により 3.0 nm に増加している。厚みの増加が 1 層あたり 0.5 nm と大きいことから, この厚みの変化には, Y 型積層構造を持つ $C_{18}\text{-NH}_2$ LB 膜の層間へのヨウ化鉛八面体層の単なる挿入ではなく, 母材を構成する $C_{18}\text{-NH}_2$ 部分も含む構造の劇的な変化 (再配列) が伴うと考えられる。当日は, AFM, および偏光顕微鏡による観察結果も交えて詳しく議論する。

【参考文献】 [1] Y. F. Miura, Y. Akagi, D. Hishida, and Y. Takeoka, *ACS Omega*, 7, 47812-47820, 2022.;

[2] 三浦 康弘, 赤城 嘉也, 田中 利彦, 青山 哲也, 山下 翔太郎, 竹岡 裕子, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 2024 年 3 月, 東京都市大学

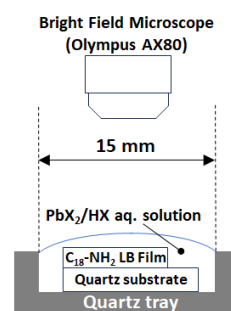


FIG. 1. The set-up for in-situ observation during the intercalation, where the $C_{18}\text{-NH}_2$ LB film was immersed in the PbX_2/HX ($X = \text{Cl, Br, I}$) aq. solution.

多層有機コーティングによる窒化ホウ素の表面改質

Surface modification of boron nitride by multilayer organic coating

パナソニック ホールディングス株式会社¹ ○会田 和輝¹, 稲里 幸子¹, 濱田 貴裕¹

細川 鉄平¹, 齊藤 輝彦¹

Panasonic Holdings Corporation¹, [○]Kazuki Aita¹, Sachiko Inazato¹,

Takahiro Hamada¹, Teppei Hosokawa¹, Teruhiko Saito¹

E-mail: aita.kazuki@jp.panasonic.com

樹脂と無機フィラーから成る複合材料では、有機/無機フィラー界面の密着強度が力学特性に大きく影響を及ぼす。例えば、無機フィラーとしてシリカを用いる場合、樹脂とシリカの両者と強く結合する官能基を有するシランカップリング (SC) 剤を添加すると、SC剤は樹脂/シリカ界面で各相と化学的に結びつき、その界面の密着強度を向上させることができる。

一方で、高熱伝導率、低誘電性および高い化学安定性を備えた窒化ホウ素 (BN) は、高い放熱性が必要な複合材料のフィラーとして有望視されているものの、その表面が化学的に不活性であるため、シリカのようにSC剤と強く結びつくことができない。そのため、樹脂/BN界面で十分な密着性がとれないという課題があった。著者らはこの課題を解決するため、不活性な表面を持つBNに対して、SC剤を導入可能にするBN表面の改質方法を検討した。

本研究では、まず天然の接着剤として知られるポリドーパミン (PDA) [1]でBN表面を修飾して第1相を形成し、PDA層を反応の足場として第2相のSC剤で修飾することを検討した。PDA修飾したBN (PDABN) は水/トルエンの混合相中で振とうすると水相中に分散した。このことから、BN表面がPDAで被覆されて親水性を有したことが示唆された。次に、樹脂との化学的な結合に加え、樹脂の分子鎖との絡み合いにより物理的な相互作用も付与することが期待できるケイ素含有ポリマー (SiP) をSC剤として用いてPDABNを修飾した (SiP-PDABN)。SiP-PDABNは水/トルエンの混合相中でトルエン相中に分散したことから、PDABN表面にSiP層が形成されることで表面が疎水化した可能性が高い。また、PDABNと比較して、SiP-PDABNの誘電正接が低減した。SiPがPDAの水酸基とSC反応で共有結合し、極性基である水酸基量が低減したためと考えられる。さらに、PDABNとSiP、熱硬化性樹脂を同時に混練して硬化した複合材料の断面を観察すると、PDABN表面がSiPで被覆されており (Fig. 2)、混練プロセスでもPDABNを効果的にSiPで修飾可能であることを確認した。

[1] L. Haeshin *et al.*, *Science*, **318**, 426-430 (2007).

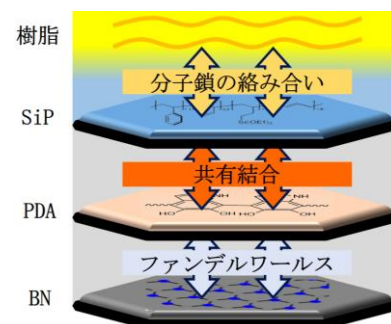


Fig. 1 The schematic illustration of BN-PDA-Silicon containing polymer

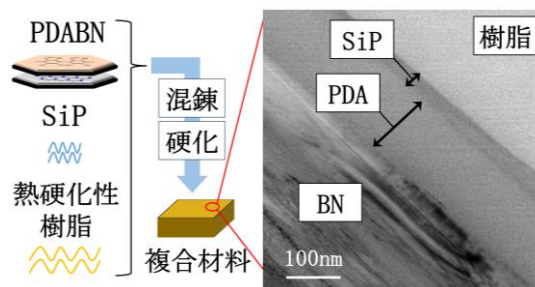


Fig. 2 Cross sectional TEM images of composite material.

導電性高分子の微細立体構造の構築と電磁気的応用

Construction of Micro-structures of Conductive Polymers and their Electromagnetic Applications

東工芸大院¹ ○(M1)鈴木 歩¹, 山田 勝実¹

Graduate School of Engineering, Tokyo Polytechnic Univ.¹, Ayumu Suzuki¹, Katsumi Yamada¹

E-mail: m2464001@st.t-kougei.ac.jp

1. 緒言 (序論)

私たちは増感分子の多光子励起を用いた導電性高分子の光重合及び微細 3D プリンティングを行ってきた。[1,2] この機構を用いて構築されたポリピロール(PPy)立体造形物の加工精度は数百ナノメートルに、電気伝導度は直線形状で 400 S cm^{-1} 以上に達している。それらの微細構造物の電磁気的な応用に向けてより複雑な立体構造の構築が必要不可欠である。これまでの研究により造形の描画方向によって電気伝導性が大きく異なることが明らかになっている。[3] 今回はループアンテナの構築を目指し、造形条件を検討した。

2. 実験方法など

メチルビオローゲン(1 mM)、トリス(2,2-ビピリジル)ルテニウム錯体塩化物六水和物(1 mM)、パラトルエンスルホン酸ナトリウム(0.1 M)、ピロール(0.22 M)を純水に混合し重合液を調製した。透明高分子シート Nafion 212(シート厚 $50 \mu\text{m}$)を 1 cm 角に切断し、重合液に浸した。Nafion シートに照射するレーザーの条件は波長 850 nm 、パルス幅 150 fs 、繰り返し周波数 8 MHz であり、水浸対物レンズ(倍率 60 倍 NA1.20)を用いてレーザー焦点を走査した。さらにマイクロマンピュレーターを用いて Nafion シート断面を露出させ、光学顕微鏡により造形物を観察・測長した。

3. 結果及び考察

造形を行う際の描画デザインを図 1 に示した。本研究では PPy で直径 $30 \mu\text{m}$ の一回転ループ形状のアンテナを構築した。なお、その際のレーザー走査条件はレーザー出力 1.56 mW 、ピッチ $0.005 \mu\text{m}$ 、ウェイト 0.05 s であった。図 2 には、Nafion シート内部に得られた造形物の表面及び断面方向から観察した写真を示した。また、ドーピング処理後の同造形物の電気伝導度は約 30 S cm^{-1} であったため、今後はより高い電気伝導度を得るためのレーザー走査条件を再検討する。

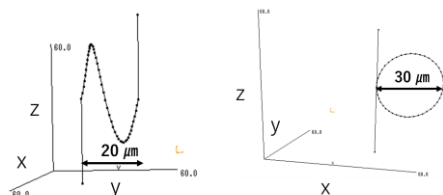


Fig.1 Design of 3D single-turn coiled pattern.

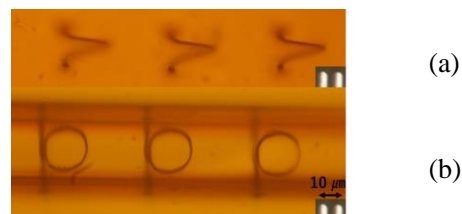


Fig.2 Surface(a) and cross(b) sectional views of the products.

4. 参考文献

- 1) K. Yamada, Y. Kimura, S. Suzuki, J. Sone, Jun Chen, and S. Urabe: Chem. Lett., 35, 908 (2006).
- 2) K. Yamada, M. Watanabe, and J. Sone: Optical Review, 21, 679 (2014).
- 3) K. Yamada, Y. Magori, S. Akimoto, and J. Sone: Microsystem Technologies, 25, 2051 (2019).

ポリフッ化ビニリデンにおける BaTiO₃ フィラーの凝集形態及び電気的特性と厚膜作製時のプレス角度依存性

Aggregation morphology, electrical properties and press angle dependence in the fabrication of thick films of BaTiO₃ filler polyvinylidene fluoride polymer composites.

東理大創域理工¹, °(B)上田 智輝¹, (M1)岡田 岳穂¹, 高木 優香¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, °Tomoki Ueda¹, Takaho Okada¹, and Yuka Takagi¹

E-mail: y-takagi@rs.tus.ac.jp

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は機械的強度、熱的耐性に優れたポリマーである。このような特性をもつ PVDF と高い誘電率をもつチタン酸バリウム(BaTiO₃, BT)などの無機材料を組み合わせることで高い誘電率を得られることが報告されている¹⁾。また、BT フィラー粒子の凝集や粒子群の分散といった材料組織形態が複合体の誘電特性に寄与することが報告されている²⁾。しかし材料組織形態の定量的な評価に対する報告は未だされていない。他方マルチフラクタル解析は材料組織形態を定量的に評価する手法として提案されている²⁾。本研究ではマルチフラクタル解析を用いて材料組織形態を定量的に評価し、電気的特性との相関を検証した。さらに材料組織形態に対する厚膜作製時のプレス角度依存性を比較した。

粒子径 100 nm, 300 nm, 700 nm (BT-01, BT-03, BT-07) を用いて BT フィラーを作製し PVDF (kynar741) と 300°C の条件下で 10 rpm, 30 分混練し複合体を作製した。BT フィラーの体積分率は、1~20 vol.%とした。厚膜の作製方法として、圧力を加える角度を試料の法線方向から 0°, 30°, 60°とし、厚膜を作製した。図 1 は BT-07 15 vol.% /PVDF プレス角 : 0° における SEM 画像である。PVDF 中に点線で囲んだように BT 粒子群の形成が観察された。図 2 に BT-07 5vol.% における厚膜作製時の角度 θ と一般化次元 D_q との関係を示した。BT-07 5vol.% /PVDF の $F(\alpha)$ - α プロットを図 2 のインセットに示した。いずれのプロセスにおいても上に凸であることから、厚膜作製プロセスによらずマルチフラクタル性が得られることが分かった。また、 θ の増大に伴い D_0 , D_1 , D_2 が減少した。よって BT フィラーは異方的に凝集し、ポリマー中で低エントロピーな状態であることが分かった。当日はこれらの材料組織形態の評価と誘電特性との関連性についての解析結果も含めて詳細に発表する。

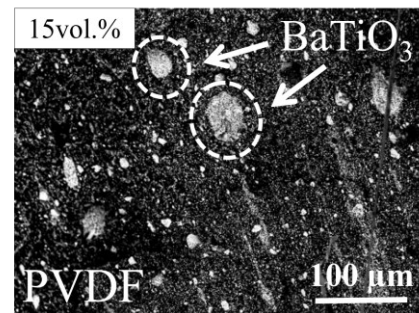


Fig.1 SEM image of BT-07/PVDF

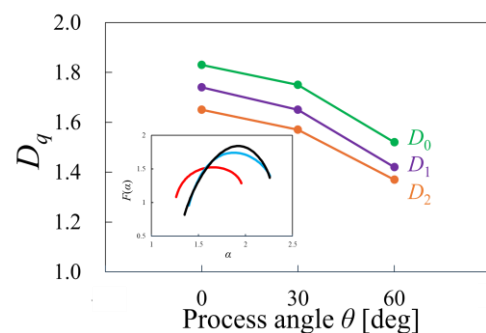


Fig.2 Relationship between generalized dimension D_q and press angle θ of BT07/PVDF composites.

- 1) P. Barber, et al, *Materials*, **2**, 1697 (2009).
- 2) H. Yamazaki, et al, *J.Jpn.Soc. PowderPowderMetall.*, **69**(2022) 195.

3元共重合 P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜の誘電率変調

Dielectric Constant Modulation in P(VDF-TrFE-CFE) Films

九大院工.¹, (株)デンソー² ○沖田裕介¹, 河野真也¹, 日高芳樹¹, 岡部弘高¹,
木口拓也², 疋田育之², 石田謙司¹

Kyushu Univ.¹, DENSO CORP.² ○Y. Okita¹, S. Kawano¹, Y. Hidaka¹, H. Okabe¹,
T. Kiguchi², Y. Hikita², K. Ishida¹

E-mail: ishida.kenji.383@m.kyushu-u.ac.jp

【1. 緒言】

近年、スマートフォン等の電子機器にてバッテリー充電時に配線接続の必要性がない非接触給電が活用されるようになってきた。より将来には電気自動車等のモビリティへの応用が期待されるが、その実現には送受電コイル間の位置ズレを瞬時補正し、効率的に電力伝送可能な共振条件を達成する可変容量コンデンサの開発が不可欠である。我々は、軽量、耐振動性、耐圧性等の観点から有機誘電体に注目し、中でも幅広い周波数域で比較的大きな誘電率を示すフッ化ビニリデン・三フッ化エチレン・クロロフルオロエチレン 3元共重合体 P(VDF-TrFE-CFE) に関して詳細研究を行っている。本研究では、その薄膜構造や誘電率の周波数特性、制御電圧印加による誘電率変調の挙動について調査した結果について報告する。

【2. 実験と考察】

本研究にて用いた P(VDF-TrFE-CFE) の化学構造を Fig. 1 に示す。有機強誘電体 P(VDF-TrFE) の基本骨格に対して、F 原子より大きな vdW 半径をもつ Cl 原子を含む CFE 基 (CH₂CFCl) が部分導入することで分子鎖・凝集構造中に自由体積が発生し、電場応答性が高くなると予測した。

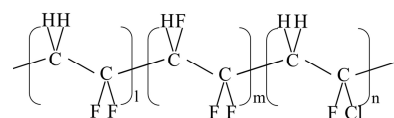


Fig.1 Chemical structure of P(VDF-TrFE-CFE)

Si 基板上にスピコート法 (溶媒: MEK) にて膜厚 500~1000nm の P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜を製作し、その薄膜構造を X 線回折法 (XRD)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、原子間力顕微鏡 (AFM) 等により測定した。面外 XRD 測定では $2\theta=18.2^\circ$ に P(VDF-TrFE-CFE) (110) 面に由来する明確な回折ピークが確認できた。観測された FT-IR スペクトル帰属と併せて考察した結果、P(VDF-TrFE-CFE) 分子鎖は Si 表面にて平行配向しつつ擬六方晶系にて凝集構造を形成し、最密原子面 (110) 面にて表面接触していると示唆された。

次に P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜を上下 Al 電極にて挟み込んだ誘電体キャパシタ構造を形成した。インピーダンス測定前には溶媒除去および結晶化促進のためアニール処理 (130°C) を行った。

Fig.2 には P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜の比誘電率の周波数特性および制御電圧依存性を示す。インピーダンス測定用の交流電圧 V_{rms} は 0.1V とし、比誘電率を変化させるための制御用直流電圧 V_{dc} (0~40V) を重畳して薄膜素子に電圧印加した。 $V_{dc}=0V$ において、P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜は幅広い周波数域 (1Hz~10kHz) にて比誘電率: 60 程度を示した。制御用 V_{dc} を印加すると比誘電率は低減する傾向を示し、 $V_{dc}=40V$ では 40 程度 (変化割合: 約 30%) へと変化した。この比誘電率の変調特性は、印加された制御用 V_{dc} によって P(VDF-TrFE-CFE) の配向分極成分が示す交流電場応答性が抑制され、比誘電率が減少したものと考えられる。またその電圧変調特性は制御用電圧 V_{dc} に対して非線形的であった。これら実験成果を通じて、P(VDF-TrFE-CFE) の可変容量特性を明らかとした。

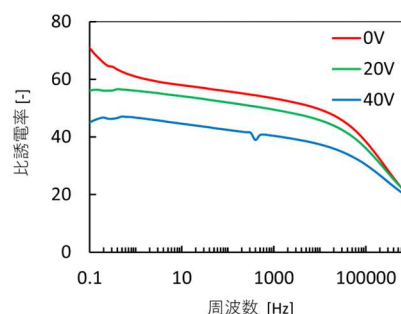


Fig.2 Frequency variation of the dielectric constant of the P(VDF-TrFE-CFE) thin films, modulated by V_{dc} .

強磁場下配向液晶性エポキシモノマーの熱拡散率異方性

Thermal diffusivity anisotropy of oriented liquid crystalline epoxy monomers under high magnetic fields.

東京科学大¹, 産総研², 理研³, ○(M2)中川 葉¹, (D)丸井 莉花¹, (M2)亀垣 柊二¹,
劉 芽久哉², 荒岡 史人³, 早川 晃鏡¹, 森川 淳子¹

Science Tokyo¹, AIST², Riken³, °Shiori Nakagawa¹, Rika Marui¹, Shuji Kamegaki¹,
Meguya Ryu², Fumito Araoka³, Teruaki Hayakawa¹, Junko Morikawa¹,

E-mail :morikawa.j.aa@m.titech.ac.jp

エポキシ樹脂はエポキシモノマーと硬化剤を混合し、熱や光によって硬化させることで作製される。なかでもエポキシモノマーにメソゲン基を導入した液晶性エポキシ樹脂は、電場や磁場の印加で配向を制御することによって熱的、機械的に優れた性質をもつことが明らかにされている。本研究では液晶性エポキシモノマーを磁場により配向させ、熱拡散率異方性を測定した。

エポキシモノマー1,4-phenylene bis(4-(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (略称 1,4PhBE)の構造を Fig. 1 に示す。対称性の高いモノマーを用いることで熱伝導率を上昇させた研究が報告されており、今回の測定でもヒドロキシ基がパラ位置に導入されたモノマーを使用した。ジュール加熱ヒーター基板と温度波を検出するセンサー基板を組み合わせて測定セルとし、1,4PhBE を内部に導入した。測定セルをホットステージに挟み、Fig. 2 のように超伝導コイル強磁場印加装置内に設置された。ホットステージは回転させることができ、試料に対する磁場方向を変更することができる。約 9T の磁場下において、室温~210 °Cの範囲で 2 °C/min の温度走査を行い、熱拡散率の温度依存性を測定した。結果を Fig. 3 に示す。1,4PhBE の結晶相-ネマチック液晶相-等方相転移が観測された。ネマチック液晶相における分子長軸方向の熱拡散率は、短軸方向と比べて約 5 倍の値を示した。

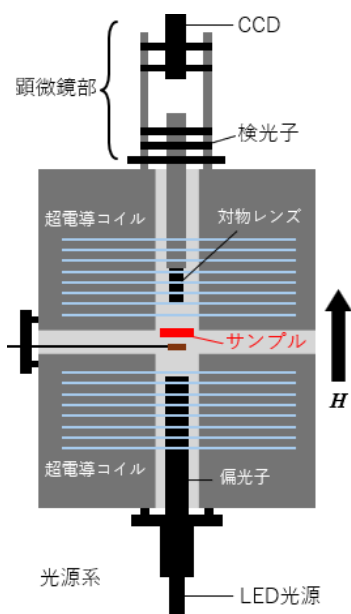


Fig. 2 Schematic of magnetic field application. Polarized microscope and sample are inserted.

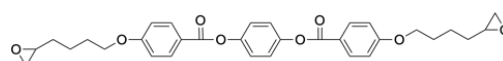


Fig. 1 structure of epoxy monomer 1,4PhBE.

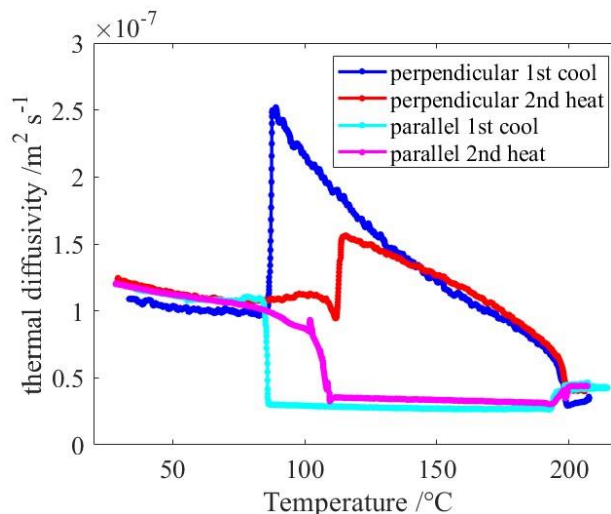


Fig. 3 Dependency of the thermal diffusivity of epoxy monomers 1,4PhBE on temperature. Temperature scan rate is 2 °C/min, magnetic flux density is constantly about 9 T.

誘起スメクチック液晶相の薄膜作製

Thin film fabrication of induced smectic liquid crystal phases

東北大院工 (B)和泉優希, °丸山 伸伍, 神永健一, 松本祐司

Tohoku Univ., Yuki Izumi, °Shingo Maruyama, Kenichi Kaminaga, Yuji Matsumoto

E-mail: maruyama-s@tohoku.ac.jp

【緒言】異なる液晶材料、特に極性液晶と非極性液晶を混合すると、それぞれの単成分が示す液晶相(たとえばネマチック相)よりも高い秩序をもつスメクチック液晶相が発現することがある。このような液晶相は、誘起スメクチック液晶相と呼ばれ、古くから構造等が報告されている^[1]。一般に、層状構造をもつスメクチック液晶相は、その二次元性により均一な薄膜の形成が容易で、薄膜電子デバイスへの応用が期待されているが、これまでに、誘起スメクチック相の薄膜を基板上に作製した例は僅少である。そこで本研究では、誘起スメクチック相が報告されている、ネマチック液晶混合系 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) – *N*-(4-Etoxybenzylidene)-4-butylaniline (EBBA)^[2] (Fig. 1) について、スピコート法を用いて、誘起スメクチック液晶相の均一薄膜の作製を検討した。

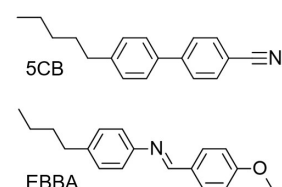
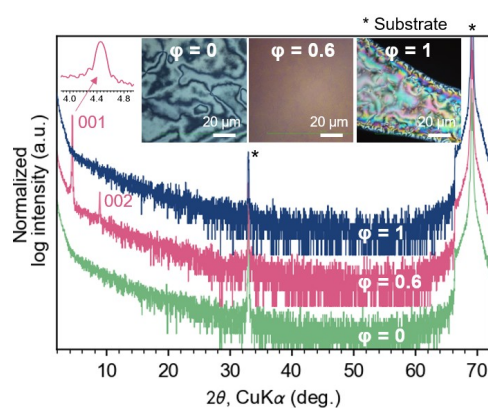


Fig. 1 Molecular structure of 5CB and EBBA.

【実験方法】クロロホルムを溶媒として用い、EBBA モル比 ϕ が 0, 0.6, 1wt% の 5CB-EBBA 溶液(濃度 1wt%) を調製した。この溶液を、室温で Si(100)基板上に滴下し、回転数 3000 rpm で 60 s スピコートを行った。作製した試料は、偏光顕微鏡 (POM)、面外 X 線回折 (XRD) を用いて評価した。

【結果と考察】 Fig. 2 に、EBBA モル比 $\phi = 0, 0.6, 1$ の 5CB-EBBA 溶液を用いて作製した薄膜の偏光顕微鏡像および XRD パターンを示す。 $\phi = 0, 1$ の薄膜においては、ネマチック液晶を示唆するシュリーレン組織が観察され、薄膜由来の回折ピークは観測されなかった。一方、 $\phi = 0.6$ の 5CB-EBBA 混合薄膜では、比較的均一なテクスチャーが観察され、面間隔 $d = 1.98$ nm に相当するシャープな回折ピークが観測された。この値は、バルクで報告されている誘起スメクチック B 相の面間隔とほぼ一致^[2]していることから、薄膜においても誘起スメクチックが形成していると考えられる。また、001 反射の周りには、薄膜の高い層秩序と平坦性を示唆するラウエフリンジが観測され、膜厚は約 70 nm と見積もられた。発表では、溶媒や溶液濃度などの作製パラメータが薄膜構造に及ぼすについても議論する。

Fig. 2 XRD patterns and POM images (inset) of 5CB-EBBA ($\phi = 0, 0.6, 1$) thin films prepared using 1wt% solutions.

[1] J. W. Park, C. S. Bak and M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4398-4400 (1975)., S. Sugisawa and Y. Tabe, *Soft Matter* **12**, 3103 (2016)., [2] S. Takei, PhD thesis, Waseda University (2022).