

# 平成17年度 年次報告書

## —活動状況と課題—

大阪大学産業科学研究所

## 目 次

1. はじめに	1
2. 研究活動	
1) 組織	2
2) 運営	10
3) 研究費	11
4) 国際研究プロジェクト	12
5) 学術講演会・研究集会	13
6) 広報活動	19
7) 受賞状況	19
3. 教育への関与	
1) 大学院研究科・専攻担当	20
2) 大学院担当授業一覧	21
3) 大学院生の受入数	25
4) 学部、共通教育担当授業一覧	25
4. 国際交流	
1) 活動状況	26
2) 国外との研究者往来	27
5. 産業界との交流	28
6. まとめ(課題と展望)	29
[附1] 各研究部門の組織と活動	35
[附2] 各附属研究施設の組織と活動	216
[附3] 共通施設、技術室、事務部の組織と活動	354

本年次報告書は、平成17年度（平成17年（2005年）4月1日から平成18年（2006年）3月31日まで）を対象としたものである。

なお、解説、総説、著書、原著論文については、平成17年（2005年）中だけを集めた。

## 1. はじめに

大阪大学産業科学研究所

所長 川合知二

大阪大学産業科学研究所は、関西の産業界の強い期待と要望を背景に「自然科学に関する特殊事項で産業に必要なものの基礎的学理とその応用の研究」を目的として、昭和14年に誕生しました。当研究所は誕生以来、関係各位の御支援により時代の変遷と共に発展してまいりました。66年の歴史を歩む間、当研究所は多くの改革を進め、また、現在も日々新たな歴史の1ページがつくられています。

当時、3部門で発足した本研究所は、平成6年度までに21研究部門3附属研究施設からなる国内でも有数の総合理工学研究所となりました。さらに、平成7年度は、研究対象を材料、情報、生体に特定した24研究分野からなる6大部門と、材料解析センター、高次インターマテリアルセンター、放射線実験所の3附属施設を持つ研究所に改組し、各研究分野が独立して研究を進めるばかりでなく、産業と学問の発展に向けた研究分野間の融合的な研究を進める姿勢と当研究所の存在意義を明確にしました。

平成14年度には、放射線実験所と高次インターマテリアルセンターを改組・拡充し、ナノテクノロジーとナノサイエンスの研究を目的とした全く新しい視点を備えた組織として、産業科学ナノテクノロジーセンターが発足しました。また、平成17年度には、特別教育研究経費により、東北大学多元物質科学研究所と連携を組み、新産業創造物質基盤技術研究センターが発足しました。対企業での個別的及び学内連合の壁を越えた相補的連携を組み、新産業の創造に貢献することを目指しています。

当研究所では、各研究部門で独自の先端的な研究を進めると同時に、分野間の共同研究を積極的に行い、有形・無形の新しい研究成果が次々と創出されています。平成9年度には文部科学省中核的研究拠点(COE)に、平成14年度からは21世紀COEの拠点に選ばれ、さらに、戦略的創造研究などの大型の競争的研究資金も獲得しています。

教育面では、研究の現場における大学院教育を重視し、理・工・基工・薬・生命機能・情報科学の研究科から大学院生を受け入れ、人材育成に努めています。特筆すべきは、教員として産業界の研究者の協力が得られている点で、異なる研究科の学生が同じ研究所に所属し、多様なバックグラウンドを持つ教員のもとで切磋琢磨しています。

平成16年度の国立大学の独立法人化という転換期から2年が経過し、当研究所は研究所本体28研究分野、附属産業科学ナノテクノロジーセンター4部門16研究分野となった今、未開拓・未挑戦の領域を切り拓き先導していく真の力が試されます。現在、研究所の活動に関しては、刊行物、各グループの原著論文に加え、当研究所主催によるシンポジウム、産業科学研究協会共催によるテクノサロンや研究会を開催し、産業界との情報交換や交流を行っていますが、より一層社会に向けて発信することが必要です。研究所の成果を産業に還元するという「有言」に「実行」を繋げられるよう邁進する所存です。

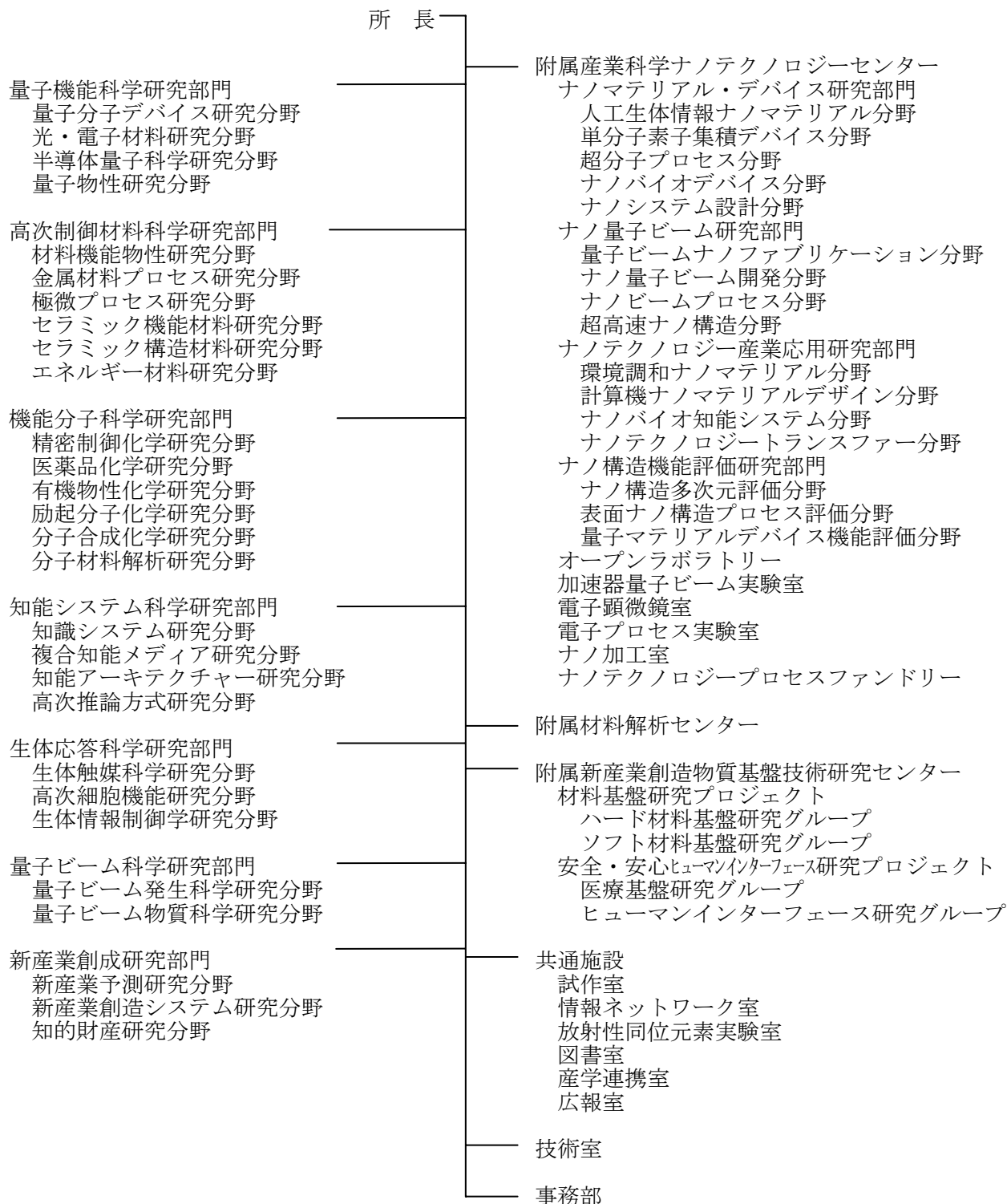
本報告書は、当研究所の平成17年度の研究・教育・社会貢献にわたる成果がまとめられています。本報告書をご一読いただき、本研究所のより一層の発展のために、御叱正、御批判を頂ければ幸いです。今後とも皆様のご支援、ご鞭撻をよろしくお願いいたします。

## 2. 研究活動

### 1) 組織

産業科学研究所の機構および教員組織は、次のとおりである。

・機構図（平成18年3月31日現在）



・教員組織 (平成18年3月30日現在)

量子機能科学研究部門

量子分子デバイス研究分野

教授	工学博士	岩崎 裕
助教授	博士 (工学)	須藤孝一
助手	博士 (工学)	足立敏之
特任助手 (常勤)	博士 (理学)	LIU Hongwen

光・電子材料研究分野

教授	工学博士	朝日 一
助教授	工学博士	長谷川繁彦
助手	理学博士	江村修一

半導体量子科学研究分野

教授	工学博士	松本和彦
助教授	理学博士	井上恒一
助手	博士 (工学)	前橋兼三
助手	博士 (工学)	大野恭秀

量子物性研究分野

教授	理学博士	吉田 博
助教授	博士 (理学)	森川良忠

高次制御材料科学研究部門

材料機能物性研究分野

教授	工学博士	弘津禎彦
助教授	博士 (工学)	石丸 学
助手	修士 (工学)	佐藤和久
助手	博士 (工学)	平田秋彦

金属材料プロセス研究分野

教授	工学博士	中嶋英雄
助教授	博士 (工学)	鈴木進補
助手	博士 (工学)	多根正和
特任助手 (常勤)	博士 (工学)	仲村龍介

極微プロセス研究分野

教授	理学博士	川合知二
助教授	博士 (理学)	田中秀和
助手	博士 (理学)	田中裕行
助手	Ph. D	柳田 剛

セラミック機能材料研究分野

教授	理学博士	小林 光
助教授	理学博士	高橋昌男
助手	理学博士	延谷宏治
助手	博士 (工学)	毎田 修

セラミック構造材料研究分野

助教授	博士 (工学)	関野 徹
助手	博士 (工学)	楠瀬尚史
教授	工学博士	谷村克己
助教授	理学博士	田中慎一郎

エネルギー材料研究分野

機能分子科学研究部門

精密制御化学研究分野

教授	理学博士	中谷和彦
助手	博士 (工学)	周 大揚
助手	博士 (エネルギー科学)	萩原正規
助手	博士 (工学)	堂野主税

医薬品化学研究分野

教授	理学博士	加藤修雄
助教授	博士 (工学)	大神田淳子
助手	理学士	新田 孟
助手	博士 (理学)	河野富一

有機物性化学研究分野

教授	理学博士	安蘇芳雄
----	------	------

励起分子化学研究分野	助教授	理学博士	兼田隆弘
	助手	博士 (工学)	家 裕隆
	教授	工学博士	真嶋哲朗
	助教授	博士 (工学)	藤塚 守
	助手	工学修士	藤乗幸子
	特任助手 (常勤)	博士 (理学)	立川貴士
分子合成化学研究分野	教授	工学博士	笹井宏明
	助教授	博士 (理学)	鬼塚清孝
	助手	理学博士	市原潤子
	助手	理学博士	山口俊郎
	助手	理学博士	Doss
			Jayaprakash
分子材料解析研究分野	特任助手 (常勤)	博士 (理学)	竹中和浩
	教授 (兼)	工学博士	真嶋哲朗
	助手	博士 (工学)	高井嘉雄
	助手	博士 (理学)	開發邦宏
知能システム科学研究部門			
知識システム研究分野	教授	工学博士	溝口理一郎
	助教授	博士 (工学)	來村徳信
	助手	博士 (工学)	笹嶋宗彦
	特任助手 (常勤)	博士 (工学)	林 雄介
複合知能メディア研究分野	教授	博士 (工学)	八木康史
	助教授	博士 (工学)	向川康博
	助手	博士 (工学)	佐川立昌
知能アーキテクチャー研究分野	教授	工学博士	沼尾正行
	助教授	博士 (工学)	栗原 聡
	助手	博士 (工学)	森山甲一
	教授	工学博士	元田 浩
高次推論方式研究分野	助教授	工学博士	鷲尾 隆
	助手	博士 (工学)	大原剛三
生体応答科学研究部門			
生体触媒科学研究分野	教授	農学博士	谷澤克行
	助教授	博士 (農学)	黒田俊一
	助手	修士 (工学)	立松健司
高次細胞機能研究分野	教授	博士 (理学)	野地博行
	助教授	理学博士	和田 洋
	助手	博士 (理学)	田端和仁
	教授	薬学博士	山口明人
生体情報制御学研究分野	助教授	博士 (理学)	村上 聡
	助手	博士 (薬学)	平田隆弘
量子ビーム科学研究部門			
量子ビーム発生科学研究分野	教授	理学博士	磯山悟朗
	助教授	博士 (理学)	加藤龍好
	助手	工学士	池田稔治
	助手	博士 (理学)	柏木 茂

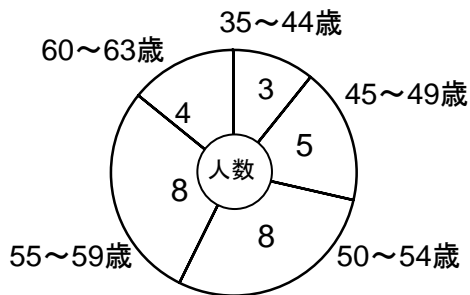
量子ビーム物質科学研究分野	教授	工学博士	田川精一
	助教授	博士（工学）	関 修平
	助手	工学博士	小林一雄
	助手	修士（工学）	佐伯昭紀
附属産業科学ナノテクノロジーセンター ナノマテリアル・デバイス研究部門	センター長（併）		岩崎 裕
人工生体情報ナノマテリアル分野	教授	博士（理学）	田畑 仁
	教授（兼）	工学博士	伊藤 正
	助手	修士（工学）	佐伯洋昌
単分子素子集積デバイス分野	教授（兼）	理学博士	川合知二
	助教授	理学博士	松本卓也
	助手	博士（工学）	谷口正輝
超分子プロセス分野	教授（兼）	工学博士	笹井宏明
	助教授	博士（工学）	川井清彦
	助手	博士（薬学）	滝澤 忍
ナノバイオデバイス分野	教授（兼）	農学博士	谷澤克行
	助教授	博士（理学）	岡島俊英
	助手	博士（理学）	中島良介
ナノシステム設計分野 ナノ量子ビーム研究部門			
量子ビームナノファブリケーション分野	教授	工学博士	吉田陽一
	教授（兼）	工学博士	西嶋茂宏
	助手	博士（理学）	楊 金峰
ナノ量子ビーム開発分野	教授（兼）	理学博士	磯山悟朗
	助教授	工学博士	誉田義英
	助手	工学博士	木村徳雄
ナノビームプロセス分野	教授（兼）	工学博士	田川精一
	助教授	博士（工学）	古澤孝弘
超高速ナノ構造分野 ナノテクノロジー産業応用研究部門			
環境調和ナノマテリアル分野	教授	工学博士	菅沼克昭
	助教授	博士（工学）	奥 健夫
	助手	博士（工学）	井上雅博
計算機ナノマテリアルデザイン分野	教授（兼）	理学博士	吉田 博
	教授（兼）	理学博士	赤井久純
	助教授	博士（工学）	白井光雲
	助手	博士（理学）	佐藤和則
ナノバイオ知能システム分野	教授（兼）	工学博士	溝口理一郎
	助手	博士（工学）	古崎晃司
ナノテクノロジー・トランスファー分野 ナノ構造機能評価研究部門			
ナノ構造多次元評価分野	教授（兼）	工学博士	弘津禎彦
	教授（兼）	理学博士	竹田精治

	助手	博士（工学）	内藤宗幸
表面ナノ構造プロセス評価分野	教授（兼）	工学博士	谷村克己
	助教授	博士（理学）	金崎順一
量子マテリアルデバイス機能評価分野	教授（兼）	工学博士	朝日 一
	助手	博士（工学）	周 逸凱
附属材料解析センター	センター長（併）		笹井宏明
	助教授	博士（薬学）	鈴木健之
附属新産業創造物質基盤技術研究センター	センター長（併）		真嶋哲朗
材料基盤研究プロジェクト			
ハード材料基盤研究グループ	教授（兼）	工学博士	中嶋英雄
	教授（兼）	工学博士	菅沼克昭
	特任助教授（常勤）	博士（工学）	玄 丞均
	特任助手（常勤）	博士（工学）	金 権鉄
	特任助手（常勤）	博士（工学）	上野俊吉
	特任助手（常勤）	修士（理学）	稲見栄一
ソフト材料基盤研究グループ	教授（兼）	工学博士	真嶋哲朗
	教授（兼）	工学博士	笹井宏明
	特任助教授（常勤）	博士（工学）	遠藤政幸
	特任助手（常勤）	博士（理学）	松井嘉津也
	特任助手（常勤）	博士（工学）	坂本雅典
安全・安心ヒューマンインターフェース研究プロジェクト			
医療基盤研究グループ	教授（兼）	薬学博士	山口明人
	教授（兼）	工学博士	吉田陽一
	特任助手（常勤）	博士（理学）	西 毅
	特任助手（常勤）	修士（理学）	近藤孝文
	特任助手（常勤）	博士（理学）	飯野亮太
	特任助手（常勤）	博士（薬学）	西野邦彦
ヒューマンインターフェース研究グループ	教授（兼）	博士（理学）	田畑 仁
	教授（兼）	工学博士	沼尾正行
	教授（兼）	理学博士	吉田 博
	教授（兼）	工学博士	溝口理一郎
	特任教授（常勤）	学士（工学）	高藤 淳
	特任助教授（常勤）	博士（工学）	齋藤 敬
	特任助手（常勤）	博士（理学）	中沢 誠
	特任助手（常勤）	博士（工学）	榎原 靖
	特任助手（常勤）	修士（学術）	福井健一
	特任助手（常勤）	博士（理学）	関 宗俊
産学連携室	特任教授（常勤）	博士（工学）	清水裕一

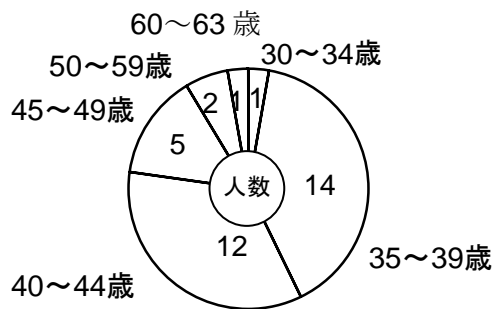


・教員の年齢構成（平成18年3月30日現在。特任教員（常勤）含む。ただし、併任、兼任者は除く。）

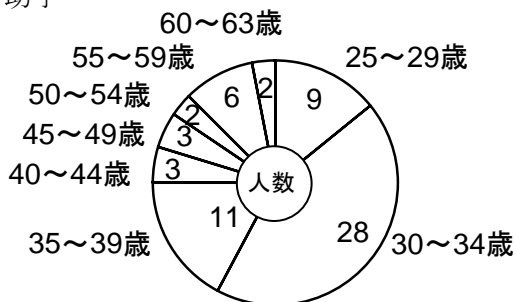
教授



助教授

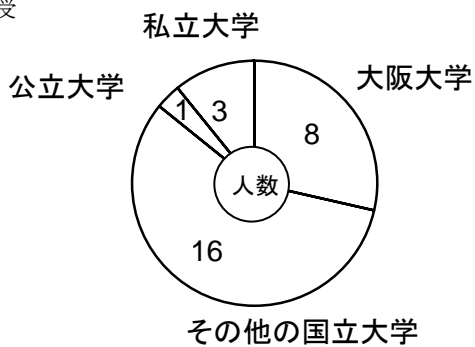


助手

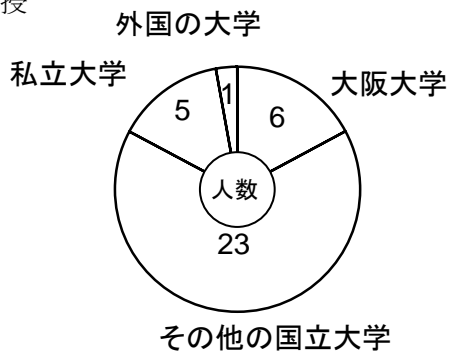


・教員の出身大学（平成18年3月30日現在。特任教員（常勤）含む。ただし、併任、兼任者は除く。）

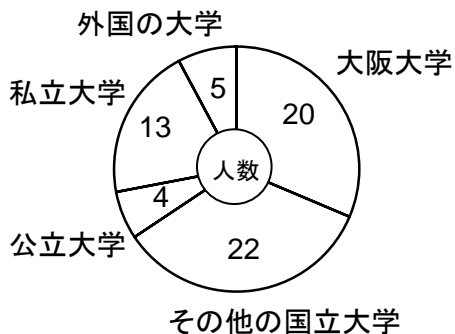
教授



助教授



助手



職員全体では、平成18年3月30日現在で教員127名、教務職員2名、事務職員17名、技術職員13名、及び非常勤職員149名を含み、合計308名である。全職員のうち女子は73名である。

平成17年3月31日から平成18年3月30日までの人事異動は次のとおりである。

異動事項 (職名)	異動日	(元職)	氏名
定年退職	17.3.31	(セラミック構造材料・教授)	新原皓一
定年退職	17.3.31	(量子ビーム物質科学・助教授)	山本幸男
定年退職	17.3.31	(材料解析センター・助教授)	澤田正實
定年退職	17.3.31	(極微プロセス・助手)	北濱克熙
定年退職	17.3.31	(経理課長)	松浦光雄
定年退職	17.3.31	(研究助成掛・掛長)	川口 勝
退職	17.3.31	(量子分子デバイス・助教授)	吉信達夫
退職	17.3.31	(知能アーキテクチャー・助手)	NATTEE Cholwich
退職	17.3.31	(高次細胞機能・助手)	孫 戈虹
退職	17.3.31	(医薬品化学・教務職員)	田島直人
任命(新産業創造物質基盤技術研究センター長)	17.4.1		真嶋哲朗
採用(高次細胞機能・教授)	17.4.1		野地博行
採用(精密制御化学・教授)	17.4.1		中谷和彦
採用(知能アーキテクチャー・助手)	17.4.1		森山甲一
昇任(総務課長)	17.4.1	(総務部人事課・課長補佐)	水口 修
昇任(経理課長)	17.4.1	(経理部管財課・課長補佐)	佐藤淳郎
昇任(法学研究科・高等司法研究科・事務長)	17.4.1	(総務課長)	廣橋利夫
昇任(国立民族学博物館管理部研究協力課国際協力係・係長)	17.4.1	(研究助成係・主任)	吉田寛仁
配置換(分子合成化学・助教授)	17.4.1	(精密制御化学・助教授)	鬼塚清孝
配置換(研究助成係・係長)	17.4.1	(基礎工学部会計掛・掛長)	小野田紀文
転入(研究助成係・係員)	17.4.1	(奈良工業高等専門学校会計課出納係・係員)	中井孝幸
採用(ヒューマンインターフェース・特任教授(常勤))	17.4.1		高藤 淳
採用(精密制御化学・特任助手(常勤))	17.4.1		萩原正規
採用(高次細胞機能・特任助手(常勤))	17.4.1		田端和仁
採用(ハード材料基盤・特任助手(常勤))	17.4.1		金 権鉄
採用(ソフト材料基盤・特任助手(常勤))	17.4.1		松井嘉津也
採用(医療基盤・特任助手(常勤))	17.4.1		西 毅
採用(医療基盤・特任助手(常勤))	17.4.1		近藤孝文
採用(ヒューマンインターフェース・特任助手(常勤))	17.4.1		中沢 誠
採用(ヒューマンインターフェース・特任助手(常勤))	17.4.1		槇原 靖

退職	17. 4. 30	(セラミック構造材料・助手)	中山忠親
採用 (医薬品化学・助教授)	17. 6. 1		大神田淳子
採用 (ハード材料基盤・特任助手 (常勤))	17. 6. 1		上野俊吉
採用 (医療基盤・特任助手 (常勤))	17. 6. 1		飯野亮太
採用 (ソフト材料基盤・特任助教授 (常勤))	17. 6.16	(超分子プロセス・助手)	遠藤政幸
採用 (材料解析センター・助教授)	17. 7. 1		鈴木健之
採用 (精密制御化学・助手)	17. 7. 1	(精密制御化学・特任助手 (常勤))	萩原正規
採用 (高次細胞機能・助手)	17. 7. 1	(高次細胞機能・特任助手 (常勤))	田端和仁
昇任 (量子分子デバイス・助教授)	17. 7. 1	(量子分子デバイス・助手)	須藤孝一
採用 (ハード材料基盤・特任助教授 (常勤))	17. 7. 1	(金属材料プロセス・助手)	玄 丞均
採用 (ヒューマンインターフェース・特任助教授 (常勤))	17. 7. 1		齋藤 敬
採用 (ヒューマンインターフェース・特任助手 (常勤))	17. 7. 1		福井健一
転入 (経理係・主任)	17. 8. 1	(国立国際美術館庶務課会計係・主任)	反橋雄二
転任 (国立国際美術館庶務課会計係・係員)	17. 8. 1	(経理係・係員)	奥田慎一
採用 (分子材料解析・特任助手 (常勤))	17. 8. 1		開発邦宏
採用 (ソフト材料基盤・特任助手 (常勤))	17. 8. 1		坂本雅典
採用 (量子分子デバイス・特任助手 (常勤))	17. 8.16		LIU Hongwen
採用 (極微プロセス・助手)	17. 9. 1		柳田 剛
採用 (金属材料プロセス・特任助手 (常勤))	17. 9. 1		仲村龍介
採用 (ハード材料基盤・特任助手 (常勤))	17. 9. 1		稲見栄一
採用 (産学連携室・特任教授 (常勤))	17.10. 1		清水裕一
昇任 (超分子プロセス・助教授)	17.10.16	(励起分子化学・助手)	川井清彦
採用 (精密制御化学・助手)	17.10.16		堂野主税
採用 (分子合成化学・特任助手 (常勤))	17.11. 1		竹中和浩
採用 (医療基盤・特任助手 (常勤))	17.11. 1		西野邦彦
採用 (分子材料解析・助手)	17.11.16	(分子材料解析・特任助手 (常勤))	開発邦宏
採用 (励起分子化学・特任助手 (常勤))	17.11.16		立川貴士
採用 (ヒューマンインターフェース・特任助手 (常勤))	17.11.16		関 宗俊
採用 (金属材料プロセス・助教授)	17.12. 1		鈴木進補
採用 (知識システム・特任助手 (常勤))	17.12. 1		林 雄介
転入 (庶務係・主任)	17.12. 1	(国立民族学博物館管理部総務課人事係)	山咲和久
配置換 (量子ビーム物質科学・助教授)	18. 3. 1	(ナノビームプロセス・助教授)	関 修平

## 2) 運営

産業科学研究所全般の管理運営は所長が行っている。所長は、当研究所の専任教授の中から選挙によって選考される。選挙は第一次選挙と第二次選挙からなり、当研究所の専任教員、教務職員、事務職員及び技術職員による第一次選挙において3名の候補者が選ばれ、その中から、専任教授、事務部長及び技術室長による第二次選挙において1名の所長候補者が選ばれる。最終的には、教授会によって所長候補者が決定される。所長の任期は2年であり、再任は可能であるが、引き続き4年を超えることはできない。平成18年(2006)3月31日現在の所長は、川合知二教授が併任しており、任期は平成16年(2004)4月1日から平成18年(2006)3月31日までである。

産業科学研究所の教員人事、予算等の重要事項は、所長及び専任教授で組織される教授会において審議される。教授会の議長には所長がなり、通常毎月1回予め決められた日時に開催される。教授欠員分野または教授欠席の分野では、予め承認されている教員が教授会に代理出席することができる。ただし、審議に加わることはできない。

各附属施設には、円滑な運営を図るために、センター長及び運営委員会が置かれている。当研究所の規程上の研究単位は部門であるが、意見の集約と伝達等の円滑化をはかるために、便宜上部門を下記のように2つずつまとめて3つの研究部としている。

第1研究部	量子機能科学研究部門 知能システム科学研究部門
第2研究部	高次制御材料科学研究部門 量子ビーム科学研究部門
第3研究部	機能分子科学研究部門 生体応答科学研究部門
	附属産業科学ナノテクノロジーセンター
	附属材料解析センター
	附属新産業創造物質基盤技術研究センター

その他、所内には、規程または申し合わせに従って種々の委員会が設置されて活動している。その内の主なものは、次のようなものである。( )内は、各委員会の構成を示す。

役員会(所長、副所長、附属産業科学ナノテクノロジーセンター長、事務部長、所長補佐)

産学官連携問題委員会(所長、副所長、附属産業科学ナノテクノロジーセンター長、事務部長、所長補佐)

運営協議会(所長、副所長、附属産業科学ナノテクノロジーセンター長、学外の学識経験者など)

将来計画委員会(所長、研究推進・企画評価担当の役員会構成員、附属産業科学ナノテクノロジーセンター長、各研究部門から教授1名、事務部長)

研究企画委員会(所長、研究推進・企画評価担当の役員会構成員、教授若干名など)

評価委員会(所長、学内評価委員会委員、広報委員会委員長、各研究部門から教授1名など)

財務委員会(所長、財務担当の役員会構成員、附属研究施設長、教授若干名など)

施設委員会(所長、財務担当の役員会構成員、附属研究施設長、教授若干名など)

広報委員会(教育連携・広報担当の役員会構成員、教授若干名、総務課長など)

国際交流推進委員会(学内国際交流委員会委員、各研究部から教員2名)

教育構想委員会(教育連携・広報担当の役員会構成員、各研究科への兼任教授など)

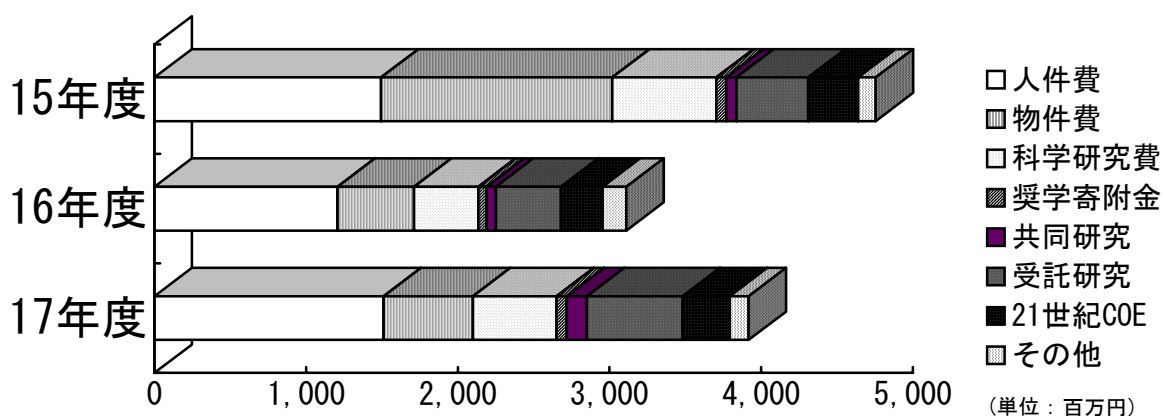
情報ネットワーク室運営委員会（教授若干名、情報ネットワーク室長など）

教員の欠員が生じた場合には、選考委員会が設置され、後任候補者の選考が行われる。特に、教授が欠員になった場合には、研究分野検討委員会が設置され、当該研究分野の研究内容、将来の方向等について検討される。教授選考委員会は、研究分野検討が終了した後に設置される。研究分野検討委員会は、当該研究部門の全教授と各研究部から選出された教授各1名で構成される。教授選考委員会は、当該研究部の全教授とその他研究部の教授各1名などで構成される。

当研究所では学内の他部局の教授と共同研究を行うために兼任教授制度を採用している。平成17年度は学内から4名の理科系の教授（伊藤正（基礎工学研究科）、西嶋茂宏（工学研究科）、赤井久純（理学研究科）、竹田精治（理学研究科）を兼任教授に任用した。

### 3) 研究費

当研究所の主な経費は、運営費交付金、科学研究費補助金、奨学寄附金等である。それら研究費の平成15年から3年間の推移を示す。



予算 (単位: 千円) (平成15~17年度)

(単位: 千円)

		15年度	16年度	17年度
運営費交付金 (校費)	人件費	1,493,979	1,207,747	1,511,111
	物件費	1,524,027	505,304	586,629
科学研究費 (件数)		686,997 (104)	423,960 (93)	550,601 (91)
奨学寄附金 (件数)		64,930 (67)	55,658 (77)	68,873 (70)
共同研究 (件数)		66,393 (13)	61,989 (22)	131,709 (44)
受託研究 (件数)		473,471 (36)	429,474 (44)	631,971 (56)
21世紀COE (件数)		330,000 (1)	274,000 (1)	309,100 (1)
その他 (件数)		116,005 (4)	158,518 (5)	126,257 (7)
合計		4,755,802	3,116,650	3,916,251

(注) 科学研究費については、分担者として配分されたものは除く。

## 21世紀COE

文部科学省の21世紀COEプログラム研究拠点形成費補助金（研究拠点形成費）に、次のプログラムが平成14年度（2002）から採択されている。

学問分野 : 学際、複合、新領域

拠点のプログラム名 : 新産業創造指向インターナノサイエンス

拠点のリーダー : 川合知二教授

## 奨学寄附金等

奨学寄附金、共同研究、受託研究については予め申し込まれた内容について、所内の産学官連携問題委員会において審査したうえで受け入れが決定され、総長（全学産学官連携問題委員会）に報告される。このうち、過去3年間に受け入れられた奨学寄附金は次のとおりである。

	量子機能科学 研究部門	高次制御材料 科学研究部門	機能分子科学 研究部門	知能システム科学 研究部門	生体応答科学 研究部門	量子ドット科学 研究部門	産業科学ナノテ クノロジー センター	その他	合計
平成 15	1,500 ( 2)	24,300 (20)	10,250 (13)	6,480 ( 5)	8,350 ( 9)	2,000 ( 3)	11,050 (14)	1,000 ( 1)	64,930 (67)
平成 16	1,111 ( 2)	30,811 (23)	3,950 ( 7)	4,352 ( 8)	3,833 ( 5)	1,111 ( 2)	9,010 (12)	1,480 (18)	55,658 (77)
平成 17	2,200 ( 3)	12,440 (16)	10,830 (14)	13,930 (10)	1,833 ( 3)	0 ( 0)	25,690 (18)	1,950 ( 6)	68,873 (70)

単位：千円 （ ）内は件数

## 4) 国際研究プロジェクト

当研究所が当該年度において、公的機関の補助のもとに実施した国際研究プロジェクトは次のとおりである。

日本学術振興会 拠点大学方式による学術交流事業

「環境低負荷型の多機能セラミックスの新しいプロセッシング及びナノ構造と機能評価」

川合 知二（実施組織代表者）

関野 徹（コーディネーター）

相手側拠点大学：韓国漢陽大学 Kwang Bo Shim 助教授（コーディネーター）

吉田 博

日本学術振興会 先端研究拠点事業－拠点形成促進型－

「計算機ナノマテリアルデザイン」

溝口 理一郎 英国生物工学生物科学研究会議 日本提携助成金（ジャパン・パートナーシップ・アワード）  
ウェールズ大学 Ross D. King 教授  
「生物情報学のための次世代科学的発見支援ツールに関する研究」

## 5) 学術講演会・研究集会

①当研究所が当該年度において、主催または共催として実施した学術講演会・研究集会は次のとおりである。

### ・拠点大学交流プログラム国際セミナー

日本学術振興会拠点大学方式による学術交流事業（CUP）の一環としての標記セミナーを、平成18年2月3日～5日の会期で、大阪大学産業科学研究所—長岡技術科学大学21世紀 COE 合同シンポジウムとの同時開催で行った。日韓両国の拠点大学交流プログラムメンバーの参加に加え、フィンランド・スロバキア・中国・ニュージーランド・台湾からの招待者8名を加えて開催され、本プログラム関連の発表件数は口頭及びポスターを含め75件であった。

### ・第23回半導体中の欠陥に関する国際会議（平成17年7月24日～29日）

### ・第3回スピントロニクスと量子情報技術に関する国際スクールおよび国際会議

（平成17年8月1日～5日）

### ・International Symposium on Biological Membrane Transport 2005（平成17年8月8日～10日）

### ・平成17年度第1回排出蛋白研究会（平成17年10月14日）

### ・第1回産研—韓国忠南国立大学共同シンポジウム「先端材料科学」

（平成17年11月1日～2日）

### ・第4回21世紀 COE プログラム「新産業創造指向インターナノサイエンス」国際シンポジウム

（平成17年11月18日～19日）

### ・第61回学術講演会

教職員、学生による材料・情報・生体に関する最新の研究成果をポスターセッションにより発表するとともに「先端融合研究と知の創成」と題するシンポジウムを開催し、7件の講演（うち1件は招待講演）を実施した。平成17年11月29日・当研究所講堂

### ・平成17年度第2回排出蛋白研究会（平成18年1月27日）

### ・第4回産業科学ナノテクノロジーセンター国際シンポジウム

今年度のナノテクノロジーセンター国際シンポジウムは、全学の組織であるナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構が主催する国際シンポジウムと共催する形で、「阪大ナノサイエンスナノ

テクノロジー国際シンポジウム」と題して、平成18年1月30日～2月1日の3日間、銀杏会館において実施された。シンポジウムには学外招待講演者12名を含む44件の口頭発表と、約60件のポスター発表があった。3日間合計で250名近い参加者があった。特に、最終日の午後に部局横断型連携、国際連携などについて情報交換・意見交換するために特別セッション（Perspective toward Collaboration and Cooperation）を開催した。

- ・第9回産研国際シンポジウム（平成18年2月8日～9日）
- ・平成17年度第3回排出蛋白研究会（平成18年3月17日）

## ②研究所間交流プログラム

平成17年度は以下のとおり研究所間交流が行われた。

- ・大阪大学産業科学研究所・東北大学多元物質科学研究所  
（平成17年11月4日）
- ・大阪大学産業科学研究所・東京大学生産技術研究所  
（平成17年11月14日～15日）
- ・大阪大学産業科学研究所・東京工業大学資源化学研究所 研究所間交流会  
（平成17年12月7日～8日）
- ・北海道大学電子科学研究所・大阪大学産業科学研究所 研究所間交流会  
（平成17年12月8日～9日）
- ・大阪大学産業科学研究所・東北大学電気通信研究所  
（平成18年1月26日～27日）
- ・大阪大学産業科学研究所・東北大学金属材料研究所  
（平成18年3月27日～28日）

上記以外にも、外来講師を迎えての講演会、セミナーも随時開催しており、それらの合計は74件（うち外国人を講師に迎えてのものは34件）であった。

（開催日）	（講 師）	（演 題）
平成17年		
4月 8日	Maurice Goeldner （Louis Pasteur 大学 Strasbourg 教授）	Photochemical Control of Protein Activities
4月11日	Micael L. Klein （米国ペンシルバニア大学 教授）	Coarse grain models for the simulation of Soft Matter and Biomaterials
4月25日	SOONTHORNPHISAJ Nuanwan （タイ Kasetsart University 助教授）	Feature-Based Ensemble Classifiers Using Naive Bayes for Web Pages Classification
5月16日	上野 俊吉 （東京工業大学総合理工学研究科 研究員）	機能性酸化物材料の開発研究
5月17日	鈴木 謙爾 （財団法人特殊無機材料研究所、東北大学 名誉教授）	非晶質物質の中性子線構造解析



5月27日	高木 克彦 (名古屋大学工学研究科 教授)	無機ナノ空間へのチタニア複合化とその光触媒特性
5月27日	手老 省三 (東北大学多元物質科学研究所 教授)	可視光応答光触媒の電荷分離状態
5月27日	平井 隆之 (大阪大学基礎工学研究科 教授)	ナノ粒子およびナノ微細構造光触媒・光機能材料の合成と機能
5月27日	白鳥 世明 (慶應義塾大学理工学部 教授)	酸化チタンエレクトロスピンナノファイバーを用いた色素増感太陽電池
5月27日	鳥本 司 (名古屋大学工学研究科 教授)	光化学反応を用いる単分散金属カルコゲナイドナノ粒子単分散化と光機能材料への応用
5月27日	和田 雄二 (大阪大学工学研究科 助教授)	ナノハイブリッド化学による光機能創製—分子あるいはナノ材料単独では不可能な機能に挑戦する
5月27日	山岸 皓彦 (東京大学 教授)	コレステリック相を誘起する光機能性キラロドーパン錯体の合成
5月27日	佐藤 治 (九州大学先導物質化学研究所 教授)	光応答性フォトニック結晶
5月27日	坂口 浩司 (静岡大学 助教授)	電気化学エピタキシャル重合で作る単一分子細線
5月27日	坂本 昌巳 (千葉大学 教授)	結晶化による軸不斉制御と光不斉反応の開発
5月28日	川東 利男 (九州大学理学院 教授)	フォトクロミック有機—無機ハイブリッド構造体の創製
5月28日	横山 泰 (横浜国立大学 教授)	DNA をマトリックスとするフォトクロミズム
5月28日	久枝 良雄 (九州大学工学研究院 教授)	ビタミン B <sub>12</sub> -TiO <sub>2</sub> ハイブリッド触媒の光反応特性
5月28日	唐津 孝 (千葉大学 教授)	界面を利用した有機ケイ素化合物の構造制御と光誘起電荷・エネルギー移動機構
5月28日	石黒 勝也 (山口大学理学研究科 教授)	一電子を貯蔵するための有機分子の設計と合成
5月28日	池田 浩 (東北大学 助手)	開殻型分子の熱発光と新規有機 EL への展開
5月28日	平川 和貴 (静岡大学 助教授)	光化学的活性酸素生成反応による生体分子の損傷機構
5月28日	三ツ石 方也 (東北大学多元物質科学研究所 助教授)	金属ナノ粒子と高分子ナノシートによるハイブリッドナノ集積体の構築
5月28日	堀内 宏明 (群馬大学 助手)	側鎖の光異性化によるポリシラン主鎖構造の制御

5月28日	荒木 保幸 (東北大学 助手)	ロタキサン内光誘起電子移動反応に及ぼすロタキサン骨格の影響
5月28日	甲谷 繁 (金沢大学 助手)	銀担持 BiVO <sub>4</sub> 光触媒から発生する活性酸素種:アルキルフェノール分解に対する役割について
5月28日	由井 樹人 (名古屋大学 助手)	ナノ構造無機-無機複合膜界面における光誘起電子移動
5月28日	白上 努 (宮崎大学 助教授)	粘土層上に吸着したアンチモンポルフィリン-有機色素間の光誘起電子移動反応
5月28日	網本 貴一 (九州大学理学研究院 講師)	アゾール環を有する 2-ニトロベンジリデンシッフ塩基の結晶表面での光反応
5月28日	前多 肇 (大阪府立大学工学研究科 助手)	シリル基およびアルキニル基をもつナフタレンおよびピレン誘導体の光化学的特性
7月20日	Yves Rubin (米国 University of California, Los Angeles 教授)	The Inside and Out of Fullerene Chemistry
8月11日	Hendrik W. van Veen (英国ケンブリッジ大学 上級講師)	Novel insights into the mechanisms of ATP-binding cassette multidrug transporters
8月12日	Vassilis Koronakis (英国ケンブリッジ大学 教授)	“Bypassing the periplasm” – Mechanism and structural studies of the tripartite type I engines for drug efflux and protein export
8月12日	Robert H. Edwards (米国 UCSF 教授)	The dendritic release of neurotransmitter
8月19日	Chien-Tien Chen (国立台湾師範大学 教授)	New Dimensions of Vanadyl and Oxometallic Complex in Catalysis and Catalytic Site-selective DNA Photocleavages
8月26日	Chien-Tien Chen (国立台湾師範大学 教授)	Dibenzosubereurene and Aza-based Templates in Catalysis, Chirochromic Optical Switches, and OLED Applications
9月 2日	林田 英樹 (エヌ・イー ケムキャット株式会社)	投資判断と投資意志決定
9月 6日	上羽 牧夫 (名古屋大学 助教授)	結晶成長基礎講座
9月 7日	Michael M. Haley (米国 University of Oregon 教授)	Carbon-rich pi-Electronic Structures for Novel Applications
9月 9日	森山 芳則 (岡山大学薬学部 教授)	哺乳類における新しいタイプのトランスポーター
9月20日	Michael M. Haley (米国 University of Oregon 教授)	Carbon-rich pi-Electronic Structures for Novel Applications

9月26日	上羽 牧夫 (名古屋大学 助教授)	結晶成長基礎講座
9月26日	Jens K. Nørskov (Center for Atomic-scale Materials Physics (CAMP) Department of Physics, Technical University of Denmark 教授)	Heterogeneous catalysis from first principles
9月28日	上羽 牧夫 (名古屋大学 助教授)	結晶成長基礎講座
9月28日	千田 憲孝 (慶應義塾大学理工学部 教授)	生物活性天然物の全合成研究－糖質変 換によるアプローチ
9月29日	Michael M. Haley (米国 University of Oregon 教授)	Chemistry of Metallabenzenes and Valence Isomers: New Ligands, New Metals, New Insights
11月10日	Michiel Sprik (英国ケンブリッジ大学 教授)	DENSITY FUNCTIONAL SIMULATION OF REDOX REACTIONS IN SOLUTION
11月11日	Michiel Sprik (英国ケンブリッジ大学 教授)	DENSITY FUNCTIONAL COMPUTATION OF ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA IN SOLUTION
11月14日	Byeang Hyeon Kim (POSTEC, Korea 教授)	Chemical Modification of Nucleic Acid
11月14日	平塚 浩士 (群馬大学工学研究科 教授)	有機ケイ素化合物の励起状態動力学
11月14日	山路 稔 (群馬大学工学研究科 教授)	ビーム誘起結合解離反応
11月15日	Cornelia Bohne (カナダ University of Victoria 教授)	Photochemistry using Supramolecular Systems
11月16日	Werner Nau (ドイツ International University Bremen 教授)	Flexibility of Biomolecules by Fluorescence and Advancing New Screening Technologies
11月21日	Nathan Newman (米国アリゾナ州立大学 教授)	Development of ferromagnetic III-N semiconductor materials for spintronic applications
11月30日	John A. Robinson (チューリッヒ大学有機化学研究所 教授)	Protein Epitope Mimetics in Inhibitor Design
12月6日	查 紅彬 (北京大学情報科学センター 教授)	3D modeling and face animation
12月14日	Ung Chan Yoon (Department of Chemistry, Pusan National University 教授)	SET-Promoted Photocyclization Reactions of Silicon Substituted Polydonor-Phthalimides
12月19日	Ferdi Aryasetiawan (産業技術総合研究所計算科学研究部門 主任研究員)	Beyond the Local Density Approximation: The GW method I Beyond the Local Density Approximation: The GW method II

1 2 月 2 0 日	Ferdi Aryasetiawan (産業技術総合研究所計算科学研究部門 主任研究員)	Merging first-principles and model approaches Determining Hubbard U from first-principles
平成 1 8 年		
2 月 2 日	Jochen Blumberger (米国ペンシルバニア大学 研究員)	Computation of redox properties of transition metal ions in aqueous solution and proteins using ab initio MD
2 月 6 日	Hak-Min Kim (韓国材料・機械研究所 所長)	R & D Activities of KIMM
2 月 6 日	Bo-Young Hur (韓国慶尚大学 教授)	Recent Development of Foamed Metals
2 月 8 日	Young Do Kim (韓国漢陽大学 教授)	Fabrication and Consolidation Behavior of W-Cu Nanocomposite Powder
2 月 9 日	Miguel Angel Miranda Alonso (Instituto de Tecnologia Quimica UPV-CSIC, Universidad Politecnica de Valencia 教授)	Cycloreversion of oxetane radical ions
2 月 1 0 日	Peter Sturm (INRIA Rhone-Alpes)	Generic Models and Algorithms for Omnidirectional Vision
2 月 2 4 日	B.S. Murty (インド工科大学 教授)	Nanocomposites by Non-equilibrium Processing
3 月 1 3 日	Silvia Picozzi (ラクリア大学 助手)	Towards Si-based spintronics: a first-principles overview on Mn-doped group IV semiconductors
3 月 1 3 日	Hannes Jonsson (アイスランド大学 教授)	Prediction of material properties using DFT calculations: Some successes and failures - as well as improvements with a self-interaction correction
3 月 1 3 日	遠藤 潤二 (エフケー光学研究所 主任研究員)	位相計測の原理と応用
3 月 1 3 日	山下 俊 (東京理科大学工学研究科 助教授)	透明ポリイミドの合成と光・電子線照射 による屈折率制御
3 月 1 3 日	大坪 徹夫 (広島大学工学研究科 教授)	有機電界トランジスター (OFET) 材料の 最近の進歩
3 月 1 3 日	小嶋 拓治 (日本原子力研究開発機構量子ビーム 応用研究部門 研究主席)	電子ビームを用いた環境保全技術
3 月 1 3 日	山本 樹 (高エネルギー加速器研究機構物質構 造科学研究所 助教授)	KEK-PF における挿入光源の開発

3月20日 Peter Henderson  
(英国リーズ大学 教授)

The molecular mechanisms, structure and  
regulation of membrane transport proteins  
in microbes and man

## 6) 広報活動

当研究所では、広報活動の一環として次の出版物を発行した。

- ・産業科学研究所要覧 (和・英文併記) (2005)
- ・Memoirs of the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University Vol. 6 2 (2005)
- ・年次報告書 (平成16年度)
- ・産研ニュースレター (年3回発行)
- ・産研テクノサロン 講演録・資料 (平成17年度)

「産研ホームページ」も開設しており、産研ニュースレター等を見ることが出来る。

(URL:<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp>)

## 7) 受賞状況 (平成17年1月2日～平成18年1月1日)

- |        |  |
|--------|--|
| 後藤 洋臣  | ベストポスター賞 (表面科学とナノテクノロジーに関する国際会議)   |
| 弘津 禎彦  | 谷川・ハリス賞 (日本金属学会)   |
| 石丸 学   | 奨励賞 (社団法人日本顕微鏡学会)  |
| 平田 秋彦  | 奨励賞 (社団法人日本金属学会)   |
| 川合研究室  | TEPIA 優秀作品賞 (財団法人機械産業記念事業財団)   |
| 川合研究室  | 第43回日本産業映画・ビデオコンクール経済産業大臣賞 (社団法人日本産業映画協議会・毎日新聞社)                                     |
| 元田 浩   | 研究会優秀賞 (人工知能学会)  |
| 鷲尾 隆   | 研究会優秀賞 (人工知能学会)  |
| 中谷 和彦  | 日本IBM科学賞 (日本アイ・ビー・エム株式会社)  |
| 家 裕隆   | 研究企画賞 (社団法人有機合成化学協会)   |
| 溝口 理一郎 | 大川出版賞 (財団法人大川情報通信基金)   |
| 溝口 理一郎 | 研究会優秀賞 (人工知能学会)  |
| 來村 徳信  | 人工知能学会全国大会優秀賞 (人工知能学会)   |
| 谷澤 克行  | 日本バイオベンチャー大賞・文部科学大臣賞 (フジサンケイビジネスアイ)  |
| 黒田 俊一  | 日本バイオベンチャー大賞・文部科学大臣賞 (フジサンケイビジネスアイ)  |
| 黒田 俊一  | 中国地域産学官連携功労者表彰大学発ベンチャー功労賞 (中国経済産業局)  |
| 西野 邦彦  | Young Scientist Award (Science 誌・米国科学振興協会・GE Healthcare)                             |
| 平川 秀忠  | Student Travel Grant Award (105th American Society for Microbiology General Meeting) |
| 井上 雅博  | ICEP Awards Outstanding Paper of the 2004 Conference, (エレクトロニクス実装学会)                 |

### 3. 教育への関与 (平成17年度)

#### 1) 大学院研究科・専攻担当

当研究所の教員は、大阪大学大学院理学研究科・工学研究科・基礎工学研究科・薬学研究科・情報科学研究科・生命機能研究科に所属し、各専攻の大学院生の講義および研究指導を行っている。

(研究科)	(専攻)	(担当教員)				
理 学	物理学	教授	田川精一			
		教授	谷村克己			
		教授	松本和彦			
		教授	田畑 仁			
		教授	真嶋哲朗			
		教授	弘津禎彦			
			教授	磯山悟朗	助教授	加藤龍好
			教授	朝日 一	助教授	長谷川繁彦
					助教授	井上恒一
			教授	吉田 博	助教授	森川良忠
					助教授	白井光雲
		化 学	教授	川合知二	助教授	松本卓也
			教授	小林 光	助教授	高橋昌男
			教授	中谷和彦		
			教授	加藤修雄	助教授	大神田淳子
			教授	笹井宏明	助教授	鬼塚清孝
					助教授	鈴木健之
		生物科学	教授	谷澤克行	助教授	黒田俊一
					助教授	岡島俊英
	工 学	知能・機能創成工学	教授	菅沼克昭	助教授	奥 健夫
教授			弘津禎彦	助教授	石丸 学	
マテリアル生産科学		教授	中嶋英雄	助教授	鈴木進補	
		教授	安蘇芳雄	助教授	兼田隆弘	
		教授	真嶋哲朗	助教授	藤塚 守	
応用化学					助教授	川井清彦
					助教授	関野 徹
		教授	田川精一	助教授	関 修平	
				助教授	古澤孝弘	
生命先端工学		教授	野地博行			
精密科学・応用物理学		教授	岩崎 裕	助教授	須藤孝一	
電気電子情報工学		教授	朝日 一	助教授	長谷川繁彦	

	教授	元田 浩	助教授	鷲尾 隆
	教授	溝口理一郎	助教授	來村徳信
環境エネルギー工学	教授	谷村克己	助教授	田中慎一郎
	教授	磯山悟朗	助教授	誉田義英
	教授	吉田陽一		

基礎工学	物質創成	教授	松本和彦	助教授	井上恒一
		教授	吉田 博	助教授	森川良忠
				助教授	白井光雲
		教授	川合知二	助教授	田中秀和
		教授	谷村克己	助教授	金崎順一
		教授	田畑 仁		
	システム創成	教授	溝口理一郎		
		教授	八木康史		
薬学	分子薬科学	教授	山口明人	助教授	村上 聡
情報科学	情報数理学	教授	沼尾正行	助教授	栗原 聡
		教授	溝口理一郎		
	コンピュータサイエンス	教授	八木康史	助教授	向川康博
生命機能		教授	谷澤克行		
		教授	川合知二		
		教授	野地博行	助教授	和田 洋

## 2) 大学院担当授業一覧

(研究科)	(科目)	(担当教員)
理学	ナノプロセス・物性・デバイス学	田川精一、谷村克己、松本和彦、朝日 一、田畑 仁
	超分子ナノバイオプロセス学	真嶋哲朗
	ナノ構造・機能計測解析学	弘津禎彦
	放射光物理学	磯山悟朗
	物性理論 I	吉田 博、森川良忠
	物性理論セミナー I	森川良忠
	物性理論セミナー II	吉田 博、白井光雲
	物性理論特別セミナー	吉田 博、森川良忠、白井光雲
	計算機ナノマテリアルデザインチュートリアル	吉田 博、森川良忠、白井光雲
	半導体セミナー II	朝日 一、長谷川繁彦
	半導体特別セミナー	朝日 一、長谷川繁彦
	放射光セミナー	磯山悟朗、井上恒一、加藤龍好
	放射光特別セミナー	磯山悟朗、井上恒一、加藤龍好

構造物性化学	川合知二
半導体化学	小林 光
有機金属化学	鬼塚清孝、鈴木健之
構造物性化学セミナーⅠ	川合知二、松本卓也
構造物性化学セミナーⅡ	川合知二
半導体化学セミナーⅠ	小林 光、高橋昌男
半導体化学セミナーⅡ	小林 光
有機金属化学セミナーⅠ	中谷和彦、笹井宏明、鬼塚清孝
有機金属化学セミナーⅡ	中谷和彦、笹井宏明、鬼塚清孝
機能性分子化学セミナーⅠ、Ⅱ	笹井宏明
ゲノム化学	中谷和彦
ゲノム化学セミナーⅠ、Ⅱ	中谷和彦
ゲノム化学特別セミナー	中谷和彦
合成有機化学セミナーⅠ、Ⅱ	加藤修雄、大神田淳子
構造物性化学特別セミナー	川合知二
半導体化学特別セミナー	小林 光
合成有機化学特別セミナー	加藤修雄、大神田淳子
機能性分子化学特別セミナー	笹井宏明
生体機能物質学Ⅰ	黒田俊一
生体機能物質学Ⅱ	谷澤克行
生体機能物質学セミナー	谷澤克行、黒田俊一、岡島俊英
生体機能物質学特別セミナー	谷澤克行、黒田俊一、岡島俊英

---

工 学	電子機能分子化学	安蘇芳雄、兼田隆弘
	励起反応化学特論	真嶋哲朗、藤塚 守
	分子創成化学ゼミナール	真嶋哲朗、安蘇芳雄、兼田隆弘、藤塚 守
	分子創成化学研究課題企画ゼミナール	真嶋哲朗、安蘇芳雄、兼田隆弘、藤塚 守
	分子創成化学先端研究情報ゼミナール	真嶋哲朗、安蘇芳雄、兼田隆弘、藤塚 守
	光物性・光エレクトロニクス	朝日 一、長谷川繁彦
	電気電子情報工学セミナー	朝日 一、元田 浩、長谷川繁彦、 鷺尾 隆
	電気電子情報工学演習・実演	朝日 一、元田 浩、長谷川繁彦、 鷺尾 隆
	電気電子情報工学特別講義Ⅳ	朝日 一、長谷川繁彦
	先端エレクトロニクスデバイス工学特論Ⅱ	朝日 一、長谷川繁彦
	量子分子工学特論	田川精一、関 修平、古澤孝弘
	複合材料工学特論	関野 徹
	物質化学ゼミナール	田川精一、関野 徹
	物質化学研究課題企画ゼミナール	田川精一、関野 徹、関 修平、



物質化学先端研究情報ゼミナール	古澤孝弘 田川精一、関野 徹、関 修平、 古澤孝弘
生体応答科学	野地博行
応用生物学ゼミナール 1, 2	野地博行
量子分子デバイス	岩崎 裕、須藤孝一
応用物理学演習 1, 2	岩崎 裕、須藤孝一
応用物理学実験	岩崎 裕、須藤孝一
応用物理学特別ゼミナール 1, 2	岩崎 裕
応用物理学ゼミナール	岩崎 裕、須藤孝一
表面・界面工学	奥 健夫
創成工学演習	菅沼克昭
創成工学ゼミナール	菅沼克昭
材料設計・デバイス工学特論	菅沼克昭
創成工学ゼミナール (Dr)	菅沼克昭
材料設計特論	中嶋英雄、鈴木進補
極微構造解析学	弘津禎彦、石丸 学
マテリアル科学実験	弘津禎彦、中嶋英雄、石丸 学
放射線・量子ビーム工学	吉田陽一、菅田義英
量子ビーム化学	吉田陽一
情報通信システム工学論	元田 浩、鷲尾 隆
データマイニング工学	元田 浩、鷲尾 隆
知識工学論	溝口理一郎、來村徳信
電子工学セミナー	溝口理一郎、來村徳信
電子工学実験	溝口理一郎、來村徳信
電子工学演習	溝口理一郎、來村徳信
知識処理工学特論	溝口理一郎、來村徳信
原子力工学演習	谷村克己、磯山悟朗
原子力工学セミナー 1	磯山悟朗、谷村克己
原子力工学セミナー 2	磯山悟朗、吉田陽一
放射光物理学	磯山悟朗
ナノ工学	谷村克己

---

基礎工学	半導体物性	井上恒一
	物質設計	吉田 博、川合知二、白井光雲
	機能材料特論	吉田 博
	物性理論特論	森山良忠
	強相関電子機能特論	田畑 仁
	ゼミナール I、II	川合知二、吉田 博、松本和彦、田畑 仁

	井上恒一
先端物質機能科学特論	田畑 仁、谷村克己
微小物質光学応答	谷村克己
物理系研究 I、II	川合知二、吉田 博、松本和彦、田畑 仁 井上恒一、森川良忠
知的学習制御理論	溝口理一郎
ゼミナール I、II	溝口理一郎
システム人間系研究 I、II	溝口理一郎

---

薬 学	細胞生物学ゼミナール II	山口明人
	細胞生物学特別演習	山口明人
	生物薬学特論 I	山口明人
	生物薬学特論 I、ゼミナール I	山口明人

---

情報科学	情報数理学セミナー I、II	沼尾正行、栗原 聡
	情報数理学演習 I、II	沼尾正行、栗原 聡
	知能システム概論	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンスセミナー I	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンスセミナー II	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンス演習 I	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンス演習 II	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンス研究 I	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンス研究 II	八木康史、向川康博
	アルゴリズム論	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンス基礎論	八木康史、向川康博
	コンピュータサイエンスインターシップ	八木康史、向川康博
	コンピュータビジョン	八木康史、向川康博
	情報数理学概論	溝口理一郎、沼尾正行、栗原 聡
	知能と学習	沼尾正行
	行動計画知能論	栗原 聡
	知能アーキテクチャ	沼尾正行、栗原 聡

---

生命機能	理工医学 II F	谷澤克行
	理工医学セミナー II F	谷澤克行
	理工医学特別セミナー F	谷澤克行

### 3) 大学院生の受入数

(研究科)	(専攻)	(博士前期)	(博士後期)	(小計)
理 学	物理学	8	4	12
	化 学	28	15	43
	生物科学	1	4	5
(小 計)		37	23	60
工 学	応用化学	21	13	34
	精密科学・応用物理学	4	1	5
	環境・エネルギー工学	7	1	8
	電気電子情報工学	11	9	20
	マテリアル生産科学	8	6	14
	知能・機能創成工学	3	6	9
(小 計)		54	36	90
基礎工学	物質創成	17	6	23
	システム創成		1	1
(小 計)		17	7	24
薬 学	応用薬学	8	4	12
(小 計)		8	4	12
情報科学	情報数理	8	4	12
	コンピュータサイエンス	6	4	10
(小 計)		14	8	22
生命機能		5		5
(小 計)		5		5
合 計		135	78	213

### 4) 学部、共通教育担当授業一覧（平成17年度）

理 学	放射光物理学	磯山悟朗
	物理学セミナー1	朝日 一、長谷川繁彦
	物理学セミナー2	磯山悟朗、加藤龍好
工 学	固体化学	川合知二
	量子線物理学	谷村克己
基礎工学	セラミックス材料学	菅沼克昭
	固体電子論B	吉田 博
	知識工学	八木康史、向川康博
	計算機援用工学B	八木康史、向川康博
	情報科学ゼミナールA	八木康史、向川康博
	情報科学ゼミナールB	八木康史、向川康博
	プログラミングC	佐川立昌

	情報科学実験C		佐川立昌
	先端科学技術セミナー	物性物理工学の最前線	田畑 仁、吉田 博
	セラミックス物性		川合知二
薬学	薬学特論V		山口明人
	薬学概論		山口明人
共通教育	基礎教育セミナー	生活の中の有機化学	加藤修雄、真嶋哲朗、安蘇芳雄 笹井宏明、中谷和彦
		ナノサイエンスと量子機能	朝日 一、岩崎 裕、吉田 博、 松本和彦、井上恒一、白井光雲、 長谷川繁彦
		分子と生命	谷澤克行、黒田俊一、岡島俊英 立松健司
		知能とコンピュータ	溝口理一郎、元田 浩、 八木康史、沼尾正行、來村徳信、 鷺尾 隆、向川康博、栗原 聡
特別科目		新しい物質の科学	川合知二、松本和彦、弘津禎彦
基礎教育科目		物理学概論 I	谷村克己、田中慎一郎
		物理学概論 II	朝日 一
		熱学・統計力学要論	磯山悟朗、加藤龍好
		化学要論	加藤修雄
		基礎有機化学	笹井宏明、鈴木健之
		電磁気学要論	吉田 博
		化学概論	真嶋哲朗、安蘇芳雄
		分子化学A	田川精一、関 修平

## 4. 国際交流

### 1) 活動状況

当研究所では、国際交流の推進が研究所の活動にとってひとつの重要な要因であるという認識にたつて、平成2年(1990)から国際交流推進委員会を設置した。委員会は、教授3名、助教授3名及び当研究所から選出の学内国際交流委員会委員から成っており、国際交流の推進に中心的な役割を果たしている。

当研究所は、外国研究機関と学術交流協定を結んでおり、シンポジウム・講義の実施、研究者等の交流、情報交換などを行っている。

平成17年度は、協定締結機関は合計13機関となった。

ドイツ	マグデブルグ・オットーフォンゲーリック大学自然科学部	平成6(1994).10.18～
米国	メリーランド大学カレッジパーク校	平成9(1997).12.15～
韓国	釜慶大学校基礎科学研究所	平成11(1999).2.26～
ドイツ	ユーリッヒ研究センター	平成13(2001).1.1～
英国	ユニバーシティカレッジロンドン	平成15(2003).9.26～

韓国	漢陽大学産業科学研究所	平成 16(2004).2.11～
韓国	慶尚大学校工科大学	平成 16(2004)8.27～
韓国	釜山国立大学校自然科学大学	平成 16(2004)10.29～
韓国	忠南国立大学校自然科学大学	平成 16(2004)11.26～
台湾	国立台湾大学理学部	平成 17(2005)2.20～
米国	パシフィックノースウエスト国立研究所	平成 17(2005)3.10～
フランス	国立科学研究センター (CNRS)	平成 17(2005)5.18～
ドイツ	アーヘン工科大学	平成 17(2005)9.5～

当研究所に所属する外国人は、平成 18 年 3 月 31 日現在で合計 64 名であり、その内訳は助教授（特任助教授（常勤）含む）1 名、助手（特任助手（常勤）含む）6 名、外国人研究員 1 名、非常勤職員 29 名、研究生 6 名、大学院博士課程 15 名、修士課程 6 名である。

国別では次のとおりである。

韓国（21）、中国（13）、インド（11）、ベトナム（6）、エジプト（2）、モンゴル（2）、 Bangladesh（2）、ルーマニア（1）、イギリス（1）、台湾（1）、アイスランド（1）、タイ（1）、フィリピン（1）、モロッコ（1）

## 2) 国外との研究者往来（平成 17 年度）

教員の海外出張は、合計 211 件であった。訪問先は、米国、韓国、フランス、中国、カナダ、ドイツその他の多岐に渡っている。経費面では、科学研究費によるものが 76 件で、奨学寄附金が 19 件、その他によるものが 116 件であった。

国外から当研究所を訪問した研究者は合計 56 名であり、内訳は次のとおりである。

米国（27）、韓国（10）、ドイツ（5）、ポルトガル（3）、フランス（2）、ポーランド（2）、シンガポール（2）、カナダ（1）、オランダ（1）、オーストラリア（1）、中国（1）、モンゴル（1）

## 5. 産業界との交流

共同研究、受託研究、技術相談など当研究所と産業界との交流が、各教員によって個別に活発に行われている。これに加えて研究所として平成10年度から「産研テクノサロン」を新設した。これは財団法人産業科学研究協会との共同事業である。企業の経営者および、技術者と当研究所の研究者の定期的な交流の場をつくり、研究成果を産業界の人に広く詳しく知ってもらおうと同時に産研側も産業界の抱えている問題を知り、研究テーマの発掘に役立てようというものである。この趣旨に賛同する企業に会員になってもらい、継続的に交流を行っている。平成17年度は4回の会合をもった。

### ・第1回 平成17年 6月28日(火)

「産研の現状と産学官連携の目指す方向」 所長 川合 知二

「東京大学におけるナノエレクトロニクス研究と産学官・大学連携」

東京大学生産技術研究所教授 荒川 泰彦

「我が国の先端大型施設整備の今後の方向性について」

文部科学省研究振興局研究環境・産業連携課研究成果展開企画官 室谷 展寛

「大阪大学における知的財産本部の活動について」 大阪大学知的財産本部特任教授 藤澤 幸夫

「米国から見る日本の大学発ベンチャー」 特任教授 千田 一貴

### ・第2回 平成17年 9月 2日(金)

「ユビキタスセンサーネットワーク」 助教授 栗原 聡

「Webカメラとロボット：組込用OS、電源、制御、センシング」

株式会社ブレインズ取締役 福田 昌宏

「リスクマイニング：リスク回避のためのデータマイニング技術」 教授 沼尾 正行

「全方位サーベイランス—人の追跡と認証—」 教授 八木 康史

「監視カメラによる人物行動認識の実用技術」

三菱電機株式会社先端技術総合研究所主席研究員 橋本 学

京都大学客員教授 鷺見 和彦

### ・第3回 平成18年 2月 6日(月)

「量子ビーム研究開発・利用の促進方策について—知のフロンティアを拓き・先端産業をイノベーションする多彩なビーム利用の可能性—」 文部科学省量子放射線研究推進室室長 斎藤 尚樹

「量子ビームの機能性材料への応用」 助教授 関 修平

「次世代リソグラフィと量子ビーム応用」 助教授 古澤 孝弘

「加速器と新しい医療応用」 教授 吉田 陽一

「量子ビーム応用のための基盤研究」 教授 真嶋 哲朗

「陽電子ビームの産業応用」 助教授 誉田 義英

「産研産学連携室の活動」 特任教授(常勤) 清水 裕一

### ・第4回 平成18年 3月 6日(月)

「多点制御型不斉触媒の開発」 教授 笹井 宏明

「らせんキラリティーを有するポリイソシアニドの精密合成と機能」 助教授 鬼塚 清孝

「液クロ法による光学異性体分離」

ダイセル化学工業株式会社筑波研究所主任研究員 大西 敦

平成12年度より当研究所の技術シーズを公開して関心のある企業の参加で研究会を組織して事業化を目指す目的で「新産業創造研究会」を設置した。17年度は、排出トランスポーターから創薬を考える研究会、半導体新規化学プロセス研究会、ポーラスマテリアル研究会の3研究会で各3回、総計9回開催した。

## 6. まとめ（課題と展望）

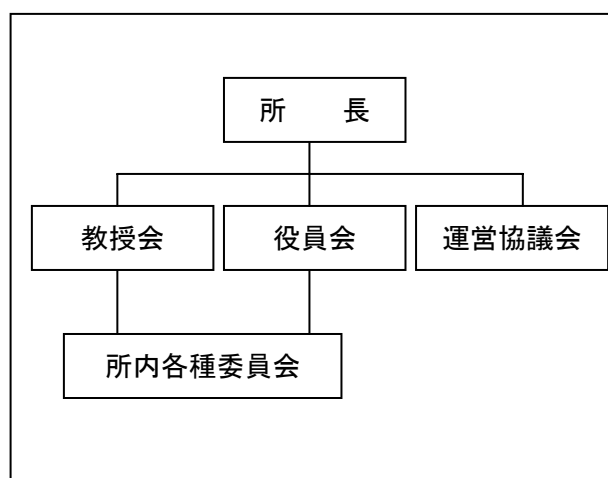
### 1) 組織運営と運営形態

時代の変遷と共に、当研究所では組織や運営形態の改革を行ってきた。平成7年の大部門制への改組に引き続き、平成16年度には国立大学の独立法人化に伴い、研究分野の拡充を行い、平成18年3月31日現在、研究所本体28研究分野、ナノテクノロジーセンター4部門16研究分野で研究を進めている。

当研究所の教員の出身は、理、工、農、薬、基工と多彩であり、ほとんどが他大学の経験者である。教員人事においては、研究業績が最も重要視されており、教授選考は原則として公募で、選考委員会には他部局の専門家が加わるなど厳正な選考が行われている。このようなバラエティーに富んだ人事構成

は当研究所の優れた点であり、今後とも堅持していく方針である。また、平成13年度から人事の流動化の促進と、より競争力の高い研究所の構築を目指して、任期制度を導入することとなり、同年4月1日以降採用の助手から「任期7年、再任可（再任の場合の任期は3年）」として採用することになった。

当研究所の運営については、すべての教授が研究所の運営に関与している。しかし、国立大学の法人化により、迅速な意志決定や将来に向けての戦略などが要求されるため、所長の下に役員会を置き、外部の意見を取り入れる形の運営協議会を設置することで円滑化を図っている。



### 2) 研究の予算、設備、研究活動

時代をリードする研究を目指す当研究所における研究環境の改善は進んでおり、老朽化の著しい第一研究棟の改築という大きな課題は残るものの、平成13年度には第二研究棟、平成15年度にはナノテクノロジー総合研究棟が竣工した。研究設備、装置類については活発な外部資金の導入により比較的恵まれている。

研究活動については、各教員は中核的研究拠点（COE）、戦略創造研究事業などに採用されてきており、大きなスケールの研究が進行している。平成14年度の産業科学ナノテクノロジーセンターの発足以来、ナノサイエンスとナノテクノロジーの研究に積極的に取り組むと共に、21世紀COE拠点「新産業創造指向インターナノサイエンス」として活発な研究をすすめている。

平成17年度から、特別教育研究経費により、東北大学多元物質科学研究所と連携を組み、新産業創造物質基盤技術研究センターが新たに発足し、産業界のニーズに素早く、かつ効率的に還元できる役割を目指している。

### 3) 教育活動

本研究所では約200名の学部生、大学院生が、1つ屋根の下で研究、勉学に励んでいる。特徴的なのは、理学、工学、基礎工学、薬学、生命機能、情報科学など様々な分野の学生を受け入れていることであり、複眼的思考を養うと共に、研究の現場における大学院教育を重視している。また、RAを採用しているため、院生としてさらに研究に密着できる体制となっている。21世紀COEプログラムに基づく国際学会出席援助や著名外国人の招待セミナー、国際シンポジウムなどを通じて院生教育の国際化を図っている。教員においては、産業界の研究者の協力が得られており、バックグラウンドは様々である。また、各教員は学部の教育や共通教育機構の教育にも要請に応じて関与しており、研究現場におけるユニークな教育を行って数多くの研究者を世に送り出している。

### 4) 社会との連携、社会貢献

研究成果は社会に還元してこそ価値が生まれる。学会での発表や役員就任など所員による学界活動は積極的に行なわれているものの、産業界との連携は一般的に個人的な接触が多いというのも現状であるが、当研究所では、産学交流の場として平成10年度から会員制の産研テクノサロンを、平成12年度からは当研究所で生まれた科学技術のシーズを公開し、関心のある企業が参加して事業化を目指す「新産業創造研究会」を設置し、研究会の中から企業化へという方向も出てきている。平成17年度には産学連携室を設置し、さらなる産学連携の強化を目指している。

### 5) 国際交流

当研究所にとって、国際交流は重要な活動の1つである。外国人研究者の受け入れに加え、外国研究機関と学術交流を結ぶことで、国境を越えた交流・情報交換を行っている。平成17年度には、30名の外国人研究者、外国人客員教授や留学生を受入れるとともに、1年に1回国際交流パーティーを開催し、留学生の声を直接聞き、反映できるように努めている。また、平成9年度より当研究所主催で国際会議を開催しており、平成17年度も2回開催した。今後も、当研究所から世界に向けて情報を発信し、外国の研究者と意見交換を行える環境づくりと、グローバルスタンダードを目指す

### 6) 将来計画

平成16年度からの国立大学法人化に伴い、当研究所も少なからず影響を受けたものの、優れた研究成果の創出とその社会還元化を目指す基本的な柱は変わらない。当研究所の将来像については、将来計画委員会において検討を行っており、その年度ごとに明確な将来計画を策定し、中期目標と中期計画にも反映している。

## 産業科学研究所の将来像

### 1) 総論

産業科学研究所においては(1)社会的・経済的ニーズに応じた研究の推進と、(2)長期的なビジョンの上に立った基礎研究を行う。これは科学技術基本法にうたわれている研究推進の基本方向と一致するものである。すなわち「産業に必要な先端的事項を基礎科学及び応用科学の立場で研究し」、同時に



「各専門分野の研究を深化させ異分野にわたる融合学際型研究を推進し」、「新しい研究分野を拓いていける人材を育成していく」。これによって、トップレベルの研究所として世界に発信する。研究課題の項に述べるように、研究体制の機動性とプロジェクトの学際性において特徴を持つ研究を発展させる。さらに、大阪大学の一員として、大学院各研究科との密接な関係を維持しつつ、レベルの高い研究者教育に貢献する。“尊敬される科学”と“役立つ技術”そして“それらを結ぶ21世紀の新しい科学技術”を生み出すのが産業科学研究所である。

## 2) 研究課題

当研究所が対象とする3つの領域「材料」、「情報」、「生体」に属するそれぞれの分野が国内外に類例のない超一流の研究を推進する。同時に、これを踏まえて、3つの領域の融合した研究を行う(異分野間・異部門間の共同研究)。21世紀には分析的な個別科学から統合的な予測の科学が求められる。このような視点から諸分野を融合させた新しい科学を立ち上げ、積極的に推進を図る。異分野の研究室が同じ建物にあり、常に討論する学問的な雰囲気のある産研には新しい融合科学を生み出す素地がある。量子ビーム科学、生命物質科学、生命情報科学、複合材料科学、量子機能科学、分子機能科学、環境科学、知識科学、ヒューマンインタフェース科学、ナノテクノロジー、ナノバイオなどがキーワードとなる。

枠にとらわれず、他部局、他大学、国公立の研究機関、外国の研究機関などとの共同研究を推進し、産業界との目的指向型の共同研究にも参画する。産研が主体となる共同研究は各分野の世界第一級の実績に基づくものであり、さらに次世代の研究者教育に根ざしており、産研の特徴を生かしたものである。

## 3) 運営

「材料」、「情報」、「生体」を対象とするそれぞれの分野の行う超一流の研究、異分野間／異部門間の融合研究、この二つが高い効率で推進される運営体制をとる。人材と予算については基本的な配分と同時に、研究の成果および計画の独創性と先導性を評価した傾斜配分を行う。評価には業績評価委員会の審議を経て教授会が当たる。

社会的インパクトが強く、産研の目玉となるような基礎または応用研究を一定の年限で行うプロジェクトを設け、特別教育研究経費、総長経費や外部資金を活用して人、予算、研究スペースなどの面で全所的に支援する。プロジェクト研究分野の特任教員には任期を設け、また、ポストドクトラルフェローを増員し、レベルの高い研究者の養成に努める。

## 4) 教育、社会的貢献

大学附置研究所としての大きな任務の一つは研究の現場に於いてレベルの高い研究者を養成する事である。産研におけるそれぞれの分野の研究と異分野融合プロジェクトに参画させることによって、大学院生及びポストドクトラルフェローを教育し、次世代の研究者を国内外の大学と産業界に供給する。同時に国内外より研究者を招きセミナーとシンポジウムを開催し研究成果の普及と国際貢献に努める。

20世紀の科学者は専門に閉じこもりがちであり、知識と成果を社会に還元する姿勢に欠けていた。その結果、社会は最終的な工業製品の恩恵は受けてはいるものの、製品を可能にした技術と基礎科学に対する興味と理解とをほとんど示さなかった。これと対応するかのように高校生の理科離れと理工系学生の学力低下が指摘されている。これは次世代の科学と社会の発展にとって好ましい事ではない。このような認識に立ち、産研の各研究分野は所属する大学院研究科の指導教員として大学院教育に積極的に参加する。21世紀には社会人に対するレベルの高い科学教育が必要になることも自明である。これら

に対して、産研の特徴を生かし、積極的に関与する。

#### 5) 産業界との連携

21世紀の産業科学研究所という組織において、産業界との連携は極めて重要であることから、平成17年度に産学連携室を設置した。各分野は基礎研究、応用研究を通じてより積極的に21世紀の産業への貢献を目指す。当研究所としては新産業の芽となる原理的な研究を推進するとともに、研究成果、取得特許、ナノテクノロジー関係の大型装置、材料解析センター等を、ホームページを通して公開し、産業界の利用に供する。また、産研テクノサロンや新産業創造研究会を活性化し、産業界との密接な関係を維持し発展させる。当研究所では、産業界の要求に対処し実質的な関係を積極的に推し進める研究を重点的に支援すると同時に、産業界より客員教授を招きニーズとシーズを通じ産業界との連携をより一層強めていく。

(広報委員)

委員長	(教授)	真嶋哲朗
委員	(教授)	中嶋英雄
	(教授)	吉田博
	(助手)	※江村修一
	(助教授)	田中秀和
	(助手)	※家裕隆
	(助手)	森山甲一
	(助手)	※平田隆弘
	(助手)	※柏木茂
	(助手)	古崎晃司
	(総務課長)	水口修

※は、編集作業に当たった委員

[附1] 各研究部門の組織と活動

[附2] 各附属研究施設の組織と活動

[附3] 共通施設、技術室、事務部の組織と活動

(注) 各研究分野等の所属者については、平成17年度に在籍した者を全て収録した。  
なお、年度途中の異動者については( )書きで、その異動日を表した。

## 〔附 1〕 各研究部門の組織と活動

# 量子機能科学研究部門

## 概要

電子、光子が量子的な振る舞いを顕著に示す舞台を自在に作ることが出来ると、これまでは不可能であった高度な計算や情報処理を行う電子素子、光素子、スピン素子を作ることが可能となる。またこのような性質を織り込んだ材料設計を行うことにより、これまでになかった物性をもった材料を創製することが可能となる。量子機能科学研究部門では、表面物理、電子・光分光法、薄膜・結晶成長、半導体物理、計算物理などをベースとして、主として半導体を中心に、ナノメートルレベルの構造・新材料の設計と創製・評価に関する研究を行い、量子機能を利用した高性能素子や新しいセンサ・メモリ素子の実現を目指している。本研究部門は、「量子分子デバイス」、「光・電子材料」、「半導体量子科学」の実験系3研究分野と、「量子物性」の理論系1研究分野からなっている。

各研究分野が開発している特色ある研究領域・手法は、表面物理、特に半導体表面・界面の原子的および電子的構造、走査プローブ法を用いた表面ダイナミクス、ナノ加工プロセス、シリコン基板上に生体分子などを配列させるプロセス、分子線結晶成長法を中心とした化合物半導体系の材料合成、低次元量子構造の自己組織的形成、電子分光法・フォトルミネセンス法を中心技術とした評価、電気伝導などの電氣的評価、新物質物性予測と創製プロセス開発が可能な第一原理計算、量子シミュレーションなどである。

これらの研究手法を総合すると、半導体から有機超分子、生体分子の広範な材料を用いた多岐にわたる材料設計・合成、ナノ加工が可能なナノファクトリーを形成している。このナノファクトリーを駆使することにより、新物質の創製、高性能デバイス、量子デバイスの開発および超五感・生体指向センサ・メモリの開発に関する研究を推進している。具体的には、電子励起原子移動による半導体中不純物欠陥の制御と物理、ナノスケール磁性半導体によるスピンと電荷の制御と光磁気効果の物質設計、カーボンナノチューブの物性制御とそれを用いた単電子トランジスタの作成、量子ドット・細線の形成と評価、光子と電子波の量子相互作用等の量子物性、量子電子デバイス・量子光デバイス・スピントロニクスデバイスの基礎、バイオ・化学センサの開発などの研究を行っている。併せて、材料、情報、生体の学際的な研究テーマも推進している。

## 成果

- ・シリコン表面トレンチ・金属酸化物表面ナノ構造の熱緩和、ステップダイナミクス
- ・結晶成長や固体中での相分離など非平衡状態における表面・界面構造の挙動に関する研究
- ・走査トンネル顕微鏡誘起発光分光による有機発光材料薄膜などの構造と物性
- ・半導体-半金属混晶 T1 系新半導体の成長と温度安定波長半導体レーザへの応用
- ・室温強磁性半導体の創製とスピントロニクスデバイス応用
- ・窒化物半導体ナノロッドの自己形成と低電界しきい値電子放射特性
- ・カーボンナノチューブの物性制御とバイオセンサー応用
- ・II-VI 族半導体 CdSe 量子構造の形成と評価
- ・第一原理計算による半導体や酸化物を母体とした遷移金属や f 電子系化合物等の新機能性材料やスピントロニクスのためのマテリアル・デバイスデザイン
- ・高効率エネルギー変換材料（太陽電池材料、熱電材料、燃料電池材料）のマテリアルデザイン
- ・電子励起原子移動過程の量子シミュレーション及び新物質創製プロセスデザイン
- ・有機分子エレクトロニクスのための金属-有機物界面の物性予測とマテリアルデザイン

## 量子分子デバイス研究分野

教授	岩崎 裕
助教授	須藤 孝一
助手	足立 敏之
特任助手	Hongwen Liu
博士研究員	Kumaran Shanmugam
大学院学生	栗林 均、後藤 洋臣、宮里 幸司、森影 有貴、阿南 憲法
学部学生	堀 信康、山本 真人
事務補佐員	梅井 文

### a) 概要

21世紀を迎え、より人にやさしくまた高度に情報化された社会の実現が期待され、これらを可能とするデバイスが要求される。こうした要請を念頭に置いて、本研究分野は、一つは、ナノスケールからメソスコピックスケールでの、物のかたちについての科学と、二つめは、ナノスケールの物性について研究している。将来のデバイスでは、無機の半導体、金属、絶縁物に加えて、ソフトな有機分子、タンパク質分子などを組み合わせて使われると考えられ、これらの幅広い物質を対象として実験と理論の両面から研究を行っている。具体的には、シリコンや金属酸化物結晶表面上のナノ構造を制御するための原子ステップの研究、次世代LSIにとって重要な水素アニールによるシリコントレンチの熱緩和とそれに伴う表面ナノ構造の形成の研究、原子間力顕微鏡 (AFM) によるタンパク質の結晶成長に関する研究、および走査トンネル顕微鏡 (STM) - 発光分光法による有機発光素子に関する研究、AFM 陽極酸化を用いたシリコン表面への生体分子の微細パターンニングの研究を行っている。これらの系に共通するナノ～メソスコピックスケールにおける自己組織的な振る舞いに関しても系統的な研究を行っている。

### b) 成果

#### ・金属酸化物結晶表面における2次元構造の熱緩和に関する研究

STM を用いて、 $\text{SrTiO}_3(001)$  表面における2次元ナノスケール構造の熱緩和のダイナミクスについて調べた。STM ナノ加工技術を応用して、 $\text{SrTiO}_3(001)$  表面に2次元ナノ構造を形成し、加熱中のナノ構造の緩和過程をSTMによりリアルタイムで観察した。観察結果を解析した結果、孤立したナノ構造の緩和過程では、吸着子の拡散が律速過程であることが明らかとなった。

#### ・タンパク質結晶成長に関する研究

タンパク質結晶成長における、成長条件と結晶の成長形態の関係を解明することを目的として、卵白リゾチームの正方晶及び斜方晶表面のAFM液中観察を行った。pH7の溶液中で形成したForm I斜方晶のマイクロメートルスケールの針状結晶表面のステップの運動をAFMを用いて観察することに成功した。また、正方晶の4つの{101}面が重なる頂点部分の成長中の形態変化をAFMを用いて観察し、結晶形態の変化のしくみについて調べた。

#### ・高温水素アニール処理を施したシリコン表面の構造に関する研究

シリコン基板上に形成したマイクロメートルスケールの微細構造の緩和過程におけるステップの挙動について研究した。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてトレンチ側壁表面の観察を行い、鋭いコーナー部分が熱緩和により丸められる時の、コーナー付近での原子ステップの挙動を明らかにした。1次元ステップフローモデルに基づいた解析を行い、吸着原子が局所的な粒子数保存則に従いながらテラス上を拡散する場合に、実験で観察されたステップの振る舞いが説明できることを示した。

・ AFM 陽極酸化を用いたシリコン表面への生体分子の微細パターンニング

AFM 探針によるシリコン表面の陽極酸化プロセスを用いて作製したシリコン酸化物パターンをテンプレートとして、タンパク質や DNA 分子の微細パターンニングを行うプロセスを開発した。

・ 走査トンネル顕微鏡誘起発光分光 (STML) による有機発光材料薄膜の構造と物性の研究

STML によるポリフィリン分子の HOMO-LUMO 準位間遷移発光のスペクトルを測定し、基板の貴金属のプラズモン誘起電磁場による分子発光の増強が顕著であることを明らかにした。

[ 原著論文 ]

Scaling Behavior of Island Density in Submonolayer Growth of CaF<sub>2</sub> on Vicinal Si(111), Y. Miyata, K. Sudoh, K. Kametani, and H. Iwasaki: Surf. Sci. 574 (2005) 95-98.

Simulation Method for Buried Oxide Formation of Separation by Implanted Oxygen Structure during Post-Implantation Thermal Annealing, M. Nakao, K. Sudoh, H. Iikawa, H. Iwasaki, and K. Izumi: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 2380-2384.

Scanning Tunneling Microscope (STM)-Excited Molecular Fluorescence from Porphyrin Thin Films, Hongwen Liu, Ryusuke Nishitani, Yutaka Ie, Tatsuo Yoshinobu, Yoshio Aso and Hiroshi Iwasaki: Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L566-L569.

The Light-Addressable Potentiometric Sensor for Multi-Ion Sensing and Imaging, T. Yoshinobu, H. Iwasaki, Y. Ui, K. Furuichi, Yu. Ermolenko, Yu. Mourzina, T. Wagner, N. Nather and M.J. Schöning: Methods., 37 (2005) 94-102.

Development of a Handheld 16 Channel Pen-Type LAPS for Electrochemical Sensing, M.J. Schöning, T. Wagner, C. Wang, R. Otto and T. Yoshinobu: Sensors and Actuators, B 108 (2005) 808-814.

[ 国際会議 ]

Flattening of Micro-structured Si Surfaces by Hydrogen Annealing (Poster), \*R. Hiruta, H. Kuribayashi, R. Shimizu, K. Sudoh, and H. Iwasaki, 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures, Stockholm, Sweden, Jun. 19-23, 2005.

Observation of Si(100) Surface Annealed in Hydrogen Gas Ambient by Scanning Tunneling Microscopy (Poster), \*H. Kuribayashi, R. Hiruta, R. Shimizu, K. Sudoh, and H. Iwasaki, 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures, Stockholm, Sweden, Jun. 19-23, 2005.

Relaxation of Steps on Vicinal SrTiO<sub>3</sub>(001) Surfaces (Poster), H. Goto, K. Sudoh, and \*H. Iwasaki, Scanning Probe Microscopy, Sensors, and Nanotechnology, Cancun, Mexico, Jun. 5-8, 2005.

Positive Patterning of Ferritin Molecules on Si (Poster), K. Shanmugam, T. Yoshinobu, and \*H. Iwasaki, Scanning Probe Microscopy, Sensors, and Nanotechnology, Cancun, Mexico, Jun. 5-8, 2005.



Influence of Step-Step Interaction on Step Thermal Relaxation on SrTiO<sub>3</sub>(001) Surfaces (Poster), \*H. Goto, K. Sudoh, and H. Iwasaki, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Saitama, Japan, Nov. 14-17, 2005.

Morphology of Submonolayer CaF<sub>2</sub> Films on Vicinal Si(111) Surfaces (Poster), \*K. Miyazato, K. Sudoh, and H. Iwasaki, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Saitama, Japan, Nov. 14-17, 2005.

Study of Porphyrin Molecules Adsorbed on Conductive Substrates by STL (Poster), \*H. W. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, T. Yoshinobu, Y. Aso and H. Iwasaki, 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium (ISCOE-2005), Shiga, 9 - 10 March 2005.

Positive Patterning of Ferritin Molecules on Silicon (Poster), \*K. Shanmugam, S. Iida, T. Yoshinobu and H. Iwasaki, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium (ISCOE-2005), Shiga, 9 - 10 March 2005.

Observation of Si (100) Surface Annealed in Hydrogen Gas Ambient by Scanning Tunneling Microscopy (Poster), \*H. Kuribayashi, K. Sudoh, H. Iwasaki, M. Gotoh, R. Hiruta and R. Shimizu, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium (ISCOE-2005), Shiga, 9 - 10 March 2005.

STM-Induced Light Emission from Organic Films, H. Iwasaki, FIFTH OSAKA UNIVERSITY - DLSU SCIENCE RESEARCH WORKSHOP, De La Salle University, Aug. 4, 2005.

Plasmon-enhanced molecular fluorescence by using a STM, H. W. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, M. Nowicki, T. Yoshinobu, K. Sudoh, Y. Aso, H. Iwasaki, Scanning Probe Microscopy, Sensors, and Nanotechnology, Cancun, Mexico, Jun. 5-8, 2005.

Fluorescence of Porphyrin Thin Films on Conductive Substrates by STL, H. W. Liu, R. Nishitani, T. Yoshinobu, K. Sudoh, H. Iwasaki, Y. Ie and Y. Aso, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), Sapporo, July 3-8, 2005.

Alternate current of STM for organic molecules adsorbed metal in terms of equivalent circuit of STM, R. Nishitani, F. Begum and H. Iwasaki, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), Sapporo, July 3-8, 2005.

Molecular Fluorescence of porphyrin molecules from a STM junction (poster), H.W. Liu, Y. Ie, R. Nishitani, Y. Aso, K. Sudoh, H. Iwasaki, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International symposium. November 18-19, 2005, Mie, Japan

Surface plasmon - Enhanced Molecular Fluorescence by STM (invited), H. W. Liu, Chinese Physical Society 2005 Fall (CPS2005), 18-20 September 2005, Wuhan, China

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

岩崎 裕      Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures 2005 (組織委員)

[ 国内学会 ]

日本物理学会	5 件
応用物理学会	2 件
表面科学会	1 件

[ 取得学位 ]

修士 (工学)

後藤 洋臣	SrTiO <sub>3</sub> (001)表面における二次元構造の熱緩和に関する研究
宮里 幸司	Si(111)表面上の CaF <sub>2</sub> 薄膜成長に関する研究
森影 有貴	アモルファス SiO <sub>2</sub> 中における Si ナノ結晶の構造と核形成に関する研究

学士 (工学)

堀 信康	卵白リゾチーム結晶表面構造の温度依存性
山本 真人	CaF <sub>2</sub> 及び Au 膜が共存した Si(111)表面の構造に関する研究

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

若手研究 (B) (2)

須藤 孝一	原子ステップの運動による 3 次元結晶構造物のマクロスケール変形機構の解明	2,100
-------	---------------------------------------	-------

[ 受託研究 ]

岩崎 裕	先端医療振興財団	細胞の 2, 3-D ディスプレイとその次世代分析システムへの展開	5,000
------	----------	-----------------------------------	-------

## 光・電子材料研究分野

教授	朝日 一
助教授	長谷川 繁彦
助手	江村 修一
博士研究員	Shanthi SUBASHCHANDRAN
研究支援推進員	Daivasigamani KRISHNAMURTHY
大学院学生	藤原 淳志、金 武成、崔 誠佑、木村 重哉、内田 夏苗 小林 覚、松野 俊輔、松本 武、藪内 敦、寺山 正敏 船越 政行、山内 祥晃
事務補佐員	菊本 記子、渡邊 明子

### a) 概要

21世紀に大きく展開する科学技術の一つは情報通信に関するものである。情報伝達・処理を担うものは光と電子であり、これにその働きを与える物質・材料である。当研究分野は光・電子さらにスピントロニクスに関連する材料を半導体を中心に研究している。材料研究の4段階すなわち材料設計、材料合成（結晶成長）／加工、材料評価（物性）、デバイス応用について、時期により重点の置きどころは異なるが、一つの流れとして研究を進めている。材料設計は、原子・分子の組み合わせを変えて必要な特性を得る研究を行っている。材料合成／加工は、原子・分子を適当な条件下で基板に入射させる分子線結晶成長法を中心として行っている。材料評価の研究は、電子線やX線、STM、XAFS、Raman 散乱等を用いた構造評価、光の吸収、反射、発光等の光学的評価や電気伝導等の電气的評価、SQUID等の磁性評価などを中心に行っている。デバイス応用については、レーザー等の光デバイス、電界電子放射素子等の電子デバイス、さらにスピントロニクスデバイスの基礎となる研究を行っている。

### b) 成果

#### ・GaN ベース希薄磁性半導体の結晶成長とスピントロニクスデバイス応用

半導体と磁性体という2つの性質を合わせ持つ希薄磁性半導体は新しい機能を発現できる材料として注目されている。当研究室では平成13年度に、世界に先駆けてGaNベースの磁性半導体GaCrNの成長に成功し、室温強磁性を実現した。このGaCrNからは強磁性半導体では初めてのPL発光を観測した。その後、希土類原子を添加したGaGdN, GaEuNにおいても室温強磁性成分のあることを見出した。放射光を用いたXAFS測定によりCr Gd等の磁性原子がGaサイトを置換していることを確認した。平成17年度の大きな成果は、GaCrN/AlN/GaCrNの強磁性半導体／非磁性半導体／強磁性半導体3層構造デバイスを作製しトンネル磁気抵抗効果を観測したこと、また、準安定相の立方晶GaCrNの創製に成功し室温強磁性を観測したことである。

#### ・半導体-半金属混晶タリウム系新半導体の結晶成長とデバイス応用

禁制帯幅（発光波長）が温度によって変化しない新しい材料としてTl系材料TlInGaP, TlInGaAsを平成7年に当研究室が提案し、分子線結晶成長法による結晶成長検討から始めて、物性評価、デバイス応用の研究を行っている。これまでに、TlInGaAs/InP レーザダイオード(LD)でパルス電流注入によるレーザー発振を達成し、発振スペクトルのピーク波長の温度変化が0.06 nm/Kと小さいことを確認している。さらに、TlInGaAsの屈折率の温度依存性を測定し、予想どおり屈折率も温度安定化することを確認した。しきい値電流、発振波長共に温度安定なLD用材料としてTlInGaAs(N)/(Al)GaAsヘテロ構造も提案している。平成17年度には、TlInGaAs/InGaP/GaAsヘテロ構造での室温電流注入レーザー発振を実現した。また、レーザー特性向上のためにTlInPクラッド層を挿入したTlInGaAs/TlInP/InP SCHレーザを作製し、しきい値電流の低減効果、発振ピーク波長の温度安定領域の増大を確認したことである。

#### ・窒化物半導体ナノロッドの成長と電界放出電子源への応用

III-V 族窒化物半導体は、発光素子や高温素子への応用で注目を浴びている材料である。当研究室では、非晶質の石英ガラス基板あるいは金属基板上に多結晶 GaN を成長し、その発光強度が非常に大きいことを示し、多様な応用を提案した。その後、金属基板上多結晶 GaN から良好な電界電子放出特性を得て、電子放射源としての可能性を示した。平成 15 年度には Si 基板上に GaN ナノロッドの形成を試み、しきい値電界  $1.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、電流密度  $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  と極めて良好な電界電子放出特性を得た。平成 16 年度は、表面に AlN 薄層を形成することにより、更に電子放出特性を改善できることを示した。平成 17 年度には、GaN/AlN 超格子構造を成長することにより、ナノロッドの自己形成プロセスを詳細に検討し、電子放出特性に対する最適成長層厚を明らかとした。

#### ・短チャンネル MOSFET のナノ観察と評価

当研究室では、量子ナノデバイス評価法開発として短チャンネル MOSFET 構造断面のナノ構造・特性評価を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により様々な角度から行っている。平成 17 年度は、従来まで行ってきた短チャンネル MOSFET 横断面 (チャンネル長方向) 評価に加えて、縦断面 (チャンネル幅方向) の評価を行い、ソース/ドレイン形状やゲート側面形状のチャンネル幅方向の揺らぎをナノスケールで評価出来ることを示した。

#### ・新機能物質の XAFS 評価

XAFS は従来の回折現象を利用した構造解析法ではなく、分光法を使つての新しい構造解析法である。分光を手段に用いる故、長距離秩序は必要なくアモルファスや微量元素などの配位環境をダイレクトに調べる手段としては、唯一である。その利点を利用して、新機能物質である GaCrN や GaGdN のキー微量元素である Cr や Gd の配位環境を評価した。これらは濃度が比較的低い場合は置換型で混入している事は既に明らかにしたが、最近、GaCrN 中の Cr の周りは Jahn-Teller 変形を起こしている可能性がある事をみいだしつつある。

#### [ 原著論文 ]

Electron field emission from GaN nanorod films grown on Si substrates with native silicon oxides, T. Yamashita, S. Hasegawa, S. Nishida, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 082109-1~082109-3.

Magnetic, optical and transport properties of GaCrN-based ferromagnet/nonmagnet/ferromagnet trilayer structures, M.S. Kim, Y.K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: J. Cryst. Growth 273 (2005) 675-679.

GaN-based diluted magnetic semiconductors for spintronics (Invited), H. Asahi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Emura, S. Shanthi, S. Kimura and S. Hasegawa, Inst. Phys. Conf. Ser.182 (2) (2005) 169-174.

Strongly localized exciton luminescence in Cr doped GaN, S. Shanthi, M. Hashimoto, Y.K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa, N. Hasuike and H. Harima and H. Asahi, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 092102-1~3.

EL emission from TlInGaAs/GaAs quantum well LEDs and LDs, T. Mukai, T. Matsumoto, A. Fujiwara, S. Hasegawa and H. Asahi, Proceedings of 17th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (Glasgow, UK, 2005) pp.TP19-1~4.

Improved light output characteristics of GaAs/InAs short-period superlattice quantum dot light emitting diodes by the insertion of InAlAs current blocking layer and laser operation, T. Shimada, J. Mori, S. Hasegawa and H. Asahi, Proceedings of 17th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, (Glasgow, UK, 2005) pp.TP40-1~4.

Current injection laser operation of GaAs/InAs short-period superlattice/InP(411) quantum dot laser diodes with InAlAs current blocking layer, T. Shimada, S. Hasegawa and H. Asahi, Jpn. J. Appl. Phys. 44(21) (2005) L655-L657.

XAFS Study on Site Occupation of Cobalt and Iron in Z-type ferrite, Ba<sub>3</sub>C0<sub>2-x</sub>Fe<sub>24+x</sub>O<sub>41</sub>, Takashi Nakagawa, Masato Yuya, Takeshi Tachibana, Yukio Takada, Hiroaki Nitani, Shuichi Emura and Takao A. Yamamoto, J. Magn. Magn. Mater. 288 (2005) 366 – 373.

Orbital Ordering in Pr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>:Pr K edge XAFS Study, K. R. Priolkar, V. D. Kulkarni, P. R. Sarode, R. Kumashiro and Shuichi Emura, Physica Scripta, T115 (2005) 442 – 444.

XAFS Study on Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Li-ion Batteries, Yoshinori Arachi, Hironori Kobayashi, Shuichi Emura, Yoshiyuki Nakata, Minoru Tanaka and Takeshi Asai. Physica Scripta, T115 (2005) 577 – 579.

Pseudo Jahn-Teller Effect Observed in Eu@C<sub>60</sub>, Shuichi Emura, Koun Shirai, and Yoshihiro Kubozono, Physica Scripta, T115 (2005) 507 – 509.

Li de-Intercalation Mechanism in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Li-ion Batteries, Yoshinori Arachi, Hironori Kobayashi, Shuichi Emura, Yoshiyuki Nakata, Minoru Tanaka, Takeshi Asai, Kuniaki Tatsumi, and Hiroyuki Kageyama. Solid State Ionics 176 (2005) 895 – 903.

Magnetic and transport properties of ferromagnetic semiconductor GaDyN thin film, X.J. Li, Y.K. Zhou, M. Kim, S. Kimura, N. Teraguchi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Chinese Phys. Lett. 22 (2) (2005) 463-465.

Polycrystalline GaN for light emitter and field electron emitter applications, S. Hasegawa, S. Nishida, T. Yamashita and H. Asahi, Thin Solid Films 487 (2005) 260-267.

Polymorphism in the ferromagnetic GaCrN diluted magnetic semiconductor - Luminescence and structural investigations, S. Shanthi, M. Hashimoto, Y.K. Zhou, S. Kimura, M. S. Kim, S. Emura, N. Hasuike and H. Harima, S. Hasegawa, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi, J. Appl. Phys. 98 (2005) 013526-1 ~ 013526-8

Current injection laser oscillation in TlInGaAs/GaAs double quantum well diodes with InGaP cladding layers, A. Fujiwara, T. Mukai, T. Matsumoto, S. Hasegawa and H. Asahi, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (32) (2005) L1002-L1004.

Field electron emission from polycrystalline GaN nanorods, S. Hasegawa, S. Nishida, T. Yamashita, and H. Asahi, Journal of Ceramic Processing Research 6 (3) (2005) 245-249.

Local Structural Information from EXAFS Analyses and Adsorption Mode of Strontium on Smectite, Masashi Nakano, Katsuyuki Kawamura and Shuichi Emura, Clay Science, 12 (2005) 311 – 319

Investigation on Lithium de-Intercalation Mechanism for  $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , Hironori Kobayashi, Yoshinori Arachi, Shuichi Emura, Hiroyuki Kageyama, Kuniaki Tatsumi, and Takashi Kamiyama, *J. Power Sources*, 146, (2005) 640 – 644.

Structure and Magnetic Properties of Cr-doped GaN. J. J. Kim, H. Makino, M. Sakurai, D. C. Oh, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Shuichi Emura, K. Kobayashi, *J. Vac. Sci. Technol.*, B23 (2005) 1308 – 1312.

[ 解説、総説 ]

温度無依存バンドギャップ半導体、朝日一：「平成16年度光技術動向調査報告書」光産業技術振興協会編（2005）23-27.

[ 著書 ]

Gas Source MBE Growth of Tl-Containing Semiconductors and their Application to Temperature Insensitive Wavelength Laser Diodes, H. Asahi and S. Hasegawa: in *Photonics Based on Wavelength Integration and Manipulation*, Eds. by K. Tada et al. IPAP Book Series Vol. 2, (IPAP, 2005) 91-100.

[ 国際会議 ]

Photoluminescence Investigations on the Polymorphism Observed in GaCrN, \*S. Shanthi, S. Kimura, M. S. Kim, Y.K. Zhou, S. Emura, N. Hasuike and H. Harima, S. Hasegawa, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Growth and characterization of GaCrN-based heterostructures with an AlGaIn barrier, \*M.S. Kim, Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Kobayashi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Physical properties of AlN and GaN doped with rare-earth element (Gd), \*S. W. Choi, Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. Kimura, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa, and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, March 9-10, 2005, Shiga, Japan.

Optical and magnetic properties of DyN/GaN superlattice and Dy-doped GaN, \*Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. W. Choi, S. Kimura, S. Kobayashi, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, March 9-10, 2005, Shiga, Japan.

Synthesis and Structure Analysis of Au-Pd Composite Nanoparticle supported on Fe Oxide nanoparticles, \*Hiroaki Nitani, Masato Yuya, Takashi Nakagawa, Satoshi Seino, Kunji Okitsu, Yoshiteru Mizokoshi, Shuichi Emura, and Takao A. Yamamoto, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Surface Modification of Metals into Thick Ceramic Layers and an Analyzing Model of Increased Hardness. \*Masonobu Nunogaki and Shuichi Emura, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Hydroge Absorbing Process in Nano-Composite Pd/ZrO<sub>2</sub> – Application to a Fuel Battery and Fusion- \*Shuichi Emura, Yoshinori Arachi, Akira Omura, Masonobu Nunogaki, S.Yamaura, Akihisa Inoue, and Yoshiaki Arata, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

EL emission from TlInGaAs/GaAs quantum well LEDs, \*T. Mukai, T. Matsumoto, A. Fujiwara, S. Hasegawa and H. Asahi, 17th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, May 8-12, 2005, Glasgow, UK.

Improved light output characteristics of GaAs/InAs short-period superlattice quantum dot light emitting diodes by the insertion of InAlAs current blocking layer, \*T. Shimada, J. Mori, S. Hasegawa and H. Asahi, 17th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, May 8-12, 2005, Glasgow, UK.

Growth and Characterization of transition-metal-doped and rare-earth-doped III-Nitride based magnetic semiconductors, \*H. Asahi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Emura, S. Shanthi, S. Kimura and S. Hasegawa, Wide Band Gap Ferromagnetic Semiconductor Workshop, Edinburgh, UK, May 15-19, 2005.

Evaluation of Device Configurations through Cross-sectional Planes along Gates of 0.1 μm MOSFETs by STM/STS, \*S. Hasegawa, W. Doi, A. Yabuuchi and H. Asahi, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques, July 3-8, 2005, Sapporo, Japan.

Magnetic and optical properties of rare-earth-doped diluted magnetic semiconductors GaGdN and AlGdN, S\*. W. Choi, Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. Kimura, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa, and H. Asahi, The third international school and conference on spintronics and quantum information technology (Spintech III), August 1-5, 2005, Awaji, Japan.

Optical and magnetic properties of DyN/GaN superlattice and Dy-doped GaN, \*Y. K. Zhou, S. W. Choi, M. S. Kim, S. Kimura, S. Kobayashi, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, The third international school and conference on spintronics and quantum information technology (Spintech III), August 1-5, 2005, Awaji, Japan.

Magnetic, optical and electrical properties of GaN and AlN doped with rare-earth element Gd, \*S. W. Choi, Y. K. Zhou, S. Emura, N. Teraguchi, A. Suzuki and H. Asahi, 6th International Conference on Nitride Semiconductors, Bremen, Germany, August 28 - September 2, 2005.

Photoemission and x-ray absorption studies of the electronic structure of GaN-based diluted magnetic semiconductors, \*J.I. Hwang, Y. Ishida, M. Kobayashi, Y. Osafune, T. Mizokawa, A.

Fujimori, Y. Takeda, K. Terai, S. Fujimori, Y. Saito, Y. Muramatsu, A. Tanaka, T. Kondo, H. Munekata, M. Hashimoto, H. Tanaka, S. Hasegawa and H. Asahi, 6th International Conference on Nitride Semiconductors, Bremen, Germany, August 28-September 2, 2005.

Studies on the nature of deep level defects in GaCrN diluted magnetic semiconductor, \*S. Shanthi. S. Kimura, M.S. Kim, S. Kobayashi, Y.K. Zhou, H. Hasegawa and H. Asahi, International Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe, Japan, September 13-15, 2005.

Growth and Characterization of GaCrN/AlGaIn/GaCrN Trilayer Structures, \*M.S. Kim, Y.K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, International Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe, Japan, September 13-15, 2005.

TlInGaAs lasers for temperature-stable wavelength operation, \*H. Asahi, A. Fujiwara, K. Mukai, T. Matsumoto and S. Hasegawa (Invited), Asia Pacific Optical Communication Conference 2005 (APOC 2005), Shanghai, China.

Influence of native silicon oxides on the forms of GaN nanorods grown on Silicon substrates, \*K. Uchida, S. Hasegawa, T. Yamashita, D. Krishnamurthy, M. Terayama, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and H. Asahi, 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya Sonic City, Saitama, Japan, November 14-17, 2005.

Scanning tunneling microscopy/Spectroscopy study on device structures of 0.1 mm MOSFETs through their longitudinal cross-sections, \*A. Yabuuchi, S. Hasegawa, Y. Doi and H. Asahi, 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya Sonic City, Saitama, Japan, November 14-17, 2005.

Diluted magnetic semiconductors based on GaN in spintronics, \*S. Emura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi (Invited), CUP-2005, Seoul, Korea, October 14-15, 2005.

Epitaxial growth of ferromagnetic cubic GaCrN on MgO substrate, \*S. Kimura, S. Shanthi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Kobayashi, S. Emura, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Hasegawa and H. Asahi, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Growth and characterization of GaCrN/AlN/GaCrN trilayer structures, \*M.S. Kim, Y.K. Zhou, S. Matsuno, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Crystal growth and magnetic properties of Gd-doped GaN multiplayer, \*S.W. Choi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Investigations on the blue luminescence in GaCrN, \*S. Shanthi, S. Kimura, S. Kobayashi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards



Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Crystal and electronic structures of the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ -based materials, \*H. Kobayashi, Y. Arachi, S. Emura, K. Tatsumi and T. Kamiyama, 15th International conference on Solid State Ionics, Baden-Baden, Germany, July 17 – 22, 2005

Structural analysis on high density H (D) absorbed nano-size Pd for hydrogen storage materials, \*Y. Arachi, S. Huichimura, A. Omura, M. Nunogaki, T. Asai, S. Yamaura, A. Inoue and Y. Arata, 15th International conference on Solid State Ionics, Baden-Baden, Germany, July 17 – 22, 2005.

Li de-intercalation behavior of  $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  cathode material for Lithium-ion batteries, \*Y. Arachi, H. Kobayashi, S. Emura, Y. Nakata and T. Asai, 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, UK, August 29 – September 1, 2005

Hydrogen Absorbing Process in Nano-Composite Pd/ $\text{ZrO}_2$  for Hydrogen Storage Materials. \*Yoshinori Arachi, Shuichi Emura, Akira Omura, Masanobu Nunogaki, T. Asai, Shinichi Yamaura, Akihisa Inoue, Yoshiaki Arata, MC7: Functional Materials for the 21st Century, Edinburgh, UK, July 5-8, 2005

[ 国際会議の組織委員、国際雑誌の編集委員 ]

- |       |   |  |
|-------|---|--|
| 朝日    | — | 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy<br>(組織委員会副委員長、プログラム委員長)  |
| 朝日    | — | 17th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials<br>(国際諮問委員、プログラム委員)                            |
| 朝日    | — | The Third International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III) (組織委員)  |
| 朝日    | — | 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (出版委員)              |
| 朝日    | — | 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (プログラム委員)   |
| 朝日    | — | 15th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (プログラム委員)   |
| 朝日    | — | Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" (組織委員) |
| 朝日    | — | 18th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials<br>(国際諮問委員、プログラム委員)                            |
| 朝日    | — | 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials (プログラム委員)   |
| 朝日    | — | Japan. J. Appl. Phys. (編集委員)   |
| 朝日    | — | Journal of Crystal Growth (編集委員)   |
| 朝日    | — | Current Applied Physics (編集委員)   |
| 朝日    | — | J. of Materials Science: Materials in Electronics (編集委員)   |
| 朝日    | — | e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (Advisory Board 委員)  |
| 長谷川繁彦 |   | 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (プログラム委員、財務委員)   |
| 長谷川繁彦 |   | 18th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (現地実行委員)                                       |

[ 国内学会 ]

- |        |  |      |
|--------|--|------|
| 応用物理学会 |  | 18 件 |
| 日本物理学会 |  | 1 件  |

日本表面科学会  
電子材料シンポジウム

1 件  
2 件

[ 取得学位 ]

修士 (工学)

内田 夏苗 Si 基板上 GaN ナノロッドの結晶成長と電界放出に関する研究  
小林 覚 立方晶強磁性半導体の成長と評価に関する研究  
藪内 敦 微細構造デバイスの STM ナノ評価に関する研究

修士 (理学)

松野 俊輔 RF-MBE による GaCrN 量子ドットの作製とその評価  
松本 武 タリウム系半導体ヘテロ構造の成長と評価に関する研究

博士 (工学)

金 武成 Study on GaN-Based Diluted Magnetic Semiconductor and Their Nano-Spintronics Device Applications (GaN ベース希薄磁性半導体とそのナノスピントロニクスデバイス応用に関する研究)

論文博士 (工学)

中村 隆宏 メトロ/アクセス系光通信用 1.3 $\mu$ m 帯発光素子に関する研究  
飯塚 完司 III-V 族化合物半導体の新しい表面クリーニング法の開発と自己組織化量子ドットの基礎研究

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位 : 千円

基盤研究 (B) (2)

長谷川 繁彦 スピン偏極走査型トンネル顕微鏡による希薄磁性半導体のナノ磁性評価 1,500

[ 受託研究費補助金 ]

長谷川 繁彦 STM データ解析システムの構築 3,150

## 半導体量子科学研究分野

教授	松本 和彦
助教授	井上 恒一
助手	前橋 兼三、大野 恭秀
大学院学生	上村 崇史、尾崎 弘和、紙西 大祐、成実 一樹、藤原 泰幸、奥野 潤
学部学生	浅井 考啓、桂 大侍、西口 浩平
事務補佐員	高野 早織

### a) 概要

電子・光子等が量子力学的効果により独特な振舞いをする極微細半導体構造（量子構造）は優れた性質を持つと期待される。そのために原子的尺度で量子構造を形成し、評価する技術を確認する。同時にコヒーレントな電子波の伝播、光子と電子波の量子相互作用等の量子物性にもとづく新しい概念の半導体素子の創出を目指した研究を行う。

特にカーボンナノチューブはその微細性から、量子構造デバイスの作製に有望な物質である。カーボンナノチューブを利用して単一電子トランジスタを作成し、単一の電子・スピンをセンシングする。さらに、このカーボンナノチューブの特長を生かして従来の感度を遥かに凌駕する様々なセンサーを作成することを目指す。現在、熱 CVD 成長法、ラマン分光法、原子間力顕微鏡およびフォトルミネセンス法を中心技術として、カーボンナノチューブの基本特性制御、カーボンナノチューブデバイスの特性・プロセス制御、そしてカーボンナノチューブのセンサー応用の研究を進めている。

### b) 成果

#### ・レーザーCVD法によるカーボンナノチューブのカイラリティー選択制御成長

カーボンナノチューブをデバイスに応用するためには、カイラリティーを制御することが重要である。カーボンナノチューブのカイラリティーに対応してバンド構造が異なり、レーザー光により共鳴するものが選べることを利用すると、多数成長したカーボンナノチューブから選択的にカーボンナノチューブをレーザー照射除去し、カイラリティーを制御することができる。この手法と逆に、レーザー照射によりアルコールを分解しカーボンナノチューブを成長するレーザーCVD法を開発し、局所的にナノチューブを成長させ、電極間に架橋させることに成功した。レーザー光による共鳴を利用すれば、カイラリティーを制御して成長できる可能性がある。

#### ・酸素イオン注入したカーボンナノチューブのラマン分光

通常カーボンナノチューブは大気中の酸素に触れることにより、p型伝導を示すことが知られている。n型電動特性を持つカーボンナノチューブを得るため、グラフェンシート中の炭素の置換エネルギーに相当する25eVという超低エネルギーでカーボンナノチューブへ酸素イオンを注入した。得られたカーボンナノチューブを共鳴ラマン測定により評価し、ラマン散乱の共鳴位置が変化するという知見を得た。酸素不純物がランダムに置換したカーボンナノチューブのバンド構造と光学遷移を理論的に計算し、ラマンの共鳴位置の変化を説明した。

#### ・トップゲート構造を有するカーボンナノチューブ電界効果トランジスタ(CNT-FET)の作製

低温において形成可能なCat-CVD法を用いて、カーボンナノチューブチャンネル電界効果型トランジスタ(CNT-FET)上への絶縁性保護膜作製を行った。その結果、300℃以下でSiN膜を形成するとカーボンナノチューブチャンネルは破壊されず、SiN膜の作製温度により、n、および、p型CNT-FET作製が可能となった。さらに、SiN膜上にトップゲート電極を形成することで、大気安定なトップゲート構造を有するCNT-FETの作製に成功した。

・カーボンナノチューブ電界効果トランジスタを用いた DNA ハイブリダイゼーションの高感度検出

CNT-FET のバックゲイトに、ペプチド核酸(PNA)を化学修飾し、DNA との二本鎖形成の検出を行った。PNA は無電荷であるため、DNA とより強く二本鎖形成をおこす。CNT-FET を用いることにより 6.8 fM の極めて低い濃度の DNA を検出可能であることがわかった。この濃度の検出は電気化学的手法において世界最高レベルであり、CNT-FET を用いることにより DNA 二本鎖形成を高感度に検出できることを明らかにした。

[ 原著論文 ]

Peptide Nucleic Acid-Modified Carbon Nanotube Field-Effect Transistors for Ultra-sensitive Real-Time Detection of DNA Hybridization, Kagan Kerman, Yasutaka Morita, Yuzuru Takamura, Eiichi Tamiya, Kenzo Maehashi, and Kazuhiko Matsumoto: *Nanobiotechnology* 1 (2005) 065-070.

Position-Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser-Irradiated Chemical Vapor Deposition, Y. Fujiwara, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue and K. Matsumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 1581.

Raman Scattering of Single-Walled Carbon Nanotubes Implanted with ultra-Low-Energy Oxygen Ions, Y. Ohno, K. Inoue, T. Kamimura, K. Maehashi, K. Yamamoto and K. Matsumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 1615.

Air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition, D. Kaminishi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, K. Matsumoto, Y. Seri, A. Masuda and H. Matsumura: *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 113115-1.

Laser Resonance Chirality Selection in Single-Walled Carbon Nanotubes, Kenzo Maehashi, Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, *AIP Conference Proceedings of 27th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* 772 (2005) 1023.

Transport Properties of Charge Carriers in Single-Walled Carbon Nanotubes by Flash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity Technique, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Akinori Saeki and Seiichi Tagawa, *AIP Conference Proceedings of 27th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* 772 (2005) 1041.

Air Stable n-type Top Gate Carbon Nanotube Field Effect Transistors with Silicon Nitride Insulator Deposited by Thermal Chemical Vapor Deposition, Atsuhiko Kojima, Mitsuyasu Shimizu, Chan Kyeong Hyon, Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda, Kazuhiko Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L328-L330.

Room temperature single hole transistors by semiconductor carbon nanotube with artificial defects near carrier depletion, Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda, Kazue Sakamoto, Kazuhiko Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, (2005) 461-464

Electrical Heating Process for p Type to n Type Conversion of Carbon Nanotube Field Effect Transistor, Takafumi Kamimura, Kazuhiko Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, (2005) 1603-1605

Protein Sensor Using Carbon Nanotube Field Effect Transistor, Atsuhiko Kojima, Chan Kyeong Hyon, Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda, Kazuhiko Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005)

1596-1598.

Growth Control of Carbon Nanotube using Various Applied Electric Fields for Electronic Device Applications, M. Maeda, C. K. Hyon, T. Kamimura, A. Kojima, K. Sakamoto, K. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 44, (2005) 1585-1587

Non-contact Atomic Force Microscope Electrical Manipulation of Carbon Nanotubes and Its Application to Room Temperature Operating Single Electron Transistor Fabrication, Chan Kyeong Hyon, Atsuhiko Kojima, Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda and Kazuhiko Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 2056-2060.

Nitrogen Doping of Single-Walled Carbon Nanotube by Using Mass-Separated Low-Energy Ion Beams, Kazuhiro Yamamoto, Takafumi Kamimura and Kazuhiko Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 1611-1614.

Field-Emission Characteristics from Carbon Nanotube Single Tip Grown on Si Cone Tomomi Yoshimoto, Tatsuo Iwata, Kazuhiko Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 6739-6741.

n-type Doping for Single Walled Carbon Nanotube by Oxygen Ion Implantation with Ultra-low Energy Ion Beam of 25eV, Takafumi Kamimura, Kazuhiro Yamamoto, Takushi Kawai, and Kazuhiko Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 8237-8239

#### [ 特許 ]

「電界効果トランジスタの製造方法及び電界効果トランジスタ」松本和彦、井上恒一、前橋兼三、大野恭秀 出願番号：2006-051184

「ナノスケールの低次元量子構造体の製造方法、及び当該製造方法を用いた集積回路の製造方法」前橋兼三、藤原泰幸、井上恒一、松本和彦、大野恭秀 国際出願：P C T / J P 2005/015776

「センサユニット及び反応場セルユニット並びに分析装置」松本和彦、小島厚彦、長尾哲、加藤尚範、井福康夫、三谷浩、齋藤靖代 国際出願：P C T / J P 2005/15983

「n型トランジスタ、n型トランジスタセンサ及びn型トランジスタ用チャネルの製造方法、並びにn型半導体的な特性を示すナノチューブ状構造体の製造方法」松本和彦、小島厚彦、長尾哲 国際出願：P C T / J P 2006/302349

#### [ 国際会議 ]

Aptamer-modified carbon nanotube field-effect transistors for high-sensitive detection of IgE. \*Taiji Katsura, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura and Eiichi Tamiya, Sanken International Symposium 2006 on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka Japan, Feb. 8-9, 2006.

Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Laser-Irradiated Chemical Vapor Deposition, \*Yoshihiro Asai, Yasuyuki Fujiwara, Kenzo Maehashi, Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Sanken International Symposium 2006 on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka Japan, Feb. 8-9, 2006.

Electrochemical detection of biomolecules with electrodes modified by single-walled carbon nanotubes, \*Jun Okuno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto<sup>1</sup>, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura and Eiichi Tamiya, Sanken International Symposium 2006 on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka Japan, Feb. 8-9, 2006.

Formation and Electrical Characteristics of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with SiN Passivation Films, \*Kohei Nishiguchi, Kenzo Maehashi, Daisuke Kaminishi, Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Sanken International Symposium 2006 on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka Japan, Feb. 8-9, 2006.

High-Sensitive Label-Free Biosensors Based on Single-Walled Carbon Nanotubes (invited), \*Kenzo Maehashi, and Kazuhiko Matsumoto: SPIE Int. Photonics West, San Jose, USA, Jan. 21-26, 2006.

Precise control of carbon nanotube growth by current monitoring (invited), \*M.Maeda, T.Kamimura, C.Hyon, K.Murata, K.Matsumoto: SPIE Int. Photonics West, San Jose, USA, Jan. 21-26, 2006.

Electrical observation of 1D sub-band structure of carbon nanotube in Schottky barrier transistor (invited) \*T.Kamimura, K.Matsumoto: SPIE Int. Photonics West, San Jose, USA, Jan. 21-26, 2006.

Island Size Control of carbon Nanotube Single Electron Transistor operating at Room Temperature by AFM Electrical Manipulation (invited) \*C.Hyon, T.Kamimura, M.Maeda, K.Matsumoto: SPIE Int. Photonics West, San Jose, USA, Jan. 21-26, 2006.

Carbon Nanotube Devices and Applications (invited), Kazuhiko Matsumoto, International COE Workshop on Nano Processes and Devices, and Their Applications, Nagoya-University, Japan, Dec. 15, 2005.

Magnetoresistance in single-walled carbon nanotubes with different ferromagnetic electrodes; \*Yasuhide Ohno, Kazuki Narumi, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, Second Joint International Conference on New Phenomena in Mesoscopic Systems and Surfaces and Interfaces of Mesoscopic Devices, Hawaii, USA, Nov. 27-Dec. 2, 2005.

Carbon Nanotube Nanodevices Fabricated by Ion Beam Lithography, \*Hirokazu Ozaki, Kenzo Maehashi, Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Shu Seki and Seiichi Tagawa: 4th 21st Century COE; Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, International Symposium, Shiga, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Magnetoresistance in Ferromagnetically Contacted Single-Walled Carbon Nanotubes. \*Kazuki Narumi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto: 4th 21st Century COE; Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience; International Symposium, Shiga, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Carbon nanotube field-effect transistors for ultrasensitive real-time detection of DNA hybridization. \*Kenzo Maehashi The 1st CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Chungnam, Korea, Nov. 1-2, 2005.

Air-Stable p-Type and n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Top-Gate Structures on SiN<sub>x</sub> Passivation Films Formed by Catalytic Chemical Vapor Deposition. \*Daisuke Kaminishi, Hirokazu Ozaki, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Yasuhiro Seri, Atsushi Masuda, Hideki Matsumura and T. Niki 2005 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM2005), Kobe, Japan, Sept. 13-15, 2005.

Direct Ultrasensitive DNA Sensors Based on Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, \*Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura and Eiichi Tamiya 2005 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM2005), Kobe, Japan, Sept. 13-15, 2005.

Fermi Level Modulation of n-type Doped Single Walled Carbon Nanotube using Buried Local-Gate FET Structure by Oxygen Ion Implantation with Ultra-low Energy Ion Beam of 25eV Takafumi Kamimura, Kazuhiro Yamamoto, and Kazuhiko Matsumoto The 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Kobe, Japan, Sept. 13-15, 2005.

Precise Control of Island Size for Carbon Nanotube Single Electron Transistor operating at Room Temperature by AFM Electrical Manipulation, C. K. Hyon, T. Kamimura, M. Maeda, K. Matsumoto, The 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Kobe, Japan, Sept. 13-15, 2005.

One by One Control of Number of Carbon Nanotube Growth by Current Monitoring, M. Maeda, T. Kamimura, C. K. Hyon, K. Murata, K. Matsumoto, The 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Kobe, Japan, Sept 13-15, 2005.

Laser-Irradiated Chemical Vapor Deposition for Position-Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes, \*Y. Fujiwara, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue and K. Matsumoto 6th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Gothenburg, Sweden, June 26 - July 1, 2005

Ultrasensitive Real-time DNA Sensors Based on Carbon Nanotube Field-Effect Transistors Modified by Peptide Nucleic Acid, \*Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura and Eiichi Tamiya 6th International Conference on the Science and Application of Nanotubes Gothenburg, Sweden, June 26 - July 1, 2005.

Air-Stable Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Top-Gate Structures on SiN<sub>x</sub> Passivation Films Formed by Catalytic Chemical Vapor Deposition, \*Daisuke Kaminishi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Yasuhiro Seri, Atsushi Masuda, Hideki Matsumura and Toshikazu Niki 47th TMS 2005 Electronic Materials Conference (EMC2005), University of California, Santa Barbara, USA, June 22-24, 2005.

Staircase Characteristics of Oxygen-Free Carbon Nanotube Field Effect Transistors Desorbed by Electrical Heating, \*Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda, Chan Kyeong Hyon and Kazuhiko Matsumoto, 47th TMS 2005 Electronic Materials Conference (EMC2005), University of California, Santa Barbara, USA, June 22-24, 2005.

Electrical Observation of One Dimensional Sub-band Structure of Carbon Nanotube in Schottky

Barrier Transistors, T. Kamimura, M. Maeda, Y. Nagamune, T. Nakanishi, and K. Matsumoto, Device Research Conference (DRC) Late News University of California, Santa Barbara, USA, Jun 22-24, 2005.

Staircase Characteristics of Carbon Nanotube Field Effect Transistors Desorbed Oxygen by Electrical Heating T. Kamimura, M. Maeda, and K. Matsumoto The Electronic Materials Conference (EMC), University of California, Santa Barbara June 22-24, 2005.

Carbon Nanotube Nanodevices and Biosensors, \*Kazuhiko Matsumoto, Kenzo Maehashi, Yasuhide Ohno, and Koichi Inoue, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Air-Stable n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors Formed with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Passivation Films on Carbon Nanotube Channel, \*Daisuke Kaminishi, Hirokazu Ozaki, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Yasuhiro Seri, Atsushi Masuda, and Hideki Matsumura, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Single-Walled Carbon Nanotubes Implanted with Ultra-Low-Energy Oxygen, \*Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, Takafumi Kamimura, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Yamamoto and Kazuhiko Matsumoto, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA Hybridization Using Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, \*Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura and Eiichi Tamiya, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

#### [ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

松本 和彦 2006 Advanced Heterostructure Workshop (co-chairperson)  
松本 和彦 The 3rd International Conference on Quantum Sensing:  
Evolution and Revolution from Past to Future at the SPIE Optoelectronics (組織委員)  
松本 和彦 2005 International Conference on Solid State Device & Materials (プログラム委員)

#### [ 国内学会 ]

応用物理学会

22 件

#### [ 取得学位 ]

博士 (工学)  
上村 崇史 単層カーボンナノチューブ FET の伝導特性制御

修士 (工学)  
尾崎 弘和 カーボンナノチューブを用いた室温動作単一電子デバイスの作製

修士 (工学)  
紙西 大祐 高性能カーボンナノチューブ電界効果型トランジスタの開発



修士（工学）  
成実 一樹      カーボンナノチューブスピバルブの研究

修士（工学）  
藤原 泰幸      レーザ照射化学気相成長法による単層カーボンナノチューブの成長とその特性

**[ その他の競争的研究資金 ]**

単位：千円

松本 和彦	科学技術振興機構	カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立	180,000
松本 和彦	新エネルギー・産業技術総合開発機構	パーソナルQOLシステムのためのCNT 超高感度生体分子センサーの研究開発	19,000
松本 和彦	シュルンベルジュ（株）	カーボンナノチューブセンサー	1,000

## 量子物性研究分野

教授	吉田 博
助教授	森川 良忠
招へい教授	柳瀬 章、本河 光博
博士研究員	Dinh Van An、中山 博幸、濱田 幾太郎、柳澤 将、李 揆浩、山内 邦彦
研究生	Jon Bergmann Maronsson
大学院学生	光田 直樹、舩島 洋紀、松川 和人、木崎 栄年、豊田 雅之、福島 鉄也、 小倉 明夫、野口 隆行、竹内 康祐、名兒耶 彰洋、平松 雅規、出倉 春彦、 南井 仁
学部学生	石定 惇、中野 洋輔、原田 邦彦
事務補佐員	浅田 美香

### a) 概要

量子物性研究分野は、物質や材料の物性を理論的手法を用いて解明すると共に、必要とする機能を持つ物質材料の創出やそれらの創製プロセスを理論的に予測する物質設計を目指した研究をおこなっている。理論的手法として、物質の本質を抽出したモデルによる解析に加えて、最近のコンピュータの計算能力の飛躍的進歩を反映した計算物理的また計算化学的手法を用いた物質、材料の量子シミュレーションに立脚した物性予測の研究をおこなっている。さらに、応用上必要とされる物性を持つ物質材料を経験的パラメータを用いなくて、原子番号だけを入力パラメータにして第一原理からの物性予測を可能にする理論的アプローチの開発もおこなっている。

### b) 成果

#### ・電子励起原子移動を利用した新物質創製法のマテリアルデザイン

電子励起下での原子移動の機構解明とそれに立脚した制御を可能にするシミュレーション技術を開発し、電子励起原子移動による準安定状態を利用した新物質の創製と設計に応用できるようにした。ダイヤモンド、カーボン、アモルファスシリコンの電子励起原子移動に適用し、原子移動の微視的機構を明らかにした。また、内殻励起により価電子帯に正孔をドーピングすると基底状態とは逆に、グラファイトよりもダイヤモンドの方が安定化し、常温・定圧でダイヤモンドを創製するためのプロセスのデザインを行った。これらは、最近になって、電子線励起に伴う内殻励起やレーザー励起により実験的に実証された。さらには、シリコン中の水素 (H)、ボロン (B)、リン (P) や酸素 (O) の電子励起による拡散促進についても第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

#### ・半導体ナノスピントロニクのためのマテリアルデザインとスピン制御

第一原理計算に基づいて、磁性不純物を含む II-VI 族半導体、III-V 族半導体、ZnO、CuAlO<sub>2</sub> などの透明酸化物の価電子制御法とスピン間相互作用に関する電子状態の第一原理計算を行い、二重交換相互作用や p-d 交換相互作用による長距離のキャリア誘起強磁性機構と、短距離の強磁性及び反強磁性超交換相互作用との競合による強磁性発現機構を解明した。これらの計算結果に基づいて透明強磁性体のマテリアルデザインを行った。さらに高い強磁性転移温度を持つ物質のデザインを行った。第一原理計算により磁気力定理から交換相互作用の距離依存性を計算し、その結果に基づいてモンテカルロ計算により、精密に強磁性転移温度を予測し、デザインする方法論を開発した。II-VI 族半導体や III-V 族半導体ベースの希薄強磁性半導体について強磁性転移温度(T<sub>c</sub>)を第一原理からデザインし、不純物が一様に分布する系では理論的予測と実験的検証が良い一致を示した。

透明な酸化物である CuAlO<sub>2</sub> をベースとした強磁性透明ハーフメタリックマテリアルデザインをおこなった。Cu 位置と Al 位置を遷移金属不純物で置換することにより完全スピン分極強磁性体をデザインし、その強磁性機構が二重交換相互作用と超交換相互作用との競合で決まる一般則を発見した。高スピン状態と低スピン状態について 3 d 遷移金属不純物の入る結晶学的位置を制御した強磁性安定化エネルギーの計算と強磁性転移温度の予測を行った。

#### ・ナノスケールのスピノーダル分解を用いた高い強磁性転移温度を持つナノ超構造のマテリアルデザイン

透明なワイドバンドギャップ希薄強磁性半導体では、磁性イオン間に強い引力が働き非平衡結晶成長法によりナノスケールのスピノーダル分解が生じることがシミュレーションにより明らかになり、これらを制御・利用することにより、高い強磁性転移温度を持ち、擬一次元ナノ超構造を持つテラビット密度のナノ強磁性体を自己組織化によるボトムアップ・ナノテクノロジーで、しかも、高速に創製する非平衡結晶成長手法を発見し、デバイス応用に必要なデバイス・プロセスデザインを行った。今までの強磁性体の概念になかったようなエキゾチックなナノ強磁性体をデザインし、実験グループに検証を依頼した。その結果、(Ga,Cr)N や(Ga,Mn)N など、このようなナノ強磁性体の存在が明らかになった。

#### ・ 磁性不純物（遷移金属や希土類金属）を含まないハーフメタル室温強磁性半導体のマテリアルデザイン

第一原理計算に基づいて、磁性不純物（遷移金属や希土類金属）を含まないハーフメタル強磁性半導体のマテリアルデザインをおこなった。ダイヤモンドに同時ドーピングした B と H, P と H, もしくは SiO<sub>2</sub> にドーピングした N, CaO, BaO, SrO, MgO などのイオン結晶中にドーピングした B, C, N などの深い不純物バンドのバンド幅は狭く、電子相関エネルギーとの競合により、磁性状態が実現し、さらに、不純物状態による二重交換相互作用や強磁性的超交換相互作用を不純物濃度によってバンド幅を制御することにより強磁性状態を安定化させるためのマテリアルデザインを行った。

#### ・ ワイドギャップ透明半導体の価電子制御と新機能性のマテリアルデザイン

ワイドバンドギャップ半導体、CuAlO<sub>2</sub> やダイヤモンドにおいて、第一原理計算からアクセプター不純物、原子空孔、侵入型原子の形成エネルギーや不純物準位を予測し、価電子制御のためのアクセプターやドナーの補償機構を解明し、低抵抗化のためのアクセプターとドナーの同時ドーピング法による不純物バンドを利用した新しい価電子制御法のマテリアルデザインを行った。これらの系についての同時ドーピング法による価電子制御法の予言はその後、実験的に検証された。また、これらの価電子制御に基づいた p 型透明酸化物伝導体や透明超伝導体、また高効率熱電機能のマテリアルデザインをおこなった。

#### ・ 強誘電体のスピン制御法と価電子制御法に関するマテリアルデザイン

BaTiO<sub>3</sub> や SrTiO<sub>3</sub> などの強誘電体について、第一原理計算手法により、低抵抗 p 型化のための新しい価電子制御法を明らかにした。また第一原理計算により磁性不純物のドーピングによる強磁性および反強磁性基底状態の予言を行った。

#### ・ シリコン中の遷移金属不純物のゲッターリングの機構とゲッターリングセンターのマテリアルデザイン

第一原理計算に基づいて、シリコン中の遷移金属不純物、C, N, O, B, P などの不純物の電子状態とエネルギーおよび拡散の第一原理分子動力学シミュレーションを計算し、これらが不純物対やクラスターなどの不純物複合体を形成した時のエネルギーの利得（不純物複合体形成エネルギー）計算を行った。その結果、有効なゲッターリングセンターをデザインした。

#### ・ 第一原理 FLAPW 計算による L10 型合金の磁気異方性の研究

FLAPW 法を用いた第一原理計算を行ない、強磁性 L1<sub>0</sub> 型 FePd 合金の電子状態を明らかにした。スピン軌道相互作用を考慮に入れて磁気異方性エネルギーを計算したところ、実験値と一致する値を得た。

#### ・ 新超伝導体の電子状態の解明

新しい超伝導体である Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub> と KO<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の電子状態を計算し、バンド構造を求めた。Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub> では C の p 電子が超伝導に重要な寄与をしている事を示した。

#### ・ シリコン半導体の欠陥制御のマテリアルデザイン

シリコン太陽電池や MOS 構造を持つデバイスの半導体/酸化膜界面の格子欠陥に起因するダングリングボンドを効率的に消滅させる効果があると報告されている CN 処理法について、その機構解明を行った。特に、これまで不明であった、シリコン中の CN 拡散機構を明らかにした。その結果、CN 結合の一重結合、および、二重結合、の組み換えにより、低い活性化障壁で拡散可能であり、結晶中の欠陥まで効率的に拡散し得ることが明らかとなった。

#### ・ペンタセン分子と金属表面との相互作用

有機デバイスで重要となる界面電気二重層の生成起源および基板金属依存性を調べるモデル系として、pentacene 分子と金属基板との相互作用について研究を行った。pentacene 分子は有機 FET の材料として多くの研究が行われている。その結果、pentacene 分子と基板金属との距離が、界面電気二重層の大きさ、および、分子軌道と基板金属電子との混成に重要なパラメータであることを示した。また、この距離は、分子と基板金属との分散力によって支配されており、この計算は現在の密度汎関数法の範囲内では精度良く計算することが困難である。分散力を精度よく見積もることが可能な手法開発を開始した。

#### 有機分子エレクトロニクス基礎としてのチオール分子と金基板との相互作用

金表面上のチオール系自己組織化膜は、将来の分子スケールエレクトロニクスの基板材料として注目されている。分子スケールのエレクトロニクスでは、金電極と分子との接合状態が、デバイスの性能を大きく左右することが認識されている。そこで、本研究では、チオール分子と金属との結合状態、特に硫黄原子と金との接合状態、さらには、硫黄をセレンに変えた場合の分子構造、電子状態、振動状態について明らかにし、望みの電極を設計するための知見を与えた。

#### ・有機 EL デバイスのための Alq<sub>3</sub>/Al 界面の構造と電子状態の解明

有機 EL 材料として最も幅広く用いられている Alq<sub>3</sub> 分子が Al 表面上で吸着する構造およびその電子状態について詳しく調べた。実験的には、界面で新たな準位が生じることが指摘され、界面で化学反応が起こっていると考えられていた。また、界面で 1.4eV もの電気二重層が生じるが、この原因についても、化学的な反応のためと考えられてきた。本研究では、金属表面と分子との結合状態を明らかにし、いくつかの準安定な結合状態があることが明らかとなった。それに伴い、界面の電子構造も原子構造に依って異なり、いくつかの異なる吸着状態が混在することに依って界面準位が現れることが明らかとなった。また、界面の電気二重層については、分子のもつ電気双極子モーメントがそろることが重要であることが明らかとなった。これらの知見から、より有用な界面の設計する指針が得られた。

#### ・Alq<sub>3</sub> と Al 原子との反応過程

実有機 EL デバイスの作成過程では Alq<sub>3</sub> 分子層に Al 原子を蒸着する。上記で研究したモデル Alq<sub>3</sub>/Al 界面とは逆の構造になっている。そのため、反応性や構造が異なっている可能性も考えられる。この Alq<sub>3</sub> 上に Al 原子が成長していく際の化学反応過程を調べるシミュレーションを開始した。Al 原子は Alq<sub>3</sub> の酸素と強く相互作用するが、ひとつの Al 原子が Alq<sub>3</sub> に結合すると、二つ目の Al 原子はもはやあまり Alq<sub>3</sub> 分子とは強く結合しないことが明らかとなった。さらに Al 原子が蒸着すると、Al のクラスターが成長し、Al 表面と Alq<sub>3</sub> との界面構造が明らかとなった。今後 LiF が存在する際の反応過程について研究を進める。

#### ・燃料電池電極反応の第一原理シミュレーション

燃料電池は水素やメタノールから電気エネルギーを直接得る、高効率かつ低公害な次世代エネルギー源として期待されている。ここでは Pt を中心とする合金が電極として用いられているが、Pt は非常に高価なため、より安価で高効率な電極材料を開発することが求められている。本研究では、Pt 表面上の水素酸化反応や酸素還元反応について第一原理からシミュレーションを行い、反応性を支配する主要な要因を明らかにし、新たな電極触媒を設計する指針を得る研究を進めている。本年度は、水素発生反応についてシミュレーションをすすめた。

#### ・TiO<sub>2</sub> 表面上での水素分子の反応性に関する研究

TiO<sub>2</sub> は光触媒や触媒の担体として有名であり、その表面上での反応性を理解することは、新たな光触媒を設計する上で非常に重要である。本研究では、その基礎となる、TiO<sub>2</sub> 表面上での水素の反応性について第一原理分子動力学法を用いて研究を行っている。水素の吸着過程、拡散過程、さらに、脱離過程について明らかにし、実験的にあい矛盾するような結果が得られている問題に対して明確な説明を与えた。さらに、TiO<sub>2</sub> の触媒反応性を支配する要因について明らかにする研究を進めている。

#### ・Na フラックス法による GaN 成長機構の解明

GaN は青色レーザーを生成する半導体として重要であるが、その GaN 基板を効率的に生成する方法と

して Na フラックス法が提案されている。液体 Ga 中に窒素は溶解しにくく、摂氏 1500 度、1 万 5 千気圧といった高温高压化で反応を起こす必要がある。しかし、Ga と Na とを合金化することにより窒素溶解度は飛躍的に上昇し、摂氏 800 度、20 気圧といったかなりマイルドな条件化で成長が可能となる。純粋な Na 中には窒素は溶解しにくいことが知られており、なぜ、Ga と Na が混合した場合に窒素の溶解度が飛躍的に上がるかがなぞとなっていた。本研究では、Ga および Ga と Na の合金中での窒素原子の振る舞いを、第一原理分子動力学法でシミュレーションし、合金中での原子構造および、電子構造から、窒素溶解の原理を明らかにした。それに依って、今後、新たな半導体結晶を成長させる新たなフラックスを設計する指針が得られた。

[ 原著論文 ]

Materials Design of Ferromagnetic Diamond, K. Kenmochi, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys, 44, (2005) L 51-L 53

Computational nano-materials design as a 21-st century's alchemy, H. Katayama-Yoshida, The Production & Technique 57 (2005) 8.

Ferromagnetism and Curie temperature of vanadium-doped nitrides, V. A. Dinh and H. Katayama-Yoshida, J. Electron microscopy 54 (2005) 161-164

High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L948-L951.

First-Principles Materials Design of CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconducting Oxide, H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L1187-L1189

Exchange Interactions and Curie Temperatures in Dilute Magnetic Semiconductors, K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, Hyperfine Interactions (2005), Springer 2005, pp.57-65.

Dilute magnetic semiconductors based on wide bandgap SiO<sub>2</sub> with and without transition metal elements, V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Solid State Communications 136 (2005) 1-5

First-principles study of ferromagnetism in Mn-doped GaN, J. Kang, K. J. Chang and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18 (2005) 55-60

Crystal stability of  $\alpha$  and  $\beta$  boron, A. Masago, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, AIP Conference Proceedings, 772 (2005) 87-88.

A Theoretical Study of Cu gettering in Si, K. Shirai, T. Michikita and H. Katayama-Yoshida, AIP Conference Proceedings, 772 (2005) 105-106.

*Ab initio* study of native defects in delafossite CuAlO<sub>2</sub>, I. Hamada and H. Katayama-Yoshida, AIP Conference Proceedings, 772 (2005) 191-192.

Electronic Structure and Stability of Ferromagnetic GaN Doped with Mn, K. Kang, K. J. Chang and H. Katayama-Yoshida, AIP Conference Proceedings, 772 (2005) 315-316.

New Class of High-Tc Diluted Ferromagnetic Semiconductors Based on K<sub>2</sub>S without Transition Metal Elements, M. Seike, K. Kenmochi, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, AIP

Conference Proceedings, 772 (2005) 317-318.

New class of high-T<sub>c</sub> diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements, K. Kemmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, *J. Supercond.* 18 (2005) 37-40

Molecular Dynamics Study of Fast Diffusion of Cu in Silicon, K. Shirai, T. Michikita and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7760-7764.

Materials Design for Cu Gettering by Electronic Dopants in Silicon, T. Michikita, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7904-7906.

Dilute Magnetic Semiconductors, P. H. Dederichs, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Phase Transitions* 78 (2005) 851-867.

Is high T<sub>c</sub> possible in (Ga, Mn)N?: Monte Carlo simulation vs. mean field approximation, K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, *J. Supercond.* 18 (2005) 33-36

Carrier co-doping method with size compensation to enhance T<sub>c</sub> of Mn-doped nitrides, V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *J. Supercond.* 28 (2005) 47-53

Stability and electronic structure of Ge(105)1x2: A first-principles theoretical study, T. Hashimoto, Y. Morikawa and K. Terakura, *Surf. Sci.*, 576 (2005) 61-66.

Hydrogen-induced instability of the Ge(105) surface, Y. Fujikawa, T. Nagao, Y. Yamada-Takamura, T. Sakurai, T. Hashimoto, Y. Morikawa and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 086105.

Kinetic Mechanism of Methanol Decomposition on Ni(111) Surface: A Theoretical Study, G. C. Wang, Y. H. Zhou, Y. Morikawa, J. Nakamura, Z. S. Cai and X. Z. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12431-12442.

Effects of stoichiometry on electronic states of Au and Pt supported on TiO<sub>2</sub>(110), K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, K. Tanaka and M. Kohyama, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 3075-3080.

Oxygen vacancy promoting catalytic dehydration of formic acid on TiO<sub>2</sub>(110) by in situ scanning tunneling observation, M. Aizawa, Y. Morikawa, Y. Namai, H. Morikawa and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 18831-18838.

Theoretical investigation on the electronic structure of the Alq<sub>3</sub>/Al interface, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *Proceedings of the International Symposium on Super-Functionality Organic Devices*, N Ueno (Ed.), p11-14 (IPAP Conference Series 6, The Institute of Pure and Applied Physics, 2005).

Theoretical investigation on the electronic structure of the Alq<sub>3</sub>/Al interface, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 413-416.

Important role of molecular permanent dipoles of the Alq<sub>3</sub>/Al interface studied from first-principles, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *Chem. Phys. Lett.* 420 (2006) 523-528.

Bandstructure calculations and fermi surfaces of RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, K. Yamauchi, H. Harima, *Physica B-Condensed Matter* 359 (2005) 597-599.

First-principles calculations on bromine adsorption at carbon nanotubes, N. Park, Y. Miyamoto, K. Lee, W. Choi, J. Ihm, J. Yu and S. Han, Chem. Phys. Lett., 403 (2005) 135-139.

*Ab initio* study of pentacene on Au(001) surface, K. Lee and J. Yu, Surface Science 589 (2005) 8-18.

Formation, Manipulation, and Elasticity Measurement of a Nanometric Column of Water Molecules, H. Choe, M. H. Hong, Y. Seo, K. Lee, G. Kim, Y. Cho, J. Ihm, and W. Jhe, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 187801.

#### [ 解説 ]

計算機マテリアルデザイン入門, 笠井秀明、赤井久純、吉田博, 大阪大学出版会 (2005).

#### [ 特許 ]

「遷移金属または希土類金属を固溶する透明強磁性アルカリ・カルコゲナイド化合物及びその強磁性特性の調整方法」吉田博、清家聖嘉、佐藤和則、柳瀬章、韓国出願 10-2005-7020781

「II-IV族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物及びその強磁性の調整方法」吉田博、佐藤和則、韓国特許登録番号 0531514

「シリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッターリング方法」吉田博、台湾特許登録番号 232897

「低抵抗n型ダイヤモンドの合成法」吉田博、EU特許番号 1036863B1

「強磁性ランダムアクセスメモリー装置」吉田博、佐藤和則、韓国特許登録番号 0557387.

#### [ 国際会議 ]

Percolation Effects in Dilute Magnetic Semiconductors (invited), \*P. H. Dederichs, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, International Workshop on Wide Band Gap High-Tc Ferromagnetic Semiconductors, Edinburgh, United Kingdom, May 15-19, 2005

*Ab Initio* Materials Design for Room Temperature High-Tc Wide Band Gap Ferromagnetic Semiconductors (invited), \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato and P. H. Dederichs, International Workshop on Wide Band Gap High-Tc Ferromagnetic Semiconductors, Edinburgh, United Kingdom, May 15-19, 2005

Theory of Magnetic ZnO: Charge and Spin Control for the Semiconductor Spintronics (invited), \*H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima and K. Sato, European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS 2005 SPRING MEETING), Strasbourg, France, May 31-June 3, 2005

First-Principles Theoretical Study of Alq<sub>3</sub>/metal Interfaces, \*Y. Morikawa, Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEAIII), Vadstena, Sweden, June 2-5, 2005

First Principles Material Design for Control of SW Effect in Amorphous Silicon, \*N. Mitsuda, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, June 6-10, 2005

Fermi Surfaces of CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>: An LSDA+U Study, \*K. Yamauchi, H. Harima and A. Yanase, The International Conference on Strong Correlated Electron Systems (SCES'05), Vienna, Austria, July 26-30, 2005

Curie Temperatures of Dilute Magnetic Semiconductors from LDA+U Electronic Structure

Calculations, \*K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Electronic Structures of (Zn, V)O and (Zn, Co)O in the Self-Interaction-Corrected Calculation, \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Gettering Mechanism of Transition Metals in Silicon Calculated from First Principles, \*K. Matsukawa, K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Energetics of Native Defects in CuAlO<sub>2</sub>, \*I. Hamada, H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

*Ab-initio* Calculations of CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconductor, \*H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Theoretical Prediction of Curie Temperatures in (Zn,Cr)S, (Zn,Cr)Se and (Zn,Cr)Te, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

*Ab-initio* Material Design for Control of DB in a-Si, \*N. Mitsuda, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Materials Design of Ferromagnetic Diamond, K. Kemmochi, K. Sato, A. Yanase and \*H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Instability of Graphite Structure Induced by Excited Holes, \*H. Nakayama, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

First-principles Theory for Semiconductor Nano-Spintronics (invited), \*H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Electronic Structures and Curie Temperatures of (Zn,Cr)S, (Zn,Cr)Se and (Zn,Cr)Te, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P. H. Dederichs, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

LDA+U Calculations for (Ga, Mn)N and (Ga, Mn)As, \*K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Materials Design of Transparent and Half-Metallic Ferromagnetic Semiconductors without Transition Metal Elements, K. Kemmochi, M. Seike, V. A. Dinh, K. Sato, A. Yanase, \*H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005



First-principles Materials Design of  $\text{CuAlO}_2$  Based Dilute Magnetic Semiconducting Oxide, \*H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Material Design of High-Tc  $\text{SiO}_2$ -based DMS with/without Transition Metal Elements, V. A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Self-interaction-corrected Calculations for  $(\text{Zn}, \text{V})\text{O}$  and  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$ , \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

*Ab initio* Materials Design for Semiconductor Spintronics (invited), \*H. Katayama-Yoshida and K. Sato and P. H. Dederichs, International Symposium on Spintronics and Advanced Magnetic Technologies and International symposium on Magnetic Materials and Applications 2005 (ISAMT/SOMMA 2005), Taipei, Taiwan, August 24-27, 2005

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics (invited), \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato and P. H. Dederichs, IV International Workshop on Semiconductors Surface Passivation (SSP'2005), Ustrón, Poland, September 10-14, 2005

Electronic Structure and Magnetism of Dilute Magnetic Semiconductors: Materials Design for Semiconductor Spintronics (invited), \*K. Sato, T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

On the Stabilization of Ferromagnetic Phase in Delta-doping  $\text{GaMnN}$  and  $\text{SiO}_2$ -based DMS with and without Magnetic Ions, \*V. A. Dinh, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Theoretical Investigation on the Electronic Structure of the  $\text{Alq}_3/\text{Al}$  Interface, \*S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Materials Design of  $\text{CuAlO}_2$  Based Dilute Magnetic Semiconductor by First-principles Calculation, \*H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Self-interaction-corrected Calculations for  $\text{ZnO}$ -based Dilute Magnetic Semiconductors, \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Theoretical Prediction of Curie Temperature in  $(\text{Zn}, \text{Cr})\text{S}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Cr})\text{Se}$  and  $(\text{Zn}, \text{Cr})\text{Te}$  by First Principles Calculations, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Materials Design for Semiconductor Nano-spintronics (Invited), \*H. Katayama-Yoshida, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN-2), Taiwan, October 4-6, 2005

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, The

1<sup>st</sup> CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Chungnam National University, Korea, November 1-2, 2005

How to Fabricate Diamond from Graphite by Core Excitation? ~Direct Conversion of Graphite into Diamond through Electronic Excited States~, H. Nakayama and \*H. Katayama-Yoshida, The 5<sup>th</sup> NAREGI International Nano-Science Symposium, Tsukuba, Japan, November 7-9, 2005

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Centry COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Spinodal Decomposition under Layer by Layer Growth Condition and High Curie Temperature Quasi-One-Dimensional Nano-Structure in Dilute Magnetic Semiconductor, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Centry COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Bandstructure and Magnetic Property of L<sub>10</sub>-FePd, \*K. Yamauchi, H. Katayama-Yoshida and Y. Hirotsu, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Centry COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

First-principles Theoretical Study on the Atomic and Electronic Structures of Al/Alq<sub>3</sub> Interfaces, \*K. Takeuchi, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Centry COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

First-principles Theoretical Study of Self Assembled Monolayers on Au(111), \*A. Nagoya, Y. Morikawa, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Centry COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Theoretical Investigation on the Electronic Structure of the Alq<sub>3</sub>/Al Interface, \*S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Materials Research Society (MRS) Fall meeting, Boston, USA, Nov. 27-Dec. 1, 2005

*Ab initio* Materials Design for Functional p- and n-type Diamond (Invited), \*H. Katayama-Yoshida, International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials, Tsukuba, Japan, December 7-9, 2005

Computational Materials Design and Realization for Semiconductor Nano-Spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda and P. H. Dederichs, International Workshop on High Magnetic Field Research, Tsukuba, Japan, Jan. 17-20, 2006

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki and P. H. Dederichs, Indo-Japan Joint Seminar on Novel Giant-Magnetoresistive Materials and their Electronic Structures, Bangalore, India, Jan 30-Feb 1, 2006

Materials Design for Semiconductors Spintronics and JSPS Core-to-Core Program, H. Katayama-Yoshida and \*K. Sato, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan 30-Feb 1, 2006

Materials Design for Moltronics, \*Y. Morikawa, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan 30-Feb 1, 2006

High Curie Temperature Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors, \*K. Sato, T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs (Oral), 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Controlling of Impurity Diffusion in Silicon, \*K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

High-Pressure Control of Boron Crystals, \*K. Shirai, H. Dekura and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Microscopic Mechanism of Phosphorus Diffusion in Silicon, \*H. Nakayama, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Self-interaction-corrected Calculations of Dilute Magnetic Semiconductors, \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Computational Nano-materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics and EU-Japan Research Training Network, \*H. Katayama-Yoshida, 1<sup>st</sup> Symposium on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS, Paris, France, Feb. 12-13, 2006

First-principles Calculations of Exchange Interactions in CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconductors with Carrier Doping, \*H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan, March 6-10, 2006

Spinodal Decomposition under Layer by Layer Growth Condition and High Curie Temperature Quasi-One-Dimensional Nano-structure in Dilute Magnetic Semiconductor, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan, March 6-10, 2006

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

- 吉田 博 第23回半導体中の欠陥国際会議(ICDS-23)委員長
- 吉田 博 第3回スピントロニクスと量子情報技術に関する国際スクールおよび国際会議(Spintech III)委員長
- 吉田 博 第3回半導体中のスピンに関連する物理と応用国際会議(PASPS-VI)国際諮問委員及びプログラム委員
- 吉田 博 磁性国際会議(ICM2006)組織委員

[ 国内学会 ]

- 物理学会 9 件
- 応用物理学会 11 件

[ 取得学位 ]

博士 (理学)

船島 洋紀 Thermoelectric properties study of semiconductors with First Principles Calculation (第一原理計算を用いた半導体の熱電特性の理論的研究)

[ 科学研究費補助金 ]

単位：千円

特定領域研究

森川 良忠 サブミクロンサイズ量子シミュレータの開発・公開・応用 1,400

特定領域研究

森川 良忠 超並列大規模量子ダイナミクスシミュレータの開発・応用 9,400

(分担者として配分されたもの)

特定領域研究(1)

森川 良忠 ナノリンク分子の理論 2,900

学術創成研究(2) (代表者:関一彦・名古屋大学教授)

森川 良忠 有機デバイス関連界面の解明と制御

特定領域研究 (代表者:白井正文、東北大学)

吉田 博 光—スピントロニクスデバイス及びナノスピンプローブのデザイン

特定領域研究 (代表者:佐藤和則、大阪大学)

吉田 博 計算機ナノマテリアルデザインエンジンの開発・応用

[ 受託研究 ]

吉田 博 日本学術振興会 計算機ナノマテリアルデザイン 18,000  
先端研究拠点事業拠点  
形成型

吉田 博 産学官連携イノベーション創出事業費補助金 赤外レーザー照射による半導体中不純物の選択 12,350  
(独創的革新技術開発  
研究提案)

森川 良忠 科学技術振興機構 単一分子伝導・接合シミュレーション 10,000  
戦略的基礎研究  
(CREST)

森川 良忠 科学技術振興機構 電極二相界面のナノ領域シミュレーション 7,900  
戦略的基礎研究  
(CREST)

(分担者として配分されたもの)

吉田 博 科学技術振興機構 新規化学結合を用いるシリコン薄膜太陽電池 10,000  
戦略的基礎研究  
(CREST)

吉田 博 新エネルギー・産業技術 ナノ構造物性シミュレーション技術の開発 10,000  
総合開発機構

[ 共同研究 ]

吉田 博	科学技術振興機構	先端計測・分析技術に関する調査研究	1,960
吉田 博	東北大学金属材料研究所	透明室温強磁性半導体スピントロニクスマテリアルのデザインと創製	2,000
吉田 博	(財)高輝度光科学研究センター Spring-8	電子励起による新物質創製の機構解明	
吉田 博	(財)国際高等研究所	電子系の新しい機能	
吉田 博	ドイツ・ユーリッヒ固体物理研究所	計算機ナノスピントロニクスのマテリアル・デバイスデザイン	
森川 良忠	東京大学大学院理学系研究科	酸化物表面上での触媒反応過程	
森川 良忠	産業技術総合研究所	有機金属界面および電気化学反応のシミュレーション	
森川 良忠	筑波大学物質工学系	銅触媒上でのホルメート反応過程	
森川 良忠	東京大学物性研究所	遷移金属表面上の水の吸着構造に関する研究	

# 高次制御材料科学研究部門

## 概要

本研究部門は、材料機能物性、金属材料プロセス、極微プロセス、セラミック機能材料、セラミック構造材料、エネルギー材料の6分野からなり、平成14年度に設置された産業科学ナノテクノロジーセンターと密接な協力関係を持ちながら研究を行っている。今後の急速な科学技術の発展を支えるためには、新しい機能・性能を持つ材料及び新材料の創成が不可欠であり、これらの材料は、従来からの材料構造制御の高度化と、原子・分子・ナノレベルからの新しい人工的な高次構造制御の構築から生まれる。本研究部門は6研究分野が協力して、既存のいわゆる金属・無機・有機材料研究の枠を超えた高次プロセス及び高次制御材料の設計・開発・応用と材料物性解明の研究を進め、今後の新産業育成につながる新しい材料設計コンセプトの構築を目指す。特に、新しいナノ複合化技術による高次構造型および機能性複合材料の設計・開発・応用、原子・分子・ナノスケールで制御された人工新材料、複合新機能を持つ高次情報材料、エネルギー材料、バイオマテリアルの創製、それらの物性解明と応用などを目的にして研究を推進している。分野・部門間の共同研究のみならず、国公立研究機関、民間企業ならびに国際的な共同研究にも積極的に取り組んでいる。

## 成果

- ・ Fe基アモルファス合金におけるナノ結晶化機構に関する研究
- ・ 方位配向強磁性合金ナノ粒子分散膜の構造と磁性に関する研究
- ・ 共有結合性アモルファス物質の局所構造解析
- ・ ロータス型ポーラス金属を量産化するための連続鋳造法の開発
- ・ ロータス型ポーラス金属および金属間化合物の制振性・超弾性・疲労特性の解明
- ・ ナノ中空金属球の創製
- ・ レーザープロセスによる機能調和人工格子、ヘテロ構造スピンドバイスの創成
- ・ SPMによるDNA等のバイオ分子の観察とマニピュレーション
- ・ DNAを用いたバイオ分子デバイスの開発
- ・ 硝酸酸化法を用いるSiO<sub>2</sub>/Si構造の低温創製とTFTへの応用
- ・ 欠陥消滅型半導体洗浄技術の開発と半導体デバイスの高性能化
- ・ SiCの低温酸化法の開発とSiC-MOSデバイスの高性能化
- ・ ナノ構造/界面の高次制御による多機能型セラミックス及びポリマーナノコンポジットの創製と応用に関する研究
- ・ 新規なナノチューブ系材料の創製、機能評価及び特性改善に関する研究
- ・ 光誘起相転移による新物質構造相の創製と評価
- ・ 光励起による半導体表面構造不安定性の原理の確立
- ・ 半導体表面における超高速キャリア動力学の研究

## 材料機能物性研究分野

教授	弘津 禎彦
助教授	石丸 学
助手	佐藤 和久、平田 秋彦
特任教員	裴 寅兌、永沼 博
外国人特別研究員	Andras Kovacs
研究推進支援員	是枝 淳夫
大学院学生	元 鐘漢、柳 韓尉、大前 慶祐、森野 拓郎、窪谷 悟、蓮井 隼人
事務補佐員	富井 茂子

### a) 概要

新しい機能材料の創製には、材料の局所構造、電子状態を正確に知ることが重要となってきた。当研究分野では、非晶質ならびにナノ結晶が示す特異な性質と局所構造との関係に注目した研究を進めて来ている。高分解能電子顕微鏡法、ナノビーム電子回折法、電子線エネルギー損失分光法などを利用して、これらの局所構造、電子状態を解析し、機能との関連を調べる研究を行う一方、得られた知識を新しい機能材料の設計に向けた研究や、新しい局所構造解析手法の開発などを行っている。また、種々の条件下での材料の局所構造の予測、物性の予測する目的で、分子動力学法、モンテカルロ法などによる局所構造シミュレーションや、バンド計算による電子状態の解析なども行っている。

### b) 成果

#### ・Fe基アモルファス合金におけるナノ結晶化機構

アモルファス  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  合金の熱処理過程において形成される bcc-Fe ナノ結晶組織の起源について、アモルファス局所構造の観点から検討した。昨年度までに確立した電子線構造解析手法により急冷試料の動径分布解析を行い、さらにリバースモンテカルロシミュレーションを用いてアモルファス構造モデルを構築した。その結果、Fe原子を中心としてbcc的な局所構造が高い頻度で形成されていることが明らかとなった。また、アニール試料においてはbcc的局所領域がさらに発達し、高分解能像中に高密度(数密度  $10^{25}$  個/ $\text{m}^3$  以上)で出現している様子が観察され、像シミュレーション、動径分布解析およびナノ電子回折からもその存在が示された。形成されるナノ結晶の数密度は  $10^{23}\sim 10^{24}$  個/ $\text{m}^3$  に及ぶため、通常の核生成理論では説明できないが、本研究で得られたアモルファス中の構造揺らぎの存在を考慮することにより矛盾なく説明できる。

#### ・方位配向強磁性合金ナノ粒子分散膜の構造と磁性

NaCl 単結晶基板上での金属ナノ粒子のエピタキシャル成長を利用し、方位配向  $\text{L}_{10}$  型 FePt、FePd 規則合金ナノ粒子分散膜を作製し、その極微構造と硬質磁性について研究を行っている。本年度は(1)電子回折図形の加熱その場観察による FePd ナノ粒子の規則不規則変態の観察、(2) $\text{L}_{10}$  型 FeCuPd 規則合金ナノ粒子の極微構造と磁性の合金組成依存性、(3)RF マグネトロンスパッタリング法を用いた高速製膜による方位配向 FePtCu ナノ粒子高密度 2次元分散膜の低温合成、の3点について研究を行った。(1)では、粒径約 13nm サイズの FePd ナノ粒子における規則不規則変態温度は約 982K であり、対応したバルク合金での値と比較して 80K 低下していることが判明した。またナノビーム電子回折の結果、相変態温度に粒径依存性が存在すること及び、変態温度直上でナノ粒子中に短範囲規則が残留していることが明らかとなった。(2)では、(Fe+Cu)濃度が 43-48at% の  $\text{L}_{10}$  型 FeCuPd ナノ粒子分散膜において、著しい垂直磁気異方性が発現し、膜面垂直方向に 3kOe 以上の高い保磁力が得られた。この起源は  $\text{L}_{10}$  構造の c 軸の膜面垂直方向への優先配向によるものであり、合金組成制御により垂直磁気異方性の誘起が可能であることを示した。(3)では、10nm サイズの  $\langle 100 \rangle$  配向・高密度分散  $\text{L}_{10}$  型 FePtCu ナノ粒子 2次元分散膜を 563K 以上の基板温度にて合成することに成功し、基板温度上昇による微細組織及び規則構造の変化を明らかにするとともに、室温での高保磁力発現には基板温度 613K が必要であることを示した。

・共有結合性アモルファス物質の局所構造解析

(1)照射環境下での構造材料、半導体材料としての応用が考えられている SiC は、照射誘起アモルファス化に伴い著しい体積膨張（スエリング）を示し材料特性が劣化することが知られている。SiC の照射誘起スエリングの機構を明らかにするため、アモルファス SiC の構造解析を行った。その結果、アモルファス SiC 中には結晶 SiC には存在しない同種原子対(Si-Si、C-C)が存在するが、Si-Si は C-C よりも照射条件の影響を受けやすいことが明らかとなった。同種原子対における生成・消滅速度の違いが照射誘起スエリングに影響していると考えられる。(2) 環境半導体として注目されている鉄シリサイドは、アモルファス状態においても半導体特性を示すことが報告されているが、その構造については現在でも明らかでない。そこで、イオンビーム技術によりアモルファス Fe-Si を作製し、その構造解析を行った。電子線動径分布解析より、イオン照射試料はアモルファス Fe-Si とアモルファス Si の層状構造から成り、アモルファス Fe-Si は結晶 Fe-Si と類似した原子結合を有することが確認された。

[ 原著論文 ]

Determination of Order Parameter of L1<sub>0</sub>-FePd Nanoparticles by Electron Diffraction, K. Sato, Y. Hirotsu, H. Mori, Z. Wang and T. Hirayama: J. Appl. Phys. 97 (2005) 084301(1)-084301(7).

Long-Range Order Parameter of Single L1<sub>0</sub>-FePd Nanoparticle Determined by Nanobeam Electron Diffraction: Particle Size Dependence of the Order Parameter, K. Sato, Y. Hirotsu, H. Mori, Z. Wang and T. Hirayama: J. Appl. Phys. 98 (2005) 024308(1)-024308(8).

Growth and Atomic Ordering of Hard Magnetic L1<sub>0</sub>-FePt, FePd and CoPt Nanoparticles Studied by Electron Microscopy: Alloy System and Particle Size Dependence, Y. Hirotsu and K. Sato: J. Ceram. Proc. Res. 6 (2005) 236-244.

Identification of Soft Phonon Modes in Ge-Sb-Te using Electron Diffraction, M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and M. Takashima: J. Appl. Phys. 98 (2005) 034506(1)-034506(4).

Transmission Electron Microscopy Study on Ion-Beam Synthesized Amorphous Fe-Si Thin Films, M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez and K. E. Sickafus: Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 241905(1)-241905(3).

Structural Characterization of Cu-Ti-Based Bulk Metallic Glass by Advanced Electron Microscopy, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Hata, C. L. Ma, N. Nishiyama, K. Amiya and A. Inoue: Philos. Mag. Lett. 85 (2005) 125-133.

Volume Swelling of Amorphous SiC during Ion-Beam-Irradiation, M. Ishimaru, I.-T. Bae, A. Hirata, Y. Hirotsu, J. A. Valdez and K. E. Sickafus: Phys. Rev. B 72 (2005) 024116(1)-024116(7).

Dose Dependence of Recrystallization Processes in Amorphous SiC, I.-T. Bae, M. Ishimaru and Y. Hirotsu: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 6196-6200.

Electron Field Emission from GaN Nanorod Films Grown on Si Substrates with Native Silicon Oxides, T. Yamashita, S. Hasegawa, S. Nishida, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 082109(1)-082109(3).

Polymorphism in the Ferromagnetic GaCrN-Diluted Magnetic Semiconductor: Luminescence and Structural Investigations, S. Shanthi, M. Hashimoto, Y. K. Zhou, S. Kimura, M. S. Kim, S. Emura,



N. Hasuike, H. Harima, S. Hasegawa, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi: J. Appl. Phys. 98 (2005) 013526(1)-013526(8).

Effect of Implantation Energy and Dose on Low-Dose SIMOX Structures, M. Tamura, K. Tokiguchi, H. Seki, M. Ishimaru and H. Mori: Appl. Phys. A 81 (2005) 1375-1383.

Local Atomic Structures of Amorphous Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> and Fe<sub>70</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>20</sub> Alloys Studied by Electron Diffraction, A. Hirata, Y. Hirotsu and E. Matsubara: Mater. Trans. 46 (2005) 2781-2784.

Characteristics of Partially Disordered Gallium Nitride Nanodots Synthesized by Pulsed-Laser Ablation, S. H. Shim, J.-W. Yoon, N. Koshizaki, J. H. Won, Y. Hirotsu and K. B. Shim: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 2688-2690.

Anomalous Crystallization Induced by Ultrasound in Pd<sub>42.5</sub>Ni<sub>17.5</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> Metallic Glass, T. Ichitsubo, E. Matsubara, K. Anazawa, N. Nishiyama, M. Naito and Y. Hirotsu: J. Metastable and Nanocrystalline Mater. 24-25 (2005) 547-550.

Two Dimensionally Dispersed Fe/FePd Nanocomposite Particles Synthesized by Electron Beam Deposition, Y. Hirotsu, K. Sato and J. Kawamura: Mater. Sci. Forum 502 (2005) 275-280.

Order Parameter Analysis of L<sub>10</sub>-FePd Particles by Nano-Beam Electron Diffraction, K. Sato and Y. Hirotsu: Archives Mater. Sci. 26, 17-23 (2005).

Nanostructures of Binary and Ternary Fe-B Based Glasses Studied by HREM and Electron Diffraction, Y. Hirotsu, A. Hirata, T. Hanada and H. Mori: Archives Mater. Sci. 26 (2005) 25-29.

#### [ 解説、総説 ]

アモルファス合金の電子線構造解析, 大久保忠勝、弘津禎彦: まてりあ 44 (2005) 24-31.

規則合金ナノ粒子の透過電子顕微鏡による構造解析と今後の展望, 佐藤和久: まてりあ 44 (2005) 425-428.

L<sub>10</sub>型 FePd ナノ粒子の極微構造と長範囲規則度の粒径依存性, 佐藤和久、弘津禎彦: まてりあ 44 (2005) 988.

#### [ 著書 ]

「ナノマテリアル工学大系第2巻ナノ金属」(井上明久監修), 弘津禎彦, フジ・テクノシステム, (2005) 314-327.

Characteristic structures of bulk metallic glasses, E. Matsubara, T. Ichitsubo, A. Hirata, and Y. Hirotsu, "The Science of Complex Alloy Phases", Edited by T.B. Massalski and P.E. A. Turchi, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), p147-162 (2005).

#### [ 国際会議 ]

Local Structure Studies of Metallic Glasses Using High Resolution Electron Microscopy and Electron Diffraction (Invited), \*Y. Hirotsu, A. Hirata, T. Ohkubo, T.G. Nieh, 4th int'l Bulk Metallic

Glasses Conf., Tennessee, USA (May 1-5, 2005).

Structure of Cu-Zr and Ni-Zr Metallic Glasses and RMC Modeling (Poster), \*T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiyama, H. Kato, M. Hasegawa, A. Hirata and Y. Hirotsu, 4th int'l Bulk Metallic Glasses Conf., Tennessee, USA (May 1-5, 2005).

High-Resolution TEM Observations of Fe-Based Bulk Metallic Glass (Poster), \*A. Hirata, A. Koreeda, Y. Hirotsu, K. Amiya, N. Nishiyama, and A. Inoue, 4th int'l Bulk Metallic Glasses Conf., Tennessee, USA (May 1-5, 2005).

Nanocrystallization Process in Amorphous Fe<sub>70</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>20</sub> Alloy (Poster), \*A. Hirata and Y. Hirotsu, XII Int'l Conf. Electron Microscopy of Solids, Kazimierz Dolny, Poland (June 5-9, 2005).

Local Structure Studies of Metallic Glasses Using HREM and Electron Diffraction (Invited), \*Y. Hirotsu, A. Hirata, and T. Ohkubo, XII Int'l Conf. Electron Microscopy of Solids, Kazimierz Dolny, Poland (June 5-9, 2005).

Nanocrystallization Process of Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub> Metallic Glass Studied by Electron Microscopy and X-ray Diffraction Techniques (Invited), \*Y. Hirotsu, A. Hirata, E. Matsubara, A. Makino, 12th Int'l Symp. Metastable and Nano Materials, Paris, France (July 3-7, 2005).

Nanocrystallization in Amorphous Alloys, \*E. Matsubara, T. Ichitsubo, A. Hirata, Y. Hirotsu, A. Makino, 12th Int'l Conf. Rapidly Quenched and Metastable Materials, Jeju, Korea (August 21-26, 2005).

Electron-Beam Radial Distribution Analysis of Irradiation-Induced Amorphous SiC (Invited), \*M. Ishimaru, 13th Int'l Conf. Radiation Effects in Insulators, Santa Fe, USA (Aug. 28-Sept. 2, 2005).

Structure Analysis of Ion-Beam Synthesized Amorphous Fe-Si Layers using Transmission Electron Microscopy, \*M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, 13th Int'l Conf. Radiation Effects in Insulators, Santa Fe, USA (Aug. 28-Sept. 2, 2005).

Structural Changes of SiC under Electron-Beam Irradiation, \*I.-T. Bae, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, 13th Int'l Conf. Radiation Effects in Insulators, Santa Fe, USA (Aug. 28-Sept. 2, 2005).

Structural Evolution in Fe Ion Implanted Si upon Thermal Annealing (Poster), \*K. Omae, I.-T. Bae, M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, K. E. Sickafus, 13th Int'l Conf. Radiation Effects in Insulators, Santa Fe, USA (Aug. 28-Sept. 2, 2005).

Fabrication of Oriented L1<sub>0</sub>-FeCuPd and Composite bcc-Fe/L1<sub>0</sub>-FeCuPd Nanoparticles: Alloy Composition Dependence of Magnetic Properties (Poster), \*H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu, 50<sup>th</sup> Annual Conf. Magnetism & Magnetic Materials, San Jose, USA (Oct.30-Nov.3, 2005).

Fabrication and TEM Characterization of Hard Magnetic Ordered Alloy Nano-Particles (invited), \*Y. Hirotsu and K. Sato, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Int'l Symp., Toba (Nov.18-19, 2005).

Perpendicular Magnetic Anisotropy of L1<sub>0</sub>-FeCuPd Nanoparticles Induced by Cu Addition, \*H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu, MRS Fall Meeting, Boston, USA (Nov.28-Dec.2, 2005).

Low Temperature Ordering of High-Density FePtCu Nanoparticles Fabricated by RF-Magnetron Sputtering (Poster), \*H. W. Ryu, H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu, 2<sup>nd</sup> Asian Forum on Magnetism, YoungPyeong, Korea (Dec.8-10, 2005).

Effect of Cu Addition on Structural and Magnetic Properties of Isolated L1<sub>0</sub>-FeCuPd Nanoparticles (Poster), \*H. Naganuma, K. Sato and Y. Hirotsu, Sanken Int'l Symp. 2006 on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka (Feb. 8-9, 2006).

#### [ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

弘津禎彦 5<sup>th</sup> International Bulk Metallic Gallses Conference (組織委員長)  
弘津禎彦 16<sup>th</sup> International Congress on Electron Microscopy (組織委員)  
弘津禎彦 International Conference on New Frontiers of Process Science and Engineering in Advanced Materials (顧問委員)  
弘津禎彦 The IUMRS International Conference in Asia 2006 (セッション委員)  
弘津禎彦 Japan-Polish Joint Seminar on Materials Analysis (組織委員)  
弘津禎彦 International Conference on Magnetism 2006 (組織委員)

#### [ 国内学会 ]

日本金属学会	9 件
応用物理学会	3 件
日本応用磁気学会	1 件
その他	10 件

#### [ 取得学位 ]

博士 (工学)

佐藤 和久 L1<sub>0</sub>型規則合金ナノ粒子の電子線構造解析と磁性評価

修士 (工学)

大前 慶祐 高ドーズ Fe イオン注入 Si の熱処理に伴う β-FeSi<sub>2</sub>/Si ヘテロ構造の形成過程

森野 拓郎 Zr 基金属ガラスの電子線局所構造解析

#### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

特定領域研究 (2) 「金属ガラスの科学」

弘津 禎彦 融体・金属ガラスの局所原子構造のその場観察 20,300

基盤研究 (S) (2)

弘津 禎彦 気相急冷による硬質磁性合金ナノ粒子の形成と電子線構造解析ならびに磁性評価 22,600

基盤研究 (C) (2) 一般研究

石丸 学 相変化型光メモリー材料における記録層の非晶質局所構造と結晶化速度の関係 1,600

若手研究 (B)

佐藤 和久 硬質磁性を示す方位配向 FePt、FePd ナノ粒子の規則化・配向支配因子の解明 2,900

[ 受託研究 ]

弘津 禎彦 NEDO (革新的部 高機能高精度省エネ加工型金属材料 (金属ガラス) 産業創出プロセス) の成形加工技術 (グラム) 単位：千円 4,200

## 金属材料プロセス研究分野

教授	中嶋 英雄
助教授	鈴木 進補
助手	多根 正和
特任助手	仲村 龍介
研究支援推進員	中居 由忠
大学院学生	久次米 利彦、朴 宰成、井手 拓哉、大西 洋史、 アルバレス ケリー、関 宏範 末野 秀和、杉山 真之、床桜 大輔、林 礼明
事務補佐員	浅野 美紀

### a) 概要

金属材料は構造材料や機能材料の基幹材料として我々の生活に不可欠なものであり、21世紀に向けた需要に対してさらに耐熱強靱性、軽量化、高機能化、長寿命化などが要求されてきている。この金属材料を優れた構造材料、機能性材料として開発することを目的とした金属材料プロセスの新しい展開をめざすことが本研究分野の主なテーマである。これまでは、構造材料、機能材料を問わず、合金元素の添加、結晶粒微細化、熱処理などによって組織や結晶構造を制御し、強度をはじめとする種々の材料特性を向上させることに主要な力点が置かれていた。このような観点とは別に、本研究分野では、従来ほとんど注目されていなかった鑄造欠陥と見なされていた気孔を材料に利用する試みを行っている。

融体の凝固制御法や格子欠陥制御法を駆使して、金属合金、金属間化合物、半導体、セラミックスなどの先端機能性材料を創製し、それらの材料に関する新規物性の探索と発現機構の解明を行うと共に、応用製品化を実現する。

その1つとして、金属を水素や窒素などの高圧ガス中で溶解し、一方向凝固させて孔の向きのそろったロータス（レンコン）型ポーラス金属を作製している。孔のサイズは数 $\mu\text{m}$ から10mmの大きさで孔の空隙率は最大80%程度である。ロータス型ポーラス金属は機械加工や合金化により高強度化が可能であり、高強度材料の軽量化、孔や表面を利用した機能性材料などへの広範な用途が期待される。本年度は、新たに開発した連続鑄造法によるロータス型ポーラス銅の作製、ロータス型TiAlの作製、ロータス型ポーラスNiフリーステンレス鋼の作製を行った。

また、本年度から新たに新機能性材料の開発を目指して、ナノサイズの気孔を有するナノポーラス金属の創製研究も行っている。本年度は金属の酸化反応を利用して、金属ナノ粒子が中空化する現象を見出した。

### b) 成果

#### 連続鑄造法を用いたロータス型ポーラス銅の作製

従来の連続鑄造法にガス加圧機構を設けた新たなロータス連続鑄造法(LCC、Lotus Continuous Casting)を開発した。本方法を用いて、ロータス型ポーラス銅の作製に成功し、鑄塊の引出速度が気孔形態に与える影響を解明した。この方法によりロータス金属の低コスト化・大量生産が可能となり、スポーツ用品・航空機部品・ヒートシンク材・医療材料などの応用分野への実用化に向けた基盤が築かれた。

#### ロータス型ポーラスTiAlの作製

連続帯溶融法を用いて加圧水素ガス中で $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{52}$ 合金試料を一方向凝固させることによって、凝固方向に伸びた多数の気孔を有するロータス型ポーラスTiAl金属間化合物を作製した。光学顕微鏡による形態観察およびXRDによる相分析から、凝固方向にそろった円柱状の気孔形態とTiAl金属間化合物の母相を有することが明らかとなり、本方法によりロータス型ポーラスTiAlが作製可能となった。

### ロータス型ポーラス Ni フリーステンレス鋼の作製

耐食性、生体との親和性に優れたニッケルフリーステンレス鋼を用い、連続帯溶融法によってロータス型ポーラス材を作製した。また、作製されたロータス材(Fe-25wt.%Cr および Fe-23wt.%Cr-2wt.%Mo)を窒化処理することにより窒素が 1.2 wt.%含まれた非磁性の $\gamma$ 相が確認された。

### 金属ナノ粒子の酸化と中空状酸化物の形成

ナノ中空粒子は医療用ドラッグデリバリーシステムに利用される可能性を有するなど、新規な機能性材料として魅力的な素材である。我々は、相互拡散を利用して金属ナノ粒子を中空化させる研究に着手した。特に酸化に関連した中空化現象を TEM によって調査し、以下のことを明らかにした。Zn ナノ粒子を大気中で酸化熱処理することによって中空状 ZnO が形成することを明らかにした。ZnO 内部に形成した孔は、Zn の酸化過程において発生する原子空孔が集合化したものと考えられる。同様の現象が Cu ナノ粒子の酸化過程においても見出された。

### [ 原著論文 ]

Fabrication of Lotus-type Porous Metals, Intermetallic Compounds and Semiconductor, H. Nakajima : Mater. Sci. Forum, 502 (2005) 367-372.

Analysis of Laser Fusion Zone of Lotus-type Porous Metals by 3-dimensional FEM, T. Tsumura, T. Murakami, S.K. Hyun, H. Nakajima, and K. Nakata : Mater. Sci. Forum, 502 (2005) 499-504.

Fabrication of Lotus-Type Porous Stainless Steel by Continuous Zone Melting Technique and Mechanical Property, T. Ikeda, T. Aoki, and H. Nakajima : Metall. Mater. Trans. A, 36A (2005) 77-86.

Anisotropic Electrical Conductivity of Lotus-type Porous Nickel, M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima : J. Appl. Phys., 97 [10] (2005) 103701.

Micromechanical Mean-field Analysis for Stress-strain Curve of Lotus-type Porous Iron, M. Tane, S.K. Hyun, T. Ichitsubo, and H. Nakajima : Mater. Sci. Forum, 486-487 (2005) 489-492.

Influence of Heat-treatment on the Mechanical Properties of Lotus-type Porous Carbon Steel Fabricated by Continuous Zone Melting Method, T. Kujime, S.K. Hyun, and H. Nakajima : Mater. Sci. Forum, 486-487 (2005) 534-537.

Diffusion in L1<sub>0</sub>-type Single Crystal TiAl and FePt Intermetallic Compounds, H. Nakajima, Y. Nose, N. Terashita, T. Ikeda, and H. Numakura : Defect and Diffusion Forum, 237-240 (2005) 7-18.

Tracer Diffusion of Fe and Pd in FePt and FePt<sub>3</sub>, Y. Nose, T. Ikeda, H. Nakajima, and H. Numakura : Defect and Diffusion Forum, 237-240 (2005) 450-455.

Fabrication of Lotus-Type Silver with Directional Pores by Unidirectional Solidification in Oxygen Atmosphere, T. Nakahata, and H. Nakajima : Mater. Trans., 46 [3] (2005) 587-592.

Anisotropic Yield Behavior of Lotus-type Porous Iron: Measurements and Micromechanical Mean-Field Analysis, M. Tane, T. Ichitsubo, S. K. Hyun, and H. Nakajima : J. Mater. Res., 20 [1] (2005) 135-142.

## [ 解説、総説 ]

失われた骨・歯を取り戻す-人工骨・人工歯根の新材料-, 樋口裕一, 中嶋英雄 : Biophilia, 1 (2005) 22-27.

ロータス型ポーラスシリコンの作製, 中畑拓治, 中嶋英雄 : まてりあ, 44 [5] (2005) 389-394.

## [ 著書 ]

「人体にやさしい医療材料」 編集 : 中嶋英雄、クバプロ (2005) 1-16.

## [ 特許 ]

「Production Method for Porous Metal Body」中嶋英雄、ウクライナ、登録番号 72263

「冷却装置」中嶋英雄、三菱電機株式会社、特許第 3669569 号

「超音波診断可能な医療用器具または部材」中嶋英雄、朝日インテック株式会社、特許第 3735019 号

「Production Method for Porous Metal Body」中嶋英雄、ヨーロッパ特許庁、登録番号 1231287 (イギリス、フランス、ドイツ、オランダ、イタリア、スイス)

「半導体素子の電極とボンディングワイヤとの接続構造」中嶋英雄、タツタ電線株式会社、特許第 3765751 号

「Method of Manufacturing Gas Turbine Part using Porous Metal」中嶋英雄、川崎重工業株式会社、アメリカ合衆国、特許出願番号 10/775144

「Method of Manufacturing Gas Turbine Part using Porous Metal」中嶋英雄、川崎重工業株式会社、ヨーロッパ特許庁 (イギリス、ドイツ、フランス)

「Machine Tool」中嶋英雄、株式会社森精機製作所、PCT 出願、PCT/JP2004/000632、アメリカ合衆国、中華人民共和国、韓国、カナダ、ロシア、日本、EP (ドイツ、フランス、イギリス、スイス)

「Heat Sink」中嶋英雄、三菱電機株式会社、PCT 出願 PCT/JP2005/014731

「多孔質の開気孔制御技術」中嶋英雄、玄 丞均、川崎重工株式会社、PCT 出願 PCT/JP2006/303167

## [ 国際会議 ]

Casting and Mechanical Properties of Lotus-type Porous Hastelloy X \*K.Taguchi, M. Sato, A. Mizuda, Y. Matsuzaki, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Ni<sub>3</sub>Al by Unidirectional Solidification, \*T. Ide, M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming

Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Silicon by Unidirectional Solidification in Mixture Gas of Hydrogen and Argon, \*T. Nakahata, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Silver by Unidirectional Solidification in Oxygen Atmosphere, \*T. Nakahata, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous NiTi Shape Memory Alloys, \*M. Sugiyama, S.K. Hyun, M. Tane, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Metals by Continuous Zone Melting and Continuous Casting Techniques, \*S.K. Hyun, J.S. Park, M. Tane, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Alumina by Unidirectional Solidification, \*S. Ueno, L.M. Lin, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Carbon Steel by Unidirectional Solidification in Nitrogen Atmosphere, \*M. Kashihara, H. Yonetani, T. Kobi, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Measurement of Pore Length of Lotus-type Porous Nickel, \*H. Onishi, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Effect of Applied-Stress Direction on Compressive Properties of Lotus-type Porous Stainless Steel, \*T. Ide, T. Ikeda, M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Effect of Dissolved Hydrogen on Corrosion Behavior of Lotus-type Porous Stainless Steel, \*M. Fuseya, T. Nakahata, S.K. Hyun, S. Fujimoto, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Tensile Properties of Lotus-type Porous Copper: Effect of Specimen Dimensions, \*H. Sueno, M. Tane, J.S. Park, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and



Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Electrical Conductivity of Lotus-type Porous Nickel: Measurements and Effective-Mean-Field Theory, \*M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Yield Strength of Lotus-type Porous Iron Fabricated under Hydrogen or Nitrogen Atmosphere, \*M. Tane, T. Ichitsubo, S.-K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Relationship between Specimen Size and Compressive Yield Strength of Lotus-type Porous Copper, \*J.-S. Park, H. Sueno, S.-K. Hyun, M. Tane, H. Nakajima, Y.-S. Um, B.-Y. Hur, and F. Ono, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Tribological Behaviour of Lotus-type Porous Metal, \*T. Kato, T. Nakahata, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Sound Absorption of Lotus-type Porous Magnesium, \*Z.-K. Xie, Y. Yamada, T. Banno, S.-K. Hyun, M. Tane, Y. Okuda, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Vibration-Damping of Lotus-type Porous Magnesium, \*Z.-K. Xie, Y. Yamada, T. Banno, M. Tane, S.-K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Numerical Simulation of Laser Fusion Zone Profile of Lotus-type Porous Metals, \*T. Tsumura, T. Murakami, H. Nakajima, and K. Nakata, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Formation of Ceramic Coatings on Porous Metals by Electrophoretic Sol-Gel Deposition, \*M. Inoue, S.-K. Hyun, K. Suganuma, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Laser Welding of Lotus-type Porous Iron, \*H. Yanagino, T. Tsumura, H. Nakajima, and K. Nakata, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Biocompatibility of Lotus-type Metals in Alveolar Bone, \*Y. Higuchi, Y. Oohashi, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005),

Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Effects of Extended Pore Direction and Stress Shielding on Biological Apatite Texture as Bone Quality after Insertion of Metallic Implants with and without Pores, \*T. Nakano, T. Kan, T. Ishimoto, Y. Ohashi, Y. Umakoshi, T. Hattori, Y. Higuchi, M. Tane, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Development of Lotus-Type Porous Copper Heat Sink, \*T. Ogushi, H. Chiba, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fatigue Behavior of Lotus-type Porous Copper, \*S. Sasaki, H. Seki, S. Yamazaki, T. Yasuno, M. Otsuka, M. Murakami, S.K. Hyun, M. Tane, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Materials and its Properties, \*S.K. Hyun and H. Nakajima, The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Sun Moon University, Cheonan, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Nickel-free Stainless Steel with High Temperature Nitriding, \*K. Alvarez, S.K. Hyun and H. Nakajima, The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Sun Moon University, Cheonan, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Ni<sub>3</sub>Al Intermetallic Compounds by Unidirectional Solidification in Hydrogen Atmosphere, \*S.K. Hyun, T. Ide, M. Tane and H. Nakajima, Cellular Metals for Structural and Functional Applications (CELLMET 2005), Fraunhofer Center, Dresden Germany, May 18-20, 2005.

Formation of Hollow Structures for Zn Nanoparticles, \*R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee, H. Mori and H. Nakajima, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba Hotel International, Mie, Japan, Nov.18-19, 2005.

Effective Electrical Conductivity of Lotus-type Porous Metals, \*M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima, International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries (HNM 2006), Multi Media Center, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Japan, Feb. 3-5, 2006.

Effect of Porosity on Fatigue Strength of Lotus-type Porous Copper, \*H. Seki, S. Yamazaki, M. Otsuka, M. Tane, S. K. Hyun and H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Vibration-damping Capacity of Lotus-type Porous Magnesium at Room Temperature, \*Z.K. Xie, T. Banno, Y. Yamada, M. Tane, S.K. Hyun, Y. Okuda, H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu,

China, Jan. 8-11, 2006.

Effect of Porosity on Fatigue Strength of Lotus-type Porous Copper, \*H. Seki, S. Yamazaki, M. Otsuka, M. Tane, S. K. Hyun and H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Pore Morphology of Lotus-type Porous Nickel, \*S.K. Hyun, H. Onishi and H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Fabrication of Lotus-type Porous Materials and its Properties, \*H. Nakajima and S.K. Hyun, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

- 中嶋 英雄 Materials Letters (主席編集長)  
中嶋 英雄 Scripta Materialia (ゲストエディター)  
中嶋 英雄 Forth International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005) (組織委員会委員長)  
中嶋 英雄 High Temperature Materials and Progress (国際編集委員)  
中嶋 英雄 Diffusion and Defect Data (編集顧問)  
中嶋 英雄 Materials Science Foundations (編集顧問)  
中嶋 英雄 Pacific Rim International Conference on Materials (組織委員会委員)  
中嶋 英雄 International Symposium on Structural and Functional Materials Design (組織委員)  
中嶋 英雄 International Conference on New Frontiers of Process Science and Engineering in Advanced Materials (組織委員)  
中嶋 英雄 THERMEC'2006 Symposium on Metallic Foams (実行委員)  
中嶋 英雄 International Conference on Diffusion in Materials (組織委員)  
中嶋 英雄 The 7<sup>th</sup> International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (組織委員)  
中嶋 英雄 IUMRS International Conference in Asia2006 (組織委員会委員)  
中嶋 英雄 2<sup>nd</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (組織委員会委員)  
中嶋 英雄 5<sup>th</sup> International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (組織委員会委員)  
中嶋 英雄 International Workshop on Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and their Joints (実行委員会委員)  
中嶋 英雄 The 8<sup>th</sup> International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD2007) (組織委員会委員)

[ 国内学会 ]

- |        |      |
|--------|------|
| 日本金属学会 | 25 件 |
| 日本鉄鋼協会 | 6 件  |
| 高温学会   | 2 件  |
| 軽金属学会  | 1 件  |

日本電子材料技術講演会	1 件
日本熱物性シンポジウム	4 件

### [ 取得学位 ]

修士 (工学)

末野 秀和	ロータス型ポーラス銅の引張強度に及ぼす試験片サイズの影響
杉山 真之	ロータス型ポーラスニチノールの作製及び圧縮挙動

### [ 科学研究費補助金 ]

単位：千円

研究成果公開促進費「研究成果公開發表 (A)」		
中嶋 英雄	人体にやさしい医療材料	3,880
基盤研究 (S)		
中嶋 英雄	革新的金属ナノ中空球および金属ナノチューブの創製と機能性解明	42,120
若手研究 (B)		
玄 丞均	ロータス型ポーラス金属間化合物の作製と機械的性質	800

### [ 受託研究 ]

中嶋 英雄	超音速輸送機用推進システム技術革新複合機能化鋳造プロセスの開発 術研究組合 基盤技術研究促進事業	27,772
中嶋 英雄	高度機械加工システム開発事業 軽量高剛性構造材料と評価技術の開発	13,915

### [ その他の競争的研究資金 ]

中嶋 英雄	新エネルギー産業技術総合開発機構	異方性(ロータス)型ポーラス金属の特性評価試験方法の標準化調査研究	15,000
中嶋 英雄	日本鉄鋼協会	ポーラス金属データベース構築研究会	1,200
中嶋 英雄	日本万国博覧会記念機構	ポーラス金属発泡金属国際会議援助金	3,000
中嶋 英雄	日本金属学会	ポーラス金属発泡金属国際会議援助金	3,500
中嶋 英雄	軽金属奨学金	軽金属の物性解明	250
中嶋 英雄	科学技術振興機構	独創的シーズ展開事業	200,000
中嶋 英雄	日本法人谷川熱技術振興基金	排気ガス触媒用ポーラスメタル担体の開発	1,300
中嶋 英雄	三菱電機株式会社	ヒートシンクの開発	440
中嶋 英雄	株式会社村山製作所	静圧軸受けの開発	1,000
多根 正和	財団池谷科学技術振興財団	ロータス型ポーラス NiTi 合金の形状記憶/超弾性挙動	1,300

## 極微プロセス研究分野

教授	川合 知二
助教授	田中 秀和
客員助教授	李 恵りょん
助手	田中 裕行、柳田 剛
研究員	佐藤 一成、関 宗俊、Kota Sreenivasa Rao、小嶋 薫、安立 京一、 大竹 才人、鈴木 直毅、李 奉局、松浦 寛、宇野 毅、 金井 真樹、美甘 江利子、川添 直輝、松浦 俊彦、吉田 祐介、 山口 瞳、林 希珍、水口 悟、川辺 隆志、河原 敏男、 Mattias Andersson、田中 慎一
技術補佐員	高森 千恵美、神崎 佳美
大学院学生	鈴木 光治、中村 昌文、大塚 洋一、大西 正敏、山本 斉、 山田 郁彦、李 尚恩、柳沢 吉彦、仲里 卓、野島 義弘、 高橋 拓也、石川 瑞恵、小林 匠、横田 一道、久保 典弘、
学部学生	糸賀 康人、長島 一樹、川口 英幸、田中 康則
事務補佐員	藤林 乃理子、永井 由美

### a) 概要

私達のグループでは、“すぐれた機能材料・デバイス・システム”の創成に向かって、「多機能が調和した材料・デバイスの科学」「バイオ分子デバイスの科学」を主な研究課題としています。レーザーを用いた原子層制御材料の設計・合成により、通常は実現できない構造や機能を持つ物質・材料を人工的に創りだし、それを“五感センサ・脳型メモリ”へと発展させること、走査プローブ顕微鏡によりDNAなど表面上にある1分子の観察および分光と分子マニピュレーションを行い、バイオ分子デバイスや新しいバイオチップの開発へと展開することを行っています。また、コンピューターを利用して物質の結晶構造変化や電子状態を予測する計算科学も主要な研究課題としています。

主な研究課題としては、①レーザープロセスによる機能調和人工格子の創成、②SPMによるDNA等のバイオ分子の観察とマニピュレーション、③バイオチップの開発、④DNAを用いたバイオ分子デバイスの開発、が挙げられる。

### b) 成果

#### ・レーザープロセスによる機能調和人工格子の創成

新規強相関電子系強磁性酸化物 ( $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ) を設計し、巨大な外場応答 (磁場・電場) を示す、酸化物スピンドバイスの作製に成功した。既存の材料よりも高い能力を示す温度検出型の赤外線センサ材料を見出すことができた。更に原子間力顕微鏡を用いたナノ加工技術を発展させ、従来の限界を超えた30nm酸化物超微細加工を達成した。

#### ・SPMによるDNA等のバイオ分子の観察とマニピュレーション

走査型トンネル顕微鏡 (STM) をもちいて、色素標識されたDNAの高分解能可視化をおこない、FITCやRITC、HEXなどの色素がDNAの標識としてSTMでも有効であることを見出した。さらに、グアニン塩基分子には分子軌道由来と考えられる状態密度のピークを検出することに成功した。一方、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、微量な無細胞タンパク質合成系の翻訳過程における律速段階を解析し、合成量の少ない核内受容体の翻訳効率を高めるために有用な情報をはじめて得た。さらに、生物学的な活性を保持したまま固体基板上に固定したりボソームの塩基認識機能を利用して、mRNAの塩基配列解読過程を特殊な精製なしに検出することに成功した。

#### ・ナノバイオチップの開発

バイオ分子を金電極上で配列する技術を確認した。特に、電子ビーム描画装置を利用して、ナノス

ケールで構造制御することにより、膜の破壊や凝集体の生成を防ぐことが可能になった。また、人工的な生体膜である脂質二重層の表面に機能部位を修飾したバイオセンサーを実現した。今後は、様々なナノ作製技術を用いたナノ構造体の作製や生体分子の自己組織化による固定化、配列制御を行い、高性能化を目指す。

#### ・ DNA を用いたバイオ分子デバイスの開発

Poly-L-Lysine のナノパターンニングを、ナノインプリント技術を用いて行うことで、モールドパターンに従った様々な DNA ナノパターンを自己組織化により得ることに初めて成功した。また、DNA をテンプレートに用いた金ナノパターンの一次元配列を作製することも可能となった。これを、作製に成功したナノトランスファープリンティングを用いた金ナノ電極と組み合わせることで、バイオ分子デバイスの開発を行っている。さらに、IS-FET を用いた一塩基多型 (SNPs) 検出や塩基に特異的に結合する錯体の開発にも成功した。

#### [ 原著論文 ]

Hall Effect in Strained  $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$  Thin Films , T. Kanki, T. Yanagida, B. Vilquin, Hide. Tanaka, T. Kawai: Phys. Rev. B, 71 (2005) 012403-1-3.

Transport and Magnetic Properties of  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$  Thin Films, T. Yanagida, T. Kanki, B. Vilquin, Hide. Tanaka, T. Kawai: J. Appl. Phys., 97 (2005) 033905-1-4.

Nanopatterning of Perovskite Manganite Thin Films by Atomic Force Microscope Lithography, R.-W. Li , T. Kanki, H. Tohyama, M. Hirooka, Hhide. Tanaka, T. Kawai: Nanotechnology, 16 (2005) 28-31.

Structural, Transport and Magnetic Properties of  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (R=La, Nd, A=Ce) Thin Films Fabricated by Laser MBE Method, T. Yanagida, T. Kanki, B. Vilquin, Hide. Tanaka, T. Kawai: Thin Solid Films, 486 (2005) 122-124.

Conductance Measurement of a DNA Network in Nanoscale by Point Contact Current Imaging Atomic Force Microscopy, A. Terawaki, Y. Otsuka, H.Y. Lee, T. Matsumoto, Hide. Tanaka, T. Kawai: Appl Phys Lett., 86 (2005) 113901-1-3.

Preparation of Highly Conductive Mn-Doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Thin Films with Spin Polarization at Room Temperature using A Pulsed Laser Deposition Technique, M. Ishikawa, Hide. Tanaka, T. Kawai: Appl Phys Lett., 86 (2005) 222504-1-3.

Erratum: "Preparation of Highly Conductive Mn-Doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Thin Films with Spin Polarization at Room Temperature using A Pulsed Laser Deposition Technique" [Appl. Phys. Lett. 86, 222504 (2005)], M. Ishikawa, Hide. Tanaka, T. Kawai: Appl Phys Lett., 87 (2005) 039903-1.

Suppressing Low-Frequency Noise in  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  films by a Simple Method of Controlling Film thickness, H. Tohyama, Hide. Tanaka, M. Kanai, T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 102504-1-3.

Control of *p*-type Conductivity in Sr Doped  $\text{LaTiO}_3$  Thin Films, B. Vilquin, T. Kanki, T. Yanagida, Hide. Tanaka , T. Kawai: Solid State Commun., 136 (2005) 328-332

Tunneling Spectroscopy Analysis of Hexachloro-Fluorescein Phosphoramidite Fluorescent Dye Attached to Deoxyribonucleic Acid, T. Kawahara, T. Takahashi, Hiro. Tanaka, T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5386-5389.

Direct Measurement of Electron Transport Features in Cytochrome c via V-I Characteristics of STM Currents, J. Morimoto, Hiro. Tanaka, T. Kawai: Surf. Sci., 580 (2005) L103-L108.

Micelle-Derived Polymer Supports for Enantioselective Catalysts, S. Takizawa, M. L. Patil, F. Yonezawa, K. Marubayashi, Hiro. Tanaka, T. Kawai, H. Sasai: Tetrahedron Letters, 46 (2005) 1193-1197.

Single Molecule Visualization of Coordination-Assembled Porphyrin Macrocycles Reinforced with Covalent Linkings, O. Shoji, Hiro. Tanaka, T. Kawai, Y. Kobuke: J. Am. Chem. Soc., 127(24) (2005) 8598 - 8599.

Native Polysomes of *Saccharomyces Cerevisiae* in Liquid Solution Observed by Atomic Force Microscopy, E. Mikamo, C. Tanaka, T. Kanno, H. Akiyama, G. Jung, Hiro. Tanaka, T. Kawai: J. Struct. Biol., 151 (2005) 106-110.

Directly Meso-Meso Linked Porphyrin Rings: Synthesis, Characterization, and Efficient Excitation Energy Hopping, Y. Nakamura, I. -W. Hwang, N. Aratani, T. K. Ahn, D. M. Ko, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, D. Kim, A. Osuka: J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 236-246.

Amperometric Immunosensor for Direct Detection Based upon Functional Lipid Vesicles Immobilized on NanoWell Array Electrode, H.S. Jung, J.W.Park, J.M. Kim, H.Y.Lee, T. Kawai: Langmuir (Article), 21(13) (2005) 6025-6029.

Electrical Recognition of Label-Free Oligonucleotides Upon Streptavidin Modified Electrode Surfaces, J.W.Park, H.S.Jung, H.Y.Lee, T. Kawai: Biotechnology and Bioprocess Engineering, 10 (2005) 505-509.

New Antibody Immobilization Method Via Functional Liposome Layer For Specific Protein Assays, H.Y.Lee, H.S. Jung, K.Fujikawa, J.W.Park, J.M. Kim, T.Yukimasa, H.Sugihara, T. Kawai: Biosensor and Bioelectronics, 21(5) (2005), 833-838.

Spontaneous Immobilization of Liposomes on Electron Beam Technique, J.M. Kim, H.S. Jung, J.W. Park, H.Oka, T.Yukimasa, H.Y.Lee, T.Kawai: J. Am. Chem. Soc.(Article) , 127 (2005) 2358-2362.

Giant *meso-meso*-Linked Porphyrin Arrays of Micrometer Molecular Length and Their Fabrication, N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Zin Seok Yoon, Dongho Kim, A. Osuka: Chem. A-Euro. J., 11 (2005) 3389-3404.

Printing Electrode for Top-Contact Molecular Junction, K. Ojima, Y. Otsuka, T. Matsumoto, T. Kawai : Appl. Phys. Lett. 87, (2005), 234110-1-3.

Fabrication of DNA Nanofibers on a Planar Surface by Electrospinning, T. Takahashi, M. Taniguchi, T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L860-L862.

Approach to Electrical Conductance Spectroscopy of Chemical Reactions on Nano-space, K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai: Chem. Phys. Lett., 410 (2005) 147-150.

Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Using Gate Insulator Hysteresis, E. Mizuno, M.

Taniguchi, T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 143513-143515.

Characteristics of Electrochemical Transistors, M. Taniguchi, T. Kawai: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 444 (2006) 61-66.

Co-Crystallization Between a Thymine and Metal Complex by Triple Hydrogen Bonds, K. Adachi, M. Taniguchi, S. Kawata, T. Kawai: Inorg. Chem. Acta., 358 (2005) 4563-4566.

Electron-Molecular-Vibration Coupling for Small Polarons in DNAs, M. Taniguchi, T. Kawai: Phys. Rev. E, 72 (2005) 061909-061913.

DNA Patterning by Nano-Imprinting Technique and Its Application for Bio-Chips, H. Tabata, T. Uno, T. Ohtake, T. Kawai: Journal of Photopolymer Science and Technology, 18 (2005) 519-522.

Protein Adsorption on Patterned Hydroxyapatite Thin Films Fabricated Pulsed Laser Deposition, M. Kusunoki, M. Kawasima, H. Nishikawa, K. Morimoto, T. Hayami, S. Hontsu, T. Kawai: J. J. Appl. Phys., 44 (2005) L326-L327.

Soft Lithographic Patterning of Supported Lipid Bilayers Onto a Surface and Inside Microfluidic Channels, Pilnam Kim, SangEun Lee, HoSup Jung, HeaYeon Lee, T. Kawai, Kahp Y. Suh: Lab on a Chip, 6 (2005) 54-56.

#### [ 解説、総説、翻訳 ]

AFM リソグラフィーによる機能的酸化物のナノ加工～ナノ酸化物スピンエレクトロニクス素子創製に向けて～, 田中秀和, 廣岡誠之, 柳澤吉彦, 川合知二: 電子材料/特集「新機能材料とナノテクノロジー」, 2月号 (2005) 25 - 29.

表面ナノ加工とボトムアップナノテクノロジー～先端・新機能デバイスの創製～, “Nano-Fabrication on Surface in Combination with Bottom-up Nanotechnology”, 田中秀和, 李恵りょん, 川合知二: 表面技術/小特集「ナノ加工と表面技術」, 56 (2005) 373-378.

強相関電子系酸化物ヘテロ構造による室温動作スピントロニクスデバイスの創成, 田中秀和, 川合知二: 大阪大学低温センターだより, No. 129, 1月号 (2005) 6-13.

#### [ 著書 ]

走査型プローブ顕微鏡による計測, 松本卓也: 第5版実験化学講座28巻「ナノテクノロジーの化学」, 日本化学会編, 丸善 (2005) 133-165.

有機・バイオ分子の解析、執筆分担: 松本卓也、川合知二 共編: 重川秀実、吉村雅満、坂田亮、阿津璋: 実戦ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光 7・1節、(2005) 371-388

#### [ 特許 ]

「(La, Ba)MnO<sub>3</sub>系室温超巨大磁気抵抗材料」川合知二, 田中秀和, 神吉輝夫: 特許第3688559号(平成17年6月17日)(特開2001-352113, 特願2000-177183) .

「ペロブスカイト強誘電体薄膜の製造方法」川合知二, 小林光, 田畑仁, 六田英治: 特許第3663436号(平成17年4月8日)(特開2003-60167, 特願2001-245551) .

「ナノギャップ電極の製造方法及び該方法により製造されたナノギャップ電極を用いた素子」内藤泰久, 水谷亘, 川西祐司, 大塚洋一, 松本卓也, 田畑仁, 川合知二: 特開2005-175164(特願



2003-412356) .

「タンパク質チップおよびそれを用いたバイオセンサー」川合知二, リー・ヘヨン, ジョン・ホスプ, キム・ジョンミン, パク・ジョンワン: 特開 2005-164388 (特願 2003-403408) .

「DNA チップおよびそれを用いたバイオセンサー」川合知二, リー・ヘヨン, パク・ジョンワン, キム・ジョンミン, ジョン・ホスプ: 特開 2005-164387 (特願 2003-403398) .

「分子基板間相互作用を利用した鎖状分子伸張固定化基板の製造方法およびこの方法により得られる鎖状分子伸張固定化基板、並びにその利用」川合知二, 田中裕行, 菅野誉士, 山本齊, 田中慎一: 特開 2005-049176 (特願 2003-204981) .

「高分子固定化基板の製造方法およびこの方法により得られる高分子固定化基板」田中裕行, 川合知二: 特開 2005-046665 (特願 2003-203163) .

「強磁性伝導体およびその製造方法、並びに磁気抵抗素子、電界効果トランジスタ」田中秀和, 石川瑞恵, 川合知二: 特願 2005-050216 (平成 17 年 2 月 25 日) .

「赤外線センサ薄膜およびその製造法」川合知二, 金井真樹, 唐山英明, 田中秀和: 特願 2005-92164 (平成 17 年 3 月 28 日) .

「磁気抵抗素子および磁化反転方法」田中秀和, 神吉輝夫, 川合知二: 特願 2005-101328 (平成 17 年 3 月 31 日) .

「磁気抵抗素子およびその製造方法」川合知二, 石川瑞恵, 佐藤一成, 田中秀和: 特願 2005-257087.

「核酸の塩基配列を決定する方法及び装置」田中裕行, 川合知二: 特願 2005-214806. (平成 17 年 7 月 25 日) .

「走査型トンネル分光装置、およびその装置を用いた試料分析方法」田中裕行, 川合知二: 特願 2005-213716. (平成 17 年 7 月 25 日) .

「両極性有機電界効果薄層トランジスター及びその製造方法」川合知二, 谷口正輝, 水野江里子, 福井育生: 特願 2005-088914.

「薄膜化学トランジスター及びその製造方法」川合知二, 谷口正輝, 福井育生: 特願 2005-177422.

「探針装置」川合知二, 松本卓也: 国際出願 PCT/JP2005/005583 (特願 2004-188360 を基礎とする PCT 国際出願) .

「微小電極製造方法及びその製造方法によって作製された微小電極」松本卓也, 松井真二, 中松健一郎, 小嶋薫, 川合知二: 国際出願 PCT/JP2005/00584 (特願 2004-282564 を基礎とする PCT 国際出願) .

#### [ 国際会議 ]

Recent Development in Nanoscience and Nanotechnologies (Invited), \*T. Kawai: Japan-France Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Tokyo, Japan, February 23, 2005.

E-beam Exposed Blocking Layer Based on Immobilization of liposome and Specific Antibody-Antigen Interaction (Invited), \*H.Y. Lee, T. Kawai: International Conference of molecule-Based Information Transmission and Reception (MB-ITR2005) - Surface and Interface in Nano-Bioelectrocincs, Okazaki, Japan, March 3-6, 2005.

DNA Nanofibers Assembled by Electrospinning, \*T. Takahashi, M. Taniguchi, H. Tanaka, T. Kawai: 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Third International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Electrochemical Transistor Based on Poly(3-hexylthiophene) and Cyanoethylpullulan, \*M. Taniguchi, T. Kawai: 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Third International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Fabrication of Nanoscale Oxide Device for Spin Injection Analysis, B. Vilquin, T. Kanki, \*T. Yanagida, Hide. Tanaka, T. Kawai: Third 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Third International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Nature of Phase Transition Phenomena in  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  Thin Films, \*T. Yanagida, T. Kanki, B. Vilquin, Hide. Tanaka, T. Kawai: Third 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Third International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Structural and Magnetic Properties of  $\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  Thin Films, \*T. Yanagida, T. Kanki, B. Vilquin, Hide. Tanaka, T. Kawai: Third 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Third International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Investigation of Enzymatic Activity for Lipid Bilayers Patterning, \*S. E. Lee, H. S. Jung, H. Y. Lee, T. Kawai, International Conference of Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Electrical Properties of Perovskite Manganite (La, Pr, Ca) $\text{MnO}_3$  thin films, and Nanochannel Structures Prepared by Pulsed Laser Deposition Technique and AFM lithography, \*Yoshihiko Yanagisawa, Hidekazu Tanaka, Motoyuki Hirooka, Tomoji Kawai, Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience International Symposium, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Structure and Electrical Property of DNA Molecules Immobilized on the Patterned Self-Assembled Monolayers, \*Y. Otsuka, K. Ojima, T. Matsumoto, H. Tabata, T. Kawai: American Physical Society March Meeting, Los Angeles Convention Center, Los Angeles, U.S.A., March 21-25, 2005.

Biosensor Consists of Na-Doped Hydroxyapatite Thin Film, \*H. Nishikawa, M. Kusunoki, S. Hontsu, M. Kawashima, T. Kawai: 2005 American Physical Society March Meeting, Los Angeles, U.S.A., March 21-25, 2005.

Electronic Structure of Transition Metal Oxide Thin Films Investigated by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy for Room Temperature Spin Electronics (Invited), \*Hide. Tanaka, T. Kawai, K. Kobayashi: 2<sup>nd</sup> US-Japan Workshop on Synchrotron Radiation and Nanoscience, U.S.A., April 5, 2005.

Toward Nanostructured Devices for Oxide Spintronics (Invited), \*T. Kawai: 2005 Sweden-Japan International Workshop on Quantum Nano-Physics and Electronics, Kyoto, Japan, April 7-8, 2005.

Construction of Transition Metal Oxide Thin Films/Heterostructures and Their Application to Room Temperature Spintronics (Invited), \*Hide. Tanaka, T. Kawai: The 8th International Symposium on Sputtering and Plasma Processing, Kanazawa, Japan, June 10, 2005.

Investigation on Ce-doped  $\text{LnMnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ ) Thin Films Fabricated by Laser MBE Method, \*T. Yanagida, T. Kanki, B. Vilquin, Hide. Tanaka, T. Kawai: The 8th International Symposium on Sputtering and Plasma Processing, Kanazawa, Japan, June 10, 2005.

Sensor Application Using Nanotechnology (Invited), \*T. Kawai: International Symposium of Advanced Sensor Technology, Tokyo, Japan, June 10, 2005.

Nano-Structured Biosensors Toward Single Molecular Detection Discussion (Invited), \*T. Kawai: ESF Research Conferences, Spain, June 18-23, 2005.

Construction of Protein Biosynthesis Chip using Ribosome, \*T. Matsuura, Hiro. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai: The 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces & Nanostructures / 13th International Congress on Thin Films, Stockholm International Fairs, Stockholm, Sweden, June 19-23, 2005.

High Resolution STM Imaging of DNA and Supramolecules, \*Hiro. Tanaka, T. Kawai: The 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces & Nanostructures / 13th International Congress on Thin Films, Stockholm International Fairs, Stockholm, Sweden, June 19-23, 2005.

Tunneling Spectra for Single Molecules of HEX-Fluorescent Dye Attached to DNA Adsorbed on Cu (111) Surfaces, \*T. Kawahara, T. Takahashi, N. Kubo, Hiro. Tanaka, M. Taniguchi, T. Kawai: The 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces & Nanostructures / 13th International Congress on Thin Films, Stockholm International Fairs, Stockholm, Sweden, June 19-23, 2005.

Chirality Inversion and Electric Conduction of Porphyrin/DNA Complex, \*C. Takatoh, T. Matsumoto, T. Kawai, T. Saitoh, K. Takada: The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, June 26-30, 2005.

Self-assembly of Cysteine-Modified Peptide Nucleic Acid on Gold Surfaces, \*T. Matsuura, K. Ojima, Hiro. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai: The 11th International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, June 26-30, 2005.

Tunneling Conduction of Cytochrome c Molecules, \*T. Matsumoto, M. Kataoka, T. Kawai: The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, June 26-30, 2005.

AFM Imaging of Ribosomes Lined on mRNA at Translation State, \*E. Mikamo, C. Takamori, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai: 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Alteration of Lined Ribosomes on Two Kinds of mRNA at Translation State, \*E. Mikamo, C. Takamori, Hiro. Tanaka, T. Kawai: 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13th International

Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Conductance Measurement of a DNA Network in Nanoscale by Point Contact Current Imaging Atomic Force Microscopy, \*T. Matsumoto, A. Terawaki, Y. Otsuka, H. Y. Lee, Hide. Tanaka, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Conduction through Cytochrome c Molecules, \*T. Matsumoto, M. Kataoka, T.Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Kinetic and Thermodynamic Control by Chemical Bond Rearrangement on a Si(001) Surface, C. Hamai, \*A. Takagi, M. Taniguchi, T. Matsumoto, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Nanobiotribology of RNA-Protein Complexes on Solid Surfaces, \*T. Matsuura, Hiro. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Nanopatterning of Transition Metal Oxides by the Voltage-Biased Tip of an Atomic Force Microscope, \*L. Pellegrino, E. Bellingeri, I. Pallecchi, G. Canu, A.S. Siri, D. Marré M. Hirooka, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, Hide. Tanaka, T. Matsumoto, A. Takagi, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Observation of Various Porphynoids Adsorbed on a Substrate by Using AFM/STM, \*A. Takagi, N. Aratani, T. Matsumoto, A. Osuka, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Potential Mapping of Top-contacted Junctions: Molecules and Nanotransfer Printing Electrode, \*K. Ojima, K. Nakamatsu, Y. Otsuka, T. Matsumoto, S. Matsui, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Structure and Electrical Property of DNA Molecules Immobilized on Patterned Hydrophobic / Hydrophilic Surface, \*Y. Otsuka, K. Ojima, T. Matsumoto, H. Tabata, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Surface Potential and Capacitance Measurement of Molecules on Insulating Substrate, \*F. Yamada, A. Takagi, T. Matsumoto, Hide. Tanaka, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup>

International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Tunneling Spectroscopic Study for the Fluorescein Derivatives Attached to Deoxyribonucleic Acid, \*T. Kawahara, Y. Nojima, Hiro. Tanaka, M. Taniguchi, T. Kawai: 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Architecture Electronic-BioSensor Integrated with Nanofabrication (Invited), \*H.Y. Lee, T. Kawai: Summer Seminar of Biochemical Engineering Society, Kyoto, Japan, July 8-9, 2005.

Construction of Metal Oxide Nano-Heterostructures Using Laser-MBE and AFM Nanolithography Toward Room Temperature Spintronics. (Invited), \*Hide. Tanaka, T. Kawai, International Conference on Composites/nano Engineering (ICCE - 12), Tenerife, Spain, August 2-4, 2005.

Surface Potential and Capacitance Image of Molecules on Insulating Substrates, \*T. Matsumoto, F. Yamada, T. Kawai: 8<sup>th</sup> International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Bad Essen, Germany, August 15-18, 2005.

Enhancement of Integrated Electric Gene Chip Utilizing Nano-Well Array Geometry (Invited), \*H.Y.Lee, B.K.Lee, and T. Kawai, Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Honolulu, Hawaii, August 28-31, 2005.

Conductivity Measurement of Single/Small Number of DNA (Invited), \*T. Matsumoto: Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Hawaii, U.S.A., August 28-31, 2005.

DNA Nanotechnology in Kawai Laboratory (Invited), \*T. Kawai: Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Honolulu, Hawaii, August 28-31, 2005.

Electron-Molecular-Vibration Coupling for Small Polarons in Poly(dA)·Poly(dT) and Poly(dG)·Poly(dC), \*M. Taniguchi, T. Kawai: Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Honolulu, Hawaii, August 28-31, 2005.

High Resolution STM Imaging of DNA and Supramolecules (Invited), Hiro. Tanaka, T. Kawai: Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Honolulu, Hawaii, August 28-31, 2005.

Printing Electrode for Top-Contact Molecular Junction, \*K. Ojima, K. Nakamura, Y. Otsuka, T. Matsumoto, S. Matsui, T. Kawai: Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Hawaii, U.S.A, August 28-31, 2005.

Tunneling Spectroscopic Study for the Single Molecule of The Fluorescein Derivatives Attached Deoxyribonucleic Acid (Invited), T. Kawahara, Hiro. Tanaka, T. Kawai: Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Honolulu, Hawaii, August 28-31, 2005.

Conduction in Single/Small Number of Molecules Including DNA and Cytochrome c (Invited), \*T. Matsumoto, T. Kawai: The54<sup>th</sup> Fujihara Seminar, Tomakomai, Japan, August 31- September.4, 2005.

Visualization of Nano-Scale Magnetic Structures of Magnetoresistive (La,Ba)MnO<sub>3</sub> and Granular Fe/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Frequency-Modulation Magnetic Force Microscopy (Invited), \*T. Matsumoto, T. Kawai : 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Maui, Hawaii, U.S.A.,

September 11-16, 2005.

Electrical Properties of Ferromagnetic Oxide Nano-Channels Prepared by Atomic Force Microscopy, \*Y. Yanagisawa, L. Pellegrino, Hide. Tanaka, M. Hirooka, T. Kawai: 12<sup>th</sup> international Workshop on Oxide Electronics, Boston, U.S.A., October 2-5, 2005.

Fabrication of Mn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-Channel Structures by AFM Lithography and Applications to Nano FET Devices, \*L. Pellegrino, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, T. Yanagida, T. Matsumoto, Hide. Tanaka, T. Kawai: 12<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics, Boston, U.S.A., October 2-5, 2005.

Nano Technology and the Global Best Practices of Its Development, Tomoji Kawai, World Knowledge Forum 2005, Korea, October 10-12, 2005

Intelligent Nano Electric-Biosensor on Biomimetic Modified Surface, \*H.Y.Lee, T. Kawai: The Korea-Japan Joint Forum(KJF), Dae Jeon, Korea, October 25, 2005.

Conduction Through Cytochrome c Molecules, \*T. Matsumoto, M. Kataoka, T. Kawai: AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., October 30- November 4, 2005.

Potential Difference Mapping of Molecules and Particles on Insulating Substrate, \*F. Yamada, T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kawai: AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., October 30- November 4, 2005.

Surface Potential Mapping of DNA-Protein Complex at Molecular Level, \*E. Mikamo, F. Yamada, T. Matsumoto, T. Kawai: AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., October 30- November 4, 2005.

Top-contact Junctions for Molecules Electronics: Nano-Transfer Printing, \*K. Ojima, K. Nakamatsu, Y. Otsuka, T. Matsumoto, S. Matsui, T. Kawai: AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., October 30- November 4, 2005.

DNA Based Biomolecular Electronics, \*Tomoji Kawai, The 1<sup>st</sup> CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Korea, October 31 – November 3, 2005.

Intelligent Nano Electric-Biosensor on Biomimetic Modified Surface (Invited), \*H.Y. Lee, T. Kawai: The 1<sup>st</sup> CNU-SANKEN Joint Symposium Advanced Materials Science, Daejeon, Korea, November 1-2, 2005.

Electrical Detection of Chemical Reactions on Nano-Space, \*K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya, Japan, November 14-17, 2005.

Fabrication of DNA Nanofibers by Electrospinning, \*T. Takahashi, M. Taniguchi, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya, Japan, November 14-17, 2005.

Immobilization of DNA Molecules on the Patterned Self-Assembled Monolayers and Electrical Properties of DNA molecules by Top-contacted Nanogap Electrodes, \*Y. Otsuka, T. Matsumoto, H. Tabata, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya,

Japan, November 14-17, 2005.

Surface Potential and Capacitance Measurement of Molecules on Insulating Substrates Molecular Electronics, \*F. Yamada, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Saitama, Japan, November 14-17, 2005.

Electrochemical Detection and Kinetic Study of Amyloid Fibril Formation, \*B.K.Lee, H.Y. Lee, T. Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Patterning Solid-supported Membranes Using PEG Polymers Within Microfluidic Channels, \*S.E. Lee, B.K. Lee, H.Y. Lee T. Kawai, P.N. Kim, K.Y. Suh: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Fabrication of Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-Channel Structures by AFM Lithography and Applications to Nano FET Devices. \*L. Pellegrino, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, T. Yanagida, T. Matsumoto, Hide. Tanaka, T. Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Fabrication of Oxide Nano-structure Using Atomic Force Microscopy and Its Electrical Properties.\*Y. Yanagisawa, L. Pellegrino, Hide. Tanaka, M. Hirooka, T. Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

In Preparation for Realization of Field Effect Transistor Being Able to Control of Ferromagnetism at Room Temperature on The Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/(La,Ba)MnO<sub>3</sub> Heterostructure. \*M. Ohnishi, T. Kanki, Hide. Tanaka, T. Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

The Electrical/magnetic Property and the Electronic Structure of Highly Conductive Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Thin Films With Spin Polarization at Room Temperature. \*M. Ishikawa, Hide. Tanaka, T. Kawai, E. Ikenaga, A. Takeuchi, M. Awaji, K. Kobayashi, Y. Saito, K. Takeda: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Using Gate Insulator Hysteresis, \*M. Taniguchi, E. Mizuno, T. Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Fourth International Symposium 2006, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Approach to Electrical Conductance Spectroscopy of Chemical Reaction on Nano-Space, \*K.Yokota, M.Taniguchi, T.Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Fourth International Symposium 2006, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Fabrication of DNA Nanofibers by Electrospinning, \*T. Takahashi, M. Taniguchi, T. Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Fourth International Symposium 2006, Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Electrochemical Detection and Kinetic Study of Amyloid Fibril Formation, \*Bong-Kuk Lee, Hea-Yeon Lee, T. Kawai: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Lipid Membranes Patterning Using PEG Polymers Onto Substrates Within Microfluidic Channels,

\*SangEun Lee, BongKuk Lee, HeaYeon Lee, T. Kawai, Pilnam Kim, Kahp Y. Suh: 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Fabrication of Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanochannel Structures and Application to Nano FET Devices by AFM Lithography. \*Hide. Tanaka, L. Pellegrino, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, T. Matsumoto, T. Kawai: 2005 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28 - December 2, 2005.

Investigation on Ferromagnetism in La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films Using Soft x-ray Absorption Magnetic Circular Dichroism. \*T. Yanagida, Hide. Tanaka, T. Kawai, Y. Saitoh, Y. Takeda, A. Fujimori: 2005 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28 - December 2, 2005.

Magnetic and Electrical Properties of Room-Temperature Spin-Polarized Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ultrathin Films Grown on Various Insulating Substrates. \*I. Satoh, M. Ishikawa, L. Pellegrino, Hide.Tanaka, T. Kawai: 2005 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28 - December 2, 2005.

Preparation of Highly Conductive Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films with Spin Polarization at Room Temperature Using Pulsed Laser Deposition Technique. \*Hide. Tanaka, M. Ishikawa, T. Kawai: 2005 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28 - December 2, 2005.

Structural, Magnetic Properties and x-ray Absorption Apectroscopy of Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films. \*T. Yanagida, Hide. Tanaka, T. Kawai, Y. Saitoh, Y. Takeda, A. Fujimori: 2005 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28 - December 2, 2005.

Molecular Electronic Using Biological Materials (Invited), \*T. Matsumoto, T. Kawai, International Symposium on Molecular Scale Electronics (In Conjunctlon with 6<sup>th</sup> Molecular Scale Electronics Workshop in Japan), Tsukuba, Japan, December 5-6, 2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

川合 知二 Nanotech 実行委員長  
川合 知二 Surface Science 編集委員  
田中 秀和 応用物理学会 8・1「磁性材料・デバイス分野」プログラム編集員・世話人  
田中 秀和 応用物理学会 合同セッションE「スピンエレクトロニクス・ナノマグネティクス」プログラム編集員・世話人  
田中 裕行 Nanoelectronics and Dynamics of DNA ワークショップ組織委員  
河原 敏男 Nanoelectronics and Dynamics of DNA ワークショップ組織委員

[ 国内学会 ]

応用物理学会 29 件  
日本物理学会 3 件  
表面科学会 2 件  
日本分子生物学会 1 件  
日本化学会 1 件



## 〔 取得学位 〕

## 修士 (理学)

野島 義弘 光スイッチングナノ分子素子の作製と光異性化反応の測定  
Fabrication of photo-switching molecular device and detection of photochemical isomerization

## 修士 (基礎工学)

高橋 拓也 DNA の伸張法の開発と電気伝導  
Development of stretch-and-positioning method for DNA and electrical conductivity of DNA

石川 瑞恵 室温スピン偏極した低抵抗  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  薄膜の作成とその電子物性評価  
Preparation of highly conductive  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films with spin polarization at room temperature and their electronic structure)

## 博士 (理学)

高東 智佳 DNA を用いたポルフィリン分子配列とその電気物性に関する研究  
Studies on DNA-templated Porphyrin Arrays and Their Molecular-scale Electrical Properties

大塚 洋一 ナノスケール電気伝導測定による DNA の電荷輸送特性に関する研究  
Study on Charge Transport Properties through DNA by Nanoscale Electrical Measurements

## 〔 科学研究費補助金 〕

(代表者として配分されたもの)

単位 : 千円

## 21 世紀 COE

川合 知二 新産業創造指向インターナノサイエンス 309,100

## 基盤研究 (B)

田中 秀和 強相関電子酸化物ナノ構造による室温スピントロニクスデバイスの創成 4,200

## 特定領域研究 「分子スピン (ナノ磁石から生体スピン系まで)」

田中 秀和 DNA プログラム自己組織化を用いたナノ粒子光磁気材料の創製 7,700

## 〔 特別研究員奨励費 〕

柳田 剛 界面構造制御された機能性調和人工格子による生体情報伝達システム  
模倣型センサの創成 1,100

佐藤 一成 強相関係酸化物ナノ構造による室温動作スピントロニクスデバイスの  
創製 1,200

関 宗俊 室温光磁性材料の創成と光誘起磁化現象の解明 900

大塚 洋一 構造と塩基配列が制御された DNA 分子のナノスケール電気輸送現象の  
解明 900

大西 正敏 強相関電子系酸化物強磁性体を用いた室温動作トランジスタの作製 900

山田 郁彦 プログラム自己組織化を用いたナノ磁性体配列形成と新規磁気特性の  
探索 900

## 〔 受託研究費 〕

川合 知二 NEDO 先進ナノ [(株)島津製作所] 1 分子 DNA 解析システムの開  
ノバイオプロジェクト 発 11,550  
クト

川合 知二	NEDO 先進ナ ノバイオプロジェ クト	[東レ(株)] ハイスループット・タンパク質解析 チップの研究開発	7,560
川合 知二	NEDO 先進ナ ノバイオプロジェ クト	[松下電器産業(株)] 生体分子固定化技術の研究 開発	7,350

**[その他の競争的研究資金]**

川合 知二	(独) 科学技術振興機構	プログラム自己組織化による人工生体情報 材料創製	143,860
川合 知二	ナノテクノロジー総合支援 プロジェクト	ナノテクノロジープロセスファウンドリー	9,700
田中 秀和	(独) 科学技術振興機構	[先端計測分析機器開発事業] 強相関ナノ薄 膜・ヘテロ構造デバイスの作製と硬 X 線光電 子顕微分光装置による電子状態評価	5,000
田中 秀和	(独) 科学技術振興機構	[平成 17 年度シーズ育成試験] 酸化物ヘテロ 構造による電界制御型磁気メモリ (MRAM) 素 子の開発	2,000
田中 裕 行・川井 清 彦	21COE 若手研究者による分 野間共同研究	ポルフィリン DNA ナノ構造体の構築及び評 価	2,000

## セラミック機能材料研究分野

教授	小林 光
助教授	高橋 昌男
助手	延谷 宏治、毎田 修
客員教授	岩佐 仁雄、寺川 澄雄、山本 泰生
研究支援推進員	正司 雅美
研究員	アスハ（長山）、劉 玥伶、田中 祐士、三浦 丈苗
大学院学生	任 星淳、石川 幸男、小林 克稔、深山 権一、服部 研作、 大江 秀樹、成田 比呂晃
学部学生	今村 健太郎
事務補佐員	鈴木 裕美子、黒崎 千香、野櫻 玲子

### a) 概要

半導体技術は、急速に進歩する現代社会を支えているといっても過言ではありません。当研究分野では、新規の半導体化学プロセスを開発することによって、種々の半導体デバイスの高性能化と低コスト化を目指す研究を行っています。半導体デバイスとしては、(1)エネルギー問題と環境問題の解決を目指した太陽電池、(2)LSIの基本構造である金属-酸化物-半導体(MOS)デバイス、(3)液晶ディスプレイに用いられる薄膜トランジスターに関する基礎研究を行っています。また、大型コンピューターを利用した界面状態の理論計算も行っています。

### b) 成果

#### ・化学的手法を用いたシリコンの低温創製と TFT への応用

液晶ディスプレイの駆動などに用いられる TFT は、硝子基板に堆積した多結晶シリコン上に、プラズマ気相成長法 (CVD 法) を用いて  $\text{SiO}_2$  膜を堆積する方法で製造されている。CVD 法で  $\text{SiO}_2$  膜を堆積する理由は、硝子基板を用いるために良質の  $\text{SiO}_2$  膜が形成できる高温熱酸化法 ( $800^\circ\text{C}$ 以上) を利用できないためである。堆積膜は膜質が悪く、さらに凹凸のある多結晶シリコン上に均一な膜厚で  $\text{SiO}_2$  膜を形成することが不可能であり、その結果十分に低いリーク電流を達成するためには  $50\text{nm}$  程度の大きな膜厚を必要とする。さらに、堆積法では堆積前の表面が堆積後に界面になるため、表面汚染や不完全な結合の存在により界面特性は悪い。これらの結果、消費電力が増大し、また画像処理速度が低下する。

我々は、硝酸を用いて約  $120^\circ\text{C}$  の低温でシリコンを酸化して  $\text{SiO}_2$  厚膜を形成できる「二段階硝酸酸化法」を開発した。これは、シリコンを濃度が約 40% の硝酸に浸漬して、その後濃度 68% の共沸硝酸に浸漬する方法である。二段階硝酸酸化法を用いて、 $15\text{nm}$  以上の膜厚を持つ  $\text{SiO}_2$  膜を約  $120^\circ\text{C}$  の低温で形成することができた。一段目の硝酸酸化では、ナノオーダーサイズ以下の細孔が存在する極薄  $\text{SiO}_2$  膜が形成できる。二段目の浸漬中に、この細孔で共沸硝酸が分解して、酸化力の非常に強い酸素原子が生成するために、 $120^\circ\text{C}$  という低温でも  $\text{SiO}_2$  厚膜が形成できる。二段階硝酸酸化法で創製した  $\text{SiO}_2$ /シリコン構造は、従来の CVD 法に比較して格段に良好な電気特性を持つことを見出した。特に、金属不純物濃度  $10\text{ppt}$  以下の超高純度硝酸を用いて酸化した場合、リーク電流密度は  $800^\circ\text{C}$  以上の高温で形成される熱酸化膜に匹敵した。二段階硝酸酸化法で多結晶シリコン薄膜を酸化した場合、凹凸のある表面にも均一な膜厚の  $\text{SiO}_2$  膜が形成できた。硝酸酸化法で形成した  $\text{SiO}_2$  膜は良質であることから、 $\text{SiO}_2$  膜厚を減少でき、TFT の低消費電力化、画像処理速度の向上などの高性能化が達成できると考えられる。さらに、硝酸酸化法では約  $120^\circ\text{C}$  の低温で  $\text{SiO}_2$  膜が形成できるため、PET などのプラスチック基板上に TFT を作製することも可能となり、フレキシブル TFT が達成できると期待される。

#### ・新規化学反応を用いる半導体欠陥消滅型洗浄法の開発

新規の半導体洗浄法「非エッチング欠陥消滅型洗浄法」を開発した。この半導体洗浄技術では、半導体上の金属汚染物と非常に安定な錯イオンを形成することによってこれを除去する。このため、洗浄液

中に除去された金属の再付着が起こらずに、 $10^9$  原子/cm<sup>2</sup> オーダー以下にまで金属汚染を除去でき、さらに洗浄液の反復使用が可能である。この洗浄液の金属汚染除去能力は非常に大きく、従来の半導体洗浄液の濃度が 5%程度であることに対して、0.2%以下の濃度で十分な洗浄能力を有する。さらに、従来の半導体洗浄液が 50~80°C で使用する必要があったのに対して、室温で使用できる。その上、この半導体洗浄液は半導体中の欠陥準位(シリコンダングリングボンドなど)を消滅する能力を有しており、LSI、TFT、太陽電池等の半導体デバイスの特性を向上することができる。

本年度は、SiO<sub>2</sub> やシリコン上の種々の金属汚染物が新洗浄方によって除去できることを証明すると共に、銅汚染の除去のメカニズムを解明した。

#### [ 原著論文 ]

Formation and electrical characteristics of silicon dioxide layers by use of nitric acid oxidation method, S. Imai, M. Takahashi, K. Matsuba, Asuha, Y. Ishikawa, and H. Kobayashi, Acta. Phys. Slov. 55(3) (2005) 305-313.

Deoxidation of gallium arsenide surface via silicon overlayer: a study on the evolution of the interface state density, J. Ivanco, T. Kubota, and H. Kobayashi, J. Appl. Phys. 97 (2005) 073712.

Electronic properties of very thin native SiO<sub>2</sub>/a-Si-H interfaces and their comparison with those prepared by both dielectric barrier discharge oxidation at atmospheric pressure and by chemical oxidation, M. Kral, A. Bucek, H. Gleskova, M. Cernak, H. Kobayashi, J. Rusnak, M. Zahoran, R. Brunner, and E. Pincik, Act. Phys. Slov. 55(4) (2005) 373-378.

#### [ 特許 ]

「薄膜トランジスタ及びその製造方法、表示装置、酸化膜の改質方法」小林 光、今井繁規、猪口和彦、特願 2005-215047

「太陽電池およびその製造方法」小林光、高橋昌男 特願 2005-139326

「半導体処理液の製造方法、製造装置および製造システム」小林 光、高橋昌男、関 和夫、特願 2005-116223

「酸化膜の形成方法並びにその酸化膜を備えた半導体装置およびその製造方法」小林 光、特願 2005-208133

「半導体上酸化膜の形成方法、高純度硝酸の再生方法およびその再生装置」小林 光、大田好郎、清水駿平、野崎 正、特願 2005-313429

「半導体デバイスの結晶質改善方法」小林 光、長谷川新一、松本光由、特願 2005-255418

「薄膜半導体装置およびその製造方法」小林 光 出願番号：未定（年度内出願予定）

#### [ 国際会議 ]

Detection and elimination of semiconductor interface states and improvement of solar cell characteristics, (Invited) \*H. Kobayashi, J. Ivanco, O. Maida, and M. Takahashi, Solar Renewable Energy News – Research and Applications 2005 International Conference, Florence, Italy, 4. 2-8, 2005.

Defect Passivation and improvement of solar cell characteristics by the use of new cleaning solutions, (Invited) \*M. Takahashi, Y.-L. Liu, O. Maida, and H. Kobayashi, Solar Renewable Energy News – Research and Applications 2005 International Conference, Florence, Italy, 4. 2-8, 2005.

Low temperature fabrication method of thick SiO<sub>2</sub>/Si structure by use of nitric acid, \*S. Imai, Asuha, M. Takahashi, and H. Kobayashi, Solar Renewable Energy News – Research and Applications 2005 International Conference, Florence, Italy, 4. 2-8, 2005.

Low temperature fabrication of SiO<sub>2</sub>/SiC structure by use of nitric acid oxidation method, \*Y. Ishikawa, Asuha, S. Imai, M. Takahashi, and H. Kobayashi, Solar Renewable Energy News – Research and Applications 2005 International Conference, Florence, Italy, 4. 2-8, 2005.

New Si device cleaning method by use of HCN solutions for removal of metallic contaminants, \*Y.-L. Liu, N. Fujiwara, M. Takahashi, H. Iwasa, and H. Kobayashi, Solar Renewable Energy News – Research and Applications 2005 International Conference, Florence, Italy, 4. 2-8, 2005.

Low temperature formation of ultrathin SiO<sub>2</sub>/Si structure with low leakage current density by nitric acid oxidation method, \*Asuha, M. Takahashi, and H. Kobayashi, Solar Renewable Energy News – Research and Applications 2005 International Conference, Florence, Italy, 4. 2-8, 2005.

Fabrication of the a-Si solar cell with light trapping structure by use of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fine particles, \*O. Maida, A. Okafuji, K. Kobayashi, and H. Kobayashi, Solar Renewable Energy News – Research and Applications 2005 International Conference, Florence, Italy, 4. 2-8, 2005.

Characterization and fabrication of the a-Si:H solar cell with light trapping structure by use of ceramic fine particles, \*O. Maida, A. Okafuji, K. Kobayashi, and H. Kobayashi, 21th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Lisbon, Portugal, 9.4-9 2005.

Nitric acid oxidation of Si (NAOS) method for the formation of Si/SiO<sub>2</sub> at ~120 °C with excellent electrical properties, (Invited) \*H. Kobayashi, Asuha, S. Imai, and M. Takahashi, First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO 2005, Budapest, Hungary, 9.10-12, 2005.

Low temperature fabrication of thick SiO<sub>2</sub>/Si and SiO<sub>2</sub>/SiC structures by use of two-step nitric acid oxidation method, \*S. Imai, Asuha, M. Tanaka, M. Takahashi, H. Kobayashi, First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO 2005, Budapest, Hungary, 9.10-12, 2005.

New semiconductor cleaning solutions having defect passivation effect, \*M. Takahashi, Y.-L. Liu, H. Narita, H. Iwasa, and H. Kobayashi, , First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO 2005, Budapest, Hungary, 9.10-12, 2005.

Direct observation of low state-density interface states at ultrathin SiO<sub>2</sub>/Si interfaces by means of XPS measurements under bias and their elimination by CN<sup>-</sup> ions, (Invited) \*H. Kobayashi and M. Takahashi, 4th International Workshop on Semiconductor Surface Passivation SSP' 2005, Ustron, Poland, 9.10-14, 2005.

Passivation of Si and a-Si-H surfaces by thin oxide and oxy-nitride layers, \*E. Pincik, H. Kobayashi, J. Rusnak, M. Takahashi, J. Kakos, and R. Brunner, 4th International Workshop on Semiconductor Surface Passivation SSP' 2005, Ustron, Poland, 9.10-14, 2005.

Low temperature formation of SiO<sub>2</sub> layers by nitric acid oxidation of Si, (Invited) \*M. Takahashi, Asuha, and H. Kobayashi, 4th International Workshop on Semiconductor Surface Passivation SSP' 2005, Ustron, Poland, 9.10-14, 2005.

On a presence of Si<sub>m</sub>H<sub>n</sub> clusters in a-Si:H/c-Si structures, \*E. Pincik, H. Kobayashi, R. Brunner, M. Takahashi, M. Kopani, N. Fujiwara, M. Jergel, and L. Ortega, 4th International Workshop on Semiconductor Surface Passivation SSP' 2005, Ustron, Poland, 9.10-14, 2005.

Observation of low density interface states at semiconductor-insulator interfaces by means of XPS measurements under bias and their passivation, (Invited) \*M. Takahashi and H. Kobayashi, RIVA V - 5th Iberian Vacuum Meeting , Guimarães, Portugal, 9. 18-21, 2005.

Electrochemical formation of silicon oxynitride layers at room temperature, \*M. Takahashi, S.-S. Im, and H. Kobayashi, RIVA V - 5th Iberian Vacuum Meeting , Guimarães, Portugal, 9. 18-21, 2005.

Low Temperature Formation Method of SiO<sub>2</sub>/Si structure: Nitric Acid Oxidation of Silicon, (Invited) \*M. Takahashi, Workshop on "Nano Crystals for Electronic Device Application", Seoul, Korea, 10. 14, 2005.

A new semiconductor cleaning method by the use of defect passivation etchless cleaning solutions, \*M. Takahashi, Y.-L. Liu, H. Narita, and H. Kobayashi, 208th Meeting of The Electrochemical Society, Los Angeles, California, U.S.A., 10. 16-21, 2005.

Nitric acid oxidation method for the formation of SiO<sub>2</sub>/Si structure at 120 °C for TFT use,. (Invited) \*H. Kobayashi, The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Seoul, Korea, 11. 10-13, 2005.

Room temperature formation of silicon oxynitride/silicon structure by electrochemical method, \*S.-S. Im, M. Takahashi, and H. Kobayashi, The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Seoul, Korea, 11. 10-13, 2005.

Improvement of Si solar cell characteristics by use of new semiconductor defect passivation method, (Invited) \*H. Kobayashi, H. Narita, Y.-L. Liu, and M. Takahashi, 2005' Qingdao International Forum for New Energy Materials an Technology Application, pp.24-33, Qingdao, China, 11.24-27, 2005.

[ 外国雑誌の編集委員 ]

小林 光                      Applied Surface Science    (編集委員長)

[ 国内学会 ]

日本物理学会  
応用物理学会

3 件  
6 件

化学反応討論会  
日本表面科学会関西支部講演大会

3 件  
1 件

[ 取得学位 ]

修士 (理学)

小林 克稔	高光閉じ込め構造を有するアモルファスシリコン太陽電池の形成とその特性評価
深山 権一	Hf 系高誘電率薄膜/シリコン構造の創製とその界面・薄膜物性
服部 研作	硝酸酸化法による SiO <sub>2</sub> /Si 構造の低温形成
大江 秀樹	Al 電極への Si 添加によるシリコン中の欠陥制御と光電変換特性の向上

博士 (理学)

劉 玥伶	Reaction of Cyanide Ions with Metals on Silicon Surfaces and Its Application to Semiconductor Device Cleaning
------	---

単位：千円

[ 受託研究 ]

小林 光	科学技術振興機構	欠陥消滅機能を持つ半導体洗浄液の実用化研究	59,800
小林 光	科学技術振興機構	新規化学結合を用いる欠陥準位の消滅法とメカニズムの研究	2,600
小林 光	科学技術振興機構	極限ゲート構造によるシステムディスプレイの超低消費電力化	53,686
小林 光	近畿経済産業局	硝酸酸化法を用いる新規シリコン低温酸化装置の実用化研究	4,434
高橋 昌男	科学技術振興事業団	シアン処理による多結晶 Si 中のキャリア再結合の低減	845

[ その他の競争的研究資金 ]

小林 光	科学技術振興事業団 戦略的基礎研究	新規化学結合を用いるシリコン薄膜太陽電池	21,625
高橋 昌男	科学技術振興事業団	シアン処理による多結晶 Si 中のキャリア再結合の低減	6,500

## セラミック構造材料研究分野

助教授	関野 徹
助手	楠瀬 尚史、中山 忠親（～5月）
博士研究員	清野 智史（～1月）、金 成浩
大学院学生	Ari Hirvonen、田中 典一、上野 巖、趙 明濟、西條 佳孝、 柴田 智史、水口 創、板野 真也、坂柳 伸彰
学部学生	鈴木 啓修、林 明日香
事務補佐員	末廣 理恵

### a) 概要

今日の高度に発展した科学技術や社会は様々な材料により強力にサポートされており、これら材料技術は今後の持続的発展やエネルギー環境問題、高齢化社会など様々な社会的課題の解決に必須であることはいうまでもない。本研究分野では、これまでの材料創製コンセプトとは全く異なり、セラミックスの結晶粒内部や粒界をナノメートルスケールで制御したナノコンポジット材料技術をコアテクノロジーとして、無機・セラミックス材料のみならず、金属や有機材料なども対象とし、その構造を原子・分子レベルからナノ・ミクロスケールまでの各階層で等方的あるいは異方的に制御したバルク型材料やナノマテリアルに関する研究開発を行っている。この様な構造制御により複数機能を高次に機能調和させることで、構造-機能相関を利用した優れたパフォーマンスを発現する材料、即ち高次機能調和型材料の創製を目的とした基礎研究を行うと共に、これら新規材料の応用・実用化研究を行い、上述のような様々な課題の解決に資することの出来る材料・システムの創出を遂行しています。

### b) 成果

#### ・多機能調和型酸化物系セラミックスナノ複合材料の開発

酸化物セラミックスは、一般に高温構造材料となりうる優れた特性を持つが、・高温での強度低下が比較的低温から生じる、・高温でのクリープ特性に劣っている、・難加工性である、などの問題を抱えている。そのため、ナノサイズの第2相を分散させたナノ複合化による構造・組織制御を反応焼結法、In-situ析出複合法などを用いて効率よく行うことで、優れた室温・高温特性および制御された界面構造に由来して発現する機械加工性を兼ね備えたナノ複合材料の作製に成功した。

#### ・3次元ナノ連続相形成によるセラミックスの高次機能化

セラミックスの結晶粒界や複合化における分散構造をナノレベルで3次元的に形成させることで、バルクセラミックス内部にナノネットワークを構築し、これを電気伝導経路などへ用いることで優れた力学的特性と機能性が共生した高次機能化セラミックスの創製を行った。粒界構造制御では母相として窒化アルミニウムやジルコニア等を用い、結晶粒界のみに導電性化合物やガラス相を配置することでナノネットワーク構築が可能なことを見出した。一方、CNTをジルコニア等へ均一分散して焼結させるプロセスを開発し、低次元異方ナノ構造の連続相による3Dナノネットワークの構築に成功した。こうした材料では任意の電気伝導性と優れた強靭性を兼ね備えると共に、金属のような放電加工が可能なことを見出し、新たなセラミックス材料の応用可能性を広げる結果を得た。

#### ・金属分散セラミックス基ナノ複合材料の創製研究

セラミックスに新たな機能を導入することで優れた力学的性質と機能性（電気、磁気など）を兼ね備えたナノコンポジットの創製を目的とし、マトリックスに第2相分散相として種々の金属或いは金属間化合物を添加したセラミックス/金属ナノ複合材料の作製プロセスの検討と微細構造・界面構造の観察および機械的性質の解明を行った。これらナノサイズ金属の持つ特異な機能性を有効に利用して力学的性質と機能性を調和した材料の創成を行い、両者を共に改善した形で積極的に調和させた、或いは機能共生した新規なナノ複合材料を開発した。



#### ・耐環境性ナノコンポジットコーティング材料・システムの創製

バルク系セラミックスナノコンポジットのナノ複合化コンセプトを耐熱・耐食といった耐環境コーティング材料へ適用し、新規なナノコンポジットコーティング材料の創製を行った。1200℃以上の高温で使用可能なナノコンポジットセラミックスコーティングシステムとしてジルコニア系複合材料を新規に開発し、その基礎物性を精査すると共に、金属へのサーマルスプレーコーティングとして適用可能なことを見出した。また、低温プロセスで優れた耐環境コーティングを創製するナノコンポジットコーティングの創製プロセスを開発し、作製したコーティングの力学機能などを解明した。

#### ・ナノ構造制御による機能性セラミックスの高次機能調和化

ナノ複合化などの構造制御手法を機能性セラミックス（半導体、誘電体、圧電体、バリスタ、イオン導電体など）に応用することで、力学的に弱いこれら材料の高強度、高靱性化を行った。選択する第2相分散粒子の種類・サイズ・分散量・形態を最適化することで、機械的性質のみならずその機能性（誘電率、イオン導電率など）をも同時に改善可能なことを示している。特に、誘電体セラミックス／金属複合材料では比較的容易な手法でバルク複合体を製造でき、これまでにない高誘電率・低損失でかつ温度特性に非常に優れた材料の作製に成功した。また、酸化物半導体材料において高性能熱電変換材料としてのナノポア構造や結晶・粒界構造の最適化を行い、高温で優れた特性を示す材料の創製に成功し、その機能発現メカニズムについて解明した。

#### ・金属的な変形機構を有する高靱性セラミックスナノ複合材料の創製

セラミックスは代表的な脆性変形（破壊）材料であるが、ナノ複合化手法を応用することで金属のような塑性変形挙動を付与することが可能であるとの材料設計コンセプトを提示し、これに基づいて窒化ケイ素/窒化ホウ素、アルミナ/窒化ホウ素、アルミナ/モナザイトナノコンポジットの作製を行った。力学的性質の評価、組織・界面構造の観察、また微視的変形過程の詳細な検討の結果、これら材料では金属のような塑性変形的な挙動を示すのにも関わらず、ナノコンポジット特有の非常に高い強度や優れた高温特性を示すことを明らかにし、これらがナノレベルのソフトな第2相の微視的破壊、或いは擬塑性的な変形挙動に由来していることを見いだした。

#### ・ナノ複合化技術による高機能有機/無機ナノハイブリッドコンポジットの開発

ポリマー/セラミックス系のナノ複合材料作製手法の検討を行い、その微細組織、物理的および力学的特性について詳細に検討した。作製プロセスと第2相粒子の分散状態の制御の結果、熱的な安定性や磨耗特性、破壊強度、靱性、硬度といった種々の機械的特性が顕著に改善でき、ナノセラミックス粒子分散の有効性が確認された。また、ナノ複合化技術をエラストマー/ナノセラミックス系へより積極的に導入し、感圧センシング機能を有するナノハイブリッドマテリアルの創製に成功し、その微細組織やナノ異方構造とセンシング機能や力学的特性との相関関係について調べることで実用化に関する検討を行った。

#### ・新規なナノチューブ及びそのハイブリッドマテリアルの創製・構造と機能化

これまでにテンプレートなどを一切使わずに、直径数 nm のチューブ構造を持つ酸化チタン（チタニア；TiO<sub>2</sub>）が自己組織的に合成出来ることを初めて報告している。本材料では、基礎となる結晶構造として3次的に強固なアナターゼ型を持つにもかかわらず、内径が5〜8nmの空洞を持つ典型的なナノチューブであることを確認し、その構造や生成機構を詳細に解明した。また、本材料が極めて優れた光触媒能を持つことを見出した。加えて、原子レベル固溶制御により光学特性の制御や耐熱性、電気物性を制御し、様々な機能を応用した展開が可能であることを見出した。一方、こうした酸化物ナノチューブやカーボンナノチューブ材料を用い、金属や有機物とのナノ複合化プロセスに関する研究を行い、特異な低次元ナノ複合構造-機能相関を活かした高次機能化のための基礎的指針を得た。

[ 原著論文 ]

Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube solar Cells: Fabrication and Electronic Characterization, Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura; Y. Wada; T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara, S. Yanagida, Physical Chemistry Chemical Physics, 7 [24] (2005) 4157-4163.

Mechanical and Magnetic Properties of Novel Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia/Ni Nanocomposite Prepared by the Modified Internal Reduction Method, H. Kondo, T. Sekino, N. Tanaka, T. Nakayama, T. Kusunose, K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., 88 [6] (2005) 1468-1473.

Gamma-ray Synthesis of Magnetic Nanocarrier Composed of Gold and Magnetic Iron Oxide, S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, T. Nakagawa, K. Okitsu, Y. Mizukoshi, T. Nakayama, T. Sekino, K. Niihara, T. A. Yamamoto, J. Magnetism and Magnetic Materials, 293 [1] (2005) 144-150.

Microstructure and Tribological Properties of SiO<sub>x</sub>/DLC Films Grown by PECVD, W. J. Yang, T. Sekino, K. B. Shim, K. Niihara, K. H. Auh, Surface and Coatings Technology, 194 [1] (2005) 128-135.

Magnetic Mullite-iron Composite Nanoparticles Prepared by Solid Solution Reduction, H. Wang, T. Sekino, K. Niihara, Chemistry Letters, 34 [3] (2005) 298-299.

The synthesis of Lead-free Ferroelectric Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Film by Solution-sol-gel Method, C. Y. Kim, T. Sekino, Y. Yamamoto, K. Niihara. J. Sol-Gel Science and Technology, 33 [3] (2005) 307-314.

Deposition and Microstructure of Ti-containing Diamond-like Carbon Nanocomposite Films, W. J. Yang, T. Sekino, K. B. Shim, K. Niihara, K. H. Auh, Thin Solid Films, 473 [2] (2005) 252-258.

Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BN Nanocomposites by Chemical Processing and Their Mechanical Properties. T. Kusunose, Y. H. Kim, T. Sekino, T. Matsumoto, N. Tanaka, T. Nakayama, K. Niihara, J. Mater. Res., 20 [1] (2005) 183-190.

Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiC Nanocomposites for the Femoral Head of Hip Joint Replacement, S. Visbal, J. Lira-Olivares, T. Sekino, K. Niihara, B. K. Moon, S. W. Lee, Materials Science Forum, 486-487 (2005) 197-200.

Fabrication of Silicon Nitride Ceramics with Electrical Conductivity, Y. H. Kim. T. Sekino, H. Kawaoka, T. Kusunose, T. Nakayama, K. Niihara, Materials Science Forum, 486-487 (2005) 501-505.

Mechanical and Wear Properties of Silicon Nitride Added with AlN, R. J. Sung. S. H. Kim, T. Kusunose, T. Nakayama, T. Sekino, Niihara, K., Materials Science Forum, 486-487 (2005) 209-12.

Tribological Behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC Nanocomposites During Dry Sliding, S. H. Kim, T. Sekino, K. Niihara, Materials Science Forum, 486-487 (2005) 213-216.

Mechanical and Electrical Properties of Y-TZP Containing TiNi-base Intermetallic Compounds, N. Tanaka, T. Sekino, T. Nakayama, Y. Hayashi, T. Kusunose, K. Niihara, Materials Science Forum, 486-487 (2005) 366-369.

Various Applications of Silver Nano-particles by Ultrasonic Eco-fabrication, Y. Hayashi, H. Takizawa, Y. Saijo, T. Sekino, K. Suganuma, K. Niihara, Materials Science Forum, 486-487 (2005) 530-533.

Fabrication of Transparent Polycrystalline Silicon Nitride Ceramic, R. J. Sung, T. Kusunose, T. Nakayama, T. Sekino, S. W. Lee, K. Niihara, Advances in Ceramic Matrix Composites X - Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society; Ceramic Transactions, 165 (2005) 15-21.

Electrical and Mechanical Properties of K, Ca Ionic-conductive Silicon Nitride Ceramics, Y. H. Kim, T. Sekino, T. Kusunose, T. Nakayama, K. Niihara, H. Kawaoka, Advances in Ceramic Matrix Composites X - Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society; Ceramic Transactions, 165 (2005) 31-38.

#### [ 解説、総説 ]

カーボンナノチューブ分散による導電性ジルコニア基ナノコンポジットの創製と機能, 関野 徹、楠瀬尚史、新原皓一：工業材料、53[8] (2005) 42-45.

#### [ 著書 ]

「ナノコンポジットマテリアル - 金属・セラミックス・ポリマー 3 大物質のナノコンポジット -」関野 徹 (分筆)：井上明久編, フロンティア出版, (2005) 143-150, 194-199.

「ナノマテリアル工学大系第 1 巻ニューセラミックス・ガラス」関野 徹 (分筆)：平尾一之監修, フジテクノシステムズ, (2005) 131-139.

「複合体」関野 徹 (分筆)：これだけは知っておきたいファインセラミックスのすべて 第 2 版, (社) 日本セラミックス協会 編, 日刊工業新聞社 発行, (2005) 14-16.

#### [ 特許 ]

「酸化チタンナノチューブ及びその製造方法」関野 徹、岡本拓巳、新原皓一、PTC/JP2005/017013

「感圧導電性エラストマー」関野 徹、柴田智史、新原皓一、浜橋喜幸、河原宏太郎、村田亘史、西田弘、特願 2006-039714

「アルミニウム含有酸化亜鉛焼結体及びその製造方法」関野 徹、西條佳孝、山本泰生、安達智彦、特願 2006-067968

「導電性セラミックス及びその製造方法並びに半導体製造装置用部材」楠瀬尚史、関野徹、新原皓一、世登裕明、特願 2005-276740

#### [ 国際会議 ]

Development and Multifunctionality of Y-TZP Nanocomposites Dispersed with Carbon Nanotubes, T. Sekino\*, T. Ukai, N. Tanaka, T. Kusunose, T. Nakayama, and K. Niihara, The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PAC RIM6), The Ritz Carlton Kapalua, Maui, Hawaii, USA, Sep. 11-16, 2005.

Optical, Electrical and Thermal Properties of Cation-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes, T. Sekino\*, O. Takumi, S. Seino, T. Nakayama, T. Kusunose, and K. Niihara, The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PAC RIM6), The Ritz Carlton Kapalua, Maui, Hawaii, USA, Sep. 11-16, 2005.

Fabrication and Characterization of Zirconia-based Composites dispersed with Chemically-derived Monazite Particles, A. T. Hirvonen\*, T. Sekino, T. Nakayama, T. Kusunose, and K. Niihara, The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PAC RIM6), The Ritz Carlton Kapalua, Maui, Hawaii, USA, Sep. 11-16, 2005.

Fabrication of Electrically Conductive AlN by Grain Boundary Control, T. Kusunose\*, T. Sekino, T. Nakayama, and K. Niihara, The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PAC RIM6), The Ritz Carlton Kapalua, Maui, Hawaii, USA, Sep. 11-16, 2005.

Solid-Gas Reaction in the Oxide Nanoparticle with Oxygen Deficiency, T. Nakayama\*, M. Fujikane, S. Seino, M. Nagashima, S. Itano, Y. Shinsuke, T. A. Yamamoto, T. Kusunose, T. Sekino, and K. Niihara, The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PAC RIM6), The Ritz Carlton Kapalua, Maui, Hawaii, USA, Sep. 11-16, 2005.

Processing and Properties of TiNi system Intermetallic Particles Dispersed Tetragonal Zirconia, N. Tanaka\*, T. Sekino, T. Nakayama, T. Kusunose, and K. Niihara, The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PAC RIM6), The Ritz Carlton Kapalua, Maui, Hawaii, USA, Sep. 11-16, 2005.

Fabrication and Thermoelectric Properties of Rare Earth Containing Cobalt Oxide Ceramics, \*T. Sekino, Y. Saijo, and T. Kusunose, 2005 International Nano Ceramics / Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (NCF9 & IMA9) in conjunction with The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Metro Hotel / Summun University, Seoul / Choeran, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Development of Pressure Sensor using Organic-Inorganic Nano-Hybridization (Poster), \*T. Shibata, Ramaseshan Rajagopalan, T. Sekino, K. Kawahara, Y. Hamahashi, Y. Okomoto, H. Nishida, and K. Niihara, 2005 International Nano Ceramics / Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (NCF9 & IMA9) in conjunction with The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Metro Hotel / Summun University, Seoul / Choeran, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Fabrication of Carbon Nanotubes Dispersed Zirconia Nanocomposites and their Electrical and Mechanical Properties (Poster), \*T. Mizuguchi, T. Sekino, T. Ukai, T. Kusunose, and K. Niihara, 2005 International Nano Ceramics / Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (NCF9 & IMA9) in conjunction with The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Metro Hotel / Summun University, Seoul / Choeran, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Fabrication and Characterization of 3YSZ/LaPO<sub>4</sub> Composites (Poster), \*S. H. Kim, T. Sekino, T. Kusunose, A. T. Hirvonen and K. Niihara, 2005 International Nano Ceramics / Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (NCF9 & IMA9) in conjunction with The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials

Processing, Metro Hotel / Summun University, Seoul / Choenan, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Pressureless Sintering of Electrically Conductive AlN by Composition Control of Grain Boundary Phase (Poster), \*T. Kusunose, T. Sekino, and K. Niihara, 2005 International Nano Ceramics / Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (NCF9 & IMA9) in conjunction with The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Metro Hotel / Summun University, Seoul / Choenan, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Gamma-ray Synthesis of Composite Nanoparticles Consisting of Noble Metals and Ceramics (Poster), \*S. Seino, T. Kinoshita, T. Nakagawa, Y. Kakimi, Y. Kawabe, J. Iida, T. Kusunose, T. Sekino, T. A. Yamamoto, 2005 International Nano Ceramics / Crystals Forum and International Symposium on Intermaterials (NCF9 & IMA9) in conjunction with The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Metro Hotel / Summun University, Seoul / Choenan, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Fabrication of Single-Nanosized Polymer/Metal Composite Particles by Hybrid Vapor Process, \*T. Nakayama, S. Seino, S. Itano, T. Sekino, T. Kusunose, H. Suematsu, T. Suzuki and K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Thermal Stability and Some Properties of Cation Doped Titania Nanotubes (Invited), \*T. Sekino, T. Okamoto, A. Hayashi, S. Seino, T. Kusunose, K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Fabrication and Magnetic Properties of Mullite Based Nanocomposites with Embedded FeCr Alloy Nanoparticles, \*H. Wang, W. Wang, Z. Fu, T. Sekino and K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Ecological Synthesis of Composite Nanoparticles Using Gamma-Ray, \*S. Seino, T. Kinoshita, T. Nakagawa, T. Kusunose, T. Sekino, T. Nakayama, K. Niihara and T. A. Yamamoto, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Tribological Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites as an Alternative for THR Materials, S. Visbal, S.W. Lee, C. Morillo, D.G. Carrillo, J. Lira-Olivares, T. Sekino, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Formation and Decomposition of Spinel Phase in Zinc Oxide-Aluminium Oxide System (poster), \*T. Yamamoto, T. Sekino, T. Kusunose, and K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Percolation-Controlled Nanocomposite Materials with Various Electrical Functions, \*T. Sekino, T. Mizuguchi, T. Shibata, T. Kusunose, T. Nakayama, and K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11,

2006.

Application of HVOF Techniques for Spraying of Ceramic Coatings (Invited), \*E. Turunen<sup>1</sup>, A. Hirvonen, T. Varis, T. Falt, S. P. Hannula, T. Sekino, and K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Novel Nano-Processing Using the Atmospheric Plasma Technology, \*T. Nakayama, S. Shinoda, T. Yokoo, W. Jiang, T. Suzuki, H. Suematsu, S. Seino, T. Kusunose, T. Sekino, and K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Fabrication of Electrically Conductive AlN by Composition Control of Grain Boundary Phase, \*T. Kusunose, T. Nakayama, K. Niihara, and T. Sekino, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Mechanical and Thermal Properties of 3YSZ/LaPO<sub>4</sub> Nanocomposites, \*S. H. Kim, T. Sekino, T. Kusunose and A. T. Hirvonen, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Mechanical and Electrical Properties of Tetragonal Zirconia-Based Composite Materials Containing Nickel or Cobalt Titanides, N. Tanaka, T. Sekino and K. Niihara\*, Osaka University, Japan, \*Nagaoka University of Technology, Japan

Fabrication of Single-Nanosized Metal Particle Monodispersed Solutions and their Multidimension Drwing with a Ink Jet Printer, \*S. Itano, T. Nakayama, S. Seino, T. Sekino, T. Kusunose, M. Nagashima, S. Shinoda, H. Suematsu, K. Niihara, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

Pressureless Sintering of Aluminum Nitride/Boron Nitride with High Thermal Conductivity, N. Sakayanagi, \*T. Kusunose, T. Nakayama, K. Niihara, and T. Sekino, International Symposium on Eco-Materials Processing & Design, Holiday Inn Crowne Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan. 8-11, 2006.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

- |      |  |
|------|--|
| 関野 徹 | The International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (学術委員)                  |
| 関野 徹 | 11th International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2006) (顧問委員)   |
| 関野 徹 | International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries (HNM 2006) (副議長) |
| 関野 徹 | The 7th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology (組織委員)                     |
| 関野 徹 | Materials Integration (編集委員)   |

[ 国内学会 ]

- |            |      |
|------------|------|
| 日本セラミックス協会 | 17 件 |
| 粉体粉末冶金協会   | 4 件  |
| 応用磁気学会     | 1 件  |
| ナノ学会       | 4 件  |

[ 取得学位 ]

学士 (工学)

鈴木 啓修 非酸化物添加SiC セラミックス複合材料の作製とその諸特性  
林 明日香 酸化チタンナノチューブの分子吸着および光触媒機能

修士 (工学)

西條 佳孝 希土類コバルト酸化物半導体材料の作製とその熱電変換特性  
柴田 智史 圧力センシング機能を有する新規な薄膜型エラストマー基ナノコンポジットの創製と評価  
水口 創 ZrO<sub>2</sub>/CNT/金属マルチフェーズナノコンポジットの創製と諸特性

博士 (工学)

Ari Hirvonen 新規なコーティングシステム用ジルコニア基ナノコンポジットセラミックスの作製と評価  
田中 典一 金属間化合物粒子分散正方晶ジルコニア基複合材料の創製と評価

[ 特別研究員奨励費 ]

清野 智史 機能向上を狙った内部構造を持つシングルナノ粒子の放射線場での合成 1,100

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

特定領域研究 (公募)

関野 徹 強電子相関係希土類-遷移金属複合酸化物熱電変換材料の創製と機能解明 1,800

[ 受託研究 ]

関野 徹 NEDO(ナノテクノロジープログラム：ナノコーティング) in-situ 構造制御によるナノコンポジットコーティング材料の研究開発 5,565  
関野 徹 (財)大阪産業振興機構 (NEDO, 平成17年度大学発事業創出実用化研究開発事業の再委託) 感圧ナノセンサを用いた水流検出システム構築に関する調査研究 897

[ 共同研究 ]

関野 徹 住友電気工業株式会社 セラミックス-ポリマー複合材料に関する基礎的研究 1,051  
関野 徹 (株) 巴製作所 新規なナノコンポジットコーティングプロセス及び材料の開発 420  
関野 徹 滋賀県 熱電変換材料の創製に関する研究 0  
楠瀬 尚史 株式会社トクヤマ 高靱性・高強度 AlN/BN ナノコンポジット材料の開発 3,000  
楠瀬 尚史 住友電気工業株式会社 電子線または電界励起型蛍光体の開発 1,000

[ その他の競争的研究資金 ]

関野 徹	NEDO (平成 16 年度産業技術研究助成事業)	酸化物ナノチューブの高次機能化ならびに環境調和型システムへの応用に関する研究	16,289
楠瀬 尚史	NEDO (平成 13 年度産業技術研究助成事業)	多機能調和型ナノコンポジットの半導体および医療分野への応用展開	8,372
関野 徹	(独)科学技術振興機構 平成 17 年度シーズ育成試験	CNT分散導電性セラミックスナノコンポジットの力学的機能改善	2,000



## エネルギー材料研究分野

教授	谷村 克己
助教授	田中 慎一郎
特任助手（常勤）	稲見 栄一
大学院学生	鶴田淳二、杉田吉聰、市橋数理、市林 拓
学部学生	春名延是
事務補佐員	野澤幸代
研究支援推進員	布垣昌伸

### a) 概要

本研究分野では、固体の電子系が励起された場合に発生する原子過程（電子励起誘起原子過程）の機構を解明し、原子過程を制御・組織化して新規な高次機能構造を創製する事、を目指している。このような励起状態を発生・制御した固体構造創製の研究は、従来の手法が有していた熱力学的平衡条件の制約を大きく打破し得る、新しい材料科学・物質科学の 1 つの展開方向である。固体の励起手法として、レーザー光、軌道放射光、電子線、量子ビーム、反応性プラズマ、等多彩な励起起源を駆使して各励起状態を選択的に発生させ、誘起される原子過程を、固体内の原子の振動周期よりも速いフェムト秒領域で動力学的に直接追跡すると共に、走査型トンネル顕微鏡を用いて、原子分解能で構造変化を直接観察する研究を行っている。主な研究内容は、固体表面における電子励起による高次機能ナノ構造創製の基礎過程の研究、フェムト秒 2 光子光電子分光による半導体表面の超高速キャリア動力学の研究、反応性プラズマとイオンビーム等を用いた機能性材料表面創製の研究である。

### b) 成果

#### 半導体表面における光誘起構造変化現象の研究

##### ・化合物半導体 GaAs および InP 表面における光誘起表面原子ボン断機構の研究

走査型トンネル顕微鏡による表面原子像直接観察と固体表面からの極微量の脱離中性原子種を同時かつ超高感度に検出可能なフェムト秒火共鳴イオン化分光法とを併用して、GaAs および InP 表面における光誘起原子過程の機構を解明する研究を展開した。その成果は、以下の通りである。

- 1) 純粋な電子系の励起効果によって発生する表面構成原子の P、および In 原子のボン断切断を、「結晶の価電子帯に発生した正孔が表面原子サイトで 2 正孔局在を誘起して発生する」事実立脚して理論化を行い、非平衡高密度正孔系の 2 正孔局在理論を定式化した。
- 2) n 型 InP 結晶表面における空格子クラスターが、局所的ボン断切断が、In-P-In-P・・・のように、逐次的に発生して形成されることを実験的に明らかにした。
- 3) 価電子帯正孔の表面構造変化機構に対する重要性を検証するため、STM のチップ先端から注入される電荷量と局所的ボン断切断量との相関を測定し、電子注入では構造変化が誘起されず、正孔注入下でのみ発生する事を実証した。

これらの結果によって、半導体表面における光誘起構造変化機構のほぼ全貌が解明された。

#### 高分解能低エネルギー電子ビーム励起による Si(111)-(7x7) 表面の構造変化機構の研究

励起誘起表面構造変化現象を表面ナノ構造プロセッシングに適応するための基礎研究として、高分解能低エネルギー電子ビーム励起による Si(111)-(7x7) 表面の構造変化に関する研究を展開した。その結果、電子線励起による Si(111)-(7x7) 表面 adatom の選択的ボン断切断効率のエネルギー依存性を測定し、低エネルギー電子による表面プラズモン励起がボン断切断に重要な寄与をする事を実験的に明らかにした。

#### フェムト秒 2 光子光電子分光による表面励起動力学の研究

フェムト秒 2 光子光電子分光の手法を用いて、Si(001)-(2x1)表面における光励起電子の超高速動力学に関する研究を展開した。特に、フェムト秒オプティカルパラメトリック発振器を 250kHz で動作させ、ポンプ光とプローブ光との独立な波長可変化を実現して研究を展開した。その成果は、以下の通りである。

#### (1) Si (001)-(2x1) 表面における研究

この表面固有の電子状態における電子占有数と伝導帯電子数とを同時に観測し、両者の時間変化を種々の励起強度下で精密に測定した。その結果、

- 1) 伝導帯電子の熱化過程を直接的に検出し、伝導帯底近傍での電子-フォノン散乱による熱化時間が 260fs である事、準平衡状態として記述される電子温度が、励起光子エネルギーの増加とともに上昇する事、
  - 2) 伝導帯電子の熱化過程で、励起密度に非線形に依存する超高速の電子-正孔対消滅が誘起され、それが、準安定局在電子状態を介した動的再結合に起因する事、
  - 3) 伝導電子から表面状態への電子散乱は、電子-フォノン散乱によって支配される事、
  - 4) 伝導電子の励起密度に依存する動的再結合と表面状態間再結合によって、表面状態における電子線有数の時間変化は、励起密度に著しく変化する事、
- を明らかにした。更に、励起波長を間接遷移領域から L 点での直接遷移領域に変化させ、Si における inter-valley scattering を世界で始めて実験的に観測し、400fs であることを明らかにした。

これらの知見は、従来の表面キャリアー動力学の支配要因の通説と解釈を大きく変更させる革新的な重要な発見であり、表面励起状態の動力学的研究や、表面励起種が直接的に関与する励起誘起の表面構造変化研究に、大きなインパクトを与えるものである。

#### (2) Si (001)-(2x1) 表面のキャリアー動力学の温度依存性の研究

更に、研究を 100K 程度の低温領域においても行い、1.6eV 近傍の光子エネルギー領域の励起に対する室温領域とのキャリアー動力学の比較を行った。その結果、

- 1) 室温では結晶伝導帯を介した表面電子状態への散乱が主要であるのに対し、低温では、表面電子状態間の遷移が主要になる事、
  - 2) 低温では、表面励起子と考えられている新たなピークが出現するが、その安定性はこの表面における構造相転移とは、直接的に関係しないこと
- を明らかにした。上記 1) の特徴は、間接遷移確率の温度低下に伴う現象と共に、結晶価電子帯から表面状態への散乱がフォノンによって誘起される過程であることに起因している。今後、励起波長および励起強度を変化させ、定量的解析を可能とする全面的な研究が必要である。

#### (3) Si (111)-(7x7) 表面における研究

最も代表的な再構成表面である Si(111)-(7x7)に対しては、今まで、フェムト秒時間領域の時間分解キャリアー動力学の研究がなされていなかった。この表面におけるギャップ中に存在するダングリングバンドバンドは、2 次元金属的性質を有し、そのキャリアー動力学は学術的にも多くの興味をもたれている課題である。我々は、この表面に対する研究を行い、Si(001)-(2x1)同様伝導帯からの光電子ピークを観測し、その時間変化と表面状態の占有数時間変化とを同時に観測した。その結果、

- 1) 結晶伝導帯電子の超高速再結合消滅が、Si(001)-(2x1)に比べて大きく減じられる事、
- 2) 表面状態への分布は、結晶価電子帯を介さず、表面状態間の光学遷移によって発生する事が明らかとなった。これらの相違は、表面電子状態の分散と密接に関係しており、更なる研究の展開によって、半導体表面におけるキャリアー動力学の支配要因を統一的に理解する事を可能にする。

### 励起効果を用いた非平衡材料プロセスの研究

#### ・荷電粒子照射及びプラズマプロセスを利用した材料改質

粒子線照射・プラズマプロセス複合工程表面直接改質法を用いて、種々の金属材料の表面の高機能セラミック化し、耐超高温性、高熱伝導性、高硬度、耐摩耗性等の高機能性付与を目標とした研究を行った。今年度は、そのプロセス化の為に、真空条件化での複合工程を実現すべく、真空チャンバー内での稼動電極装置の考案し、その試作と条件設定のための研究を展開した。更に、大容量の重イオン発生源を導入し、プロセス実用化へ大きく前進した。今後は、装置の調整を急ぎ、複合工程の実現を展開し、特許化、実用化への展開を図る。

[ 原著論文 ]

Time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy of carrier dynamics on the Si(001)-(2x1) surface, S. Tanaka and K. Tanimura, Surf. Sci. 593, (2005) 26-31.

Structural instability of Si(111)-(7x7) induced by low-energy electron irradiation, Y. Sugita, H. Horiike, J. Kanasaki, and K. Tanimura, Surf. Sci. 593, (2005) 168-172.

Formation and Clustering of Surface Vacancies under Electronic Excitation on Semiconductor Surfaces, J. Kanasaki, Physica B 376-377, (2005) 834-840.

[ 解説、総説 ]

レーザー励起による半導体表面構造の不安定性、金崎順一、谷村克己、表面科学、26 (2005) 676-680.

[ 国際会議 ]

Formation of Clustering of Surface Vacancies under Electronic Excitation on Semiconductor Surfaces (Invited). \*J. Kanasaki, The 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors, Awaji, Japan, July 24-29, 2005.

Photoinduced Structural Instability on Semiconductor Surfaces (Invited). K. Tanimura, The 23<sup>rd</sup> European Conference on Surface Science, Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Surface Carrier Dynamics on Si(001)-(2x1) Studied by Time-Resolved Two-Photon Photoelectron Spectroscopy with Tunable Femtosecond Excitation Lasers. T. Ichibayashi, S. Tanaka, and K. Tanimura, The 23<sup>rd</sup> European Conference on Surface Science, Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Laser-Induced Removal of Fragmentary Intact Sheets and Transformation into New Structural Phases on Graphite (0001) Surface. J. Kanasaki and K. Tanimura, The 23<sup>rd</sup> European Conference on Surface Science, Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Differential STM Image Analysis of Adatom Vacancies on Si(111)-(7x7) Surfaces. J. Kanasaki and K. Tanimura, The 23<sup>rd</sup> European Conference on Surface Science, Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Photoinduced Graphite-to-"Diamond" Phase Transition. K. Tanimura, Gordon Research Conference on Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Santa Ynez Valley, California, USA, Feb. 5-10, 2006.

Structural Analysis on High Density H (D) Absorbed Nano-size Pd for Hydrogen Storage Materials. Y. Arachi, S. Huichimura, A. Omura, M. Nunogaki, T. Asai, S. Yamaura, A. Inoue and Y. Arata, The 15th International Conference on Solid State Ionics, Baden-Baden, Germany, July 2005.

Hydrogen Absorbing Process in Nano-Composite Pd/ZrO<sub>2</sub> for Hydrogen Storage Materials. Y. Arachi, S. Emura, A. Omura, M. Nunogaki, T. Asai, S. Yamaura, A. Inoue, Y. Arata, Functional Materials for the 21st Century, Edinburgh, UK, July, 2005.

## [ 国内学会 ]

物理学会	15 件
応用物理学会	1 件

## [ 取得学位 ]

### 学士

春名延是	シリコン表面における超高速キャリア動力学の研究
木村健太	グラファイト表面における光誘起構造相転移の研究

### 修士 (工学)

市林 拓	フェムト秒レーザーを用いた時間分解 2 光子光電子分光法による Si(100)-(2x1)表面 キャリアダイナミクスの研究
鶴田淳二	化合物半導体表面の光誘起構造変化に関する研究

## [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

### 基盤研究 (A) (2)

谷村 克己	半導体表面二次元凝縮相における励起物性の研究	22,880
-------	------------------------	--------

### 基盤研究 (C) (2)

田中慎一郎	フェムト秒時間分解 2 光子光電子分光による半導体表面における励起電 子の動力学の研究	700
-------	--	-----

## [ 受託研究 ]

谷村克己	数物系科学分野に関する学術動向の調査・研究	3,500
------	-----------------------	-------

# 機能分子科学研究部門

## 概要

本研究部門は精密制御化学研究分野、医薬品化学研究分野、有機物性化学研究分野、励起分子化学研究分野、分子合成化学研究分野、分子材料解析研究分野（平成 16 年度発足）からなり、有機化学に基礎を置いて、有機化合物によってもたらされる種々の機能を様々な観点から追求している。有機化学は有機分子を対象とする学問体系であり、有機分子は生命体における多種多様の機能を担っているのをはじめ、各種機能性材料や医薬品として広く用いられている。これら有機分子の機能は分子や分子集合体の種類・構造と深く関係している。したがって、本研究部門においては有機金属化合物、医薬品用化合物、複合金属錯体、放射線や光によって励起された分子、パイ電子系を含む有機分子などの種々の有機化合物について、それらの設計・合成、合成法の開発、反応性・反応機構の検討などを通して新規触媒反応、医薬品、新規有機合成法などの開発や光・電子機能、分子認識能などの新機能発現を目指して研究を行っている。

## 成果

- ・ CAG トリヌクレオチドリピート検出化学センサーの開発
- ・ 新しい核酸認識モチーフの提案
- ・ 簡便、安価な遺伝子変異解析手法の開発
- ・ 対掌体 DNA による PCR 産物標識法の開発
- ・ フシコッカ型ジテルペン配糖体の誘導化による抗癌活性化合物の創製
- ・ 細胞内信号伝達経路に対するリバーシブル・ケモゲノミクス
- ・ 生理活性を有するヘテロ芳香族化合物の合成
- ・ p-型および n-型半導体の開発と有機エレクトロニクスへの応用
- ・ 刺激応答性や絶縁被覆などの機能を有する分子ワイヤの構築
- ・ 分子機械“分子筋肉”および“分子バルブ”の構築
- ・ DNA のビーム化学
- ・ マルチレーザー多段階光化学
- ・ 二酸化チタン光触媒反応
- ・ タンパク機能の光化学的制御
- ・ 複数の配位子を構成要素とする不斉触媒の固定化
- ・ イソオキサゾリン環とイソオキサゾール環を有するスピロ型不斉ハイブリッド配位子の創製と応用
- ・ 不斉触媒能を有する球状粒子の合成
- ・ キラルなスピロ型イオン液体の創製

## 精密制御化学研究分野

教授	中谷 和彦
助手	周 大揚、萩原 正規、堂野 主税（10月16日採用）
教務職員	武井 史恵
博士研究員	Peng, Tao、Zhang, Jinhua
大学院学生	林 剛介
研究補助員	奥 美華

### a) 概要

当分野では、有機合成化学を基盤として、ケミカルバイオロジーとナノテクノロジーを指向した研究を進めている。ケミカルバイオロジーに関しては、核酸特異構造の認識と遺伝子発現制御に焦点を絞り、1) ミスマッチ塩基対特異的な低分子有機リガンドの分子設計と、2) 分子生物学的手法を用いた RNA アプタマー創出の対極的な二つの方向からアプローチしている。一方、C、H、O、N、P の各元素からなる DNA は、遺伝子として重要であるばかりでなく、らせん構造を自発的に形成する極めて特徴的な有機化合物と捉えることが出来る。ナノテクノロジーにおける精密材料としての高度利用を進めるために、核酸の反応性や物性の解明、化学修飾による新規物性の獲得を目指している。

### b) 成果

#### ・トリヌクレオチドリピート配列に特異的に結合する分子の開発

DNA トリヌクレオチドリピート、特に CXG リピートは、ヒトゲノムに共通する配列である。トリヌクレオチドリピートの伸長は、ハンチントン病などの多くの疾病の原因として知られている。これらの疾病では、リピート配列の長さは疾病を発症する年齢や、疾病の重篤さに深く関連していることが知られている。CAG, CTG, CGG などの CXG トリヌクレオチドリピート配列の伸長は、X-X ミスマッチを含む CXG/CXG 三つ組み塩基が形成するヘアピン構造の安定性に依存していると考えられている。CAG リピート配列に特異的に結合する低分子は、リピート配列長や、*in vitro* でのリピート伸長機構を調べる分子プローブとして極めて有用な分子である。当研究室では、CAG リピート配列に特異的に結合する低分子プローブ「ナフチリジン- アザキノロン」を発見した。この分子を固定化した表面プラズモン共鳴センサーを用いることにより、CAG リピートの長さを計る化学センサーの開発に成功している。

#### ・新しい核酸認識モチーフに関する研究

当研究室では、CAG リピート配列に結合する低分子リガンド「ナフチリジン- アザキノロン」に続いて、CGG リピート配列に特異的に結合する「ナフチリジンカーバメート」を見出した。ナフチリジンカーバメートと CGG リピートは、2 : 1 の化学量論比で結合することをコールドスプレイオン化飛行時間型質量分析、並びに紫外可視分光測定により明らかにした。ナフチリジンカーバメートが結合することにより、CGG/CGG 配列でグアニンと水素結合していたシトシンは、二重結合内の $\pi$ スタックから二重鎖外へ放り出されることを、ヒドロキシルアミンを用いた非水素結合性シトシン選択的な化学反応により明らかにした。CGG 10 回繰返し配列の円二色性スペクトルから、ナフチリジンカーバメートが結合することにより、大きな構造変化が DNA に誘起されることを明らかにした。ナフチリジンカーバメートは、CGG 配列の長さを調べる化学センサーとして、また、重要なリピート配列の伸長機構を解明する分子ツールとして大変重要な分子である。

#### ・遺伝子変異の簡便、安価、迅速な解析法の開発

遺伝子の一塩基多型 (SNP) を迅速、簡便、安価に検出する手法は、個人治療を実現する上で欠くことのない重要な技術である。酵素の配列特異的な反応を用いる手法を除くと、新規な SNP タイピング手法の開発は有機化学の挑戦的な課題であり、これまで蛍光性核酸塩基などによる手法が検討され

てきた。しかしながら、従来の手法は核酸プローブの化学修飾が不可欠である等、多くの課題が残っている。これらの問題に対して当研究室では、用いる核酸プローブを一切化学修飾すること無しに、また、たった一つの蛍光色素による SNP タイピング手法の実現を目指して研究を進めている。その一つの方法として、当研究室が開発したシトシンバルジに選択的に結合する蛍光色素 DANP を用いた SNP タイピング手法を研究してきた。その結果、アレル特異的なシトシンバルジプローブを用いることにより、DANP を唯一の蛍光色素とする簡便な SNP タイピング手法の開発に成功した。今後この手法をさらに改良することにより、実社会で使える技術に育てていく予定である。

#### ・対掌体 DNA を用いた新規 PCR 法の開発

ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)は、現在のバイオテクノロジーに欠くことの出来ない技術であり、今も尚新しいコンセプトの導入や、革新的な応用に合わせて改良が続けられている。当研究室では、天然 DNA のエナンチオマー (対掌体) である L 型 DNA で PCR プライマーを標識することにより、PCR 産物である二重鎖 DNA を一本鎖 DNA で標識することが可能となる手法「LT-PCR」の開発に成功した。LT-PCR で用いられるプライマーは、従来の PCR プライマーの 5' 端を L 型 DNA で修飾されている。PCR 反応において、この L 型のタグ配列は、DNA ポリメラーゼにテンプレートとして認識されないために、対応する相補鎖が合成されない。またこのタグ配列はポリメラーゼ反応を阻害しないために、LT-PCR の生成物は通常の二本鎖が全て L 型タグで標識されることになる。L 型 DNA を表面プラズモン共鳴イメージングセンサーに固定化することにより、LT-PCR 生成物を変成すること無しに直接センサーアレーで検出することを可能にした。この手法を、簡便な遺伝子変異検出に応用している。

#### [ 原著論文 ]

Binding of Naphthyridine Carbamate Dimer to the (CGG)<sub>n</sub> Repeat Resulted in the Disruption of the G-C Base Pairing, T. Peng, K. Nakatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7280-7283.

Small-molecule ligand induces nucleotide flipping in (CAG)<sub>n</sub> trinucleotide repeats, K. Nakatani, S. Hagihara, Y. Goto, A. Kobori, M. Hagihara, G. Hayashi, M. Kyo, M. Nomura, M. Mishima, C. Kojima, *Nature Chemical Biology* 1 (2005) 39-43.

N,N'-Bis(3-aminopropyl)-2,7-diamino-1,8-naphthyridine stabilized a single pyrimidine bulge in duplex DNA, H. Suda, A. Kobori, J. Zhang, G. Hayashi, K. Nakatani, *K. Bioorg. Med. Chem.* 13 (2005) 4507-4512.

A new ligand binding to G-G mismatch having improved thermal and alkaline stability, T. Peng, T. Murase, Y. Goto, A. Kobori, K. Nakatani, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 259-262.

Thermally Induced Helical Conformational Change in Poly(aryl isocyanide)s with Optically Active Ester Groups, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Macromolecules* 38 (2005) 1513-1516.

Application of small-angle X-ray scattering utilizing X-ray anomalous dispersion to nano-structure analysis, M. Sugiyama, Y. Soejima, K. Hara, F. Takei, K. Itoh, K. Mori, T. Fukunaga, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 30 (2005) 855-858.

#### [ 解説、総説 ]

化学センサーでハンチントン病を診断、中谷和彦、バイオニクス、10月号 (2005)

ESI-MS:核酸・Drug 相互作用解析の強力なツール、中谷和彦、ファルマシア、41 (2005), 1076-1080.

#### [ 国際会議 ]

Mismatch Binding Ligands Discovery and Applications (Invited), \*K. Nakatani, The 12th

Japan-Korea Seminar on Organic Chemistry, Tokyo, Japan, September 13-14, 2005.

Small Molecular Ligand Selectively Binding to Cytosine Bulge in DNA: Application for The Fluorescent Detection of Genetic Mutations (Invited), \*K. Nakatani, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Small ligands that can induce a structural change in human telomere DNA, \*M. Hagihara, K. Nakatani, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Thermally induced helical conformational change in poly(aryl isocyanide)s, \*F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, K. Nakatani, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Small ligands that can induce a structural change in human telomere DNA, \*M. Hagihara, K. Nakatani, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter- Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Cobalt-catalyzed aminative cyclocarbonylation of alkynylimines, \*D.-Y. Zhou, K. Onitsuka, S. Takahashi, K. Nakatani, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Application for The Fluorescent Detection of Genetic Mutation using N,N'-bis(3-aminopropyl)-2,7-diamino-1,8-naphthyridine, \*F. Takei, J. Zhang, K. Nakatani, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter- Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

#### [ 国内学会 ]

日本化学会春季年会	2件
核酸化学シンポジウム	4件
高分子討論会	1件
生命化学研究会シンポジウム	2件

#### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

##### 基盤研究(A)

中谷 和彦	トリプレットリピートの高次構造を制御するドラッグの分子設計とゲノム創薬への展開	15,340
-------	---	--------

##### 特定領域研究

中谷 和彦	CAGリピート結合リガンドの発見に基づいたリピート伸長抑制	4,800
-------	-------------------------------	-------

##### 萌芽研究

中谷 和彦	ハンチントン病発症予防- CAGリピートエクспанションを抑制するドラッグの開発	1,600
-------	---	-------



[ その他 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

厚生労働科学研究費補助金

中谷 和彦 ミスマッチ塩基対結合リガンド固定化 SNP 検出デバイスに関する研究

43,545

## 医薬品化学研究分野

教授	加藤 修雄
助教授	大神田 淳子 (2005.06.01 から)
助手	新田 孟、河野 富一
博士研究員	Bulbule, Vivek (2005.06.30 まで)
大学院学生	平岡 正光、梶谷 恵梨香、加治屋 仁、竹田 明展、谷野 佳美、吉野 貴彦、井上 崇嗣、今田 一郎、榎本 太郎、平野 正人、町田 慎之介
学部学生	河邊 貴善
事務補佐員	丹野 美鈴

### a) 概要

当研究分野は、医薬品のリード・リード化合物の創製および薬物と薬物受容体との相互作用など医薬品の作用機構解明を研究目的としている。この目的達成のために、薬剤を用いたケミカルゲノミクスによるタンパク質の機能解析と、その結果に基づく創薬を目指し、特に、タンパク質のリン酸化-脱リン酸化過程の制御を主たる研究標的とする。また、タンパク質表面を標的とする阻害剤・変調剤の創製に取り組み、創薬に向けた新手法の提案を目指す。また、生理活性化合物の高効率合成・コンビナトリアル合成手法の開発・生体分子型人工超分子の創製についても研究を展開している。

### b) 成果

#### ・抗癌活性を有するフシコクシン (FC) 誘導体の創製

ジテルペン配糖体コチレニン (CN) は急性骨髄性白血病細胞 (HL-60) に対する分化誘導活性を示し、またインターフェロン $\alpha$ との併用により、各種癌細胞に対して強力かつ良質の腫瘍増殖抑制効果を有する。一方、フシコクシン (FC) は、CN と酷似した構造を有するものの、HL-60 に対する分化誘導活性をほとんど持たない。前年度に引き続き、詳細な構造活性相関研究を展開した結果、FC の 12 位水酸基の除去が活性発現に決定的であることを突き止め、CN に匹敵する活性を有する FC 誘導体の創製に成功した。

#### ・化学的に安定なバクテリア個体間情報伝達物質 AI-2 アンタゴニストの創製

バクテリアの quorum sensing に係る情報伝達物質のうち、AI-2 は化学的に極めて不安定であるため、AI-2 による遺伝子発現の等の詳細を研究することは困難であった。そこで、昨年度は AI-2 の化学構造を合理的に簡略化することを検討し、化学的に安定でかつ AI-2 活性を保持したアゴニストを得ることに成功した。今年度は、その過程で得られた知見を基に、アンタゴニストの設計と合成を行った。

#### ・タンパク質内部・外部表面同時認識型 Geranylgeranyltransferase-I 阻害剤の開発

たんぱく質表面上の相互作用を模倣する低分子には、標的酵素に対してより高い選択性・高い結合能を期待できる。近年抗がん剤開発の標的として研究が進んでいる Geranylgeranyltransferase-I に着目し、従来の活性ポケット結合型テトラペプチド阻害剤にリンカーを介してフェニルアラニン残基含有没食子酸誘導体からなる外部表面認識モジュールを連結した新規阻害剤を設計・合成した。こうした化合物は、蛍光分光学的手法に基づく酵素活性評価試験により、活性ポケット結合型ペプチド性阻害剤、あるいは没食子酸誘導体のみに比較して高い阻害活性を示すことを見出した (70% inhibition at 3  $\mu$ M)。

#### ・イミダゾ[1,2-a]ピリジン誘導体の一段階合成法の開発

標記ピリジン誘導体は抗潰瘍活性を有するだけでなく、CDK 阻害活性やゼブラフィッシュ胚の左右非対称性に関与することが近年報告されている。これらの作用を発現する誘導体は、その 3 位に特徴的な官能基を有している。そこで、3 位に臭素を持つイミダゾ[1,2-a]ピリジン誘導体の合成を検討し、一段階

合成法を確立することに成功した。また反応は溶媒であるジメチルスルホキシドによる酸化を伴って進行していることを明らかにした。

・リパーゼを用いた緑茶カテキンエピガロカテキンガレートの位置選択的アシル化法の開発と EGCG アシル誘導体の抗ウイルス薬への応用

エピガロカテキンガレート (EGCG) は緑茶の主成分であり、ヒト免疫不全ウイルス 1 型 (HIV-1) やインフルエンザなどの RNA ウイルス感染症に有効な抗ウイルス効果をもつとされてきた。この EGCG の抗ウイルス効果を高めることは、幅広い RNA ウイルス感染症の特効薬を開発に有用である。しかしながら、EGCG は生理的条件下での化学構造安定性に乏しく、細胞膜親和性に乏しいため、*in vivo* では明らかな抗ウイルス効果は確認されてこなかった。この問題を解決するため、分子材料解析分野・開発助手との共同研究を遂行し、リパーゼ触媒反応を用いて EGCG のアシル誘導体を調製する手法を開発した。合成された EGCG アシル誘導体は生理条件下で EGCG よりも安定 (10 倍以上) であり、EGCG アシル誘導体は MDCK イヌ腎臓細胞に対するインフルエンザ A/PR8/34/H1N1 の感染を効率的 (4 倍以上) に阻害することを明らかにした。

[ 原著論文 ]

Synthesis of indenothiophenone derivatives by cycloaromatization of non-conjugated thienyl tetraynes, T. Kawano, H. Inai, K. Miyawaki, and I. Ueda: *Tetrahedron Lett.*, 46 (2005) 1233-1236.

Triple-Stranded Helicates as a Synthetic Template: Synthesis of Pyridine-Containing Macrocyclic Compounds, T. Kawano, M. Nakanishi, T. Kato, and I. Ueda: *Chem. Lett.*, 34 (2005) 350-351.

Inhibiting Transcription of Chromosomal DNA with Antigene Peptide Nucleic Acids, B. A. Janowski, K. Kaihatsu, K. E. Huffman, J. C. Schwartz, R. Ram, D. Hardy, C. R. Mendelson and D. R. Corey: *Nature Chemical Biology*, 1 (2005) 210-215.

Antitumor effect of cotylenin A plus interferon-alpha: possible therapeutic agents against ovary carcinoma, Y. Honma, T. Kasukabe, T. Yamori, N. Kato, and T. Sassa: *Gynecol. Oncol.*, 99 (2005) 680-688.

Effects of combined treatment with rapamycin and cotylenin A, a novel differentiation-inducing agent, on human breast carcinoma MCF-7 cells and xenografts, T. Kasukabe, J. Okabe-Kado, N. Kato, T. Sassa, and Y. Honma: *Breast Cancer Res.*, 7 (2005) R1097-R1110.

[ 特許 ]

「Aryl acyl thioharnstoff and the related chemical compound which are substituted; inhibitor of virus duplication」 A. Phadke, Avinashi, D. Chen, M. Deshpande, A. Thurkauf, X. Wang, Y. Shen, C. Liu, J. Quinn, J. Okanda, S. Lee、特開 2005-330284.

「Preparation of substituted arylthioureas as inhibitors of viral replication」 A. Phadke, J. Quinn, J. Ohkanda, A. Thurkauf, Y. Shen, C. Liu, D. Chen, S. Li、PCT/WO/2005/007601.

「エピガロカテキンガレートのアシル化誘導体の製造方法」開発邦宏、S. D. Fuller、河邊貴善、加藤修雄、PCT-JP2006-304788.

[ 国際会議 ]

Mammalian GGTase-I Inhibitors: A solution Phase Combinatorial Approach and Structure-based Design of Hybrid Inhibitors (Invited), \*J. Ohkanda, 21st Conference on Combinatorial Chemistry,

Japan 2005, Tokyo, Japan, Sep. 21-22, 2005.

Peptidomimetic Inhibitors for Geranylgeranyltransferase-I: Structure-based Design and Solution Phase Combinatorial Approach (Poster), \*J. Ohkanda, A. D. Hamilton, and N. Kato, 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Forth International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Interfering RNA Virus Membrane Fusion By A Green Tea Catechin Extract, Epigallocatechin Gallate (Poster), \*K. Kaihatsu, S. D. Fuller, and N. Kato: 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Forth International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Fusicoccane Diterpenoids Having Differentiation-inducing Activity on Human Myeloid Leukemia Cells: Studies on Structural Requirements, \*N. Kato, H. Nitta, T. Yoshino, Y. Honma, and T. Sassa: The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Solid-phase organic synthesis of epoxides by using arylsulfide resin (Poster), \*T. Kawano, and N. Kato: The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Synthesis of autoinducer-2 agonists and antagonists in bacterial quorum-sensing (Poster), \*M. Hiraoka, Y. Yano, T. Kawano, H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Hirata, A. Yamaguchi, N. Kato: The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

[ 国内学会 ]

日本化学会第 86 春季年会	10 件
複素環化学討論会	1 件
複素環化学研究会	1 件
生命化学研究会シンポジウム	1 件
日本農芸化学会	1 件

[ 科学研究補助金 ]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
基盤研究 (B) (2)		
加藤修雄	細胞内信号伝達経路の解明と制御に対する Chemogenomic アプローチ	3,200
特定領域研究 (2)		
加藤修雄	ジテルペン配糖体をツールとする細胞内信号伝達経路の解析と制御	3,400
(分担者として配分されたもの)		
基盤研究 (A) (1)	(代表者：佐々武史)	
加藤修雄	微生物・植物テルペノイド生合成遺伝子クラスター取得と利用による物質生産と開発	1,100

[ その他の競争的研究資金 ]			単位：千円
大神田淳子	林女性自然科学者研究 助成基金	タンパク質表面および内部同時認識能を持つハイブリッド阻害剤の開発	1,500
開発邦宏	阪大 VBL ベンチャー サポートプログラム	緑茶カテキン誘導体を用いた抗鳥インフルエンザ薬の開発	750

## 有機物性化学研究分野

教授	安蘇 芳雄
助教授	兼田 隆弘
助手	家 裕隆
教務職員	朝野 芳織
博士研究員	韓 愛鴻
招へい研究員	Muhammad Mizanur RAHMAN
大学院学生	根岸 伸和、梅本 欽一、山本 若奈、川端 徹郎、津田 進 石岡 節子、遠藤 克、馮 柳
学部学生	二谷 真司、廣瀬 智哉
事務補佐員	今井 珠沙世

### a) 概要

有機物質の機能を分子のレベルで解明し制御することを基盤として、優れた電子・光機能を有する有機分子の開発および分子エレクトロニクスへの応用を目的に、新規な拡張共役系を有する電子/光機能分子材料、本格的分子ワイヤを志向したナノスケール共役分子材料の設計・合成と物性化学の研究を行っている。また、超分子構造を主体とする有機化合物の新しい物性を構造物性相関の観点から理解を深め、さらなる新規物性を発現する有機超分子材料を設計および開発する研究を行っている。具体的には次のような研究課題に取り組んでいる。

(1) 分子エレクトロニクス素子に適したナノスケール機能分子材料の開発を目的として、スイッチ機能や自己集合性を付与した拡張共役化合物の合成と物性評価を行う。

(2) 次世代分子配線材料としての応用を目指して、電導性をもつオリゴチオフェンを絶縁性の嵩高い置換基で被覆した分子ワイヤを合成し、分子ワイヤ1本の電導性を評価する。

(3) ある制限域内で自由な可動性を保証する“機械的結合”によって構築される高次組織化超分子は、次世代分子デバイスへの応用が期待されている。そのような超分子あるいは超分子機械を目指して、シクロデキストリン骨格にアゾベンゼン、スチルベン、トラン誘導体を共有結合で連結した分子内1対1ホスト-ゲスト連結系の自己会合現象を研究する。

### b) 成果

#### ・分子エレクトロニクス材料の開発

n 型有機電界効果トランジスタを指向した有機材料の開発を進めている。オリゴチオフェンにフルオロアルキル基を導入することで n 型特性が向上する事が知られている。そこで、ヘキサフルオロシクロペンタン環を縮環させたチオフェンをユニットとするオリゴチオフェンを遷移金属錯体による触媒反応で合成した。物性測定の結果、ヘキサフルオロシクロペンタン環縮環により隣り合うチオフェン間の平面性が保たれるだけでなく、n 型特性が向上する事が明らかとなった。

スイッチ機能部位としてイミダゾリウム塩を組み込んだオリゴチオフェンの両末端にドナー・アクセプターを導入した3元系化合物を合成し、スイッチ機能の評価を行った。イミダゾリウム塩のカウンターアニオンの影響により蛍光強度が変化したことから、共役系の電子移動を外部刺激により制御可能であることが明らかとなった。

薄膜状態での高効率キャリア移動の達成を目的として、オリゴチオフェンをベンゼン環の1,3,5位で連結した分岐型オリゴチオフェンの合成とその物性評価を行っている。複数の分岐点によって連結されたオリゴチオフェンは、重クロロホルム中での核磁気共鳴スペクトル測定において、芳香族領域のケミカルシフトに会合に起因する顕著な濃度および温度依存性を示した。これに基づいて決定した会合定数と熱力学パラメータから、分岐点の数の増加およびオリゴチオフェン鎖長の伸長による自己会合性の増大が明らかとなった。また MALDI-TOF MS において分子イオンピークとともに多量体に相当する顕著なピークが同時に観測された。スピノコートで作製した薄膜電界効果トランジスタは、良好な p 型特性

を示した。

#### ・分子ワイヤの開発

単分子導電性計測に適した分子ワイヤの構築を目指して、 $\beta$ 位をプロピレン基でブロックし嵩高い置換基として  $t$ -ブチルジフェニルシリル基を導入したモノマーユニットを開発して、被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤの合成を行っている。4量体オリゴマーのX線結晶構造解析から、期待通りの高い平面性とシリル置換基による完璧な共役系の被覆が明らかとなった。酸化状態の電子吸収スペクトル解析から、通常のオリゴチオフェンと異なり、被覆によって $\pi$ ダイマー形成が完全に阻害されることが分かった。また、オリゴチオフェン分子ワイヤのナノギャップ金電極への接合を目的として、比較的容易に合成が可能なジヘキシル置換オリゴチオフェン6量体を基本骨格として、両末端チオール置換オリゴチオフェン6量体と12量体、さらには24量体(分子長約10 nm)の合成に成功した。

#### ・超分子材料の開発

プロトタイプの分子機械である“分子筋肉”と“分子バルブ”を構築することができた。

#### [ 原著論文 ]

Scanning Tunneling Microscope (STM)-Excited Molecular Fluorescence from Porphyrin Thin Films, H. W. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, T. Yoshinobu, Y. Aso, and H. Iwasaki: *Japan. J. Appl. Phys. Part 2*, 44 [16-19] (2005) L566-L569.

Photophysical Properties of Oligo(2,3-thienyleneethynylene)s, Y. Oseki, M. Fujitsuka, M. Hara, X. C. Cai, Y. Ie, Y. Aso, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B*, 109 [22] (2005) 10695-10698.

Syntheses, Structures, Spectroscopic Properties, and  $\pi$ -Dimeric Interactions of [n.n]Quinquethiophenophanes, T. Sakai, T. Satou, T. Kaikawa, K. Takimiya, T. Otsubo, and Y. Aso: *J. Am. Chem. Soc.*, 127 [22] (2005) 8082-8089.

Extensive Quinoidal Oligothiophenes with Dicyanomethylene Groups at Terminal Positions as Highly Amphoteric Redox Molecules, T. Takahashi, K. Matsuoka, K. Takimiya, T. Otsubo, and Y. Aso: *J. Am. Chem. Soc.*, 127 [25] (2005) 8928-8929.

Effect of Substituents on Charge Carrier Dynamics in Thiophene Oligomers, A. Achrya, Y. Koizumi, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, Y. Ie, and Y. Aso: *J. Photochem. Photobiol. A*, 173 [2] (2005) 161-168.

Control of Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Steps in Zinc Porphyrin-Oligothiophene-Fullerene Linked Triads with Solvent Polarity, T. Nakamura, J. Ikemoto, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, K. Takimiya, Y. Aso, and T. Otsubo: *J. Phys. Chem. B*, 109 [30] (2005) 14365-14374.

Oligothiophene-multifullerene Linkage Molecules as High Performance Photovoltaic Materials, N. Negishi, K. Takimia, T. Otsubo, Y. Harima, and Y. Aso: *Synth. Metals*, 125 [1-3] (2005) 125-128.

Synthesis and Spectral Properties of a Highly Soluble Push-Pull Type of Quinoidal Thiophenes, T. Takahashi, K. Takimiya, T. Otsubo, and Y. Aso: *Org. Lett.*, 7 [20] (2005) 4313-4316.

Rhodium-Catalyzed C-H – CO – Olefin Coupling Reactions. A Chelation-Assisted Direct

Carbonylation at the ortho C-H Bond in the Benzene Ring of 2-Arylpyridines, N. Chatani, T. Uemura, T. Asaumi, Y. Ie, F. Kakiuchi, and S. Murai: *Can. J. Chem.*, 83 [6/7] (2005) 755-763.

Polyether-Bridged Sexithiophene as a Complexation-Gated Molecular Wire for Intramolecular Photoinduced Electron Transfer, T. Oike, T. Kurata, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, H. Zhang, Y. Araki, and O. Ito: *J. Am. Chem. Soc.*, 127 [44] (2005) 15372-15373.

[ 解説、総説 ]

Fullerene-tethered Oligothiophenes as Advanced Molecular Electronics Materials, T. Otsubo, Y. Aso, and K. Takimiya: *Pure Appl. Chem.*, 77 [12] (2005) 2003-2010.

[ 著書 ]

「分子ワイヤ」安蘇芳雄：日本化学会編「第5版 実験化学講座 28」山崎陽太郎、山下敬郎編集「ナノテクノロジーの化学」, 1章「ナノ物質合成と機能」丸善 (2005) 1-27.

[ 特許 ]

「ヘキサフルオロシクロペンタ[c]チオフェンをユニットに用いたオリゴチオフェン」家 裕隆、安蘇芳雄、梅本欽一、上田将人、特願 2005-261284

「含フッ素化合物及びその製造方法、含フッ素重合体、有機薄膜、並びに、有機薄膜素子」家 裕隆、安蘇芳雄、二谷真司、上田将人、特願 2006-045768

「フッ素化シクロペンタン環と芳香環との縮合したユニットを含む重合体、並びにこれを用いた有機薄膜及び有機薄膜素子」家 裕隆、安蘇芳雄、梅本欽一、上田将人、特願 2006-066729

[ 国際会議 ]

Synthesis and their properties of branched oligothiophenes (Poster), \*N. Negishi, Y. Ie, T. Kaneda, and Y. Aso, International Symposium on Molecular Conductors 2005 (ISMC 2005) "Novel functions of molecular conductors under extreme conditions", Hayama, Japan, July 17-21, 2005.

Synthesis and properties of branched oligothiophenes (Poster), \*Y. Aso, N. Negishi, Y. Ie, and T. Kaneda, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada, August 14-18, 2005.

Synthesis and self-association properties of branched oligothiophenes (Poster), \*N. Negishi, Y. Ie, T. Kaneda, and Y. Aso, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Synthesis and properties of hexafluorocyclopenta[c]thiophene-based oligothiophenes towards n-Type semiconductors (Poster), \*Y. Ie, Y. Umemoto, T. Kaneda, and Y. Aso, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Photophysical properties of polyether - bridged oligothiophenes as gated molecular wires (Poster), \*T. Kurata, K. Koyama, I. Doi, T. Oike, K. Takimiya, T. Otsubo, and Y. Aso, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15-20, 2005.

Fullerene-tethered oligothiophenes as novel photovoltaic materials (Poster), \*M. Narutaki, M.



Toguchi, S. Handa, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Harima, N. Nagishi, and Y. Aso, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15-20, 2005.

Permethyated alpha-cyclodextrin-based molecular valves (1): Synthesis and photochemical behavior of a Janus rotaxane (Poster), \*S. Tsuda, G. Fukuhara, T. Fujimoto, Y. Aso, and T. Kaneda, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15-20, 2005.

Permethyated alpha-cyclodextrin-based molecular valves (2): The vent size of interlocked cyclic pentamers is controlled by solvent (Poster), \*S. Ishioka, S. Tsuda, Y. Aso, and T. Kaneda, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15-20, 2005.

Development and electronics application of modified long oligothiophenes (Invited), \*Y. Aso, N. Negishi, A. Han, Y. Ie, and T. Otsubo, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15-20, 2005.

Synthesis of branched oligothiophenes and their properties (Poster), \*N. Negishi, Y. Ie, T. Kaneda, and Y. Aso, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15-20, 2005.

Synthesis and properties of hexafluorocyclopenta[c]thiophene-based oligomers (Poster), \*Y. Ie, T. Kaneda, and Y. Aso, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Synthesis and properties of oligomers containing hexafluorocyclopenta[c]thiophene (Poster), \*Y. Umemoto, Y. Ie, T. Kaneda, and Y. Aso, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Suita, Japan, February 8-9, 2006.

Permethyated alpha-cyclodextrin-based molecular valves (1): Synthesis and photochemical behavior of a Janus rotaxane (Poster), \*S. Tsuda, G. Fukuhara, T. Fujimoto, Y. Aso, and T. Kaneda, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Suita, Japan, February 8-9, 2006.

Permethyated alpha-cyclodextrin-based molecular valves (2): The vent size of interlocked cyclic pentamers is controlled by solvent (Poster), \*S. Ishioka, S. Tsuda, Y. Aso, and T. Kaneda, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Suita, Japan, February 8-9, 2006.

Synthesis and self-association properties of branched oligothiophenes (Poster), \*N. Negishi, Y. Ie, T. Kaneda, and Y. Aso, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Suita, Japan, February 8-9, 2006.

Development and electronics application of modified long oligothiophenes (Invited), \*Y. Aso, The 2nd Taiwan-Japan Conference on Molecular Architecture of Organic Compounds for Functional Designs, Fukuoka, Japan, March 24-25, 2006

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

安蘇 芳雄	22nd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (組織委員)
安蘇 芳雄	The Seventh International Symposium on Functional $\pi$ -Electron Systems (組織委員)
安蘇 芳雄	12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (組織委員、財務委員長)
安蘇 芳雄	SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams (組織委員)
家 裕隆	SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams (実行委員)

[ 国内学会 ]

日本化学会	8 件
構造有機化学討論会	6 件
高分子学会年次大会	1 件
高分子討論会	1 件

[ 取得学位 ]

修士 (工学)	
川端 徹郎	摂動部位としてイミダゾリウム塩を組み込んだオリゴチオフェン分子ワイヤ
津田 進	ゲスト分子連結完全メチル化シクロデキストリンを基盤とするロタキサンの機能化

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの) 単位：千円

基盤研究 (B)

安蘇 芳雄	オリゴチオフェンを基盤とする機能集積拡張共役系の創製と新機能開拓	4,100
-------	----------------------------------	-------

特定領域研究 (2)

安蘇 芳雄	拡張共役系を基盤とする電子移動系の構築と新機能開拓	2,200
-------	---------------------------	-------

[ 受託研究 ]

安蘇 芳雄	化学技術振興機構	被覆型分子ワイヤの構築	1,040
-------	----------	-------------	-------

[ 共同研究 ]

安蘇 芳雄	住友化学株式会社	有機エレクトロニクス材料の開発	3,700
家 裕隆			

[ その他の競争的研究資金 ]

安蘇 芳雄	科学技術振興機構	精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築	7,310
	戦略的創造推進事業		
家 裕隆	有機合成化学協会東ソー研究企画賞	フルオロアルキル基で架橋された芳香拡張共役化合物の創製と発光性金属錯体への応用	500
家 裕隆	(財)関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団国際交流活動助成	Synthesis and Properties of Hexafluorocyclopenta[c]thiophene-based Oligomers	70
家 裕隆	21COE 若手研究者によ	有機ナノ発光素子を目指した材料開発	1,000

根岸 伸和	る分野間共同研究 21COE 大学院後期課程 学生個人研究	と STM 分子発光解析 機能性材料合成法の確立を指向したオリ ゴチオフエン・フラーレン電子移動系 の構築	500
-------	-------------------------------------	--	-----

## 励起分子化学研究分野

教授	真嶋 哲朗
助教授	藤塚 守
助手	藤乗 幸子、川井 清彦(2005. 10. 15 まで)
特任助教授	杉本 晃、趙 大源
特任助手	立川 貴士(2005. 11. 16 から)
非常勤研究員	中山 公志
学振特別研究員	立川 貴士(2005. 11. 15 まで)
外国人博士研究員	蔡 喜臣
学振特別研究員	高田 忠雄
客員教授	項 金鐘(2005. 5. 10 から 11. 11 まで)
研究生	林 春艶、Shi-Cong Cui
大学院学生	木村 巧、坂本 雅典(2005. 7. 31 期間短縮修了)、大関 陽介、佐守 真悟、 小阪田 泰子、内藤 一也、王 杭祥、麻野井 祥明、岡田 みつ江
学部学生	原田 憲、山田 翔
事務補佐員	富永 早苗

### a) 概要

本分野は、光および放射線により誘起される励起分子化学と機能分子化学を基盤として、ビーム制御化学や分子・反応場制御化学の手法を用いた新しい「ビーム機能化学」の研究を行っている。ビーム制御化学とは空間的・時間的に制御した多種多様なビームの複合照射によって、求める反応活性種・中間体を逐次的、局所的、選択的に発生させ、かつそれらのエネルギーを制御することによって、反応を制御することである。また、マルチビームの利用によって、新しい反応活性種の発生と、それによる新しい反応・プロセスや複合反応への展開が可能である。分子・反応場制御化学とは、分子設計された反応基質 (DNA、タンパク)、超分子、メゾスコピック分子などの分子場や、気体・液体・固体、表面、薄膜、液晶などからなる複合系、多成分系、液体希ガス、極低温などの反応場の立体的・電子的・構造的・化学的性質を利用することによって、反応を制御することである。「ビーム機能化学」の目指す方向は、高次元反応制御、新合成化学、新機能性分子・高機能性材料への展開である。

### b) 成果

#### ・マルチビーム化学

安定分子への第1のビーム (レーザーパルスまたは電子線パルス) 照射によって生成させた短寿命活性種を出発分子とし、これの吸収に合わせた波長の第2のレーザーパルスを照射することによる2段階励起ビーム化学、さらに、第2のレーザー反応で生成した短寿命活性種に第3のレーザー励起をすることで起こる3段階励起ビーム化学を調べることができる。このような、複数のビームを同期発振させた多段階励起法によって反応中間体・短寿命活性種を原料とする光化学、短寿命活性種の光励起状態や高励起状態の動的挙動などのマルチビーム化学について研究を行っている。今年度は、2波長2レーザー2段階励起法により生じる高励起3重項状態からの結合解離反応に着目し、ナフタレン、ベンゾフェノンおよびアセトフェノンの高励起三重項状態から結合解離が生じることを明らかにした。さらにC-O結合のみではなく、C-Si結合も解離可能であることを見出した。また、ベンゾフェノン等の分子にレーザ

一照射することで生じるケチルラジカルをさらに第二レーザーにより励起することで励起ケチルラジカルを生成し、その物性を検討した。種々の化合物の励起ケチルラジカルより生じる蛍光および過渡吸収をはじめて明らかにし、さらにアザキサントンからはカシヤ則に反する蛍光を見出した。さらに、励起ケチルラジカルからの電子移動反応を明らかにした。

#### ・光触媒

高効率・高選択的触媒反応系を構築することを目的に、TiO<sub>2</sub>光触媒による有機化合物の分解反応の重要な初期過程である一電子酸化反応について、パルスレーザーを用いてTiO<sub>2</sub>を選択的に光励起し、生成した反応活性種と基質との反応によって生成した短寿命反応中間体を過渡吸収法により観測する方法で研究を行っている。本年度は、ギ酸イオンを価電子帯ホールにより一電子酸化して強い還元力を有するCO<sub>2</sub><sup>•-</sup>を生成し、基質としてメチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>)を一電子還元してMV<sup>•+</sup>を生成することに成功した。SおよびCを担持した(S<sup>+</sup>およびCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>という化学種で担持した)可視光応答型TiO<sub>2</sub>光触媒の照射によって生成した電子とホールの動的挙動について拡散反射型過渡吸収法により検討した。無担持TiO<sub>2</sub>およびSおよびC担持TiO<sub>2</sub>への355 nmレーザー照射によって生成したホールはすぐに捕捉剤であるメタノールと反応するが、430 nmのレーザー光をSおよびC担持TiO<sub>2</sub>に照射すると、アセトニトリル中とメタノール中でほぼ等しい吸収スペクトルが観測され、十分な電荷分離が起こるが、生成したホールはメタノールを酸化できないことがわかった。すなわち、SおよびC担持TiO<sub>2</sub>への可視光照射では酸化電位の低いミッドギャップレベルにホールが生成していることが示唆された。

#### ・DNAの光化学

光増感剤、ラジカルイオンが大きな吸光係数を有する分子、蛍光色素などを修飾したDNAを有機化学的手法に基づき合成し、パルスレーザーを用いた過渡吸収法から、DNAの物理的および化学的性質を調べた。光増感剤、およびラジカルカチオンが大きな吸光係数を有する分子で修飾したDNAを用いてDNA内電荷移動を直接観測することにより、DNA内のホール移動がプロトン移動とカップルしていることを示した。また、diphenylacetyleneを光増感剤として用いてDNA内の電荷分離過程、ホール移動過程を巧みに制御することにより、最大26%の量子収率でDNA内長寿命電荷分離状態を生成することに成功した。DNA内ホール移動の直接観測、およびHPLCによるDNA損傷の定量を組み合わせることにより、DNA内のホール移動がDNA損傷を促進すること、およびアデニン連続配列が光増感酸化損傷のターゲットとなることを明らかにした。また、周囲の極性の変化によりその発光波長が大きく変化する蛍光色素を修飾したDNAを用いてDNAのB型からA型の構造変化に伴う水と環境の変化を観測することに成功した。さらに、両末端をピレンで修飾した1本鎖DNAを合成し、レーザー2光子励起をトリガーとしたピレンダイマーラジカルカチオン生成速度から、1本鎖DNAの末端衝突のダイナミクスを明らかにした。

#### ・光機能性人工酵素

タンパクの持つ酵素活性の発現及び光反応による生体内反応の制御を目的として研究を行っている。光機能性分子と光反応を用いて、酵素内の特異的な位置に導入した光反応性分子を照射による構造変化やペプチド鎖の切断の制御スイッチとして、酵素の活性化と機能発現を検討した。DNAを特異的配列で加水分解する制限酵素BamHIの2量体を光機能性分子によって操作した。照射を行わないと全く活性を示さなかったが、照射を行うことで酵素活性を回復できることを見出した。また、光異性化分子を導入し照射を行うと不活性な状態から活性化可能であることを見出した。このことは生体分子であるタンパクの2分子間の相互作用を詳細に検討し光機能化することで、光化学反応と2分子間の相互作用で酵素活性を操作できることを示している。生体中の細胞内情報伝達及び機能発現を光反応によ

って操作するため、アポトーシスの誘導に重要な caspase-3 の酵素活性の光制御を行った。Caspase-3 の特異的な切断位置に光分解性アミノ酸を導入すると、この光機能性酵素は基質に対して、全く活性を示さないが、光照射により容易に活性を回復することを見出した。アポトーシス情報伝達に関わる酵素の活性の制御が光反応によって可能となり、細胞内での光照射による生体機能の操作を検討している。

[ 原著論文 ]

Remarkable Reactivities of Xanthone Ketyl Radicals in the Excited State Compared with that in the Ground State, M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Am. Chem. Soc.*(Commun.) 127[11] (2005) 3702-3703.

Kinetics of Transient End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Am. Chem. Soc.* 127[38] (2005) 13232-13237.

Fast Exciton Migration in Porphyrin-Functionalized Polypeptides, M. Fujitsuka, M. Hara, S. Tojo, A. Okada, V. Troiani, N. Solladié, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* (Commun.) 109[1] (2005) 33-35.

Inhibition of the formation and decay of core-stilbene radical cations by the dendron-phenoxy groups during the photoinduced electron transfer, M. Hara, S. Samori, X. Cai, S. Tojo, T. Arai, A. Momotake, J. Hayakawa, M. Uda, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[2] (2005) 973-976.

Hofmeister Effects on the Electron Transfer Reactions of 1-Pyrenesulfonic Acid Radical Cation with Nucleophilic Anions in Nafion Membrane, T. Tachikawa, R. Ramaraj, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[8] (2005) 3381-3386.

Formation of Highly Stabilized Intramolecular Dimer Radical Cation and  $\pi$ -Complex of [3<sub>n</sub>]Cyclophanes ( $n = 3, 5, 6$ ) during Pulse Radiolysis, M. Fujitsuka, S. Samori, M. Hara, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, and T. Majima : *J. Phys. Chem. B* 109[16] (2005) 3531-3534.

Photophysical Properties of Oligo(2,3-Thienyleneethynylene)s, Y. Oseki, M. Fujitsuka, M. Hara, X. Cai, Y. Ie, Y. Aso, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[21] (2005) 10695-10698.

Efficient emission from charge recombination during the pulse radiolysis of electrochemical luminescent substituted quinolines with donor-acceptor character, S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B.* 109[23] (2005) 11735-11742.

Exclusion of Aromatic Radical Cations from Cyclodextrin Nanocavity Studied by Pulse Radiolysis, T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[37] (2005) 17460-17466.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with Amide Spacer, Y. Oseki, M. Fujitsuka, D. W. Cho,

A. Sugimoto, S. Tojo, and T. Majima, *J. Phys. Chem. B.* 109[41] (2005) 19257-19262.

Single-Molecule Fluorescence Imaging of the Remote TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation, K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B (Lett.)* 109[49] (2005) 23138-23140.

Remarkable Reactivities of Xanthone Ketyl Radicals in the Excited State Compared with that in the Ground State, M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[11] (2005) 2452-2458.

Stepwise Photocleavage of C-O Bonds of Bis(substituted-methyl)naphthalenes with Stepwise Excitation by Two-Color Two-Laser and Three-Color Three-Laser Irradiations, X. Cai, M. Sakamoto, M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[17] (2005) 3797-3802.

Significant Effects of Substituents on Substituted Naphthalenes in the Higher Triplet Excited States, M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[21] (2005) 4657-4661.

C-O Bond Cleavage of Benzophenones Substituted by 4-CH<sub>2</sub>OR (R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and CH<sub>3</sub>) with Stepwise Two-photon Excitation, X. Cai, M. Sakamoto, M. Yamaji, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[27] (2005) 5989-5994.

Dual Electron Transfer Pathways from 4,4'-Dimethoxybenzophenone Ketyl Radical in the Excited State to Parent Molecule in the Ground State, M. Sakamoto, X. Cai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[31] (2005) 6830-6835.

Importance of Properties of the Lowest and Higher Singlet Excited States on the Resonant Two-photon Ionization of Stilbene and Substituted Stilbenes using Two-color Two-lasers, M. Hara, S. Samori, X. Cai, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[43] (2005) 9831-9835.

Monitoring of Microenvironmental Changes in the Major and Minor Grooves of DNA by Dan Modified Oligonucleotides, T. Kimura, K. Kawai, and T. Majima: *Org. Lett.* 7[26] (2005) 5829-5832.

Reaction of Triarylphosphine Radical Cations Generated from Photo-Induced Electron Transfer in the Presence of Oxygen, S. Yasui, S. Tojo, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[4] (2005) 1276-1280.

Dihydrophenanthrene-type Intermediates during Photoreaction of *trans*-4'-Benzyl-5-styrylfuran, S. Samori, M. Hara, Tong-Ing Ho, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[7] (2005) 2708-2712.

Effect of Oxygen on *Trans*-4-methoxystilbene during Resonant Two-photon Ionization in

Acetonitrile: M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[11] (2005) 4370-4374.

Efficient emission from charge recombination during the pulse radiolysis of electrochemical luminescent donor-acceptor molecules with an ethynyl linkage, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[17] (2005) 6661-6668.

Four Double Helix DNA Bundled Structures Assembled by Porphyrin Connectors, M. Endo, T. Shiroyama, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[19] (2005) 7468-7472.

Photochemical Control of Restriction Enzyme *Bam*HI Activity Using Azobenzene Derivatives Incorporated Site-Selectively into the Dimer Interface, K. Nakayama, M. Endo, and T. Majima: *Bioconjugate Chem.* 16[6] (2005) 1360-1366.

Anisotropic Interfacial Electron Transfer Across a Semiconductor-Solution Interface Studied by Time-Resolved EPR, K. Akiyama, S. Hashimoto, S. Tojo, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, and T. Majima: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44[23] (2005) 3591-3594.

DNA Tube Structures Controlled by a Four-Way Branched DNA Connector, M. Endo, N. C. Seeman, and T. Majima: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2-4.

Contributions of the Distance-Dependent Reorganization Energy and Proton Transfer Process to Hole Transfer in DNA, T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 3835-3843.

Higher Triplet Excited State of Benzophenone and its Substituted Benzophenones during ns-ps Two-color Two-laser Flash Photolysis, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 6471-6477. ([highlight paper](#))

Selective guanine oxidation by UVB-irradiation in telomeric DNA, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Comm.* (2005) 1476-1477.

Programmable DNA translation system using cross-linked DNA mediators, M. Endo, S. Uegaki, and T. Majima: *Chem. Commun.* (2005) 3153 – 3155.

Structural Arrangement of DNA Constrained by a Cross-linker, M. Endo and T. Majima: *Org. Biomol. Chem.* 3 (2005) 3476-3478.

Consecutive adenine sequence are potential targets in photosensitized DNA damage, K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Biol.* 12 (2005) 1049-1054.

Recognition of Substituted Cytosine Derivatives by the Base Pairing with Guanine Connected to Pyrene, T. Kawai, M. Ikegami, K. Kawai, T. Majima, Y. Nishimura, and Tatsuo Arai: *Chem. Phys.*



*Lett.* 407 (2005) 58-62.

Homolytic cleavage of C-Si bond of *p*-trimethylsilylmethylacetophenone upon stepwise two-photon excitation using two-color two-laser flash photolysis, X. Cai, M. Sakamoto, M. Hara, S. Inomata, M. Yamaji, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 402-406.

Synthesis and Properties of Terthiophene Modified Oligodeoxynucleotides, K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15[20] (2005) 4547-4549.

Photocatalytic Electron Transfer in Hybrid Titania Nanosheets Studied by Nanosecond Laser Flash Photolysis, T. Tachikawa, T. Yui, M. Fujitsuka, K. Takagi, and T. Majima: *Chem. Lett.* 34[11] (2005) 1522-1523.

[ 解説、総説 ]

Photosensitized one-electron oxidation of DNA, K. Kawai and T. Majima: *Pure Appl. Chem.* 77[6] (2005) 963-975.

酸化チタン光触媒による有機物の一電子酸化, 立川貴士、真嶋哲朗, 光化学, 36[2] (2005) 120-127.

[ 著書 ]

“Spectroscopic Investigation of Oxidative Hole Transfer in DNA” in “Charge Transfer in DNA”, ed by Hans-Achim Wagenknecht, K. Kawai and T. Majima  
Wiley-VCH, (2005).

“酸化チタン光触媒による有機物の一電子酸化”“光触媒～基礎・材料開発・応用～” 橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦監修、立川貴士、真嶋哲朗: 第1章第2節、エヌ・ティー・エス (2005).

“DNA 光化学”「光科学研究の最前線」、「光科学研究の最前線」編集委員会、真嶋哲朗: 強光子場科学研究懇談会出版 (2005).

[ 特許 ]

High-sensitive Detection Method of SNIPS by Photocurrent Measurement, Tetsuro Majima, Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, and Mamoru Fujitsuka, 特願 2005/009139.

「金属ナノ粒子、金属ナノ線、金属ナノコンポジットの作成方法」 真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤塚守、特願 2005-231923.

「金属ナノ粒子の高速、高効率生成法」 真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤塚守、特願 2005-234392.

「媒体中に二つまたは複数の金属からなる合金もしくはコアシェル等の多様な構造を持つ金属ナノ粒

子を形成する方法」 真嶋哲朗、坂本雅典、藤塚守、特願 2005-372786.

[ 国際会議 ]

Single-Molecule Fluorescence Imaging of the Remote TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation, \*K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Important Factors for the Formation of Radical Cation of Stilbene and Substituted Stilbenes during Resonant Two-Photon Ionization with a 266- or 355-nm Laser, \*S. Samori, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Two-color Two-laser Flash Photolysis of Oligothiophenes and Oligo(*p*-phenylenevinylene)s, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Transient Absorption Spectra and Lifetimes of Benzophenone Ketyl Radicals in the Excited State, M. Sakamoto, \*X. Cai, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Transient Phenomena of the Higher Triplet Excited State, \*X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, 2005.

TiO<sub>2</sub> Photocatalytic One-Electron Oxidation of Aromatic Compounds, \*T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, 2005.

TMV Modified by Pyrene, \*H. Wang, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Lifetime regulation of the charge-separated state in DNA by bromocytosine, \*Y. Osakada, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Observation of conformational transition on high-order DNA structure by 2-aminopurine, \*T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Photochemical Regulation of the Activity of a Restriction Enzyme *Bam*HI Using an Azobenzene Moiety Incorporated into the Dimer Interface, \*K. Nakayama, M. Endo, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible

Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Energy Transfer in Helical Polyisocyanides with Regularly Arranged Porphyrin Pendants and Porphyrin-Functionalized Polypeptides, \*M. Fujitsuka and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Photochemical Activation of Caspase-3, \*M. Endo, K. Nakayama, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

DNA Dynamics Studied by Formation of Pyrene Dimer Radical Cation, \*K. Kawai, M. Fujitsuka and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Hole transfer in DNA, \*K. Kawai, M. Fujitsuka and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Photosensitized one-electron oxidation of DNA, \*T. Majima, 12<sup>th</sup> Photoscience Symposium, Daejon, Korea, June, 2005.

Transient Phenomena of Ketyl Radicals in the Excited State, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience Busan, Korea, June, 2005.

Construction of artificially controlled nano-scale DNA structures, \*T. Majima, The First Joint symposium between the College of Natural Sciences of CNU and the SANKEN of Osaka University on Advanced Materials Science, Daejon, Korea, June, 2005.

Construction of DNA supramolecules” \*T. Majima, The First Joint symposium between College of Natural Science, National Taiwan Normal University and Osaka University, Taipei, Taiwan, Nov. 2005.

Hole transfer in DNA studied by laser flash photolysis of chemically modified DNA, \*T. Majima, Pacifichem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Reactivity of Triarylphosphine Radical Cations Generated through Photo-induced Electron Transfer, \*S. Yasui, S. Tojo, and T. Majima, XIV International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, Kazan, Russian, June, 2005.

Efficient emission from charge recombination between radical cation and anion of electrochemical luminescent substituted-quinolines with donor-acceptor character, \*S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and T. Majima, Gordon Research Conference on Photochemistry, Smithfield, RI, July, 2005.

Reactivity of Triarylphosphine Radical Cations Generated through Photo-induced Electron Transfer, \*S. Yasui, S. Tojo, and T. Majima, 11th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Fukuoka, Sep. 2005.

Transient Phenomena of Ketyl Radicals in the Excited State, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photophysical and Photochemical Processes of Higher Triplet Excited States Studied by Two-Color Two-Laser Flash Photolysis, \*M. Fujitsuka, X. Cai, M. Sakamoto, Y. Oseki, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photochemical Activation of Caspase-3 for Induction of Apoptosis, \*M. Endo, K. Nakayama, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

TiO<sub>2</sub> Photocatalytic One-Electron Oxidation of Aromatic Compounds, \*T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with an Amide Spacer, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, D. W. Cho, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Monitoring of Microenvironmental Changes in the Major and Minor Grooves of DNA by Dan Modified Oligonucleotides, \*T. Kimura, K. Kawai and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Dihydrophenanthrene-Type Intermediates during Photoreaction of *trans*-4'-Benzyl-5-styrylfuran, \*S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

DNA Supramolecular and Nano-Structures Using Porphyrin Derivatives, \*M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photophysical Properties of Oligo(2,3-Thienyleneethynylene)s, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photocatalytic Reactivities of the TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Modified by Organic and Inorganic Species, \*T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Efficient Emission from Charge Recombination during the Pulse Radiolysis of Electrochemical

Luminescent Substituted Quinolines with Donor-Acceptor Character, \*S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Observation of conformational transition on high-order DNA structure by 2-aminopurine, \*T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Rapid Energy Migration in Porphyrin Polypeptides, \*M. Fujitsuka, D. W. Cho, N. Solladié, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Anomalous Fluorescence from Azaxanthone Ketyl Radical in the Excited States, \*M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photoinduced Electron Transfer Processes in 1,8-Naphthalimide-linker-Phenothiazine Dyads, \*D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon, P. S. Mriano, T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Intramolecular Exciplex and Intermolecular Excimer Formation of 1,8-Naphthalimide-linker-Phenothiazine Dyads, \*D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon, T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Construction of artificially controlled nano-scale DNA structures. \*T. Majima, The First Joint symposium between the College of Natural Sciences of CNU and the SANKEN of Osaka University on Advanced Materials Science, Daejon, Korea, Oct. 2005.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with Amide Spacer, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, D. W. Cho, A. Sugimoto, S. Tojo, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Properties of Organic Molecules in the Higher Triplet Excited States using Two-color Two-laser or Three-color Three-laser Flash Photolyses, \*X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Consecutive adenine sequences are potential targets in photosensitized DNA damage, Y. Osakada, K. Kawai, M. Fujitsuka, \*T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

DNA nanostructures using DNA-porphyrin conjugates, M. Endo and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Exclusion of Aromatic Radical Cations from Cyclodextrin Nanocavity Studied by Pulse Radiolysis, T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with an Amide Spacer, Y. Oseki, M. Fujitsuka, D.W.Cho, S.Tojo, and \*T.Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Efficient Emission from Charge Recombination during the Pulse Radiolysis of Electrochemical Luminescent Substituted Quinolines with Donor-Acceptor Character, S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Kinetics of Charge Transfer in DNA and Photosensitized DNA Damage, \*K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, \*K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Fluorescence Properties of 2-Aminopurine in Telomeric DNA, T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Effects of Reorganization Energy and Proton Transfer on Hole Transfer in DNA, \*T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Efficient Charge Separation in Diphenylacetylene-Modified DNA, \*T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

DNA supramolecular structures using cross-linked DNA, M. Endo and \*T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Hole transfer in DNA and Photosensitized DNA damage, \*K. Kawai and T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Kinetics of End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, \*K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

2-Aminopurine as a probe for DNA conformational transition, T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Properties of the higher triplet excited states, M. Fujitsuka, X. Cai, M. Sakamoto, Y. Oseki, and \*T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Supramolecular Chemistry by Quantum Beams, \*M. Fujitsuka, S. Tojo, and T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

DNA Chemistry by Quantum Beams, K. Kawai, S. Tojo, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Exclusion of Aromatic Radical Cations from Cyclodextrin Nanocavity Studied by Pulse Radiolysis, T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Efficient Emission from Charge Recombination during the Pulse Radiolysis of Electrochemical Luminescent Donor-Acceptor Molecules with an Ethynyl Linkage, S. Samori, S. Tojo, \*M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Oxidation reaction by hydroxyl radicals in colloidal solution of TiO<sub>2</sub> during pulse radiolysis, S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, \*T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Hole transfer in DNA, \*T. Majima, 1<sup>st</sup> Workshop on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS –Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience–, Paris, February, 2006.

Beam-induced chemistry of supramolecules, \*M. Fujitsuka and T. Majima, 1<sup>st</sup> Workshop on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS –Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience–, Paris, February, 2006.

#### [ 国際会議の組織委員 ]

真嶋 哲朗 International Symposium on “Chemistry, Biological Chemistry, and Material Science towards Creating New Science and Industry based on Inter-Nanoscience” 2005 (CBMS2005) (組織委員長)

真嶋 哲朗 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience “Photochemistry and Nanotechnology” (組織委員長)

真嶋 哲朗 2005 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2005) (セッション組織委員長)

#### [ 国内学会 ]

光化学討論会	7 件
放射線化学討論会	11 件
先端放射線化学シンポジウム	4 件
日本光医学・光生物学会	1 件
界面光化学シンポジウム	18 件

## [ 取得学位 ]

博士 (工学)

坂本雅典

マルチレーザーを用いた不安定化学種の励起状態に関する研究

木村 巧

修飾核酸塩基を用いた DNA の構造転移に関する研究

修士 (工学)

小阪田泰子

光増感 DNA 酸化損傷におけるアデニン連続配列の重要性

内藤一也

非接触 TiO<sub>2</sub> 光触媒酸化反応の単一分子蛍光イメージング

王 杭祥

修飾タバコモザイクウイルスコートタンパクの自己集合とその構造

## [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

基盤研究 (S)

真嶋哲朗

光機能性 DNA のナノサイエンス

46,400

特定領域研究

真嶋哲朗

光機能界面における有機物の反応機構の解明

10,200

萌芽研究

真嶋哲朗

DNA 自己組織化に基づくカーボンナノチューブアレイの構築

2,400

基盤研究 (C)

藤塚 守

ハイブリット生体分子デバイスの創製と応用技術

3,400

若手研究 (B)

遠藤政幸

光機能性生体分子によるアポトーシスの誘導と癌治療への応用

800

特定領域研究

遠藤政幸

修飾タバコモザイクウイルスコートタンパクの超分子集合による光機能性

2,600

外国人特別研究員奨励費

蔡 喜臣

マルチレーザー化学の分子素子、光機能デバイス、医療、環境への展開

1,500

特別研究員奨励費

高田忠雄

DNA 内高効率・長寿命電荷分離状態の生成と DNA 分子デバイスへの応用

900

特別研究員奨励費

立川貴士

二酸化チタン-DNA ナノ複合体における電荷分離過程と DNA 損傷機構の解明

1,100

特別研究員奨励費





## 分子合成化学研究分野

教授	笹井 宏明
助教授	鬼塚 清孝
助手	市原 潤子、Doss Jayaprakash
特任助手	竹中 和浩
学振博士研究員	Mahesh L. Patil、Gan Bahadur Bajracharya
研究補助員	米澤 浩司、Gabr Randa Kassem Mohamed
大学院学生	川瀬 敬啓、Cilankoti Venkat Laxman Rao、Koranne Priti Sharad、辻原 哲也、Rashid N. Nadaf、井上 直人、田中 浩一、林 彰、原 敬司、廣田 朝子、余語 純一、奥田 治己、片山 智美、城本 隆之、堀井 厚志
学部学生	板野 雄
研究生	Naveen Kumar Mangu
事務補佐員	丹野 美鈴、大浜 美帆

### a) 概要

不斉触媒は極微量の使用で、医薬品や液晶材料の原料となる光学活性有機化合物を大量供給可能とする。実用的な高活性不斉触媒を開発することは、限りある資源を有効に活かし環境汚染物質の排出を最小限にとどめるために重要である。当研究分野では、新しい触媒的不斉合成法の開発とその反応メカニズムの解明に積極的に取り組み、酵素的な作用機序で働く多機能な不斉触媒の開発に成功している。既存の触媒の不斉化と異なり、新しい反応活性化機構に基づく新規反応の開拓的研究である。現在、これら多機能不斉触媒の固定化、強固な不斉骨格を有する新規光学活性配位子および有機分子触媒のデザインを重点的に推進している。

### b) 成果

#### ・新規多機能不斉触媒の開発

不斉ホモカップリング反応のような同一種の二分子の基質の活性化に有効な二重活性化機構を有する触媒の開発に成功した。*R*体のジホルミルピナフトールとアミノ酸である *tert*-(*S*)-ロイシンから導かれるジイミン体に対し四当量の酸化硫酸バナジウム ( $\text{VO}_2\text{SO}_4$ ) を添加することで新規バナジウム二核錯体を合成した。本触媒は、空気雰囲気下、2-ナフトールのカップリング反応において、光学収率 94%でカップリング体を与えた。本反応の二重活性化機構は、反応速度解析等から支持された。また、ナフチルフェニル、ビフェニル、およびビテトラリン骨格から成るバナジウム二核錯体においても二重活性化能を発現させることに成功した。

ルイス塩基助触媒を複合金属触媒に添加することで、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物とアルデヒドとの付加反応である Morita-Baylis-Hillman (MBH) 反応に有効な触媒が調製可能なことを見出した。 $\text{LiBH}(\textit{s-Bu})_3$  (L-Selectride) と BINOL を THF 中 1:1 で混合し調製した boron-lithium-mono (binaphthoxide) 触媒とルイス塩基触媒  $n\text{-Bu}_3\text{P}$  とを用いると高エナンチオ選択的に MBH 反応が進行する。ルイス酸 (boron)、ルイス塩基 ( $n\text{-Bu}_3\text{P}$ )、およびブレンステッド塩基 ( $\text{Li-O}$ ) の三種とも必須である。

#### ・新規多機能不斉有機分子触媒の開発

BINOL の 3 位にルイス塩基として機能するピリジルアミノメチルあるいはジフェニルホスフノフェニル部位を導入した有機分子触媒の合成に成功した。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物類とトシルアルドイミン誘導体との不斉 aza-Morita-Baylis-Hillman 反応に、本触媒を用いると高収率、高選択的に付加体を与えることを見出した。

#### ・コンビナトリアル合成による新規スピロ型配位子の開発

ジエチルマロネートと多様なホモアリルハライド等とのコンビナトリアル合成により、スピロ環式、置換基、金属に対する配位能のそれぞれ異なる新規スピロ型配位子の効率的構築に成功した。Pd(II)と合成した新規スピロ型配位子との錯体は、アルケニルアルコールの触媒的不斉ワッカー型環化反応やタンデム環化反応において高い不斉触媒活性を示すことが分かった。イソオキサゾリンとイソオキサゾールの特異な配位能と剛直なスピロ骨格が形成する不斉環境の有用性を明らかにした。

#### ・光学活性な新規スピロイオン性液体とスピロ型第四級アンモニウム塩の開発

環境低負荷型不斉反応プロセス開発に重要な光学活性イオン性液体のデザインおよび合成を行った。スピロ骨格にイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩およびアンモニウム塩を導入した新規有機塩を創製した。合成したイミダゾリウム塩の中に、室温で液化する有機塩を見いだすことが出来た。

#### ・面不斉シクロペンタジエニル錯体による立体選択的反応の開発

面不斉シクロペンタジエニル-ルテニウム錯体を利用した不斉触媒反応開発の基礎研究として、イソシアニドやアセチレンとの量論反応における立体選択性について検討したところ、生成するイソシアニド或いはアセチリド錯体の金属中心不斉の立体化学が高選択的に制御できることを見いだした。また、面不斉シクロペンタジエニル-ルテニウム錯体による触媒的不斉アリル位アルキル化反応の展開として、アルキル化剤の量を調節することによってラセミ体の炭酸エステルの速度論的光学分割にも成功した。

#### ・有機遷移金属化合物を用いる精密重合

イソシアニドの重合触媒として最も一般的な塩化ニッケルを用いて光学活性なアリールイソシアニドを重合させると、一方向巻きに偏ったらせんポリマーが得られるが、そのらせん方向選択性はあまり高くなかった。しかし、このポリマーを溶液中で加熱すると、らせん方向選択性が大きく向上することを見いだした。NMR等によってこの現象を調べた結果、高温ではイミノ基の異性化が起これ、主鎖のタクティシティが向上するためにらせん構造をとりやすくなることがわかった。

#### ・グリーンケミストリーを指向した、有機溶媒を用いない固相系触媒反応の開発

“固体分散相”という新しいアイデアの基に、ソルベントフリー固相状態で有機化合物の酸化反応を行う、グリーン酸化触媒反応システムを開発してきた。なかでもドデカタングステン酸セチルピリジニウム塩触媒/urea-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>酸化剤/アパタイトを組み合わせた固相系システムは、アルケンやアルケニルアルコールなどのエポキシ化反応を、環境に低負荷であるアパタイト固体分散相上、常温で効率よく行うことができ、再利用できるシステムである。不均一固相系反応であるにもかかわらずこのように高い効率を示すのは、従来の液相系では見いだされていない。元のポリ酸クラスター構造を保持したパーオキシ種が関与しており、これが分解しにくいことに起因することを明らかにした。

環境への負荷を抑えるには、酸化剤として、過酸化水素あるいは酸素の利用が望ましい。このポリ酸触媒をアパタイト分散相と組み合わせる方法は、分子状酸素を用いた酸化的脱水素反応へ応用することができた。α-テルピネンからp-シメンへの変換が、1気圧の酸素雰囲気下、Keggin型リンバナドモリブデン酸触媒/アパタイト分散相を用いる固相条件で、常温で容易に行えることを見いだした。

#### [ 原著論文 ]

Spiro Crown Ethers Bearing (S)-1,1'-Spirobiindanes as Chiral Backbones, K. Yonezawa, M. L. Patil, H. Sasai, and S. Takizawa, *Heterocycles*, 66 [1] (2005) 639-644.

Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman Reaction, K. Matsui, S. Takizawa, and H. Sasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 [11] (2005), 3680-3681.

Micelle-Derived Polymer Supports for Enantioselective Catalysts, S. Takizawa, M. L. Patil, F. Yonezawa, K. Marubayashi, H. Tanaka, T. Kawai, and H. Sasai, *Tetrahedron Lett.*, 46 [7] (2005) 1193-1197.

Enantioselective Morita-Baylis-Hillman (MBH) Reaction Promoted by a Heterobimetallic Complex with a Lewis Base, K. Matsui, S. Takizawa, and H. Sasai, *Tetrahedron Lett.*, 46 [11] (2005) 1943-1946.

Thermally Induced Helical Conformational Change in Poly(aryl isocyanide)s with Optically Active Ester Groups, F. Takei, K. Onitsuka, and S. Takahashi, *Macromolecules*, 38 [4] (2005) 1513-1516.

Diastereoselective Formation of Ruthenium-Isocyanide and -Acetylide Complexes with Planar-Chiral Cyclopentadienyl-Phosphine Ligands, Y. Matsushima, K. Onitsuka, and S. Takahashi, *Organometallics*, 24 [11] (2005) 2747-2754.

Kinetic Resolution of Allyl Carbonates in Asymmetric Allylic Alkylation Catalyzed by Planar-Chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium Complexes, K. Onitsuka, Y. Matsushima, and S. Takahashi, *Organometallics*, 24 [26] (2005) 6472-6474.

Effective Forms of Hydroxyapatite Disperse Phase in Solvent-Free Epoxidation System, K. Iteya, Y. Sasaki, S. Itoh, and J. Ichihara, *Phosphorus Res. Bull.*, 19 (2005) 142-146.

#### [ 著書 ]

「デンドリティック高分子」(柿本雅明, 青井啓悟, 石津浩二, 加和 学, 栗田典之, 河野健司, 中 健介, 松永 孜編), 鬼塚清孝, エス・ティー・エス (2005) 404-414.

#### [ 特許 ]

「光学活性スピロビスイソオキサゾリン誘導体とその製造方法およびその金属錯体を用いた不斉触媒反応」 笹井宏明、脇田和彦、加藤孝浩、荒井緑、篠原俊夫、滝澤忍、特開 2006-76939

「光学活性スピロビスイソオキサゾール誘導体およびその製造法、並びにその金属錯体を用いた不斉触媒反応」 笹井宏明、脇田和彦、加藤孝浩、荒井緑、篠原俊夫、滝澤忍、特開 2006-76915

「スピロキラルリティを有する第4級アンモニウム塩およびその製造法、並びに該アンモニウム塩を用いた不斉触媒反応」 下元愛、米澤浩司、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-76911

「新規スピロ構造化合物とその製造法」 マヘッシュ エル パティル、シラムコッティ ベンカット ラクシュマン ラオ、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-76887

「スピロ骨格を持つキラルな相間移動触媒およびその製造法、並びにそれを用いた不斉触媒反応」 米澤浩司、下元愛、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-70001

「Novel organic molecular catalyst having binaphthol skeleton and processes for producing the same and application thereof」 Sasai Hiroaki, Takizawa Shinobu, Matsui Katsuya, Patent No. US 2006-009646

「ビナフトール骨格を有する新規有機分子触媒およびその製造法と応用」 笹井宏明、滝澤忍、松井嘉津也、

特開 2006-28021

「不斉合成用触媒の製造方法」柴崎正勝、笹井宏明、田原義博、特開 2005-028363

「エポキシ化合物の製造方法」市原潤子、佐々木 洋、山口俊郎、野須 勉、特開 2005-104902

[ 国際会議 ]

Metal-Bridged Polymers as Highly Enantioselective Catalysts (Poster), \*S. Takizawa, H. Sasai, N. Inoue, D. Jayaprakash, The 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS13), Geneva, Switzerland, Jul. 17-21, 2005.

Dinuclear Vanadium Complexes with Dual Activation: Enantioselective Homolytic Coupling Reaction of 2-Naphthols (Poster), \*H. Sasai, H. Somei, Y. Asano, T. Yoshida, T. Katayama, S. Takizawa, The 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS13), Geneva, Switzerland, Jul. 17-21, 2005.

Development of Novel Chiral Ligands Bearing Spiro Skeleton (Oral), S. P. Koranne, T. Tsujihara, T. Shinohara, S. Takizawa, \*H. Sasai, Palermo, Italy, the 20th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Jul. 31-Aug. 5, 2005.

Synthesis and Stereoselective Reactions of Planar-Chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium Complexes (Invited), \*K. Onitsuka and S. Takahashi, 7th International Symposium on Biotechnology, Metal Complexes and Catalysis (BMC-VII), Beijing, China, Aug. 17-20, 2005.

Novel Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction (Poster), \*K. Matsui, S. Takizawa, H. Sasai, The 3rd International Symposium on Integrated Synthesis 2005 (ISIS-3), Osaka, Japan, Sep. 30-Oct. 1, 2005.

Rational Design and Synthesis of Novel Chiral Spiro Type Ligands (Poster), \*S. P. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, S. Takizawa, H. Sasai, The 3rd International Symposium on Integrated Synthesis 2005 (ISIS-3), Osaka, Japan, Sep. 30-Oct. 1, 2005.

Precise Synthesis of Organometallic Dendrimers (Invited), \*K. Onitsuka and S. Takahashi, 15th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XV), Shanghai, China, Oct. 17-20, 2005.

Multifunctional Asymmetric Organocatalyst (Invited), \*H. Sasai, The 10th International Chemical Conference in Taipei (ICCT10), Hsinchu, Taiwan. Oct. 28-30, 2005.

Development of Enantioselective Intramolecular Aminocarbonylation Catalyzed by Pd-SPRIX (Poster), \*T. Tsujihara, S. P. Koranne, J. Yogo, K. Wakita, T. Shinohara, M. A. Arai, T. Arai, S. Takizawa, K. Onitsuka, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Design and Synthesis of Novel Chiral Ionic Liquids with Spiro Skeleton (Poster), \*C. V. L. Rao, M. L. Patil, K. Yonezawa, S. Takizawa, K. Onitsuka, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan,

Nov. 18-19, 2005.

Synthesis of Dendritic Copper(I) Complex and its Reactivity Towards Dioxygen (Poster), \*R. N. Nadaf, D. Jayaprakash, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

A Rational Approach Toward the Development of Spiro Ligands (Poster), \*S. P. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, S. Takizawa, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Development of Functionalized Nanoparticles Towards Targeted Drug Delivery Systems (Poster), \*S. Takizawa, K. Tatematsu, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction (Invited), K. Matsui, K. Tanaka, S. Takizawa, \*H. Sasai, PACIFICHEM 2005, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Development of Novel Chiral Spiro-Type Ligands Bearing Isoxazoline/Isoxazole Rings (Invited), S. P. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, M. A. Arai, S. Takizawa, \*H. Sasai, PACIFICHEM 2005, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

New Concepts for Immobilization of Asymmetric Catalysts (Invited), H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Development and Applications of Metal-Bridged Polymers as Asymmetric Catalysts (Poster), S. Takizawa, \*N. Inoue, H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Development of Effective Enzyme Mimics Utilizing Dendrimers (Poster), D. Jayaprakash, R. N. Nadaf, H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Trinuclear Ruthenium-Acetylide Complexes with Tri(ethynylphenyl)amine-Bridge: A New Building Block for Multi-Step Redox Active Organometallic Macromolecules (Poster), K. Onitsuka, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Syntheses and Properties of Transition-Metal Acetylide Dendrimers (Invited), \*K. Onitsuka, PACIFICHEM 2005, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Phosphovanadomolybdate/Fluorapatite Solid-Phase System for Aerobic Oxidative Dehydrogenation (Poster), K. Iteya, Y. Sasaki, S. Itoh, J. Ichihara, The 10th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Matsue, Japan, May 10-13, 2005.

High Efficiency of Hydrogen Peroxide in Fluorapatite Solid-Phase Epoxidation System (Poster), K. Sato, Y. Sasaki, J. Ichihara, The 10th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Matsue, Japan, May 10-13, 2005.

Solvent-Free H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Epoxidation in Tungstate/Hydroxalcalite Solid-Phase System (Poster), S. Hoshi, Y. Sasaki, S. Yamaguchi, T. Nosu, J. Ichihara, The 10th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Matsue, Japan, May 10-13, 2005.

Effective Forms of Hydroxyapatite Disperse Phase in Solvent-Free Epoxidation System, K. Iteya, Y. Sasaki, S. Itoh, J. Ichihara (Poster), 5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials '05, Kasugai, Japan, Sep. 6-8, 2005.

Participation of New Active Species in Epoxidation with Cetylpyridinium Dodecatungstate /FAP /Urea-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System, \*J. Ichihara, Y. Sasaki, 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, Sep. 25-30, 2005.

Green Solid-Phase Epoxidation System: Participation of New Peroxo-Nanocluster of Polyoxometalate Catalyst (Poster), \*J. Ichihara, K. Iteya, S. Hoshi, K. Momoi, Y. Sasaki, Sanken International Symposium 2006 on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams (SIS-2006), Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006.

#### [ 国内学会 ]

動的錯体の自在制御化学 第4回公開シンポジウム	1 件
日本化学会年会	18 件
2005 年度第1回イオン液体研究会	1 件
有機金属化学討論会	2 件
Combinatorial Chemistry 研究会	1 件
複素環化学討論会	2 件
反応と合成の進歩シンポジウム	1 件
有機合成シンポジウム	1 件
高分子討論会	1 件
Green Sustainable Chemistry シンポジウム	2 件
触媒討論会	1 件
生体機能分子の創製 第1回公開シンポジウム	1 件

#### [ 取得学位 ]

修士 (理学)

井上 直人	新規金属架橋型高分子不斉触媒の創製と応用研究
田中 浩一	二重活性化能を有する不斉有機分子触媒による aza-Morita-Baylis-Hillman 反応の開発
林 彰	面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体と 2-ピリジルメタンイミンの立体選択的 反応
原 敬司	ニトリアルドール反応のジアステレオ選択性に関する研究
廣田 朝子	新規スピロ型第四級アンモニウム塩の開発と触媒的不斉反応への応用
余語 純一	スピロビスイソキサゾリン配位子の効率的な光学分割法および合成法の開発

博士 (理学)

米澤 浩司	スピロ化合物のキラリティーを利用するエナンチオ選択的触媒反応の開発
-------	-----------------------------------

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

特定領域研究 (2)

笹井 宏明	新規エナンチオ選択的触媒反応を基盤とする効率的カスケード反応の開発	2,900
笹井 宏明	触媒活性部位での多元的協調作用を活用する人工酵素の開発	2,000

基盤研究 (C)

市原 潤子	環境に優しい固体分散相を用いる無溶媒型酸化触媒反応システム	2,000
-------	-------------------------------	-------

[ 特別研究員奨励費 ]

笹井 宏明	スピロ骨格を有する新規不斉触媒の開発と応用	1,500
笹井 宏明	酵素機能の発現を志向する dendroliamer 固定化触媒の開発	800

[ その他の競争的研究資金 ]

笹井 宏明	財団法人 山田科学振興財団	超酵素の創製を指向する新規有機分子触媒触媒の開発	2,000
鬼塚 清孝	田中貴金属工業株式会社	有機EL素子の材料となる新しい燐光性イリジウム錯体の創製	500
鬼塚 清孝	財団法人 泉科学技術振興財団	有機-無機複合材料を指向した有機金属 dendroliamer の精密合成と機能研究	1,000
鬼塚 清孝	財団法人 材料科学研究助成基金	ナノ有機金属分子の精密合成と機能開発	800
鬼塚 清孝	財団法人 小笠原科学技術振興財団	剛直な主鎖らせん構造を活用した機能性高分子の開発	1,200



## 分子材料解析研究分野

教授、兼任	真嶋 哲朗
助手	高井 嘉雄
助手	開發 邦宏

### a) 概要

分子材料解析研究分野は、平成 16 年度より新設された。当分野では、分子化学、材料化学、生命化学、環境化学の重要な課題に関する高度な解析手法・分析手法およびそれらの解析理論・分析理論に基礎をおいた先端性の高い分子材料解析化学の研究を行う。すなわち、物質の原子・分子・集合体構造と材料機能発現との相関解析を行い、新規な、あるいは高度な機能を発揮する新素材の創製をめざして、機能性分子材料の分子構造と機能の解析法の開発、機能性分子材料の分子構造と機能の解析の開発、分子材料の原子・分子レベルの基礎的かつ総合的な研究を行う。同時に、材料解析センターの支援業務にも寄与する。

### b) 成果

#### ・固体高分解能 NMR 測定による二酸化チタン光触媒反応機構の解明

励起分子化学研究分野との共同研究として、固体高分解能 NMR を使用して TiO<sub>2</sub> 光触媒反応について検討した。すなわち、TiO<sub>2</sub> 表面に吸着したカテコール類の <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C 固体高分解能 NMR 測定を行い、吸着状態に関する知見を得た。さらに、TiO<sub>2</sub> 表面に吸着したカテコール類の CT 吸収帯の光励起による光触媒反応を、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>X 固体高分解能 NMR 測定によって追跡した。結果として、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C 固体高分解能 NMR 測定によって、TiO<sub>2</sub> 表面に吸着させた分子を検出することが可能なこと、その光触媒反応による表面吸着分子の変化を追跡できることがわかった。カテコール類の分解過程において TiO<sub>2</sub> 電子との逆電子移動反応が重要な役割を果たしていることが示唆された。

#### ・ESIMS によるキラルカルボン酸の光学純度の決定

アキラルな分析の質量分析法を用いた高感度、高速なキラルカルボン酸の光学純度決定法を開発を行った。

#### ・ペプチド核酸 (PNA) を用いた染色体 DNA の転写阻害

医薬品化学研究分野との共同研究として、ペプチド核酸という DNA/RNA アナログを用いて、ヒト染色体 DNA 上のホルモンレセプタータンパクの転写開始部位を標的とするアンチジーン分子を設計した。そして、これらアンチジーン PNA により、ヒトプロジェステロンレセプター遺伝子の転写レベルを制御することに成功した (医薬品化学分野の成果と同様)。

#### ・リパーゼを用いた緑茶カテキンエピガロカテキンガレートの位置選択的アシル化法の開発と EGCG アシル誘導体の抗ウイルス薬への応用

医薬品化学研究分野との共同研究として、リパーゼ触媒反応を用い、緑茶主成分エピガロカテキンガレート (EGCG) のアシル誘導体を調製する手法を開発した。本手法を利用して、EGCG の生理条件下での安定性と抗インフルエンザ効果を高めることに成功した (医薬品化学分野の成果と同様)。

### [ [ 原著論文 ] ]

Inhibiting Transcription of Chromosomal DNA with Antigene Peptide Nucleic Acids, B. A. Janowski, K. Kaihatsu, K. E. Huffman, J. C. Schwartz, R. Ram, D. Hardy, C. R. Mendelson and D.

R. Corey: Nature Chemical Biology, 1 (2005), 210-215.

[ 特許 ]

「エピガロカテキンガレートのアシル化誘導体の製造方法」  
開発 邦宏、S. D. Fuller、河邊貴善、加藤修雄、PCT-JP2006-304788

[ [ 国際会議 ] ]

Interfering RNA Virus Membrane Fusion By A Green Tea Catechin Extract, Epigallocatechin Gallate (Poster), \*  
K. Kaihatsu, S. D. Fuller, and N. Kato: Fourth 21 Century COE International Symposium “Toward Creating New  
Industry Based on Inter-Nanoscience”, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

[ [ 国内学会 ] ]

日本化学会	日本化学会	
	6 件	
質量分析総合討論会		4 件
基礎有機討論会		
	1 件	
その他		1 件

[ [ その他の競争的研究資金 ] ]

単位：千

円			
開発 邦宏	阪大 VBL ベンチャー サポートプログラム	緑茶カテキン誘導体を用いた 抗鳥インフルエンザ薬の開発	750

# 知能システム科学研究部門

## 概要

膨大な情報がデジタル化され、ネットワークを通じ世界中を飛び交うようになった今日の高度情報化社会では、知的情報処理は日常生活を含む社会のあらゆる局面で必要不可欠な要素となりつつある。本研究部門は人間の知能を科学し、高度な知識情報処理機能を計算機に付与し広く工学的諸問題の解決や知的活動支援全般へ応用することを目指した、互いに有機的に関連する4研究分野で構成されている。研究内容はオントロジー工学、知識の共有、再利用の研究（知識システム分野）、多元的な情報の利用と多角的な処理の研究（複合知能メディア分野）、人間と計算機との理想的な相互作用の形態を追求したインターフェイスおよびエージェントの研究（知能アーキテクチャ分野）、データマイニング、知識発見、機械学習の研究（高次推論方式分野）など、人間の知的活動の根源に関する諸問題を情報科学／工学の観点から追求している。各研究分野は、それぞれの分野名によって代表される観点から独自性を重視しつつ研究を進めているが、その一方で、互いに連携を保った研究開発も同時に推進している。また、当研究所の他部門との間においても、上記のような目標を追求する過程において得られる成果を研究開発支援ツールとして提供する一方、逆に他部門からは実際の適用課題についての示唆を受けるなどの形で、相互に協調性を図りながら研究を進めている。

## 成果

- ・ ロール理論とその記述開発環境
- ・ オントロジー工学に基づく機能的知識の体系化とその実証
- ・ 学習・教授理論の体系化と知的学習支援システム
- ・ 協調学習インタラクション分析とメタ認知モデル構成
- ・ オーサリングタスクオントロジーの開発と革新的オーサリングシステムアーキテクチャ
- ・ タスク指向モバイルサービスナビゲーションのための利用者行動モデリング
- ・ 全方位ビジョンセンサの設計と応用
- ・ 知能ロボットのための環境モデリング
- ・ 全方位監視システムと人物行動解析
- ・ 述語の発明機構
- ・ 構成的適応インタフェースへのセンサーの導入
- ・ 適応エージェント
- ・ 適応能力を持ったチュータリングシステムに関する研究
- ・ Web の要約
- ・ 共鳴に基づく人と環境とのインタラクションフレームワークの創出
- ・ 専門家からの知識獲得に関する研究
- ・ グラフ構造データからの知識発見に関する研究
- ・ 多様なデータ形式を対象とする検索手法に関する研究
- ・ 数値データからの時間依存法則式の発見に関する研究
- ・ 数値属性を有するデータに対する相関規則の導出に関する研究

## 知識システム研究分野

教授 溝口 理一郎

助教授 來村 徳信

助手 笹嶋 宗彦

特任助手（常勤） 林 雄介（12月1日より）

ポスドク研究員 Daniele Allard

大学院学生 砂川 英一、武内 雅宇、小路 悠介、Jonathan Touitou（2004年10月から2005年9月まで）、垂見 晋也、Mesbahy Houda、鷲尾 尚哉

学部学生 飯田 哲也、大久保 公則

事務補佐員 馬野 直美

### a) 概要

情報科学の進展はめざましく、「情報」を越えた「知識」がますますその重要性を増すと考えられている。実社会においては小型化が極限にまで進化したコンピュータと地球規模に発達したコンピュータネットワークによって「大量情報／知識の知的処理」が一般家庭にまで浸透しつつある。学界における知識処理研究は「考える、判断する、推論する」といった人間固有の知的機能を計算機で実現する「知的機能代行型」の研究から、人間と共生する「知的パートナーとしてのコンピュータ」の研究へと展開している。当分野では学術的に優れた研究成果をあげつつこれらの社会的状況に応えることを目指して、次世代の知識処理システム構築のための新しい基礎理論と基盤技術としての「オントロジー工学」を提唱し、それに関連する幅広い研究を行っている。具体的には、オントロジー基礎論に基づく開発方法論とその環境、知識の体系化に基づく知的設計支援システム、知識の共有・再利用、知的教育・訓練システムとオントロジーに基づくオーサリングシステムに関する研究を行っている。

### b) 成果

#### ・オントロジー構成論

知識工学の基礎理論としてオントロジー構成論を展開している。知識ベースシステムの知的振る舞いは人間の知的振る舞いを模倣したものであり、その源は人間にある。また、それがサービスを提供する対象もまた人間である。にも関わらず、知識ベースシステムの大多数においては、人間が持つ概念体系の豊かな意味あいが見失われ、人間から見て従来型のソフトウェアと本質的な差異を認めることができないという問題がおこっている。この問題は、知識ベースの共有・再利用の困難さや、人間からみたソフトウェアの振る舞いの「硬さ」といった問題に通じている。これは、人間が知識ベースシステムを「作る」、あるいは「使う」ときのための基礎的理論が確立していないことに原因がある。オントロジーに関する理論は、人間の対象に対する認識の世界とソフトウェアの中に作り出される世界を明確に対応づけながら知識工学的成果を積み重ね、それに基づいて現実の問題に応用するための必要不可欠な基礎理論である。オントロジー構成論に関して当分野では、オントロジー研究の意義、機能と役割、研究すべき課題などを整理した「オントロジー工学序説」「オントロジー研究の基礎と応用」「オントロジー工学基礎論」と題する啓蒙的な論文を公表するなど我が国において先導的立場で研究を行って来た。また、2005年1月にはその時点での学問の到達点を示す意味で「オントロジー工学」を出版した。まず基礎となる理論を確立すべく、人間が認識する概念の成り立ちを独自の観点で分析し、その結果を新しい基礎理論として定式化し公表し、「知識」に関する情報科学的に重要な疑問に解答を与え始めている。さらに、基礎論から実践的研究への展開に向けて、既存の情報基盤技術との連携技術について重点的に検討している。これらの成果は当分野で開発したオントロジー工学研究の基盤ツール「法造」におけるオン

トロジーエディタ、技術ドキュメントからのオントロジー抽出過程を支援する概念工房、そしてオントロジーサーバーとして実装した。さらに、法造の実用ツールへ向けた強化とセマンティックウェブを指向した分散環境でのオントロジー開発支援システムを開発した。今年度は、ツールの応用面を充実するために各種 API を整備し、W3C (The WWW Consortium) で標準化されたオントロジー表現言語 OWL に準拠すべく機能強化を図った。さらに、理論的な側面において、ロール理論の精緻化を進めた。

#### ・工学的知識体系化の枠組みの開発とその知識記述・共有における利用

昨今の工業社会において大きな役割を果たしている工学的知識の中で、数値や形状などのデータレベル知識の共有は普及してきたが、機能などの概念レベルの知識は属人的かつ暗黙的になっており、明示化されたとしても有効活用されていないことが多い。そのためには、共通の一貫した視点に基づいて知識を捉え、知識に用いられる概念を統一することが必要である。本研究では、人工物の概念レベルモデルの成り立ちを深く考察し、工学的知識の枠組みを与える概念体系（オントロジー）の構築を目標としている。本年度まででは、「装置」を中心とした観点から人工物を捉える視点を与えるデバイスオントロジーと、機能的知識の語彙を提供する機能概念オントロジーを構築した。本枠組みはある大手製造業企業において生産装置・工程に関する知識共有に実用されており、大きな成果を上げている。本年度は、機能と関連の深い不具合に関する知識を統合した知識記述枠組みと、既存の知識表現形式に変換するシステムを開発した。企業との共同研究において実際の知識を用いて、知識の網羅性を向上させる効果があることを確認した。また、考察の対象を広げ、装置を中心とした機能ではない他の種類の機能概念について、体系化を試みた。さらに、既存の機能概念体系との対応付けについて考察を行った。

#### ・学習支援システムの構築方法論

学習支援システムに関する研究領域では、教育という人間の知的活動を部分的に計算機システムに代行させることを目的として、様々な方面から基礎と応用の両面から研究がなされてきている。しかし、残念ながらその知見は散発的で、工学的な方法論の確立には集約していないというのが実状である。このような状況を打開するためには、基礎理論とシステム構築方法論の対応関係を明確にするための枠組みが必要である。その中核となる技術として我々が提唱しているのがオントロジー工学である。オントロジーは、対象に関して人間が持っている専門的知識と、それを埋め込んだソフトウェアの構造や振る舞いとへの対応関係を、人間にとって分かり易い形態で明確にするための知識工学の理論である。本研究では、教育タスクのオントロジーを明確にし、それに基づいた人間に親和性の高いオーサリングツール（教育システム構築環境）を開発することを目標とし、これまでに積み重ねられた様々な教育システムを解析し、その構成原理をオントロジーとして明確にする作業を進めている。これまでに、この理論を企業内教育に適用し、**Ontology-Awareness** という概念を提案し、従来疎遠であった学習理論や教授理論までを包含したオントロジーを開発して、教育タスクオントロジーと合わせた包括的なオントロジーに基づいた新しいオーサリング環境を実現している。また、これまでの成果を踏まえて企業内の人的資源開発・管理を包括的に支援する枠組みへと展開するための基礎研究として、能力概念のオントロジーと、それを基礎においたツール群の開発も行っている。また、オーサリングタスクオントロジーとそれに基づく革新的なオーサリングシステムのオントロジー、協調学習のためのオーサリングシステム、メタ認知機能のフレームワークの開発を行った。本年度は、オントロジー工学応用の一環として、情報教育教授設計を支援する包括的なオントロジーを構築し、それに基づくセマンティック Web 技術を適用した情報教育授業設計支援システムを設計した。さらに、メタ認知システムの包括モデルを開発して現存する種々のメタ認知教育システムの特徴を議論した。

#### ・知識の継承・創造支援のための情報基盤

人間の社会は、長い歴史の中で知識を生み出し・継承し、洗練することで成長している。そのための媒体として書物が永く使われてきたが、近年は情報インフラが整備され、ネットワークで有機的に結合されたコンピュータが主な媒体として定着しつつある。本研究では、組織論・経営学の知見を参照しながら情報基盤を基礎とした組織知識の成長のモデルを提示し、それを核にした情報基盤の全体構想の構築と情報システムの開発を進めている。この研究テーマは、オントロジー工学と教育情報システムという本分野が世界的に先駆けている2つの領域の専門性を複合して初めて可能になる独創的なものである。この構想の基礎として本年度までに様々な方向からアプローチし、協調学習支援システム、組織知メモリ、知識創造コミュニティの形成支援システムを実現している。また、協調場設計意図説明機能、ナレッジマネジメントシステムを指向した外部発信システムの開発を行った。本年度は、組織における実践と学習の両方の長所を活かした協調場設計支援システムを開発した。

#### ・オントロジー工学の適用によるモバイルサービスの利便性向上

携帯電話サービスに代表されるモバイルインターネット環境が普及し、時間や場所を問わずにネットワーク上のさまざまなサービスを享受できるようになった。しかし近年、モバイルサービスの数や種類が増えるに従いユーザが所望のサービスメニューを簡単に見つけられないという問題が起きている。本研究では本分野が長年取り組んできたオントロジー工学の技術をモバイルサービスおよびその利用者の分析とモデル構築に適用し、利用者にとって利便性の高いモバイルサービスの実現を目指している。モバイルサービスを提供する企業との共同研究を通じてサービス利用者行動モデル構築方法論の提案、モデル構築の核となるオントロジーの開発、評価実験などを本年度までに行った。

#### [ 原著論文 ]

Talkabout: ユーザ同士の概念木生成作業を介したコミュニケーション支援, 角薫、松本崇志、溝口理一郎: ヒューマンインタフェース学会論文誌、7 [3], (2005) 347-360.

コンテキスト依存性に基づくロール概念組織化の枠組み, 砂川英一、古崎晃司、來村徳信、溝口理一郎: 人工知能学会論文誌、20 [6] (2005) 461-472.

デバイスオントロジーに基づくシグナル伝達パスウェイの統一的記述枠組みの開発, 高井貴子、溝口理一郎: 人工知能学会論文誌、20 [6] (2005) 406-416.

形式オントロジーと順序ソート論理の拡張、兼岩憲、溝口理一郎: 人工知能学会論文誌、20 [6] (2005) 387-395.

機能分解木記述による設備異常の原因究明とその解決事例, 柏瀬雅一、篠木秀次、布瀬雅義、溝口理一郎、來村徳信: 設備管理学会誌、16 [4] (2005) 164-170.

オントロジー理論に基づく情報教育目標の体系的記述, 笠井俊信、山口晴久、永野和男、溝口理一郎: 電子情報通信学会論文誌、J88-D-I, [1], (2005) 3-15.

The Role of Ontological Engineering for AIED Research, R. Mizoguchi, Computer Science and Information Systems, 2, [1] (2005) 31-42.

[ 解説、総説 ]

オントロジー構築ツールの現状, 古崎晃司、溝口理一郎: 人工知能学会誌、20 [6] (2005) 461-472.

論文特集「オントロジーとその応用にあたって」, 溝口理一郎: 人工知能学会誌、20 [6] (2005) 739.

[ 著書 ]

「オントロジー工学」(溝口 理一郎著、人工知能学会編集), 溝口 理一郎、オーム社、2005.

[ 招待講演 ]

How to Build an Ontology: Examples and Guidelines, (Invited) \*R. Mizoguchi, International Workshop on Applications of Semantic Web Technologies for E-Learning (SW-EL), Banff, Canada, Oct. 2, 2005.

Ontology Engineering and its Application to Technical Knowledge Sharing, (Invited) \*R. Mizoguchi, 16th International Conference on Applications of Declarative Programming and Knowledge Management, INAP2005, Fukuoka, Japan, Oct. 22, 2005.

Ontological Engineering, (Invited) \*R. Mizoguchi, The Sixth Symposium on Natural Language Processing 2005 (SNLP 2005), Chiang Rai, Thailand, Dec. 14, 2005

Ontological Engineering and ITS Research, (Invited) \*R. Mizoguchi, The First International Conference on Digital Media and Learning, Bangkok, Thailand, March 13, 2006.

[ 国際会議 ]

Functional Metadata Schema for Engineering Knowledge Management, \*Y. Kitamura, N. Washio, Y. Koji and R. Mizoguchi, The Workshop on Activities on Semantic Web Technologies in Japan, The 14th International World Wide Web Conference (WWW2005), Chiba, Japan, May 10, 2005.

An Ontological Model of Device Function and its Deployment for Engineering Knowledge Sharing, Y. Kitamura, Y. Koji, and R. Mizoguchi, The First Workshop FOMI 2005 - Formal Ontologies Meet Industry, Castelnovo del Garda (VR), Italy, June 9-10, 2005.

Developing Ontology-based Applications using Hozo, \*K. Kozaki, Y. Kitamura and R. Mizoguchi, The Fourth IASTED International Conference on Computational Intelligence (CI2005), Calgary, Canada, July 4-6, 2005.

What Do You Mean by to Help Learning of Metacognition?, \*M. Kayashima, A. Inaba and R. Mizoguchi, The 12th Artificial Intelligence in Education (AIED2005), Amsterdam, The Netherlands, July 18-22, 2005.

Goal Transition Model and Its Application for Supporting Teachers based on Ontologies, \*T. Kasai, H. Yamaguchi, K. Nagano and R. Mizoguchi, The 12th Artificial Intelligence in Education (AIED2005), Amsterdam, The Netherlands, July 18-22, 2005.

Making Learning Design Standards Work with an Ontology of Educational Theories, \*V. Psyche, J. Bourdeau, R. Nkambou, and R. Mizoguchi, The 12th Artificial Intelligence in Education (AIED2005), Amsterdam, The Netherlands, July 18-22, 2005.

Ontology-based Transformation from an Extended Functional Model to FMEA, \*Y Koji, Y Kitamura, and R Mizoguchi, The 15th International Conference on Engineering Design (ICED '05), Melbourne, Australia, Aug. 15-18, 2005.

An Order-Sorted Quantified Modal Logic for Meta-Ontology, \*K. Kaneiwa, and R. Mizoguchi, The International Conference on Automated Reasoning with Analytic Tableaux and Related Methods (TABLEAUX 2005), Koblenz, Germany, Sep. 14-17, 2005.

A Framework for Organizing Role Concepts in Ontology Development Tool: Hozo, \*E. Sunagawa, K. Kozaki, Y. Kitamura, and R. Mizoguchi, Roles, an Interdisciplinary Perspective: Ontologies, Programming Languages, and Multiagent Systems, The AAAI Fall Symposium, Arlington, Virginia, USA, Nov. 4-6, 2005.

Toward Task Ontology-based Modeling for Mobile Phone Users' Activity (Poster), \*M. SASAJIMA, Y. KITAMURA, T. NAGANUMA, S. KURAKAKE and R. MIZOGUCHI, International Semantic Web Conference(ISWC2005), Galway, Ireland, Nov. 6-10, 2005.

Hozo: an Ontology Development Environment -Treatment of "Role Concept" and Dependency Management - (Poster), \*K. Kozaki, E. Sunagawa, Y. Kitamura, and R. Mizoguchi, The 4th International Semantic Web Conference, Galway, Ireland, Nov. 6-10, 2005.

A Multi Modal Supporting Tool for Multi Lingual Communication by Inducing Partner's Reply, \*K. Imoto, M. Sasajima, T. Shimomori, N. Yamanaka, M. Yajima and Y. Masai, The International Conference on Intelligent User Interfaces (IUI2006), Sydney, Australia, Jan. 29 - Feb. 1, 2006.

Development of Ontology-based Knowledge Integration and Management System for Nanotechnology (Poster), \*K. Kozaki, Y. Kitamura and R. Mizoguchi, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Ichō Kaikan, Osaka University, Japan, Jan. 30 - Feb. 1, 2006.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

溝口理一郎 European Project on SEKT (Steering committee 委員)

溝口理一郎 Semantic Web Science Association (副会長)

溝口理一郎 The 2<sup>nd</sup> European Semantic Web Conference (ESWC2005) (プログラム委員)

溝口理一郎 The 2005 IFIP International Conference on Intelligence in Communication Systems (INTELLCOMM 05) (プログラム委員)

溝口理一郎 Second IFIP Conference on Artificial Intelligence Applications and Innovations (AIAI2005) (プログラム委員)

溝口理一郎 Third International Conference on Knowledge Capture (K-CAP 2005) (プログラム委員)

溝口理一郎 LORNET Conference I2LOR 2005 (プログラム委員)

溝口理一郎 Third IEEE International Workshop on Wireless and Mobile Technologies in Education



(WMTE 2005) (プログラム委員)  
 溝口理一郎 Fifth IEEE International Conference on Advanced Learning Technologies (ICALT'05)  
 (プログラム委員)  
 溝口理一郎 Fourth international semantic web conference (ISWC2005) (ポスター・デモ委員長)  
 溝口理一郎 The 14th International World Wide Web (WWW2005) Conference Educational Track  
 (プログラム委員長)  
 溝口理一郎 The 13th International Conference on Computers in Education (ICCE2005) (プログラム委員)  
 溝口理一郎 International Artificial Intelligence in Education Society (Executive Committee 委員)  
 溝口理一郎 Asia-Pacific Society for Computers in Education (APSCE) (理事)  
 溝口理一郎 International Journal of Applied Ontology (編集委員)  
 溝口理一郎 International Journal of Advanced Engineering Informatics (編集委員)  
 溝口理一郎 International Journal of Artificial Intelligence in Education (編集委員)  
 溝口理一郎 International Journal of Web Semantics (編集委員)  
 溝口理一郎 International Journal of Web Engineering and Technology (編集委員)

### [ 国内学会 ]

人工知能学会	9 件
電子情報通信学会	1 件
化学工学会	1 件
日本機械学会	1 件

### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの) 単位：千円

基盤研究 (A) (2)

溝口理一郎	Theory-Aware オーサリングワークベンチの開発	9,600
-------	------------------------------	-------

特定研究 (2)

溝口理一郎	機能オントロジーに基づく設計・製造知識コンテンツ管理と活用	5,100
-------	-------------------------------	-------

若手研究 (B)

來村徳信	機能的設計知識の共有のための機能オントロジーに関する研究	1,200
林雄介	知の創造・継承プロセスモデルに基づく能力指向の組織知発信エンジンの開発	1,689

特別研究員奨励

溝口理一郎	オントロジー工学を用いた言語学習における文化差要因のモデル化と日本人のための英語学習支援システムの開発	1,200
-------	---	-------

(分担者として配分されたもの)

基盤研究 (A) (1)

溝口理一郎	人間中心の (ヒューマンセンタード) セマンティック Web	2,720
-------	--------------------------------	-------

[ 受託研究 ]

溝口理一郎	(株) ギャラクシーエクスプレス	IT を活用した大規模システムの運用支援システムの構築	1,050
溝口理一郎	(社) 化学工学会	「ナノ粒子」及び「ナノカーボン」に係る「ナノ材料知識基盤」プラットフォーム構築に関する調査事業に関わる委託調査研究項目 1 基本システムのブラッシュアップ及び「ナノ粒子」とナノカーボン」に係るコンテンツ拡充に必要な情報の収集	2,100

[ 共同研究 ]

溝口理一郎	(株) エヌ・ティ・ティ・ドコモ	モバイルユーザーの実世界コンテキスト理解に向けたオントロジーの研究	3,000
溝口理一郎	(株) ジャストシステム	オントロジー工学と自然言語処理を融合した安全・安心物作りのための情報共有に関する研究	20,000
溝口理一郎	住友電装(株)	技術体系化ツールの開発	3,000

## 複合知能メディア研究分野

教授	八木 康史
助教授	向川 康博
助手	佐川 立昌
特任研究員	越後 富夫、王 君秋、ラドゥ オルギダン
特任助手	槇原 靖
大学院学生	青木 伸也、近藤 一晃、ヴ ハイ、羽下 哲司、チュン タン ゴ 上田 健介、スチット ポンヌムクン、高辻 誠也、野口 裕之 大澤 奈々穂、万波 秀年、小嶋 裕一郎、角野 皓平
学部学生	阪井 拓郎、中森 雄哉、西岡 潔郁、武井 和也
事務補佐員	家村 雅子、安井 紀子、中澤 優子

### a) 概要

本研究分野では、コンピュータビジョンとメディア処理に関する研究をしている。センサデザインやカメラ校正などの基礎技術から、計算機やロボットに高度な視覚機能を与えることを目指した知能システムの開発まで、視覚情報処理に関する幅広いテーマを扱っている。例えば、1台のカメラで周囲360度の近接物体を検出できる複眼全方位センサ、全方位センサの撮像系校正、内視鏡映像による診断支援のための映像解析、物体の反射特性の計測とCGへの応用、広域監視のための歩容認証、知能移動ロボットのための環境モデリングなどの研究をしている。

### b) 成果

#### ・日照変化を考慮した屋外シーンの分光反射率推定

近年、CGのためのより正確な物体モデリングや通常のRGBカラーでは識別できない物体の認識を目的として、マルチスペクトルイメージング技術に関する研究が盛んに行われている。そこで、本研究では屋外シーンのモデリングの際に問題となる日照条件の変化を考慮して、シーンの分光反射率を推定する手法を提案する。本手法では、屋外シーンの照明を直接光である太陽光と周囲光である天空光の線形和であると仮定して、それらの関係を同一物体の日向と日陰部分より学習する。次に、シーン中の各2点が同一分光反射率を持つと仮定して、その観測値の違いが太陽光と天空光の重み変化で表現可能かどうかを調べることで、同一分光反射率を持つ領域へのクラスタリングを行う。最後に、クラスタリングされた領域毎に分光反射率及び照明の重みを再推定する。実験では、異なる時刻の日照変化を含むシーンを対象として、同一物体の分光反射率が安定して推定されることを確認した。

#### ・カプセル内視鏡を用いた小腸映像の解析

カプセル内視鏡は、画像撮影機能と無線送信機能を内蔵した小型のカプセル状の内視鏡である。被験者に飲み込まれたカプセル内視鏡は、消化管内の蠕動運動により消化管内部を移動し、内蔵されたカメラで撮影を行う。カプセルを飲み込むだけで消化管内の撮影を行うことができるので、従来の内視鏡では検査が難しかった小腸を観察することができる内視鏡として、近年注目を集めている。カプセル内視鏡は蠕動運動により移動するので、動きに伴いカメラの向きが大きく変化し、映像を見ても映している方向を確認しにくいという問題がある。そこで本論文では、小腸中心位置を常に画面の中央に表示することにより、どの方向を映しているのか理解しやすい映像表示方法を提案する。本手法では、低輝度領域、小腸のしわといった特徴を用いることにより、小腸の状態を分類した。また、それぞれの状態に応じた中心位置の推定を行い、収縮位置が中央に表示されるように画像の再配置を行った。また、従来は

小腸の検査が難しかったために、小腸の運動にはまだ解明されていない部分が多く、それらを解析することは医学的価値が高い。そこで本論文では、小腸の運動として特徴的な、蠕動運動の際に生じる収縮を検出する手法を提案する。本手法では、映像安定化と同じ特徴量の値の増減から、映像の中で収縮が起きているシーンを検出する。提案手法をカプセル内視鏡の映像に適用することにより、実際に収縮が起きているシーンを検出可能であることを確認した。

#### ・腸管展開画像生成のための環状画像の変形位置合わせ

内視鏡による腸管の検査は、視野が腸管に対して非常に狭いため、熟練の医者でも時間がかかる作業である。内視鏡からの画像列を繋ぎ合わせることができれば、一度で全体を検査でき、保存にも優れている。本論文では、超広角レンズまたは全方位ミラーから獲得したカメラ側方の環状画像列から、画像モザイクによって腸管展開画像を生成する手法について提案する。透視変換やアフィン変換などで画像を変形する従来の画像モザイク手法は、対象物体が一般化円筒で、かつ、カメラの移動が未知である本研究の目的に適していない。そこで本研究では二元多項式関数を用いて画像を変形し、位置合わせする。まず、画像列からオプティカルフローを計算し、さらに、多項式をフィッティングすることによってパラメータを推定する。環状画像列に対して提案した変形位置合わせ法を適用し、腸管展開画像を生成できることを確かめた。

#### ・内視鏡の撮像系キャリブレーションー画像歪みと照明分布の解析ー

現在内視鏡検査は広く行われているが、内視鏡の撮像系は一般のカメラと比べて大きく異なる。中でも特に画像歪みと照明分布が問題となる。そこで本研究では内視鏡の画像に存在する画像歪みと照明分布の解析を行った。画像歪みに関しては、構造化光を利用して補正する手法を提案した。具体的には平面ディスプレイ上に構造化光を表示させて、画像座標とディスプレイ座標の対応関係を表す変換マップを作成する。本手法には第一に、画像の周辺部でも対応が容易に求まるという利点があり、第二に、ディスプレイと画像との対応関係が密に得られるため、単純な線形補間を用いるだけで元の画像から歪みを補正した画像への変換マップを作成することができるという利点がある。また、変換マップを直接作成して歪みを補正するため、歪みモデルによる制約を受けないという利点も持つ。本手法の精度を評価するために、歪みパラメータを推定する方法と比較して誤差を低減できることを確認した。一方、照明分布の解析では、内視鏡先端に存在する複数の光源による照明分布を不均一な分布を持つ点光源の線形和としてモデル化し、実際に照明分布を測定、記述する方法を提案した。本手法では内視鏡先端部の光源の位置をあらかじめ求めておくことによってモデル化を容易にしている。実際に照明分布を測定して分布が測定できていることを確認し、提案したモデル、及び記述方法が有効であることを確認した。

#### ・透過型・反射型液晶を用いた適応的ダイナミックレンジカメラ

屋外などの明暗の差が激しいシーンの情報を損なわずにカメラで撮影するためには、広いダイナミックレンジが必要である。そこで本研究では、液晶を用いた適応的ダイナミックレンジカメラを提案する。本カメラは、液晶の制御により各撮像素子ごとにマスクをかけることで受光量を適応的に調節し、得られた情報からシーンの光量を計算することで、広ダイナミックレンジ化を実現している。液晶素材に透過型液晶と反射型液晶があり、その特性は異なる。例えば、透過型液晶は、フィルタのように扱えるため省スペース化が見込めるものの、駆動回路を素子間に配置するため開口率が低いという欠点がある。一方、反射型液晶は、駆動回路を液晶の背面に配置できるため開口率が高くなるものの、ビームスプリッタを必要とするため小型化が容易ではないという欠点がある。そこで本論文では、透過型液晶を用いたシステム、反射型液晶を用いたシステムをそれぞれ実際に構築し、その特性を評価した。透過型液晶を用いたシステムでは液晶面にフォーカスを合わせず、反射型液晶を用いたシステムではマスクのぼけ

をなくすため液晶面にフォーカスを合わせる。構築したシステムを用いた実験の結果、透過型液晶を用いたシステムにおいては、液晶面にフォーカスを合わせないため光量調節の効果がぼけるが、このぼけ関数を実データから求めることで、ガウス関数による近似に比べ正確に光量を求められることを確認した。また、反射型液晶を用いたシステムにおいては、液晶面にフォーカスを合わせているためより密に適応的な光量調節が可能であり、また光量調節の情報から元の光量を復元することで適応的ダイナミックレンジカメラが実現できることを確認した。

#### ・階層化複眼全方位画像を用いた接近物体検出

本論文では、複眼全方位センサを用いた接近物体の検出手法を提案する。従来、複眼全方位センサによる無限遠対応点を利用した近接物体の高速な検出手法が提案されている。しかし、無限遠対応関係を求めるためのカメラ校正が煩雑であることや、物体の接近を検出できないといった問題点があった。そこで、本手法では、放物面鏡と単一正射影カメラによる反射屈折光学系を構成することで、無限遠対応関係を容易に取得する。また、複眼全方位センサにおいて、入力画像の解像度が低くなるにつれて物体の検出可能な距離が短くなるという性質を利用して、階層画像を利用した接近物体の検出を行う。最初に、入力画像に対する階層的な縮小画像を作成し、各画像に対して近接物体検出を行うことで、近接物体に対する段階的な距離を取得する。次に、検出された物体を追跡して、その段階的距離の時系列変化を観測することで、センサへ接近する物体を検出する。実験では、センサから異なる距離に置いた物体に対して、3段階の階層画像を用いることで、段階的距離を正しく計測できることを確認した。

#### ・複眼全方位センサを用いた装着型防犯アラームの開発

周囲 360 度を同時に観測でき、かつ近接物体を検出できる小型センサとして複数の凸面鏡とカメラを組み合わせた複眼全方位センサが提案されているが、画像処理機能も含めた装着型監視システムは実現されていなかった。そこで、本研究では、複眼全方位センサを用いて、観測の全方位性、装着性、処理の実時間性を有する装着型の監視システムを実際に開発した。その際、装着型の防犯アラームという形を目指し、独自に設計した複眼全方位センサを小型コンピュータに組み合わせることで小型軽量でありながら単体動作するシステムを実現した。本システムは、周囲の風景を映した 6 つの凸型放物面鏡を単一のカメラで同時に撮像する複眼全方位センサを用い、小型コンピュータ上でその入力画像から近接物体の検出処理を行う。また、検出時にはその検出方向をユーザに音声で通知する。評価実験を行った結果、このような装着型の監視システムでも一定の検出能力、実時間性が確認でき、複眼全方位センサの監視および検出能力の有用性を示すことができた。

#### ・注視点を考慮した腸管展開画像の適応的表示法

本論文では、腸管展開画像の適応的表示法を提案する。これまで、内視鏡で撮影された画像列を変形しつつ繋ぎ合わせることによって、パノラマ画像を生成するモザイク手法が提案されている。診断のために医師に画像を提示する際には、入力画像に近いほうがよいが、これまで開始フレームに対して変形を定義し、画像を上書きすることによってパノラマ画像を生成していたため、提示するパノラマ画像は大きく画像処理が施されたものであった。そこで本手法では、注視点を基準としてパノラマ画像を生成し、注視点付近の画像を原画像に近い形で適応的に表示する手法を提案する。本手法は以下の 3 点からなる。1. 基準フレームに対して変形を定義し、パノラマ画像を生成する。2. 基準フレームを最前面に表示するように画像を整列する。3. 原画像の視野範囲を変更し、異なる視線方向のパノラマ画像を生成する。また、提案手法をグラフィックスハードウェアを用いて実装することにより、インタラクティブな変形、描画を実現した。

#### ・ 平行光間の角度不変性に基づく反射屈折撮像系のミラー位置姿勢校正

反射屈折撮像系において射影座標と実世界での座標系とを対応させるためには、ミラーの位置姿勢を正確に測定することが必要となる。位置姿勢の校正手法は様々なものが提案されてきたが、対象物を利用する方法では校正すべき未知パラメータが多くなるため、校正精度が下がってしまう問題があり、各ミラー形状固有の特徴量を用いた校正手法ではミラーの形状・位置に制約があるという問題があった。本論文では、相対角度が固定された平行光線を利用したミラーの位置姿勢校正手法を提案する。角度が不変な2つの平行光線を用いるためミラーの外部変数のみを考えれば良く、他のパラメータは最小化問題から除外される。提案手法はミラーの形状・取り付け位置に仮定をおかないため、2つの平行光線を観測すると、どのような形状のミラーでもその位置姿勢を推定することができる。最後に、提案手法の校正精度をシミュレーションにより評価する。

#### [ 原著論文 ]

Iconic Memory-Based Omnidirectional Route Panorama Navigation, Yasushi Yagi Kousuke Imai, Kentaro Tsuji, Masahiko Yachida: IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 27[1] (2005) 78-87.

屈折反射光学系を用いた広視野角ヘッドマウントディスプレイ, 長原 一, 八木 康史, 谷内田 正彦, 電子情報通信学会論文誌, J88-D-II[1] (2005) 95-104.

Adaptively Merging Large-Scale Range Data with Reflectance Properties, Ryusuke Sagawa, Ko Nishino, Katsushi Ikeuchi: IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 27[3] (2005) 392-405.

時間平均シルエットを用いた能動カメラによる人の追跡, 羽下 哲司, 鷺見 和彦, 八木康史, 電子情報通信学会論文誌, J88-D-II[2] (2005) 291-301.

符号付距離場の整合化による形状モデル補間手法, 佐川 立昌, 池内 克史, 電子情報通信学会論文誌, J88-DII[3] (2005) 541-551.

全方位ビジョン, 八木康史, 日本ロボット学会誌, 23[3] (2005) 26-29.

知能作業ロボットのための非等方性全方位視覚, 近藤 一晃, 八木 康史, 谷内田 正彦, 電子情報通信学会論文誌, J88-D-II[8] (2005) 1521-1529.

移動ロボットによる環境認識のための実時間距離画像位置合わせ, 大澤 奈々穂, 佐川 立昌, 越後 富夫, 八木 康史, 計測自動制御学会論文集, 41[12] (2005) 989-997.

透過型液晶フィルタリング方式によるカメラの広ダイナミックレンジ化, 万波 秀年, 佐川 立昌, 向川 康博, 越後 富夫, 八木 康史, 計測自動制御学会論文集, 41[12] (2005) 1026-1035.

SpaceRelighter: パターン投影による照明環境の再現, 向川 康博, 永井 悠文, 大田 友一, 日本バーチャルリアリティ学会論文誌, 10[2] (2005) 155-162.

対話を用いた物体認識のためのローカルな照度変化を考慮した色変換の学習, 榎原 靖, 白井 良明, 島田 伸敬, 電子情報通信学会論文誌, J88-D-II[5], (2005) 886-896.

動き情報の時空間双方向追跡による監視映像のオブジェクト符号化, 羽下 哲司, 鷺見 和彦, 八木 康史, 画像電子学会論文誌, 34[4] (2005) 379-386.

#### [ 著書 ]

図解雑学シリーズ ロボット: 第4章 ロボットの感覚機能, 八木 康史、ナツメ社, (2005), 96-127

超五感センサの開発最前線: 2.1.6 全方位視覚センサの開発と応用, 八木 康史、エヌ・ティー・エス, (2005) 67-76.

#### [ 国際会議 ]

Stereo Vision with a Single Camera and Multiple Mirrors, \*E. Mouaddib, R. Sagawa, T. Echigo, Y. Yagi, IEEE International Conference on Robotics and Automation, Barcelona, Spain, Apr. 18-22, 2005.

Non-isotropic Omnidirectional Imaging System for an Autonomous Mobile Robot, \*K Kondo, Y. Yagi, M. Yachida, 2005 IEEE International Conference on Robotics and Automation, Barcelona, Spain, Apr. 18-22, 2005.

Development of a Networked Robotic System for Disaster Mitigation - Test Bed Experiments for Remote Operation Over Rough Terrain and High Resolution 3D Geometry Acquisition -, K. Yoshida, K. Nagatani, K. Kiyokawa, Y. Yagi, T. Adachi, H. Saitoh, H. Tanaka, H. Ohno, the 5th International Conference on Field and Service Robotics, North Queensland, Australia, Jul. 29-31, 2005.

Calibration of Lens Distortion by Structured-Light Scanning, \*R. Sagawa, M. Takatsuji, T. Echigo, Y. Yagi, 2005 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, Edmonton, Canada, Aug. 2-6, 2005.

Real Time 3D Environment Modeling for a Mobile Robot by Aligning Range Image Sequences, \*R. Sagawa, N. Osawa, T. Echigo, Y. Yagi, British Machine Vision Conference 2005, Oxford, UK, Sep. 5-8, 2005.

Calibration and Performance Evaluation of Omnidirectional Sensor with Compound Spherical Mirrors, \*Y. Kojima, R. Sagawa, T. Echigo, Y. Yagi, the 6th Workshop on Omnidirectional Vision, Camera Networks and Non-classical cameras, Beijing, China, Oct. 21, 2005.

Deformable Registration for Generating Dissection Image of an Intestine from Annular Image Sequence, \*S. Pongnumkul, R. Sagawa, T. Echigo, Y. Yagi, In Computer Vision for Biomedical Image Applications, Beijing, China, Oct. 21, 2005.

Strategy for Displaying the Recognition Result in Interactive Vision, \*Y. Makihara, J. Miura, Y. Shirai, N. Shimada, the 2nd Int. Workshop on Language Understanding and Agents for Real World Interaction, Singapore, Singapore, Nov. 23-24, 2005.

Matching Gait Image Sequences in the Frequency Domain for Tracking People at a Distance, R. Sagawa, Y. Makihara, T. Echigo, Y. Yagi, the 7th Asian Conference on Computer Vision, Hyderabad, India, Jan. 13-16, 2006.

Adaptive Display Speed Control for Diagnosis of Capsule Endoscopic Images, Y. Yagi, T. Arakawa, K. Higuchi, M. Shiba, K. Yagi, R. Sagawa, V. Hai, \*T. Echigo, the 5th International Conference on Capsule Endoscopy, Florida, USA, Mar. 6-7, 2006.

Two or more mirrors for the omnidirectional stereovision?, \*E. Mouaddib, R. Sagawa, T. Echigo, Y. Yagi, the 2nd IEEE-EURASIP International Symposium on Control, Communications, and Signal Processing, Marrakech, Morocco, Mar. 13-15, 2006.

Real-Time Transmission of 3D Video to Multiple Users via Network, \*T. Koyama, Y. Mukaigawa, Y. Kameda, Y. Ohta, IAPR Workshop on Machine Vision Applications 2005, Tsukuba Science City, Japan, May 16-18, 2005.

Probabilistic Framework for Intelligent Filming by Switching Temporarily Locked Pan-Tilt Cameras, \*B. Hicham, Y. Kameda, Y. Mukaigawa, Y. Ohta, IAPR Workshop on Machine Vision Applications 2005, Tsukuba Science City, Japan, May 16-18, 2005.

Coordination of Appearance and Motion Data for Virtual View Generation of Traditional Dances, \*Y. Kamon, R. Yamane, Y. Mukaigawa, T. Shakunaga, the 5th International Conference on 3-D Digital Imaging and Modeling, Ottawa, Canada, Jun. 13-16, 2005.

Classification of Photometric Factors Based on Photometric Linearization, \*Y. Mukaigawa, Y. Ishii, T. Shakunaga, the 7th Asian Conference on Computer Vision, Hyderabad, India, Jan. 13-16, 2006.

Analysis of Response Performance Characteristics for Identification Using a Matching Score Generation Model, \*T. Maeda, M. Matsushita, K. Sasakawa, Y. Yagi, 5th International Conference on Audio- and Video-Based Biometric Person Authentication, Hilton Rye Town, NY, USA, Jul. 20-22, 2005.

[ 国際会議の組織委員, 外国雑誌の編集委員 ]

八木 康史	IEEE International Conference on Intelligent Robots and Systems 2006 (プログラム委員)
八木 康史	IEEE International Conference on Robotics&Biomimetics 2006 (プログラム共同委員長)
八木 康史	Asian Conf. on Computer Vision 2006 (プログラム委員)
八木 康史	European Conf. on Computer Vision 2006 (プログラム委員)
八木 康史	Computer Vision and Pattern Recognition 2006 (プログラム委員)
八木 康史	Asian Conference on Computer Vision 2007 (プログラム委員長)
向川 康博	Computer Vision and Pattern Recognition 2005 (プログラム委員)



向川 康博 Asian Conf. on Computer Vision 2006 (プログラム委員)  
 向川 康博 European Conf. on Computer Vision 2006 (プログラム委員)  
 向川 康博 Computer Vision and Pattern Recognition 2006 (査読委員)

[ 国内学会 ]

情報処理学会	17 件
電子情報通信学会	5 件
日本船舶海洋工学会	1 件

[ 取得学位 ]

博士 (情報科学)

羽下 哲司 時空間動き特徴に着目した屋外侵入者監視技術に関する研究

修士 (情報科学)

野口 裕之 日照変化を考慮した屋外シーンの分光反射率推定

上田 健介 カプセル内視鏡を用いた小腸映像の解析

PONGNUMKUL 腸管展開画像生成のための環状画像の変形位置合わせ

SUCHIT

高辻 誠也 内視鏡の撮像系キャリブレーション画像歪みと照明分布の解析

万波 秀年 透過型・反射型液晶を用いた適応的ダイナミックレンジカメラ

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

基盤研究 (S)

八木 康史	装着型全方位ステレオ監視システムの提案	8,720
-------	---------------------	-------

若手研究 (A)

向川 康博	不均一な双方向性反射率分布関数の完全な計測とその高度利用	8,284
-------	------------------------------	-------

若手研究 (B)

佐川 立昌	不定形管状物体の3次元モデリング技術の研究開発	1,800
-------	-------------------------	-------

[ その他の競争的研究資金 ]

八木 康史	JST 大学発ベンチャー創出 全方位ビジョンを用いた医療技術の開発 推進事業	39,000
-------	---	--------

八木 康史	総務省 戦略的情報通信研 遠隔ロボットを用いた災害時マルチメデ 究開発推進制度 ィア情報収集技術に関する研究開発	1,950
-------	---	-------

## 知能アーキテクチャー研究分野

教授	沼尾 正行
助教授	栗原 聡
助手	森山 甲一
特任助手	福井 健一 (7月1日から)
大学院学生	Roberto Legaspi、中村 和志、Md. Nazmul Huda、河野 稔、橋本 雄弥、山下 長義、今中 規景、川崎 敏範、小西 基樹
学部学生	安場 直史、本田 誠一、松本 光弘
特別研究生	中山 英樹
事務補佐員	中尾 史江

### a) 概要

パソコンを初めとする情報環境が普及するにつれて、インタフェースの悪さに起因するテクノストレスや、スパムメール、多量データによる情報洪水の問題に社会の関心が集まっている。本研究部門では、これらの原因がコンピュータシステムの柔軟性の欠如にあることを早くから指摘し、その対策として適応能力を持ったコンピュータの開発を提唱してきた。心理実験と高度な機械学習技術の組合せにより、こうした課題の克服を目指している。具体的な研究課題は、以下の通りである。

#### 【研究課題】

1. 構成的適応インタフェース
2. Intelligent Tutoring System
3. 知的ユビキタスセンサーネットワーク

### b) 成果

#### ・構成的適応インタフェース

基本的な研究テーマとして、学習機能を持ったコンピュータの開発を進めており、高効率化のためのアルゴリズム、学習のための背景知識の獲得、ITS (Intelligent Tutoring System)への応用など、数々の新技術を開発し、情報環境の整備を支援してきている。これらは、適応ユーザインタフェースの技術として定着しつつある。これまでの適応ユーザインタフェースは、あらかじめ用意されている反応の中から過去のユーザの振る舞いに適応して、適切な反応を選択するものであった。これだけでも現在の複雑で扱いにくいユーザインタフェース、たとえばナビゲーションシステムなどを相当に改良できる。しかし、人間の知性や創造性を刺激するには、不十分である。そこで適切な反応を選択するだけでなく、新たなコンテンツを構成する手法の研究を行っている。その技術を背景として、極めてユニークな研究テーマとして、感性獲得機構を提案し、ユーザの個性と感情に適応して自動作曲を行うシステムを開発した。

#### ・Intelligent Tutoring System

指導プランに学習過程の指針を持たせることは様々な教育方法にとって有効であり、ITS において重要な課題である。この課題に対して様々な取り組みがなされたが、ITS にとって極めて必要となってくるのは、動的に立てられたプランを自己改善することである。学習者のカテゴリーから得られた知識を利用することが、ITS 側からのプランの改善に極めて有用であると仮定している。つまりカテゴリー知識によって効果的なプランが得られる。我々は、学習者のカテゴリーから学習した知識を利用してプランを自己改善するプランナー(CSPM)を提案する。CSPM の学習は、教師なし機械学習と経験から学習す

るための知識獲得ヒューリスティクスを用いて行われる。記録された教育計画を用いて CSPM の可能性を確かめる実験を行った。

#### ・知的ユビキタスセンサーネットワーク

近年のユビキタス各種技術や RFID などのタグ技術の発展に伴い、現状においても既に情報過多の問題に直面しているインターネットを中心とする情報空間に対し、実空間からの情報までもが大量に流れ込もうとしている。そうすると、もはや「検索的手法」ではすべての情報を網羅することは困難なものとなり(現状でも既にその状況にある)、これからは「発見的手法」が望まれる。これまでも情報発見手法としてデータマイニング研究など精力的な研究がなされて来ているものの、「情報空間+実空間」という、巨大で複雑かつ動的な世界からの有用な情報抽出技術に対して、これまでの技術がそのまま適用できると断言することは出来ない。

一方、我々は相手と以心伝心や阿吽の呼吸の関係が出来ている時、一体感を感じるなど心地よく感じる。これはお互いがお互いの意図や習慣的な行動を予測できるからであり、対話や五感を通して長い時間をかけた学習によるものである。このようなヒトとヒトでの関係を、ヒトと環境との間においても構築することが出来ると、日常生活がより効率的になり、また小さな異変などを自動的に発見できることからリスク回避のための技術としても有用なものとなる。

このように、これからのユビキタス社会では単に情報空間や実空間からデータを抽出するだけでなく、得られた有用な情報を能動的に人に対して環境側からインタラクションを起こすためのフレームワークを創出することも有用であり、具体的には、(1)環境へのヒトの行動を知覚するセンシング能力の付加、(2)センサーデータマイニングによるヒトの習慣的行動パターンの抽出、並びに抽出結果を用いたヒトの行動予測を行うアルゴリズムの創出、そして(3)予測結果に基づくヒトへのインタラクション能力の環境への付加を行う必要がある。本年度は環境への実験的なセンサーネットワークの設置、ならびにセンサーデータからのセンサー間の位置関係情報の抽出に関して研究を進めた。

#### [ 原著論文 ]

多段階学習方式によるデータ収集と前処理の自動化, 沼尾 正行, ナッティー チョラウイト, 市瀬 龍太郎: 人工知能学会誌. 20 (2). (2005) 164-171.

Inductive Logic Programming for Multiple-Part Data: Applications on Structure-Activity Relationship Studies, C. Nattee, S. Sinthupinyo, and M. Numao: Transaction of Japanese Society for Artificial Intelligence, 20 (3) (2005) 159-166.

Active Mining Project: Overview. S. Tsumoto, T. Yamaguchi, M. Numao, and H. Motoda.: Lecture Notes in Artificial Intelligence, vol. 3430 (2005) 1-10.

Mining Chemical Compound Structure Data Using Inductive Logic Programming, C. Nattee, S. Sinthupinyo, M. Numao, and T. Okada: Lecture Notes in Artificial Intelligence, vol.3430 (2005) 92-111.

First-Order Rule Mining by Using Graphs Created from Temporal Medical Data, R. Ichise and M. Numao: Lecture Notes in Artificial Intelligence, vol.3430 (2005) 112-125.

Visualizing Dynamics of Hot Topics Using Sequence-Based Self-Organizing Maps, K. Fukui, K.

Saito, M. Kimura, and M. Numao: Lecture Notes in Artificial Intelligence, vol.3684 (2005) 745-751.

Predicting High-level Student Responses Using Conceptual Clustering, R. Legaspi, R. Sison, K. Fukui, and M. Numao: Frontiers in Artificial Intelligence and Applications, vol.133, IOS Press (2005) 761-764.

[ 国際会議 ]

Effective Decision Making by Self-Evaluation in the Multi-Agent Environment, \*S. Kurihara, K. Fukuda, S. Sato and T. Sugawara, International Workshop on Internet and Network Economics (WINE2005), Hong Kong, Dec. 15-17, 2005.

Agent-Based Human-Environment Interaction Framework for Ubiquitous Environment, \*S. Kurihara, S. Aoyagi, T. Takada, T. Hirotsu and T. Sugawara, 2nd International Workshop on Networked Sensing Systems (INSS2005), SanDiego, USA, Jun. 27-28, 2005.

ARTISTE: Agent Organization Management System for Multi-agent Systems, \*A. Terauchi, O. Akashi, M. Maruyama, K. Fukuda, T. Sugawara T. Hirotsu and S. Kurihara, Eighth Pacific Rim International Workshop on Multi-agents (PRIMA2005), Kuala Lumpur, Malaysia Sep. 26-28, 2005.

On the use of Hierarchical Power-law Network Topology for Server Selection and Allocation in Multi-Agent Systems, \*K. Fukuda, S. Sato, O. Akashi, T. Hirotsu, S. Kurihara and T. Sugawara, IEEE/WIC/ACM International Conference on Intelligent Agent Technology (IAT2005), Compiègne, France, Sep. 19-22, 2005.

Predicting Possible Conflicts in Hierarchical planning for Multi-Agent Systems, \*T. Sugawara, S. Kurihara, T. Hirotsu, K. Fukuda and T. Takada, 4th International Joint Conference on Autonomous Agents and Multiagent Systems (AAMAS2005), Utrecht, Netherlands, July 25-29, 2005.

Efficiency and Fairness of Load Distribution on Scale-Free Property, \*K. Fukuda, S. Sato, O. Akashi, K. Kazama, T. Hirotsu, S. Kurihara and T. Sugawara, AAI-2005 Workshop on LinkAnalysis (LinkAnalysis-2005) , Pennsylvania, USA, July 9-10, 2005.

Learning Desirable Actions in Two-Player Two-Action Games, \*K. Moriyama. International Symposium on Autonomous Decentralized Systems (ISADS-2005). Chengdu, China. Apr. 4-8, 2005.

Link Analysis Oriented to Text Summarization, \*N. Yamashita, S. Kurihara, and M. Numao. Proc. 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium. Toba, Japan. Nov. 18-19, 2005.

Multiple Instance Based Learning for Feature Extraction from Chemical Compound, \*Md. N. Huda, M. Numao, and T. Okada. Proc. 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on

Inter-Nanoscience" International Symposium. Toba, Japan. Nov. 18-19 2005.

A Cluster-based Predictive Modeling to Improve Pedagogic Reasoning, \*R. Legaspi, R. Sison, K. Fukui, and M. Numao. Proc. IADIS International Conference on Cognition and Exploratory Learning in Digital Age. Porto, Portugal. Dec. 14-16, 2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

沼尾 正行	New Generation Computing (エリアエディター)
沼尾 正行	8th Annual Symposium on Japanese-American Frontiers of Science (プランニング・グループ主査)
沼尾 正行	1st Annual Symposium on Japanese-French Frontiers of Science (プランニング・グループ・メンバー)
沼尾 正行	The Nineteenth International Joint Conference on Artificial Intelligence (IJCAI 05) (査読委員)
沼尾 正行	The 22nd International Conference on Machine Learning (ICML 2005) (プログラム委員)
沼尾 正行	The 16th European Conference on Machine Learning (ECML 2005) (プログラム委員)
沼尾 正行	The 9th European Conference on Principles and Practice of Knowledge Discovery in Databases (PKDD 2005) (プログラム委員)
沼尾 正行	The 4th International Joint Conference on Autonomous Agents and Multi Agent Systems (AAMAS 2005) (プログラム委員)
沼尾 正行	The 5th International Joint Conference on Autonomous Agents and Multi Agent Systems (AAMAS 2006) (プログラム委員)
沼尾 正行	The 9th Pacific Rim International Conference on Artificial Intelligence (PRICAI 2006) (プログラム委員)
栗原 聡	The First International Workshop on Agent Network Dynamics and Intelligence (ANDI) (プログラム委員長)
栗原 聡	The Second International Workshop on Biologically Inspired Approaches to Advanced Information Technology (BioADIT) (プログラム委員)
栗原 聡	The IEEE/WIC/ACM International Conference on Web Intelligence (WI) (プログラム委員)
栗原 聡	The IEEE/WIC/ACM International Conference on Intelligent Agent Technology (IAT) (プログラム委員)
栗原 聡	The Second International Workshop on Networked Sensing Systems (INSS) (プログラム委員)
栗原 聡	Joint Workshop on Massively Multi-Agent Systems and Challenges in the Coordination of Large Scale Multi-agent Systems (MMAS/LSMAS) (プログラム委員)
栗原 聡	The 4th International Joint Conference on Autonomous Agents and Multi Agent Systems (AAMAS) (プログラム委員)
栗原 聡	Workshop on Emergent Intelligence on Networked Agents (WEIN) (組織委員)
栗原 聡	Seventh International Workshop on Multi-Agent-Based Simulation (MABS) (プログラム委員)
栗原 聡	The 12 <sup>th</sup> International Joint Conference on Artificial Intelligence (IJCAI) (プログラム委員)

[ 国内学会 ]

人工知能学会	3 件
電子情報通信学会	2 件

[ 取得学位 ]

博士 (情報科学)

Roberto Legaspi A Cluster Knowledge-based Predictive Model Learning Framework for a Tutoring Agent to Self-improve its Pedagogic Reasoning

修士 (情報科学)

橋本 雄弥 楽曲構造における個人感性獲得機構

山下 長義 ブロックモデルによるリンク解析を用いた Web 文書の要約

学士 (工学)

安場 直史 動体検知情報の階層的クラスタリングによる人物行動解析

本田 誠一 赤外線センサネットワークによる人物追跡

松本 光弘 U-Mart における Q 学習エージェントの設計と評価

[ 研究助成金 ]

沼尾 正行 (株)ブレインズ

単位：千円

3,000

[ 共同研究 ]

栗原 聡 NTT コミュニケーション科学基礎研究所

ユビキタス環境のためのマルチエージェントアルゴリズムの研究

単位：千円

1,000

## 高次推論方式研究分野

教授	元田 浩
助教授	鷲尾 隆
助手	大原 剛三
博士研究員	Chien Phu Nguyen、Alexandre Termier
大学院学生	足立 史宜、光永 悠紀、茂木 明、中西 耕太郎、陸 洪涛、Viet Phuong Nguyen
研究生	高林 健登、Hadiyanto
学部学生	城戸 健太郎、深田 健太
事務補佐員	小八木 香奈、岡田 拡子

### a) 概要

推論能力は人間の知的活動の基本である。人間は外在する事実、過去の知見、経験を知識として内的資源に取り込み、推論や学習により新たなものを創造する。しかし、人間の情報処理能力には認知的・生理的な限界がある。そのため少量のデータであれば意味理解などの高度な知的処理が可能であるが、非常に大量のデータから短時間に有意な情報を汲み取ることは不可能に近い。当分野では、一般的な数学的制約や統計的組み合わせ探索機構を用いて、大量データが示す規則性を知識として効率よく発見する手法の研究を行なっている。今年度は数値属性を有するデータに対する相関規則の導出に関する研究、グラフ構造データからの知識発見に関する研究、数値データからの時間依存法則式の発見に関する研究、多様なデータ形式を対象とする検索手法に関する研究に関し、以下の成果を得た。

### b) 成果

#### ・ 数値属性を有するデータに対する相関規則の導出に関する研究

従来、記号属性のみからなるデータ中で共起する記号組合せパターンやそれら相互の生起関係を表す相関規則を効率的かつ完全に探索する手法として、バスケット分析が用いられている。しかしながら、現実の多くのデータは記号属性に留まらず数値属性データやその記号属性との混合によって構成されている。そのため、数値属性も含めてデータ中で共起する組合せパターンやそれら相互の生起関係を表す相関規則を効率的かつ完全に探索できれば、バスケット分析の適用範囲は飛躍的に拡大し、かつそこから多くの実際的成果が得られると期待される。当研究室では数年前からこの問題に取り組み、昨年度までに以下の成果を得ている。

- 1) 数値属性の値を離散化して記号属性とする前処理を施し、データ全体を記号属性データのみからなるものに変換し、それに従来のバスケット分析を適用する。この前処理の開発によって、数値属性が含まれるデータに関しても、一定の粗さの下でデータ中に共起する組合せパターンやそれらの相関規則を導出できることを確認した。
- 2) 上記の方法では、数値属性を前処理で離散化することによって、数値本来が持つ詳細な情報が本解析の前に粗視化されてしまい、解析精度の低下や本来存在するはずの相関規則を見逃してしまうという問題点があった。そこで、数値属性を離散化せずに、そのまま数値属性データの共起関係を探索可能なように、属性空間の次元増加に対して単調にデータ数が減少するデータ密度基準により定量的多頻度アイテム集合と定量的相関規則を導出するバスケット分析手法の原理を確立した。
- 3) 上記の単調データ密度基準に基づき定量的バスケット分析を行うプログラム実装し、定量的多頻度アイテム集合を導出する分析ツール **QFIMiner** を開発し、その性能検証を実施した。更にこの定量的多頻度アイテム集合を用いて、データクラスの高精度分類予測が可能な定量的分類相関規則学習手法の原理開発を行った。これらの結果、数値属性を有するデータに対する定量的多頻度アイテム集

合の導出、定量的分類手法の高い性能が確認された。

本年度は、定量的多頻度アイテム集合導出プログラム QFIMiner の高速化実装を行った。この結果、当該プログラムと一部類似する機能を有する海外研究グループのプログラムより約 2 桁高速でかつより高精度な処理を実現することができ、本分野で世界トップクラスの性能を得ることができた。また、定量的分類相関規則学習手法をプログラム実装し、分類学習分析ツール LSC-CAEP を開発した。本ツールを種々の実データに適用し、既存分類手法に比較して高い精度と分類根拠の可読性が得られることを確認した。

#### ・グラフ構造データからの知識発見に関する研究

近年、データ発掘に関して多くの研究があるが、多くは通常の関係データベースを念頭においたものである。複雑なデータ構造に対しても有効な手法はなく、当研究室では、数年前から、一般の知識や概念はグラフ構造で記述できることに注目し、グラフ構造データからの知識発見を種々の観点から試みている。グラフ構造の共起相関に関する厳密解を求める問題は、数学的に非多項式時間でしか解けない難解なものであることが分かっている難しい問題である。昨年度までの成果を以下に要約する。

- 1) 有向グラフ中に頻繁に現われる特徴的なパターンを隣接する 2 つのノードを逐次チャンクすることによって発見するグラフに基づく帰納推論 GBI を提唱して来た。この手法を、有向グラフの根ノードを予測するための分離規則の発見が可能なように拡張し、ユーザインターフェイスの一機能であるコマンド予測と WWW サイトのブラウジングログデータ中に頻繁に現われるブラウジングパターンの発見に適用し、良好な結果を得ている。この手法は過剰学習を避けるため枝刈り機能も有している。
- 2) 記号間の共起相関関係を分析するバスケット分析手法のデータ前処理を工夫することによってサブグラフノードの共起相関関係を分析する手法を開発した。この手法はよく知られている Apriori アルゴリズムに何ら変更を加えることなくグラフ構造データを扱う簡便な手法であるが、各ノードにはそれぞれ別のラベル付けが必要との強い制約がある。
- 3) グラフを隣接行列で表現し、同型なグラフを正準形に変換するアルゴリズムを考案することにより、上の制約を取り除き、さらに非連結誘導部分グラフ間の共起相関を扱うことができるようにした、新たな手法 AGM を開発した。この手法は、ノードやリンクがラベルを有し自己ループリンクも含むようなもっとも汎用な有向、無向グラフを扱うことができ、かつ GBI のような近似解を求めるのではなく、厳密解を効率よく探索することができる。
- 4) GBI の汎用性をさらに高めるため、各ノードが多入力多出力で、ループ（自己ループも含む）構造を許す任意のグラフ構造中の特徴パターンを発見できるよう手法を拡張し、人工データで手法の妥当性を確認した。逐次チャンクは近似解法であるため、最適解を保証しないが、グラフの大きさにほぼ比例した計算時間で処理できる特徴がある。
- 5) AGM のさらなる高速化を図るため、グラフを計算機内部で表現する際のコード表現の拡張、正準形の定義の変更、探索手法の改良など、データ構造やアルゴリズム上の無駄を省く改良を行い、計算速度を数十倍から数百倍に向上させた。実際、これまでの AGM では発ガン性や変異原性を有する化学物質の構造式グラフの分析に膨大な計算時間を費やしていたが、この改良によりある程度実用レベルの時間で処理を行うことができるようになった。
- 6) GBI の利点を損なうことなく、さらなる性能向上を図るため、チャンキングに用いる指標と更新されたグラフから部分構造を取り出す指標を区別し、非単調性に関する問題を克服した。また、履歴が違うチャンキングの同型性判定を AGM と同様、正準形を用い厳密に評価するようにした。これにより無向グラフ、有向グラフの取扱上の区別を不要にした。さらに、探索にビーム法を採用することにより探索空間を拡大し、重要なパターンの探索もれを減少させた。



- 7) GBI を肝炎データ解析に適用し、前処理、グラフへの変換、特徴部分グラフの抽出、専門医による評価のサイクルを繰り返し、その中で、チャンキングの方向にバイアスをかけるなど、現場での解析から生じたニーズを組み上げ、手法をさらに改良した。
- 8) GBI を決定木の各ノードの属性構築に再帰的に使用する、グラフ構造データ向きの決定木構築法 (DT-GBI) を提案し、肝炎データの予備解析を実施した。
- 9) AGM 内部の基本的グラフ表現である隣接行列の要素を、グラフのエッジのラベルを陽に表現可能なように拡張を行った。これによって、グラフノードのみでなくグラフエッジに多様なラベルが付いたグラフの多頻度パターンマイニングを一般的枠組みで高速かつ完全に行うことが可能となった。
- 10) AGM が多頻度グラフ候補を探索する際に用いる結合探索において、バイアスと呼ぶ制約を加えることによって、誘導部分グラフのみならず、一般部分グラフ及び連結部分グラフの多頻度パターンもマイニング可能な AcGM を開発した。特に連結部分グラフのマイニングは非常に高速な探索を可能にし、実用上のニーズも高い多くの化学物質の生理活性相関解析に適用して有用な成果を得た。
- 11) AGM の上記バイアスをさらに拡張し、部分グラフのみならず、部分順序木、部分非順序木、部分経路、部分系列などの多頻度パターンマイニングが可能な B-AGM を開発した。これにより、AGM の適用領域が飛躍的に拡大した。
- 12) AGM をグラフの各ノードの 3 次元座標を反映した多頻度立体部分グラフ構造を完全探索できるように拡張した。これにより、3 次元分子構造と物性の相関関係などの解析が可能となった。
- 13) 上記 AcGM 及び B-AGM のアルゴリズムを改良し、一層高速なデータマイニングが可能ないように改良した。これにより世界最速級のデータマイニングツールを得た。
- 14) AcGM をオープンフリーソフトとして公開し、社会的成果還元を行った。
- 15) 複雑なグラフ構造データを柔軟に表現可能な XML 表現言語のサブセット規格である PMML (Predictive Model Markup Language) の標準規格を提案した。現状の各種グラフマイニングツールは、それぞれ固有のグラフ表現を用いており、データや結果共有が困難であった。しかし、この標準規格の提案により、多くのツールやシステムを結合した強力なグラフマイニング環境の実現が可能となった。
- 16) DT-GBI を用いて肝炎データを解析し、安価で患者に苦痛を与えない血液検査の結果のみから、ある程度の高い精度で、肝硬変の程度の予測、B 型肝炎と C 型肝炎の分類、およびインターフェロンが効くか効かないかの予測に成功した。
- 17) 部分グラフ同型問題を近似的に解くアルゴリズムを提案した。
- 18) GBI を部分的に重複する複数のパターンを同時に抽出できるように改良した CI-GBI を開発した。これにより、部分グラフが存在するにも関わらずチャンキングの順番によっては見つけれない場合があるという問題を克服した。
- 19) CI-GBI を決定木の各ノードの属性構築に再帰的に使用する、グラフ構造データ向きの決定木構築法 (DT-C1GBI) を開発し、肝炎データの解析を実施した。
- 20) B-AGM における部分グラフ探索に関する理論的考察を行い、その一般的完全性を保証する定理証明を得た。
- 21) PMML の標準規格に基づき、グラフ表現言語 GML (Graph Markup Language) を設計し、それに基づいてグラフデータの表現、変換、AGM 解析を行うためのツールをオープンフリーソフトとして公開し、社会的成果還元を行った。

本年度は、AGM 及び AcGM を遺伝子発現因果ネットワークデータに適用し、膨大な数の遺伝子が複雑に絡み合って発現作用を実現する過程を解析するための、グラフマイニングベース統計的因果推論の枠組みを提案した。また、DT-C1GBI を用いた肝炎データの解析において、一定の精度で安定して分類可能な典型的な患者とそうでない非典型的な患者にまず分類し、さらにそれぞれの患者のグループに DT-C1GBI

を適用して決定木を構築する2段階解析手法を提案し、DT-C1GBIを直接適用する場合よりも分類精度が約10%向上することを確認した。更に、C1-GBIの探索効率改善のため、チャンキングするペアの選択基準としてInformation Gainを導入した評価関数を設計し、その有効性を実験的に確認した。

#### ・ 数値データからの時間依存法則式の発見に関する研究

観測値として得られる大量の数値データからデータ間の関係を支配する第一原理法則を、対象領域に依存しない数学的知識のみを用いて発見する方法を追求している。昨年までに、以下の主要成果を得ている。

- 1) 測定量の尺度の性質や恒等性に関する制約を用いて測定データ間に許される関係式を一般的に求めることに成功し、幾つかの重要な定理を証明し、これに基づき表現された関係式の範囲の中から実験操作可能な系について実際に得られた観測データを説明できる具体的な関係式を求めるアルゴリズムを開発し、それを実装した科学的知識発見システムを構築した。
- 2) 実験操作系ではなく受動的な観測しか許されない系に関しても第一原理法則式を発見可能な手法を確立している。
- 3) 同一現象に関する異なる数量の観測データと各観測数量が有するスケールタイプの情報から、より信憑性の高い法則式を求める手法の開発を行った。
- 4) 受動的な観測しか許されない場合に、観測データから連立方程式で表される複雑な法則式モデルを発見する手法の開発を行った。連立方程式の制約構造が有する数学的不変性、対称性、束構造を明らかにし、データだけから対象が何本の方程式で表され、かつ何れの数量が何れの方程式に現れるかを知ることのできる原理を確立した。その原理に基づいて、計算機が自動的にデータから連立方程式法則モデルを導くアルゴリズムの確立、実装を行った。そして、プロセスプラントや社会現象から得られるデータを用いて、実際に正しいモデルを発見できる能力を確認した。
- 5) 時系列観測データなど対象の時間依存ダイナミクス情報を含むデータから、それを支配する法則式として満たすべき数学的制約に従う微分方程式を発見する手法の開発に取り組んだ。微分法則方程式の条件、その探索原理の検討を行い、原理的見通しを得た。

本年度は、時系列観測データが対象とする系を表現するために必要な状態自由度決定方法、観測変数のスケールタイプから状態変数のスケールタイプを推論する方法、状態変数を支配する候補連立微分方程式の探索方法、探索した方程式の精度評価方法等の詳細な手法を確立し、それらを時系列観測データ連立微分方程式法則発見システム **SCALETRACK** に実装し、シミュレーションデータによって性能検証を実施した。その結果、カオスを含む複雑な対象系の時間依存ダイナミクスを表す法則式を発見可能であることを確認した。

#### ・ 多様なデータ形式を対象とする検索手法に関する研究

近年の情報革命の中で、計算機内やインターネットにはテキスト文書ばかりでなく、映像や音声、暗号化データ、各アプリケーションプログラムに特化したデータなど、多種多様な形式の膨大なデータが蓄積されるようになってきている。この状況の中で、サーチエンジンに代表されるデータ検索システムの多くは、未だに単語キーワードをベースにしたテキスト文書の検索に留まっている。映像や音声など、個々のデータ形式に特化した検索手法も提案されているが、日々生まれる新たなデータ形式に検索手法の開発が追いつけない状態が続いている。当研究室では、テキスト文書に限らず多様なデータを対象に、指定した条件に近いデータファイルを検索する汎用検索手法を開発している。これまでに以下の成果を得ている。

- 1) 検索対象情報にある種の変換を施すことにより、多様なデータ形式について同じ原理で検索を実行できる枠組みを開発した。

- 2) 上記変換としては、検索対象情報のバイト列のある程度の変形に関して変換結果が影響を受けにくい、変換不変性を有する数学的変換として高速フーリエ変換を適用した。
- 3) この検索原理を、テキストデータファイルを検索対象とするキーワード検索のみならず、バイナリーデータ変換されたワードプロセッサファイルに対する検索にも適用し、良好な検索性能を確認した。
- 4) データ検証範囲をより多種類のバイナリーデータ文書ファイルに広げると共に、検索プログラムの更なる高速化改良を行った。類似する数値変換結果を有する部分の冗長な検索を極力省くアルゴリズムを実装することにより検索速度の1桁向上が得られ、実用性を確保できた。
- 5) 画像など2次元バイナリーデータに関しても同様な原理による検索を行えるように、プログラムの一部を拡張した。本来、汎用な検索手法であるためプログラムの一部の拡張だけで容易に2次元バイナリーデータの検索を良好な性能で実行可能であることを確認した。
- 6) 上記手法の実用化研究として、大量の不定形文章として送りつけられてくるスパムメールのみを膨大なメールデータから検索し、除去する応用手法の開発実装を産学共同として行った。

本年度は、上記手法を数値データからの時間依存法則式発見に関する研究に適用展開を行った。信頼性、一般性の高い法則式発見のためには、多数の類似ダイナミクスから生成される数値時系列データに基づいた法則式探索が必要となる。そのためには、膨大な蓄積数値時系列データベースから類似するものを検索によって収集せねばならない。本技術をこの目的に適用し、時系列観測データ連立微分方程式法則発見システム SCALETRACK と結合して、拡張 SCALETRACK を開発した。その結果、SCALETRACK に比して法則式発見の信頼性が1桁向上し、また一般性の高い法則式候補に効率的に絞込み可能であることを確認した。

#### [ 原著論文 ]

Enhancing the Plausibility of Law Equation Discovery through Cross Check among Multiple Scale-type-based Models, T. Washio, H. Motoda and Y. Niwa: Journal of Experimental & Theoretical Artificial Intelligence, 17[1-2] (2005) 129-143.

A General Framework for Mining Frequent Subgraphs from Labeled Graphs, A. Inokuchi, T. Washio and H. Motoda: J. Fundamenta Informatiae, 66 (2005) 53-82.

Constructing a Decision Tree for Graph-Structured Data and its Applications, W. Geamsakul, T. Yoshida, K. Ohara, H. Motoda, H. Yokoi and K. Takabayashi: J. Fundamenta Informatiae, 66 (2005) 131-160.

Multi-structure Information Retrieval Method Based on Transformation Invariance, F. Adachi, T. Washio, A. Fujimoto, H. Motoda and H. Hanafusa: New Generation Computing, 23 (2005) 291-314.

#### [ 解説、総説 ]

グラフベースデータマイニングの基礎と現状, 鷲尾 隆: 情報処理学会誌, 46[1] (2005) 20-26.

大規模ビジネスデータからの知識発見システム: M U S A S H I, 羽室行信, 加藤直樹, 矢田勝俊, 鷲尾 隆: 人工知能学会誌, 20[1] (2005) 59-66.

構造データからのアクティブマイニング, 元田 浩, ホーツーバオ, 鷺尾 隆, 矢田勝俊, 吉田哲也, 大原剛三: 人工知能学会誌, 20[2] (2005) 172-179.

離散構造データからの完全探索による知識発見, 鷺尾 隆: 計測と制御, 44 (2005) 307-312.

[ 著書 ]

Advances in Mining Graphs, Trees and Sequences, Frontiers in Artificial Intelligence and Applications, T. Washio, J. N. Kok and L. De Raedt Ed., IOS Press, (2005).

Advances in Mining Graphs, Trees and Sequences, Frontiers in Artificial Intelligence and Applications, (T. Washio, J. N. Kok and L. De Raedt Ed.), A. Inokuchi, T. Washio and H. Motoda, IOS Press, (2005) 53-82.

Advances in Mining Graphs, Trees and Sequences, Frontiers in Artificial Intelligence and Applications, (T. Washio, J. N. Kok and L. De Raedt Ed.), W. Geamsakul, T. Yoshida, K. Ohara, H. Motoda, H. Yokoi and K. Takabayashi, IOS Press, (2005) 131-160.

Active Mining, S. Tsumoto, T. Yamaguchi, M. Numao and H. Motoda Ed., Springer, (2005).

Active Mining, (S. Tsumoto, T. Yamaguchi, M. Numao and H. Motoda Ed.), W. Geamsakul, T. Yoshida, K. Ohara, H. Motoda, T. Washio, H. Yokoi and K. Takabayashi, Springer, (2005) 126-136.

Active Mining, (S. Tsumoto, T. Yamaguchi, M. Numao and H. Motoda Ed.), K. Yada, Y. Hamuro, N. Katoh, T. Washio, I. Fusamoto, D. Fujishima and T. Ikeda, Springer, (2005) 152-162.

Data Mining and Knowledge Discovery Handbook, (O. Maimon and L. Rokach Ed.), T. Washio and H. Motoda, Springer, (2005) 368-375.

Discovery Science, A Hoffmann, H. Motoda and T. Sheffer Ed., Springer, (2005).

[ 特許 ]

「記号及び数値バスケット分析方法と記号及び数値バスケット分析装置」鷺尾 隆, 藤本 敦, 元田 浩, 国際出願 PCT/JP2005/17836

[ 国際会議 ]

Graph Clustering Based on Structural Similarity of Fragments, \*T. Yoshida, R. Shoda and H. Motoda, The International Workshop on Federation over the Web, Dagstuhl Castle, Germany, May 1-6, 2005.

A Novel Approach for Extracting Typical Patterns from Graph-Structured Data, \*P. C. Nguyen, K. Ohara, H. Motoda and T. Washio, The 9th Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (PAKDD-05), Hanoi, Vietnam, May 18-20, 2005.

Performance Evaluation of Fusing Two Different Knowledge Sources in Ripple Down Rules Method, \*T. Yoshida and H. Motoda, The 2005 International Conference on Active Media Technology, Kagawa, Japan, May 19-21, 2005.

Mutagenicity Risk Analysis by Using Class Association Rules, \*T. Washio, K. Nakanishi, H. Motoda and T. Okada, The Third International Workshop on Risk Management Systems with Intelligent Data Analysis (RMDA-2005), Kitakyushu, Japan, Jun.13-14, 2005.

A Data Mining for Graph Structure Data Helps to Discover New Knowledge in Consumer Behavior and Makes Profits, \*K. Yada, H. Motoda and T. Washio, AMS International Retailing Conference, Reims, France, Jul.1-2, 2005.

Discovering Time Differential Law Equations Containing Hidden State Variables and Chaotic Dynamics, \*T. Washio, F. Adachi and H. Motoda, The Nineteenth International Joint Conference on Artificial Intelligence (IJCAI-05), Edinburgh, Scotland, Jul.30-Aug.5, 2005.

Deriving Class Association Rules Based on Levelwise Subspace Clustering, T Washio, \*K. Nakanishi and H. Motoda, The 9th European Conference on Principles and Practice of Knowledge Discovery in Databases (PKDD2005), Porto, Portugal, Oct. 3-7, 2005.

Computation-time efficient and robust attribute tree mining with DRYADEPARENT, \*A. Termier, M.C. Rousset, M. Sebag, K. Ohara, T. Washio and H. Motoda, The 3rd International Workshop on Mining Graphs, Trees and Sequences (MGTS2005), Porto, Portugal, Oct.7, 2005.

SCALETRACK: A System to Discover Dynamic Law Equations Containing Hidden States and Chaos, \*T. Washio, F. Adachi and H. Motoda, The 8th International Conference on Discovery Science (DS'05), Singapore, Oct.8-11, 2005.

Efficient Mining of High Branching Factor Attribute Trees, \*A. Termier, M.C. Rousset, M. Sebag, K. Ohara, T. Washio and H. Motoda, The Fifth IEEE International Conference on Data Mining (ICDM'05), Houston, Texas, USA, Nov.27-30, 2005.

Mining Quantitative Frequent Itemsets Using Adaptive Density-based Subspace Clustering, T. Washio, \*Y Mitsunaga and H. Motoda, The Fifth IEEE International Conference on Data Mining (ICDM'05), Houston, Texas, USA, Nov.27-30, 2005.

Decision Tree Construction by Chunkingless Graph-Based Induction for Graph-Structured Data, P. C. Nguyen, \*K. Ohara, A. Mogi, H. Motoda and T. Washio, The First International Workshop on Mining Complex Data (MCD'05), Houston, Texas, USA, Nov.27, 2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

元田 浩 Intelligent Data Analysis: An International Journal (編集委員)

元田 浩 Advanced Engineering Informatics (編集委員)

元田 浩 International Journal of Human-Computer Studies (編集委員)

元田 浩 Knowledge and Information Systems: An International Journal (編集委員)

元田 浩 Discovery Science Conference (運営委員会委員長)

元田 浩 Algorithmic Learning Theory Conference (運営委員会委員)

元田 浩 Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery & Data Mining (運営委員会委員長)

元田 浩 Pacific Rim International Conference on Artificial Intelligence (運営委員会委員)

元田 浩 The 8<sup>th</sup> International Conference on Discovery Science (会議長)

元田 浩 The 9<sup>th</sup> Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery & Data Mining (会議長)

元田 浩 The 2<sup>nd</sup> International Workshop on Mining Complex Data (MCD'06) (プログラム委員)

元田 浩 The 6<sup>th</sup> International Conference on Data Mining (ICDM'06) (プログラム委員)

元田 浩 The 16<sup>th</sup> International Symposium on Methodologies for Intelligent Systems (ISMIS2006) (プログラム委員)

元田 浩 The International Workshop on Feature Selection for Data Mining: Interfacing Machine Learning with Statistics (FSDM2006) (プログラム委員)

元田 浩 The 23<sup>rd</sup> International Conference on Machine Learning (ICML-2006) (シニアプログラム委員)

元田 浩 The 10<sup>th</sup> Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery & Data Mining (PAKDD06) (プログラム委員)

元田 浩 The 15<sup>th</sup> International Conference on Inductive Logic Programming (ILP2005) (プログラム委員)

元田 浩 The 5<sup>th</sup> IEEE International Conference on Data Mining (ICDM2005) (プログラム委員)

元田 浩 The 11<sup>th</sup> ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (KDD2005) (プログラム委員)

元田 浩 The 10<sup>th</sup> International Conference on Rough Sets, Fuzzy Sets, Data Mining, and Granular Computing (RSFDGrC2005) (プログラム委員)

元田 浩 The 16<sup>th</sup> European Conference on Machine Learning (ECML) (エリアチェア、プログラム委員)

元田 浩 The 9<sup>th</sup> European Conference on Principles and Practice of Knowledge Discovery in Databases (PKDD) (エリアチェア、プログラム委員)

元田 浩 The 22<sup>nd</sup> International Conference on Machine Learning (ICML-2005) (エリアチェア、プログラム委員)

元田 浩 The Symposium on Abstraction, Reformulation and Approximation (プログラム委員)

元田 浩 The 9<sup>th</sup> Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery & Data Mining (PAKDD05) (プログラム委員)

元田 浩 International Workshop on Feature Selection for Data Mining Interfacing Machine Learning with Statistics (FSDM2005) (プログラム委員)

元田 浩 The 4<sup>th</sup> Workshop on Multi-Relational Data Mining (MRDM-2005) (プログラム委員)

元田 浩 Workshop on Foundation of Semantic Oriented Data and Web Mining (プログラム委員)

鷺尾 隆 New Frontiers in Artificial Intelligence: Proceeding of the 20th Annual Conference of the Japanese Society for Artificial Intelligence (編集委員)

鷺尾 隆 Special Issue on Applications Eligible for Data Mining, Journal of Advanced Engineering Informatics (編集委員)

鷺尾 隆 New Frontiers in Artificial Intelligence: Proceeding of the 19th Annual Conference of the Japanese Society for Artificial Intelligence (編集委員)

鷺尾 隆 Advances in Mining Graphs, Trees and Sequences, Frontiers in Artificial Intelligence and Applications (編集委員)

鷺尾 隆 Special Issue on Mining Graphs, Trees and Sequences (MGTS), Journal of Fundamental Informatica (編集委員)

鷺尾 隆 The 11<sup>th</sup> Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (PAKDD07) (ワークショップチェア)

鷺尾 隆 The 9<sup>th</sup> Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (PAKDD05) (チュートリアルチェア)

鷺尾 隆 The 10<sup>th</sup> European Conference on Principles and Practice of Knowledge Discovery in Databases (PKDD) (プログラム委員)

鷺尾 隆 The 17<sup>th</sup> European Conference on Machine Learning (プログラム委員)

鷺尾 隆	Knowledge Management (KM) track of the ACM 15th Conference on Information and Knowledge Management (CIKM-2006) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 16 <sup>th</sup> International Conference on Inductive Logic Programming (ILP2006) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 23 <sup>rd</sup> International Conference on Machine Learning (ICML2006) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 9 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Artificial Intelligence (PRICAI06) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 3 <sup>rd</sup> International Workshop on Mining Graphs, Trees and Sequences (MGTS-2005) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 17 <sup>th</sup> European Conference on Machine Learning (ECML05) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 2005 IEEE/WIC/ACM International Joint Conference on Web Intelligence and Intelligent Agent Technology (WI/IAT 2005) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 23 <sup>rd</sup> International Conference on Machine Learning (ICML2005) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 15 <sup>th</sup> International Conference on Inductive Logic Programming (ILP05) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 4 <sup>th</sup> Workshop on Multi-Relational Data Mining (MRDM-2005) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 15 <sup>th</sup> International Symposium on Methodologies for Intelligent Systems (ISMIS2005) (プログラム委員)
鷺尾 隆	The 9 <sup>th</sup> Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (PAKDD05) (プログラム委員)

#### [ 国内学会 ]

人工知能学会	10 件
情報処理学会	1 件
オペレーションズリサーチ学会	1 件
日本製薬工業協会・統計数理研究所共催シンポジウム	1 件

#### [ 取得学位 ]

博士 (工学)

足立 史宜 受動的観測データからの科学的法則式の発見に関する研究

修士 (工学)

光永 悠紀 定量的多頻度アイテム集合マイニング原理とその実装に関する研究

茂木 明 擬似チャンキングに基づくグラフマイニング手法の開発と医療データへの適用

#### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

基盤研究 (B) (2)

元田 浩	複雑な知識構造を有すデータからの有意属性の帰納的構築手法の開発	7,100
鷺尾 隆	3次元グラフ構造マイニング手法とそれに基づく生理活性分子部位同定システムの開発	4,500

萌芽研究

鷺尾 隆	数値相関ルール高速完全探索手法の開発と薬品処方規則発見への適用評価	1,600
------	-----------------------------------	-------

若手研究 (B)

大原 剛三	個人適応に基づく領域適応型データマイニングシステムの開発	2,000
特別研究員奨励費		
A. Termier	構造データからのパターン発見に関する効率的で大規模化可能なアルゴリズムに関する研究	1,200



# 生体応答科学研究部門

## 概要

生体応答科学研究部門は生体触媒科学、高次細胞機能、生体情報制御学の3つの研究分野によって構成されており、物質変換反応、情報受容と制御、エネルギー変換、膜輸送、遺伝子発現制御など生物にとって最も基本的な反応に注目し、いずれの分野の研究も生体膜やタンパク質に重点をおいている。研究対象は各種細菌、酵母、線虫、植物、哺乳動物と多岐にわたっており、生物の普遍的な理解と共に生物の多様性にも目を向けている。各分野は生化学、分子生物学、細胞生物学、生物物理の手法を駆使してそれぞれの分担の研究を進めている。同時に、生物を対象とする当研究所の部門としての特色ある幅広い共同研究が行なわれようとしている。理学研究科（生物科学専攻）、工学研究科（応用生物学専攻）、薬学研究科（分子薬科学専攻）、及び生命機能研究科から大学院学生を受け入れており、広い視野を持つ研究者の教育を目指している。

## 成果

- 銅／トパキノン含有アミン酸化酵素の触媒機構に関する構造学的・反応速度論的研究
- キノヘムタンパク質・アミン脱水素酵素の翻訳後修飾における鉄硫黄タンパク質の役割に関する生化学的・分子生物学的研究
- 神経軸索伸長関連タンパク質 FEZ1 による神経細胞内でのミトコンドリア輸送機構
- RING-IBR タンパク質 RBCK1 のスプライス変異体の転写調節及びタンパク質分解における新しい機能
- B 型肝炎ウイルスのヒト肝臓特異的感染機構における外皮タンパク質 pre-S 領域の役割
- 1 分子操作技術を利用した F-型, および V-型 ATPase の生物物理測定
- 人工平面膜と 1 分子観察技術を利用した膜タンパク質のダイナミクス計測
- マイクロ加工技術を利用した超高感度バイオアッセイ技術の開発
- 大腸菌主要異物排出トランスポーター AcrB の X 線結晶構造決定
- 異物排出装置の作動機構解明に向けた AcrB の結晶構造に基づく系統的部位特異変異導入と解析
- 大腸菌二成分情報伝達系レスポンスレギュレーターの強制発現ライブラリ構築と薬剤耐性制御機構の解析
- Quorum sensing を中心とした異物排出蛋白質制御ネットワークの全貌解明
- サルモネラ菌の病原性および薬剤耐性における異物排出蛋白質の役割
- 新規 ABCA ファミリー遺伝子 ABCA5 ノックアウトマウスの解析
- 血小板からのスフィンゴシン 1 リン酸排出機構の立証と、血小板特異的に発現する排出トランスポーターのクローニング
- マウス新規 RND 型トランスポーターの探索とクローニング

## 生体触媒科学研究分野

教授	谷澤 克行
助教授	黒田 俊一
助手	立松 健司
博士研究員 (JST)	Andrés D. Maturana、植田 淳子、鄭 周姫
博士研究員 (受託)	角矢 博保 (2005.11～)、良元 伸男 (2006.1～)
研究支援員 (JST)	前川 圭美 (～2005.6)、松下 葉子
研究支援員 (受託)	鳥飼 彩子 (2005.6～7)、波佐間 久美子 (2005.7～)、豊島 孝恵 (2005.9～)、松永 典子 (2005.9～)、四角 紀子 (2005.10～)、橋本 志野 (2006.1～)、貞本 和代 (2006.1～)
大学院学生	良元 伸男 (～2005.12)、小野 和利、村川 武志、朴井 伸行、生田 潤子、石田 麻沙美、粕谷 武史、谷 美濃生、殿井 裕之
事務補佐員	村田 真由美

### a) 概要

当研究分野では、広く生化学、分子生物学、細胞生物学などの立場から、生命現象を担う種々の生体機能分子の構造と機能の相関を分子レベルで解明することを目指して研究を行っている。物質代謝やエネルギー代謝を担う生体触媒“酵素”を対象として、活性部位構造や立体構造、触媒反応機構を明らかにするべく研究を展開している。特に、銅アミン酸化酵素のトパキノン補酵素をはじめとして、最近相次いで発見されているアミノ酸残基由来の新規な共有結合型補酵素（いわゆるペプチド・ビルトイン型補酵素）の構造と触媒機能、タンパク質翻訳後修飾による生合成機構の解明に力を注いでいる。一方では、細胞内情報伝達機構において中心的な役割を果たすプロテインキナーゼ群と相互作用する新規なタンパク質の同定とその構造と機能の解析を通じて、シグナル伝達分子の細胞内ネットワークの解明を目指している。また、生体認識分子を提示する中空バイオナノ粒子を用いる細胞及び組織特異的な遺伝子導入法やドラッグデリバリー法の開発を行っている。

### b) 成果

#### ・銅ノトパキノン含有アミン酸化酵素の触媒機構に関する構造学的・反応速度論的研究

銅含有アミン酸化酵素 (EC 1.4.3.6) は、微生物から哺乳動物に至る生物界に広く分布し、種々の生理活性アミン類の酸化脱アミノ反応 ( $\text{RCH}_2\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCHO} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}_2$ ) を触媒する酵素である。本酵素はサブユニット分子量 約 70,000～95,000 のホモダイマー構造をもち、各サブユニットは、補欠金属の 2 価銅イオンとペプチド・ビルトイン型キノン補酵素、トパキノン (TPQ) を含有している。本酵素の触媒過程は、TPQ の酸化還元状態により、還元的半反応と酸化的半反応の 2 つに大きく分けられる。前半の還元的半反応では、酸化型 TPQ が基質により還元され還元型 TPQ と第一生成物のアルデヒドが生成し、後半の酸化的半反応では、還元型 TPQ が分子状酸素により再酸化されアンモニアと過酸化水素が生じる。これまでに、反応中間体モデル化合物の特性や定常状態速度論的な解析にもとづいて、本酵素に関して詳細な反応機構が提唱されてきた。しかし、還元的半反応の重要なステップであるプロトン引き抜き過程をはじめ、その解析はまだ不十分であり、構造的な証拠も十分には得られていなかった。そこで、本研究では土壌細菌 *Arthrobacter globiformis* 由来の銅アミン酸化酵素 (AGAO) について、前定常状態で詳細な速度論解析を行い、それらに反応中間体の X 線結晶解析により得られる知見を組み合わせることにより、還元的半反応の触媒機構を解明した。まず、還元的半反応におけるプロトン引き抜き機構を解析した。本酵素の還元的半反応において、最初に基質アミンは TPQ の C5 位カルボニル基と反応し、基質シッフ塩基 (SSB) を生成する。次いで、触媒塩基 (Asp298) により  $\alpha$  位プロトンが引き抜かれ、生成物シッフ塩基 (PSB) が生成する。プロトン引き抜き機構について詳細な解析を行うことを目的として、野生型 AGAO と  $\alpha$  位水素を重水素置換した基質とのストップフロー実験を行った。得られた吸収スペクトル変化より各素反応の速度を算出した結果、プロトン引き抜き過程でのみ速度論

的同位体効果が観測された。同位体効果の値は、基質フェニルエチルアミン (2-PEA) に対して約 3 倍程度であり、温度上昇に伴い大きく減少した。一方、基質チラミンに対しては温度に依存しない 10 倍以上の大きな値を示した。得られた熱力学的なパラメーターは、両基質ともプロトン引き抜き過程が量子化学的理論に基づいたプロトントンネリングにより支配されていることを示していた。また、チラミンを基質とした場合、振動による外部環境の微調整により転移効率を高める ‘passive dynamics’ により進行するのに対し、PEA を基質として用いると、振動によりプロトン移動距離を直接減少させる ‘active dynamics’ により進行することを示した。類似したアミン基質に対して、このような違いを導く構造的な要因を明らかにするため、触媒塩基を欠失させ反応速度を著しく減少させた D298A 変異型酵素の結晶を調製し、基質ソーキングを行うことにより SSB 反応中間体の結晶を得た。構造解析の結果、基質結合ポケット内において、2-PEA と TPQ の複合体は疎水結合のみで緩く固定化されているのに対し、チラミンとの複合体は、疎水結合に加え、水素結合ネットワークによっても強固に固定化されており、この違いが 2 つの異なるモードを引き起こす原因と考えられた。また D298A についてもプロトン引き抜きの同位体効果を調べた結果、両基質ともわずかに温度に依存した弱い同位体効果しか示さず、プロトントンネリングは認められなかった。この結果は最適化された位置に存在する Asp298 がトンネリングに重要な役割を果たしていることを示している。

#### ・キノヘムタンパク質・アミン脱水素酵素の翻訳後修飾における鉄硫黄タンパク質の役割に関する生化学的・分子生物学的研究

キノヘムタンパク質・アミン脱水素酵素 (QHNDH) は、培地中の *n*-ブチルアミンやベンジルアミンなどの一級アミンを資化するために、*Paracoccus denitrificans* などのグラム陰性菌のペリプラズムに誘導生成される。本酵素は $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -サブユニットからなるヘテロ三量体構造を有し、最も小さな $\gamma$ -サブユニットは、新規キノン補酵素、システイントリプトフィルキノン (CTQ) を含有する。さらに興味深いことに、 $\gamma$ -サブユニット内では CTQ を形成しているシステイン残基以外の全てのシステイン残基が、近傍のアスパラギン酸残基あるいはグルタミン酸残基のメチレン炭素原子とチオエーテル結合を形成している。このような分子内架橋は明確な二次構造含量が少ない $\gamma$ -サブユニットの構造維持に必要であると考えられるが、酵素機能における役割や翻訳後修飾による生成機構は未解明である。一方、QHNDH 遺伝子はゲノム上でオペロンを形成していると考えられ、その第 2 番目の ORF (ORF2) は、本酵素のどのサブユニットとも対応していない約 55 kDa の未知タンパク質をコードしている。配列比較に基づくところ、このタンパク質は、ビタミン類の生合成に関わる酵素や種々の酵素活性化因子を含むラジカル SAM スーパーファミリーに属すると考えられるが、QHNDH との関係は未解明に残されている。本研究では、*P. denitrificans* の ORF2 タンパク質に着目し、QHNDH の生合成過程、特に $\gamma$ -サブユニット内の CTQ 生成やチオエーテル架橋構造の形成に果たす役割を解明することを目的とした。ORF2 タンパク質の機能について解析するため、まず suicide vector を用いた相同組換えによって *P. denitrificans* の ORF2 遺伝子内にカナマイシン耐性遺伝子を導入した。さらに、同様の操作により、カナマイシン耐性遺伝子を除去し、ORF2 遺伝子破壊株 ( $\Delta$ ORF2 株) を得た。*n*-ブチルアミンを唯一の C/N 源として含有する最小培地において、野生株と $\Delta$ ORF2 株の増殖能と QHNDH 活性を比較した結果、 $\Delta$ ORF2 株は QHNDH 活性を欠失しており、この培地中に増殖することができなかった。培地中に炭素源としてコリンを追加したところ、菌体の増殖は回復したが QHNDH 活性は誘導されなかった。野生株と $\Delta$ ORF2 株においてウェスタンブロットにより ORF2 タンパク質の発現を比較した結果、野生株において細胞質画分に著量発現していた ORF2 は、 $\Delta$ ORF2 株において、全く発現していないことが確認できた。また、ORF2 タンパク質は最小培地に *n*-ブチルアミンを添加した QHNDH 誘導条件下にその発現が検出されたことから、QHNDH 遺伝子と同一のプロモーターに支配されていることがわかった。 $\Delta$ ORF2 株の最小培地における増殖能と QHNDH 活性は、広宿主域ベクターを用いて構築した ORF2 タンパク質発現プラスミドを $\Delta$ ORF2 株に導入することによって回復させることができた。しかし、鉄硫黄クラスターおよび S-アデノシルメチオン (SAM) 結合と推定される配列に変異を導入した ORF2 遺伝子を持つ発現プラスミドでは、 $\Delta$ ORF2 株の同培地での増殖能力を回復しなかった。以上の結果から、ORF2 タンパク質がラジカル SAM タンパク質として QHNDH 生合成に必須の役割を果たしていることが明らかとなった。QHNDH の各サブユニットの細胞内局在について調べたところ、 $\alpha$ -および $\beta$ -サブユニットは野生株と同様に $\Delta$ ORF2 株において

もペリプラズム分画に存在していたが、 $\gamma$ -サブユニットは細胞質分画に蓄積していた。この $\gamma$ -サブユニットはキノン染色に反応しなかったため、CTQ 補酵素は形成されていないことがわかった。 $\Delta$ ORF2 株の細胞質に蓄積した $\gamma$ -サブユニットの翻訳後修飾の状態を解析するため、同サブユニット・ペプチドを HPLC により精製し、その質量分析を行った。その結果、成熟型 $\gamma$ -サブユニットとは対比的に、細胞質内蓄積 $\gamma$ -サブユニットは、補酵素生成とチオエーテル結合形成のいずれの翻訳後修飾も受けていないことが明らかになった。さらに、成熟型 $\gamma$ -サブユニットにはない 28 残基のプレ配列が N 末端に存在することが明らかになった。このプレ配列は、通常のペリプラズムへの輸送シグナルとは異なり、塩基性・酸性残基に富んでいた。また、 $\gamma$ -サブユニット遺伝子欠失株において、このプレ配列を除去した $\gamma$ -サブユニットはペリプラズムに輸送されず、QHNDH 活性も検出されなかった。以上の結果から、 $\gamma$ -サブユニットは極めて複雑な翻訳後修飾機構とペリプラズムへの輸送機構をもつと考えられる。一方、CTQ 補酵素の生成機構に関しては、類似のキノン補酵素であるトリプトファントリプトフィルキノンがヘムタンパク質によってペリプラズムにおいて形成されることから、CTQ もペリプラズムにおいて合成されると推定され、細胞質に存在する ORF2 タンパク質は CTQ 生成には直接関与していないと考えられる。

#### ・神経軸索伸長関連タンパク質 FEZ1 による神経細胞内でのミトコンドリア輸送機構

神経細胞の軸索伸長は脳神経系発生過程において重要な現象であり、その機構を分子レベルで解明することは神経変性疾患の治療法開発や再生医学の分野にとって重要であるが、その詳細はまだ明らかでない。我々の研究グループでは神経細胞の増殖・分化などに関係する PKC $\zeta$  の脳特異的基質タンパク質としてラット脳から FEZ1 (Fasciculation and Elongation protein Zeta 1) をクローニングした。FEZ1 は線虫の神経軸索誘導関連タンパク質 UNC-76 と約 63% の同一性を示し、線虫の *unc-76* 変異 (行動異常、神経束形成不全) を機能相補することから、UNC-76 の哺乳類オルソログと考えられている。神経系の機構は未解明の部分が多く、UNC-76/FEZ1 は既知タンパク質に類似の構造を有するものが見出されていない新規のタンパク質であるため、これらの機能解明は大変意義深い。そこで我々は、FEZ1 が関与する神経軸索伸長機構に含まれている周辺分子群をタンパク質間相互作用に基づいて同定および解析を行い、同機構の分子・ナノレベルでの全容解明を目指している。特に、今年度は、ミトコンドリア輸送における FEZ1 の役割に焦点を当てた。神経突起伸長機構解析のモデル細胞であるラット副腎髄質褐色細胞腫由来 PC12 細胞では、FEZ1 は細胞質と神経様突起上に顆粒状に局在しており、PC12 細胞に神経成長因子 (NGF; nerve growth factor) を作用させると FEZ1 の発現が著量誘導された後、神経様に突起を伸長することを、これまでの研究で明らかにしている。今回、RNA interference (RNAi) により FEZ1 の発現を抑制すると、NGF 刺激による神経様突起の伸長は強く抑えられた。一方、海馬由来神経細胞では、細胞内各種オルガネラの軸索に沿った成長円錐への輸送が軸索形成時に活発に行われることが知られている。ショウジョウバエでは *unc-76* 遺伝子が欠損するとシナプス小胞の輸送に異常が生じ、細胞死が起こることが報告されている。そこで我々は FEZ1 もオルガネラ輸送に関与すると予想した。まず、PC12 細胞において、ミトコンドリアと FEZ1 は NGF 刺激の有無に関わらず細胞質と神経様突起上でほぼ共局在していることを、免疫染色により明らかにした。神経細胞では、ミトコンドリアはモータータンパク質の力を借りて微小管に沿って移動している。興味深いことに、我々は FEZ1 がミトコンドリアと共に微小管に沿って移動していることもタイムラプス実験により明らかにした。さらに、免疫沈降とプルダウンアッセイにより、PC12 細胞やラットの脳において FEZ1 が微小管の構成成分であるチューブリンや、順行性輸送 (細胞質 $\rightarrow$ 神経突起先端) を行うモータータンパク質キネシンとは結合するが、逆行性輸送 (神経突起先端 $\rightarrow$ 細胞質) を行うモータータンパク質ダイニンとは結合しないことを見出した。続いて、PC12 細胞のミトコンドリアに蛍光標識を付与し、NGF 刺激後にその移動速度をタイムラプスで解析した結果、FEZ1 の発現を抑制した細胞では、ミトコンドリアの順行性輸送の速度が野生株に比べて大きく減少したが、逆行性輸送の速度は変化しないことを見出した。これは、FEZ1 がキネシンとは結合したが、ダイニンとは結合しなかったという結果と一致する。以上から、FEZ1 はキネシンやチューブリンと複合体を形成して PC12 細胞の神経様突起に沿って移動するミトコンドリアの順行性輸送を促進して、軸索の伸長に重要な役割を果たしていることが示唆された。現在は、より生理的条件に近い解析を行うために、ラット海馬初代培養細胞を用いて、ミトコンドリア輸送速度および神経突起の極性決定 (軸索伸長) 機構を解析中である。

#### ・RING-IBR タンパク質 RBCK1 のスプライス変異体の転写調節及びタンパク質分解における新しい機能

近年、亜鉛フィンガーの一種である RING フィンガーや RING-IBR ドメインを有するタンパク質の多くが転写因子またはユビキチンリガーゼ(E3)であることが判明した。例えば、RING タンパク質 PML は転写因子、RING-IBR タンパク質 Parkin は  $\alpha$ -synuclein、CDC-rel1 及び Pael 受容体などをポリユビキチン化する E3、RING タンパク質の BRCA1 は転写因子及び E3 として機能する。1998 年に私たちのグループにより Protein Kinase C $\beta$ 結合タンパク質として単離された RBCK1 は、498 アミノ酸残基(aa)の RING-IBR タンパク質である。N 末端側から ubiquitin-like (UBL)ドメイン、2 個の coiled-coil 領域及び RING-IBR ドメインを有し、E3 活性、CBP と協調して機能する転写活性及び DNA 結合活性を示す。また、RBCK1 は核外移行シグナル(NES)と核内局在シグナル(NLS)を有し、細胞質-核間を行き来することが判明している。一方、RBCK1 のスプライス変異体である RBCK2 (260aa)は、UBL ドメインと 1 個の coiled-coil 領域からなり E3 活性及び転写活性は示さない。RBCK2mRNA は RBCK1mRNA と同様に成体ラットの各種臓器に発現し、存在比は RBCK1mRNA の約 10%であるが、RBCK2 の機能に関しては不明な点が多い。予備実験では、RBCK2 を発現すると、他の転写因子の作用には影響を与えず、RBCK1 に由来する転写活性のみを抑制した。また RBCK1 はホモ複合体、両タンパク質はヘテロ複合体を形成するが、RBCK2 同士は結合しなかった。さらに最近では、RBCK2 と同様なスプライス変異体が RING タンパク質及び RING-IBR タンパク質の多くに見出されている。以上の様な状況から、本研究では、RBCK1 と RBCK2 の細胞内における相互作用を通して、転写調節機構及びユビキチン-プロテアソーム系における RBCK2 の新しい機能を明らかにすることを目的とした。HEK293 細胞で発現した RBCK2 は細胞質に存在したが、NES 阻害剤である Leptomycin B (LMB)処理により核内へ移行することから NES の存在が示唆された。RBCK1 の NES 活性には 142 及び 145 番目の Leu が必須であるので、RBCK2 の同残基を Ala 置換したが、予想に反して細胞質に局在した。さらに 118 及び 121 番目の Leu を Ala に置換したところ、初めて細胞質と核内に均一に局在した。以上から、RBCK2 と RBCK1 は同じアミノ酸配列であるが、RBCK1 では 1 箇所、RBCK2 では 2 箇所の NES が機能していることが判明した。RBCK1 と RBCK2 の各種欠失変異体を用いて相互作用を免疫沈降法により調べたところ、RBCK1 の N 末側半分(240aa)同士、RBCK1 の N 末端側半分と RBCK2(260aa)は結合したが、RBCK2 同士は RBCK2 特異的な C 末端側 20aa に由来する立体的障害により結合できなかった。次に、RBCK1 と RBCK2 の細胞内での相互作用を免疫蛍光法により検討した。NES 欠失型 RBCK1 及び RBCK1 の C 末側半分は核内に存在したが、RBCK2 を共発現すると、NES 欠失型 RBCK1 のみ細胞質に移行して RBCK2 と共局在した。NES 欠失型 RBCK1 は RBCK2 と結合するが、RBCK1 の C 末側半分は RBCK2 と結合しないこと、及び RBCK1 の C 末側半分の転写活性は RBCK2 共発現により抑制されないことから、RBCK2 は RBCK1 と相互作用して RBCK1 の核内移行を阻害し、RBCK1 の転写活性を抑制する内在性アンタゴニストであると考えられる。RBCK1 と RBCK2 の各種欠失変異体を用いて相互作用を免疫沈降法により調べたところ、RBCK1 の N 末側半分(240aa)同士、RBCK1 の N 末端側半分と RBCK2(260aa)は結合したが、RBCK2 同士は RBCK2 特異的な C 末端側 20aa に由来する立体的障害により結合できなかった。次に、RBCK1 と RBCK2 の細胞内での相互作用を免疫蛍光法により検討した。NES 欠失型 RBCK1 及び RBCK1 の C 末側半分は核内に存在したが、RBCK2 を共発現すると、NES 欠失型 RBCK1 のみ細胞質に移行して RBCK2 と共局在した。NES 欠失型 RBCK1 は RBCK2 と結合するが、RBCK1 の C 末側半分は RBCK2 と結合しないこと、及び RBCK1 の C 末側半分の転写活性は RBCK2 共発現により抑制されないことから、RBCK2 は RBCK1 と相互作用して RBCK1 の核内移行を阻害し、RBCK1 の転写活性を抑制する内在性アンタゴニストであると考えられる。以上、RBCK2 は、RBCK1 と核外で相互作用しての RBCK1 の転写活性を抑制する働きと、ユビキチン-プロテアソーム系においてポリユビキチン化タンパク質をプロテアソームに橋渡しして、分解促進を行う働きを有することが判明した。他の RING タンパク質にも RING フィンガーをもたないスプライス変異体が存在するが、それらの機能についてはほとんど分かっていない。RBCK1 と RBCK2 の関係と同様に、それらの親タンパク質とスプライス変異体は相互作用して一方の細胞内局在を制御したり、あるいはまたは同時に、26S プロテアソームの機能を制御したりする可能性がある。

#### ・B 型肝炎ウイルスのヒト肝臓特異的感染機構における外皮タンパク質 pre-S 領域の役割

DNA ウイルスの一種、B 型肝炎ウイルス (HBV) は血液を介してヒト肝臓特異的に感染して増殖し、重篤な肝疾患である肝炎、肝硬変、肝癌を引き起こす。直径 42 nm の HBV 粒子は、その表面を脂質二重膜に埋め込まれた外皮タンパク質 (HBsAg) が取り囲み、内部には 3.2 kbp のゲノム DNA、DNA ポリメラーゼ、X タンパク質を包含するコアタンパク質粒子をもつ。HBsAg は、S (226 アミノ酸残基)、M (pre-S2+S、281 アミノ酸残基)、L (pre-S1+pre-S2+S、389 または 400 アミノ酸残基) の長さの異なる 3 種類のタンパク質で構成されている。1980 年代、先進国の全人口の数%が HBV 保有者となった状況から、B 型肝炎ワクチンの開発が世界各国で進められるとともに、HBV 表面のヒト肝臓を特異的に認識する機構が精力的に解析された。その結果、pre-S1 と pre-S2 の領域がヒト肝臓細胞の直接的または間接的な認識に重要であることが判明したが、研究材料の制約などから感染機構の詳細は不明なまま現在に至っている。一方、1992 年になり、L タンパク質のみを含む HBsAg 粒子の酵母による大量発現法と B 型肝炎ワクチンの生産法が日本の製薬企業によって開発された。私たちの研究室では、この L タンパク質粒子 (L 粒子) が中空状でナノサイズの粒子であることに着目して、粒子内部に遺伝子、薬剤、タンパク質を封入することにより、これらの物質をヒト肝臓特異的に送達するシステムを 2003 年に世界に先駆けて完成させた。本研究では、バイオナノカプセルと命名されたこの L 粒子を用いて、①HBV 及び L 粒子の肝細胞の認識機構、②肝細胞への感染機構、③粒子内容物の肝細胞内への放出機構を解明することを目的としている。まず、pre-S1、pre-S2、および pre-S(1+2) を緑色蛍光タンパク質 (GFP) の C 末端側にそれぞれ融合して大腸菌で発現・精製し、GFP-pre-S1、GFP-pre-S2、および GFP-pre-S(1+2) の 3 種類の人工タンパク質を作製した。これらをヒト培養細胞の培地中に添加したところ、肝癌由来細胞では全ての GFP 融合タンパク質が効率よく細胞内に取り込まれた。一方、大腸癌由来細胞および乳癌由来細胞においては、GFP-pre-S2 が顕著に細胞内に取り込まれたものの、GFP-pre-S(1+2) の取り込みはごくわずかであった。他方、マウス Xenograft モデルを用いる *in vivo* 実験では、GFP-pre-S(1+2) のみがヒト肝癌由来細胞に特異的に取り込まれていた。因みに、pre-S(1+2) は、生体内で GFP を特定の組織に送達できることが示された初めてのペプチドであり、今後、生体内標的化ペプチドとしての利用が期待できる。以上から、pre-S1 領域はヒト肝臓細胞特異的な認識機構において中心的な役割を担うと推定された。また、pre-S2 領域単独では、培養細胞系では非特異的に各種細胞の細胞膜を透過すると考えられた。しかし、生体内では、pre-S2 領域は pre-S1 領域と共存することにより、ヒト肝臓細胞の認識の特異性を高める作用を有すると考えられた。このことは、L 粒子はヒト肝臓由来細胞に特異的に感染するが、M タンパク質からなる粒子は幅広い細胞種に感染するという従来の見解とも一致する。今後は、pre-S 領域と肝臓細胞の表面分子 (レセプター) との相互作用や粒子内部の放出に関与するタンパク質領域との相互作用について解析する予定である。

#### [ 原著論文 ]

PKC $\epsilon$ -PKD1 Signaling Complex at Z-discs Plays a Pivotal Role in the Cardiac Hypertrophy Induced by G-protein Coupling Receptor Agonists, M. Iwata, A. Maturana, M. Hoshijima, K. Tatematsu, T. Okajima, J. R. Vandenheede, J. Van Lint, K. Tanizawa, and S. Kuroda: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 327 (2005) 105–113.

Nuclear-cytoplasmic Shuttling of a RING-IBR Protein RBCK1 and Its Functional Interaction with Nuclear Body Proteins, K. Tatematsu, N. Yoshimoto, T. Koyanagi, C. Tokunaga, T. Tachibana, Y. Yoneda, M. Yoshida, T. Okajima, K. Tanizawa, and S. Kuroda: *J. Biol. Chem.*, 280 (2005) 22937–22944.

Preparation and Characterization of Ca<sup>2+</sup>-free Methanol Dehydrogenase from *Hyphomicrobium denitrificans* A3151, M. Nojiri, D. Hira, K. Yamaguchi, T. Okajima, K. Tanizawa, and S. Suzuki: *Chem. Lett.*, 34 (2005) 1036–1037.

Cytoplasmic Tethering of a RING Protein RBCK1 by Its Splice Variant Lacking the RING Domain, N. Yoshimoto, K. Tatematsu, T. Koyanagi, T. Okajima, K. Tanizawa, and S. Kuroda: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 335 (2005) 550–557.

Re-investigation of Metal Ion Specificity for Quinone Cofactor Biogenesis in Bacterial Copper Amine Oxidase, T. Okajima, S. Kishishita, Y.-C. Chiu, T. Murakawa, M. Kim, H. Yamaguchi, S. Hirota, S. Kuroda, and K. Tanizawa: *Biochemistry*, 44 (2005) 12041–12048.

The Specific Delivery of Proteins to Human Liver Cells by Engineered Bio-Nanocapsules, D. Yu, C. Amano, T. Fukuda, T. Yamada, S. Kuroda, K. Tanizawa, A. Kondo, M. Ueda, H. Yamada, H. Tada, and M. Seno: *FEBS J.*, 272 (2005) 3651–3660.

Identification of FEZ1 as a Protein That Interacts with JC Virus Agnoprotein and Microtubules: Role of Agnoprotein-Induced Dissociation of FEZ1 from Microtubules in Viral Propagation, T. Suzuki, Y. Okada, S. Semba, S. Orba, S. Yamanouchi, S. Endo, S. Tanaka, T. Fujita, S. Kuroda, K. Nagashima, and H. Sawa: *J. Biol. Chem.*, 280 (2005) 24948–24956.

Spatial Learning of Mice Lacking a Neuron-specific EGF Family Protein, NELL2, S. Matsuyama, N. Doe, N. Kurihara, K. Tanizawa, S. Kuroda, H. Iso, and M. Horie: *J. Pharmacol. Sci.*, 98 (2005) 239–243.

#### [ 解説、総説 ]

中空バイオナノ粒子を用いたピンポイント DDS の開発, 近藤昭彦, 黒田俊一, 谷澤克行, 妹尾昌治, 上田政和: *ケミカル・エンジニアリング*, 50 [5] (2005) 23–28.

革新的なナノキャリア: 中空バイオナノ粒子による DDS, 近藤昭彦, 黒田俊一, 谷澤克行, 妹尾昌治, 上田政和: *バイオインダストリー*, 22 (2005) 22–27.

細胞および組織特異的遺伝子導入を可能にするバイオナノカプセル, 山田忠範, 妹尾昌治, 上田政和, 近藤昭彦, 谷澤克行, 黒田俊一: *生物工学会誌*, 83 (2005) 380–383.

ナノテクが導く「効果的な遺伝子治療」, 鄭周姫, 黒田俊一: *化学*, 60 [1] (2005), 23–25.

バイオナノカプセルが拓く新しい医療技術, 黒田俊一: *バイオサイエンスとインダストリー*, 63 [9] (2005), 589–590.

バイオナノカプセルの開発と化粧品への応用, 黒田俊一: *FRAGRANCE JOURNAL*, 11 (2005), 22–28.

バイオベンチャー起業物語「ビークル」, 黒田俊一: *バイオインダストリー*, 22 [4] (2005), 88–95.

産学官連携によるバイオベンチャー設立まで —大学教官とバイオベンチャー取締役の両立を目指して—, 黒田俊一: *産学官連携ジャーナル*, 1 [6] (2005), 25–28.

#### [ 著書 ]

セルフプロセッシング, 岡島俊英, 谷澤克行: *蛋白質科学 後藤祐児・桑島邦博・谷澤克行編*, 化学同人, 京都 (2005) 351–362.

細胞内シグナル伝達機構: 足場タンパク質とプロテインキナーゼ, 黒田俊一: *蛋白質科学 後藤祐児・桑島邦博・谷澤克行編*, 化学同人, 京都 (2005) 519–530.

「ナノバイオ辞典」(山根恒夫、松永是編集), 黒田俊一: *株式会社テクノシステム* (2005).

## [ 特許 ]

「リン酸化検出用ペプチドアレイ」立松健司、京基樹、片山佳樹、園田達彦、井上雄介、稲森和紀、特願 2005-297337

「レセプター結合性物質のスクリーニング方法」近藤昭彦、黒田俊一、植田充美、石井純、福田秀樹、立松健司、山崎智子、特願 2005-96184

「癌治療用薬剤及びその作製方法」妹尾昌治、多田宏子、福田隆之、黒田俊一、谷澤克行、近藤昭彦、上田政和、浜田博喜、特願 2005-84438

「バイオナノカプセル内部への効率的な物質封入方法」黒田俊一、植田淳子、名木田真奈、特願 2005-267573

「バイオナノカプセルの効率的な精製方法」黒田俊一、前川圭美、名木田真奈、特願 2006-35666

## [ 国際会議の組織委員 ]

谷澤克行 International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors (組織委員・実行委員)

黒田俊一 Human Science Forum (Kinki Bio-industry Association) (実行委員)

## [ 国際会議 ]

Bionanocapsules for Pinpoint Drug and Gene Delivery –A Hybrid of Virus and Liposome– (Invited), S. Kuroda, International Workshop Improving Gene and Drug Delivery to the Heart, University of Geneva Medical School, Geneva, Switzerland, August 1–2, 2005.

High-throughput Drug Screening System Using Yeast Displaying System (Invited), S. Kuroda, Enzyme Engineering XVIII, Engineering Conference International, Hotel Hyndai, Gyeongju, Korea, October 10–15, 2005.

Novel Oral Vaccine System Using Lactobacillus Surface Displaying System (Invited), S. Kuroda, Human Science Forum (Kinki Bio-industry Association), Intex Osaka, Osaka, Japan, October 19–21, 2005.

Active-site Structure of Copper Amine Oxidase Probed by Three Hydrazine Derivatives Reactive with the TPQ Cofactor (Oral), T. Murakawa, T. Okajima, M. Taki, Y. Yamamoto, S. Kuroda, H. Hayashi, and T. Tanizawa, International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors, Awaji, Hyogo, Japan, November 6–11, 2005.

Reaction Mechanism of Bacterial Copper Amine Oxidase: X-ray Crystal Structures of Catalytic Intermediates with Reduced Forms of the TPQ Cofactor (Poster), T. Okajima, T. Murakawa, S. Kuroda, and K. Tanizawa, International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors, Awaji, Hyogo, Japan, November 6–11, 2005.

Involvement of a Hypothetical [Fe-S]-binding Protein in the Biogenesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Poster), K. Ono, M. Tani, T. Okajima, D. Sun, V. L. Davidson, S. Kuroda, and K. Tanizawa, International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and



Biofactors, Awaji, Hyogo, Japan, November 6–11, 2005.

Involvement of a [Fe-S]-binding Protein in the Biogenesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Poster), T. Okajima, K. Ono, M. Tani, S. Kuroda, and K. Tanizawa, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Mitochondrial Transport is Regulated by FEZ1 in Neurites of NGF-differentiated PC12 Cells (Poster), J. Ikuta, A. Maturana, T. Fujita, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Nano-scale Structure of Copper Amine Oxidase Probed by Three Hydrazine Derivatives Reactive with the TPQ Cofactor (Poster), T. Murakawa, T. Okajima, M. Taki, Y. Yamamoto, S. Kuroda, H. Hayashi, and K. Tanizawa, Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Hepatitis B Virus Envelope pre-S Peptide as a Useful Human Liver-specific Homing Peptide (Poster), T. Kasuya, A. Ueda, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Cell Signaling Machineries of Novel Differentiation Factors for Neural Crest-derived Cells, NELL1 and NELL2 (Poster), N. Bokui, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Pinpoint Drug and Gene Delivery System Using ZZ-displaying BIO-nanocapsule and Targeting Molecular-fused IgG Fc Protein (Poster), H. Tono, H. Tada, A. Ueda, T. Kasuya, K. Tatematsu, T. Okajima, A. Kondo, M. Senno, M. Ueda, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Development of Functionalized Nanoparticles towards Targeted Drug Delivery Systems (Poster), S. Takizawa, and K. Tatematsu, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Involvement of a Hypothetical [Fe-S]-binding Protein in the Biosynthesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Invited), K. Tanizawa, Gordon Research Conference on Protein Derived Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 22–27, 2006.

Active-site Structure of Copper Amine Oxidase Probed by Three Hydrazine Derivatives Reactive with the TPQ Cofactor (Poster), T. Murakawa, T. Okajima, M. Taki, Y. Yamamoto, S. Kuroda, H. Hayashi, and K. Tanizawa, Gordon Research Conference on Protein Derived Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 22–27, 2006.

Involvement of a Hypothetical [Fe-S]-binding Protein in the Biosynthesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Poster), K. Ono, M. Tani, T. Okajima, D. Sun, V. L. Davidson, S. Kuroda, and K. Tanizawa, Gordon Research Conference on Protein Derived Cofactors, Radicals and

Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 22–27, 2006.

Reaction mechanism of bacterial copper amine oxidase: X-ray crystal structures of catalytic intermediates with reduced forms of the TPQ cofactor (Poster), T. Okajima, T. Murakawa, S. Kuroda, and K. Tanizawa, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Suita, Osaka, Japan, January 30–February 1, 2006.

In Vivo Pinpoint Gene/Drug Delivery System Using Bionanocapsules (Invited), S. Kuroda, The International Symposium for 20<sup>th</sup> Anniversary of Biotechnology Center, Chungnam University, Chungnam University, Taejon, Korea, February 15, 2006.

#### [ 国内学会 ]

日本生化学会	3 件
日本分子生物学会	1 件
ビタミン B 研究委員会	2 件

#### [ 取得学位 ]

博士 (理学)

良元 伸男	RING-IBR タンパク質 RBCK1 のスプライス変異体の転写調節及びタンパク質分解における新しい機能	
村川 武志	銅／トパキノン含有アミン酸化酵素の触媒機構に関する構造学的・反応速度論的研究	

#### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

特定領域研究 (C) (2)

黒田 俊一	癌特異的ホーミングペプチドを提示する中空バイオナノ粒子によるミサイル療法の開発	8,100
-------	---	-------

(分担者として配分されたもの)

21 世紀 COE 研究

立松 健司	多機能ナノ粒子の標的指向性ドラッグデリバリーシステムへの応用	1,000
朴井 伸行	神経冠由来分化因子 NELL1, NELL2 タンパク質の細胞内シグナル機構	500
村川 武志	酵素触媒機構におけるプロトントンネリングのメカニズムの解明	500
生田 潤子	神経軸索誘導関連タンパク質 FEZ1 ホモログ FEZ2 の構造と機能に関する研究	500

#### [ 厚生労働科学研究費補助金 (萌芽的先端医療技術推進研究事業) ]

(分担者として配分されたもの)

黒田 俊一	ピンポイントデリバリー用バイオナノキャリアの開発とがん遺伝子治療への応用	4,500
-------	--------------------------------------	-------

#### [ 共同研究 ]

黒田 俊一	アズワン株式会社	コンビバイオを応用したアゴニスト、レセプターのスクリーニング方法の開発	37,050
黒田 俊一	株式会社ビークル	臓器および細胞特異的ターゲティングやイメージングが可能な中空バイオナノ粒子の開発	210
立松 健司	株式会社バイオリダー	乳酸経口ワクチン及び酵母発現用ベクター開	405

## 〔 受託研究 〕

谷澤 克行	日本学術振興会	構造生物化学及び機能生物化学分野に関する 学術動向の調査・研究	3,500
谷澤 克行	三菱電機株式会社 (NEDO 基盤技術研究 促進事業)	ゲノム研究成果産業利用のための細胞内シグ ナル網羅的解析技術	4,200
谷澤 克行	科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事 業 (CREST)	医療に向けた化学・生物系分子を利用したバ イオ素子・システムの創製：中空バイオナノ 粒子を用いる遺伝子導入法の開発	11,950
谷澤 克行	農業・生物系特定産業技 術研究機構・生物系特定 産業技術研究支援セン ター (生物系産業創出の ための異分野融合研究 支援事業)	酵母由来中空バイオナノ粒子を用いる革新的 超高感度バイオセンシング技術の開発	21,805
黒田 俊一	文部科学省	脳・神経系の総合プロテオミクスプロジェク ト (タンパク 3000 プロジェクト)	3,000
黒田 俊一	経済産業省近畿経済局 (バイオサイトキャピタ ルより再委託) (中小企業地域新生コ ンソーシアム研究開発 事業)	コンビ・バイオによる低分子リード化合物の 開発技術	4,655
黒田 俊一	科学技術振興機構 プラザ大阪育成研究事 業	実験動物各臓器や培養細胞に対して遺伝子・ タンパク質・薬剤をピンポイントに送達する 中空バイオナノ粒子の開発	30,000

## 〔 その他の競争的研究資金 〕

谷澤 克行	ビタミン B 研究委員会	ビルトイン型キノン補酵素に関する研究	250
谷澤 克行	財団法人 日本応用酵 素協会	ペプチド・ビルトイン型キノン補酵素の生合 成機構と触媒機能	1,000

## 高次細胞機能研究分野

教授	野地 博行
助教授	和田 洋
助手	田端 和仁
特任助手	飯野 亮太
博士研究員	奥野 大地、上野 博史、Liza Lam
学部学生	松野 真人、堀口 淳矢、仲田 昌義
技術員	伊香 祐子、青山 美奈子、中嶋 貴子
事務補佐員	ウォルシュ 美樹

### a) 概要

本研究分野では、1分子イメージングと1分子操作技術を駆使することで、ATP合成酵素などの回転分子モーターのメカニズム解明を目指す。そのために、脂質二重膜を顕微鏡上に再構成し、中に埋め込んだ膜タンパク質をリアルタイムに1分子で観察する、計測システムの開発にも取り組んでいる。また、微細加工技術を利用した新しいバイオデバイスの作製も行っている。これらの研究は、ナノバイオロジー、ナノバイオテクノロジー分野に該当する。

### b) 成果

回転分子モーターである、F1-ATPase1分子に微小な磁性体を結合させ、その磁性体を通して、外部磁場（磁気ピンセット）によりF1-ATPaseの回転を制御することに成功した。また、F1-ATPaseには連続してATPを加水分解して回転する活性化状態と、加水分解後のADPを強く結合して回転が停止している不活性化状態の2状態が存在する。先ほどの磁気ピンセットを用い、1分子のF1-ATPaseに外力を注入することで、不活性化状態にあるF1-ATPaseから強制的にADPを解離させ、活性化状態にできることを示した。これは、外力によって酵素活性を制御した初めての例である。

F1-ATPaseは本来、膜タンパク質であるFoモーターと結合しており、FoF1-ATP合成酵素と呼ばれている。この酵素は、Fo部分をプロトンが通過することでFo部分が回転し、その回転をF1部分に伝えてATPを合成していると考えられている。この本来の役割であるATP合成を1分子で検出するために、微細加工技術を利用して、直径1 $\mu$ m、高さ1.5 $\mu$ mの穴をシリコンゴムシート（PDMSシート）上に作成した。そのなかにF1-ATPase1分子を閉じこめ、ATPを加水分解して回転する方向とは逆方向に磁気ピンセットで回転させたところ、ATPの合成が確認された。また、FoF1-ATP合成酵素は $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ の8サブユニットで構成されているが、ATPを加水分解して回転する回転分子モーターとしての最小構成単位は $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の3サブユニットのみである。しかし、これら3サブユニットのみでは効率的なATP合成が行われず、さらに $\epsilon$ サブユニットが効率的なATP合成に必須であることを明らかにした。

#### [ 原著論文 ]

Temperature Alternation by an On-Chip Microheater to Reveal Enzymatic Activity of Beta-Galactosidase at High Temperatures, H.F. Arata, Y. Rondelez, H. Noji and H. Fujita: Anal Chem. 77 (2005) 4810-4814.

Activation of Pausing F1 Motor by External Force, Y. Hirono-Hara, K. Ishizuka, K. Jr. Kinoshita, M. Yoshida and H. Noji: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102 (2005) 4288-4293.

Highly Coupled ATP Synthesis by F1-ATPase Single Molecules, Y. Rondelez, G. Tresset, T. Nakashima, Y. Kato-Yamada, H. Fujita, S. Takeuchi and H. Noji: Nature 433 (2005) 773-777.

Microfabricated Arrays of Femtoliter Chambers Allow Single Molecule Enzymology, Y. Rondelez,

G. Tresset, K. Tabata, H. Arata, H. Fujita, S. Takeuchi and H. Noji: Nature Biotechnology 3 (2005) 361-365.

[ 解説、総説 ]

Chemomechanical Coupling in Single-Molecule F-type ATP Synthase, R. Iino, Y. Rondelez, M. Yoshida and H. Noji: J Bioenerg Biomembr. 37 [76] (2005) 451-453.

テクノトレンド 世界最小の溶液チャンバーアレイを用いた超高感度の酵素アッセイ、野地博行、バイオテクノロジージャーナル 9-10月号 (2005) 576-578.

分子チョコQプロジェクト 超微小溶液チャンバーを用いたタンパク質回転モーターの研究、野地博行、バイオニクス 8月号 (2005) 46-52.

基礎講座 バイオとエレクトロニクスの融合・接点 生体分子モーター、野地博行、応用物理 74 [7] (2005) 951-956.

超微小な溶液チャンバーを用いた 1 分子バイオアッセイの開発、野地博行、ブレインテクノニュース 109 (2005) 37-40.

超微小溶液チャンバーを利用した 1 分子バイオアッセイ、野地博行、Yannick Rondelez、Guillaume Tresset、藤田博行、竹内昌治、化学とマイクロ・ナノシステム 3月号 (2005) 12-14.

[ 国際会議 ]

Femtoliter chamber of Single Molecule Analysis of Biological Reactions (invited), \*H. Noji, 3rd International IEEE-EMBS Special Topic Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology, Hawaii, May 15, 2005.

Single Molecule Studies on F1-ATPase using a Femtoliter Chamber (invited), \*H. Noji and R. Iino, FASEB summer seminar, Vermont Academy, June 20, 2005

Micron-Sized Reaction Chamber for Single Biomolecule Detection (invited), \*H. Noji, Bioseparation KOBE, Kobe, Japan, Aug 1, 2005

Femtoliter Reaction Chamber for Single Molecule Detection of Biological Reaction (invited), \*H. Noji, UT-TUM Bilateral Symposium on Nanosciences, Tokyo, Oct 5, 2005.

Femtoliter Reaction Chamber for Single-Molecule Studies of Biological Reactions (invited), \*H. Noji, Micro Total Analysis Systems, Boston, USA, Oct 11, 2005.

Temperature Dependent Angular Velocity Measurement of F1-ATPase Biomolecular Motor by Micro Fabricated Local Heating Device (Poster), \*H. Arata, H. Noji and H. Fujita, Micro Total Analysis Systems, Boston, USA, Oct 9 – Oct 13, 2005.

Imaging of Heat Denaturation of Single DNA Molecules in Femtoliter Chambers on a Micro Heating Device: Toward a Single-Molecule Detection of PCR (Poster), \*K. Ishizuka, H. Arata, S. Sakakihara, C. Bergaud, K. V. Tabata, Y. Rondelez, S. Takeuchi, H. Fujita and H. Noji, Micro Total Analysis Systems, Boston, USA, Oct 9 – Oct 13, 2005.

High-Speed Switching of Chemical Stimulation for Single Molecular Analysis in Continuous-Flow Format (Poster), \*S. W. Lee, T. Yamamoto, H. Noji and T. Fujii, Micro Total Analysis Systems,

Boston, USA, Oct 9 – Oct 13, 2005.

Simultaneous Reconstitution of Multiple Planar Lipid Bilayers (Poster), \*H. Suzuki, K. V. Tabata, H. Noji and S. Takeuchi, Micro Total Analysis Systems, Boston, USA, Oct 9 – Oct 13, 2005.

Femtoliter Reaction Chamber for Single-Molecule Analysis of Biological Reactions (invited), \*H. Noji, 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Japan, Nov 19, 2005.

Femtoliter Reaction Chamber for Single Molecule Detection of Biological Reaction (invited), \*H. Noji, Multi-Institutional International Symposium on 命 (mei), Hokkaido University, Japan, Dec 7, 2005.

Microdevices for Detection and Control of Biological Reaction at a Single Molecule Level (invited), \*H. Noji, 21st Century COE-RCMS International Conference- Chemistry for Life - & 2nd Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Nagoya University, Japan, Jan 27, 2006.

Femtoliter Reaction Chamber for Single-Molecule Analysis of Biological Reactions (invited), \*H. Noji, 1st Workshop on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS, University Paris-Sud, Orsay, France, Feb 12, 2006.

New Reaction Intermediate of F1-ATPase Found at Low Temperature (Poster), \*R. Watanabe, K. Shimabukuro, M. Yoshida and H. Noji, Biophysical Society, Utah, USA, Feb 22, 2006.

Conformation of the Epsilon Subunit in F1 Forced-Rotated by Magnetic Tweezers (Poster), \*E. Saita, R. Iino, Y. Yamada-Kato, H. Noji, T. Suzuki and M. Yoshida, Biophysical Society, Utah, USA, Feb 22, 2006.

#### [ 国内学会 ]

日本生物物理学会	10件
バイオ・高分子研究会	1件
表面科学講演大会	1件
Nano-Micro Bioanalysis	1件
日本分子生物学会	1件
京都大学基礎物理学研究所研究会	1件
京都大学再生医科学研究所学術講演会	1件
京都大学化学系 COE ミニシンポジウム	1件
電気学会センサ・マイクロマシン準部門総合研究会	2件
電気学会センサ・マイクロマシン準部門	2件
バイオマイクロシステム研究会	
生体エネルギー研究会	2件

#### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

#### 厚生労働科学研究費補助金

野地 博行 1分子 PCR デバイスの開発	5,000
-----------------------	-------

特別研究員奨励費

Liza Lam 1分子DNA検出のためのマイクロデバイス開発 4,000

[ 受託研究 ]

野地 博行 農業・生物系特定産業技術研究機構 膜タンパク質の調整とその1分子観察 40,000

## 生体情報制御学研究分野

教授	山口 明人
助教授	村上 聡
助手	平田 隆弘
特任助手（非常勤）	西 晶子
CREST 研究員 (PD)	松本 崇
大学院学生	小林 伸好、平川 秀忠、小林 直木、橋本 聡文、正木 猛、岩田 歩、大東 穂、小林 あすか、柴田 紗貴子、万塩 裕之、千田 靖子、久野 悠、米光 愛子
学部学生	岸 歩美、二階堂 英司、王 麗媛
技術員	伊勢 琴子、竹中 ちえみ
技術補佐員	佐藤 玲子
事務補佐員	西田 真理

### a) 概要

生物界には、異物排出トランスポーターとよばれる一群の膜輸送体が広く分布していて、細胞レベルにおけるもっとも基本的な生体防御機構となっている。本研究分野では、細菌から動物細胞まで、生体異物排出トランスポーターの構造と機能、発現制御、生理的役割の解析から、新規排出タンパク遺伝子の検索まで幅広く研究を展開している。今年度の主な成果の概要は次の通りである。

最も特筆大書される成果は、細菌の代表的異物排出輸送体 AcrB の基質結合型結晶構造の決定に成功したことである。本研究分野の村上らが世界で初めて異物排出輸送体 AcrB の結晶構造決定に成功したのは 2002 年であったが、そのときの構造は輸送される基質を含んでおらず、基質結合部位は特定できなかった。今回の構造決定成功により、異物は後述のごとく、 $F_0F_1$ -ATPase などとも類似性のある 3 量体の機能的回転という、膜輸送体としては全く新しい機構によって排出されていることが明らかとなった。これは、異物の認識・排出機構の研究の歴史にとってまさにエポックメイキングな事と考えている。

異物排出蛋白発現制御に関しては、新しく、インドールが細胞間情報伝達物質として働いていることを突き止め、インドールによる細胞間情報伝達によって異物排出遺伝子が発現制御されていることを発見した。さらに、異物排出遺伝子の発現は細菌の病原性の発現と深く関わっていることを見出した。

動物細胞排出輸送体の研究では、機能未知の ABC ファミリー輸送体 ABCA5 のノックアウトマウスを前年度に構築したことを元に、さらに詳しく臓器分布、細胞内分布などの解析を進めた。また、血小板のスフィンゴシン 1 リン酸分泌が排出輸送体によるものであることを立証し、現在そのタンパク質を同定中である。

### b) 成果

#### ・異物排出タンパク AcrB の結晶構造解析、AcrB の部位特異的変異導入による重要アミノ酸の解析

村上らは 2002 年、異物排出タンパク AcrB の結晶構造解析に成功した。これは、異物排出タンパクで初めての結晶構造決定であるのみならず、プロトン輸送と共役する膜輸送タンパク質では初めての構造決定である。この構造決定によって、初めて溶質の膜輸送が具体的な分子機構に基づいて理解することが可能になり、構造情報と分子生物学的手法による蛋白工学とを組み合わせることで輸送機構の全貌解明を目指している。本年度、基質結合型 AcrB 結晶の構造解析に成功した。基質分子は AcrB 分子の水溶性ドメイン中に存在する芳香族アミノ酸に富んだ結合ポケット中に結合しており、多剤は主に芳香族アミノ酸などによる疎水的相互作用により主に認識される事が分かった。異なる種類の基質に対してはポケット内の別の疎水性アミノ酸の組み合わせにより対応するという多面結合モデルであった。また基質分子が AcrB 三量体のうち一つの単量体にのみ結合することを発見し、AcrB 三量体に含まれるそれぞれの単量体は基質結合状態が異なる三種類の反応中間体であるということを示した。これらの実験的事実から AcrB が機能的回転を伴い基質分子を排出する新規作動メカニズムを提唱した。



また 2002 年の構造解析の結果、AcrB と外膜チャネルである TolC の直接的な相互作用が示唆された。これにより AcrAB-TolC 複合体は細胞質膜と細胞外膜を貫く超分子複合体を形成し、ペリプラズムから基質の排出を行うことが可能である事を裏付けた。本年度は、AcrB および TolC 分子の推定接触領域に部位特異的変位導入でシステイン残基を導入し、通常条件下で両蛋白質を発現させる事のみにより、導入したシステイン残基同士によるジスルフィド架橋が観測されることを示した。これにより、AcrB と TolC 蛋白質は直接相互作用が可能な空間的配置にあることが明らかになり、モデルを実験的に証明した。

#### ・異物排出蛋白質の細菌情報伝達による発現制御及び生理的役割の解明

大腸菌のゲノム上には、異物排出蛋白質遺伝子が 20 種類存在し、クローニングにより強制発現させると実際にひとつないしは複数の薬剤・毒物を排出する膜輸送タンパク質である。20 種もの多数の異物排出遺伝子を保持するにも関わらず、遺伝子ノックアウトによって薬剤・毒物への感受性が変化するものは AcrB を含む 2～3 個にすぎない。すなわち、その他の異物排出蛋白質遺伝子は通常の培養条件下では発現していないか発現レベルが極めて低いと考えられる。しかしながら、これらのオペロンに隣接して転写抑制遺伝子の存在が確認されているのはわずかに 3 個に過ぎない。未知の抑制性因子の存在が強く示唆される。また、正の制御因子として私たちはこれらの異物排出遺伝子が、細菌の環境感知応答システムである二成分情報伝達系により発現誘導されてくることを見出し発現制御ネットワークを報告している。また大腸菌の代謝産物であるインドールの細胞間コミュニケーションにおける役割にも注目しインドールが異物排出遺伝子発現を誘導することも見出している。多数存在する異物排出蛋白質がこのように精密に制御されていることから異物排出以外にも本来の生理的役割の存在が示唆され、その解明も目指している。

本年度は以下の成果を得た。(1) 異物排出遺伝子の増殖期依存的な発現の解析：生理的役割解明のためのヒントを得る目的で異物排出遺伝子の増殖期依存的な発現に注目した。MdtEF 異物排出蛋白質が定常期後期に顕著に発現上昇することを見出した。実際に定常期後期の菌を調製して薬剤感受性を比較すると MdtEF 依存的な薬剤耐性が観察された。詳細な解析によりこの誘導には、RpoS-Hfq(GadY)-GadX 制御系が関与し、部分的にはインドールによる誘導が関わっていることを明らかとした。(2) 新規異物排出蛋白質遺伝子抑制性因子の探索：昨年度、鉄の代謝に関連する遺伝子の発現抑制因子である Fur が異物排出遺伝子 *acrD*, *mdtABC* の発現も抑制していることを見出した。*fur* 遺伝子欠損により異物排出遺伝子のうち AcrD, MdtABC が特異的に発現誘導される。また鉄欠乏によっても両蛋白質が発現誘導された。本年度は、フットプリンティング法により Fur が *acrD* および *mdtABC* 遺伝子のプロモーター付近に結合することを見出し、その作用が直接的制御であることを証明した。何故、鉄代謝に関連する抑制因子 Fur が異物排出遺伝子 *acrD*, *mdtABC* の発現も抑制するのかという疑問から出発して、両異物排出蛋白質が鉄キレート性低分子物質であるエンテロバクチンの放出の可能性に注目した。*acrD*, *mdtABC* の二重欠損株における培地中エンテロバクチン量は、野生株の 50% 以下に有意に減少しており、両異物排出蛋白質の生理的役割がエンテロバクチンの菌体外放出であるという可能性を強く支持する結果を得た。

(3) 菌体外インドール量の増大による大腸菌の感染因子誘導：細胞間情報伝達物質としてインドールが異物排出遺伝子発現を誘導すること、それが二成分系を介する誘導と、二成分系とは独立の経路の 2 通り存在することを既に示した。本年度は腸管出血性大腸菌のインドール非産生株 (*tnaA*) を構築し感染因子の量の変動を調べた。感染成立初期に必要な LEE4 オペロンにコードされる分泌蛋白 EspA, EspB 細胞外分泌量はインドール合成酵素 *tnaA* 欠損により顕著に減少したが、TnaA を発現プラスミドにより相補させた場合あるいは培地中にインドールを添加した時に産生量は回復した。実際に *tnaA* 欠損株は野生株と比較して培養細胞への感染初期に見られるアクチン再構成、集積化が顕著に低下しており感染力の低下が示唆された。(4) サルモネラ菌の病原性および薬剤耐性における異物排出蛋白質の役割：新たにサルモネラ菌の異物排出蛋白質に関しても解析した。ゲノム情報に基づきサルモネラ菌のすべての異物排出蛋白質欠損株および強制発現株を作成し、サルモネラの薬剤耐性化に関与する 9 個の異物排出蛋白質を同定した。サルモネラ菌特異的な異物排出蛋白質 MdsABC システムを発見しそれが外膜蛋白質 MdsC あるいは TolC と複合体を形成して薬剤排出機能を担うことを明らかにした。サルモネラ菌の EmrAB, MdfA, MdtK 異物排出蛋白質は大腸菌オルソログに対して、90% という高い相同性を示すにも関わらず、大腸菌のものとは異なる基質特異性を保持していた。また MacAB 排出システムを欠損させたサルモネラ菌はマウスに対しての感染力が顕著に低下し、9 個の異物排出蛋白質を欠損させたサルモネラ菌は完全

に感染力を失っていた。胆汁酸などに対する抵抗性の減少及び機構未解明の $\Delta macAB$ による感染能減少により腸管内で定着できなかったものと推定している。また、MacAB 排出蛋白質は、サルモネラ菌の病原性発現調節を担う PhoP/PhoQ 二成分情報伝達系により制御されることを見出した。薬剤耐性と病原性という本来は結びつかなかった機構のつながりが見えてきた。(5) その他：以前発見した N-acetyl glucosamine による MdtEF の誘導機構が PTS 糖による CRP-cAMP を介した制御系であることを明らかにした。またバイオフィーム形成における異物排出蛋白質を含むトランスポーターの役割解明を目的として、バイオフィーム形成に関わる新規候補遺伝子を7種類単離した。その中でトランスポーター遺伝子にも注目しながら解析を進めている。さらに当研究室で発見した二成分情報伝達系 BaeSR と CpxAR による異物排出蛋白質 MdtABC の正の制御系の全貌解明のために BaeSR に対するシグナルとしてのインドールにも注目しセンサーへの直接的結合やレスポンスレギュレーターのリン酸化誘導などの観点から解析を進めている。

#### ・ABC 輸送体 A サブファミリーの機能解析

我々は脂溶性情報伝達物質の細胞外への放出機構を明らかにするために、オーファン輸送体である ABC 輸送体の A サブグループに着目して機能解析を進めている。本年度は ABCA5 の解析を進め、ABCA5 が甲状腺の廬胞に面した apical 膜側の直下のベシクルで、甲状腺ホルモンの合成に関与する Thyroglobulin と似た局在を示すことを明らかにした。更に ABCA6 に対する特異的なモノクローナル抗体の作成に成功し、ABCA6 が肝臓に特異的に発現している事を明らかにした。

#### ・血小板からのスフィンゴシン1リン酸輸送体の同定

スフィンゴシン1リン酸は、血小板に高濃度に蓄積し、血小板活性化刺激により放出される脂質メディエーターである。我々はこの放出が開口放出によるものではなく、細胞膜に局在する輸送体によることを、SLO や  $\alpha$ -Toxin 等の細胞膜に異なる大きさの穴をあける事のできる毒素を用いて明らかにした。更に輸送体の特異的阻害剤を用いる事で、スフィンゴシン1リン酸の輸送に ABCA 型輸送体が関与している可能性を示した。

#### [ 原著論文 ]

Effect of laser irradiation on enzyme activity, S. Murakami, M. Kashii, H. Kitano, H. Adachi, K. Takano, H. Matsumura, T. Inoue, Y. Mori, M. Doi, K. Sugamoto, H. Yoshikawa and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 8216-8218.

Direct interaction of multidrug efflux transporter AcrB and outer membrane channel TolC detected via site-directed disulfide cross-linking, N. Tamura, S. Murakami, Y. Oyama, M. Ishiguro and A. Yamaguchi: *Biochem.*, 44 (2005) 11115-11121.

Processing of membrane protein crystal using UV laser irradiation, H. Kitano, S. Murakami, H. Adachi, H. Matsumura, K. Takano, T. Inoue, Y. Mori, M. Doi and T. Sasaki: *J. Biosci. Bioeng.*, 100 (2005) 50-53.

ABCA5 resides in lysosomes, and ABCA5 knockout mice develop lysosomal disease-like symptoms, Y. Kubo, S. Sekiya, M. Ohigashi, C. Takenaka, K. Tamura, S. Nada, T. Nishi, A. Yamamoto and A. Yamaguchi: *Mol. Cell. Biol.*, 25 (2005) 4138-4149.

Semiautomatic protein crystallization system featuring crystallization solution preparation function, H. Adachi, H. Matsumura, T. Inoue, A. Niino, K. Takano, S. Murakami, Y. Mori and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 6302-6303.

Femtosecond laser processing of protein crystals in crystallization drop, M. Kashii, H. Kitano, Y.

Hosokawa, H. Adachi, Y. Mori, T. Sasaki, H. Masuhara, K. Takano, H. Matsumura, T. Inoue, S. Murakami, K. Sugamoto and H. Yoshikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) L873-875.

Temperature-screening system for determining protein crystallization conditions, H. Adachi, A. Niino, K. Takano, H. Matsumura, S. Murakami, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 4080-4083.

Protein crystal growth using laser-processed seed crystals, K. Takeuchi, H. Kitano, H. Adachi, Y. Mori, T. Sasaki, H. Matsumura, T. Inoue, S. Murakami, M. Doi, Y. Koga, K. Takano and S. Kanaya: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 3177-3179.

Protein crystallization by combining laser irradiation and solution-stirring techniques, H. Adachi, A. Niino, S. Murakami, K. Takano, H. Matsumura, T. Kinoshita, M. Warizaya, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 1365-1366.

Genome-Wide analyses of *Escherichia coli* gene expression responsive to the BaeSR two-component regulatory system, K. Nishino, T. Honda and A. Yamaguchi: *J. Bacteriol.*, 187 (2005) 1763-1772.

Indole induces the expression of multidrug exporter genes in *Escherichia coli*, H. Hirakawa, Y. Inazumi, T. Masaki, T. Hirata and A. Yamaguchi: *Mol. Microbiol.*, 55 (2005) 1113-1126.

Protein cryocrystallography using laser-processed crystal, H. Kitano, H. Matsumura, H. Adachi, S. Murakami, K. Takano, T. Inoue, Y. Mori, M. Doi and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) L54-L56.

#### [ 解説、総説 ]

薬剤排出蛋白質の構造と機能～多剤耐性の克服を目指して、村上聡：酵素工学ニュース、54 (2005) 16-20.

#### [ 著書 ]

「多剤耐性化を引き起こす薬剤排出タンパク質」、村上聡 (分担執筆)、タンパク質のかたちから生命の謎を解く 生物マシーナリー構造生物学の最前線、株式会社クバプロ、(2005) 178-190.

「異物排出タンパク質、ABC トランスポーター」、山口明人 (分担執筆)、タンパク質科学 構造・物性・機能、化学同人、(2005) 505-517.

#### [ 特許 ]

「温度調節装置およびそれを用いたタンパク質結晶化装置」  
安達宏昭、佐々木孝友、森勇介、高野和文、井上豪、松村浩由、村上聡、PCT/JP2005/000585

「高分子結晶の製造方法および高分子結晶育成装置」安達宏昭、北野博史、佐々木孝友、森勇介、高野和文、井上豪、松村浩由、村上聡、株式会社ニコン、PCT/JP2005/016405

#### [ 国際会議 ]

Crystal Structure of the Substrate Binding Form of Multidrug Exporter AcrB and the Binding Change Mechanism for the Multidrug Export (Invited), \*S. Murakami, Sanken International Symposium 2006 on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by

Quantum Beams, Osaka Univ., Japan, Feb. 8-9, 2006

Regulation of Xenobiotic Exporter Gene Expression by Environmental Response Systems in *Escherichia coli* (Invited), \*H. Hirakawa and A. Yamaguchi, The 1st CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Chungnam National Univ. Daejeon, Korea, November 1-2, 2005.

Analysis of the Mechanism of Proton Translocation through the Integral Vo Domain of the Vacuolar (H<sup>+</sup>)-ATPases (Invited), S. Nishi, \*T. Nishi and A. Yamaguchi, 4th 21st Century COE program "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18, 2005.

Regulation of Xenobiotic Exporter Gene Expression and Multidrug Resistance in *Escherichia coli* (Poster), \*H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Hirata and A. Yamaguchi, 4th 21st Century COE program "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18, 2005.

Structure and function of bacterial multi-drug efflux transporter (Invited), \*S. Murakami, Gordon Research Conference on Multi-Drug Efflux Systems, Magdalen college, Oxford, UK, August 28 - September 2, 2005.

Regulation of Xenobiotic Exporter Gene Expressions by Environmental Response systems in *Escherichia coli* (Poster), H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Kodama, T. Hirata and \*A. Yamaguchi, Gordon Research Conference on Multi-Drug Efflux Systems, Magdalen college, Oxford, UK, August 28 - September 2, 2005.

Bacterial xenobiotic exporter world: From molecular structure to physiological implications (Invited), \*A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Structure and mechanism of multi-drug efflux transporter AcrB (Invited), \*S. Murakami, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Characterization of ABCA5 protein with its specific monoclonal antibody and knockout mice (Poster), \*M. Ohigashi, C. Takenaka, T. Nishi and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Identification of ABCA7 protein expression in mouse platelet (Poster), \*S. Shibata, C. Takenaka, T. Nishi and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Distinct secretion mechanism of sphingosine 1-phosphate (Poster), \*N. Kobayashi, T. Nishi, T. Hirata, A. Kihara, T. Sano, Y. Igarashi and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Localization of novel RND-type proteins in culture cells and mice tissues (Poster), \*S. Hashimoto,

Y. Kubo, T. Nishi, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Identification of the residues involved in substrate recognition in RND-type multidrug efflux transporter (Poster), \*N. Kobayashi, N. Tamura, S. Murakami and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Molecular design of the super carbenicillin resistance AcrB (Poster), \*A. Iwata, N. Kobayashi, N. Tamura, Y. Ohkawa, F. Ishibashi, S. Murakami and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Regulation of *E. coli* drug resistance and pathogenicity by indole signaling (Poster), \*H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Kodama, T. Honda, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Regulation mechanisms of the growth phase-dependent expression of xenobiotic exporters in *Escherichia coli* (Poster), \*A. Kobayashi, H. Hirakawa, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Fur (Ferric uptake regulator) controls the expression of AcrD and MdtABC, multidrug efflux transporters in *Escherichia coli* (Poster), \*T. Masaki, H. Hirakawa, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Small-Scale and Efficient Reporter Assay of *Pseudomonas aeruginosa* Quorum-Sensing System and the Evaluation of 3-oxo-C<sub>12</sub>-Homoserine Lactone Analogues (Poster), \*T. Hirata, A. Kobayashi, H. Hirakawa, M. Horikawa, M. Ishiguro and A. Yamaguchi, American Society of Microbiology, 105th General Meeting, Atlanta, Georgia, June 5-9, 2005.

Indole sensing mechanisms that control growth phase-dependent expression of xenobiotic exporter genes (Poster), \*H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Hirata and A. Yamaguchi, American Society of Microbiology, 105th General Meeting, Atlanta, Georgia, June 5-9, 2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

山口 明人 International Symposium on Biological Membrane Transport 2005 (委員長)

[ 国内学会 ]

第79回日本細菌学会総会	4 件
第8回日韓微生物シンポジウム	1 件
日本薬学会 第126年会	4 件
21世紀COEナノバイオグループシンポジウム	5 件
日本生体エネルギー研究会 第31回討論会	4 件
第28回日本分子生物学会年会	7 件
タンパク3000プロジェクト 個別的解析プログラム「脳・神経系」 第4回	1 件

ワークショップ	
第27回生体膜と薬物の相互作用シンポジウム	4 件
第9回SPring-8シンポジウム	1 件
さきがけライブ2004 “たんぱく質関連領域” 合同シンポジウム	2 件
第78回日本生化学会大会	11 件
第17回微生物シンポジウム	2 件
第5回日本蛋白質科学会	2 件
第2回21世紀大腸菌研究会	1 件
第4回国際バイオEXPO	1 件
第78回日本細菌学会総会	4 件

## [ 取得学位 ]

### 学士 (薬学)

岸 歩美	ABC 輸送体の網羅的機能解析を目的とした安定発現株の構築
二階堂 英司	インドールシグナルに対するセンシング機構の解析
王 麗媛	大腸菌バイオフィーム形成能低下変異株の単離と解析

### 修士 (薬学)

正木 猛	大腸菌異物排出蛋白質 AcrD, MdtABC の発現制御機構と生理的意義の解明
岩田 歩	カルベニシリン高度耐性型多剤排出蛋白質 AcrB の分子設計
大東 穂	マウス ABCA5 の機能解析
小林 あすか	環境感知応答による大腸菌異物排出蛋白質発現調節機構の解析
柴田 紗貴子	マウス血小板に発現する ABCA7 蛋白質の機能解析

### 博士 (薬学)

小林 伸好	生理活性脂質スフィンゴシン 1 リン酸分泌機構の解明
平川 秀忠	細菌の情報伝達による薬剤耐性、病原性の調節に関する研究

## [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

### 特定領域研究 (B)

山口 明人	アンチポーター型有機物質排出トランスポーターのナノ構造と作動機構	28,500
-------	----------------------------------	--------

### 基盤研究 (S)

山口 明人	細菌異物排出タンパク遺伝子資源のポストゲノム解析と新しい耐性機構の解明	15,200
-------	-------------------------------------	--------

### 若手研究 (B)

村上 聡	多剤排出トランスポーター群の内因性基質の解析	1,500
------	------------------------	-------

### 特別研究員奨励費

小林 伸好	グラム陰性菌初の ABC 型薬剤排出輸送体 MacAB の構造	900
平川 秀忠	環境感知応答システムによる異物排出蛋白質発現制御ネットワークの解明	900

[ 受託研究 ]

山口 明人	科学技術振興機構 CREST	異物排出トランスポーターの構造機能解析と多剤耐性機構の解明	10,400
村上 聡	科学技術振興機構 さきがけ研究 21	薬剤耐性化問題の克服を目指した多剤排出蛋白質の薬剤認識機構の解明とその応用	650
平田 隆弘	農業・生物系特定産業 技術研究機構	大腸菌の薬剤耐性獲得に関する分子制御機構解明	3,200
村上 聡	文部科学省・タンパク 3000 プロジェクト	蛋白質の個別的解析プログラム (脳・神経系)	1,000
村上 聡	株式会社創晶	タンパク質結晶の評価	500
村上 聡	科学技術振興機構 CREST	タンパク質完全結晶創成	4,030

(上記の他に分担者として配分されたもの)

山口 明人	科学研究費補助・COE 形成基礎研究費	異物排出蛋白質結晶構造解析	3,506
村上 聡	科学研究費補助・COE 個人研究補助金	多剤排出トランスポーターの輸送活性の 1 分子イメージング	1,000
平川 秀忠	科学研究費補助・COE 個人研究補助金	大腸菌の薬剤耐性化と異物排出ナノマシン (蛋白質) の発現制御に関する研究	500
山口 明人	新興・再興感染症研究拠点 形成プログラム	細菌の病原性と多剤排出蛋白質発現制御の網羅的、系統的解析と創薬の新戦略	300

[ その他の競争的研究資金 ]

山口 明人	科学技術振興機構 CREST	異物排出トランスポーターの構造機能解析と多剤耐性機構の解明	38,416
村上 聡	科学技術振興機構 さきがけ研究 21	薬剤耐性化問題の克服を目指した多剤排出蛋白質の薬剤認識機構の解明とその応用	8,350

# 量子ビーム科学研究部門

## 概要

量子ビームとは量子力学的な現象を物質や材料に誘起する全ての種類の放射線ビームの総称である。量子ビームには、レーザー、X線、放射光、 $\gamma$ 線や自由電子レーザーなどの光量子ビームと、電子線、陽電子線、ミューオンビームやイオンビームなどの荷電粒子ビーム、ならびに中性子ビーム等多くの種類がある。量子ビーム科学は放射線科学から発展して来た研究領域であるが、近年著しく発展しつつある新しい高輝度・高品質の量子ビームの発生・制御・計測の研究と、この新しい量子ビームが物質中で引き起こす基礎過程の研究、ならびにこの量子ビーム誘起現象の正確な理解に基づいた物質科学への応用に関する研究を行う。

量子ビーム科学研究部門は、量子ビーム発生科学研究分野と量子ビーム物質科学研究分野より構成される。量子ビーム発生科学研究分野では量子ビーム発生の主要な装置である加速器に関する研究とそれに基づいた新しい量子ビームの発生や制御ならびに計測の研究を行い、量子ビーム物質科学研究分野では量子ビーム誘起現象を解明する基礎研究と、その物質科学への応用、すなわち新しい機能性材料や極限材料等の物質創製と応用に関する基礎研究を行う。両者は量子ビームの発生とその物質科学への応用という観点で密接な関係を持ち研究を進める。さらに当部門は加速器・量子ビーム実験室との密接な協力のもとに国立研究所等とは視点の異なる大学の特徴を活かした先端的な研究を行う。また、近年、新しい種類の高輝度・高品質ビームの発生や物質科学へのビーム応用が行える多くの加速器が国内外で開発・建設されているが、これらの新しい加速器を開発するための共同研究や加速器からのビームを利用した研究も積極的に進めていくとともに、高機能材料開発の面でも多くの研究機関・企業と共同研究を行っている。

## 成果

- ・ Lバンド電子ライナックの性能を向上させる研究を引続き行い、最も利用頻度の高い過渡モードでの運転で、ビーム強度変動を改造前の10分の1に低下させることが出来た。
- ・ 電子ビームの高輝度化と特性評価の研究を行い、四極磁石掃引法により従来の10分の1である数分で電子ビーム特性を測定できる装置と、精度良くビームサイズを測定することが出来るワイヤースキャナーを開発した。
- ・ SASE用高性能ウイグラーの開発研究を行い、エッジ集束ウイグラーとFODOラティスを組合せた強集束型のウイグラーを製作した。
- ・ 新たに製作した強集束ウイグラーを用いて遠赤外領域でのSASEの発生実験を行い、ライナックの大規模改修前と同程度の強度でSASEを発生できるようになった。
- ・ 代表的な高分子材料の放射線化学反応を初めて初期過程から系統的に明らかにした。
- ・ フェムト秒電子線パルスとフェムト秒レーザーを同期させた新規のパルスラジオリシスを用いて、サブピコ秒の時間領域で初めて放射線化学反応を直接観測するのに成功した。
- ・ マイクロ波技術を用い、高分子および低分子材料中における電荷キャリアの移動度を電極レスで測定するシステムを開発し、キャリアダイナミクスを解明した。
- ・ 半導体の超微細加工の主反応である高感度レジストの光・放射線反応機構を解明し、ナノ構造体中での不均一反応を可視化することに成功した。
- ・ 新規材料である $\sigma$ 共役系 $\pi$ 共役系高分子の物性解明と量子ビームによる高機能化を行った。
- ・ 高分子のイオン照射効果の実験に基づいて、架橋・分解の理論の見直しを行った。
- ・ 低速陽電子を用いて、高分子材料の機能発現機構の解明と高機能化の研究を行った。



## 量子ビーム発生科学研究分野

教授	磯山 悟朗
助教授	加藤 龍好
助手	池田 稔治、柏木 茂
大学院学生	井合 哲也、野田 孝典、榎園 秀土、今 教禎
学部学生	笠間 大輔

### a) 概要

粒子加速器は基礎科学から産業まで広く利用されている。当研究分野は、高輝度電子ビームや光、陽電子ビームなど量子ビームの発生という観点から加速器をとらえて研究している。加速器は人工物であるが、極限性能を追求すると非線形性や集団運動などの興味有る物理の基本問題が現れる。新しい量子ビームは人が見る事の出来る世界を広げるので基礎研究から応用まで広い範囲の利用が期待できる。具体的には、電子線形加速器による高エネルギー・高輝度電子ビームの発生とそれに伴う電子ビームのダイナミクスの研究や、線形加速器からの電子ビームを用いて赤外からミリ波までの自由電子レーザー（FEL）の実用化へ向けての開発研究、X線レーザーを実現する有力な手法と期待されている SASE（Self-Amplified Spontaneous Emission）の赤外領域での基礎研究を行っている。

### b) 成果

#### ・Lバンド電子ライナックの性能向上

平成14年度に始めたLバンド電子ライナックの大規模改修が完了した後、平成17年度から利用実験のための運転を本格的に行なってきた。改造前に比べて加速器の安定性と再現性が格段に向上したため最も一般的な運転モードである過渡モードではライナックの立上後微調整をしなくても第2照射室でパルスラジオリシスの実験が出来る。この運転モードで、ビーム強度の変動を1時間以上にわたり測定したところライナックの出口で強度変動の標準偏差が0.27%と改造前の10分の1にまで低下した。

大規模改修の目標の一つであるクライストロン用モジュレータ電源出力パルスの平坦化に関しては、当初作製した16段のPFN回路では、目標である8 $\mu$ sで0.1%以下の変動に抑えることが出来なかった。そこで、PFNを4段追加して20段にしたところ、変動幅を8 $\mu$ sで0.12%に抑えることができて目標をほぼ達成した。モジュレータ電源に関連してスイッチング用のサイラトロンの寿命が1年以下と短いので原因を調査したところサイラトロンの機種選定が不適切であることが判明したので容量の大きなサイラトロンの交換した。これに伴いPFN回路の特性が変化したのでその対策を検討中である。

#### ・電子ビームの高輝度化と特性評価

Lバンド電子ライナックで加速した電子ビームの特性を精度良く測定・評価することにより、加速器の性能を高め、ビームラインを最適に調整することは、量子ビーム発生の基礎である。電子ビームのエミッタンスとツイスパラメータを測定するために、四極磁石掃引法と呼ばれる方法を使用する。四極磁石の下流に蛍光板と画像測定・処理装置を組み合わせた装置を置き、四極磁石の励磁電流の関数としてビームサイズを測定する。この測定手順を計算機で行い、従来の10分の1である数分で電子ビーム特性を測定できる装置を新たに開発した。

四極磁石掃引法で用いる蛍光板によるビームサイズ測定では、蛍光のにじみにより正確なビームサイズが測れない可能性がある。そこで、精度良くビームサイズを測定することが出来るワイヤースキャナーを高エネルギー加速器研究機構（KEK）の支援で作製しLバンド電子ライナックのビームラインに設置した。

#### ・SASE用高性能ウイグラの開発研究

電子ビームに強い集束力を与えてビームサイズを絞り、SASEの増幅率を高める新しい型のウイグラをKEKの挿入光源グループと共同で開発している。このウイグラは磁石のエッジ集束を利用したHalbach型ウイグラであり、エッジ集束ウイグラと名付けた。5周期のモデルウイグラを試作した

後、阪大産研の FEL と SASE 用のウイグラーとしてエッジ集束ウイグラーと FODO ラティスを組合せた強集束型のウイグラーを製作した。ウイグラーの機械的な架台に変更は無いので、磁石の基本定数は従来のものと同様に周期長 6 cm で周期数 32 とした。エッジ角 $\pm 5$ 度を持つエッジ集束ウイグラー1周期で通常型ウイグラー3周期を交互に挟むことで4セルの FODO 構造を作る。新たに製作した強集束ウイグラーの磁場測定を KEK で測定した後、阪大産研の FEL 用ウイグラー架台に取り付けた。

#### ・遠赤外領域での SASE の基礎研究

高エネルギー電子がウイグラー中で発生する自発放射を種として、増幅型自由電子レーザーを用いて大パワーのコヒーレント光を発生する過程や装置を SASE と呼ぶ。光共振器を使用しない FEL であるので、X 線レーザーを実現する有力な候補と考えられている。我々は、L バンドライナックで加速する大強度の単バンチビームと既存の FEL 装置を用いて SASE の基礎研究を赤外線領域で行っている。新たに導入した強集束ウイグラーを用いて SASE の発生実験を再開した。強集束ウイグラーでは、ビームラインでの電子ビーム光学と強集束ウイグラー内のそれとをウイグラー入口で滑らかに適合させなければ、電子ビームを小さく絞る強集束ウイグラーの特徴を発揮することが出来ない。そのため、新たに開発した高速ビーム特性測定装置を用いて FEL/SASE 用ビームラインの調整を行い、ライナック改造以前の SASE 強度を発生することが出来るようになった。

#### [ 原著論文 ]

Compact soft x-ray source using Thomson scattering, S. Kashiwagi, R. Kuroda, T. Oshima, F. Nagasawa, T. Kobuki, D. Ueyama, Y. Hama, M. Washio, K. Ushida, H. Hayano and J. Urakawa : J. Appl. Phys. 98 (2005) 123302/1-6.

Synchronization of femtosecond UV-IR laser with electron beam for pulse radiolysis, A. Saeki, T. Kozawa, S. Kashiwagi, K. Okamoto, G. Isoyama, Y. Yoshida and S. Tagawa : Nucl. Instr. Meth. A, 546 (2005) 627-633.

Development of compact picosecond pulse radiolysis system, M. Kawaguchi, K. Ushida, S. Kashiwagi, R. Kuroda, T. Kuribayashi, M. Kobayashi, Y. Hama and M. Washio : Nucl. Instr. Meth. B, 236 (2005) 425-431.

#### [ 解説、総説 ]

タイ放射光計画の顛末, 磯山 悟朗: 加速器 2 (2005) 523-535.

#### [ 国際会議 ]

Analysis of Intensity Fluctuations of SASE using the AR Model, (Poster) \*R. Kato, S. Kashiwagi, S. Isaka, C. Okamoto, T. Yamamoto, S. Suemine, G. Isoyama, H. Sakaki, Proc. of the 26th International Free Electron Laser Conference and the 11th FEL Users Workshop, Trieste, Italy, August 29 - September 3, 2004, Comitato Conferenze Elettra 2005, pp.167-170 (MOPOS26).

First Model of the Edge-Focusing Wiggler for SASE, (Poster) \*S. Kashiwagi, K. Kobayashi, T. Noda, R. Kato, G. Isoyama, S. Yamamoto and K. Tsuchiya, Proc. of the 26th International Free Electron Laser Conference and the 11th FEL Users Workshop, Trieste, Italy, August 29 - September 3, 2004, Comitato Conferenze Elettra 2005, pp.458-461 (TUPOS25).

Upgrade of the L-band Linac at ISIR, Osaka University for a Far-infrared FEL, (Poster) \*R. Kato, S. Kashiwagi, T. Yamamoto, S. Suemine, G. Isoyama, Proc. of the 26th International Free Electron Laser Conference and the 11th FEL Users Workshop, Trieste, Italy, August 29 - September 3, 2004,

Comitato Conferenze Elettra 2005, pp.462-465 (TUPOS26).

Study of Electron Beam Dynamics in the Strong Focus Wiggler for SASE, (Poster) \*S. Umezono, G. Isoyama, R. Kato, S. Kashiwagi, T. Noda, Proc. of 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, November 18-19, 2005, Mie, Japan, p.111.

Advanced Beam Measurement System and Its Application to Development of a Highly Brilliant Electron Beam for Nanoscience Accelerated with the Linac, (Poster) \*T. Igo, R. Kato, S. Kashiwagi, T. Noda, S. Umezono, Y. Kon, D. Kasama, G. Isoyama, Proc. of 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, November 18-19, 2005, Mie, Japan, pp.112-113.

Strong Focusing Wiggler for SASE and FEL in the Far-infrared Region at ISIR, Osaka University, (Poster) \*S. Kashiwagi, T. Noda, R. Kato, G. Isoyama, S. Yamamoto and K. Tsuchiya, Proc. of 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, November 18-19, 2005, Mie, Japan, pp.115-116.

[ 国内学会 ]

日本加速器学会	9 件
日本放射線安全管理学会	1 件

[ 取得学位 ]

修士 (理学)  
榎園 秀土 強集束型ウイグラーを用いた遠赤外 SASE 動作の数値的解析

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの) 単位：千円  
若手研究 (B)  
柏木 茂 ビーム集束型エッジフォーカスウイグラーを用いた遠赤外 SASE の基礎研究 2,900

[ 共同研究 ]

(代表者として配分されたもの) 単位：千円  
磯山 悟朗 KEK 共同開発研究 エッジ集束アンジュレーターを用いた SASE の発生とハイパワー領域での動作特性の解明 1,000

[ その他の競争的研究資金 ]

(代表者として配分されたもの) 単位：千円  
磯山 悟朗 KEK 加速器支援事業 長波長 SASE-FEL 技術開発とその応用に関する研究 4,000  
柏木 茂 日本原子力研究開発機構 黎明研究 SASE-FEL 光と電子ビームの逆コンプトン散乱による高輝度偏極 X 線発生に関する基礎研究 1,000

## 量子ビーム物質科学研究分野

教授	田川 精一
助教授	関 修平 (2006年2月より)
助手	小林 一雄、佐伯 昭紀
特任教授	堀江 一之 (2005年1月より)
特任研究員	藤田 慎一
事務補佐員	小嶋 薫
大学院学生	中野 温郎、佃 諭志、小泉 美子、山本 洋揮、紫垣 匠、土井 雄介、 山上 隆平、大西 優子、夏田 健一郎
学部学生	坂本 慎吾、山本 直人
学振特別研究員	Anjali ACHARYA (2005年10月まで)

### a) 概要

量子ビーム物質科学研究分野は放射線化学初期過程や照射効果における線質効果の研究、高機能性高分子、マイクロエレクトロニクス用高分子、生体分子に対する光・放射線反応についての研究、及びこれら高分子材料応用のための物性研究を行っている。現在の研究の中心は、1) ピコ秒・サブピコ秒パルスラジオリシスの開発と放射線化学初期過程の解明、2) 非炭素骨格を持つ高分子や $\sigma$ ・ $\pi$ 共役高分子等の高機能性高分子の設計・合成や、量子ビームを用いた電子構造解析・物性評価、放射線誘起反応の研究 3) 半導体プロセス中で使用される高分子材料であるレジスト材料の反応解明・制御 4) イオンビーム照射効果の基礎過程、5) マイクロ波技術を用いた有機材料の電極レス伝導度測定、6) 生体における放射線損傷過程の解明として、DNA のホール移動過程や切断過程等について研究を進めている。

### b) 成果

#### 1) 放射線化学初期過程の解明

放射線化学初期過程は、放射線と物質の相互作用の出発点であり、放射線化学反応全体を知る上でも重要である。フェムト秒電子線ライナックとフェムト秒レーザーの高精度同期に成功し、紫外から赤外までの波長領域でピコ秒の過渡吸収分光を行える装置の開発に成功した。これを用い、有機凝縮相中におけるラジカル、励起状態、電子などの生成に伴う過渡吸収分光を行い、また、モンテカルロ法を用い、放射線化学初期過程における中間活性種の空間的オーバーラップについて検証を行った。

芳香族系高分子は放射線に対する高いエッチング耐性を示し、多くのレジストにおいてベース樹脂として利用されている。このような芳香族系高分子の放射線誘起反応機構を理解することは、次世代ナノリソグラフィ用レジストの開発指針を得るために重要であると考えられる。本研究ではベンゼン、トルエン等の芳香族分子をモデル化合物としてとらえ、ナノ・ピコ・サブピコ秒パルスラジオリシス法、低温マトリクス法により、これらの芳香族分子の放射線誘起反応を解明した。また分子科学的にも重要であるラジカルカチオン種に着目し、このダイナミクスの解明を行った。

#### 2) 主鎖共役高分子についての研究

飽和高分子ながら分子内に広がった共役系を有すると考えられるポリシラン・ポリゲルマンは、1次元らせん骨格構造をとると考えられ、このらせんの「巻き」を制御することにより、主鎖共役系がダイナミックに変化することを明らかにした。光伝導性や高分子反応等の物理的特性・物理化学反応過程が大きく変化し、高分子骨格のミクロ構造と物性との強い相関を示すとともに、各種機能を有するシリコン・ゲルマニウム骨格高分子の設計指針の確立と1次元量子細線としての可能性を指摘した。

#### 3) 化学増幅型レジストの反応機構

次世代電子線・EUV用レジストとして開発が進められている化学増幅型レジストの放射線反応過程をピコ秒パルスラジオリシス法を用いて、酸発生機構におけるレジストのラジカルカチオンと酸のカウンターアニオンの空間分布を測定することに成功した。その結果を基に、次世代リソグラフィにおいて最も重要な問題の一つと考えられるラインエッジラフネスへの影響を考察した。

#### 4) イオンビーム照射効果の基礎過程

荷電粒子ビームの全く新しい応用形態として、これらビームによる高密度エネルギー付与・励起を利用し、新しいナノスケール素子の形成手法を提案した。特に高分子中にイオンビームが入射した際、飛跡に沿ってトラック構造と呼ばれる非常に高密度の反応中間体集合が形成され、ここでの特殊な物理化学反応から、トラック外部には全く影響を与えずに元の形質を維持したまま、非常に微細な空間領域にのみ新しい微細構造体を形成すると同時に、極めて高度にサイズ・構造制御されたナノ構造集合体の形成に成功した。

#### 5) マイクロ波による電極レス伝導度測定

$\sigma$ 、 $\pi$ 共役高分子などの半導体材料の本質的移動度の測定と電荷キャリアダイナミクス・電荷生成機構の解明、性能向上の開発ため、時間分解マイクロ波伝導度測定 (TRMC) —光過渡吸収分光 (TAS) 同時測定システムを開発した。電界シミュレーションの実施と補正係数計算コードを開発し、システムの評価と正確な定量のためのスキームを確立した。このシステムを用い、Regioregular polythiophene (RR-PT)-tetracyanoethylene (TCNE) 混合フィルムにおいて移動度測定を行い、TCNE 添加によって移動度が増加することを観測した。また、PT 以外には polysilane、polygermane といった材料における伝導度・移動度測定を行っている。

#### 6) 放射線照射による遺伝子損傷の研究

DNA 放射線損傷には直接の DNA のイオン化による直接効果と、溶媒である水分子から生じるラジカルと DNA との反応による間接効果に分類される。実際の細胞に low LET の放射線照射した時、DNA におこる変化の約 40-50 % は直接の DNA のイオン化と考えられており、また直接イオン化により生じることが予想される cluster 化した DNA 損傷は放射線生物にとってきわめて重要と考えられる。しかしながら直接効果における DNA 損傷における特徴 (DNA 主鎖の切断、DNA 塩基化学修飾) についてよく分っていない。そこで直接効果のモデル反応として、プラスミドを DNA 試料として用い、乾燥させたプラスミドに  $\gamma$ -線照射し、アガロース電気泳動法により DNA 鎖切断を、HPLC 法電気化学検出法により 8-オキシグアニンの生成を定量した。一重鎖切断および二重鎖切断の G 値は間接効果のそれと比較して大きいことが分った。また DNA の放射線損傷における直接効果におけるモデル反応として、有機溶媒に可溶性 DNA の調製法を確立させ、アントラキノンの光増感により DNA 塩基上にホールを生成させその電荷移動過程を時間分解マイクロ波吸収法により測定した。

#### [ 原著論文 ]

Requirements for Laser-Induced Desorption/Ionization on Submicrometer Structures, S. Okuno, R. Arakawa, K. Okamoto, Y. Matsui, S. Seki, T. Kozawa, S. Tagawa, Y. Wada : Anal. Chem., 77 (2005) 5364.

Effect of Ion Beam Energy and Polymer Weight on the Thickness of Nanowires Produced by Ion Bombardment of Polystyrene Thin Films, S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto : Appl. Phys. Lett., 87, (2005) 233119.

Transient Formation of a Neutral Ubisemiquinone Radical and Subsequent Intramolecular Electron Transfer to Pyrroloquinoline Quinone in the E. coli Membrane-Integrated Glucose Dehydrogenase, K. Kobayashi, G. Mustafa, S. Tagawa, M. Yamada : Biochemistry, 44 (2005) 13567.

Mobilities of Charge Carriers in Dendrite and Linear Oligogermanes by Flash Photolysis Time-resolved Microwave Conductivity Technique, S. Seki, A. Acharya, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Tagawa, K. Mochida : Chem. Lett., 34 (2005) 1690.

The Intramolecular Electron Transfer between the Type 1 Cu and the Type 2 Cu in a Mutant of Hyphomicrobium Nitrite Reductase, S. Suzuki, T. Maetani, K. Yamaguchi, K. Kobayashi, S. Tagawa : Chem. Lett., 34 (2005) 36.

Study of Transport Properties in Fullerene-Doped Polysilane Films Using Flash Photolysis Time-Resolved Microwave Technique, A. Acharya, S. Seki, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Tagawa : Chem. Phys. Lett., 404 (2005) 36.

Control of Nano-Step Structures on Sapphire Wafer Surface by Focused Ion Beam Processing, A. Takeuchi, T. Kotaki, K. Koyama, K. Sunakawa, Y. Yaguchi, Y. Matsui, S. Seki, S. Tagawa, W. Hara, M. Yoshimoto : J. Ceram. Soc. Jpn., 113 (2005) 478.

Effect of Substituents on Charge Carrier Dynamics in Thiophene Oligomers, A. Acharya, Y. Koizumi, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, Y. Ie and Y. Aso : J. Photochem. Photobiol. A, 173 (2005) 161.

Correlation between Edge Roughness of NanoStructures and Backbone Configuration of Polymer, S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, M. Sugimoto : J. Photopolym. Sci. Technol., 18 (2005) 449.

Basic Aspects of Acid Generation Processes in Chemically Amplified Electron Beam Resist, T. Kozawa, S. Tagawa : J. Photopolym. Sci. Technol., 18 (2005) 471.

Etching Efficiency of Polymethacrylates for Monochromatic Low Energy Ion Beams, S. Seki, S. Kawachi, S. Tagawa, A. Egami, K. Kurihara, M. Nakamura, H. Itoh : J. Photopolym. Sci. Technol., 18 (2005) 255.

Fluoropolymer Outgassing in Focused Ion Beam Micromachining, Y. Matsui, S. Seki, S. Tagawa : J. Photopolym. Sci. Technol., 18 (2005) 501.

Increase of Mobility of Photogenerated Positive Charge Carriers in Polythiophene, A. Saeki, S. Seki, Y. Koizumi, T. Sunagawa, K. Ushida, S. Tagawa: J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 10015.

Photogeneration of Charge Carriers and Their Transport Properties in Poly[bis(p-n-butylphenyl)silane], A. Acharya, S. Seki, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Tagawa : J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 20174.

Study on Acid Generation from Polymer, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano : J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 2728.

Proton and Anion Distribution and Line Edge Roughness of Chemically Amplified Electron Beam Resist, T. Kozawa, H. Yamamoto, A. Saeki, S. Tagawa : J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 2716.

Nanopatterning of Polyfluorene Derivative Using Electron-Beam Lithography, Y. Doi, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Seki, K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tagawa : J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 2051.

Experimental Studies of Transverse and Longitudinal Beam Dynamics in Photoinjector, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida and S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 8702.

Effects of Dielectric Constant on Acid Generation in Chemically Amplified Resists for Post-Optical Lithography, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 3908.

Resist Thickness Effect on Acid Concentration Generated in Poly(4-hydroxystyrene) Film upon Exposure to 75 keV Electron Beam, T. Shigaki, K. Okamoto, T. Kozawa, H. Yamamoto, S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 44 Part2 (2005) L1298.

Reaction Mechanism of Brominated Chemically Amplified Resists, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L842.

Formation of Nanowires Based on  $\pi$ -Conjugated Polymers by High-Energy Ion Beam Irradiation, S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5839.

Potential Cause of Inhomogeneous Acid Distribution in Chemically Amplified Resists for Post Optical Lithography, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5836.

Dependence of Acid Yield on Acid Generator in Chemically Amplified Resist for Post-Optical Lithography, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, H. Nemoto : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5832.

Effects of Backbone Configuration of Polysilanes on Nanoscale Structures Formed by Single-Particle Nanofabrication Technique, S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, S. Tagawa, H. Shibata, M. Sugimoto, K. Jimbo, I. Hashitomi, A. Kohyama : Macromolecules, 38 (2005) 10164.

Synchronization of Femtosecond UV-IR Laser with Electron Beam for Pulse Radiolysis Studies, A. Saeki, T. Kozawa, S. Kashiwagi, K. Okamoto, G. Isoyama, Y. Yoshida, S. Tagawa : Nucl. Instrum. Meth. A, 546 (2005) 627.

Multi Spur Effect on Decay Kinetics of Geminate Ion Recombination using Monte Carlo Technique, A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa : Nucl. Instrum. Meth. B, 234 (2005) 285.

#### [ 総説、解説 ]

"日本における研究用加速器施設の現状 (2005 年) 調査報告と量子ビーム利用の広がり", 日本アイソトープ協会理工学部会量子ビーム専門委員会 (委員長: 田川精一、委員: 関修平他 11 名) : Radioisopes 54 (2005) 609.

"Subpicosecond Pulse Radiolysis Study on Geminate Ion Recombination Process in n-Dodecane", Y. Yoshida, A. Saeki, T. Kozawa, J. Yang, S. Tagawa: Ultrafast Phenomena 14 (2005) 479.

"化学増幅型レジストの反応機構と感度・解像度", 古澤孝弘、田川精一: シリコンテクノロジー 72 (2005) 39.

"酸化ストレスに応答して働くセンサー蛋白質", 小林一雄: 化学と教育, 53 (2005) 124.

"放射線利用の新しい流れー量子ビーム利用研究と異分野連携・融合", 田川精一: 原子力 eye 51 (2005)

"イオンビームを用いたナノワイヤーの形成" 関修平、佃諭志、田川精一: 放射線と産業 105 (2005) 19.

"リソグラフィーの最近の話題ーナノリソグラフィーの実現に向けてー" 古澤孝弘、田川精一: 放射線化学 79 (2005) 3.

#### [ 国際会議 ]

Basic Aspects of Acid Generation Processes in Chemically Amplified Resists for Electron-Beam Lithography, T. Kozawa, S. Tagawa, SPIE, February 2, 2005

Matrix-Free Laser Desorption/Ionization of Peptides on Sub-Micrometer Structures : Grooves on Silicon and Metal-Coated Porous Alumina, S. Okuno, R. Arakawa, K. Okamoto, Y. Matsui, S. Seki, T. Kozawa, S. Tagawa, Y. Wada, ASMS conference on mass spectrometry June, 2005

Cross-Linked Silicon Based Polymer Nanowire Formation by High Energy Charged Particles, S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, M. Sugimoto, 14th International Conference on Surface Modification of materials by Ion Beams, September 2005

Femtosecond Pulse Radiolysis Study on Primary Process of Radiation Chemistry of Polymer, Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondo, A. Yoshida, T. Kozawa, S. Tagawa, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Formation Mechanism and Characteristics of Polymer Nanowires by Single Ion Event, S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S. Tagawa, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Mobility and Dynamics of Charge Carriers in Polythiophene- Tetracyanoethylene Blend Films Studied by Microwave Technique, A. Saeki, S. Seki, Y. Koizumi, T. Sunagawa, K. Ushida, and S. Tagawa, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Charge Carrier Mobility on Isolated Si Chains by Pulse-Radiolysis and Flash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity and Transient Absorption Spectroscopy Measurement, S. Seki, K. Okamoto, A. Saeki, A. Acharya, S. Tagawa, F. C. Grozema, L. P. Candeias, J. M. Warman, L. D.A. Siebbeles, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Nanowire Formation by Non-Homogeneous Crosslinking in Ion Tracks, S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, A. Saeki, S. Tagawa, H. Shibata, M. Sugimoto, K. Jimbo, I. Hashitomi, A. Kohyama, Pacificchem., December 15, 2005.

Fluoropolymer Outgassing in Micro- and Nano-Fabrication, Yoshinori Matsui, Shu Seki, \*Seiichi Tagawa, Shou Tsuji, and Toshiro Itani, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Conductivity Measurement of Nano-Structures by Microwave Technique, A. Saeki, Y. Ohno, S. Seki, K. Matsumoto, S. Tagawa, JapnNano, February 21, 2005

Deprotonation Mechanism of Poly(4-hydroxystyrene) and its Derivative, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Kozawa, T. Kai, H. Nemoto, T. Shimikawa, S. Tagawa: SPIE, February 2005.

Study on Acid Generation from Base Polymer, H. Yamamoto, A. Nakano, K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano, EIPBN, May 2005.

Nanowires with Freely Controlled Sizes Formed by Single Ion Track Reactions in Polymers, S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S. Tagawa, 14th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, September, 2005.

Photoinduced Charge Transfer of DNA in Organic Solvent by Time-Resolved Microwave Conductivity, R. Yamagami, K. Kobayashi, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, Miller Conference, September, 2005.

Nanopatterning of Polyfluorene Derivative using Electron-Beam Lithography, Y. Doi, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Seki, K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.



Acid Generation Process in Aromatic Polymers for Chemically Amplified Electron Beam Lithography, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato H. Komano, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Delocalization of Charge Carriers on Oligofluorene Backbone, Y. Koizumi, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Photoinduced Charge Transfer of DNA in Organic Solvent by Time-Resolved Microwave Conductivity, R. Yamagami, K. Kobayashi, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

Nanospace and Picosecond Reactions of Resists for EUV and Electron Beam Lithographies, S. Tagawa, K. Kozawa, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005.

[ 国内学会 ]

日本放射線化学討論会	9 件
応用物理学会	10 件
日本原子力学会	4 件
日本高分子討論会	2 件
日本生化学会	1 件
生体分子討論会	1 件

[ 取得学位 ]

博士 (工学)		
中野 温朗	放射線照射された高分子マトリクス中の酸発生に関する研究	
修士 (工学)		
紫垣 匠	電子線リソグラフィにおけるレジスト中の酸発生とエネルギー付与に関する研究	
土井 雄介	化学増幅を用いたポリフルオレンのナノ加工の高感度化とその発光特性	
山上 隆平	時間分解マイクロ波伝導度測定法による DNA ホール移動度の解析	

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
基盤研究 (S) (2)		
田川 精一	フェムト秒パルスラジオリシス法によるナノ時空間反応プロセスの解明	23,900
若手研究 (A) (2)		
関 修平	一つの粒子が引き起こす化学反応を用いたナノ構造体の形成と特性	12,870
若手研究 (B) (2)		
佐伯 昭紀	電子線加速器を用いた孤立高分子主鎖上での電荷キャリア移動度測定と高機能化	1,100
萌芽研究		
関 修平	孤立したナノ構造体・分子素子の電極レス伝導度評価技術の開発	500
特別研究員奨励費		
佃 諭志	単一イオンイベントによる高分子ナノ構造体の形成と機能	900
Anjali ACHARYA	マトリックス中に孤立した生体高分子単一分子鎖の伝導特性評価	400

[ 受託研究 ]

田川 精一	原子力安全基盤調査研究	放射線化学の最先端の研究を基盤とした安心安全の確保のための目に見える線量計材料の開発
田川 精一	技術研究組合超先端電子技術開発機構	化学増幅レジストの反応機構の研究
田川 精一	半導体先端テクノロジー	液浸リソグラフィ用液浸液に関する研究
田川 精一	インテル コーポレーション	化学増幅 EUV レジスト中で生成される酸のナノスケール分布形状
田川 精一	東京応化工業 株式会社 半導体先端テクノロジー	高感度 EPL 用電子線レジスト開発に関する研究
田川 精一	三菱瓦斯化学株式会社	ArF フォトリソレジストに関する研究

## 〔附 2〕 各附属研究施設の組織と活動

# 産業科学ナノテクノロジーセンター

センター長      菅沼 克昭  
事務補佐員      甲元 彩

## 概要

産業科学ナノテクノロジーセンターは、原子・分子を積み上げ材料を創成するボトムアップ・ナノテクノロジー、材料を極限まで削りナノデバイスを作製するトップダウン・ナノテクノロジー、ナノスケールのデバイス・プロセスを評価・解析するテクノロジー、さらに積極的な産業応用を目指し総合的にナノテクノロジーを推進することを目的とした研究センターである。

①原子・分子の配列をナノスケールで直接的に制御しながら、物質・材料・デバイスの構築を行うナノマテリアル・デバイス研究部門、②量子ビームと総称される電子線やX線、レーザー、陽電子ビームなどを用いてナノファブリケーションやナノ空間・フェムト秒に至る極短時間領域での反応解析、ナノテクノロジーに必要な不可欠な高輝度・高安定の新しい量子ビームの開発研究、ビームプロセスの基礎となるビームナノプロセスに関する研究を行うナノ量子ビーム研究部門、③産業界にとって有用であり、また将来の新産業の創出に利すると考えられるナノテクノロジーに関する科学技術を産業応用するための中核となる研究を行うナノテクノロジー産業応用研究部門、そして、④ナノ創製プロセス・ナノ構造・ナノマテリアル・デバイス機能の高精度評価手法を開発・確立させ、それらを応用に繋げる研究を行うナノ構造機能評価研究部門の4部門があり、全体で16の研究分野から構成されている。

附属実験室は、加速器量子ビーム実験室、電子顕微鏡室、電子プロセス実験室、ナノ加工室、オープン・ラボラトリーがあり、プロセス・ファウンドリーが設置されている。

# ナノマテリアル・デバイス研究部門

## 概要

ナノレベルで機能が調和し、巧みな情報変換・伝達を行い、自らが判断する知能を有する“人工生体情報ナノマテリアル”を創成する。

有機、無機、金属といった従来の枠組みにとらわれず、個々の物質の持つ機能を最大限に利用する方法を確立する。量子効果が支配的となるナノスケールでの物質の性質を評価すること、エネルギー・情報変換、伝達機構を明らかにすること、ナノテクノロジーの1つである原子・分子層制御人工格子形成技術などのボトムアップ技術を駆使し、空間的、エネルギーレベル的に最適な配置・組み合わせを考慮した原子・分子配列を有する材料創製を目指す。

単一分子の物性計測を可能とする合成・測定技術を開発し、単一・少数分子系の新規物理化学現象を開拓する。分子スケールエレクトロニクスを見据えて、単一分子機能が発現する自己組織的デバイス構築に必要な要素技術の確立を行う。

単一分子を超えた機能を有する人工DNA、人工タンパク、人工光合成分子、ナノ粒子などの超分子の設計と合成を行い、多機能性、複合性、複合機能性を持つ分子システムの構築を行う。これら超分子の集合化・組織化を行い、人工細胞や固体素子など均一溶液系を超えた形の機能発現を行う。

タンパク質を中心とする生体素子やその集合体をナノバイオデバイスと位置付け、それらのナノ構造と機能の解析を行う。さらに、ナノバイオデバイスを用いる超高感度バイオセンサーの開発や分子モーターを含むナノマシンの創製に関する研究などを行う。

## 成果

- ・原子・分子層制御結晶成長による生体情報材料人工格子の制御形成
- ・ナノスケール構造と物性相関の評価
- ・ナノスケール有機／無機／界面制御
- ・新規ボトムアップ材料形成装置の開発
- ・学習・判断機能をもつ脳型メモリ素子の創成
- ・分子自己集積現象を利用したデバイス形成の研究
- ・表面化学修飾による選択的微細加工プロセスの開発
- ・単一分子物性計測
- ・走査プローブ顕微鏡／走査電子顕微鏡複合装置の開発
- ・DNA内電荷移動を利用したDNA光電荷分離系の構築
- ・DNA内電荷移動の生物学的影響
- ・自己組織化によるナノ粒子の創製
- ・機能性高分子合成と機能化による分子デバイス創製
- ・ナノバイオデバイスの構造と機能の解析
- ・薬剤排出分子ポンプを含むナノマシンの創製

## 人工生体情報ナノマテリアル分野

教授	田畑 仁
助手	佐伯 洋昌
特任助教授	Michael Herrmann
特任助手	松井 裕章
特任研究員	法澤 公寛
大学院学生	土井 敦裕、水野 江里子、鶴田 浩二
学部学生	小出 卓史、爲國 和也、山原 弘靖
事務補佐員	池田 恵

### a) 概要

原子レベルで結晶構造制御可能なレーザー-MBE法を用いて、強相関係物質薄膜や人工格子による未来物質創製を実施している。例えば酸化物磁性体、スピングラス、リラクサー強誘電体の次元性や揺らぎと物性に関する基礎研究や、強誘電生-強磁性が共存するマルチフェロトロニクス、さらに酸化物ワイドギャップ半導体を用いたスピントロニクス、光誘起スピン素子やシナプス接合型メモリ等の酸化物エレクトロニクス関連の研究を実施中である。

さらに、ナノバイオデバイスを目指して、DNAなどのバイオ分子の自己組織化、クローニングを利用したナノ構造制御によるバイオセンサ・メモリの創製や、走査プローブ顕微鏡を用いたナノ領域物性に関する研究を実施している。またDNA塩基間水素結合やタンパク質-DNA結合の直接評価を目指して、新しい分光法としてのTHz分光(Far-IR分光)によるDNA・蛋白質分子の結合状態計測も行っている。

### b) 成果

#### ・ワイドギャップ酸化物半導体(ZnO)によるスピンエレクトロニクスの開拓

近年、伝導キャリアのみを用いて動作させている半導体に、スピン自由度を付加し、半導体材料のスピン依存伝導に関して、基礎的及び応用的観点から幅広く研究が進んでいる。本研究では、遷移金属(Co)を添加したZnOの基礎的性質の解明やそのヘテロ構造を作製し、その磁気伝導制御を行うことを目標にしている。今年度の主な成果を報告する。

ZnOにCoをドーピングすることで強磁性的な特性が発現することがわかっている。右図は代表的なサンプルにおける磁気特性を示しており、強磁性的なヒステリシスは300K近傍においても観測される。この磁気起源が何によるものかを示すことは学術的にも応用的にも重要なことである。

サンプルの磁気抵抗効果を測定し、伝導特性の磁性への依存性を調べることで、キャリア誘起強磁性であるかの検証をおこなった。その結果キャリアと磁性が強く結びついていることから、本物質はトンネル磁気抵抗素子としての利用が期待できることがわかった。

そこでこの物質をZnO基板上に作製し、Co-ZnOの上に絶縁層(アルミナ)、金属磁性層(Fe)を蒸着し、これを200 $\mu\text{m}$ の円柱状に加工した上で、電気伝導特性を測定した。

TMR特性の測定結果、0Oe近傍においてFe起源の磁気反転が起こり、さらに150Oe近傍において今度はCo-ZnOの反転が起こっている。これによってアルミナ層をトンネル障壁としたTMR効果が起こっていると考えられる。SQUIDからFeの保磁力は35Oe、Co-ZnOの保磁力は150Oeに観測されており、これら結果はTMR効果の結果と矛盾しない。

これら結果からCo-ZnOの磁性は伝導キャリアと強く結びついており、TMR素子のほか、スピンFETの材料候補として期待できることがわかった。

#### ・ナノストライプアレイの1次元自己組織化と低温電子輸送の巨大異方性

自己組織化的に形成させた表面ナノ構造体は、低次元ナノ空間を利用した量子効果を引き出す重要な基盤技術である。最近、ZnO(10-10)のホモエピタキシャル成長において、[0001]方位面に沿って1次元

ナノストライプアレイ構造が自己形成された。ナノストライプ構造は、臨界膜厚（10nm）以上で2次元（2D）成長から3次元（3D）成長に成長モードが移行した後、形成される。面内応力が働かないホモエピタキシャル成長において、2Dから3D成長への変化はシュワベールバリア効果に基づく、ステップファセット機構が起因している。また、断面の断面TEM像から、ナノストライプは高指数（4-1-30）面及び（31-40）面のサイドファセットにより構成されていることを確認した。

ダブルホールバー素子電極を用いて、Zn(10-10)薄膜の面内方向における電子輸送特性を評価した。ストライプに沿った電子輸送特性（ $\sigma_{[0001]}$ ）は、高温域（150-300K）でバンド伝導、低温域（10-150K）でホッピング伝導に従う。一方、ストライプと直交する方向では（ $\sigma_{[1-210]}$ ）、高温域で $\sigma \propto T^{-1/4}$ に従うvariable hopping（VRH）伝導が支配的であり、85 meV程度のポテンシャルエネルギーを有する結晶粒界散乱に律速していることがホール移動度の温度依存性の解析から見出された。つまり、ナノストライプ間に結晶粒界が形成されていることを示唆している。さらに、 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O/ZnO$ の多重量子井戸構造における面内の低温電子輸送を評価した。井戸内に閉じ込められた電子は2次元的に量子化されているため、イオン化不純物散乱が低温域で抑制される。ストライプ方向に平行なホール移動度（ $\mu_{H[0001]}$ ）が直交する方向（ $\mu_{H[1-210]}$ ）よりも高い。これは $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ とZnO間のヘテロ界面がナノストライプ構造により変調され、[1-210]方向に沿う2次元電子が界面散乱の影響を受けた結果である。今後、XRDやTEMにより詳細な結晶解析を行う。上記の結果は、1次元的なバリスタ電子伝導や表面ナノ構造によって変調された電界効果素子への応用が期待できる。

#### ・ DNA 関連生体材料のテラヘルツ分光とイメージング

テラヘルツ光は、長い間安定した光源がなく未踏の光と言われてきたが、1990年代に入ってから技術の大きな進展があった。テラヘルツ光は遠赤外光とも呼ばれ、1テラヘルツ（THz）のエネルギーは $33\text{cm}^{-1} = 4.3\text{meV}$ に相当する。紫外～可視光域には電子遷移、近赤外～中赤外域には分子内振動遷移のモードが見えるのに対し、テラヘルツ域には気相分子の回転遷移や大域分子間振動・ねじれ振動遷移、水素結合の振動遷移のモードが見られる。特にDNAなどの生体高分子においては、大域分子間振動・ねじれ振動・水素結合振動遷移が見られ、テラヘルツ分光法により生体高分子の指紋スペクトルを得ることができる。

DNAは2重らせん構造を取るが、1本鎖が2本鎖にハイブリダイゼーションすることでテラヘルツ帯の吸収が増えることが知られている。これはアデニン(A)とチミン(T)、グアニン(G)とシトシン(C)の相補となる各塩基のアミノ基どうしの水素結合による振動モードがテラヘルツ帯に現れるからだと考えられており、分子間相互作用を直接観測することができる。DNAをテラヘルツ分光により見ることで、ノンラベリング・非破壊・非接触のハイブリダイゼーション判定を行うことができる。また、2次元・3次元イメージング手法も開発されており、癌や腫瘍をテラヘルツ光で見ることによって医療への応用が試みられている。

テラヘルツ時間領域分光法(Terahertz time-domain spectroscopy: THz-TDS)では、極短パルスレーザーを光伝導アンテナに照射することにより、数ps（ $\sim 10^{-12}\text{s} = 10^{12}\text{Hz} = 1\text{THz}$ ）のパルスを発生させ、試料透過後のパルス波形をポンププローブ法により時間領域で測定する。時間領域のパルス波形をフーリエ変換すれば周波数スペクトルが求まる。また試料台をXY方向に走査することにより、テラヘルツ画像を得ることができる。我々はDNA構成塩基分子であるアデニン(A)、チミン(T)、グアニン(G)、シトシン(C)から、人工合成DNAオリゴマー、 $\lambda$ -DNA、サケ白子DNAに至るまで、系統的にテラヘルツ透過スペクトルを得ることで、DNAの振動ダイナミクスを明らかにしてきた。

テラヘルツ分光法の生体分子への応用の利点は、蛍光修飾などを必要とせずノンラベリングで指紋スペクトルを得ることができることにある。また、テラヘルツ光のエネルギーは数meVと小さいため、生体への損傷がないのも利点である。今後、より高速・高感度・高空間分解能のテラヘルツイメージング・分光装置を開発し、バイオチップやDNAチップなどの評価・解析への応用を目指す。

#### [ 原著論文 ]

Characterization of Magnetic Components in the Diluted Magnetic Semiconductor  $Zn_{1-x}Co_xO$  by X-ray Magnetic Circular Dichroism, M. Kobayashi, Y. Ishida, J.I. Hwang, T. Mizokawa, A.

Fujimori, K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai : Phys. Rev. B, 72 (2005) 201201(R) (4 pages)

Self-organized Nanostripe Arrays on ZnO (10-10) Surfaces Formed During Laser Molecular-beam-epitaxy Growth, H. Matsui, H. Tabata : Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 143109(3pages)

SEM Observation of Collagen Fibrils Secreted from the Body Surface of Osteoblasts on a CO<sub>3</sub>apatite-collagen Sponge, I. Hirata, Y. Nomura, H. Tabata, Y. Miake, T. Yanagisawa and M. Okazaki : Dent. Mater. J., 24 (2005) 460-464.

Epitaxial Growth and Characteristics of N-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Films Grown Using a Free-radical Nitrogen Oxide Source, H. Matsui, H. Tabata, N. Hasuike, H. Harima and B. Mizobuchi : J. Appl. Phys., 97 (2005) 123511(8pages)

DNA Patterning by Nano-imprinting Technique and Its Application for Bio-chips, H. Tabata, T. Uno, T. Ohtake and T. Kawai : J. Photopolym. Sci. Technol., 18 (2005) 519-522.

Photoemission Study of Poly(dA)-poly(dT) DNA: Experimental and Theoretical Approach to the Electronic Density of States, H. Wadati, K. Okazaki, Y. Niimi, A. Fujimori, H. Tabata, J. Pikus and J.P. Lewis : Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 023901(3pages)

Self-assembly ZnO Nanorods by Pulsed Laser Deposition Under Argon Atmosphere, S. Choopun, H. Tabata and T. Kawai : J. Cryst. Growth, 274 (2005) 167-172.

High-temperature Cluster Glass State and Photomagnetism in Zn- and Ti-substituted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Films, M. Seki, A.K.M. Akther Hossain, T. Kawai and H. Tabata : J. Appl. Phys., 97 (2005) 083541(6pages)

Photocontrol of Magnetization in Al-substituted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films, M. Seki, Akther A.K.M. Hossain, H. Tabata, T. Kawai : Solid State Commun., 133 (2005) 791-796.

### [ 解説、総説 ]

DNA ナノテクノロジー／半導体トップダウン技術と自己組織化ボトムアップ技術の融合, 田畑 仁 : 表面技術, 56(12) (2005) 892-896.

バイオ関連材料のテラヘルツ分光, 田畑 仁、Michael Herrmann、法澤 公寛 : 光学, 34(9) (2005) 475-477.

リラクサー強誘電体 ーバルク, 薄膜, 人工格子ー, 田畑 仁、堀田 育志、土井 敦裕、川合 知二 : 表面科学, 26(4) (2005) 200-207.

DNA と半導体 ナノテクノロジーと融合, 田畑 仁 : Bio Clinica, 20(1) (2005) 47-52.

### [ 著書 ]

「Ferroelectric Thin Films」(M. Okuyama, Y. Ishibashi(Eds)), H. Tabata : Springer Verlag, (2005) 161-173.



## [ 特許 ]

「ペロブスカイト強誘電体薄膜の製造方法」川合知二、小林光、田畑仁、六田英治、特許第 3663436 号

「生体分子に関する形態及び情報を IS-FET を利用して検出する測定法およびシステム」大竹才人、宇野毅、浜井知歩、田畑 仁、川合知二、国際公開番号 WO 2005/090961 A1

「自己組織化材料のパターニング方法、及び自己組織化材料パターニング基板とその生産方法、並びに自己組織化材料パターニング基板を用いたフォトマスク」大竹才人、中松健一郎、松井真二、田畑仁、川合知二、国際出願 PCT/JP2005/017930

## [ 国際会議 ]

Spintronics Based on High-Tc DMSs of (Zn,Co)O:Cobalt Substituted Zinc Oxides(Invited), \*H. Tabata, H. Saeki and H. Matsui, Wide Band Gap Ferromagnetic Semiconductors Workshop, Edinburgh, UK, May 15-19, 2005

High Temperature Photoinduced Magnetization in Spinel and Garnet Ferrite Thin Films, \*M. Seki, K. Tsuruta, T. Kawai, and H. Tabata, The 8th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP 2005), Kanazawa, Japan, Jun. 8-10, 2005

Spin-glass and Dipole-glass(Relaxor) Behaviors in Oxide Superlattices (Invited), \*H. Tabata, Y. Hotta, A. Doi, M. Seki and T. Kawai, ICE-2005(International Conference on Electroceramics 2005), Seoul, Korea, Jun. 12-16, 2005

DNA Patterning by Nano-Imprinting Technique and Its Application for Bio-chips (Invited), \*H. Tabata, T. Uno, T. Ohtake and T. Kawai, The 22nd International Photopolymer Conference, Chiba, Japan, Jun. 21-24, 2005

Magnetic and Optical Properties of Transition Metal Doped ZnO Films (Invited), H. Saeki, H. Matsui, T. Kawai and \*H. Tabata, 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies 2005(ICMAT-2005), Singapore, Jul. 3-8, 2005

Terahertz Time-domain Spectroscopy and Imaging of DNA, \*M. Herrmann, H. Tabata, T. Kawai, International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005), Tokyo, Japan, Jul. 11-15, 2005

Formation of Multiple-quantum Wells (MQWs) Based on Polar Controlled ZnO Homoepitaxial Systems(poster), \*H. Matsui, N. Hasuike, H. Harima and H. Tabata, The 23rd International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, Jul. 24-29, 2005

Biometric Bottom-up Nanotechnology for Advanced Device Fabrication(Invited), \*H. Tabata, Seminar on Nano Material Fabrication Technologies, Chiang Mai, Thailand, Jul. 28-29, 2005

Growth Mode Mapping of Polarity-controlled  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  Heteroepitaxy towards Heterostructures(Poster), \*H. Matsui, H. Saeki and H. Tabata, The 3rd International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, Aug. 1-5, 2005

Magnetic and Transport Properties of Co-doped ZnO(Poster), \*H. Saeki, H. Matsui, H. Tabata, The 3rd International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, Aug. 1-5, 2005

Spintronics Based on ZnO Thin Films(Invited), \*H. Tabata, H. Saeki and H. Matsui, 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2005), Kobe, Japan, Sep. 12-15, 2005

THz Time-domain Spectroscopy and Vibration Analysis of DNA-related Base Molecules(Invited), \*K. Norizawa, M. Herrmann, H. Tabata, T. Kawai, The Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2005), Williamsburg, USA, Sep. 19-23, 2005

THz Time-domain Spectroscopy of Natural and Artificial DNA(Invited), M. Herrmann, \*K. Norizawa, H. Tabata, T. Kawai, The Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2005), Williamsburg, USA, Sep. 19-23, 2005

Magnetic and Transport Properties of (Zn,Co)O Thin Films(Poster), \*H. Saeki, H. Matsui and H. Tabata, The 12th International Workshop on Oxide Electronics(WOE12), Chatham, USA, Oct. 2-5, 2005

Photocontrol of Cluster-glass States in Spinel and Garnet Ferrite Thin Films (Poster), \*M. Seki, K. Tsuruta, H. Tabata, T. Kawai, The 12th International Workshop on Oxide Electronics(WOE12), Chatham, USA, Oct. 2-5, 2005

Dielectric Properties and Crystal Structures of Pb Free Ferroelectrics: Ba(Hf<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>, Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(Poster), \*A. Doi, S.J. Kim, Y. Kuroiwa, H. Tabata, The 12th International Workshop on Oxide Electronics(WOE12), Chatham, USA, Oct. 2-5, 2005

Introduction of Nanoscience and Nanotechnology Center. Nano-electronics and Nano-bio Science Based on Functionally Harmonized Materials (Invited), \*H. Tabata, Osaka University and University of Groningen, Collaboration Symposium, Groningen, Netherlands, Oct. 24-26, 2005

Life Science on a Bio-chip ~DNA/Protein Transistors Based on Si-nanotechnology~(Invited), \*H. Tabata, Seminar "Business Opportunities on Life Science in Osaka", Rotterdam, Netherlands, Oct. 28, 2005

THz Imaging of Thin Film DNA(Poster), \*K. Norizawa, H. Tabata, T. Kawai, The International Workshop on Terahertz Technology 2005 (TeraTech '05), Osaka, Japan, Nov. 16-18, 2005

Spintronics Based on Oxide Wide-gap Semiconductors(Poster), \*H. Tabata, 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005

Fusion Technology of Bio&Oxide Electronics (Bio nano electronics), \*H. Tabata, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30- Feb. 1, 2006

Magnetic and Transport Properties of (Zn,Co)O Thin Film(Poster), \*H. Saeki, H. Matsui, H. Tabata, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30- Feb. 1, 2006

THz Time-domain Spectroscopy and Vibration Analysis of DNA-related Base Molecules(Poster), \*K. Norizawa, M. Herrmann, H. Tabata, T. Kawai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30- Feb. 1, 2006

Photo-control of Magnetization at Room Temperature in Spinel Ferrite Thin Films, \*M. Seki, K. Tsuruta, and H. Tabata, International Symposium on Hybrid Nano Material Toward Future Industries (HNM 2006), Nagaoka, Japan, Feb. 3-5, 2006

Bottom-up Nanotechnology for Oxide and Bio-electronics, \*H. Tabata, 1st Workshop on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS, Orsay, France, Feb. 12-13, 2006

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

田畑 仁	2005 年	International Conference on Solid State Devices and Materials	(論文委員)
田畑 仁	2005 年	International Conference on Solid State Devices and Materials	(実行委員)
田畑 仁	2006 年	International Conference on Solid State Devices and Materials	(論文委員)
田畑 仁		12th International Workshop on Oxide Electronics	(International Committee)
田畑 仁		JJAP 特別編集委員	
田畑 仁		応用物理学会 論文誌出版委員会委員	

[ 国内学会 ]

応用物理学会	16 件
日本材料学会	2 件
その他	2 件

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者)	単位：千円
特定領域研究 (2) 「半導体ナノスピントロニクス」	
田畑 仁 極限界面・結晶成長制御による室温スピントロニクスデバイスの研究	2,400
基盤研究 (B) (2)	
田畑 仁 対称性が破れた強誘電体リラクサー人工格子形成と脳型メモリ創成	9,100
萌芽研究	
田畑 仁 自己組織化半導体ナノロッドを用いた非蛍光標識型遺伝子トランジスタ	2,100
(分担者)	
特定領域研究 (2) 「量子デザイン」	
田畑 仁 計算機ナノマテリアルデザインエンジンの開発・応用	1,500

[ 共同研究 ]

田畑 仁	和歌山県地域結集型共同研究 有用アグリリソース/アパタイト複合材料	500
------	-----------------------------------	-----

事業

を利用した機能素材応用技術の開発

**[その他の競争的研究資金]**

田畑 仁	近畿経済産業局 地域新生コ ンソーシアム研究開発事業	LIPS 法の開発と次世代超小型タッチパネ ルへの適用	1,008
田畑 仁	住友精化 (株)	可視光応答型光触媒の研究	4,200
田畑 仁	川崎重工業 (株)	機能性材料研究	500
田畑 仁	クラスターテクノロジー (株)		300

## 単分子素子集積デバイス分野

教授	川合 知二
助教授	松本 卓也
助手	谷口 正輝
研究員	高木 昭彦、ペリグリーノ ルカ

### a) 概要

単分子の物性計測を可能とする合成・測定技術を開発し、単一・小数分子系の新規物理化学現象を開拓する。分子スケールエレクトロニクスを見据えて、単一分子機能が発現する自己組織的デバイス構築に必要な要素技術の確立を行う。

次世代の新しいエレクトロニクスの担い手として、分子スケールデバイスが注目されている。分子の機能を引き出すには、分子を組織化することが必要である。この視点から 0.4nm 間隔のアドレスを持つ DNA 分子に着目し、その電子物性、構造をナノスケールで制御することで、ボトムアップ方式により分子エレクトロニクスデバイスへの展開を行っている。

また、ボトムアップ方式により作った分子組織体をマクロスコピックな電極に結合するためには、リソグラフィなどのトップダウンテクノロジーとの融合が必要である。さらに、表面や電極上における分子の構造や電子状態を知るには、走査プローブ顕微鏡の技術が必要である。本分野では、分子そのものだけでなく、これらの周辺技術まで含めた研究を展開している。

### b) 成果

#### ・点接触電流画像化原子間力顕微鏡を用いたDNAネットワークの電気伝導度測定

独自に開発した点接触電流画像化原子間力顕微鏡(ナノテスター)を用いて、湿度制御下におけるDNAネットワークの電気伝導度測定を行い、ナノサイズの空間分解能で電流画像を得ることに成功した。この方法を用いれば、バイオ分子をはじめとするソフトマテリアルの構造破壊を抑制しつつ電気的性質の測定をナノスケールで行うことができる。湿度0%では、検出可能な電流は検出できなかった。しかし、湿度60%の環境下では、DNAネットワークに沿った電流が検出された。

#### ・プリンティングによるトップコンタクト分子接合のための電極作製

ナノトランスファープリンティング法を用いて、分子エレクトロニクスのための電極作製法を開発した。剥離剤を用いることにより、表面修飾を一切行わないで金電極をモールドから酸化シリコン、マイカ、サファイアなど各種の基板上へ転写することに成功した。転写により作製した金電極の抵抗率は  $4 \times 10^{-6} \text{ cm}$  であった。この値はバルクの金の抵抗率  $2.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  に近く、極めて良質の金電極層が形成されたことがわかった。さらに、応用例として、カーボンナノチューブを用いた接合を形成した。さらに、接合界面やナノチューブの電位分布をケルビンフォース顕微鏡を用いて観測した。

#### ・分子デバイスの自己組織化配線法の開発

電極と分子の界面、および分子の構造を制御した状態で、分子をナノ電極間に配線することの困難さが、ナノ分子エレクトロニクスの発展の大きな障害になっている。我々は、電極と分子の界面、分子の構造、およびデバイス機能を制御することができる分子デバイスの配線法を開発に成功した。

我々の配線法は、異なる機能がプログラムされた3種類の分子(界面制御分子、構造制御分子、機能制御分子)を化学結合によりナノ電極間に逐次的につなげていく自己組織的手法である。我々は、2種類の機能制御分子を用いて、伝導ワイヤ(全分子長:20nm)と光でスイッチする分子デバイス(全分子長:30nm)のデモンストレーションを行った。伝導ワイヤでは、オーミックな電流-電圧特性が得られた。光スイッチングデバイスでは、異なる波長の光で、電流値を約20倍変調することができた。伝導度の温度依存性から、両デバイスともにホッピングが伝導機構である。この配線法は、分子デバイスの

機能を容易に制御することが出来ると期待される。

#### ・ ナノ空間における化学反応の電氣的検出

これまでの研究においては、分子自身の持つ興味深い特質、例えば化学反応による構造変化といったものが、分子の電気伝導にどのように影響していくか、またその変化を電氣的に検出することは可能なのかといった問題については、ほとんど研究がなされていなかった。

我々は、典型的な電子環状反応について、分子軌道計算によりその構造変化を求め、反応物から生成物までの各反応座標における分子構造・電気伝導特性について計算した。これらの計算結果より、分子の電気伝導の測定によって化学反応の追跡、及び化学反応の遷移状態が検出可能か否かを評価した。計算は、量子化学計算および平衡グリーン関数法を用いて行った。ヘキサトリエン 2,5 ジチオールから遷移状態を経てシクロヘキサジエン 1,4 ジチオールにいたる電子環状反応の場合、HOMO のエネルギー準位の変化が、電流の閾値となるバイアス電圧に影響することがわかった。また、定電圧での電流値の変化が測定可能な大きさで得られることを見出した。

#### [ 原著論文 ]

Directly Meso-Meso Linked Porphyrin Rings: Synthesis, Characterization, and Efficient Excitation Energy Hopping, Y. Nakamura, in-Wook Hwang, N. Aratani, Tae Kyu Ahn, Dah Mee Ko, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, Dongho Kim, and A. Osuka : J. Am. Chem. Soc., 127 (2005), 236-246.

Conductance Measurement of a DNA Network in Nanoscale by Point Contact Current Imaging Atomic Force Microscopy, A. Terawaki, Y. Otsuka, Heeyeon Lee, T. Matsumoto, Hid. Tanaka, and T. Kawai : Appl. Phys. Lett., 86 (2005), 113901-113903.

Giant *Meso-Meso*-Linked Porphyrin Arrays of Micrometer Molecular Length and Their Fabrication, N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Zin Seok Yoon, Dongho Kim, and A. Osuka : Chem. A-Euro. J., 11 (2005), 3389-3404.

Printing Electrode for Top-Contact Molecular Junction, K. Ojima, Y. Otsuka, T. Matsumoto, and T. Kawai : Appl. Phys. Lett., 87 (2005), 234110-1-234110-3.

Co-crystallization between a Thymine and Metal Complex by Triple Hydrogen Bonds, K. Adachi, M. Taniguchi, S. Kawata, and T. Kawai: Inorg. Chem. Acta., 358 (2005) 4563-4566.

Ambipolar Organic Field-effect Transistor Using Gate Insulator Hysteresis, E. Mizuno, M. Taniguchi, and T. Kawai : Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 143513-143515.

Approach to Electrical Conductance Spectroscopy of Chemical Reactions on Nano-Space, K. Yokota, M. Taniguchi, and T. Kawai: Chem. Phys. Lett., 410 (2005) 147-150.

Fabrication of DNA Nanofibers on a Planar Surface by Electrospinning, T. Takahashi, M. Taniguchi, and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L860-L862.

Electron-Molecular-Vibration Coupling for Small Polarons in DNAs, M. Taniguchi, and T. Kawai: Phys. Rev. E, 72 (2005) 061909-061913.

Characteristics of Electrochemical Transistors, M. Taniguchi, and T. Kawai, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 444 (2006) 61-66.

## [ 著書 ]

「走査型プローブ顕微鏡による計測」松本卓也、丸善：日本化学会編 第5版 実験化学講座 28巻 ナノテクノロジーの化学、(2005) 133-165

「有機・バイオ分子の解析」執筆分担:松本卓也 共編:重川秀実、吉村雅満、坂田亮、阿津璋、裳華房、実戦ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光 7・1節、(2005) 371-388

## [ 特許 ]

「微小電極製造方法及びその製造方法によって作製された微小電極」松本卓也、松井真二、中松健一郎、小嶋薫、川合知二、特願 2004-28256、国際出願番号 PCT/JP2005/005584

「探針装置」松本卓也、川合知二、特願 2004-188360、国際出願番号 PCT/JP2005/005583

「両極性有機電界効果薄層トランジスター及びその製造方法」川合知二、谷口正輝、水野江里子、福井育生、特願 2005-088914

## [ 国際会議 ]

Construction of Protein Biosynthesis Chip using Ribosome, \*T. Matsuura, Hiro. Tanaka, T. Matsumoto and T. Kawai, The 8<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces & Nanostructures / 13<sup>th</sup> International Congress on Thin Films, Stockholm International Fairs, Stockholm, Sweden, Jun. 19-23, 2005.

Tunneling Spectra for Single Molecules of HEX-Fluorescent Dye Attached to DNA Adsorbed on Cu (111) Surfaces, \*T. Kawahara, T. Takahashi, N. Kubo, Hiro. Tanaka, M. Taniguchi, T. Kawai, The 8<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces & Nanostructures / 13<sup>th</sup> International Congress on Thin Films, Stockholm International Fairs, Stockholm, Sweden, Jun. 19-23, 2005.

Chirality Inversion and Electric Conduction of Porphyrin/DNA Complex, \*C. Takatoh, T. Matsumoto, T. Kawai, T. Saitoh and K. Takada, The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, Jun. 26-30, 2005.

Self-assembly of Cysteine-modified Peptide Nucleic Acid on Gold Surfaces, \*T. Matsuura, K. Ojima, Hiro. Tanaka, T. Matsumoto and T. Kawai, The 11<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, Jun. 26-30, 2005.

Tunneling Conduction of Cytochrome c Molecules, \*T. Matsumoto, M. Kataoka and T. Kawai, The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, Jun. 26-30, 2005.

AFM Imaging of Ribosomes Lined on mRNA at Translation State, \*E. Mikamo, C. Takamori, H. Tanaka, T. Matsumoto and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Conductance Measurement of a DNA Network in Nanoscale by Point Contact Current Imaging Atomic Force Microscopy, \*T. Matsumoto, A. Terawaki, Y. Otsuka, H. Y. Lee, Hide. Tanaka and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Conduction Through Cytochrome c Molecules, \*T. Matsumoto, M. Kataoka and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Kinetic and Thermodynamic Control by Chemical Bond Rearrangement on a Si(001) Surface, C. Hamai, \*A. Takagi, M. Taniguchi, T. Matsumoto and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Nanobiotribology of RNA-Protein Complexes on Solid Surfaces, \*T. Matsuura, Hiro. Tanaka, T. Matsumoto and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Nanopatterning of Transition Metal Oxides by the Voltage-Biased Tip of an Atomic Force Microscope, \*L. Pellegrino, E. Bellingeri, I. Pallecchi, G. Canu, A.S. Siri, D. Marré M. Hirooka, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, Hide. Tanaka, T. Matsumoto, A. Takagi and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Observation of Various Porphynoids Adsorbed on a Substrate by Using AFM/STM, \*A. Takagi, N. Aratani, T. Matsumoto, A. Osuka and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Potential Mapping of Top-contacted Junctions: Molecules and Nanotransfer Printing Electrode, \*K. Ojima, K. Nakamatsu, Y. Otsuka, T. Matsumoto, S. Matsui and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Structure and Electrical Property of DNA Molecules Immobilized on Patterned Hydrophobic / Hydrophilic Surface, \*Y. Otsuka, K. Ojima, T. Matsumoto, H. Tabata and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Surface Potential and Capacitance Measurement of Molecules on Insulating Substrate, \*F. Yamada, A. Takagi, T. Matsumoto, Hide. Tanaka and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.



Tunneling Spectroscopic Study for the Fluorescein Derivatives Attached to Deoxyribonucleic Acid, \*T. Kawahara, Y. Nojima, Hiro. Tanaka, M. Taniguchi and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in Conjunction with 13<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, Jul. 3-8, 2005.

Surface Potential and Capacitance Image of Molecules on Insulating Substrates, \*T. Matsumoto, F. Yamada and T. Kawai, 8<sup>th</sup> International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Bad Essen, Germany, Aug.15-18, 2005.

Conductivity Measurement of Single/Small Number of DNA (Invited), \*T. Matsumoto, Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Hawaii, U.S.A., Aug. 28-31, 2005.

Electron-Molecular-Vibration Coupling for Small Polarons in Poly(dA)·Poly(dT) and Poly(dG)·Poly(dC), \*M. Taniguchi and T. Kawai, Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Honolulu, Hawaii, Aug. 28-31, 2005.

Printing Electrode for Top-Contact Molecular Junction, \*K. Ojima, K. Nakamura, Y. Otsuka, T. Matsumoto, S. Matsui and T. Kawai, Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Hawaii, U.S.A, Aug. 28-31,2005.

Conduction in Single/Small Number of Molecules Including DNA and Cytochrome c (Invited), \*T. Matsumoto and T. Kawai, The54<sup>th</sup> Fujihara Seminar, Tomakomai, Japan, Aug. 31- Sep.4, 2005.

Visualization of Nano-Scale Magnetic Structures of Magnetoresistive (La,Ba)MnO<sub>3</sub> and Granular Fe/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Frequency-Modulation Magnetic Force Microscopy (Invited), \*T. Matsumoto and T. Kawai, 6<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Maui, Hawaii, U.S.A., Sep. 11-16, 2005.

Fabrication of Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-Channel Structures by AFM Lithography and Applications to Nano FET Devices, \*L. Pellegrino, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, T. Yanagida, T. Matsumoto, Hide. Tanaka and T. Kawai, 12<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics, Boston, U.S.A., Oct. 2-5, 2005.

Conduction Through Cytochrome c Molecules, \*T. Matsumoto, M. Kataoka and T. Kawai, AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., Oct. 30-Nov. 4, 2005.

Potential Difference Mapping of Molecules and Particles on Insulating Substrate, \*F. Yamada, T. Matsumoto, H. Tanaka and T. Kawai, AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., Oct. 30-Nov. 4, 2005.

Surface Potential Mapping of DNA-protein Complex at Molecular Level, \*E. Mikamo, F. Yamada, T. Matsumoto and T. Kawai, AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., Oct. 30-Nov. 4, 2005.

Top-contact Junctions for Molecules Electronics: Nano-transfer Printing, \*K. Ojima, K. Nakamatsu, Y. Otsuka, T. Matsumoto, S. Matsui and T. Kawai, AVS 52<sup>nd</sup> International Symposium and Exhibition, Boston MA, U.S.A., Oct. 30-Nov. 4, 2005.

Electrical Detection of Chemical Reactions on Nano-Space, \*K. Yokota, M. Taniguchi and T. Kawai, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya, Japan, Nov. 14-17, 2005.

Fabrication of DNA Nanofibers by Electrospinning, \*T. Takahashi, M. Taniguchi and T. Kawai, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya, Japan, Nov. 14-17, 2005.

Immobilization of DNA Molecules on The Patterned Self-Assembled Monolayers and Electrical Properties of DNA molecules by Top-contacted Nanogap Electrodes, \*Y. Otsuka, T. Matsumoto, H. Tabata and T. Kawai, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Saitama (Omiya), Japan, Nov. 14-17, 2005.

Surface Potential and Capacitance Measurement of Molecules on Insulating Substrates Molecular Electronics, \*F. Yamada, A. Takagi, T. Matsumoto and T. Kawai, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Saitama (Omiya), Japan, Nov. 14-17, 2005.

Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Using Gate Insulator Hysteresis, \*M. Taniguchi, E. Mizuno and T. Kawai, 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” Fourth International Symposium, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Approach to Electrical Conductance Spectroscopy of Chemical Reaction on Nano-Space, \*K. Yokota, M. Taniguchi and T. Kawai, 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” Fourth International Symposium, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Fabrication of DNA Nanofibers by Electrospinning, \*T. Takahashi, M. Taniguchi and T. Kawai, 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” Fourth International Symposium, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Fabrication of Mn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-Channel Structures by AFM Lithography and Applications to Nano FET Devices. \*L. Pellegrino, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, T. Yanagida, T. Matsumoto, Hide. Tanaka and T. Kawai, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Toba, Japan, Nov. 18-19, 2005

Fabrication of Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanochannel Structures and Application to Nano FET Devices by AFM Lithography. \*Hide. Tanaka, L. Pellegrino, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, T. Matsumoto and T. Kawai, 2005 MRS(Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, USA, Nov. 28 – Dec. 2, 2005

Molecular Electronic Using Biological Materials (Invited), \*T. Matsumoto and T. Kawai, International Symposium on Molecular Scale Electronics (In conjunction with 6<sup>th</sup> Molecular Scale Electronics Workshop in Japan), Tsukuba, Japan, Dec. 5-6, 2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

松本 卓也 表面科学とナノテクノロジーに関する国際会議 (ISSS-4) プログラム委員  
松本 卓也 走査トンネル顕微鏡と周辺技術に関する国際会議 (STM05) プログラム委員  
松本 卓也 分子エレクトロニクス国際シンポジウム組織委員

## [ 国内学会 ]

応用物理学会	12 件
表面科学会	2 件
その他	9 件

## [ 取得学位 ]

修士 (基礎工学)

高橋 拓也	DNA の伸張法の開発と電気伝導
水野 江里子	有極性高分子 (CyEPL) を用いた有機 FET における極性反転に関する研究

修士 (理学)

野島 義弘	光スイッチングナノ分子素子の作製と光異性化反応の測定
-------	----------------------------

博士 (理学)

高東 智佳子	DNA を用いたポルフィリン分子配列とその電気物性に関する研究
大塚 洋一	ナノスケール電気伝導測定による DNA の電荷輸送特性に関する研究

## [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位 : 千円

基盤研究 (B) (2)

松本 卓也	ストロボスコピック・プローブ顕微鏡の開発と光電子移動の単分子レベル時間分解画像化	5,300
-------	--	-------

萌芽研究

松本 卓也	時間分解フォース検出による過渡的電荷生成のイメージング	1,300
-------	-----------------------------	-------

若手研究(B)

谷口 正輝	プログラムされた分子ワイヤの合成とナノ電極による電気伝導測定	800
-------	--------------------------------	-----

## [ 受託研究 ]

松本 卓也	独立行政法人科学技術振興機構	巨大ポルフィリンアレーメゾスコピック構造デバイス	1,100
-------	----------------	--------------------------	-------

## [ その他の競争的研究資金 ]

松本 卓也	独立行政法人科学技術振興機構、戦略的基礎研究	巨大ポルフィリンアレーメゾスコピック構造デバイス	11,000
谷口 正輝	信越化学工業株式会社	ポリマーFETの開発	2,000
谷口 正輝	関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団	インクジェットプロセスによる高移動度ポリマー電界効果トランジスタの開発	900

## 超分子プロセス分野

教授	笹井 宏明 (兼)
助教授	川井 清彦
助手	滝澤 忍

### a) 概要

実用的な高活性不斉触媒を開発することは、限りある資源を有効に活かし環境汚染物質の排出を最小限にとどめるために重要である。当研究分野では、新しい触媒的不斉合成法の開発とその反応メカニズムの解明に積極的に取り組み、酵素的な作用機序で働く多機能な不斉ナノ触媒の開発研究を行っている。現在、これら多機能不斉触媒の固定化、強固な不斉骨格を有する新規光学活性配位子および有機分子触媒のデザインを重点的に推進している。

また、生体分子の持つ超分子としての性質を利用し、DNA 内の電荷移動に基づいた DNA 光電荷分離系の構築、および DNA 内電荷移動の生物学的影響について研究を行っている。

### b) 成果

#### ・金属架橋型高分子触媒

触媒の回収や再利用が容易となる固定化触媒の開発は、環境調和型プロセスを構築する重要な研究課題となっている。しかし、例えば、ALB錯体のように複数の配位子を含む触媒をポリマー上に固定化するには、配位子の相対配置を適切に制御する新規な方法論が必要となる。そこで、複数の配位子を有する触媒の汎用性に富む固定化法として、金属架橋型高分子不斉触媒の開発研究を行っている。高分子の金属部位は、高分子構造の架橋部位と不斉触媒の活性中心の二つの機能を有する。有機溶媒に可溶性配位子からの金属錯体形成により触媒は固定化されるため、配位子間の距離及び相対配置は、均一系触媒と同一構造となり、高活性な固定化触媒が構築できる。今回、2種の異なる配位子BINOLおよびBINAP (又はMOP) が、6位で連結した新規不斉配位子をデザイン、合成した。本配位子を前周期遷移金属と後周期遷移金属と組み合わせて用いると、金属への配位能が異なるため、二種の金属を認識して金属架橋高分子が形成すると考えられる。実際、(S)-BINOL-(S)-MOPのTHF溶液に $\text{LiAlH}_4$ を加えると淡黄色溶液となり、次いで $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を加えるとTHFに不溶性赤色固体が析出した。尚、(S)-BINOLと(S)-MOP 1:1のTHF溶液に $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を加えても固体の析出はみられなかった。赤色固体の析出は、 $\text{LiAlH}_4$ と(S)-BINOL-(S)-MOPのOH基間でAl錯形成し、 $\text{PPh}_2$ 基部位でPdが架橋し、Al-Pd架橋高分子が形成したためと解釈できる。本架橋高分子は、THFに不溶性であることから濾過により回収、再利用可能な不斉触媒としても期待できる。

#### ・機能性球状粒子の効率的合成法の開発と機能評価

表層に不斉触媒能を有する球状粒子の効率的構築法の開発を検討した。界面活性モノマーの形成する球状ミセルを水中で重合反応により固定した。得られた球状ポリマーにBINOLを担持した結果、有機溶媒中で合成した直鎖型ポリマーよりも配位子の担持率は高く、その触媒活性も高かった。一方、金と硫黄の親和力を利用して、金属クラスター担持触媒を調製し、金属クラスターが固相触媒として十分機能することを明らかにした。これは金属クラスター担持BINOLの初めての合成及び反応例である。現在、開発した不斉有機分子触媒の球状ナノ粒子表層への固定化を検討している。

#### ・DNA 内電荷移動を利用した DNA 光電荷分離系の構築

DNAの酸化によりDNA中に生じた正電荷(ホール)が、DNAを長距離にわたり移動することが明らかになり、その生物学的影響、またDNAを材料として応用する観点から注目を集めている。これまでに我々は、核酸塩基の中で2番目に酸化電位の低いアデニン(A)連続配列上に生じたホールが、A間を高速で移

動することを明らかにした。この A 間の高速ホール移動を利用することにより、DNA 内において光電荷分離状態の生成が可能であることを報告した。本研究では、光電荷分離状態の生成を利用して、DNA 内の電荷移動速度の配列依存性を明らかにし、DNA 内のホール移動速度が塩基対間のプロトン移動に依存することを見出した。また、DNA 内光電荷分離状態の生成を、DNA 光センサーへと応用することを視野に入れ、光電荷分離状態をより高効率で生成するため、光増感剤、DNA 配列の最適化を検討した。光増感剤として光励起により非常に強い酸化力を示す Diphenylacetylene を用いることにより、逆電子移動速度の低下に基づき、最大 26% の量子収率で DNA 内光電荷分離を達成した。

・ DNA 内電荷移動の生物学的影響

光増感反応による DNA 酸化反応の効率は、速い逆電子移動のため一見非常に低いように思われるが、実際に損傷は起きている。我々はホール移動により生じる電荷分離状態が光増感 DNA 酸化損傷において重要な役割を果たすことを明らかにした。光増感剤として Naphthalimide を修飾した光励起により様々な電荷分離寿命を呈する DNA を合成し、レーザーフラッシュフォトリスを用いた電荷分離寿命の測定、および HPLC による DNA 損傷の定量を行った。DNA 損傷量は電荷分離状態の寿命によく一致し、ホール移動により  $G^{\bullet+}$  あるいは光増感剤ラジカルアニオンが水、酸素と反応する時間が稼がれ、DNA 損傷が引き起こされることがわかった。これにより、A 酸化に伴う A 間のホッピングによるホール移動が DNA 損傷を促進し、A 連続領域周辺の G が酸化のターゲットとなりうることが明らかになった。

[ 原著論文 ]

Spiro Crown Ethers Bearing (*S*)-1,1'-Spirobiindanes as Chiral Backbones, K. Yonezawa, M. L. Patil, H. Sasai, and S. Takizawa, *Heterocycles*, 66 [1] (2005) 639-644.

Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman Reaction, K. Matsui, S. Takizawa, and H. Sasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 [11] (2005), 3680-3681.

Micelle-Derived Polymer Supports for Enantioselective Catalysts, S. Takizawa, M. L. Patil, F. Yonezawa, K. Marubayashi, H. Tanaka, T. Kawai, and H. Sasai, *Tetrahedron Lett.*, 46 [7] (2005) 1193-1197.

Enantioselective Morita-Baylis-Hillman (MBH) Reaction Promoted by a Heterobimetallic Complex with a Lewis Base, K. Matsui, S. Takizawa, and H. Sasai, *Tetrahedron Lett.*, 46 [11] (2005) 1943-1946.

Fragmentation of Tertiary Cyclopropanol Systems Catalyzed by Vanadyl Acetylacetonate, M. Kirihara, M. Ichinose, Y. Ochiai, S. Takizawa, K. Okubo, R. Takizawa, H. Kakuda, and M. Shiro, *Tetrahedron*, 61 [20] (2005) 4831-4839.

Selective Guanine Oxidation by UVB-Irradiation in Telomeric DNA, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima : *Chem. Commun.* [11] (2005) 1476-1477.

Recognition of Substituted Cytosine Derivatives by the Base Pairing with Guanine Connected to Pyrene, T. Kawai, M. Ikegami, K. Kawai, T. Majima, Y. Nishimura, T. Arai : *Chem. Phys. Lett.* 407 [1-3] (2005) 58-62.

Contributions of the Distance-Dependent Reorganization Energy and Proton Transfer Process to Hole Transfer in DNA, T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima : *Chem. Eur. J.* 11 [13] (2005) 3835-3843.

Synthesis and Properties of Terthiophene Modified Oligodeoxynucleotides, K. Kawai, A. Sugimoto, H. Yoshida, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima : Bioorg. Med. Chem. Lett. 15 [20] (2005) 4547-4549.

Consecutive Adenine Sequences are Potential Targets in Photosensitized DNA Damage, K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Majima : Chem. Biol. 12 [9] (2005) 1049-1054.

Kinetics of Transient End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima : J. Am. Chem. Soc. 127 [38] (2005) 13232-13237.

Monitoring of Microenvironmental Changes in the Major and Minor Grooves of DNA by Dan-Modified Oligonucleotides, K. Kimura, K. Kawai, T. Majima : Org. Lett. 7 [26] (2005) 5829-5832.

#### [ 解説、総説 ]

Photosensitized One-Electron Oxidation of DNA, K. Kawai, T. Majima : Pure Appl. Chem. 77 [6] (2005) 963-975.

光増感 DNA 酸化損傷のメカニズムーその理解と医療への応用, 川井清彦 : 化学と工業, 58 [2] (2005) 125-128.

#### [ 著書 ]

Spectroscopic Investigation of Oxidative Hole Transfer via Adenine Hopping in DNA, K. Kawai, T. Majima, In *Charge Transfer in DNA*, H.-A. Wagenknecht, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, (2005) 117-132.

#### [ 特許 ]

光学活性スピロビスイソキサゾリン誘導体とその製造方法およびその金属錯体を用いた不斉触媒反応」 笹井宏明、脇田和彦、加藤孝浩、荒井緑、篠原俊夫、滝澤忍、特開 2006-76939

「光学活性スピロビスイソキサゾール誘導体およびその製造法、並びにその金属錯体を用いた不斉触媒反応」 笹井宏明、脇田和彦、加藤孝浩、荒井緑、篠原俊夫、滝澤忍、特開 2006-76915

「スピロキラル性を有する第4級アンモニウム塩およびその製造法、並びに該アンモニウム塩を用いた不斉触媒反応」 下元愛、米澤浩司、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-76911

「新規スピロ構造化合物とその製造法」 マヘッシュ エル パティル、シラムコッティ ベンカット ラクシュマン ラオ、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-76887

「スピロ骨格を持つキラルな相間移動触媒およびその製造法、並びにそれを用いた不斉触媒反応」 米澤浩司、下元愛、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-70001

「Novel organic molecular catalyst having binaphthol skeleton and processes for producing the same and application thereof」 Sasai Hiroaki, Takizawa Shinobu, Matsui Katsuya, Patent No. US 2006-009646

「ピナフトール骨格を有する新規有機分子触媒およびその製造法と応用」 笹井宏明、滝澤忍、松井嘉津也、特開 2006-28021

「不斉合成用触媒の製造方法」 柴崎正勝、笹井宏明、田原義博、特開 2005-028363

[ 国際会議 ]

Metal-Bridged Polymers as Highly Enantioselective Catalysts (Poster), \*S. Takizawa, H. Sasai, N. Inoue, D. Jayaprakash, The 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS13), Geneva, Switzerland, Jul. 17-21, 2005.

Dinuclear Vanadium Complexes with Dual Activation: Enantioselective Homolytic Coupling Reaction of 2-Naphthols (Poster), \*H. Sasai, H. Somei, Y. Asano, T. Yoshida, T. Katayama, S. Takizawa, The 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS13), Geneva, Switzerland, Jul. 17-21, 2005.

Development of Novel Chiral Ligands Bearing Spiro Skeleton (Oral), P. S. Koranne, T. Tsujihara, T. Shinohara, S. Takizawa, \*H. Sasai, Palermo, Italy, the 20th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Jul. 31-Aug. 5, 2005.

Novel Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction (Poster), \*K. Matsui, S. Takizawa, H. Sasai, The 3rd International Symposium on Integrated Synthesis 2005 (ISIS-3), Osaka, Japan, Sep. 30-Oct. 1, 2005.

Rational Design and Synthesis of Novel Chiral Spiro Type Ligands (Poster), \*P. S. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, S. Takizawa, H. Sasai, The 3rd International Symposium on Integrated Synthesis 2005 (ISIS-3), Osaka, Japan, Sep. 30-Oct. 1, 2005.

Multifunctional Asymmetric Organocatalyst (Invited), \*H. Sasai, The 10th International Chemical Conference in Taipei (ICCT10), Hsinchu, Taiwan. Oct. 28-30, 2005.

Development of Enantioselective Intramolecular Aminocarbonylation Catalyzed by Pd-SPRIX (Poster), \*T. Tsujihara, P. S. Koranne, J. Yogo, K. Wakita, T. Shinohara, M. A. Arai, T. Arai, S. Takizawa, K. Onitsuka, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Design and Synthesis of Novel Chiral Ionic Liquids with Spiro Skeleton (Poster), \*C. V. L. Rao, M. L. Patil, K. Yonezawa, S. Takizawa, K. Onitsuka, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Synthesis of Dendric Copper(I) Complex and its Reactivity Towards Dioxygen (Poster), \*R. N. Nadaf, D. Jayaprakash, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

A Rational Approach Toward the Development of Spiro Ligands (Poster), \*P. S. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, S. Takizawa, H. Sasai, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19,

2005.

Development of Functionalized Nanoparticles Towards Targeted Drug Delivery Systems (Poster), \*S. Takizawa, K. Tatematsu, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction (Invited), K. Matsui, K. Tanaka, S. Takizawa, \*H. Sasai, PACIFICHEM 2005, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Development of Novel Chiral Spiro-Type Ligands Bearing Isoxazoline/Isoxazole Rings (Invited), P. S. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, M. A. Arai, S. Takizawa, \*H. Sasai, PACIFICHEM 2005, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

New Concepts for Immobilization of Asymmetric Catalysts (Invited), \*H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Development and Applications of Metal-Bridged Polymers as Asymmetric Catalysts (Poster), S. Takizawa, \*N. Inoue, H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Development of Effective Enzyme Mimics Utilizing Dendrimers (Poster), \*D. Jayaprakash, R. N. Nadaf, H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Kinetics of End-to-End Contact of Single-Stranded DNA (Poster), \*K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, Fourth 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Mie, Japan, Nov.18-19. 2005.

Charge Transfer in DNA and Photosensitized DNA Damage (Poster), \*K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Majima, Fourth 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Mie, Japan, Nov.18-19. 2005.

Fluorescence Properties of 2-Aminopurine in Telomeric DNA (Poster), T. Kimura, \*K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, Fourth 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Mie, Japan, Nov.18-19. 2005.

Effects of Reorganization Energy and Proton Transfer on Hole Transfer in DNA (poster), \*T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, Fourth 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Mie, Japan, Nov.18-19. 2005.

Efficient Charge Separation in Diphenylacetylene-Modified DNA \*T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, Fourth 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" Mie, Japan, Nov.18-19. 2005.

Kinetics of end-to-end contact of single-stranded DNAs (Poster), \*K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Hawaii, USA, Dec.15-20. 2005.



Hole transfer in DNA and photosensitized DNA damage, \*K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Majima, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Hawaii, USA, Dec.15-20. 2005.

2-Aminopurine as a probe for DNA conformational transition (Poster), \*K. Kawai, T. Kimura, T. Majima, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Hawaii, USA, Dec.15-20. 2005.

### [ 国内学会 ]

動的錯体の自在制御化学 第4回公開シンポジウム	1 件
日本化学会年会	19 件
2005 年度第1回イオン液体研究会	1 件
有機金属化学討論会	2 件
Combinatorial Chemistry 研究会	1 件
複素環化学討論会	2 件
反応と合成の進歩シンポジウム	1 件
有機合成シンポジウム	1 件
生体機能分子の創製 第1回公開シンポジウム	1 件
光化学討論会	4 件

### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
特定領域研究 (2)		
笹井 宏明	新規エナンチオ選択的触媒反応を基盤とする効率的カスケード反応の開発	2,900
笹井 宏明	触媒活性部位での多元的協調作用を活用する人工酵素の開発	2,000

### [ 特別研究員奨励費 ]

笹井 宏明	スピロ骨格を有する新規不斉触媒の開発と応用	1,500
笹井 宏明	酵素機能の発現を志向する dendritic 固定化触媒の開発	800

### [ 受託研究 ]

(代表者として配分されたもの)	
該当なし	
(上記のほかに分担者として配分されたもの)	
該当なし	

### [ その他の競争的研究資金 ]

笹井 宏明	財団法人 山田科学振興財団	超酵素の創製を指向する新規有機分子触媒触媒の開発	2,000
滝澤 忍	科学技術振興調整	自己組織化による機能性ナノマテリアルの創製	19,390

		費若手任期付研究 員支援		
滝澤	忍	財団法人 上原記念生命科学財団	カスケード環化付加反応の開発と応用	3,400
滝澤	忍	21世紀COE若手研究(立松健司博士との共同研究)	多機能ナノ粒子の標的指向性ドラッグデリバリーシステムへの応用	2,000
川井	清彦	21世紀COE若手海外派遣助成	DNAナノ空間を利用した光電子移動の制御	600

## ナノバイオデバイス分野

教授 谷澤 克行  
助教授 岡島 俊英  
助手 中島 良介

### a) 概要

自然が作り出したナノバイオデバイスのナノ構造と機能の解析を詳細に行い、その精緻な作用メカニズムと設計指針を解明している。さらに、その成果にもとづいて、新規有用酵素の作製、ナノバイオデバイスを用いる超高感度バイオセンサーの開発、ナノマシンの創製などを目指している。

### b) 成果

#### ナノバイオデバイスの構造と機能の解析

銅含有アミン酸化酵素の反応阻害剤であるヒドラジンは、基質アミンと同様のメカニズムで TPQ に付加するが、基質アミンの C $\alpha$  位に相当する部位に窒素原子を持つため、以降の反応が進行せず安定な複合体を形成する。AGAO の活性中心構造に基づいた触媒機構を解明するため、3 種類のヒドラジン誘導体、ベンジルヒドラジン (BH)、4-ヒドロキシベンジルヒドラジン (4HBH)、及びフェニルヒドラジン (PH) について、AGAO との複合体の結晶を調製した。結晶顕微分光及び回折データを解析した結果、全ての場合においてヒドラジン-TPQ 複合体が形成されていることが判明した。通常、TPQ とヒドラジンの複合体は、SSB に類似したヒドラゾン型、または PSB に類似したアゾ型を形成する可能性がある。電子密度図 (Fo-Fc omit map) に対して、両者のモデルをあてはめることにより、阻害剤複合体がヒドラゾン型であることが判明した。また、触媒塩基 Asp298 側鎖カルボキシル基の酸素原子と複合体ヒドラゾンの N2 原子 (基質アミンでの C $\alpha$  に相当する) の距離は、PH は、BH および 4HBH に比べ、約 2 倍であった。ストップフロー法により、これらのヒドラジンと AGAO の複合体形成の速度論的解析を行った。その結果、いずれの場合も反応が二相性を持って進行した。BH および 4HBH の場合には、SSB 形成前の中間体、カルビノールアミン中間体の吸収スペクトルを初めて検出することができた。さらに、これらの阻害剤に対応するアミン基質について、前定常状態の速度解析を行った結果、プロトン引き抜き過程において、PH に対応するベンジルアミンの速度定数は、BH および 4HBH に対応する PEA およびチラミンに比べ、約 1/1000 の値を示した。Asp298 はプロトン引き抜き以外にも還元的半反の様々なステップにおいて重要な役割を果たしているため、ヒドラジン複合体構造における Asp298 の位置は、対応するアミンの反応性の違いをよく説明できるのではないかと考えられた。

#### ナノマシンとしての薬剤排出蛋白質

生物界には、生体異物排出ポンプと呼ばれる一群の膜輸送体が広く分布していて、細胞レベルにおける最も基本的な生体防御機構となっていることが近年注目されてきている。これらの排出ポンプは、ガン細胞や病原細菌の多剤耐性の原因となるばかりでなく、血液脳関門やその他の組織にも分布していて、さまざまな細胞機能を担っている。私たちは、2002年に世界に先駆けて大腸菌の持つ代表的多剤排出ポンプ AcrB の立体構造決定に成功した。これは、異物排出蛋白質として初めての結晶構造決定であった。そして本年は、AcrB の基質結合型結晶構造の決定に成功した。AcrB は 3 量体で機能しているのだが、この内の 1 分子に対して基質 1 分子が結合していた。残りの 2 分子には結合した基質は無く、それぞれ輸送中間状態に相当すると考えられた。今回の構造決定の成功により、3 量体の機能的回転という、膜輸送体としては全く新しい機構によって基質を排出していることが明らかとなった。

## [ 原著論文 ]

PKCepsilon-PKD1 Signaling Complex at Z-discs Plays a Pivotal Role in the Cardiac Hypertrophy Induced by G-protein Coupling Receptor Agonists, M. Iwata, A. Maturana, M. Hoshijima, K. Tatematsu, T. Okajima, J. R. Vandenheede, J. Van Lint, K. Tanizawa, and S. Kuroda: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 327 (2005) 105–113.

Nuclear-cytoplasmic Shuttling of a RING-IBR Protein RBCK1 and Its Functional Interaction with Nuclear Body Proteins, K. Tatematsu, N. Yoshimoto, T. Koyanagi, C. Tokunaga, T. Tachibana, Y. Yoneda, M. Yoshida, T. Okajima, K. Tanizawa, and S. Kuroda: *J. Biol. Chem.*, 280 (2005) 22937–22944.

Preparation and Characterization of Ca<sup>2+</sup>-free Methanol Dehydrogenase from *Hyphomicrobium denitrificans* A3151, M. Nojiri, D. Hira, K. Yamaguchi, T. Okajima, K. Tanizawa, and S. Suzuki: *Chem. Lett.*, 34 (2005) 1036–1037.

Cytoplasmic Tethering of a RING Protein RBCK1 by Its Splice Variant Lacking the RING Domain, N. Yoshimoto, K. Tatematsu, T. Koyanagi, T. Okajima, K. Tanizawa, and S. Kuroda: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 335 (2005) 550–557.

Re-investigation of Metal Ion Specificity for Quinone Cofactor Biogenesis in Bacterial Copper Amine Oxidase, T. Okajima, S. Kishishita, Y.-C. Chiu, T. Murakawa, M. Kim, H. Yamaguchi, S. Hirota, S. Kuroda, and K. Tanizawa: *Biochemistry*, 44 (2005) 12041–12048.

The Specific Delivery of Proteins to Human Liver Cells by Engineered Bio-Nanocapsules, D. Yu, C. Amano, T. Fukuda, T. Yamada, S. Kuroda, K. Tanizawa, A. Kondo, M. Ueda, H. Yamada, H. Tada, and M. Seno: *FEBS J.*, 2005, 272, 3651–3660.

Spatial Learning of Mice Lacking a Neuron-specific EGF Family Protein, NELL2, S. Matsuyama, N. Doe, N. Kurihara, K. Tanizawa, S. Kuroda, H. Iso, and M. Horie: *J. Pharmacol. Sci.*, 98 (2005) 239–243.

## [ 解説、総説 ]

セルフプロセッシング, 岡島俊英, 谷澤克行: 蛋白質科学 後藤祐児・桑島邦博・谷澤克行編, 化学同人, 京都, (2005) 351-362.

中空バイオナノ粒子を用いたピンポイント DDS の開発, 近藤昭彦, 黒田俊一, 谷澤克行, 妹尾昌治, 上田政和: *ケミカル・エンジニアリング*, 28 (2005) 351–356.

革新的なナノキャリア: 中空バイオナノ粒子による DDS, 近藤昭彦, 黒田俊一, 谷澤克行, 妹尾昌治, 上田政和: *バイオインダストリー*, 22 (2005) 22–27.

細胞および組織特異的遺伝子導入を可能にするバイオナノカプセル, 山田忠範, 妹尾昌治, 上田政和, 近藤昭彦, 谷澤克行, 黒田俊一: *生物工学会誌*, 83 (2005) 380–383.

## [ 特許 ]

「癌治療用薬剤及びその作製方法」妹尾昌治、多田宏子、福田隆之、黒田俊一、谷澤克行、近藤昭彦、

[ 国際会議の組織委員 ]

谷澤克行 International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors (組織委員・実行委員)

岡島 俊英 International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors (組織委員・実行委員)

[ 国際会議 ]

Active-site Structure of Copper Amine Oxidase Probed by Three Hydrazine Derivatives Reactive with the TPQ Cofactor (Oral), T. Murakawa, T. Okajima, M. Taki, Y. Yamamoto, S. Kuroda, H. Hayashi, and T. Tanizawa, International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors, Awaji, Hyogo, Japan, November 6–11, 2005.

Reaction Mechanism of Bacterial Copper Amine Oxidase: X-ray Crystal Structures of Catalytic Intermediates with Reduced Forms of the TPQ Cofactor (Poster), T. Okajima, T. Murakawa, S. Kuroda, and K. Tanizawa, International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors, Awaji, Hyogo, Japan, November 6–11, 2005.

Involvement of a Hypothetical [Fe-S]-binding Protein in the Biogenesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Poster), K. Ono, M. Tani, T. Okajima, D. Sun, V. L. Davidson, S. Kuroda, and K. Tanizawa, International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors, Awaji, Hyogo, Japan, November 6–11, 2005.

Involvement of a [Fe-S]-binding Protein in the Biogenesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Poster), T. Okajima, K. Ono, M. Tani, S. Kuroda, and K. Tanizawa, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Mitochondrial Transport is Regulated by FEZ1 in Neurites of NGF-differentiated PC12 Cells (Poster), J. Ikuta, A. Maturana, T. Fujita, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Nano-scale Structure of Copper Amine Oxidase Probed by Three Hydrazine Derivatives Reactive with the TPQ Cofactor (Poster), T. Murakawa, T. Okajima, M. Taki, Y. Yamamoto, S. Kuroda, H. Hayashi, and K. Tanizawa, Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Hepatitis B Virus Envelope pre-S Peptide as a Useful Human Liver-specific Homing Peptide (Poster), T. Kasuya, A. Ueda, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Cell Signaling Machineries of Novel Differentiation Factors for Neural Crest-derived Cells, NELL1 and NELL2 (Poster), N. Bokui, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Pinpoint Drug and Gene Delivery System Using ZZ-displaying BIO-nanocapsule and Targeting Molecular-fused IgG Fc Protein (Poster), H. Tono, H. Tada, A. Ueda, T. Kasuya, K. Tatematsu, T. Okajima, A. Kondo, M. Senno, M. Ueda, K. Tanizawa, and S. Kuroda, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18–19, 2005.

Involvement of a Hypothetical [Fe-S]-binding Protein in the Biosynthesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Invited), K. Tanizawa, Gordon Research Conference on Protein Derived Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 22–27, 2006.

Active-site Structure of Copper Amine Oxidase Probed by Three Hydrazine Derivatives Reactive with the TPQ Cofactor (Poster), T. Murakawa, T. Okajima, M. Taki, Y. Yamamoto, S. Kuroda, H. Hayashi, and K. Tanizawa, Gordon Research Conference on Protein Derived Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 22–27, 2006.

Involvement of a Hypothetical [Fe-S]-binding Protein in the Biosynthesis of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase (Poster), K. Ono, M. Tani, T. Okajima, D. Sun, V. L. Davidson, S. Kuroda, and K. Tanizawa, Gordon Research Conference on Protein Derived Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 22–27, 2006.

Reaction mechanism of bacterial copper amine oxidase: X-ray crystal structures of catalytic intermediates with reduced forms of the TPQ cofactor (Poster), T. Okajima, T. Murakawa, S. Kuroda, and K. Tanizawa, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Suita, Osaka, Japan, January 30–February 1, 2006.

#### [ 国内学会 ]

日本生化学会	3 件
SPring8 シンポジウム	1 件
日本分子生物学会	1 件
ナノテクノロジーセンター研究会	1 件
ビタミンB 研究委員会	2 件

#### [ 受託研究 ]

谷澤 克行	日本学術振興会	構造生物化学及び機能生物化学分野に関する学術動向の調査・研究	3,500
谷澤 克行	農業・生物系特定産業技術研究機構（生物系産業創出のための異分野融合研究支援事業 [異分野融合研究開発型]）	酵母由来中空バイオナノ粒子を用いる革新的超高感度バイオセンシング技術の開発	21,805
谷澤 克行	三菱電機株式会社（NEDO 基盤技術研究促進事業）	ゲノム研究成果産業利用のための細胞内シグナル網羅的解析技術	4,200
谷澤 克行	科学技術振興機構	医療に向けた化学・生物系分子を	11,950

戦略的創造研究推進事業 (CREST) 利用したバイオ素子・システムの  
創製：中空バイオナノ粒子を用い  
る遺伝子導入法の開発

[ その他の競争的研究資金 ]

谷澤 克行	ビタミンB研究委員会	ビルトイン型キノン補酵素に関する研究	250
谷澤 克行	財団法人 日本応用酵素協会	ペプチド・ビルトイン型キノン補酵素の生合成機構と触媒機能	1,000

## ナノシステム設計分野

客員教授 西谷 龍介 (平成 17 年 4 月 1 日～平成 17 年 6 月 30 日)

### a) 概要

ナノメータスケール科学では、そのシステムの内部構造とその物性を明らかにすること、すなわちナノスケール局所領域物性解析が不可欠である。そして、その構造と電子状態、光学特性などを関連させて理解することが、それらの状態の制御の基礎となる。本分野では、分子エレクトロニクス、分子発光素子の開発をめざし、特に金属表面での有機分子の電子状態、光学特性を解析するために、トンネル顕微鏡を用いたナノスケール発光スペクトル測定装置の開発、測定、解析を進めた。

### b) 成果

走査型トンネル顕微鏡と光学測定装置を組み合わせ、同期して動作させることにより、空気中での分子発光測定ができる装置を製作した。光学系の改良などにより、ナノメータ領域における極微弱光である分子からの発光スペクトル測定が可能となった。これを用いて、空気中で初めてポリフィリン分子の分子準位間発光のスペクトルが測定できた。この分子準位間スペクトルの測定は、今後ナノメータスケールでの分子同定技術の基礎となるものといえる。このナノメータ領域の分子発光を測定するためには、通常では極微弱である発光を増強する必要があり、本研究では、この分子発光を増強させる条件を研究し、基板の貴金属のプラズモン誘起電磁場による分子発光の増強が不可欠であることを、実験、理論の両面から解明した。

#### [ 原著論文 ]

Scanning Tunneling Microscope (STM)-Excited Molecular Fluorescence from Porphyrin Thin Films, Hongwen LIU, Ryusuke Nishitani, Yutaka Ie, Tatsuo Yoshinobu, Yoshio Aso and Hiroshi Iwasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L566-L569.

#### [ 国際会議 ]

Study of Porphyrin Molecules Adsorbed on Conductive Substrates by STL (Poster), \*H. W. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, T. Yoshinobu, Y. Aso and H. Iwasaki, third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium (ISCOE-2005), Shiga, March. 9-10, 2005

Plasmon-enhanced Molecular Fluorescence by Using a STM, \*H. W. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, M. Nowicki, T. Yoshinobu, K. Sudoh, Y. Aso, H. Iwasaki, Scanning Probe Microscopy, Sensors, and Nanotechnology, Cancun, Mexico, Jun. 5-8, 2005

Fluorescence of Porphyrin Thin Films on Conductive Substrates by STL, \*H. W. Liu, R. Nishitani, T. Yoshinobu, K. Sudoh, H. Iwasaki, Y. Ie and Y. Aso, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), Sapporo, July. 3-8, 2005



Alternate Current of STM for Organic Molecules Adsorbed Metal in Terms of Equivalent Circuit of STM, \*R. Nishitani, F. Begum and H. Iwasaki, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), Sapporo, July. 3-8, 2005

## ナノシステム設計分野

客員助教授

永石 隆二 (平成 17 年 4 月～平成 17 年 6 月)

### a) 概要

#### 「イオン液体のパルスラジオリシスに関する研究」

イオン液体とよばれる常温で溶融している塩が、一般化学の分野では注目されている。イオン液体は、蒸気圧がほぼゼロであることから、取り扱いが容易で安全性が高いため新しいナノ材料の創製への応用が期待できる。本研究では、パルスラジオリシス手法を用いてイオン液体中での溶媒和電子の挙動や反応特異性を明らかにする。

### b) 成果

ナノ秒パルスラジオリシス法を用いて水分制御した疎水性イオン液体中での溶媒和電子の光吸収スペクトルおよび反応特性を調べた。疎水性イオン液体中の水分量の減少や Eu(III)の溶解により、溶媒和電子の光吸収スペクトルが長波長側へシフトすることを観測するとともに、溶媒和電子の自己減衰定数が水分量に比例して減少することがわかった。また、ピコ秒パルスラジオリシスを用いて、初めてピコ秒時間領域内の溶媒和電子の生成過程が観測できた。

## ナノシステム設計分野

客員教授 末次 憲一郎 (平成 17 年 7 月 1 日～平成 17 年 9 月 30 日)

### a) 概要

高密度、高信頼性の環境調和エレクトロニクス実装技術を実現するための鉛フリーはんだ合金の開発研究を行った。現在、鉛フリーはんだとしては Sn-Ag-Cu 系合金が主流になっているが、多様な電気製品に鉛フリーはんだ実装技術を展開していくためには、さらに低融点を有するはんだ合金(低温はんだ)あるいは高融点を有するはんだ合金(高温はんだ)の開発が不可欠である。

従来、はんだ合金に用いる多元系合金の開発は試行錯誤を繰り返す方法で行われてきた。しかし、現在の産業界を取り巻く状況から考えると、このような従来手法で対応することは困難であり、学術的基礎に立脚した論理的な手法に基づく合金開発を行う必要がある。合金設計を行う理論的な手法として計算状態図(CALPHAD)を用いる方法が提案されているが、この方法では検討する合金系に適合する熱力学パラメータをあらかじめ測定してデータベース化しておく必要があるなどの問題があり、多元系合金の状態図を正確に再現できない場合もある。そこで、より簡便で信頼性のある多元系合金の設計手法の開発を行い、鉛フリーはんだ合金への適応を試みた。

### b) 成果

2 元系共晶合金を混合することにより形成される多元系合金に関する熱力学理論解析を行い、合金の融点に関する情報を理論的に予測できることを明らかにした。例えば、2 つの 2 元系共晶合金を混合することによって形成される 4 元系合金の液相線温度の組成依存性は、それぞれの共晶合金の共晶温度と含有率を用いた線形加算で表すことができる。この手法は、さらに高次の多元系合金系への適用も可能である。この熱力学モデル解析の結果をもとに種々の多元系合金の設計を試みたところ、低温から高温はんだに至る広範な合金の設計が可能であることが明らかになった。この方法により設計された鉛フリーはんだ合金の実用化が期待される。

## ナノシステム設計分野

客員助教授 上羽 牧夫 (平成 17 年 7 月 1 日～平成 17 年 9 月 30 日)

### a) 概要

液体や気体のような一様無秩序な状態から対称性の違う秩序状態、結晶へと相転移する物理的メカニズム及び結晶成長のダイナミクスを理解することは、ナノテクノロジーの様々な場面で重要である。また、結晶成長は自己組織化の典型的な例であり、その物理的メカニズムを理解することはボトムアッププロセスによりナノスケールからデバイススケールの構造形成を実現してゆくうえで重要である。そこで、結晶成長や熱緩和の過程での表面構造の時間発展について理論的な立場で研究を進めている。

主要な課題は、表面構造の熱緩和過程の S T M 観察結果を解析し、構造変化のメカニズムや律速過程を解明することである。

### b) 成果

SrTiO<sub>3</sub>(001) 表面において原子的に荒れた表面が熱緩和により平坦化するメカニズムについて議論した。表面平坦化過程のモンテカルロシミュレーションを行い、S T M 観察結果と比較することにより、構造緩和のダイナミクスについて詳細に考察した。

又、実際に結晶成長に携わる若い研究者・学生を対象として、①1 次相転移のダイナミクス(熱力学の復習)、②結晶表面の構造とラフニング転移、③核生成、④結晶成長機構、⑤拡散場中での形態形成、⑥表面でのメゾスコピックパターン形成という内容で、結晶成長の基礎について 3 回にわたって講義を行った。

## ナノシステム設計分野

客員教授 手老 省三 (平成 17 年 10 月～12 月)

### a) 概要

DNA は分子デバイスとして注目されており、また、生成したホールの挙動は DNA 鎖の解裂メカニズムの解明の上で重要な課題である。核酸塩基上のホール移動メカニズムとしては、超交換相互作用機構、熱励起ホッピング機構、ポーラロン機構などが提案されている。DNA は多くの水分子やイオンに囲まれており、ホール移動に伴う電荷の移動は、これらの水分子やイオンの再配向を引き起こす。したがって、環境や温度条件などの効果も非常に大きく、不明な点が多い。

真嶋哲朗教授との共同で、電子受容体を修飾した二重らせん DNA について、レーザー励起によって生成するスピン相関ラジカル対のダイナミクスと電子状態の解明を目的として研究を行った。電子受容体としてナフタルジイミドを用い、グアニン塩基の位置や数を制御した二重らせん DNA の合成を真嶋研究室で行った。これらの試料について、レーザー励起時間分解 EPR 測定を行い、光誘起電荷分離によって生成した電子とホールの直接観測を行い、その解析を行った。

### b) 成果

グアニン塩基の位置や鎖の長さを制御したナフタルジイミド修飾二重らせん DNA について、レーザー励起時間分解 EPR 測定を行い、励起一重項状態からの光誘起電荷分離によって生成するラジカル対の直接検出に成功した。測定は低温 (30 K) で、試料凍結状態で行った。ナフタルジイミド修飾基の選択的励起 (355 nm) により観測される EPR 信号は、E/A/E/A (E:発光, A:吸収) 型のスピン分極を示し、これは、ナフタルジイミド基の不對電子と核酸塩基のホールとのスピン相関ラジカル対に帰属される。信号はマイクロ秒オーダーの時定数で減衰し、カチオンラジカル信号がアニオンラジカル信号に比べて速く減衰する。これは、ホールの運動性を反映していると考えられる。アデニン-チミンのペアが 6 つ連結した DNA 鎖の 4 番目にグアニン-シトシン対およびオキソグアニン-シトシン対を置換した場合について、ラジカル対信号の減衰速度から電子-ホール再結合速度を求めた。オキソグアニンを含む系がもっとも再結合速度が遅く、核酸塩基の酸化電位を反映している結果が得られた。

共同研究成果

[研究発表]

S. Nakajima, K. Akiyama, K. Kawai, T. Takada, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, T. Majima,  
Time-resolved EPR Study of Photoinduced Radical Ion Pairs in Double Strand DNA,  
2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (2005, 10, 7-11, Busan, Korea).

K. Akiyama, K. Kawai, T. Takada, T. Ikoma, T. Majima, S. Tero-Kubota,  
Transient Radical Pair in the Photoinduced Electron Transfer Mediated by the Double Strand DNA  
XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry (2006, 4, 2-7, Kyoto, Japan).

中島悟、秋山公男、川井清彦、高田忠雄、生駒忠昭、真嶋哲朗、手老省三

DNA 中に生成するラジカルイオン対の時間分解 EPR による観測

日本化学会第 86 春季年会 (2005, 3, 27-30, 千葉)

## ナノシステム設計分野

客員助教授

羽島 良一 (平成 17 年 10 月～平成 17 年 12 月)

### a) 概要

「フェムト秒・アト秒ナノ空間反応解析のためのフェムト秒・アト秒電子線パルス発生」  
次世代極限ナノファブ리케이션を実現するため、微細加工の精度を決める超高速反応機構の解明が必要である。そのためにフェムト秒・アト秒極短電子線パルスの発生方法を開発する。

### b) 成果

フェムト秒・アト秒超短電子パルス発生には、電子ビームの低エミッタンス化や磁気パルス圧縮中高次効果によるパルス幅増大の補正もしくは低減する必要がある。そこで、レーザーフォトカソード RF 電子銃、ライナックでの電子パルスの非線形エネルギー変調による磁気パルス圧縮中 2 次効果の補正方法を考案した。

RF 電子銃ライナックにおける低エミッタンス電子線発生メカニズムを解明し、電荷量が 0.1nC のときフォトカソード RF 電子銃ライナックにおける最短 78fs の電子パルスが発生できることが分かった。また、磁気パルス圧縮器にスリットを設置することにより 3 次の高次効果を低減し、50 フェムト秒以下の電子パルスの発生方法を確立した。

## ナノシステム設計分野

客員教授 釘宮 公一 (平成 18 年 1 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日)

### a) 概要

ナノテクノロジーの安全性の見地から材料・デバイスの製造プロセスや特性評価に関する研究を行っている。主に環境調和型のナノ材料設計やデバイス設計の研究を行った。

### b) 成果

フラーレンやカーボンナノチューブを用いてナノデバイス設計を行う際に、これらのナノ材料の健康被害に関する研究はほとんど行われていない。これらのナノ材料の健康被害に関する情報を収集し、今後のナノ材料・デバイスの研究に対する提言を行った。

## ナノシステム設計分野

客員教授 黒岩 芳弘 (平成 18 年 1 月 1 日～3 月 31 日)

### a) 概要

リラクサー強誘電体は機能性材料として期待される非常に魅力的な物質群である。最近は、環境問題から鉛を含まないリラクサーの重要性が増してきた。我々は、鉛フリーでかつ同価数系のリラクサーについてリラクサー的性質が発現する機構を明らかにするために、 $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) の構造解析を SPring-8 で測定した粉末回折データを MEM/Rietveld 法で解析することにより電子密度レベルで行ってきた。

### b) 成果

すべての組成  $x$  に対して同じ cubic 型のペロブスカイト型構造となる 473 K において、温度因子の値を比較した。ちょうどリラクサー的振る舞いを示す  $x = 0.5$  の組成で温度因子に不連続な折れ曲がりを見出した。一方、同じく  $x = 0.5$  で Zr(Ti)-O 共有結合中点の電子密度が最大値を示すことも見出した。これらの特徴から、 $x = 0.5$  での結晶構造の競合が BZT におけるリラクサー的性質発現と関係していると考えられる。



# ナノ量子ビーム研究部門

## 概要

本研究部門は、量子ビームナノファブリケーション、ナノ量子ビーム開発、ナノビームプロセス、極限ナノ加工（学内兼任）、超高速ナノ構造（客員）の分野から成り、量子ビーム科学研究部門、加速器量子ビーム実験室と協力しながら研究を行っている。量子ビームは、ナノサイエンス・ナノテクノロジーの進展に重要な役割を果たすことが期待されている。そこで、電子線加速器からの短パルス電子線や陽電子ビーム、イオンビームおよび電子線露光機等のファブリケーション関連機器を駆使して、量子ビームによるナノサイエンス・ナノテクノロジーの総合的な展開を図っている。その特徴は、量子ビーム時間空間反応解析をはじめとした極限ナノ空間反応解析、陽電子ビームを利用したナノ構造解析、量子ビームによるプロセス開発にあり、トップダウン方式による極限ナノファブリケーションの実現や、新しいナノ量子ビーム科学の創出を目標としている。これらの研究を支えるために、量子ビームの高度化、測定手法の開発、支援機器の整備を分野間および部門間で協力しながら行っている。また、より成果を挙げるために、他大学、研究機関、民間企業との共同研究や国際的な共同研究も積極的に行っている。

## 成果

- ・ レーザーRF フォトカソード S バンドライナックの開発とフェムト秒超短パルス電子線の発生
- ・ 等価速度分光法によるフェムト秒パルスラジオリシスの研究
- ・ ダブルデッカー電子加速器の開発とアト秒パルスラジオリシスの研究
- ・ ナノ空間内の反応機構の解明
- ・ L バンド電子加速器の高性能化とナノ量子ビームの研究
- ・ 高強度低速陽電子ビームの生成
- ・ AMOC 法を用いた高分子内陽電子消滅過程に関する研究
- ・ 陽電子寿命測定法によるレジスト材料の放射線化学初期過程に関する研究
- ・ 単一粒子が引き起こす化学反応の特殊性とナノテクノロジー
- ・ 量子ビーム誘起反応を利用した単一分子物性の評価
- ・ 極限ナノビームプロセスの研究
- ・ レジストプロセスのモデリング化
- ・ プラズマによる極短パルス電子線の発生

## 量子ビームナノファブリケーション分野

教授	吉田 陽一
助手	楊 金峰
特任助手	近藤 孝文
大学院生	竹谷 孝司、菅 晃一、黒田 洋一、武本 将
学部学生	廣瀬 正佳、浅野 晃、井澤 晋也
事務補佐員	寺下 美絵

### a) 概要

量子ビームナノファブリケーション分野は、次世代極限ナノファブリケーションを実現するため、フェムト秒・アト秒という高時間分解能を持つパルスラジオリシスを開発し、時間空間反応解析を通して、量子ビーム誘起初期過程の本質を明らかにし、微細加工の精度を決めるナノ空間における反応機構の解明を行っている。

平成 17 年度には、フェムト秒やアト秒の時間領域内の反応機構を解明するために、レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックにおけるフェムト秒電子パルス発生メカニズムを理論的に解明し、100 フェムト秒以下（サブ 100 フェムト秒）の電子パルスの発生方法を確立した。

ライナックでのエネルギー変調と磁気パルス圧縮を組み合わせたフェムト秒電子パルスの波面制御技術を開発し、昨年度に引き続き、波面整形した電子パルスを用いて、サンプル中での光と電子の速度の違いによる時間分解能の劣化がない等価速度分光法パルスラジオリシスの開発を行った。また、電子パルスと分析光パルスの時間ジッターによる時間分解能の劣化を低減するために、フェムト秒ストリークカメラを利用した時間ジッター補正システムを導入し、パルスラジオリシス測定システムを開発を行った。

パルスラジオリシスの時間分解能をアト秒に向上するため、昨年度に提案したレーザー分析光パルスを使わない、1 台のライナックでツインライナックを実現するダブルデッカー電子ビーム加速器を用いてダブルデッカー電子ビームの発生実験を行い、ビームのエネルギー、エミッタンス、パルス幅などの性能評価を実施した。

### b) 成果

#### ・フォトカソード RF 電子銃ライナックにおけるサブ 100 フェムト秒の電子パルス発生研究

フェムト秒・アト秒電子線パルスを発生するためには、レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックおよび磁気パルス圧縮器におけるエミッタンス、空間電荷効果、磁気パルス圧縮器中の高次効果によるパルス幅増大の解明が必要である。特に、磁気パルス圧縮器における 2 次と 3 次効果は、フェムト秒・アト秒電子線パルスの生成には極めて問題となり、補正する必要がある。例えば、3 ps の電子パルスを圧縮すると、必要なエネルギー分散は 1 % となり、2 次効果による電子パルスの増大は約 180 fs となる。フェムト秒超短電子パルス発生には、2 次以上の高次効果を補正もしくは低減する必要がある。

そこで、我々はライナックでの電子パルスの非線形エネルギー変調による磁気パルス圧縮器中の 2 次効果の補正方法を考案した。シミュレーションにより、電荷量が 0.1 nC のときフォトカソード RF 電子銃ライナックにおいて最短で 78 fs の電子パルスが発生できることが分かった。そのとき、電子パルスには 3 次の高次効果が現れた。磁気パルス圧縮器中にスリットを設置することにより 3 次の高次効果を低減し、45 fs の電子パルスが発生できることが分かった。

#### ・等価速度分光法パルスラジオリシスの研究

昨年度のフェムト秒・アト秒時間分解能を実現するための等価速度分光法の開発に基づき、今年度は電子線パルスの波面制御技術を開発した。

サンプル中での光と電子の速度の違いによる時間分解能の劣化を防止するため、我々のグループは、電子線パルスと光パルスをサンプルの屈折率に応じて角度をつけてサンプルに入射する等価速度分光法を開発している。しかし、光と電子が同じ時間でサンプルを通過させるためには、電子線パルスの波面も同じ角度で曲げる必要がある。そこで、我々はライナックによるエネルギーと位相変調（エネルギーと位相の空間分布の傾き）を利用し、磁気パルス圧縮器の磁場強度の調整による電子線パルスの波面制御の方法を確立した。そうすることにより、サンプル中での光路長による時間分解能劣化を原理的にはゼロにまですることができると期待される。また、光路長も電子ビームの径に応じて大きくとることが可能であり、吸収強度も格段に大きくなる。電子線パルスの波面測定については、フェムト秒ストリークカメラを利用した電子線パルスの時間方向と波面が曲がる空間方向の2次元測定方法を考案し、来年度に取り込む予定である。

また、電子線パルスと分析光パルスの時間ジッターによる時間分解能の劣化を低減するために、フェムト秒ストリークカメラを利用した時間ジッター補正システムを導入し、パルスラジオリシス測定システムの開発を行った。すなわち、磁気パルス圧縮器から発生した電子線パルスがサンプルに入る前に空气中を通過する際、発生したチェレンコフ光をフェムト秒ストリークカメラに伝搬して測定する。一方、分析用のレーザー光をスプリッターにより分岐して光学遅延装置を通し、チェレンコフ光のタイミングと合わせて同じストリークカメラに入射する。測定したチェレンコフ光と分析用のレーザー光の時間間隔をパルスラジオリシスの時間データとして利用し、電子パルスと分析光パルスの時間ジッターによる時間分解能の劣化の低減を図る。阪大産研のサブピコ秒パルスラジオリシスの実験により、電子線パルスと分析光パルスの時間ジッターによる時間分解能の劣化を100 fsまで低減することが期待できる。

#### ・ダブルデッカー電子加速器の開発とアト秒パルスラジオリシスの研究

今年度は、ダブルデッカー電子加速器の性能評価を行い、ダブルデッカー電子ビームを用いたパルスラジオリシスの測定システムを構築した。

ダブルデッカー電子加速器の性能評価には、Qスキャン方法を用いて電子ビームのエミッタンスを測定し、第1番目の偏向電磁石とスクリーンの組み合わせによりビームのエネルギーとエネルギー分散を測定した。また、磁気パルス圧縮後、電子パルスが空气中を通る際に発生するチェレンコフ光をフェムト秒ストリークカメラで測定し、電子線パルス幅の測定を行った。電子線パルスの電荷量は、上のビームが0.47 nC、下のビームが0.65 nCであった。エネルギーは上下のビーム共に31.8 MeV、エネルギー分散の最小値は1.4%と得られた。規格化エミッタンスは、上のビームが2.5 mm-mrad、下のビームが3.6 mm-mradであった。そのエミッタンスの違いは、電荷量の違いによるものと考えられる。また、電子線パルス幅はフェムト秒ストリークカメラによる測定され、圧縮後の電子線パルス幅は400~500 fs (FWHM)であった。

電子ビームの性能として十分低いエミッタンスとエネルギー分散が得られた。また、等価速度分光法の利点の一つは低電荷量でも測定できることであるから、低電荷量にすることにより空間電荷効果を低減でき、サブ100 fs電子線パルスを発生できる見込みである。来年度から、空气中を通る際に発生するチェレンコフ光を利用して、ダブルデッカー電子ビームを用いたパルスラジオリシスの実験を行う予定である。

#### [ 原著論文 ]

Experimental Studies of Transverse and Longitudinal Beam Dynamics in Photoinjector, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida and S. Tagawa : Japn. J. Appl. Phys., 44(2005), 8702-8707.

Synchronization of femtosecond UV-IR laser with electron beam for pulse radiolysis studies, A. Saeki, T. Kozawa, S. Kashiwagi, K. Okamoto, G. Isoyama, Y. Yoshida and S. Tagawa : Nucl. Instrum. Meth. A, 546 (2005) 627-633.

Femtosecond single electron bunch generation by rotating longitudinal bunch phase space in magnetic field, J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa : Nucl.

Instrum. Meth. A, 556 (2005) 52-56.

Subpicosecond Pulse Radiolysis Study on Geminate Ion Recombination Process in n-Dodecane, Y. Yoshida, A. Saeki, T. Kozawa, J. Yang and S. Tagawa : Ultrafast Phenomena XIV, (Springer, Berlin, 2005) 479-481.

[ 国際会議 ]

Ultra-low emittance and ultrashort bunch electron sources (Invited), \*J. Yang, 36<sup>th</sup> ICFA Advanced Beam Dynamics Workshop, Uji Campus, Kyoto University, Japan, Oct. 17-21, 2005.

Development of Femtosecond and Atto-second Pulse Radiolysis by Using Laser Photocathode RF Gun S-Band Electron Linac, \*Y. Yoshida, J. Yang, and T. Kondoh, 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee, USA, May 16-20, 2005.

Experimental observation of a 100-femtosecond single electron bunch in photocathode linac with longitudinal emittance compensation technique, \*J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa, 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee, USA, May 16-20, 2005.

Generation of double-decker femtosecond electron beams in a photoinjector, \*J. Yang, Y. Kuroda, K. Kan, T. Kondoh, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa, 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee, USA, May 16-20, 2005.

An advantage of the equivalent velocity spectroscopy for femto second pulse radiolysis, \*T. Kondoh, J. Yang, T. Kozawa, S. Tagawa, H. Tomosada, and Y. Yoshida, 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee, USA, May 16-20, 2005.

Femtosecond pulse radiolysis study on primary process of radiation chemistry of polymer, Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida, T. Kozawa, S. Tagawa, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Study of spectrum and kinetic behavior of solvated electron in hydrophobic ionic liquid with controlling water content by pulse radiolysis, \*J. Yang, R. Nagaishi, T. Kondoh, Y. Yoshida, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Selective polymerization of 5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis[phenylcarbamate] (TCDU) crystals and concentration of the B-phase chain in TCDCU-1 crystals using the electron beam excitation, \*T. Kondoh, C. Itoh, J. Yang, Y. Yoshida, K. Tanimura, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

Experimental observation of 98-femtosecond single electron bunch in photocathode linear accelerator, \*J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, A. Yoshida, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Generation of a gradation electron beam pulse by a photo cathode RF gun LINAC for single

shot pulse radiolysis measurement, \*T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Kuroda, S. Takemoto, A. Asano, A. Yoshida, T. Yamamoto, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Femto-Second Bunch Length Measurement Using Spectral Broadening of Undulator Radiation, \*T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida, Y. Yoshida and a. Ogata, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Theoretical Description of Higher Order Effect Compensation in Magnetic Bunch Compressor for Femtosecond Electron Bunch Generation, \*K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida and Y. Yoshida, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Generation of double-decker electron beams for pulse radiolysis, \*Y. Kuroda, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida and Y. Yoshida, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Measurement System of Femtosecond Pulse Radiolysis based on femtosecond electron beam and femtosecond laser light, \*S. Takemoto, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida and Y. Yoshida, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Generation of femtosecond electron beam for ultrafast reaction analysis in nanofabrication, \*J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, A. Yoshida, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan.30-Feb.1, 2006.

Generation of 98-femtosecond single electron bunch in photocathode linear accelerator, \*Y. Yoshida, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006.

Femtosecond electron beam and ultrafast reaction analysis in nano-space, \*J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, A. Yoshida, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006.

Generation of a gradation electron beam pulse toward the intensity modified radiation therapy (IMRT), \*T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida, T. Yamamoto, Y. Yoshida and S. Tagawa, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006.

Study of beam dynamics in photocathode RF Linac and magnetic bunch compressor for femtosecond electron bunch generation, \*K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida, Y. Yoshida, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006.

A new picosecond pulse radiolysis based on a photocathode Linear accelerator, \*A. Asano, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida and Y. Yoshida, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006.

A concept of double-decker electron beam accelerator for atto/femtosecond reaction analysis, \*Y. Kuroda, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida, Y. Yoshida, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006.

### [ 国内学会 ]

先端放射線化学シンポジウム	2 件
日本放射線化学会	7 件
日本加速器学会	6 件
日本原子力学会	4 件
日本化学会	1 件
高周波電子銃研究会	7 件
TIARA 研究発表会	2 件

### [ 取得学位 ]

修士 (工学)

菅 晃一 フェムト秒・アト秒電子線パルス発生に関する研究

### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位： 千円

基盤研究 (A)

吉田陽一 サブフェムト秒・アト秒電子線励起時間分解吸収分光法の基礎研究 5,900

基盤研究 (C)

楊金峰 高速重イオンビーム励起時間分解吸収分光法の基礎研究 1,500

### [ 共同研究 ]

吉田 陽一	日本原子力研究開発機構 東海研究所	ナノストラクチャー内放射線誘起反応高時間分解測定
	日本原子力研究開発機構 東海研究所	パルスラジオリシス法を用いたイオン液体の研究
	日本原子力研究開発機構 高崎研究所	イオンビームによる超微細構造体の形成
	日本原子力研究開発機構 高崎研究所	イオンパルスラジオリシス法による中間活性種の挙動の解明
	住友重機械工業株式会社 放射線医学総合研究所 東京大学	フォトカソードRF電子銃と高品質電子ビームの開発 粒子線がん治療のためのビーム制御に関する研究 高輝度高速応答金属酸化物電子ビームモニターの開発

## ナノ量子ビーム開発分野

教授	磯山 悟朗 (兼任)
助教授	誉田 義英
助手	木村 徳雄

### a) 概要

本研究分野は、極限ナノ加工を実現するために必要な量子ビームの開発研究および新しいナノ計測手法の開発と利用法の研究を行うことを目的としている。具体的には、電子ライナックを利用した陽電子ビームの生成と材料科学への応用を行っている。陽電子は、物質内の空孔や自由体積に対し検出効率が高く、ナノスケールでの空孔サイズや分布を調べるための有効な手法と考えられている。特に低速陽電子ビームは、高分子などの薄膜に対してもこれらの情報を得ることができるので、その利用価値は高い。陽電子あるいは陽電子と電子が結合して束縛状態を形成しているポジトロニウムと物質との相互作用に関する理解を深め、高分子薄膜内の自由体積や表面・界面の評価を行い、これを新しい材料開発に役立てていこうとしている。このような研究を行うためには、高品質な陽電子ビームが必要であるため、これを可能とする電子ライナックを用いた大強度低速陽電子ビームの発生法の開発、及び陽電子ビームの利用法の開発研究を行っている。更に、これらの研究を進める実験装置を有する加速器量子ビーム実験室の管理・運営にも寄与している。

### b) 成果

#### ・Sバンドライナックの立ち上げ

従来から低速用電子ビームの発生に使用しているSバンドライナックは加速管を3本使用して代表的な電子エネルギーが150 MeVの加速器である。平成12年に高周波電源を共有するRF電子銃ライナックを併設するために、電源類の改良や設置場所の変更をした後、新しいライナックと共に立上を行っている。本年度もSバンドライナックに関し、クライストロン用モジュレーター電源に使用している直流高圧電源の出力電圧異常、電源内速断ヒューズの度重なる破損、導波管の蝋付け部からのリーク、導波管内での放電等のトラブルが発生し、これらの問題を解決した。高圧電源に関するトラブルの原因は電圧制御系のフィードバック回路に乗るノイズが原因であることがわかったため、接地系の配線のし直し、電源内ノイズ除去フィルターの改良や時定数を変更した結果、ヒューズが切れることはなくなり、安定に運転を行えるようになった。しかしまだノイズ対策が十分ではないため、今後全体の接地回路等を改良する必要がある。また、導波管のSF6ガスがリークする問題に関しては、前年度同様接着剤を用いて対応し、放電に関しては徐々に電圧を上げながら運転を行って対処した。

#### ・陽電子回折実験用モデレーターの設計

現在の陽電子ビーム発生装置にはビーム強度を上げる目的で大型のモデレーターが設置されており、ここで発生した陽電子は磁場でガイドされ、陽電子用実験室まで輸送されている。陽電子回折実験を行うためには非磁場環境下で高輝度陽電子ビームが必要である。磁場輸送系から引き出した後の陽電子ビームの高輝度化には陽電子特有の性質、即ち陽電子が物質(リモデレーター)に低エネルギーで注入された場合、注入面より再放出する割合が高く、この時の放出角度拡がり小さいという性質を利用する。この手法により低エミッタンス陽電子ビームを生成することができ、この時ビーム強度の減衰よりもエミッタンスの減少のほうが大きければ結果的に輝度が増大することになる。以前行った陽電子ビームの高輝度化実験では、陽電子ビームを磁場輸送系から引き出す効率が悪く、強度が低下したために回折実験を行なうまでには至らなかった。原因はモデレーターから輸送されてくる陽電子ビームのエミッタンスが大きいためと考えられるので、このエミッタンスを小さくするために、本年度再び陽電子発生部に対する考察を行った。

陽電子ビームが発生部からリモデレーターまで輸送される過程で正準角運動量は保存されるため、リモデレーターへの陽電子ビームの集束を良くするためには、モデレーター部の磁場はできるだけ小さく、且つ陽電子がモデレーターから放出される際、方位角方向の運動量を持たないほうがよい。このために

はモデレーターをカスプ磁場中に置き、更にモデレーターを同軸構造にするほうがよい（陽電子はモデレーターを構成するタングステン箔からほぼ垂直に放出されるため）。しかし、発生部の磁場を小さくすると磁気ミラーによる反射の影響が大きくなることが予想されるため、これを軽減するにはモデレーターからの引き出し電圧をある程度高くする必要がある。一方、磁場輸送系から陽電子を引き出し静電的にリモデレーター上へ集束させるためには、陽電子の輸送エネルギーを低く設定したほうが集束力を向上させる上で有利である。このように相反する条件の中から最適な構造を持つモデレーターを設計するために、シミュレーションを行った。シミュレーションは数層のタングステンアセンブリーから構成されたモデレーターをカスプ磁場中に置いた体系で行い、層の数、タングステン箔間隔、タングステン箔の傾き、磁場の強度、形状等をパラメーターとして最適形状を調べた結果、やはり磁気ミラーによる損失が極めて大きく、これを避けるために輸送磁場もできるだけ小さくすること、モデレーターと磁力線との配置の最適化が非常に重要であることがわかった。

#### ・陽電子消滅法を用いた燃料電池用高分子電解質膜に関する研究

燃料電池に使用される電解質膜に対しては、高発電効率、腐食に強く劣化し難いもの、安いもの、機械的強度の高い材料が求められている。中でもデュポン社のNafionが最もバランスの取れた良い膜とされているが、高価格であること、及び使用温度が低いことが難点であり、これに代わる高分子膜の開発が進められている。本研究では陽電子消滅法を用いて電解質膜の構造評価、劣化の評価を行うことを計画している。電解質膜に主として使われているパーフルオロ型の骨格にはスルホン酸基がついており、官能基が陽電子消滅過程に与える影響を考慮する必要がある。このため、陽電子寿命測定に加え、AMOC法等を用いることで、陽電子寿命スペクトルを構成している3つの陽電子の消滅過程（*p*-Psとなって消滅、 $e^+$ のまま消滅、*o*-Ps形成後ピックオフ消滅）に対応して、相手電子の運動量（ここではSパラメーターとして表現）を分けて考えることが可能となる。これにより陽電子が例えばスルホン酸基付近で消滅しているのかどうか、劣化に伴う周辺構造の変化などを調べることができると考えられる。今後次に示すような計測を行っていく予定である。

電解質膜の構造評価については、官能基の分布、密度を変化させることで、陽電子寿命との相関を調べる。また、含水量を評価するためには電解質膜内での水を検出する必要があり、AMOC法による水の評価の可能性も調べる。更に、発電効率向上のために、空隙サイズと実際のプロトン移動との相関、水分占有率と空隙サイズとの関係、温度を変化させ、分子運動と空隙との関係等を調べる。一方、構造変化や不純物吸着に伴うPs生成量の変化や寿命の変化から、イオン交換膜の劣化の過程も推察する。

#### ・高分子中の官能基がポジトロニウム生成に与える影響に関する研究

一電子付加によるハロゲン化アルキルの炭素—ハロゲン（C-X）結合の還元的解離は解離型電子移動反応の一番簡単な反応系である。このような還元的解離反応は電子線レジスト材料中でも起こり、機構的解明が重要である。近年、この反応の反応動力学が理論計算によって求められ、反応が極短時間（ $10^{-13}$  s）に完結することが報告されている。しかし、このような極短時間の実時計測は現段階では非常に難しい。

近年、陽電子寿命測定法が高分子材料中のナノ空孔の測定に利用されている。ポジトロンを物質中に照射すると、電子線照射の場合と同様にイオン化が起こり、電子と陽イオンを生成する。熱化したポジトロンがこの二次電子を捕捉することによってポジトロニウム（Ps）生成する。このPsの生成過程は、電子と陽イオンの再結合やハロゲン化アルキルによる電子捕捉反応と競争的に起こる。Psの生成時間が数ピコ秒（ $10^{-12}$  s）であることから、再結合や電子捕捉反応と競争的に起こるPsの生成量を測定することによって、二次電子の電子捕捉剤に対する反応性を推測することができる。

上記の観点から、本研究では、塩化ビニル（ $-(CH_2-CHCl)_n-$ ）およびポリスチレンの4-クロロメチル誘導体（ $-(CH_2-CH(C_6H_4Cl))_n-$ ）について検討し、これらのポリマー中に生成するオルト-Ps（*o*-Ps）の生成量に対する塩素の影響を検討した。測定結果は、これらのポリマー中で*o*-Psの生成量の大きな低下を示した。特に、ポリスチレンの4-クロロメチル誘導体でPsの生成に対する抑制効果が顕著であった（無置換のポリスチレン中での生成量の10%以下）。この結果は、電子と親イオン再結合が $\sim 1$ nsで起こることを考えると、電子は主に4-クロロベンジル基によって捕捉され、その過程がPsの生成過程（数



ピコ秒) よりも非常に速いことを示し、ベンジル基への電子付加が Ps の生成よりも 1 桁以上 ( $10^{-13}$  s) 早いことを示唆する。これらの結果は、陽電子寿命測定法が凝縮相での放射線化学初期過程、すなわち、凝縮系での二次電子の反応性を研究するのに有効であることを示している。さらに、ポリスチレンとその誘導体はネガ型電子線レジスト材料であり、とくに 4-クロロメチル誘導体が高い架橋効率を示すことが知られており、本研究の結果ともよい相関を示している。

#### [ 国際会議 ]

Study of annihilation processes of positrons in polystyrene related polymers, Y. Honda, T. Shimada, M. Tashiro, N. Kimura, Y. Yoshida, G. Isoyama, S. Tagawa, 8<sup>th</sup> International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, September 5-10, 2005, Coimbra, Portugal.

Study of Annihilation Processes of Positrons in Polymers, Y. Honda, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa, S. Nishijima, S. Takeda, 4<sup>th</sup> 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium. November 18-19, 2005, Toba, Japan

#### [ 国内学会 ]

リニアック技術研究会

2 件

## ナノビームプロセス分野

教授 田川 精一（兼任）  
助教授 関 修平（2006年2月まで）  
助教授 古澤 孝弘

### a) 概要

ナノビームプロセス分野は電子、イオン、光子等の集束性に優れた量子ビームを用いたナノテクノロジープロセスの研究・開発を行っている。トップダウン型ナノテクノロジーの代表であるリソグラフィは現在 100 nm 以下の加工が可能なレベルに到達しているが、本研究分野では、さらなる高解像化を目指すため、極限ナノビームプロセスの追求と、その展開を目的に研究を行っている。ナノビームが微小空間内で引き起こす現象は物理・化学的に興味深いだけでなく、今後のトップダウン型ナノテクノロジーの進展のため、解明されなければならない必須項目である。さらに、ナノテクノロジーの発展のためにはトップダウン型ナノテクノロジーとボトムアップ型ナノテクノロジーの融合が必要不可欠であり、本研究分野では両者の融合を念頭に極限ナノビームプロセスの展開を目指した研究を進めている。

### b) 成果

#### ・分子ナノワイヤーの電子構造と物理的特性

飽和高分子ながら分子内に広がった共役系を有すると考えられるポリシラン・ポリゲルマンは、その特有の電子光学特性から多くの注目を集めている。このような共役系高分子の物理的特性を改善するため共役系骨格の電子構造の研究を行っている。

#### ・化学増幅型レジストの反応機構

次世代電子ビーム・X線用レジストとして開発が進められている化学増幅型レジストの放射線反応過程を、パルスラジオリシス法および電子ビーム露光後の分光分析により調べ、酸発生機構における酸発生効率および高分子マトリクス中でのプロトン移動の高分子構造依存性を明らかにした。

#### ・荷電粒子による一次元ナノワイヤーの形成

荷電粒子ビームの全く新しい応用形態として、これらビームによる高密度エネルギー付与・励起を利用し、新しいナノスケール素子の形成手法を提案した。特に高分子中にイオンビームが入射した際、飛跡に沿ってトラック構造と呼ばれる非常に高密度の反応中間体集合が形成され、ここでの特殊な物理化学反応から、トラック外部には全く影響を与えずに元の形質を維持したまま、非常に微細な空間領域にのみ新しい微細構造体を形成すると同時に、極めて高度にサイズ・構造制御されたナノ構造集合体の形成に成功した。

#### ・ナノエレクトロニクス材料からのアウトガス生成機構

ナノエレクトロニクス用材料であるレジストからのアウトガスはフォトリソグラフィシステムの光学素子に付着し、システムに重大なダメージを与える。これは、次世代フォトリソグラフィにおいてもっとも重大な問題となっている。この問題を解決し、汚染のないレジスト材料開発のための設計指針を得るためレジストの分子構造とアウトガスの関係を質量分析器と用いて調べた。

#### ・微細加工材料のナノ空間内での量子ビーム誘起反応種の三次元ダイナミクス研究

電子線リソグラフィはトップダウン型ナノテクノロジーにおいてもっとも解像度が高い加工システムである。微細加工材料においてパターン形成に利用される短寿命中間活性種のナノ空間内での三次元空間分布とその経時変化を解明することにより、微細加工材料の限界解像度と反応機構が密接に関係し

ていることを明らかにした。

[ 原著論文 ]

Proton and anion distribution and line edge roughness of chemically amplified electron beam resist, Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, Akinori Saeki and Seiichi Tagawa : J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 2716-2720.

Study on acid generation from polymer, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Atsuro Nakano, Kazumasa Okamoto, Seiichi Tagawa, Tomoyuki Ando, Mitsuru Sato and Hiroji Komano : J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 2728-2732.

Resist Thickness Effect on Acid Concentration Generated in Poly(4-hydroxystyrene) Film upon Exposure to 75 keV Electron Beam, T. Shigaki, K. Okamoto, T. Kozawa, H. Yamamoto and S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L1298-L1300.

Dependence of Acid Yield on Acid Generator in Chemically Amplified Resist for Post-Optical Lithography, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai and H. Nemoto : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5832-5835.

Potential Cause of Inhomogeneous Acid Distribution in Chemically Amplified Resists for Post Optical Lithography, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Atsuro Nakano, Kazumasa Okamoto, Seiichi Tagawa, Tomoyuki Ando, Mitsuru Sato and Hiroji Komano : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5836-5838.

Synchronization of femtosecond UV-IR laser with electron beam for pulse radiolysis studies, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, Shigeru Kashiwagi, Kazumasa Okamoto, Goro Isoyama, Yoichi Yoshida and Seiichi Tagawa : Nucl. Instrum. Meth. A, 546 (2005) 627-633.

Basic Aspects of Acid Generation Process in Chemically Amplified Electron Beam Resist, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa : J. Photopolym. Sci. Technol., 18 (2005) 471-474.

Effects of Dielectric Constant on Acid Generation in Chemically Amplified Resists for Post-Optical Lithography, Takahiro Kozawa, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki and Seiichi Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 3908-3912.

Multi Spur Effect on Decay Kinetics of Geminant Ion Recombination using Monte Carlo technique, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, Yoichi Yoshida and Seiichi Tagawa : Nucl. Instrum. Meth. B, 234 (2005) 285-290.

Reaction Mechanisms of Brominated Chemically Amplified Resists, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Atsuro Nakano, Seiichi Tagawa, Tomoyuki Ando, Mitsuru Sato and Hiroji Komano : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L842-L844.

Nanopatterning of polyfluorene derivative using electron-beam lithography, Y. Doi, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Seki, K. Okamoto, T. Kozawa and S. Tagawa : J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 2051-2055.

Requirements for Laser-Induced Desorption/Ionization on Submicrometer Structures, S. Okuno, R. Arakawa, K. Okamoto, Y. Matsui, S. Seki, T. Kozawa, S. Tagawa and Y. Wada : *Anal. Chem.*, 77 (2005) 5364-5369.

Study of Transport Properties in Fullerene-Doped Polysilane Films using Flash Photolysis Time-Resolved Microwave Technique, A. Acharya, S. Seki, A. Saeki, Y. Koizumi, and S. Tagawa : *Chem. Phys. Lett.*, 404 (2005) 356-360.

Effect of Substituents on Charge Carrier Dynamics in Thiophene Oligomers, A. Acharya, Y. Koizumi, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, Y. Ie, and Y. Aso : *J. Photochem. Photobiol. A*, 173 (2005) 161-168.

Increase of Mobility of Photogenerated Positive Charge Carriers in Polythiophene, A. Saeki, S. Seki, Y. Koizumi, T. Sunagawa, K. Ushida, and S. Tagawa : *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 10015-10019.

Etching Efficiency of Polymethacrylates for Monochromatic Low Energy Ion Beams, S. Seki, S. Kawachi, S. Tagawa, A. Egami, K. Kurihara, M. Nakamura, and H. Itoh : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 18 (2005) 255-256.

Formation of Nanowires Based on  $\pi$ -Conjugated Polymers by High-Energy Ion Beam Irradiation, S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, and S. Tagawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 5839-5842.

Correlation between Edge Roughness of Nanostructures and Backbone Configuration of Polymer Materials, S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, and M. Sugimoto : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 18 (2005) 449-450.

Fluoropolymer Outgassing in Focused Ion Beam Micromachining, Y. Matsui, S. Seki, and S. Tagawa : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 18 (2005) 501-502.

Photogeneration of Charge Carriers and Their Transport Properties in Poly[bis(p-n-butylphenyl)silane], A. Acharya, S. Seki, Y. Koizumi, A. Saeki, and S. Tagawa : *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 20174-20179.

Effects of Backbone Configuration of Polysilanes on Nanoscale Structures Formed by Single-Particle Nanofabrication Technique, S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, S. Tagawa, H. Shibata, M. Sugimoto, K. Jimbo, I. Hashitomi, and A. Koyama : *Macromolecules*, 38 (2005) 10164-10170.

Mobilities of Charge Carriers in Dendrite and Linear Oligogermanes by Flash Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity Technique, S. Seki, A. Acharya, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Tagawa, and K. Mochida : *Chem. Lett.*, 34 (2005) 1690-1691.

Nanowires with Controlled Sizes Formed by Single Ion Track Reactions in Polymers, S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, and S. Tagawa : *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 233119.

Basic Aspects of Acid Generation Processes in Chemically Amplified Resists for Electron Beam Lithography, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa : Advances in Resist Technology and Processing XXII (2005) 361-367.

Deprotonation mechanism of poly(4-hydroxystyrene) and its derivative, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, H. Nemoto and T. Shimokawa : Advances in Resist Technology and Processing XXII, (2005) 1034-1039.

#### [ 総説、解説 ]

リソグラフィーの最近の話題ーナノリソグラフィーの実現に向けてー, 古澤孝弘、田川精一, 放射線化学, 79 (2005) 3-8.

化学増幅型レジストの反応機構と感度・解像度, 古澤孝弘、田川精一, シリコンテクノロジー, No.72(2) (2005) 39-42.

イオンビームを用いたナノワイヤーの形成, 関 修平、佃 諭志、田川 精一, 放射線と産業, 105 (2005) 19-23.

Control of Nano-Step Structures on Sapphire Wafer Surface by Focused Ion Beam Processing, A. Takeuchi, T. Kotaki, K. Koyama, K. Sunakawa, Y. Yaguchi, Y. Matsui, M. Murasugi, S. Seki, S. Tagawa, W. Hara, and M. Yoshimoto, J. Ceramic Soc. Jpn., 113 (2005) 478-483.

Subpicosecond Pulse Radiolysis Study on Geminate Ion Recombination Process in n-Dodecane, Yoichi Yoshida, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, Jinfeng Yang and Seiichi Tagawa, Ultrafast Phenomena XIV, eds. T. Kobayashi, T. Okada, T. Kobayashi, K. A. Nelson and S. De Silvestri (Springer, Berlin, 2005) 479-481.

“高分子の架橋と分解”, 関 修平 分担執筆, CMC 出版, 東京 (2005).

“光応用技術・材料総覧”, 関 修平 分担執筆, 産業技術サービスセンター, 東京 (2005).

#### [ 国際会議 ]

Acid generation processes in aromatic polymers for chemically amplified electron beam and EUV lithography, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato and H. Komano, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Femtosecond Pulse Radiolysis Study on Primary Process of Radiation Chemistry of Polymer, Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondo, A. Yoshida, T. Kozawa and S. Tagawa, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Nanopatterning of Polyfluorene Derivative Using Electron Beam Lithography, Y. Doi, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Seki, K. Okamoto, T. Kozawa and S. Tagawa, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Nanospace and picosecond reactions of resists for EUV and electron beam lithographies, S. Tagawa and T. Kozawa, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Dependence of acid yield on resist thickness in chemically amplified electron beam resist, T. Shigaki, K. Okamoto, T. Kozawa, H. Yamamoto and S. Tagawa, Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf., Tokyo, Japan, Oct. 26-28, 2005.

Proton and Anion Distribution and Line Edge Roughness of Chemically Amplified Electron Beam Resist, T. Kozawa, H. Yamamoto and S. Tagawa, 49th EIPBN, Florida, USA, May 31-June 3, 2005.

Study on Acid Generation from Base Polymer, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato and H. Komano, 49th EIPBN, Florida, USA, May 31-June 3, 2005.

Basic aspects of acid generation processes in chemically amplified resists for electron beam lithography, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa, SPIE 30th Int. Symp. Microlithography, San Jose, California, USA, 27 Feb-4 Mar, 2005.

Deprotonation mechanism of poly(4-hydroxystyrene) and its derivative, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, H. Nemoto and T. Shimokawa, SPIE 30th Int. Symp. Microlithography, San Jose, California, USA, 27 Feb-4 Mar, 2005.

Photoinduced Charge Transfer of DNA in Organic Solvent by Time-Resolved Microwave Conductivity, R. Yamagami, K. Kobayashi, A. Saeki, S. Seki, and S. Tagawa, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Delocalization of Charge Carriers on Oligofluorene Backbone, Yoshiko Koizumi, Shu Seki, Akinori Saeki, Seiichi Tagawa, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Mobility and dynamics of charge carriers in polythiophene- tetracyanoethylene blend films studied by microwave technique, A. Saeki, S. Seki, Y. Koizumi, T. Sunagawa, K. Ushida, and S. Tagawa, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Charge Carrier Mobility on Isolated Si Chains by Pulse-Radiolysis and Flash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity and Transient Absorption Spectroscopy Measurement, Shu Seki, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, Anjali Acharya, Seiichi Tagawa, Ferdinand C. Grozema, Luis P. Candeias, John M. Warman, Laurens D.A. Siebbeles, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Nanowire Formation by Non-Homogeneous Crosslinking in Ion Tracks, Shu Seki, Satoshi Tsukuda, Kensaku Maeda, Akinori Saeki, Seiichi Tagawa, Hiromi Shibata, Masaki Sugimoto, Koichi Jimbo, Isao Hashitomi, Akira Kohyama, PACIFICHEM2005, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Cross-Linked Silicon Based Polymer Nanowire Formation by High Energy Charged Particles, S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, M. Sugimoto, 14th International Conference on Surface Modification of materials by Ion Beams, Kusadasi, Turkey, Sep. 4-10, 2005.

Nanowires with Freely Controlled Sizes Formed by Single Ion Track Reactions in Controlled Sizes Formed by Single Ion Track Reactions in Polymers, S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, 14th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, Kusadasi, Turkey, Sep. 4-10, 2005.

[ 特許 ]

“イオンビーム照射によるセラミックナノワイヤーの製造法”, 関 修平, 佃 諭志, 田川 精一, 杉本雅樹, 吉川 正人, 特願 2005-269602.

“An improved organic light emitting diode, an improved organic light emitting diode for tunig the white emission and a process for fabrication thereof”, A. Sharma, M. Katiyar, D. Gupta, S. Seki, and S. Tagawa, Indian Patent Application No. 1532/DEL/2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

古澤 孝弘 19th Microprocess and Nanotechnology Conference (論文委員)

[ 国内学会 ]

日本放射線化学会	7 件
応用物理学会	6 件
日本化学会	6 件
日本原子力学会	5 件
日本高分子学会	4 件

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

基盤研究(S)

田川 精一	フェムト秒パルスラジオリシス法によるナノ時空間反応プロセスの解明ーナノスケール量子ビーム利用の新展開ー	23,900
-------	---	--------

若手研究 (A)(2)

関 修平	一つの粒子が引き起こす化学反応を用いたナノ構造体の形成と特性	12,870
------	--------------------------------	--------

萌芽研究

関 修平	孤立したナノ構造体・分子素子の電極レス伝導度評価技術の開発	500
------	-------------------------------	-----

若手研究(B)(2)

古澤 孝弘	フェムト秒パルスラジオリシスによる極限ナノビームプロセスの創生	1,200
-------	---------------------------------	-------

[ 受託研究 ]

田川 精一	技術研究組合超先端電子技術開発機構 (ASET)	化学増幅レジストの反応機構の研究
田川 精一	半導体先端テクノロジー(Selete)	ArF 液浸用レジストに関する研究
田川 精一	(株)半導体先端テクノロジーズ (SELETE)、東京応化工業(株)	高感度 EPL 用電子線レジスト開発に関する研究
田川 精一	(株)三菱瓦斯化学	ArF フォトリジストに関する基礎研究
田川 精一	原子力安全基盤調査研究	放射線化学の最先端の研究を基盤とした安心安全の確保のための目に見える線量計材料の開発

田川 精一 (株) インテル

化学増幅 EUV レジスト中で生成される酸のナノスケール分布形状



## 超高速ナノ構造分野

外国人客員助教授

Mohamed El-Maghraby (平成 17 年 7 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日)

### a) 概要

半導体の特性は、その構造（バルク構造、ナノ構造など）に強く依存する。酸化亜鉛（ZnO）などのワイドギャップ半導体は、広範な工業的応用が期待できる重要物質であり、近年、発光ダイオードや各種プローブとしての特性向上・新機能発現を目指して、その 1 次元構造の研究が精力的に進められている。本研究は、酸化亜鉛 1 次元ナノロッド構造の最適な作製手法を開発することを目的として推進されたものである。単体から多元系の酸化物まで、多様な化学種に適用可能な作製手法の確立を目指し、装置の開発を行った。

### b) 成果

化学気相蒸着法とパルスレーザー蒸着法の 2 つの異なる薄膜作製技術を組み合わせ、ナノ構造作製システムの開発を行った。各種現有設備の特性、安全性、および最適な組み合わせを十分に考慮し、ホットウォール PLD 法を独自に開発した。この手法を用いて得られた研究成果は以下の通りである。

- ・ 作製条件を最適化することにより、酸化亜鉛の薄膜（2 次元構造）およびナノ構造（ナノドット、ナノアイランド）のいずれも作製可能である。
- ・ 室温から高温（1000° C）の幅広い温度領域において、適用可能である。
- ・ 単一物質だけでなく、複数のレーザー蒸着ターゲットを組み合わせることにより、多層構造の作製も可能である。

この手法を用いて、酸化亜鉛ナノ構造体の作製に成功した。

# ナノテクノロジー産業応用研究部門

## 概要

本分野は、環境調和ナノマテリアル分野（菅沼研）、計算機ナノマテリアルデザイン分野（兼吉田（博）研）、ナノバイオ知能システム分野（兼溝口研）、ナノテクノロジープロパテント分野（学内兼任）、ナノテクノロジートランスファー分野（外国人客員）の4分野から構成され、産業界にとって有用であり、また将来の新産業の創成に利すると考えられるナノテクノロジーに関する科学技術や知的所有権を産業応用するための中核となる研究を行っている。それぞれの名称通りに、ナノテクノロジーを用いた環境調和ナノマテリアル、高効率エネルギー変換ナノマテリアル、ナノマテリアルデザインソフト技術、ナノバイオ知的システム技術、超高密度記録演算素子技術の産業応用研究と技術移転および、知的所有権の戦略的研究と実施を行っている。具体的な個々の成果は、以下に要約される。ただし、ナノテクノロジープロパテント分野及びナノテクノロジートランスファー分野は、それぞれの記述をご覧いただきたい。

## 成果

- ・ Sn-Ag-Cu 系はんだボールアレイの凝固現象解明
- ・ Sn-Zn 系はんだの高湿環境信頼性確保のためのガイドラインを提示
- ・ Ni-P めっき膜接続界面のナノ構造を TEM 観察により解明
- ・ Ti-PVA 系人口軟骨材料およびバイオ軟骨ポーラスアパタイト系材料を開発
- ・ 原子配列デザイン・HREM・計算・画像処理から、異元素を内包した C・BN フラーレン等、様々な物質の研究
- ・ 導電性接着剤の材料設計指針の確立と新規導電性接着剤の開発
- ・ 超フレキシブル配線技術を用いた高感度接触センサシートの開発
- ・ 機能分解木を用いたナノ粒子およびナノ薄膜の材料設計過程の追試的記述
- ・ シグナル伝達オントロジーCSNO の改善とそれに基づくシグナル伝達知識の再構築
- ・ ナノテク材料機能および製造プロセスを対象とした材料設計支援システムの開発
- ・ ナノテクノロジーオントロジーに基づくコンテンツ管理システムの開発
- ・ 第一原理擬ポテンシャル法による電子状態及び動力学計算手法の開発
- ・ 第一原理計算とモンテカルロ法による強磁性半導体の強磁性転移温度（キュリー点）の予測とデザイン
- ・ 電子励起ナノ構造創製プロセスのデザイン（グラフィイトからナノ構造ダイヤモンド）
- ・ ナノ構造デルタドーピング法による強磁性転移温度の上昇法デザイン
- ・ ナノスケール・スピノーダル分解と自己組織化を利用したボトムアップによる超高密度ナノ超構造強磁性半導体のデザインと超高速ナノファブリケーション法のデザイン
- ・ 水素化アモルファスシリコンの CN 処理欠陥低減機構の第一原理分動力学による解明
- ・ デラップフォサイトベースの自然超格子を用いた透明強磁性半導体のマテリアルデザイン

## 環境調和ナノマテリアル分野

教授	菅沼 克昭
助教授	奥 健夫
助手	山口 俊郎、井上 雅博
博士研究員	蔣 君祥
研究支援推進員	畑村 真理子
技術補佐員	佐々木 啓恵
事務補佐員	井手 こずえ
大学院学生	李 在彦、金野 元紀、中川 登志子、山中 公博、隈元 聖史、出田 吾郎 小井 成弘、和久田 大介、寄門 雄飛

### a) 概要

無機・有機・金属などの異相界面ナノ構造制御技術を駆使し、電子機器分野を主とした鉛フリーはんだ技術・導電性接着剤技術など環境調和したファインな構造接続技術開発と新たな学際領域開拓、複合化技術を用いた金属基・金属間化合物基複合材料開発、BCN フラーレン物質の合成と構造研究、或いは生体親和性の高い人工骨形成などを通し、産業界へ積極的な寄与を行っている。

### b) 成果

#### ・環境調和型エレクトロニクス実装技術の基礎技術確立と推進

環境調和型超高密度化が強く望まれている。このための要素技術としてエレクトロニクス実装における鉛フリー化を目差し研究を行っている。鉛フリーはんだ特有の凝固欠陥形成メカニズムを解明し、凝固シミュレーションとその場観察手法を確立し、更にこれらを CSP などの微細接続における凝固欠陥の抑制方法を提案した。低温はんだとして重要な Sn-Zn 系合金の高湿度下での劣化挙動を解明した。鉛フリーはんだ組成の提案を行った。更に、ナノペーストや導電性接着剤接続技術の界面現象のナノレベル解明と新規分野開拓を行っている。

#### ・ナノ構造創成及び超高分解能電子顕微鏡による原子直視構造解析

BN/C フラーレン物質の新規合成・評価及び HREM による極微小領域原子配列評価法の確立を目的としている。新規 BN/C クラスタ創成、遷移元素による BN/C ナノチューブ合成、B<sub>12</sub>系高次ボライド構造解析、超伝導酸化物構造解析等により、新規ナノ構造の創成・構造解析・分子軌道法による構造最適化・電子状態計算・STM による電気特性評価等を行い、新規ナノ構造の将来可能性を提案した。

#### ・バイオミメティックなアプローチによる人工関節の開発

培養軟骨の移植治療では、軟骨欠損部に培養軟骨を移植し、骨膜で固定している。この方法では十分に固定できないので、培養軟骨に骨接合部（多孔質アパタイト）を組み込んだ人工関節のモデル（軟骨細胞・コラーゲンゲル/多孔質アパタイト）を作製し、固定化を試みた。骨接合部に細胞増殖因子を包埋することで、石灰化が促進され、軟骨下骨類似構造に変化し、培養軟骨と骨接合部の強固な固定を達成した。

#### ・バイオアクティブな骨セメントの開発

骨セメントに要求されている主な特性は、次の 4 点である。1) 生体適合性、2) 骨セメントの強度、3) 骨セメントの硬化時間の短縮、4) 骨吸収性である。リン酸カルシウム系セメントの複合化により、骨吸収性をもつリン酸カルシウムナノコンポジット系骨セメントの開発を行った。また、自己修復機能をもつナノコンポジット-PMMA 系骨セメントの開発を行っている。

・金属および金属間化合物材料表面の高機能化に関する研究

種々のプロセスにより金属および金属間化合物系材料の表面改質を行うことにより触媒機能、生体適合性、耐環境性などの機能を付与し、高機能性表面の創成を目指している。

- 1) ゼルゲル電着法による機能性セラミックス薄膜の作製
- 2) 活性プラズマプロセスによる傾斜機能性セラミックス層の直接形成
- 3) 導電フィラー表面改質

[ 原著論文 ]

Alumina/Aluminum Composite fabricated by Freeze and Dry Process with Water-Soluble Polymer Slurry, M. Nakata and K. Suganuma : Materials Science Forum, 486-487 (2005) 329-332.

Effect of Internal Structure on Thermal Properties of Alumina/Aluminum Composites Fabricated by Gelate-Freezing and Partial-Sintering Process, Respectively, M. Nakata and K. Suganuma : Materials Transactions, 46 [1] (2005) 130-135.

Joints Soldered on Electroless Ni-Au Surfaces using Cu-containing Flux : Strength, Microstructure and mechanism of improvement, S. Kumamoto, H. Sakurai, K. Ikeda and K. Suganuma : Materials Transactions, 46 [11] (2005) 2380-2385.

Interfacial Properties of Zn-Sn Alloys as High Temperature Lead-Free Solder on Cu Substrate, L. -E. Lee, K. -S. Kim, K. Suganuma, J. Takenaka, and K. Hagio : Materials Transactions, 46 [11] (2005) 2413-2418.

Analytical Equations for Predicting the Thermal Properties of Isotropic Conductive Adhesives, M. Inoue, T. Sugimura, M. Yamashita, S. Yamaguchi, and K. Suganuma : Journal of Electronic Materials, 34 [12] (2005)1586-1590.

Fabrication of Porous Alumina Sintered Bodies by a Gelate-Freezing Method, M. Nakata, K. Tanihata, S. Yamaguchi, and K. Suganuma : Journal of the Ceramic Society of Japan, 113 [1323] (2005) 712-715.

Ecodesigns and Applications for Noble Metal Nanoparticles by Ultrasound Process, Y. Hayashi, H. Takizawa, M. Inoue, K. Niihara, and K. Suganuma : IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 28 [4] (2005) 338-343.

Various Applications of Silver Nano-Particles By Ultrasonic Eco-Fabrication, Y. Hayashi, H. Tanizawa, Y. Saijo, T. Sekino, K. Suganuma, and K. Niihara : Materials Science Forum, 486-487 (2005) 530-533.

Atomic and Electronic Structures of Multiply-Twinned Boron Nitride Nanoparticles with Fivefold Symmetry, T. Oku, N. Koi, and A. Nishiwaki : Diamond Relat. Mater., 14 (2005) 1193-1197.

Formation and Atomic Structures of Boron Nitride Nanohorns Encaging Boron Nitride Cluster, T. Oku and A. Nishiwaki : Physica, E, 29 (2005) 712-715.

Effects of Endohedral Element in B<sub>24</sub>N<sub>24</sub> Clusters on Hydrogenation Studied by Molecular Orbital

Calculations, N. Koi, T. Oku, and K. Suganuma : Physica E, 29 (2005) 541 -545.

Atomic Structures and Stability of Boron Nitride Nanotubes with a Cup-Stacked Structure, A. Nishiwaki, T. Oku, H. Tokoro, and S. Fujii : Diamond Relat. Mater., 14 (2005) 1163-1168.

Synthesis of Huge Boron Nitride Cages, N. Koi, T. Oku, I. Narita, and K. Suganuma : Diamond Relat. Mater., 14 (2005) 1190-1192.

Atomic and Electronic Structure of Boron Nitride Nanohorns Studied by High-Resolution Electron Microscopy and Molecular Orbital Calculations, A. Nishiwaki, and T. Oku : Diamond Relat. Mater., 14 (2005) 1183-1189.

Fe Nanowire Encapsulated in Boron Nitride Nanotubes, N. Koi, T. Oku, and M. Nishijima : Sol. State Comm., 136 (2005) 342-345.

Atomic Structures of Multi-Walled Boron Nitride Nanohorns, A. Nishiwaki, and T. Oku : J. Electron Microsc., 54 (2005) i9-i14.

Effect of Carbon Addition on Synthesis of BN Nanolayers Encapsulating Fe Fine Particles and BN Nanotubes, H. Tokoro, S. Fujii, and T. Oku : Solid State Commun., 133 (2005) 681-685.

Magnetic Fine Particles of Fe and Co Encapsulated by Carbon Layers, H. Tokoro, S. Fujii, and T. Oku : J. Magn. Magn. Mater., 290 (2005) 141-144.

Reactivity of Mechanochemically-Treated  $\beta$ -Tricalcium Bis (Orthophosphate), K. Sakamoto, and S. Yamaguchi : Phosphorus Research Bulletin, 19 (2005) 222-227.

Transmission Electron Microscopic Study on the Migration of Ca Ions in Ca-deficient Hydroxyapatite During Thermal Decomposition, M. Tamai, K. Sakamoto, S. Yamaguchi, and A. Nakahira : Journal of the Ceramic Society of Japan, 113 (2005) 131-134.

Joints Soldered on Electroless Ni-Au Surfaces using Cu-containing Flux : Strength, Microstructure, and Mechanism of Improvement, S. Kumamoto, H. Sakurai, K. Ikeda, and K. Suganuma : Materials Transactions, 46 [11] (2005) 2380-2385.

#### [ 解説、総説 ]

ナノテクノロジーと実装技術、菅沼克昭 : 機能材料, 25 [3] (2005) 17-24.

鉛はんだに対する世界の規制動向、菅沼克昭 : エレクトロニクス実装技術, 2005 年 2 月増刊号 (2005) 2-7.

低融点鉛フリーはんだ技術の現状と動向、菅沼克昭 : 2005 電子回路実装技術大全, Electronic Journal 別冊 (2005) 71-73.

はんだ代替としての導電性接着剤技術、菅沼克昭 : 2005 電子回路実装技術大全, Electronic Journal 別冊 (2005) 74-77.

はんだ代替としての導電性接着剤の開発・実行化動向、菅沼克昭：実装技術ガイドブック 2005，電子材料 7月号別冊 (2005) 26-29.

金属ナノ粒子を用いた低コスト・環境調和配線技術への期待、菅沼克昭、金槿銖：エレクトロニクス実装学会誌，8 [5] (2005) 421-425.

BNナノ物質の構造と物性、奥健夫、成田一人、西脇篤史、小井成弘、所久人、藤井重男、平賀賢二、川添良幸：ナノ学会会報，3 [2] (2005) 71-85.

## [ 著書 ]

「図解プリント版配線材料最前線」(杉本榮一監修)、菅沼克昭、工業調査会 (2005) 246-272.

「グリーンエンジニアリング 2005, RoHS 指令開始まであと 1 年、世界に広がる有害物質規制」菅沼克昭、日経エレクトロニクス・ブック (2005) 10-17.

「自動車用先端材料の現状と展望」(佐藤登監修) 菅沼克昭、シーエムシー出版 (2005) 349-364.

「ナノマテリアル工業体系 第一巻 ニューセラミックス・ガラス」(平尾一之監修) 奥健夫、フジ・テクノシステム (2005) 550-566.

「超五感センサー最前線、シリコンゴム内部に圧電素子を張り巡らせた人工皮膚センサーの開発」宮下敬宏、井上雅博、菅沼克昭、石黒浩、エヌティーエス (2005) 357-369.

「パートナーロボット資料集成、柔らかい皮膚の開発」井上雅博、宮下敬宏、菅沼克昭、石黒浩、エヌティーエス (2005) 238-244.

「金属ナノ粒子ペーストと微細配線技術、導電性ナノファイバーと応用製品」菅沼克昭、金槿銖、シーエムシー出版 (2005) 150-159.

「はじめての鉛フリーはんだ付けの信頼性」菅沼克昭、工業調査会 (2005)

## [ 特許 ]

「金属銀の形成材料、それを用いた金属銀の製造方法およびそれを用いた金属銀」菅沼克昭、山口俊郎、畑村真理子、特願 2005-195320

「ゴム材料およびゴム材料の製造方法」菅沼克昭、石黒浩、井上雅博、河崎俊実、六波羅哲雄、宮下敬宏、特願 2005-342021

「AIN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合ワイヤおよびその製造方法」所久人、藤井重男、奥健夫、特願 2005-91312

## [ 国際会議 ]

Effect of Curing Conditions on the Interconnect Properties of Isotropic Conductive Adhesives Composed of an Epoxy-Based Binder, \*M. Inoue, and K. Suganuma, Proc. 7th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design, Packaging and Failure Analysis, HDP'05, Shanghai, China, June 27-30, 2005.

Test Speed Dependency of Peel Strength of ACF Joints, \*M. Inoue, and K. Suganuma, Proc. 7th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design, Packaging and Failure Analysis, HDP'05, Shanghai, China, June 27-30, 2005.

Synthesis and Magnetic Properties of Boron Nitride Nanocapsules Encaging Metal Nanoparticles, \*T. Oku, I. Narita, and H. Tokoro, 13<sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France, June 6-9, 2005.

Atomic Structures and Properties of Boron Nitride Nanohorns and Nanotubes, \*T. Oku, and A. Nishiwaki, 13<sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France, June 6-9, 2005.

Fe Nanowire Encapsulated in Boron Nitride Nanotubes, \*N. Koi, T. Oku, and M. Nishijima, 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France, June 6-9, 2005.

Research on Structures and Properties of Boron Nitride Nanomaterials,(Poster) \*N. Koi, T. Oku, and K. Suganuma, 4th 21<sup>st</sup> Century COE International Symposium, Mie, Japan, November 18-19, 2005.

Formation of Ceramic Coatings on Porous Metals by Electrophoretic Sol-Gel Deposition, (Poster) \*M. Inoue, S. -K. Hyun, K. Suganuma, and H. Nakajima, MetFoam 2005, Kyoto, Japan, Sep. 21-23, 2005.

Development of Super-Flexible Wires Using Conductive Adhesives for Artificial Skin Applications in Robots and Related Equipments, \*M. Inoue, Y. Yamasaki, K. Suganuma, T. Kawasaki, T. Rokuhara, T. Miyashita, and H. Ishiguro, Proc, Polytronic 2005, Wroclaw, Poland, Oct. 23-26, 2005.

Solidification Phenomenon in Pb-Free Soldering (Invited), \*K. -S. Kim and K. Suganuma, Intel Malaysia Pb-free Technology Forum, Penang, Malaysia, July 18, 2005.

Properties of Low Temperature Solder Sn-Ag-In-Bi, \*K. Suganuma, T. Imanishi, K.-S. Kim and M. Ueshima, Materials Science & Technology 2005 Conference and Exhibition (MS&T'05), David L. Lawrence Convention Center, Pittsburgh, USA, Sep. 25-28, 2005.

Low Temperature Soldering Project of JEITA, \*K. Suganuma, K. Yamamoto, K. Sasaki, H. Homma, H. Matsuoka, M. Takeuchi, K. Kusakabe, K. Toyofuku, K. Takahashi, Y. Nishiyama, Y. Kariya, Q. Yu, and K. Higuchi, 3rd Internatioual Conference on Lead Free Electronics "Towards Imprementation of the RHS Directive", IPC/Soldertech, Balcerona, Spain, June 8-9, 2005.

Solder Electromigration in Flip-chip Joints, \*K. Yamanaka, 2006 IEEE Systems Packaging Japan Workshop, Hakone, Japan, January 30 - February 1, 2006.

リフロー／フロー混載実装におけるICリード剥離メカニズム, \*出田吾朗, 第2回中日無鉛はんだ付技術交流会 (上海交通大学・大阪大学産業科学研究所共催), 上海, 中国, 2005年11月23日.

Microstructural Feature of "Black Pad" Ni-P/Sn-Pb interface, \*K. Suganuma, K.-S. Kim and N.

Murata, 135nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, March 12-16, 2006.

Tin Whisker Prevention by Treatment of Substrate Surface Structure, M. Takeuchi, K. Kamiyama, \*K. Suganuma, 135nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, March 12-16 2006.

Thermal and Humidity Stability of Zn-xSn and Zn-30In Alloys as High Temperature Lead-Free solder, \*J. -E. Lee, K. -S. Kim and K. Suganuma, 135nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, March 12-16, 2006.

Nano Particle Paste Printing for Electronics Circuits, \*K. Suganuma and K. -S. Kim 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 4<sup>th</sup> International Symposium, Toba, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Development and Evaluation of Zn-xSn and Zn-30In Alloys as High Temperature Lead-Free Solder, \*J. -E. Lee, K. -S. Kim and K. Suganuma 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 4<sup>th</sup> International Symposium, Toba, Japan, Nov.18-19, 2005.

Structures and Properties of Boron Nitride Nanomaterials (Poster), \*N. Koi, T. Oku and K. Suganuma, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, January 30-February 1, 2006.

Atomic Structures and Properties of Boron Nitride Nanohorns (Poster), \*T. Oku, A. Nishiwaki, N. Koi and K. Suganuma, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30- Feb. 1, 2006.

Oxidation Behavior of Zn-Sn and Zn-30In Alloys as High Temperature Lead-Free Solder During Thermal and Humidity Exposure (Poster), \*J. -E. Lee, K. -S. Kim, M. Inoue, and K. Suganuma, 9th SANKEN International Symposium, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006.

Progress in lead-free soldering in Japan (invited), \*K.Suganuma, SMT China International Conference, SMT China, Shnanghai, 2005.

#### [ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

菅沼 克昭 TMS Annual Meeting (組織委員)

菅沼 克昭 Electronic Components and Technology Conference (ECTC) (組織委員)

#### [ 国内学会 ]

エレクトロニクス実装学会

7 件

日本金属学会

1 件

その他

3 件



[ 取得学位 ]

修士 (工学)		
小井 成弘	Synthesis, purification, structures and properties of BN nanomaterials.	
博士 (工学)		
中田 昌幸	高压含浸法によるセラミックス/金属複合材料の開発と評価	

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

21 世紀 COE プログラム事業推進担当者		単位：千円
菅沼 克昭	異相界面ナノ構造制御技術による環境調和型ファイン構造材料開発	4,000

[ 受託研究 ]

菅沼 克昭	日本学術振興会	金属材料工学分野に関する学術動向の調査・研究	3,500
菅沼 克昭	日本電気株式会社	導電性接着接続技術	1,050
菅沼 克昭	NEDO	高温鉛はんだ代替技術開発	76,090
菅沼 克昭	大阪市都市型産業振興センター	超柔軟接触センサの開発	6,932
菅沼 克昭	アイさぼーと	平成 17 年度産学連携製造中核人材育成事業 (デジタル情報家電産業の競争力強化のための人材育成事業)	2,100

[ 共同研究 ]

菅沼 克昭	大阪産業振興機構	低温焼結金属ナノ粒子を用いた電子情報媒体の開発	25,700
-------	----------	-------------------------	--------

## 計算機ナノマテリアルデザイン分野

教授（兼任）	吉田 博
助教授	白井 光雲
助手	佐藤 和則
博士研究員	Dinh Van An、中山 博幸、濱田 幾太郎、柳澤 将、李 揆浩、山内 邦彦
研究生	Jon Bergmann Maronsson
大学院学生	光田 直樹、船島 洋紀、松川 和人、木崎 栄年、豊田 雅之、福島 鉄也、 小倉 明夫、野口 隆行、竹内 康祐、名兒耶 彰洋、平松 雅規、出倉 春彦、 南井 仁
学部学生	石定 惇、中野 洋輔、原田 邦彦
事務補佐員	浅田 美香

### a) 概要

#### ナノ構造材料の電子構造とマテリアルデザイン

計算機ナノマテリアルデザイン分野では、従来のバルクでは見られないような様々な物性が出現するナノ構造物質の性質を、理論的手法を用いて解明する。用いる手法は密度汎関数理論に基づく第一原理計算であり、あらゆる経験的パラメータを排除し原子番号のみの入力で行う。さらに、実験的に得られたナノ構造の解明だけでなく、新規な機能を持つ新たなナノ構造物質を理論的に設計し、ナノ物質探索をリードしていく。

また、このようなナノ領域現象の解明のためには従来の第一原理計算の発展・拡張が必須である。現在の第一原理計算の原理、密度汎関数理論の対象は基底状態に限られるが、実験的に多くの現象は励起状態に関係する。そのため、その重要性に鑑み、その方法論の発展をも行う。

### b) 成果

#### ・希薄磁性半導体中のスピノダル分解

希薄磁性半導体は一般に溶解度ギャップを持つ系で熱平衡状態では相分離（スピノダル分解）を起こす。以前の計算では不純物の分布は一様であると仮定していたが、不純物濃度の不均一が希薄磁性半導体の強磁性特性に及ぼす影響をみるために、この系におけるスピノダル分解のシミュレーションを行いキュリー温度の変化を調べた。まず、Ducastelle と Gautier による Generalized perturbation method を用い、希薄磁性半導体中で磁性不純物間の有効相互作用エネルギーを計算した。(Ga, Mn)As, (Ga, Mn)N, (Zn, Cr)Te において Mn 間および Cr 間の相互作用は引力的であり、相分離を起こす系であることが計算からも確認された。特に(Ga, Mn)N では Mn 間に非常に強い引力が働いており、均一な相を作るのが非常に難しい系である。次に計算で得られた有効相互作用をもちいてモンテカルロ法により有限温度でのスピノダル分解をシミュレートした。どの系においても、引力的な相互作用により不純物同士は寄り集まり強い濃度の不均一を作る。濃度の低い場合は相分離により小さいクラスターがたくさんできるが、クラスター同士は磁氣的にも分離されているためキュリー温度はスピノダル分解により低くなる。しかし、20%程度以上の高濃度の場合にはスピノダル分解で生成された高濃度の領域は、互いに連結した複雑な構造をとる。これは同時に磁氣的なネットワークも形成されることを意味し、スピノダル分解はキュリー温度を上げる方向に作用する。このことは、希薄磁性半導体の強磁性特性が結晶成長の条件に非常に敏感であることを示している。

#### ・希薄磁性半導体のスピノダル分解によるナノ構造の生成

上記のスピノダル分解のシミュレーションでは相分離は等方的に起こるとしているが、より実際の実験の様子に近づけるため結晶成長の方向を仮定した場合のシミュレーションを行った。MBE 結晶成長法に対応して、シミュレーションにおいても一層ずつ原子層を積み上げていく。最上層に対してスピノダ

ル分解のシミュレーションを実行し、そのシミュレーションが終わったらその層の原子配置は固定して次の層を積み重ねていく。このようにしてスピノダル分解の起こる層を限定し結晶成長方向を導入すると、結晶成長方向に平行にのびた葉巻型の形状を持つクラスターができることが示された。このようなことは5%程度の低濃度領域でも起こる。実験的にもアリゾナ大学の Newman らが(Al, Cr)Nにおいて結晶方向に平行に高濃度領域ができることを発見しており、磁気特性への影響について興味を持たれる。

#### ・LDA-SIC法のMACHIKANEYAMAへの実装

Filippetti らによって提案された自己相互作用補正法(Pseudo-SIC)をKKR-CPA電子状態プログラム(MACHIKANEYAMA)に実装し使用可能とした。典型的なII-VI族、III-V族希薄磁性半導体の電子状態、有効交換相互作用およびキュリー温度の計算を行った。(Ga, Mn)Nでは非占有3d状態が局所近似(LDA)に比べて高エネルギー側に予測されるため反強磁性的な超交換相互作用が抑制され平均場近似によるキュリー温度は高濃度領域でLDAよりも高くなる。(Ga, Mn)Asでは占有3d状態がエネルギーの低い方にシフトするため磁氣的相互作用はp-d交換相互作用的になる。

#### ・SiO<sub>2</sub>ベース希薄磁性半導体の設計

SiO<sub>2</sub>はシリコンテクノロジーにおいて絶縁体として重要な物質であるが、本研究ではSiO<sub>2</sub>の希薄磁性半導体としての可能性を第一原理計算により調べた。KKR-CPA-LDA法(MACHIKANEYAMA2002)を用い、3d遷移金属(V, Cr, MnおよびCo)をSi位置に添加したSiO<sub>2</sub>と、典型元素であるCやNでOを置換したSiO<sub>2</sub>について、強磁性状態と局所磁気モーメント不規則状態のエネルギー差の比較から強磁性の安定性を議論した。その結果V, Cr, Mn添加SiO<sub>2</sub>とN添加SiO<sub>2</sub>が強磁性希薄磁性半導体の可能性を持つことが示された。

#### ・擬ポテンシャル法による電子状態計算コード「Osaka2002\_nano」の開発改良

擬ポテンシャル法による電子状態の計算プログラム「Osaka2002\_nano」を公開しているが、その拡充、発展を行っている。特に今年度の成果は、スピン効果、および一般化密度勾配補正の計算を改良した。また分子動力学シミュレーションでは、反応を速めるメタダイナミックスの技法を移植した。具体的応用として、

#### ・二十面体ベースの半導体ホウ素系材料における超伝導マテリアルデザイン

ホウ素系物質は二十面体構造を持った半導体で非常に多くの結晶多形がある。この系は高圧下での超伝導転移で注目されている。代表的な多形を取り上げ、その温度-圧力の相図を作成し、それらの間の転移温度・圧力の予測を行って、実験との一致を見た。転移温度の良い一致は特筆される。同時にこの系での原子配置に関する乱れを計算し、それが系の安定性に寄与していることを明らかにした。

#### ・Si中のCu不純物のゲッターリングのデザイン

Si中のCuは非常に高速の拡散を行うことが知られており、その不純物拡散を抑制することがデバイスプロセスに求められている。その高速拡散現象を分子動力学シミュレーションで再現し、機構を明らかにした。そしてその抑制にはBなどのドーピング種によりゲッターリングが実験的に行われているが、その機構を明らかにした。これにより、より効率的なゲッターリング法の探索の基礎ができた。

#### ・Si中の水素不純物のマイクロな挙動

Si中の水素は電氣的な性質に様々な影響を与える。従来この水素はシリコンのボンド中心にいて、そのストレッチ振動が赤外吸収スペクトルで観測されていると考えられていた。しかし、その振動数を第一原理の分子動力学法で計算すると、これまでとは少し違った描像が浮かんできた。実際のところは水素はSi-H-Siという直線構造というより、かなり曲がった構造をしていることが明らかとなった。

### [ 原著論文 ]

Materials Design of Ferromagnetic Diamond, K. Kenmochi, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys, 44, (2005) L 51-L 53

Computational nano-materials design as a 21-st century's alchemy, H. Katayama-Yoshida, *The Production & Technique* 57 (2005) 8-8.

Ferromagnetism and Curie temperature of vanadium-doped nitrides, V. A. Dinh and H. Katayama-Yoshida, *J. Electron microscopy* 54 (2005) 161-164

High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L948-L951.

First-Principles Materials Design of CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconducting Oxide, H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L1187-L1189

Exchange Interactions and Curie Temperatures in Dilute Magnetic Semiconductors, K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, *Hyperfine Interactions* (2005), Springer 2005, pp.57-65.

Dilute magnetic semiconductors based on wide band gap SiO<sub>2</sub> with and without transition metal elements, V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Solid State Communications* 136 (2005) 1-5

First-principles study of ferromagnetism in Mn-doped GaN, J. Kang, K. J. Chang and H. Katayama-Yoshida, *J. Supercond.* 18 (2005) 55-60

Crystal stability of  $\alpha$  and  $\beta$  boron, A. Masago, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, *AIP Conference Proceedings*, 772 (2005) 87-88.

A Theoretical Study of Cu gettering in Si, K. Shirai, T. Michikita and H. Katayama-Yoshida, *AIP Conference Proceedings*, 772 (2005) 105-106.

*Ab initio* study of native defects in delafossite CuAlO<sub>2</sub>, I. Hamada and H. Katayama-Yoshida, *AIP Conference Proceedings*, 772 (2005) 191-192.

Electronic Structure and Stability of Ferromagnetic GaN Doped with Mn, K. Kang, K. J. Chang and H. Katayama-Yoshida, *AIP Conference Proceedings*, 772 (2005) 315-316.

New Class of High-Tc Diluted Ferromagnetic Semiconductors Based on K<sub>2</sub>S without Transition Metal Elements, M. Seike, K. Kenmochi, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, *AIP Conference Proceedings*, 772 (2005) 317-318.

New class of high-Tc diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements, K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, *J. Supercond.* 18 (2005) 37-40

Molecular Dynamics Study of Fast Diffusion of Cu in Silicon, K. Shirai, T. Michikita and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7760-7764.

Materials Design for Cu Gettering by Electronic Dopants in Silicon, T. Michikita, K. Shirai and H.

Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 7904-7906.

Dilute Magnetic Semiconductors, P. H. Dederichs, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Phase Transitions 78 (2005) 851-867.

Is high  $T_c$  possible in (Ga, Mn)N?: Monte Carlo simulation vs. mean field approximation, K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18 (2005) 33-36

Carrier co-doping method with size compensation to enhance  $T_c$  of Mn-doped nitrides, V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 28 (2005) 47-53

Pseudo Jahn-Teller Effects Observed in  $\text{Eu}@C_{60}$ , S. Emura, K. Shirai and Y. Kobozono, Physica Scripta, T115, 507 (2005).

Theoretical investigation on the electronic structure of the  $\text{Alq}_3/\text{Al}$  interface, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 413-416.

Important role of molecular permanent dipoles of the  $\text{Alq}_3/\text{Al}$  interface studied from first-principles, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 523-528.

Bandstructure calculations and fermi surfaces of  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , K. Yamauchi, H. Harima, Physica B-Condensed Matter 359 (2005) 597-599.

First-principles calculations on bromine adsorption at carbon nanotubes, N. Park, Y. Miyamoto, K. Lee, W. Choi, J. Ihm, J. Yu and S. Han, Chem. Phys. Lett., 403 (2005) 135-139.

*Ab initio* study of pentacene on Au(001) surface, K. Lee and J. Yu, Surface Science 589 (2005) 8-18.

Formation, Manipulation, and Elasticity Measurement of a Nanometric Column of Water Molecules, H. Choe, M. H. Hong, Y. Seo, K. Lee, G. Kim, Y. Cho, J. Ihm, and W. Jhe, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 187801.

## [ 解説 ]

計算機マテリアルデザイン入門, 笠井秀明、赤井久純、吉田博, 大阪大学出版会 (2005).

## [ 特許 ]

「遷移金属または希土類金属を固溶する透明強磁性アルカリ・カルコゲナイド化合物及びその強磁性特性の調整方法」吉田博、清家聖嘉、佐藤和則、柳瀬章、韓国出願 10-2005-7020781

「II-IV族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物及びその強磁性の調整方法」吉田博、佐藤和則、韓国特許登録番号 0531514

「シリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッターリング方法」吉田博、台湾特許登録番号 232897

「低抵抗n型ダイヤモンドの合成法」吉田博、EU特許番号 1036863B1

「強磁性ランダムアクセスメモリー装置」吉田博、佐藤和則、韓国特許登録番号 0557387.

[ 国際会議 ]

Percolation Effects in Dilute Magnetic Semiconductors (Invited), \*P. H. Dederichs, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, International Workshop on Wide Band Gap High-Tc Ferromagnetic Semiconductors, Edinburgh, United Kingdom, May 15-19, 2005

*Ab Initio* Materials Design for Room Temperature High-Tc Wide Band Gap Ferromagnetic Semiconductors (Invited), \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato and P. H. Dederichs, International Workshop on Wide Band Gap High-Tc Ferromagnetic Semiconductors, Edinburgh, United Kingdom, May 15-19, 2005

Theory of Magnetic ZnO: Charge and Spin Control for the Semiconductor Spintronics (Invited), \*H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima and K. Sato, European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS 2005 SPRING MEETING), Strasbourg, France, May 31-June 3, 2005

First Principles Material Design for Control of SW Effect in Amorphous Silicon, \*N. Mitsuda, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, June 6-10, 2005

Fermi Surfaces of CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>: An LSDA+U Study, \*K. Yamauchi, H. Harima and A. Yanase, The International Conference on Strong Correlated Electron Systems (SCES'05), Vienna, Austria, July 26-30, 2005

Curie Temperatures of Dilute Magnetic Semiconductors from LDA+U Electronic Structure Calculations, \*K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Electronic Structures of (Zn, V)O and (Zn, Co)O in the Self-interaction-corrected Calculation, \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Gettering Mechanism of Transition Metals in Silicon Calculated from First Principles, \*K. Matsukawa, K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Energetics of Native Defects in CuAlO<sub>2</sub>, \*I. Hamada, H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

*Ab-initio* Calculations of CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconductor, \*H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Theoretical Prediction of Curie Temperatures in (Zn,Cr)S, (Zn,Cr)Se and (Zn,Cr)Te, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

*Ab-initio* Material Design for Control of DB in a-Si, \*N. Mitsuda, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Materials Design of Ferromagnetic Diamond, K. Kemmochi, K. Sato, A. Yanase and \*H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

Instability of Graphite Structure Induced by Excited Holes, \*H. Nakayama, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji, Japan, July 24-29, 2005

First-principles Theory for Semiconductor Nano-Spintronics (invited), \*H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Electronic Structures and Curie Temperatures of (Zn,Cr)S, (Zn,Cr)Se and (Zn,Cr)Te, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P. H. Dederichs, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

LDA+U Calculations for (Ga, Mn)N and (Ga, Mn)As, \*K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Materials Design of Transparent and Half-Metallic Ferromagnetic Semiconductors without Transition Metal Elements, K. Kemmochi, M. Seike, V. A. Dinh, K. Sato, A. Yanase, \*H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

First-principles Materials Design of CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconducting Oxide, \*H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Material Design of High-Tc SiO<sub>2</sub>-based DMS with/without Transition Metal Elements, \*V. A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

Self-interaction-corrected Calculations for (Zn, V)O and (Zn, Co)O, \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech III), Awaji, Japan, August 1-5, 2005

*Ab initio* Materials Design for Semiconductor Spintronics (Invited), \*H. Katayama-Yoshida and K. Sato and P. H. Dederichs, International Symposium on Spintronics and Advanced Magnetic Technologies and International symposium on Magnetic Materials and Applications 2005 (ISAMT/SOMMA 2005), Taipei, Taiwan, August 24-27, 2005

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics (Invited), \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato and P. H. Dederichs, IV International Workshop on Semiconductors Surface Passivation (SSP'2005), Ustrón, Poland, September 10-14, 2005

Electronic Structure and Magnetism of Dilute Magnetic Semiconductors: Materials Design for Semiconductor Spintronics (Invited), \*K. Sato, T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida and P. H.

Dederichs, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

On the Stabilization of Ferromagnetic Phase in Delta-doping GaMnN and SiO<sub>2</sub>-based DMS with and without Magnetic Ions, \*V. A. Dinh, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Theoretical Investigation on the Electronic Structure of the Alq<sub>3</sub>/Al Interface, \*S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Materials Design of CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconductor by First-principles Calculation, \*H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Self-interaction-corrected Calculations for ZnO-based Dilute Magnetic Semiconductors, \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Theoretical Prediction of Curie Temperature in (Zn, Cr)S, (Zn, Cr)Se and (Zn, Cr)Te by First Principles Calculations, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Psi-k 2005 conference, Schwaebisch Gmuend, Germany, Sep. 17-21, 2005

Materials Design for Semiconductor Nano-spintronics (Invited), \*H. Katayama-Yoshida, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN-2), Taiwan, October 4-6, 2005

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, The 1<sup>st</sup> CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Chungnam National University, Korea, November 1-2, 2005

How to Fabricate Diamond from Graphite by Core Excitation? ~Direct Conversion of Graphite into Diamond through Electronic Excited States~, H. Nakayama and \*H. Katayama-Yoshida, The 5<sup>th</sup> NAREGI International Nano-Science Symposium, Tsukuba, Japan, November 7-9, 2005

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Spinodal Decomposition under Layer by Layer Growth Condition and High Curie Temperature Quasi-One-Dimensional Nano-Structure in Dilute Magnetic Semiconductor, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Bandstructure and Magnetic Property of L<sub>10</sub>-FePd, \*K. Yamauchi, H. Katayama-Yoshida and Y. Hirotsu, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

First-principles Theoretical Study on the Atomic and Electronic Structures of Al/Alq<sub>3</sub> Interfaces, \*K. Takeuchi, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005



First-principles Theoretical Study of Self Assembled Monolayers on Au(111), \*A. Nagoya, Y. Morikawa, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Theoretical Investigation on the Electronic Structure of the Alq<sub>3</sub>/Al Interface, \*S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Materials Research Society (MRS) Fall meeting, Boston, USA, Nov. 27-Dec. 1, 2005

*Ab initio* Materials Design for Functional p- and n-type Diamond (Invited), \*H. Katayama-Yoshida, International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials, Tsukuba, Japan, December 7-9, 2005

Computational Materials Design and Realization for Semiconductor Nano-Spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda and P. H. Dederichs, International Workshop on High Magnetic Field Research, Tsukuba, Japan, Jan. 17-20, 2006

Computational Materials Design for Semiconductor Nano-spintronics, \*H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki and P. H. Dederichs, Indo-Japan Joint Seminar on Novel Giant-Magnetoresistive Materials and their Electronic Structures, Bangalore, India, Jan 30-Feb 1, 2006

Materials Design for Semiconductors Spintronics and JSPS Core-to-Core Program, H. Katayama-Yoshida and \*K. Sato, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan 30-Feb 1, 2006

Materials Design for Moltronics, \*Y. Morikawa, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan 30-Feb 1, 2006

High Curie Temperature Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors, \*K. Sato, T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs (Oral), 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Controlling of Impurity Diffusion in Silicon, \*K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

High-Pressure Control of Boron Crystals, \*K. Shirai, H. Dekura and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Microscopic Mechanism of Phosphorus Diffusion in Silicon, \*H. Nakayama, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Self-interaction-corrected Calculations of Dilute Magnetic Semiconductors, \*M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, 9<sup>th</sup> SANKEN International Symposium 2006(SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams,

Osaka, Japan, Feb. 8-9, 2006

Computational Nano-materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics and EU-Japan Research Training Network, \*H. Katayama-Yoshida, 1<sup>st</sup> Symposium on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS, Paris, France, Feb. 12-13, 2006

First-principles Calculations of Exchange Interactions in CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconductors with Carrier Doping, \*H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan, March 6-10, 2006

Spinodal Decomposition under Layer by Layer Growth Condition and High Curie Temperature Quasi-One-Dimensional Nano-Structure in Dilute Magnetic Semiconductor, \*T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan, March 6-10, 2006

### [ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

吉田 博	第23回半導体中の欠陥国際会議(ICDS-23)委員長
白井 光雲	第23回半導体中の欠陥国際会議(ICDS-23) 組織委員
吉田 博	第3回スピントロニクスと量子情報技術に関する国際スクールおよび国際会議 (Spintech III)委員長
佐藤 和則	第3回スピントロニクスと量子情報技術に関する国際スクールおよび国際会議 (Spintech III) 組織委員
吉田 博	第3回半導体中のスピンに関連する物理と応用国際会議 (PASPS-VI) 国際諮問委員及びプログラム委員
吉田 博	第3回半導体中のスピンに関連する物理と応用国際会議 (PASPS-VI) 国際諮問委員及びプログラム委員
吉田 博	磁性国際会議(ICM2006)組織委員

### [ 国内学会 ]

物理学会	9 件
応用物理学会	11 件

### [ 取得学位 ]

博士 (理学)

船島 洋紀	Thermoelectric properties study of semiconductors with First Principles Calculation (第一原理計算を用いた半導体の熱電特性の理論的研究)
-------	--

### [ 科学研究費補助金 ]

		単位：千円
特定領域研究		
佐藤 和則	計算機ナノマテリアルデザインエンジンの開発・応用	13,300
若手研究 B		2,000
佐藤 和則	非局所CPA法によるスピントロニクス材料の電子輸送特性の第一原理計算	

(分担者として配分されたもの)

特定領域研究 (代表者:白井正文、東北大学)

佐藤 和則 光—スピントロニクスデバイス及びナノスピンプローブのデザイン

吉田 博

特定領域研究 (代表者:森川良忠)

白井 光雲 超並列大規模量子ダイナミクスシミュレータの開発・応用

## [ 受託研究 ]

吉田 博	日本学術振興会 先端研究拠点事業拠点 形成型	計算機ナノマテリアルデザイン	18,000
吉田 博	産学官連携イノベーション 創出事業費補助金 (独創的革新技術開発 研究提案)	赤外レーザー照射による半導体中不純物の選択 的低温拡散技術の研究	12,350

(分担者として配分されたもの)

吉田 博	科学技術振興機構 戦略的基礎研究 (CREST)	新規化学結合を用いるシリコン薄膜太陽電池	
吉田 博	新エネルギー・産業技術 総合開発機構	ナノ構造物性シミュレーション技術の開発	

## [ 共同研究 ]

吉田 博	科学技術振興機構	先端計測・分析技術に関する調査研究	1,960
吉田 博	東北大学金属材料研究所	透明室温強磁性半導体スピントロニクスマ テリアルのデザインと創製	2,000
吉田 博	(財)高輝度光科学研究セ ンター Spring-8	電子励起による新物質創製の機構解明	
吉田 博	(財)国際高等研究所	電子系の新しい機能	
吉田 博	ドイツ・ユーリッヒ固体 物理研究所	計算機ナノスピントロニクスのマテリア ル・デバイスデザ イン	
佐藤 和則	ドイツ・ユーリッヒ固体 物理研究所	KKR-CPA-LDA+U 法による希薄磁性半導体 の電子状態と磁性 (日本学術振興会特定国派 遣研究者事業)	

## ナノバイオ知能システム分野

教授（兼任） 溝口 理一郎

助手 古崎 晃司

### a) 概要

ナノ・バイオ知的支援システムの開発、ナノ・バイオテクノロジーに関わる膨大なデータからのデータマイニング・知識発見、ナノ・バイオテクノロジー知識の構造化、オントロジー工学などの知能システム科学とナノ・バイオテクノロジーとを融合した研究の中で、特にナノテクノロジー知識の構造化に重点を置いて研究を行っている。

ナノテクノロジーに関する研究は多種多様な領域にまたがり、かつ、これらの領域は互いに密接に絡み合っている。このため、知識を異なる領域間で共有することができれば、互いの領域のさらなる発展の促進に貢献することが期待される。各領域に共通であるべきナノテク世界を構成する基盤概念を抽出し、構造化することに貢献するものが「オントロジー」である。本研究では、オントロジー工学の手法を用いて機能概念を組織化して、一般社会が要求する材料の機能概念を整理し、ナノテク基盤概念との関係を確立する。更に、構造化された知識を用いたナノテク材料開発発想支援システムの設計・開発を行う。

### b) 成果

#### ① ナノテクオントロジーに基づくコンテンツ管理システムの開発

化学工学の領域を含む複数の領域を対象にして、全体に共通する基盤概念を構造化するために必要な共通オントロジーを開発するに先立ち、教科書や関連論文をから抽出した基本的な用語をプロセス、構造、機能、材料、応用の5つのカテゴリーに分類し、予備的なオントロジー（ナノテクインデックスオントロジー）を構築した。本年度は、このナノテクインデックスオントロジーに基づいて、ナノテクノロジーに関する知識を記述した Web コンテンツを管理するシステムのプロトタイプを開発した。

#### ② 方式知識に基づくナノテク材料設計支援システム

ナノテク材料への要求機能を分析して、要求レベルから見た機能のオントロジーを開発し、要求機能と基本機能とを接続し、材料からデバイスまでをつなぐことを目指している。更に、構造化された知識を用いたナノテク材料設計支援システムの設計・開発を行っている。

一般に、ある機能は、複数の部分機能を実現することによって達成される。例えば、白熱灯が「発光する」機能は、「フィラメントに電流を流す」「抵抗が発熱する」「発光する」という部分機能によって達成される。機能達成には、対象の構造や物理原理などの背景（この例では材料が持つ「輻射」という性質）があり、このような機能達成方法の背景を概念化したものを「方式」と呼ぶ。そして、ある機能（全体機能）を分析し、ある方式に基づいて部分機能の列に分解することを「機能分解」と呼び、これらの関係を木構造で表現したものを「機能分解木」と呼ぶ。部分機能はさらに機能分解することが可能で、機能分解木は複数の階層を持つ木構造となる。

一つの機能を達成する方式は複数存在し、ある方式を新しい方式に代替することで発想がなされる。例えば、上述の「発光する」という機能を達成する為の方式として白熱灯で用いられている「抵抗発熱方式」の代わりに、放電により放出された熱電子を水素原子に衝突させることで発光させる「放電発光方式」が、蛍光灯に用いられている。従って、様々な方式をデータベースとして蓄えておき、必要に応じてユーザーに提示することで、発想支援を行うことが出来る。その際に重要となるのは、機能や方式を領域に依存しない形で概念化することである。そうすることで、ある領域ではこれまで用いられてい

なかった方式を、他の領域の方式において適用し革新的な発想がなされることが期待される。

本年度は、設計支援に必要な方式知識を、当分野で開発を進めているオントロジー構築・利用システム「法造」を用いて記述し、サーバーに蓄積した。さらに蓄積された方式知識を検索・選択することで設計支援を行う、材料設計支援システムのプロトタイプを開発した。

### ③ オントロジー構築・利用環境の開発

オントロジー工学に基づくナノテク知識の構造化を進める為の基盤技術として、オントロジーの構築から利用に至る一連の過程を支援する計算機システム「法造」の開発を進めてきた。「法造」とはオントロジー (= “法”) を構築する (= “造”) 為の計算機環境で、以下の3つのシステムから構成される。  
オントロジーエディタ

オントロジーの基礎理論に関する考察に基づいて設計がなされた記述環境を提供し、オントロジーをグラフィカルに表示・編集する機能を持つ。概念間の関係はノード・リンクを用いたグラフ状に表現され、ユーザーはマウス操作で容易にオントロジーの表示・編集を行うことができる。

#### 概念工房

オントロジー構築方法 AFM (Activity-First Method) に基づき、自然言語で書かれたドキュメントからオントロジーで記述される概念の抽出や組織化を支援するシステムで、ガイドラインに従いオントロジーの全体像を構築することができる。

#### オントロジーサーバー

オントロジーやモデルを管理するために必要な様々な機能を持ち、他のシステムとはネットワークを介して接続されている。構築されたオントロジーやモデルは、ネットワーク経由の参照や、LISP、XML など汎用形式での出力・組込みを通して、外部の知識システムから利用される。

本研究で開発したオントロジーエディタは、専用の Web サイト (<http://www.hozo.jp/>) で一般公開しており、本年度はユーザーからの要望を元にインタフェースの改善をおこなう共に、本システムで構築したオントロジーや知識モデルを処理する基盤ソフトウェア (API) を利用した。先に述べたコンテンツ管理システムおよび設計支援システムは、この API を用いて開発を行った。

### [ 原著論文 ]

コンテキスト依存性に基づくロール概念組織化の枠組み, 砂川英一、古崎晃司、來村徳信、溝口理一郎 : 人工知能学会論文誌、20 [6] (2005) 461-472.

デバイスオントロジーに基づくシグナル伝達パスウェイの統一的記述枠組みの開発, 高井貴子、溝口理一郎 : 人工知能学会論文誌、20 [6] (2005) 406-416.

### [ 解説、総説 ]

オントロジー構築ツールの現状, 古崎晃司、溝口理一郎 : 人工知能学会誌、20 [6] (2005) 461-472.

### [ 国際会議 ]

Developing Ontology-based Applications using Hozo, \*K. Kozaki, Y. Kitamura and R. Mizoguchi, The Fourth IASTED International Conference on Computational Intelligence (CI2005), Calgary, Canada, July 4-6, 2005.

A Framework for Organizing Role Concepts in Ontology Development Tool: Hozo, \*E. Sunagawa, K. Kozaki, Y. Kitamura, and R. Mizoguchi, Roles, an Interdisciplinary Perspective: Ontologies,

Programming Languages, and Multiagent Systems, The AAAI Fall Symposium, Arlington, Virginia, USA, Nov. 4-6, 2005.

Hozo: an Ontology Development Environment -Treatment of “Role Concept” and Dependency Management - (Poster), \*K. Kozaki, E. Sunagawa, Y. Kitamura, and R. Mizoguchi, The 4th International Semantic Web Conference, Galway, Ireland, Nov. 6-10, 2005.

Development of Ontology-based Knowledge Integration and Management System for Nanotechnology (Poster), \*K. Kozaki, Y. Kitamura and R. Mizoguchi, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Icho Kaikan, Osaka University, Japan, Jan. 30 - Feb. 1, 2006.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

- 溝口理一郎 European Project on SEKT (Steering committee 委員)
- 溝口理一郎 Semantic Web Science Association (副会長)
- 溝口理一郎 The 2<sup>nd</sup> European Semantic Web Conference (ESWC2005) (プログラム委員)
- 溝口理一郎 The 2005 IFIP International Conference on Intelligence in Communication Systems (INTELLCOMM 05) (プログラム委員)
- 溝口理一郎 Second IFIP Conference on Artificial Intelligence Applications and Innovations, AIAI2005 (プログラム委員)
- 溝口理一郎 Third International Conference on Knowledge Capture (K-CAP 2005) (プログラム委員)
- 溝口理一郎 LORNET Conference I2LOR 2005 (プログラム委員)
- 溝口理一郎 Third IEEE International Workshop on Wireless and Mobile Technologies in Education (WMTE 2005) (プログラム委員)
- 溝口理一郎 Fifth IEEE International Conference on Advanced Learning Technologies (ICALT'05) (プログラム委員)
- 溝口理一郎 Fourth international semantic web conference (ポスター・デモ委員長)
- 溝口理一郎 The 14th International World Wide Web Conference Educational Track (プログラム委員長)
- 溝口理一郎 The 13th International Conference on Computers in Education (ICCE2005) (プログラム委員)
- 溝口理一郎 International Artificial Intelligence in Education Society (Executive Committee 委員)
- 溝口理一郎 Asia-Pacific Society for Computers in Education(APSCE) (理事)
- 溝口理一郎 International Journal of Applied Ontology (編集委員)
- 溝口理一郎 International Journal of Advanced Engineering Informatics (編集委員)
- 溝口理一郎 International Journal of Artificial Intelligence in Education (編集委員)
- 溝口理一郎 International Journal of Web Semantics (編集委員)
- 溝口理一郎 International Journal of Web Engineering and Technology (編集委員)

[ 国内学会 ]

- 人工知能学会 4 件
- 化学工学会 1 件

[ 科学研究費補助金 ]

- (代表者として配分されたもの) 単位：千円
- 基盤研究 (A) (2)
- 溝口理一郎 Theory-Aware オーサリングワークベンチの開発 9,600

若手研究 (B)

古崎晃司	オントロジーベースの Web 知識統合・管理システムの開発とナノテク知識への適用	1,100
------	--	-------

[ 受託研究 ]

溝口理一郎	(株) ギャラクシーエクスプレス	IT を活用した大規模システムの運用支援システムの構築	1,050
-------	------------------	-----------------------------	-------

溝口理一郎	(社) 化学工学会	「ナノ粒子」及び「ナノカーボン」に係る「ナノ材料知識基盤」プラットフォーム構築に関する調査事業に関わる委託調査研究項目 1 基本システムのブラッシュアップ及び「ナノ粒子」とナノカーボン」に係るコンテンツ拡充に必要な情報の収集	2,100
-------	-----------	--	-------

## ナノテクノロジートランスファー分野

外国人客員助教授      Mohamed El-Maghraby（平成 17 年 4 月 1 日～平成 17 年 6 月 30 日）

### a ) 概要

半導体の特性は、その構造（バルク構造、ナノ構造など）に強く依存する。酸化亜鉛（ZnO）などのワイドギャップ半導体は、広範な工業的応用が期待できる重要物質であり、近年、発光ダイオードや各種プローブとしての特性向上・新機能発現を目指して、その 1 次元構造の研究が精力的に進められている。本研究は、酸化亜鉛 1 次元ナノロッド構造の最適な作製手法を開発することを目指して推進されたものである。

### b ) 成果

本研究では、化学気相蒸着法とパルスレーザー蒸着法の二つの薄膜作製技術を組み合わせて、酸化亜鉛ナノロッド構造作製手法の開発を試みた。現有設備の安全性や特性を十分に考慮して装置開発を行った。



## ナノテクノロジートランスファー分野

客員教授 陳 建添 (平成 17 年 7 月 1 日～平成 17 年 8 月 29 日)

### a) 概要

ナノテクノロジーに関する開発研究成果を産業界に技術移転し、新産業を創製することを目的とする。

### b) 成果

有機発光ダイオードの開発と高選択的反応を達成する新規化学試剤研究に関して、下記研究発表と討論をおこなった。

1. Vanadyl complex-mediated asymmetric catalysis in acylation, oxidative couplings of 2-naphthols, Mukaiyama aldol additions, and site-specific DNA photocleavage.
2. Chiral triarylcarbenium ions in asymmetric catalysis.
3. Dibenzosuberane-based helicenes as LC optical switches and potential optoelectronic templates in OLED.
4. Dibenzoazapine-based triarylamine as hole-transporting materials in OLED.

### [ 原著論文 ]

Direct Atom-efficient Esterification between Carboxylic Acids and Alcohols Catalyzed by Amphoteric, Water-Tolerant  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ , C.-T. Chen, S. Y. Munot, *J. Org. Chem.*, 70 [21] (2005), 8625-8627.

Doubly Ortho-linked Quinoxaline/Triarylamine Hybrid as a Bifunctional, Dipolar Electroluminescent Template for Optoelectronic Applications, C.-T. Chen, J.-S. Lin, V. R. K. M. Moturu, Y.-W. Lin, W. Yi, Y.-T. Tao, C. H. Chien, *Chem. Commun.*, [31] (2005), 3980-3982.

Stripping off Water at Ambient Temperature: Direct Atom-Efficient Acetal Formation between Aldehydes and Diols Catalyzed by Water-Tolerant and Recoverable Vanadyl Triflate, C.-T. Chen, S.-S. Weng, J.-Q. Kao, C.-C. Lin, M.-D. Jan, *Org. Lett.*, 7 [15] (2005), 3343-3346.

Diethylene Glycol Ether-linked 3,4,5-Trihydroxybenzamides as Triply Branched Dendritic Anchors to CdSe/ZnS Core/Shell Type Nanoparticles: Potential Hydrophilic Fluorescent Probes, C.-T. Chen, V. D. Pawar, Y. S. Munot, C.-C. Chen, C.-J. Hsu, *Chem. Commun.*, [19] (2005), 2483-2485.

Nucleophilic Acyl Substitutions of Anhydrides with Protic Nucleophiles Catalyzed by Amphoteric, Oxomolybdenum Species, C.-T. Chen, J.-H. Kuo, V. D. Pawar, Y. S. Munot, S.-S. Weng, C.-H. Ku, C. Y. Liu, *J. Org. Chem.*, 70 [4] (2005), 1188-1197.

Synthesis of a Carboxyl Linker Containing Pk Trisaccharide, S.-Y. Hsieh, M.-D. Jan, L. N. Patkar, C.-T. Chen, C. C. Lin, *Carbohydr. Res.*, 340 [1] (2005), 49-57.

## ナノテクノロジートランスファー分野

客員教授 Michael M. Haley (平成 17 年 8 月 30 日～平成 17 年 9 月 30 日)

### a) 概要

ベンゼン、アセチレン、ヘテロ芳香環などの共役系から構成される、高度に共役したカーボンリッチな平面性化合物の分子設計と合成設計を研究した。これらの化合物はグラファイト類似の電子構造が期待され、それらの特異的な電子物性や非線形光学特性に関する討論を行った。

### b) 成果

電子ドナーおよびアクセプターで機能化された、高度に共役したカーボンリッチな物質に着目した研究を行った。これらの化合物は、顕著に大きな光および非線形光学応答を示すことが期待される。二次元的なカーボンリッチ骨格にドナーとアクセプターが交互に共役して置換した効果を検討し、マクロサイクルな芳香族系を形成するように系を平面的に固定することで、大きな共役の増加と顕著な光学特性の向上が見られた。共役系の平面性向上、およびドナーとアクセプター間の強い分子間相互作用の結果として、濃度に依存した自己会合と高分子化が容易に起こる。これらの合成、自己会合挙動、光学特性、および非線形光学応答の系統的な比較に関して討論・意見交換を行った。

また、以下の二つの講演会を開催した。

平成 17 年 9 月 7 日「Dehydrobenzoannulene Chemistry: Carbon-rich  $\pi$ -Electronic Structures for Novel Applications」

平成 17 年 9 月 29 日「Chemistry of Metallabenzenes and Valence Isomers: New Ligands, New Metals, New Insights」

# ナノテクノロジートランスファー分野

客員教授

Yury Nikolaevich Molin (平成 17 年 10 月～平成 17 年 11 月)

## a) 概要

光・放射線によって生成したラジカルカチオンと電子ドナー間での電荷移動ダイナミクスを、量子ビートや ESR、光過渡吸収分光などを使って測定して研究を行っている。炭化水素やアミン類の混合系に光・放射線を照射し、生成した短寿命中間活性種を、ESR(Electron Spin Resonance)や MFE(Magnetic Field Effect)を用いて測定し、それらの電子・立体構造を議論している。本研究所滞在中はサブピコ秒・ピコ秒・ナノ秒パルスラジオリシス装置を使ってアミン中での電荷移動反応を測定し、議論を行った。

## b) 成果

パルスラジオリシスの利点はその時間分解能の高さにある。この手法は例えば、反応初期にイオン化によって系内に不均一に生成したスパー内でのジェミニートイオン再結合や、ホール・電子の電荷移動といったラジカルイオン種の超高速反応を直接観察することができる。しかし、分析光としては通常、UV から IR のパルス光を用いるので、室温でのラジカルイオン種のスペクトルはたいていの場合、ブロードで構造が明確ではない。一方、ESR といったスピン化学的手法では、時間分解能はあまり高くないものの、信号の超微細構造から分子・電子構造についての情報を与えることができる。

本研究では、産研およびノボルビスク研究所がそれぞれ独自に持つ二つの測定手法を初めて融合させることで、分岐飽和炭化水素や Si・Ge を骨格とする有機分子のラジカルカチオン種についての詳細な研究を行うことを焦点にあてた。産研が持つパルスラジオリシス装置は、サブピコ秒からマイクロ秒までの広い時間領域でのラジカルカチオン種の反応性・安定性・電子状態について情報を得ることができ、一方、ノボルビスク研究所が持つ OD-ESR や TR-MFE といったスピン化学的手法では、ナノ秒以下の時間分解能に限られるが、分子構造やスピンに関する情報を得ることができる。このように、二つの手法を融合させることで、従来は不可能であった、すべての時間領域でのダイナミクスとスピンや構造といった局所情報とを統一的に議論することが初めて可能になる。

スピン化学の手法を用いたナノ秒領域での実験において、Hexamethylethane, 2,3-dimethylbutane, 2,2,3-trimethylbutane, 2,2-dimethylpentane といった分岐飽和炭化水素を試料とし、強い信号が得られていた。一方、これらのラジカルカチオン種はこれまでパルスラジオリシスによる直接測定は行われておらず、今回ピコ秒およびナノ秒パルスラジオリシスを行った。その結果、信号強度は弱いものの、可視領域にブロードな過渡吸収スペクトルと赤外(1300 nm)に吸収が観測された。スピン化学的手法で得られた強い信号の原因は、実験条件の違いによるものなのか、あるいはこれらのラジカルカチオンの吸光係数が小さいためなのかといったことが考えられるが、今後、これらパルスラジオリシス実験結果とスピン化学的手法で得られた実験結果を詳しく解析することで、この原因の解を得られると期待される。

また、以下の講演会を開催した。

平成 17 年 10 月 3 日「Alkane radical cations as studied by time resolved magnetic field effects and optically detected ESR techniques.」

# ナノテクノロジートランスファー分野

客員教授

Ung Chan Yoon (平成 17 年 12 月～平成 18 年 2 月)

## a) 概要

高効率な光エネルギー変換分子系の実現は、ナノテクノロジーにおいて光機能性超分子の構築という点で重要な課題である。光励起により誘起される電子移動の制御において、構成する分子の励起エネルギーや酸化還元電位に加えそれらの距離と配向は制御すべき因子である。これらの観点から、ドナーとアクセプターをつなぐリンカー部位の電子移動に対する影響を明らかにする。これらの機能評価はピコ秒領域の時間分解蛍光測定および過渡吸収測定により行う。また、超分子化学およびその光化学・物理現象に関する討論を行う。

## b) 成果

電子ドナーおよびアクセプターとしてフェノチアジンおよびナフタルイミドを用い、これらを結ぶリンカーをアルキル鎖またはポリエーテル鎖を用いることで、リンカー部位の鎖長および酸素導入の寄与を検討した。ピコ秒レーザーでナフタルイミドを励起すると、ナフタルイミドの励起一重項状態および三重項状態から電荷分離が生じることが過渡吸収測定により確認された。電荷分離の効率は鎖長が長くなるとともに低下することが確認された。また、鎖長が同じである場合でもポリエーテルがリンカーである場合には電荷分離効率が向上することから、電荷分離に対する酸素の効果が確認された。また、このようなフレキシブルなリンカーを用いた場合には、非極性溶媒中で、分子内エキシプレックス形成をすることが確認され、その形成速度を時間分解蛍光により導出することができた。

以上の研究成果は *J. Phys. Chem. B* に論文として報告した。

1. “Intramolecular Exciplex and Intermolecular Excimer Formation of 1,8-Naphthalimide-linker-Phenothiazine Dyads” D. W. Cho, M. Fujitsuka, K. H. Choi, M. J. Park, U. C. Yoon, and T. Majima *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(10), 4576-4582.
2. “Photoinduced Electron Transfer Processes in 1,8-Naphthalimide-linker-Phenothiazine Dyads” D. W. Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, U. C. Yoon, P. S. Mriano, and T. Majima *J. Phys. Chem. B* in press.

# ナノ構造機能評価研究部門

## 概要

本研究部門は、ナノ構造多次元評価、表面ナノ構造プロセス評価、量子材料デバイス機能評価、ナノ構造機能理論・シミュレーションの4分野から構成され、材料機能物性研究分野、エネルギー材料研究分野、光・電子材料研究分野と協力しながら研究を進めている。本研究部門は従来の構造解析法・物性評価法を超えて、ナノメートルスケールの構造に特化した新たなナノ創製プロセス・ナノ構造・ナノ材料デバイス機能の高精度評価手法を開発・確立させ、それらを応用に繋げる研究を行う。また、ナノ構造制御材料の時間分解創製プロセスや原子配列と電子状態、次世代量子材料デバイスの機能・物性などの高精度評価手法を開拓し、ナノテクノロジー研究に反映させる。

## 成果

- ・ 球面収差補正・高分解能電子顕微鏡による金属ガラス局所構造の原子レベル観察
- ・ 高分解能電子顕微鏡法およびナノビーム電子回折法による非晶質 Fe-Si 薄膜の局所構造解析
- ・ ナノビーム電子回折法による光記録材料のナノ構造評価手法の確立
- ・ 光励起による半導体表面構造変化機構に関する統一理論の確立
- ・ 低エネルギー電子線ビーム励起による半導体表面構造制御の基礎過程の解明
- ・ フェムト秒パルスレーザー励起によるグラファイト表面の準ダイヤモンド構造への変換の発見
- ・ MCD, SPM 法による強磁性半導体ナノ構造の構造・物性評価
- ・ GaN/AlN 超格子構造による GaN ナノロッド形成プロセスの解明
- ・ SPM 法によるサブミクロン Si デバイスナノ構造の可視化

## ナノ構造多次元評価分野

教授（兼任） 弘津 禎彦  
助手 内藤 宗幸

### a) 概要

物質のナノ構造、ナノ組織に関する原子位置・原子種、原子結合状態・電子状態、ならびにそれらの温度、時間変化などについて、特に電子線を用いた高精度の評価・解析手法を開発する。これらの手法により、先端的ナノ材料・ナノデバイス極微構造の原子レベルでの評価や機能性予測を行い、新機能材料・デバイスの創製に寄与する。

### b) 成果

#### ・ 球面収差補正電子顕微鏡を用いた非晶質物質の局所構造解析

中範囲規則領域などの非晶質物質における局所構造情報をより高精度に取得するため、球面収差補正装置を搭載した透過電子顕微鏡を用いて非晶質物質の高分解能観察を行い、観察条件の最適化などの検討を行った。その結果、Pd基バルク金属ガラス中の中範囲規則領域における歪など、従来の透過電子顕微鏡法では困難であった精密構造評価が可能となり、本手法の有効性が実証された。

#### ・ 非晶質 Fe-Si 薄膜の局所構造解析

イオン注入法により作製した非晶質 Fe-Si 薄膜の局所構造ならびに結晶化過程を高分解能電子顕微鏡法、ナノビーム電子回折法などにより調べた。組成分析および電子線動径分布解析の結果から、低温下において Si 単結晶基板に高ドーズの Fe イオンを注入する事により非晶質 Fe-Si 薄膜と非晶質 Si 薄膜の積層膜が形成されること、非晶質 Fe-Si の局所構造が結晶 Fe-Si の原子配列に類似したものである事などが明らかとなった。また、高ドーズのイオン注入を行った試料を 1073K、2h 熱処理する事により、非晶質 Fe-Si は  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> へと結晶化するとともに、Si 基板中の積層欠陥や双晶などの面欠陥はほぼ取り除かれ、滑らかな  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 界面が得られる事が分かった。

### [ 原著論文 ]

Growth and Atomic Ordering of Hard Magnetic L1<sub>0</sub>-FePt, FePd and CoPt Nanoparticles Studied by Electron Microscopy: Alloy System and Particle Size Dependence, Y. Hirotsu and K. Sato: J. Ceram. Proc. Res. 6 (2005) 236-244.

Two Dimensionally Dispersed Fe/FePd Nanocomposite Particles Synthesized by Electron Beam Deposition, Y. Hirotsu, K. Sato and J. Kawamura: Mater. Sci. Forum 502 (2005) 275-280.

Nanostructures of Binary and Ternary Fe-B Based Glasses Studied by HREM and Electron Diffraction, Y. Hirotsu, A. Hirata, T. Hanada and H. Mori: Archives Mater. Sci. 26 (2005) 25-29.

Identification of Soft Phonon Modes in Ge-Sb-Te using Electron Diffraction, M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and M. Takashima: J. Appl. Phys. 98 (2005) 034506(1)-034506(4).

Transmission Electron Microscopy Study on Ion-Beam Synthesized Amorphous Fe-Si Thin Films, M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez and K. E. Sickafus: Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 241905(1)-241905(3).

[ 解説、総説 ]

アモルファス合金の電子線構造解析, 大久保忠勝、弘津禎彦: まてりあ 44 (2005) 24-31.

[ 著書 ]

「ナノマテリアル工学大系第2巻ナノ金属」(井上明久監修), 弘津禎彦, フジ・テクノシステム, (2005) 314-327.

[ 国際会議 ]

Fabrication and Structural Analysis of Oriented L1<sub>0</sub>-FePd Nanoparticles (Invited), \*Y. Hirotsu and K. Sato, The 4th Academic Frontier Center International Symposium on “Future Data Storage Materials”, Toyota Technological Institute Lecture Hall, April 9, 2005.

Local Structure Studies of Metallic Glasses Using High Resolution Electron Microscopy and Electron Diffraction (Invited), \*Y. Hirotsu, A. Hirata, T. Ohkubo and T. G.Nieh, Bulk Metallic Glasses IV, Gatlinburg, Tennessee, USA, May 1-5, 2004.

Local Structure Studies of Metallic Glasses Using HREM and Electron Diffraction (Invited), \*Y. Hirotsu, A. hirata and T. Ohkubo, The XII International Conference on Electron Microscopy of Solids (EM2005), kazimierz Dolny, Poland, June 5-9,2005.

Nanocrystallization Process of Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub> Metallic Glass Studied by Electron Microscopy and X-ray Diffraction Techniques (Invited), \*Y. Hirotsu, A. Hirata, E. Matsubara and A. Makino, 12th International Symposium on Metastable and Nano Materials (ISMAM), Maison de la Chimie, Paris, France, July 3-7, 2005.

Fabrication and TEM Characterization of Hard Magnetic Ordered Alloy Nano-Particles (invited), \*Y. Hirotsu and K. Sato, 4<sup>th</sup> 21<sup>st</sup> Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” Int’l Symp., Toba, Nov.18-19, 2005.

Structure Analysis of Ion-Beam-Synthesized Amorphous Fe-Si Layers Using Transmission Electron Microscopy, \*M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, 13th International Conference on Radiation Effects in Insulators, , Santa Fe, New Mexico, USA, August 28 – September 2, 2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

- 弘津禎彦 5<sup>th</sup> International Bulk Metallic Galsses Conference (組織委員長)
- 弘津禎彦 16<sup>th</sup> International Congress on Electron Microscopy (組織委員)
- 弘津禎彦 International Conference on New Frontiers of Process Science and Engineering in Advanced Materials (顧問委員)
- 弘津禎彦 Japan-Polish Joint Seminar on Materials Analysis (組織委員)
- 弘津禎彦 International Conference on Magnetism 2006 (組織委員)

[ 国内学会 ]

日本金属学会	2 件
応用物理学会	2 件

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)	単位：千円
特定領域研究（2）「金属ガラスの科学」	
弘津 禎彦 融体・金属ガラスの局所原子構造のその場観察	20,300
基盤研究（S）（2）	
弘津 禎彦 気相急冷による硬質磁性合金ナノ粒子の形成と電子線構造解析ならびに磁性評価	22,600

[ 受託研究 ]

(代表者として配分されたもの)		
弘津 禎彦 NEDO（革新的部材産業創出プログラム）	高機能高精度省エネ加工型金属材料（金属ガラス）の成形加工技術	4,200



# 表面ナノ構造プロセス評価分野

教授 谷村 克己  
助教授 金崎 順一

## a) 概要

電子系の励起により表面の基底構造が不安定化する現象は、多くの物質表面で観測される一般的事象である。この電子励起状態の反応誘起性・促進性・選択性を利用することにより、従来の熱的プロセスでは得られなかった、凝縮系の新しい物性・機能の発現あるいは構造相の制御・組織化が期待できる。当研究分野では、固体表面の電子励起状態が誘起する原子過程に関する理解を完全なものとするを第一とし、さらに、得られた基礎的知見に立脚し、電子励起状態という新しい経路を利用した先進的な表面及びナノプロセスの手法構築へと発展させる。

## b) 成果

### I 電子励起による半導体表面構造の不安定性に関する研究

#### ・半導体表面における光誘起構造変化機構の理論構築

光励起による半導体表面原子結合切断を説明するのに用いられてきた2正孔局在モデルは熱平衡状態を仮定した理論であり、励起下における非平衡状態の現象を厳密に取り扱うには問題があった。そこで、半導体価電子系の非平衡励起状態を取り扱う理論を融合させ、光励起による2正孔局在過程を取り扱うことが可能な理論へと発展させた。この理論はすべての実験結果を再現でき、半導体表面における光誘起原子結合切断現象の電子的機構を合理的に説明する。

#### ・電子・正孔注入による化合物半導体表面構造変化の研究

探針からの電子・正孔注入によるInP(110)-(1x1)表面構造変化をトンネル顕微鏡により観測し、キャリア注入による表面原子結合切断の特徴と空格子点クラスターへの成長様式を明らかにした。その結果、空格子点の拡散及び結合切断による新たな空格子点の生成といった現象が正孔注入によるのみ誘起される事、また、そのしきい値サンプルバイアスが-2.0V近傍に存在する事が明らかとなった。継続的正孔注入の効果により、空格子点の隣接サイト原子が引き続いて除去され、表面In-P鎖方向に沿って逐次的に空格子点クラスターが成長する様子を直接観察することに成功した。

#### ・電子線励起による半導体表面構造の不安定性に関する研究

電子線励起による結合切断を表面構造制御に適用させるための基礎研究を前年度から継続して行った。前年度までの成果として、表面プラズモン励起が電子線誘起原子結合切断に重要な役割をしている事が明らかとなっている。さらに、半古典的な近似を用い、15-50eVの低エネルギー領域における原子結合切断断面積のエネルギー依存性の定性的振舞いを説明した。今後、表面プラズモン励起断面積と結合切断断面積との相関を実験的に明らかにすると共に、表面プラズモン励起下における結合切断を説明するモデルの構築が重要となる。

### II フェムト秒レーザーパルスによるグラファイト表面構造相転移

強固な $sp^2$ ネットワークによる原子層が弱いファンデルワールス力により積層した層状半金属物質であるグラファイトに対する光誘起構造変化の特徴とその機構を明らかにした。80フェムト秒のパルスレーザー(1.55eV)を励起光として用い、誘起される構造変化を走査型トンネル顕微鏡により直接観察した。その結果、照射前と異なる構造相が $100\text{nm}^2$ 程度の領域に広がったナノ構造が、励起後の表面に多数創成される事が明らかとなった。この光誘起構造相では、表面層原子の3分の1が結晶内部方向へ、一方、残りの原子が真空側に緩和しており、炭素原子間の $sp^3$ 結合による新規構造相の発現を強く確信づける。得られた結果に基づき、誘起される新構造相のモデルを提案した。さらに、光励起による $sp^2$ から $sp^3$ への結合様式の変換はp偏光でのみ発生する事を示し、結晶c軸に沿った電場成分によ

る電子励起がこの表面での構造相転移に重要な役割を果たしている事を明らかにした。

[ 原著論文 ]

Structural instability of Si(111)-(7x7) induced by low-energy electron irradiation: Y. Sugita, H. Horiike, J. Kanasaki, and K. Tanimura: Surface Science 593(1-3) (2005) 168-172.

Time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy of carrier dynamics on the Si(001)-(211) surface: S. Tanaka and K. Tanimura: Surface Science 593(1-3) (2005) 26-31.

[ 解説、総説 ]

レーザー励起による半導体表面構造の不安定性, 金崎順一、谷村克己: 表面科学, 26 [11] (2005) .675-680.

[ 国際会議 ]

Formation and clustering of surface vacancies under electronic excitation on semiconductor surfaces (Invited), \*J. Kanasaki and K. Tanimura, The 23<sup>th</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji Island, Hyogo, Japan, July 24-29, 2005.

Photoinduced structural instability on semiconductor surfaces (Invited), K. Tanimura, The 23<sup>th</sup> European Conference on Surface Science (ECOSS 23), Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Laser-induced removal of fragmentary intact sheets and transformation into new structural phases on graphite (0001) surface, \*J. Kanasaki and K. Tanimura, The 23<sup>th</sup> European Conference on Surface Science (ECOSS 23), Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Differential STM image analyses of adatom-vacancies on Si(111)-(7x7) surfaces, \*J. Kanasaki and K. Tanimura, The 23<sup>th</sup> European Conference on Surface Science (ECOSS 23), Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Surface carrier dynamics on Si(001)-(2x1) studied by time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy with tunable femtoseconds excitation lasers (Invited), \*K. Tanimura and T. Ichibayashi, The 23<sup>th</sup> European Conference on Surface Science (ECOSS 23), Berlin, Germany, Sept. 4-9, 2005.

Laser-induced structural instabilities of Si surfaces, \*J. Kanasaki, Workshop on Si Surfaces – Electronic Structure and Dynamics, Max-Born Institute, Berlin, Sept 10-11, 2005.

Photoinduced structural instability on silicon surfaces, \*K. Tanimura, Workshop on Si Surfaces - Electronic Structure and Dynamics, Max-Born Institute, Berlin, Sept 10-11, 2005.

Voltage- and site-dependent changes in differential STM images of adatom-vacancies on Si(111)-(7x7) surface, \*J. Kanasaki and K. Tanimura, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Omiya, Saitama, Japan, Nov. 14-17, 2005.

Laser-induced structural instability of highly oriented pyrolytic Graphite (HOPG) surface, \*J. Kanasaki and K. Tanimura, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology,



## 量子マテリアルデバイス機能評価分野

教授（兼） 朝日 一  
助手 周 逸凱

### a) 概要

本分野では、量子マテリアル、次世代LSIを含む量子デバイスの構造・物性をナノレベルで解析する手法の開発研究、評価研究を行い、それにより新機能・高機能量子マテリアルデバイスの創製・実現に寄与することを目的に、

- ・量子マテリアルのナノレベルでの物性の解析手法の開発、評価
- ・次世代LSIを含む量子デバイスのナノレベルでの構造・物性の評価手法の開発、評価
- ・量子デバイスのデバイス特性の解析技術の開発、評価

に関する研究を行っている。

### b) 成果

#### ・強磁性半導体ナノ構造の構造・物性評価

遷移金属及び希土類金属元素をGaNに添加した新磁性半導体は、室温において強磁性秩序が観察されていることから、それらの物性だけでなく、実用的な新しいスピントロニクス材料として注目されている。17年度は、MBE法により作製したGaNベースの強磁性半導体のナノ構造の機能評価を行った。DyN/GaN超格子に対して透過磁気円二色性スペクトルを測定し、磁気光学効果を確認した。DyNの強磁性がGaN中の欠陥準位に影響を及ぼし、ゼーマン分裂を引き起こしたと考えられる。また、GaGdN/GaN超格子及びGaGdN単層膜に対し、磁化の磁場依存性を調べ、超格子構造が単層構造よりも大きな磁化が観察された。これはGaNからGaGdNにキャリアが供給されて高いキャリア濃度となり、キャリア誘起起因により強磁性がより明瞭になったと判断される。更に、AlN/GaCrN界面の平坦性に関する評価を行い、GaCrN/AlN/GaCrNスピントネルダイオードでのトンネル磁気抵抗効果の観測に導いた。条件を変えて成長したAlNに対して原子力顕微鏡観察、X線回折測定を行い、Alの偏析を抑制する条件、平坦なAlNが得られる条件を明らかとした。その結果、全半導体層からなるスピントネルダイオードでは初めて77Kでトンネル磁気抵抗効果が観測された。

#### ・GaNナノロッドの形成プロセスの解明

GaNはその電子親和力は小さいことから電界放出電子源への応用の期待がある。薄いSi自然酸化のあるSi基板上にMBE成長したGaNは、配向性の良いナノロッド構造をとり、良好な電界電子放出特性を示すことを明らかとしている。ナノロッド構造の形成過程を明らかとするために成長したGaN/AlN超格子構造に対して断面TEM観察を行い検討した。75nmの厚さの成長までは平坦な表面を持ち、90-165nmの厚さの成長の間に表面が先鋭化したナノロッドが形成されること、それ以上の厚さでは先鋭化した構造を保持して成長することが明らかとなった。

#### ・SPM法による100nm MOSFETデバイスナノ構造の可視化

Si-VLSIでのSiデバイスの益々の小型化に伴い、ナノレベルでの評価が必須となっているが、従来の評価手法ではナノレベルでの評価は難しい。STM(走査型トンネル顕微鏡)をベースとした評価法は有望な方法の一つである。100nmサイズMOSFETに対して、断面の切り出し角度、切り出し場所を換えたサンプルに対してナノ評価を行い、デバイスの微細特性をSTMで可視化できること示した。

[ 原著論文 ]

Magnetic, optical and transport properties of GaCrN-based ferromagnet/nonmagnet/ferromagnet trilayer structures, M.S. Kim, Y.K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: *J. Cryst. Growth* 273 (2005) 675-679.

GaN-based diluted magnetic semiconductors for spintronics (Invited), H. Asahi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Emura, S. Shanthi, S. Kimura and S. Hasegawa, *Inst. Phys. Conf. Ser.*182 (2) (2005) 169-174.

Strongly localized exciton luminescence in Cr doped GaN, S. Shanthi, M. Hashimoto, Y.K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa, N. Hasuike and H. Harima and H. Asahi, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 092102-1~3.

Magnetic and transport properties of ferromagnetic semiconductor GaDyN thin film, X.J. Li, Y.K. Zhou, M. Kim, S. Kimura, N. Teraguchi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, *Chinese Phys. Lett.* 22 (2) (2005) 463-465.

Polymorphism in the ferromagnetic GaCrN diluted magnetic semiconductor - Luminescence and structural investigations, S. Shanthi, M. Hashimoto, Y.K. Zhou, S. Kimura, M. S. Kim, S. Emura, N. Hasuike and H. Harima, S. Hasegawa, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 013526-1 ~ 013526-8

[ 国際会議 ]

Photoluminescence Investigations on the Polymorphism Observed in GaCrN, \*S. Shanthi, S. Kimura, M. S. Kim, Y.K. Zhou, S. Emura, N. Hasuike and H. Harima, S. Hasegawa, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Growth and characterization of GaCrN-based heterostructures with an AlGa<sub>0.2</sub>N barrier, \*M.S. Kim, Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Kobayashi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, Shiga, Japan, March 9-10, 2005.

Physical properties of AlN and GaN doped with rare-earth element (Gd), \*S. W. Choi, Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. Kimura, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa, and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, March 9-10, 2005, Shiga, Japan.

Optical and magnetic properties of DyN/GaN superlattice and Dy-doped GaN, \*Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. W. Choi, S. Kimura, S. Kobayashi, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Third 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium 2005, March 9-10, 2005, Shiga, Japan.

Growth and Characterization of transition-metal-doped and rare-earth-doped III-Nitride based magnetic semiconductors, \*H. Asahi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Emura, S. Shanthi, S. Kimura and S. Hasegawa, Wide Band Gap Ferromagnetic Semiconductor Workshop, Edinburgh, UK, May 15-19, 2005.

Magnetic and optical properties of rare-earth-doped diluted magnetic semiconductors GaGdN and AlGdN, \*S. W. Choi, Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. Kimura, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa, and H. Asahi, The third international school and conference on spintronics and quantum information technology (Spintech III), August 1-5, 2005, Awaji, Japan.

Optical and magnetic properties of DyN/GaN superlattice and Dy-doped GaN, \*Y. K. Zhou, S. W. Choi, M. S. Kim, S. Kimura, S. Kobayashi, S. Shanthi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, The third international school and conference on spintronics and quantum information technology (Spintech III), August 1-5, 2005, Awaji, Japan.

Magnetic, optical and electrical properties of GaN and AlN doped with rare-earth element Gd, \*S. W. Choi, Y. K. Zhou, S. Emura, N. Teraguchi, A. Suzuki and H. Asahi, 6th International Conference on Nitride Semiconductors, Bremen, Germany, August 28 - September 2, 2005.

Studies on the nature of deep level defects in GaCrN diluted magnetic semiconductor, \*S. Shanthi, S. Kimura, M.S. Kim, S. Kobayashi, Y.K. Zhou, H. Hasegawa and H. Asahi, International Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe, Japan, September 13-15, 2005.

Growth and Characterization of GaCrN/AlGaN/GaCrN Trilayer Structures, \*M.S. Kim, Y.K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, International Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe, Japan, September 13-15, 2005.

Diluted magnetic semiconductors based on GaN in spintronics, \*S. Emura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi (Invited), CUP-2005, Seoul, Korea, October 14-15, 2005.

Epitaxial growth of ferromagnetic cubic GaCrN on MgO substrate, \*S. Kimura, S. Shanthi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Kobayashi, S. Emura, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Hasegawa and H. Asahi, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Growth and characterization of GaCrN/AlN/GaCrN trilayer structures, \*M.S. Kim, Y.K. Zhou, S. Matsuno, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

Crystal growth and magnetic properties of Gd-doped GaN multiplayer, \*S.W. Choi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005.

[ 国際会議の組織委員、国際雑誌の編集委員 ]

- 朝日 一 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy  
(組織委員会副委員長、プログラム委員長)
- 朝日 一 17th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials  
(国際諮問委員、プログラム委員)
- 朝日 一 The Third International School and Conference on Spintronics and Quantum Information  
Technology (Spintech III) (組織委員)

朝日	—	13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (出版委員)
朝日	—	2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (プログラム委員)
朝日	—	15th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (プログラム委員)
朝日	—	Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" (組織委員)
朝日	—	18th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (国際諮問委員、プログラム委員)
朝日	—	2006 International Conference on Solid State Devices and Materials (プログラム委員)
朝日	—	Japan. J. Appl. Phys. (編集委員)
朝日	—	Journal of Crystal Growth (編集委員)
朝日	—	Current Applied Physics (編集委員)
朝日	—	J. of Materials Science: Materials in Electronics (編集委員)
朝日	—	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (Advisory Board 委員)

### [ 国内学会 ]

応用物理学会		7 件
電子材料シンポジウム		1 件

### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
特定領域研究 (A) (2)		
周 逸凱	GaN ベースの透明強磁性半導体の創製に関する研究	2,700

## プロセスファンドリー

主任者、教授	川合 知二
室長、客員助教授	村杉 政一
客員助教授	河原 敏男
支援研究員	大野 隆裕
支援研究員	松井 良憲
支援研究員	岡本 一将
事務補佐員	圓見 恵子

### a) 概要

平成 14 年にスタートした文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト（RR2002）の一環として、産業科学研究所と産業科学ナノテクノロジーセンターとを基盤に設立した当ナノテクノロジープロセスファンドリーは、学内外研究者がナノテクノロジーをキーとした研究・開発また商品化・事業化を早期に達成できるよう、個別の研究機関や研究開発プロジェクトでは整備の難しい大型・特殊な施設・設備とその利用に関する高度な技術などを提供する環境を整えてきた。

プロジェクトスタート後 4 年度目にあたる平成 17 年度は、合計 33 件の研究支援を効率的に遂行してきた。（表-1）

		共同研究				装置利用				技術代行				技術相談				合計
		学	産	公	計	学	産	公	計	学	産	公	計	学	産	公	計	
H17 年度	申込	8	1	3	12	8	1	1	10	0	0	0	0	3	7	1	11	33
	支援	8	1	3	12	8	1	1	10	0	0	0	0	3	7	1	11	33

（表-1；平成 17 年度の支援課題件数）

支援を遂行する上で掲げてきた狙いは、ナノテクノロジー研究に携わる産学官の学内外研究者に対して施設・設備の利用の機会を提供し、またこれらの施設・設備を活用した極微細加工や観測・評価等の高度な技術支援を行ない、総合的なナノテクノロジー追究ができるよう支援をすることである。

産業科学研究所のナノテクノロジー研究で培われてきたナノスケール薄膜形成技術を核として、酸化物・有機物をはじめとする多様な物質のナノスケール薄膜形成とその加工技術が、この支援の中核に位置づけられている。

具体的には、ナノスケール薄膜の形成およびそれらの極微加工までのプロセスを一箇所で支援できるよう（ファンダリ機能）、下記の 3 領域に対して支援すべく取り組んできている。

#### （1）有機・無機薄膜形成支援

有機物、無機物、融点の高い材料や電極形成のための金属材料等を対象として、各種材料また各用途に最適な汎用性の高いシステムを用意し支援提供する。

#### （2）有機・無機薄膜をデバイス化するための極微加工支援

酸化物薄膜や有機薄膜の機能を引き出すために必要な、基板上に極細パターン形成を行う装置を充実させ、薄膜材料の基礎物性から応用デバイスの観察や評価まで、広い範囲の要求に対応できるシステムを用意し支援提供する。

#### （3）有機・無機薄膜評価支援

薄膜作製とその機能評価を容易にするための装置を充実させ、希望する多種多様な実験を行うときに共通して必要となる機器も含め、要請に応えた評価システムを用意し支援提供する。

### b) 成果

平成 17 年度を振り返っての主な成果と言えることは、商品化や事業化一歩手前のところまで漕ぎ着けている支援研究が出てきていることが挙げられる。

前年度に比べての特徴としては、民間への支援が残念ながら半減したものの、地方や私立の大学からの支援依頼が増え、プロジェクトの主旨に沿った支援状況に至っている。

学内外に開放したナノテクノロジー研究支援組織として認知も進み、当ナノテクノロジープロセスフ



ァンドリーの支援キャパシティに対して、学内外のナノテクノロジー研究者による利用がここ数年目一杯続いている状況にある。

平成 17 年度での取り組みとその成果について、下記 3 項目にて説明を加える。

(1) 支援環境の充実

平成 15 年度まで産業科学研究所内の 7 ヶ所に分散していた各種支援装置を、新たに竣工したナノテクノロジー総合研究棟の 4 階クリーンルームと 5 階オープンラボスペースの 2 ヶ所に平成 16 年度移設し集中した。

研究プロセスに応じて①ナノ薄膜形成の装置群 (5 階オープンラボ)、②微細加工の装置群 (4 階クラス 1,000 クリーンルーム) を一層効率よく共同利用できるよう、利用開始後 4 年目となった装置の維持補修と点検修理を実施し、利用環境の整備と充実を平成 17 年度では取組んだ。

(2) 支援状況の総括

これまでの 4 年間で延べ 144 件の支援依頼があったが、産業科学ナノテクノロジーセンター内のアドバイザーの諸先生方で構成する“ナノテクノロジープロセスファンドリー支援プログラム実行委員会”で支援可否を採択した結果、延べ 136 件を実質的に支援してきた。

この内、延べ 47 件の技術相談は依頼内容から判断し実際の支援に繋がらなかったものの、ナノテクノロジープロセスファンドリー施設を提供し利用した支援課題は延べ 89 件となり、それらの支援形態としては共同研究が 44 件、装置利用が 43 件、技術代行が 2 件となっている。

また、ナノテクノロジープロセスファンドリーを活用して支援依頼元が意図する成果が得られるという証にもなるが、多数年に亘る支援課題が延べ 22 件を数える。(単年度支援での課題は延べ 67 件となる。)

(3) 今後の役割

研究分野がクロスオーバーしている中で、学内外の研究者の目標達成のために、ナノテクノロジープロセスファンドリーが分担して研究促進する場が今後も増えてくるものと思われる。そこで、研究・開発また商品化・事業化につなげるための、機能性先端ナノテク材料・工法の研究や開発を促進できるだけのファンドリースタッフの支援技術レベル向上が必要とされ、一層の自己研鑽に励まねばならない。

また、産業科学ナノテクノロジーセンター内や産業科学研究所内に平成 17 年度に発足した「ナノ加工室」や「産学官連携室」などとも協力連携し、学内外ナノテクノロジー研究者の支援充実を図るための一翼を担っていきたい。

[ 原著論文 ]

集束イオンビーム加工によるサファイヤ基板上のナノステップ制御、竹内敦子、古滝敏郎、小山浩司、砂川和彦、矢口洋一、松井良憲、村杉政一、関修平、田川精一、原和香奈、吉本護 : J. Ceram. Soc. Japan, 113 (2005) 478-483.

Fluoropolymer Outgassing in Focused Ion Beam Micromachining, Y. Matsui, S. Seki and S. Tagawa : J. Photopolym Sci. Technol., 18 (2005) 501-502.

Nanopatterning of polyfluorene derivative using electron-beam lithography, Y. Doi, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Seki, K. Okamoto, T. Kozawa and S. Tagawa : J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 2051-2055.

Tunneling Spectroscopy Analysis of Hexachloro-Fluorescein Phosphoramidite Fluorescent Dye Attached to Deoxyribonucleic Acid, T. Kawahara, T. Takahashi, H. Tanaka and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5386-5389.

Resist thickness effect on acid concentration generated in poly(4-hydroxystyrene) film upon exposure to 75 keV electron beam, T. Shigaki, K. Okamoto, T. Kozawa, H. Yamamoto and S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 44 (2005) L1298-L1300.

Effects of Dielectric Constant on Acid Generation in Chemically Amplified Resists for Post-Optical

Lithography, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki and S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 3908-3912.

Requirements for Laser-Induced Desorption/Ionization on Submicrometer Structures., S. Okuno, R. Arakawa, K. Okamoto, Y. Matsui, S. Seki, T. Kozawa, S. Tagawa and Y. Wada : Anal. Chem., 77 (2005) 5364-5369.

Structural analysis for hydrogenated a-Si films by reverse monte carlo simulation, N. Tabuchi, T. Kawahara, T. Arai, J. Morimoto and H. Matsumura : Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 3808-3812.

Reaction Mechanism of Brominated Chemically Amplified Resists, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato and H. Komano : Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 44 (2005) L842-L844.

Study on acid generation from polymer, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato and H. Komano : J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 2728-2732.

Potential Cause of Inhomogeneous Acid Distribution in Chemically Amplified Resists for Post Optical Lithography, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato and H. Komano : Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 44 (2005) 5836-5838.

Synchronization of Femtosecond UV-IR Laser with Electron Beam for Pulse Radiolysis Studies, A. Saeki, T. Kozawa, S. Kashiwagi, K. Okamoto, G. Isoyama, Y. Yoshida and S. Tagawa : Nucl. Instrum. Meth. A, 546 (2005) 627-633.

Dependence of Acid Yield on Acid Generator in Chemically Amplified Resist for Post-Optical Lithography, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai and H. Nemoto : Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 44 (2005) 5832-5835.

[ 国際会議 ]

Fluoropolymer Outgassing in Focused Ion Beam Micromachining, \*Y. Matsui, S. Seki and S. Tagawa. The 22<sup>nd</sup> conference of photopolymer science and technology/The International symposium 2005 materials & processes for advanced microlithography and nanotechnology, Chiba, Japan, June 21-24, 2005.

Tunneling Spectra for Single Molecules of HEX-Fluorescent Dye Attached to DNA Adsorbed on Cu(111) Surfaces, \*T. Kawahara, T. Takahashi, N. Kubo, H. Tanaka, M. Taniguchi and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Congress on Thin Films, 8<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Stockholm, Sweden, June 19-23, 2005.

Tunneling Spectroscopic Study for the Fluorescein Derivatives Attached to Deoxyribonucleic Acid, \*T. Kawahara, Y. Nojima, H. Tanaka and T. Kawai, 13<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.

Tunneling Spectroscopic Study for the Single Molecule of the Fluorescein Derivatives Attached Deoxyribonucleic Acid, \*T. Kawahara, H. Tanaka and T. Kawai, International Workshop on "The Nanoelectronics and Dynamics of DNA", Hawaii, USA, August 28 - September 2, 2005.

Fluoropolymer Outgassing in Micro-and Nano-Fabrication(Poster), \*Y. Matsui, S. Seki and S. Tagawa, S. Tsuji and T. Itani, PCIFICHEM 2005, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

[ 国内学会 ]

応用物理学会	2 件
物理学会	1 件
放射線化学討論会	3 件

[ 特許 ]

「単結晶基板表面に形成されるステップ構造のピン止め方法、及びピン止めされたステップ構造を有する単結晶基板」松井良憲、村杉政一、関修平、田川精一、原和香菜、吉本護、竹内敦子、青田奈津子、小山浩司、古滝敏郎、砂川和彦、矢口洋一、並木章二、 特願 2005-378335

[ 受託研究 ]

川合 知二	文部科学省	高度な極微細加工や観測・評価等の総合的な支援	単位：千円 97,000
	(新世紀重点研究創生 プラン; RR2002)	(ナノテクノロジープロセスファクトリー)	

## オープンラボラトリー

管理室員	吉田 陽一 (管理室長)、松本 和彦、小林 光、笹井 宏明、 各教授
技術担当研究員	吉田 亮、法澤 公寛
事務補佐員	大橋 佳代子

### a) 概要

オープンラボラトリーは、物質・材料やデバイスを対象としたナノテクノロジーの科学技術発展の基盤となるべき、独創的、先進的な学術研究の推進を目的とした総合的研究に利用するものとする。産業科学ナノテクノロジーセンターの学内兼任教員及び客員教員並びに産業科学研究所に属する研究者グループ及び大阪大学のナノテクノロジー研究者のグループに利用資格がある。

### b) 成果

2004年度より新規利用者の募集をし、2005年度は28グループの利用が採択された。今年度利用があった合計28グループの研究代表者一覧を以下に示す。

掛下 知行	教授	工学研究科
山本 雅彦	教授	工学研究科
佐々木 孝友	教授	工学研究科
森 勇介	助教授	工学研究科
尾崎 雅則	教授	工学研究科
藤原 康文	教授	工学研究科
菅沼 克昭	教授	産業科学研究所
川合 知二	所長	産業科学研究所
王 勇	特任助教授	工学研究科
田畑 仁	教授	産業科学研究所
中嶋 英雄	教授	産業科学研究所
吉田 陽一	教授	産業科学研究所
村杉 政一	客員助教授	産業科学研究所ナノテクノロジープロセスファウンドリー
増原 宏	教授	工学研究科
朝日 剛	助教授	工学研究科
真嶋 哲朗	教授	産業科学研究所
河田 聡	教授	工学研究科
田川 精一	教授	産業科学研究所
山崎 義光	助教授	医学系研究科
福住 俊一	教授	工学研究科
馬越 佑吉	機構長	ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構
和田 健彦	助教授	工学研究科
桑畑 進	教授	工学研究科
明石 満	教授	工学研究科
井上 康志	助教授	生命機能研究科
吉田 博	教授	産業科学研究所
小林 光	教授	産業科学研究所
福井 希一	教授	工学研究科

## 加速器量子ビーム実験室

実験室長・教授	磯山 悟朗（兼任）
室長補佐・教授	田川 精一（兼任）、真嶋 哲朗（兼任）、吉田 陽一（兼任）
助教授	加藤 龍好（兼任）、誉田 義英（兼任）、関 修平（兼任）、藤塚 守（兼任）、古澤 孝弘（兼任）
助手	池田 稔治（兼任）、木村 徳雄（兼任）、小林 一雄（兼任）、藤乗 幸子（兼任）、川井 清彦（兼任）、遠藤 政幸（兼任）、柏木 茂（兼任）、楊 金峰（兼任）、佐伯 昭紀（兼任）
技術職員	山本 保、馬場 久美子
事務補佐員	川口 奈央子

### a) 概要

加速器量子ビーム実験室（以下「実験室」という）は、旧放射線実験所の加速器・量子ビーム設備を維持、管理、運転する組織として、平成 14 年度産業科学ナノテクノロジーセンターに設立された。主要な装置は、L バンド電子ライナックと、S バンド電子ライナック、RF 電子銃ライナックの計 3 台の電子ライナック、およびコバルト 60 ガンマ線照射装置であるが、この内の L バンド電子ライナックとコバルト 60 ガンマ線照射装置を共同利用に供している。実験室は、量子ビーム科学研究部門とナノ量子ビーム研究部門を中心に、加速器・量子ビームを利用する産研の他部門からの兼任教員と、技術室所属の技術職員、事務補佐員より構成され、実験室の管理運営と共同利用を行なっている。

### b) 成果

#### ・L バンドライナック

L バンド電子ライナックは、電子ビームの長短とサブハーモニックバンチャー使用の有無の組み合わせることにより、過渡モード、定常モード、単バンチモード、マルチバンチモードの 4 種類の運転モードを有し、最大エネルギーが 40MeV、最大電荷量が 91nC（単バンチモード）、または最大電流 30.6A（過渡モード）、最大繰り返し 60Hz の性能をもつ。

平成 17 年度の利用状況は、前期に保守作業の 18 日を含む 118 日が配分され、後期に保守作業の 16 日を含む 118 日が配分された。通算運転日数は 205 日で通算運転時間は 2,300 時間である。L バンドライナックは、もっとも稼働率の高い装置であるため、装置のトラブルは多いが、関係者の努力と迅速な対応により、ほとんどのトラブルは発生したその日のうちに復旧した。今年度のもっとも大きなトラブルは冷却水装置の冷媒ガスの洩れとクライストロン用モジュレータ電源のサイラトロン動作の不安定・短寿命であった。冷却水装置では洩れの原因となった制水弁をより実績のあるタイプに更新し、配管の取り回しを一部変更した。モジュレータ電源に関してはサイラトロンをより高い平均電流に耐えられる型式の物に置き換えて、安定な運転を継続できるようにした。

#### ・S バンドライナック

S バンドライナックは、代表的電子エネルギーが 100 MeV、ピーク電流 0.2 A、繰り返し 30 Hz の電子ライナックであり、従来から陽電子生成に利用している。本年度は約 123 時間運転を行ったが、モジュレータ電源の直流高圧電源の出力異常、直流高圧電源内速断ヒューズの度重なる破損、導波管の蝸付け部からのリーク、導波管内での放電等のトラブルが発生し、安定な運転ができず、これらの問題解決に多くの時間がとられた。

#### ・RF 電子銃ライナック

RF 電子銃ライナックの正式な名称は、レーザーフォトカソード S バンド RF 電子銃ライナックであり、

RF 電子銃から発生したピコ秒電子線パルス、最大 40MeV まで加速し、磁気パルス圧縮法を用いてフェムト秒領域までの短時間パルス電子線を発生することができる。これらフェムト秒・ピコ秒電子線パルスは、主として量子ビーム誘起反応現象の解明に関する研究に利用されている。今年度は RF スイッチの設計と製作、テストを約 2 ヶ月行い、運転は 5 ヶ月、約 407 時間であった。おおむね順調に運転を行うことができた。

#### ・コバルト 60 ガンマ線照射装置

コバルト棟に設置されているコバルト 60 ガンマ線照射装置は、広さの異なる 2 つの照射室を持ち、3 個の大強度コバルト 60 ガンマ線源を用いて照射実験を行っている。本年度も、産研をはじめ、理学研究科、工学研究科、微生物病研究所ならびに医学部その他の研究者に広く利用された。利用件数は、昨年と比べ増加が見られ全学的に利用されている。延べ稼働時間は約 1710 時間であり、昨年度に比べて利用時間は減少したが、短時間照射実験が増加したためであり、稼働日数は増加している。

運転と保守に関しては、本年度もマニピュレータの点検補修とコバルト運転制御システム系の点検補修作業を行った。運転制御システム系に関する作動状況は比較的良好であった。ペリスコープ（潜望鏡）の配線などが経年ならびに放射線劣化が見られていることから、モーターと配線を更新した。エリアモニターについては年度内にメンテナンスを行う予定であるが、高線量率側の動作の不安定性が数年来見られることからその対策措置を検討している。

#### ・共同利用

本年度の共同利用件数は、産研が 24 件、学内が 15 件、学外の利用者を含むものが 4 件の合計 43 件であった。L バンドライナックの延べ利用件数は 23 件、コバルト 60 照射施設の延べ利用件数は 21 件、施設利用は延べ 7 件であった。研究会は、平成 17 年 11 月 14 日に「量子ビームの化学的利用によるナノサイエンス」の題目で、平成 18 年 1 月 16 日に「高輝度・高安定・極短パルス量子ビームの発生とその基盤技術」の題目で、更に平成 17 年 3 月 13 日に「平成 17 年度成果報告会」を産研講堂で開催した。今年度は 260 名を越える見学者を受け入れた。

#### ・放射線安全管理

加速器量子ビーム実験室に係る放射線業務従事者数は 43 名であり、このうち 7 名が新規登録者であった。新規登録者に対する教育訓練は平成 17 年 5 月 16 日に加速器量子ビーム実験室セミナー室で行なった。

## 電子顕微鏡室

室長・教授 弘津 禎彦（兼任）

### a) 概要

電子顕微鏡室は昭和 26 年に共通利用施設として設置され、以来、所内各研究部門の固体構造・組織に関する研究に大きく貢献してきた。平成 16 年度より産業科学ナノテクノロジーセンター附属の研究施設となり、センター内はもちろん所内各研究部門のナノテクノロジー研究をナノレベルでの形態観察および構造解析の立場から支援するものである。

現在、300 kV 電界放射型透過電子顕微鏡(JEM-3000F)、走査電子顕微鏡 (S-2250N) などが稼働しており、これらの装置は各種試料の原子レベルでの観察、ナノメートルサイズの極微小部の電子回折による結晶構造解析、ナノメートルサイズの部位の元素分析およびバルク試料の表面組織観察などに有効に利用されている。特に、平成 10 年より稼働を始めた 300 kV 透過電子顕微鏡の最高分解能は 0.17 ナノメートルであり、本装置搭載のエネルギー分散型 X 線検出器による組成分析はホウ素以上で可能である。

### b) 成果

2005 年に 300kV 電子顕微鏡を利用した研究室は 9 研究室であり、半導体、セラミックス、金属、高分子分野にまたがっている。これらの総利用件数は 448 件であった。

## 電子プロセス実験室

室長	教授	朝日 一（兼任）
	助教授	長谷川 繁彦（兼任）
	助教授	松本 卓也（兼任）
	助教授	須藤 孝一（兼任）
	助手	周 逸凱（兼任）
	助手	前橋 兼三（兼任）

電子プロセス実験室は、平成3年（1991）に設置されたものである。当実験室は、ナノテクノロジーおよび関連基盤研究を推進するために、光・電子材料、量子分子素子材料、有機素子材料などに関連した研究で必要とされる共通のプロセス関係の装置を設置し、いろいろな素子材料のプロセス技術の向上をはかって研究の展開に役立てることを目的としている。

設備としては、小規模クリーンルーム、半導体等の結晶品質を評価できる二結晶 X 線回析装置、表面構造を調べるための原子間力顕微鏡・デジタル光学顕微鏡、パターン形成を行うためのフォトリソグラフィ装置・電子線描画装置、各種の絶縁層・電極形成を行うためのスパッタ薄膜形成装置・真空蒸着装置・電子ビーム蒸着装置、微細加工を行うための反応性イオンエッチング装置・集束イオンビーム装置、端面形成のための劈開機、配線のためのワイヤーボンダー装置、解析用パーソナルコンピュータなどが設置されている。

当実験室は、ナノテクノロジーセンターおよび関連研究室での各種材料に対する構造解析、表面解析、電極形成の実験研究や、これらをもとに各種材料の電気的性質等の測定、光素子、電子素子、分子素子などの試作等に寄与している。



## ナノ加工室

室長	菅沼 克昭（兼任）
技術職員	谷畑 公昭、石橋 武（兼任）
特任研究員	榊原 昇一（兼任）

### a) 概要

ナノ加工室は、産研の有する各種ナノ加工装置およびナノ加工技術を相互に有効活用し、各分野の研究の推進を図るため2005年度発足した。微細加工の技術代行のほか、微細加工の応用に関心を持つ研究者にデバイスの開発・提供を行っている。

### b) 成果

ナノ加工室の設立にともなう整備に着手するとともに、利用依頼にもとづき実験に用いる多数の基板作製を行った。また、COE新規事業の一環として、ナノ加工に関する講習会および関連する実習会を主催した。

## 材料解析センター

センター長・教授            笹井 宏明（併任）  
助教授                        鈴木 健之  
事務補佐員                 今井 珠沙世

### a) 概要

材料解析センターは、材料解析のための各種の分析および測定を行い、かつ、その周辺技術に関する研究を行うことを目的としている。

産業科学研究所内研究部門のプロジェクト研究、基盤研究、および一般基礎研究などの遂行に当たり、当センター所属の分光分析機器、組成分析機器、状態分析機器類を用いる各種材料スペクトル測定、解析、評価などを通じて強力な研究支援活動を行っている。

一方、これら分析装置類を駆使して新しい材料合成法の開発と応用に関する研究、新規機能性物質の構造解析などの研究活動を行っている。

### b) 成果

#### ・イリジウム触媒を用いる酸化的二量化反応と Tishchenko 反応

二量体エステル類の合成のためには一級アルコール類の酸化的二量化反応はアルデヒドの Tishchenko 反応と同様に重要な方法である。これまでに、我々はジオールの酸化的ラクトン化反応や一級アルコール類の Oppenauer 酸化に有効な Ir aminoalkoxide 錯体を開発している。今回、本錯体が室温でいろいろな一級アルコール類に対し酸化的二量化反応を促進することを見出した。本反応では、ケトンを共酸化剤として用いた酸化的二量化反応の最初の例である。反応は、室温で 2-ブタノン溶媒中、1-2mol% の触媒と 0.3 当量の炭酸存在下カリウム存在下で対応する二量体エステル類を最高 93% の収率で与えた。

また本 Ir 触媒をアルデヒドに作用させると Tishchenko 反応が進行することがわかった。この反応においても室温でアセトニトリル溶媒中、1mol% の触媒と 0.3 当量の炭酸存在下カリウム存在下で対応する二量体エステル類を高収率で与えた。

また、ketoaldehyde に対する二つの環化反応を開発した。すなわち ketoaldehyde を t-BuOH 還流条件下で 5mol% の Ir 触媒で処理すると分子内 Tishchenko 反応を起こし、70% の収率で 3,4-dihydroisocoumarin を与えた。一方、この基質に対し、反応条件を変えることで、酸化的ラクトン化反応が進行し、高収率で isocoumarin を与えることがわかった。

#### [ 原著論文 ]

Iridium Catalyzed Oxidative Lactonization and Intramolecular Tishchenko Reaction of  $\delta$ -Ketoaldehydes for the Synthesis of Isocoumarins and 3, 4-Dihydroisocoumarins, T. Suzuki, T. Yamada, K. Watanabe, T. Katoh : Bioorg. Med. Chem.Lett., 15 (2005) 2583-2585.

Tishchenko Reaction using an Iridium-Ligand Bifunctional Catalyst, T. Suzuki, T.Yamada, T. Matsuo, K. Watanabe, T. Katoh : Synlett, 9 (2005) 1450-1452.

Iridium-Catalyzed Oxidative Dimerization of Primary Alcohols to Esters Using 2-Butanone as an Oxidant, T. Suzuki, T. Matsuo, K. Watanabe, T. Katoh : Synlett, 9 (2005) 1453-1455.

Enantioselective Total Synthesis of (-)-Candelalide A, a Novel Blocker of the Voltage-Gated Potassium Channel Kv1.3 for an Immunosuppressive Agent, K. Watanabe, K. Iwasaki, T. Abe, M.

Inoue, K. Ohkubo, T. Suzuki, T. Katoh : Org. Lett., 7 (2005) 3745-3748.

Catalytic Enantioselective Michael Reaction of 1,3-Dicarbonyl Compounds via Formation of Chiral Palladium Enolate, Y. Hamashima, D. Hotta, N. Umebayashi, Y. Tsuchiya, T. Suzuki, M. Sodeoka : Adv. Synth. Catal., 347 (2005) 1576-1586.

[ 国内学会 ]

日本化学会年会	1 件
日本薬学会年会	3 件

[ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)	単位：千円
若手研究 (B)	
鈴木 健之 生物活性物質合成のための9族遷移金属錯体を活用する新規不斉触媒反応の開発	1,500

[ 研究助成金 ]

委任経理金	材料解析センター研究助成	300
-------	--------------	-----

# 新産業創造物質基盤技術研究センター

## 概要

本センター（略称：「物質基盤センター」）は平成17年4月1日に発足した研究センターであり、大阪大学産業科学研究所（産研）と東北大学多元物質科学研究所（多元研）との連携のもとに運営を行っている。産研と多元研の研究集団が、対企業での個別的及び学内連合の壁を超えた相補的連携を組んで、シーズに則ったニーズ指向研究開発を時限展開することにより、大学主導で、我が国に不可欠な新産業の創造に貢献することを目的として設立され、5年間のプロジェクト研究を展開している。

これまで、産研並びに多元研の両研究所においては、材料技術革新への貢献を目指した原子・分子単位でのハイブリッド化に関する材料科学分野、および健康で活力に溢れる人間生活を目指した生命科学・医療科学・医薬品科学分野に関する基礎・応用研究が進められ、独創的な学術・技術に関する研究成果を挙げて来ている。そこで、本センターでは、両研究所が共同で「新産業の基となる科学技術の発信」を目的として、産業界において直接的に経済的・社会的ニーズが高い研究分野においてプロジェクト研究を集中的に推進し、必要に応じて企業が参画するなど、附置研究所の連携による相乗効果を産業界にすばやく、かつ効率的に発信する社会還元機構の役割を果たすことを目指している。

下記の2つの研究プロジェクト（合計4研究グループ）において、それぞれに、両研究所から相補的な組み合わせの人員配置を行い、さらに企業からの研究者を加えて集中的な研究を進める体制としている。具体的には、両研究所にそれぞれのセンター長と、グループ長4名（以下は産研のグループ長を示す）を置き、各グループには兼任教授、特任教員、PDなどを配置している。

・センター長：真嶋哲朗教授

・P1 材料基盤研究プロジェクト

・G1 ハード材料基盤研究グループ：グループ長：中嶋英雄教授

高次ナノ構造・組織・マクロ形態制御した構造材料および機能材料の創製、物性解明とその応用研究。ロータス型ポーラス材料の創製と物性、実用化、および異相界面ナノレベル制御による環境調和微細配線・接続技術の開発。

・G2 ソフト材料基盤研究グループ：グループ長：真嶋哲朗教授

光・電子機能、分子認識、触媒作用、高次構造、機能集積などの機能性分子の機能解明と、機能性有機分子、高分子、生体分子などの設計・合成・集合化・組織化、高機能分子材料の創製、その機能発現機構や作用機構の解明、あるいは高機能分子、多機能分子や分子材料の創製のプロセス開発などの産業応用化。

・P2 安全・安心ヒューマンインターフェース研究プロジェクト

・G3 医療基盤研究グループ：グループ長：山口明人教授

新規輸送蛋白質の同定とその機能解析に基づいたトランスポーターオリエンテッドな創薬のための基盤技術開発。がん治療を目指した次世代の強度変調放射線治療を加速器で実現するための加速器ビーム開発。

・G4 ヒューマンインターフェース研究グループ：グループ長：田畑仁教授

人に優しい安全・安心技術へのパラダイムシフトにあわせた新産業の予測を行い、環境・情報・バイオ技術の融合研究。バイオセンサー遠隔ヘルスケアシステム、トップダウン・ボトムアップ融合のナノテク技術による高感度バイオデバイス、認知科学・機械学習技術を応用した総合的な評価システム、オントロジー工学と自然言語処理技術を融合した知識共有システムの開発。

## 成果

ロータス型ポーラス金属・半導体・セラミックス、機械部材、輸送機器部材への応用、環境調和鉛フリー実装技術の低温化、ナノペースト・オンデマンド配線技術。生体分子の有機分子修飾法による機能性分子材料、多機能有機分子触媒の固定化を基盤とする環境調和型プロセス。ABC輸送体Aサブファ

ミリーの機能解析および血小板からのスフィンゴシン 1 リン酸輸送体の同定、細胞間情報伝達による薬剤排出トランスポーター発現調節機構の発見、ビーム科学の医療応用、フォトカソード高周波電子銃加速器を用いた電子線・X線制御技術。表面科学的手法による分子認識機構研究およびバイオセンサ素子・ネットワークと機械学習技術に基づく適応インタフェース、産業構造の転換と予測、新産業予測とデザイン、安全・安心物作りのための知識共有。

# 材料基盤研究プロジェクト

## 概要

本研究プロジェクトは、金属・半導体・セラミックスを対象にするハード材料基盤研究グループと有機分子、高分子、生体分子を対象にするソフト材料基盤研究グループからなり、東北大学多元物質科学研究所、民間企業との共同研究を積極的に行っている。これからの高度化した材料の発展を支えるために、新しい機能を持つ新材料の創製および機能解明が不可欠である。ハード材料基盤研究グループでは、ナノ構造・組織・形態制御したポーラス材料の製造プロセスの開発と物性解明、実用化研究、および異相界面ナノレベル制御による環境調和微細配線・接続技術の開発を行い、ソフト材料基盤研究グループでは、光・電子機能、分子認識、触媒作用、高次構造、機能集積などの機能性分子の機能解明に基づいて、機能性有機分子、高分子、生体分子などの設計・合成・集合化・組織化を達成し、新しい機能性分子材料に関する研究を行う。

## 成果

- ・ロータス型ポーラス金属の創製と物性解明に関する研究
- ・ロータス型ポーラスセラミックスの高機能化に関する研究
- ・ナノペースト・オンデマンド配線技術の開発に関する研究
- ・環境調和鉛フリー実装技術の低温化に関する研究
- ・レーザー機能化学とその応用に関する研究
- ・機能性生体分子ナノスケールワイヤの創成に関する研究
- ・新規多機能不斉触媒と光学活性な新規有機分子触媒の開発
- ・ナノマテリアル生成のための励起ラジカルに関する研究

## ハード材料基盤研究グループ

教授	中嶋 英雄 (兼)、菅沼 克昭 (兼)
特任助教授	玄 丞均
特任助手	金 権銖、上野 俊吉

### a ) 概要

高次ナノ構造・組織・マクロ形態制御した構造材料および機能材料の創製、物性解明とその応用研究を行っている。具体的には、ロータス型ポーラス材料の創製と物性研究、実用化研究、および異相界面ナノレベル制御による環境調和微細配線・接合技術の開発を行っている。

ロータス型ポーラス材料は、金属およびセラミックスを水素や窒素などの高圧ガス中で溶解し一方向凝固させて孔の向きのそろったレンコン状のポーラス金属である。孔のサイズは $1\mu\text{m}$ から $10\text{mm}$ の大きさで孔の空隙率は最大80%程度である。また、高強度材料の軽量化、孔や表面を利用した機能性材料などへの広範な用途が期待される。今年度は、連続鋳造法を用いたポーラス金属作製方法の確立、ポーラスセラミックスの創製を行った。

新世代の各種情報機器あるいは車載機器では、高信頼性や高速化などに対応する微細な異相界面形成技術が求められる。それら異相界面形成においてナノレベルで生じる諸反応を解析し、その理想的な構造や制御技術を確認し、新たな産業技術の形成へ結びつけることを目的とし、ナノペースト・オンデマンド配線技術の開発と環境調和鉛フリー実装技術の低温化技術の開発を行った。

### b ) 成果

#### ・ロータス型ポーラス金属の創製と物性解明

ロータス型ポーラス金属の量産化および低コスト化をめざした連続鋳造法によるポーラス金属の作製法を新たに開発した。加圧水素ガス雰囲気中で銅を高周波溶解し、 $1\text{mm}/\text{min} \sim 200\text{mm}/\text{min}$ の一定速度で引出しながら凝固させ、幅 $30\text{mm}$ ×厚さ $10\text{mm}$ ×最大長さ $700\text{mm}$ のロータス型ポーラス銅を作製することに世界に先駆けて成功した。作製したロータス銅のポロシティは35%～52%、平均ポア径は $100\mu\text{m} \sim 2.48\text{mm}$ である。

#### ・ロータス型ポーラスセラミックスの高機能化

ロータス型ポーラス材料の更なる用途拡大を目指して、新規のロータスセラミックスを創製するとともに、新規応用分野を開拓することを目的として研究を進めた。新規材料として、光学式浮遊帯域溶融法によりアルミナおよびムライトのポーラスセラミックスを作製することに成功し、その生成メカニズムを調べた。融液の粘性や凝固時の雰囲気、凝固速度を変化させることで、気孔率および気孔径を制御することが可能となった。

#### ・ナノペースト・オンデマンド配線技術の開発

本研究では、種類の基板上に金属ナノ粒子ペーストを用いた配線形成の可能性を調査することを目的に、インクジェット印刷により配線形成し、評価を行った。銀ナノペーストを用いて、インクジェット印刷により形成した配線の焼成温度の最適化、種類の基板材料との相性などが把握できた。また、銀ナノ粒子ペースト配線と基板との界面状態を解明し、優れた接着性を持つことを証明した。

#### ・環境調和鉛フリー実装技術の低温化

低温鉛フリーはんだのSn-Zn系合金は、高温高湿保持による劣化が問題になっている。この合金に第3元素を微量添加し、高温高湿環境下での劣化が抑制できる新Sn-Zn系合金を開発した。

[ 原著論文 ]

Anisotropic Electrical Conductivity of Lotus-type Porous Nickel: Measurement and Effective-mean-field Calculation, M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 103701.1-4.

Influence of Heat-treatment on Mechanical Properties of Lotus-type Porous Carbon Steel Fabricated by Continuous Zone Melting Method, T. Kujime, S.K. Hyun and H. Nakajima, *Mater. Sci. Forum*, 486 (2005) 534-537.

Micromechanical Mean-field Analysis for Stress-strain Curves of Lotus-type Porous Iron, M. Tane, S.K. Hyun, T. Ichitsubo and H. Nakajima, *Mater. Sci. Forum*, 486 (2005) 489-492.

Anisotropic Yield Behavior of Lotus-type Porous Iron: Measurement and Mean-field Modeling, M. Tane, T. Ichitsubo, S.K. Hyun and H. Nakajima, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 135-142.

Analysis of Laser Fusion Zone of Lotus-type Porous Metals by 3-Dimensional FEM, T. Tsumura, T. Murakami, S.K. Hyun, H. Nakajima and K. Nakata, *Mater. Sci. Forum*, 502 (2005) 499-504.

Water Vapor Corrosion of Mullite Containing Small Amount of Sodium, S. Ueno, D.D. Jayaseelan, N. Kondo, T. Ohji and S. Kanzaki, *Ceram. Int.*, 31 [1] (2005) 177-180.

A Structural Consideration of the Defect in  $\text{LaMnO}_3$  Phase around Stoichiometric Composition, S. Ueno, A. Shimono, H. Nakano and N. Kamegashira, *Ceram. Int.*, 31 [2] (2005) 257-259.

Corrosion and Oxidation Behaviors of  $\text{ASiO}_4$  (A=Ti, Zr and Hf) and Silicon Nitride with an  $\text{HfSiO}_4$  Environmental Barrier Coating, S. Ueno, D.D. Jayaseelan, T. Ohji and H.T. Lin, *J. Ceram. Process. Res.*, 6 [1] (2005) 81-84.

Development of EBC for Silicon Nitride, S. Ueno, D.D. Jayaseelan, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki and H.T. Lin, *Key Engin. Ceram.*, 287 (2005) 449-456.

Recession Behavior of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /mullite Eutectic in Steam Jet at High Temperature, S. Ueno, D.D. Jayaseelan, T. Ohji and H.T. Lin, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 2643-2644.

Role of Mn and Co Additives on the Carbothermal Nitridation of Fly Ash, S. Ueno, H. Kita and T. Ohji, *J. Ceram. Process. Res.*, 4 [4] (2005) 290-293.

Interfacial Properties of Zn-Sn Alloys as High Temperature Lead-Free Solder on Cu Substrate, J.-E. Lee, K.-S. Kim, K. Suganuma, J. Takenaka and K. Hagio, *Materials Transactions, JIM.*, 46[11], (2005) 2413-2418.

[ 解説、総説 ]

金属ナノ粒子ペーストと微細配線技術 (分担執筆)、菅沼克昭、金権鉄、導電性ナノファイバーと応用製品、CMC 出版、(2005)、150-159。

はんだ代替としての導電性接着剤技術、菅沼克昭、Electronic Journal 別冊、2005 電子回路実装技術



大全、(2005)、74-77。

はんだ代替としての導電性接着剤の開発・実用化動向、菅沼克昭、実装技術ガイドブック 2005 (電子材料 7 月号別冊)、(2005)、26-29。

金属ナノ粒子を用いた低コスト・環境調和配線技術への期待、菅沼克昭、金権銖、エレクトロニクス実装学会誌、8[5](2005)、421-425。

## [ 著書 ]

金属ナノ粒子ペーストと微細配線技術 (分担執筆)、菅沼克昭、金権銖、導電性ナノフィラーと応用製品、CMC 出版、(2005)、150-159。

## [ 特許 ]

「Production method for porous metal body」中嶋英雄、ウクライナ、登録番号 72263

「冷却装置」中嶋英雄、三菱電機株式会社、特許第 3669569 号

「超音波診断可能な医療用器具または部材」中嶋英雄、朝日インテック株式会社、特許第 3735019 号

「Production method for porous metal body」中嶋英雄、ヨーロッパ特許庁、登録番号 1231287 (イギリス、フランス、ドイツ、オランダ、イタリア、スイス)

「半導体素子の電極とボンディングワイヤとの接続構造」中嶋英雄、タツタ電線株式会社、特許第 3765751 号

「Method of manufacturing gas turbine part using porous metal」中嶋英雄、川崎重工業株式会社、アメリカ合衆国、特許出願番号 10/775144

「Method of manufacturing gas turbine part using porous metal」中嶋英雄、川崎重工業株式会社、ヨーロッパ特許庁 (イギリス、ドイツ、フランス)

「Machine tool」中嶋英雄、株式会社森精機製作所、PCT 出願、PCT/JP2004/000632、アメリカ合衆国、中華人民共和国、韓国、カナダ、ロシア、日本、EP (ドイツ、フランス、イギリス、スイス)

「Heat sink」中嶋英雄、三菱電機株式会社、PCT 出願 PCT/JP2005/014731

「多孔質の開気孔制御技術」中嶋英雄、玄 丞均、川崎重工株式会社、PCT 出願 PCT/JP2006/303167

「ウイスカ抑制表面処理方法」辻本真宣、梁勇、菅沼克昭、金権銖、小島高司、重松沙織、小林克成、石川武、特願 2005-289493

## [ 国際会議 ]

Casting and Mechanical Properties of Lotus-type Porous Hastelloy X, \*K.Taguchi, M. Sato, A. Mizuda, Y. Matsuzaki, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto,

Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Ni<sub>3</sub>Al by Unidirectional Solidification, \*T. Ide, M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Silicon by Unidirectional Solidification in Mixture Gas of Hydrogen and Argon, \*T. Nakahata, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Silver by Unidirectional Solidification in Oxygen Atmosphere, \*T. Nakahata, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous NiTi Shape Memory Alloys, \*M. Sugiyama, S.K. Hyun, M. Tane, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Metals by Continuous Zone Melting and Continuous Casting Techniques, \*S.K. Hyun, J.S. Park, M. Tane, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Alumina by Unidirectional Solidification, \*S. Ueno, L.M. Lin, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Carbon Steel by Unidirectional Solidification in Nitrogen Atmosphere, \*M. Kashihara, H. Yonetani, T. Kobi, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Measurement of Pore Length of Lotus-type Porous Nickel, \*H. Onishi, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Effect of Applied-Stress Direction on Compressive Properties of Lotus-type Porous Stainless Steel, \*T. Ide, T. Ikeda, M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Effect of Dissolved Hydrogen on Corrosion Behavior of Lotus-type Porous Stainless Steel, \*M. Fuseya, T. Nakahata, S.K. Hyun, S. Fujimoto, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference

Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Tensile Properties of Lotus-type Porous Copper: Effect of Specimen Dimensions, \*H. Sueno, M. Tane, J.S. Park, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Electrical Conductivity of Lotus-type Porous Nickel: Measurements and Effective-Mean-Field Theory, \*M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Yield Strength of Lotus-type Porous Iron Fabricated under Hydrogen or Nitrogen Atmosphere, \*M. Tane, T. Ichitsubo, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Relationship between Specimen Size and Compressive Yield Strength of Lotus-type Porous Copper, \*J.-S. Park, H. Sueno, S.K. Hyun, M. Tane, H. Nakajima, Y.-S. Um, B.-Y. Hur, and F. Ono, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Sound Absorption of Lotus-type Porous Magnesium, \*Z.K. Xie, Y. Yamada, T. Banno, S.K. Hyun, M. Tane, Y. Okuda, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Vibration-Damping of Lotus-type Porous Magnesium, \*Z.K. Xie, Y. Yamada, T. Banno, M. Tane, S.K. Hyun, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Formation of Ceramic Coatings on Porous Metals by Electrophoretic Sol-Gel Deposition, \*M. Inoue, S.K. Hyun, K. Suganuma, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fatigue Behavior of Lotus-type Porous Copper, \*S. Sasaki, H. Seki, S. Yamazaki, T. Yasuno, M. Otsuka, M. Murakami, S.K. Hyun, M. Tane, and H. Nakajima, 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005), Kyoto International Conference Hall, Kyoto, Japan, Sept. 21-23, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Materials and its Properties, \*S.K. Hyun and H. Nakajima, The First International Workshop for R&D Clustering among China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Sun Moon University, Cheonan, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Nickel-free Stainless Steel with High Temperature Nitriding, \*K. Alvarez, S.K. Hyun and H. Nakajima, The First International Workshop for R&D Clustering among

China, Japan, Korea in Eco-materials Processing, Sun Moon University, Cheonan, Korea, Nov. 10-13, 2005.

Fabrication of Lotus-type Porous Ni<sub>3</sub>Al Intermetallic Compounds by Unidirectional Solidification in Hydrogen Atmosphere, \*S.K. Hyun, T. Ide, M. Tane and H. Nakajima, Cellular Metals for Structural and Functional Applications (CELLMET 2005), Fraunhofer Center, Dresden Germany, May 18-20, 2005.

Effective Electrical Conductivity of Lotus-type Porous Metals, \*M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima, International Symposium on Hybrid Nano Materials Toward Future Industries (HNM 2006), Multi Media Center, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Japan, Feb. 3-5, 2006.

Effect of Porosity on Fatigue Strength of Lotus-type Porous Copper, \*H. Seki, S. Yamazaki, M. Otsuka, M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China , Jan. 8-11, 2006.

Vibration-damping Capacity of Lotus-type Porous Magnesium at Room Temperature, \*Z.K. Xie, T. Banno, Y. Yamada, M. Tane, S.K. Hyun, Y. Okuda, H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China, Jan 8-11, 2006.

Effect of Porosity on Fatigue Strength of Lotus-type Porous Copper, \*H. Seki, S. Yamazaki, M. Otsuka, M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China , Jan. 8-11, 2006.

Pore Morphology of Lotus-type Porous Nickel, \*S.K. Hyun, H. Onishi and H. Nakajima, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China , Jan. 8-11, 2006.

Fabrication of Lotus-type Porous Materials and its Properties, \*H. Nakajima and S.K. Hyun, 7th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design (ISEPD 2006), Holiday Inn Crown Plaza Hotel, Chengdu, China , Jan. 8-11, 2006.

Sn-Zn based low temperature lead-free solder and current status of lead-free in Japan (Invited), K. Suganuma, TMS Lead-free Technology Workshop, San Francisco, CA, Feb. 13, 2005.

Effects of Bi and Pb on Oxidation in Humidity of Low Temperature Lead-Free Solder Systems, K.-S. Kim and K. Suganuma, 134nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, CA, Feb. 13-17, 2005.

Solidification phenomenon in Pb-free soldering (Invited), K.S. Kim and K. Suganuma, Intel Malaysia Pb-free Technology Forum, Penang, Malaysia, Jul.18, 2005.

Properties of low temperature solder Sn-Ag-In-Bi, K. Suganuma, T. Imanishi, K.-S. Kim and M.Ueshima, Materials Science & Technology 2005 Conference and Exhibition (MS&T'05), David L. Lawrence Convention Center, Pittsburgh, USA Sep. 25-28, 2005.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

中嶋 英雄	Materials Letters (主席編集長)
中嶋 英雄	Scripta Materialia (ゲストエディター)
中嶋 英雄	Forth International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (MetFoam2005) (組織委員会委員長)
中嶋 英雄	High Temperature Materials and Progress (国際編集委員)
中嶋 英雄	Diffusion and Defect Data (編集顧問)
中嶋 英雄	Materials Science Foundations (編集顧問)
中嶋 英雄	Pacific Rim International Conference on Materials (組織委員会委員)
中嶋 英雄	International Symposium on Structural and Functional Materials Design (組織委員)
中嶋 英雄	International Conference on New Frontiers of Process Science and Engineering in Advanced Materials (組織委員)
中嶋 英雄	THERMEC'2006 Symposium on Metallic Foams (実行委員)
中嶋 英雄	International Conference on Diffusion in Materials (組織委員)
菅沼 克昭	TMS Annual Meeting (組織委員)
菅沼 克昭	Electronic Components and Technology Conference (ECTC) (組織委員)
菅沼 克昭	Electronics Goes Green 2005 (国際諮問委員)

[ 国内学会 ]

日本金属学会	15 件
日本鉄鋼協会	3 件
高温学会	2 件
エレクトロニクス実装学会	7 件
その他	3 件

[ 科学研究費補助金 ]

基盤研究 (A)		単位：千円
菅沼 克昭	独立分散合金ナノ粒子の合成とナノペースト配線技術の基盤形成	20,400
若手研究 B		
玄 丞均	ロータス型ポーラス金属間化合物の作製と機械的性質	800

[ その他の競争的研究資金 ]

東北大学金属材料研究所研究部共同研究		
玄 丞均	ロータス型ポーラス金属の電気・磁気特性に関する研究	300

## ソフト材料基盤研究グループ

教授 真嶋 哲朗 (グループ長)、笹井 宏明  
特任助教授 遠藤 政幸 (2005. 6. 16 から)  
特任助手 松井 嘉津也、坂本 雅典 (2005. 8. 1 から)

### a) 概要

光・電子機能、分子認識、触媒作用、高次構造、機能集積などの機能性分子の機能解明に基づいて、機能性有機分子、高分子、生体分子などの設計・合成・集合化・組織化を達成し、新しい機能性分子材料に関する研究を行う。

### b) 成果

#### ・機能性生体分子ナノスケールワイヤの創成

生体分子である DNA 及びタンパクの持つ分子集合と超分子形成の能力を活用し、構造の制御及び機能化、物性の検討を行った。ボトムアップ式のナノテクノロジーにおいて、人為的な情報にしたがって分子を並び替えるナノスケールの組み立て方法は必要不可欠である。第一に、DNA 超分子からなるビルディングブロックから多次元の DNA ナノ組織体の構築方法の検討とそれを基にしたナノチューブ構造形成の制御方法の検討を行った。4 方向に枝分かかれ構造を持つ DNA (DNA-ポルフィリン結合体) と DNA タイル系を用いて、自己集合による DNA ナノ構造体を AFM によって解析すると、20・nm 程度まで伸張したファイバー状の構造が得られ、詳細な解析から幅が均一なチューブ状の構造の構築に成功した。第二に、明確な構造に組み上げることが可能なタバコモザイクウイルス (TMV) をフレームとして、自己集合により光機能性分子ピレンの規則的な集積を行った。その構造を AFM によって解析すると、2・nm を超えるロッド構造を形成し、ピレンが超分子構造の伸長を促進することが明らかとなった。ピレン間の相互作用は定常状態及び時間分解蛍光スペクトルによって検討し、ピレン間は一部が重なり、ピレンが超分子形成の際に予めスタックした構造をとることが明らかとなった。

#### ・新規多機能不斉触媒と光学活性な新規有機分子触媒の開発

不斉触媒は極微量の使用で、医薬品や液晶材料の原料となる光学活性有機化合物を大量供給可能とする。実用的な高活性不斉触媒を開発することは、限りある資源を有効に活かし環境汚染物質の排出を最小限にとどめるために重要である。当研究分野では、新しい触媒の不斉合成法の開発とその反応メカニズムの解明に積極的に取り組み、酵素的な作用機序で働く多機能な不斉触媒の開発に成功している。既存の触媒の不斉化と異なり、新しい反応活性化機構に基づく新規反応の開拓的研究である。現在、これら多機能不斉触媒の固定化、強固な不斉骨格を有する新規光学活性配位子および有機分子触媒のデザインを重点的に推進している。ルイス塩基助触媒を複合金属触媒に添加することで、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物とアルデヒドとの付加反応である Morita-Baylis-Hillman (MBH) 反応に有効な触媒が調製可能なことを見出した。LiBH(*s*-Bu)<sub>3</sub>(L-Selectride) と BINOL を THF 中 1:1 で混合し調製した boron-lithium-mono(binaphthoxide) 触媒とルイス塩基触媒 *n*-Bu<sub>3</sub>P とを用いると高エナンチオ選択的に MBH 反応が進行する。ルイス酸 (boron)、ルイス塩基 (*n*-Bu<sub>3</sub>P)、およびブレンステッド塩基 (Li-O) の三種とも必須である。BINOL の 3 位にルイス塩基として機能するピリジルアミノメチルあるいはジフェニルホスホフェニル部位を導入した有機分子触媒の合成に成功した。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物類とトシルアルドイミン誘導体との不斉 aza-Morita-Baylis-Hillman 反応に、本触媒を用いると高収率、高選択的に付加体を与えることを見出した。

#### ・ナノマテリアル生成のための励起ラジカルに関する研究

ラジカルは光化学において最も重要な中間体の一つであり、我々の身近な諸現象と密接に関わっている。また、ラジカルのもつ高い反応性は数多くの産業技術において重要な役割を果たしている。ラジカルの励起によって生成する励起ラジカルは、特徴的な発光を示し、その基底状態とは異なる性質や反応性をもつことが知られている。ゆえにその研究はラジカルの化学に新展開をもたらす可能性があり、非常に興味深い研究分野であるといえる。本年度は、寿命の短い励起ラジカルの諸性質を研究するために、高い時間分解能を持つナノ秒-ピコ秒 2 色 2 段階レーザーフラッシュフォトリスを用いて過渡吸収・発

光の観測を行った。キサントンおよびアザキサントンの励起ケチルラジカルの発光を観測し、アザキサントンの励起ケチルラジカルが特異的な高次励起状態からの発光を示すことを始めて発見した。ベンゾフェノン誘導体の励起ケチルラジカルの反応性を検討し、その励起状態が非常に高い還元能力を持つことを見出した。また、ベンゾフェノン誘導体の励起ケチルラジカルからその前駆体であるベンゾフェノン誘導体への電子移動が高率的に起こることを発見した。

[ 原著論文 ]

Remarkable Reactivities of Xanthone Ketyl Radicals in the Excited State Compared with that in the Ground State, M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Am. Chem. Soc.*(Commun.) 127[11] (2005) 3702-3703.

Kinetics of Transient End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Am. Chem. Soc.* 127[38] (2005) 13232-13237.

Fast Exciton Migration in Porphyrin-Functionalized Polypeptides, M. Fujitsuka, M. Hara, S. Tojo, A. Okada, V. Troiani, N. Solladié, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* (Commun.) 109[1] (2005) 33-35.

Inhibition of the formation and decay of core-stilbene radical cations by the dendron-phenoxy groups during the photoinduced electron transfer, M. Hara, S. Samori, X. Cai, S. Tojo, T. Arai, A. Momotake, J. Hayakawa, M. Uda, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[2] (2005) 973-976.

Hofmeister Effects on the Electron Transfer Reactions of 1-Pyrenesulfonic Acid Radical Cation with Nucleophilic Anions in Nafion Membrane, T. Tachikawa, R. Ramaraj, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[8] (2005) 3381-3386.

Formation of Highly Stabilized Intramolecular Dimer Radical Cation and  $\pi$ -Complex of  $[3_n]$ Cyclophanes ( $n = 3, 5, 6$ ) during Pulse Radiolysis, M. Fujitsuka, S. Samori, M. Hara, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[16] (2005) 3531-3534.

Photophysical Properties of Oligo(2,3-Thienyleneethynylene)s, Y. Oseki, M. Fujitsuka, M. Hara, X. Cai, Y. Ie, Y. Aso, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[21] (2005) 10695-10698.

Efficient emission from charge recombination during the pulse radiolysis of electrochemical luminescent substituted quinolines with donor-acceptor character, S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B.* 109[23] (2005) 11735-11742.

Exclusion of Aromatic Radical Cations from Cyclodextrin Nanocavity Studied by Pulse Radiolysis, T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 109[37] (2005) 17460-17466.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with Amide Spacer, Y. Oseki, M. Fujitsuka, D. W. Cho, A. Sugimoto, S. Tojo, and T. Majima, *J. Phys. Chem. B.* 109[41] (2005) 19257-19262.

Single-Molecule Fluorescence Imaging of the Remote  $\text{TiO}_2$  Photocatalytic Oxidation, K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B* (Lett.) 109[49] (2005) 23138-23140.

Remarkable Reactivities of Xanthone Ketyl Radicals in the Excited State Compared with that in the Ground State, M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[11] (2005) 2452-2458.

Stepwise Photocleavage of C-O Bonds of Bis(substituted-methyl)naphthalenes with Stepwise Excitation by Two-Color Two-Laser and Three-Color Three-Laser Irradiations, X. Cai, M. Sakamoto, M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[17] (2005) 3797-3802.

Significant Effects of Substituents on Substituted Naphthalenes in the Higher Triplet Excited States, M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[21] (2005) 4657-4661.

C-O Bond Cleavage of Benzophenones Substituted by 4-CH<sub>2</sub>OR (R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and CH<sub>3</sub>) with Stepwise Two-photon Excitation, X. Cai, M. Sakamoto, M. Yamaji, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[27] (2005) 5989-5994.

Dual Electron Transfer Pathways from 4,4'-Dimethoxybenzophenone Ketyl Radical in the Excited State to Parent Molecule in the Ground State, M. Sakamoto, X. Cai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[31] (2005) 6830-6835.

Importance of Properties of the Lowest and Higher Singlet Excited States on the Resonant Two-photon Ionization of Stilbene and Substituted Stilbenes using Two-color Two-lasers, M. Hara, S. Samori, X. Cai, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 109[43] (2005) 9831-9835.

Monitoring of Microenvironmental Changes in the Major and Minor Grooves of DNA by Dan Modified Oligonucleotides, T. Kimura, K. Kawai, and T. Majima: *Org. Lett.* 7[26] (2005) 5829-5832.

Reaction of Triarylphosphine Radical Cations Generated from Photo-Induced Electron Transfer in the Presence of Oxygen, S. Yasui, S. Tojo, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[4] (2005) 1276-1280.

Dihydrophenanthrene-type Intermediates during Photoreaction of *trans*-4'-Benzyl-5-styrylfuran, S. Samori, M. Hara, Tong-Ing Ho, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[7] (2005) 2708-2712.

Effect of Oxygen on *Trans*-4-methoxystilbene during Resonant Two-photon Ionization in Acetonitrile: M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[11] (2005) 4370-4374.

Efficient emission from charge recombination during the pulse radiolysis of electrochemical luminescent donor-acceptor molecules with an ethynyl linkage, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[17] (2005) 6661-6668.

Four Double Helix DNA Bundled Structures Assembled by Porphyrin Connectors, M. Endo, T. Shiroyama, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.* 70[19] (2005) 7468-7472.

Photochemical Control of Restriction Enzyme *Bam*HI Activity Using Azobenzene Derivatives Incorporated Site-Selectively into the Dimer Interface, K. Nakayama, M. Endo, and T. Majima:



*Bioconjugate Chem.* 16[6] (2005) 1360-1366.

Anisotropic Interfacial Electron Transfer Across a Semiconductor-Solution Interface Studied by Time-Resolved EPR, K. Akiyama, S. Hashimoto, S. Tojo, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, and T. Majima: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44[23] (2005) 3591-3594.

DNA Tube Structures Controlled by a Four-Way Branched DNA Connector, M. Endo, N. C. Seeman, and T. Majima: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2-4.

Contributions of the Distance-Dependent Reorganization Energy and Proton Transfer Process to Hole Transfer in DNA, T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 3835-3843.

Higher Triplet Excited State of Benzophenone and its Substituted Benzophenones during ns-ps Two-color Two-laser Flash Photolysis, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 6471-6477. (highlight paper)

Selective guanine oxidation by UVB-irradiation in telomeric DNA, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Comm.* (2005) 1476-1477.

Programmable DNA translation system using cross-linked DNA mediators, M. Endo, S. Uegaki, and T. Majima: *Chem. Commun.* (2005) 3153 – 3155.

Structural Arrangement of DNA Constrained by a Cross-linker, M. Endo and T. Majima: *Org. Biomol. Chem.* 3 (2005) 3476-3478.

Consecutive adenine sequence are potential targets in photosensitized DNA damage, K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Biol.* 12 (2005) 1049-1054.

Recognition of Substituted Cytosine Derivatives by the Base Pairing with Guanine Connected to Pyrene, T. Kawai, M. Ikegami, K. Kawai, T. Majima, Y. Nishimura, and Tatsuo Arai: *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 58-62.

Homolytic cleavage of C-Si bond of *p*-trimethylsilylmethylacetophenone upon stepwise two-photon excitation using two-color two-laser flash photolysis, X. Cai, M. Sakamoto, M. Hara, S. Inomata, M. Yamaji, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 402-406.

Synthesis and Properties of Terthiophene Modified Oligodeoxynucleotides, K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15[20] (2005) 4547-4549.

Photocatalytic Electron Transfer in Hybrid Titania Nanosheets Studied by Nanosecond Laser Flash Photolysis, T. Tachikawa, T. Yui, M. Fujitsuka, K. Takagi, and T. Majima: *Chem. Lett.* 34[11] (2005) 1522-1523.

Spiro Crown Ethers Bearing (*S*)-1,1'-Spirobiindanes as Chiral Backbones, K. Yonezawa, M. L. Patil, H. Sasai, and S. Takizawa, *Heterocycles*, 66 [1] (2005) 639-644.

Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman Reaction, K. Matsui,

S. Takizawa, and H Sasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 127[11] (2005), 3680-3681.

Micelle-Derived Polymer Supports for Enantioselective Catalysts, S. Takizawa, M. L. Patil, F. Yonezawa, K. Marubayashi, H. Tanaka, T. Kawai, and H. Sasai, *Tetrahedron Lett.*, 46 [7] (2005) 1193-1197.

Enantioselective Morita-Baylis-Hillman (MBH) Reaction Promoted by a Heterobimetallic Complex with a Lewis Base, K. Matsui, S. Takizawa, and H. Sasai, *Tetrahedron Lett.*, 46 [11] (2005) 1943-1946.

[ 解説、総説 ]

Photosensitized one-electron oxidation of DNA, K. Kawai and T. Majima: *Pure Appl. Chem.* 77[6] (2005) 963-975.

酸化チタン光触媒による有機物の一電子酸化, 立川貴士、真嶋哲朗, 光化学, 36[2] (2005) 120-127.

[ 著書 ]

“Spectroscopic Investigation of Oxidative Hole Transfer in DNA” in “Charge Transfer in DNA”, ed by Hans-Achim Wagenknecht, K. Kawai and T. Majima Wiley-VCH, (2005).

“酸化チタン光触媒による有機物の一電子酸化”“光触媒～基礎・材料開発・応用～” 橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦監修、立川貴士、真嶋哲朗: 第1章第2節、エヌ・ティー・エス (2005).

“DNA 光化学”「光科学研究の最前線」、「光科学研究の最前線」編集委員会、真嶋哲朗: 強光子場科学研究懇談会出版 (2005).

[ 特許 ]

High-sensitive Detection Method of SNIPS by Photocurrent Measurement, Tetsuro Majima, Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, and Mamoru Fujitsuka, 特願 2005/009139.

「金属ナノ粒子、金属ナノ線、金属ナノコンポジットの作成方法」 真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤塚守、特願 2005-231923.

「金属ナノ粒子の高速、高効率生成法」 真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤塚守、特願 2005-234392.

「媒体中に二つまたは複数の金属からなる合金もしくはコアシェル等の多様な構造を持つ金属ナノ粒子を形成する方法」 真嶋哲朗、坂本雅典、藤塚守、特願 2005-372786.

「光学活性スピロビスイソオキサゾリン誘導体とその製造方法およびその金属錯体を用いた不斉触媒反応」 笹井宏明、脇田和彦、加藤孝浩、荒井緑、篠原俊夫、滝澤忍、特開 2006-76939

「光学活性スピロビスイソオキサゾール誘導体およびその製造法、並びにその金属錯体を用いた不斉触媒反応」 笹井宏明、脇田和彦、加藤孝浩、荒井緑、篠原俊夫、滝澤忍、特開 2006-76915

「スピロキラリティを有する第4級アンモニウム塩およびその製造法、並びに該アンモニウム塩を用いた不斉触媒反応」 下元愛、米澤浩司、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-76911

「新規スピロ構造化合物とその製造法」 マヘッシュ エル パティル、シラムコッティ ベンカッタラクシュマン ラオ、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-76887

「スピロ骨格を持つキラルな相間移動触媒およびその製造法、並びにそれを用いた不斉触媒反応」米澤浩司、下元愛、滝澤忍、笹井宏明、特開 2006-70001

「Novel organic molecular catalyst having binaphthol skeleton and processes for producing the same and application thereof」Sasai Hiroaki, Takizawa Shinobu, Matsui Katsuya, Patent No. US 2006-009646

「ビナフトール骨格を有する新規有機分子触媒およびその製造法と応用」笹井宏明、滝澤忍、松井嘉津也、特開 2006-28021

「不斉合成用触媒の製造方法」柴崎正勝、笹井宏明、田原義博、特開 2005-028363

#### [ 国際会議 ]

Single-Molecule Fluorescence Imaging of the Remote TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation, \*K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Important Factors for the Formation of Radical Cation of Stilbene and Substituted Stilbenes during Resonant Two-Photon Ionization with a 266- or 355-nm Laser, \*S. Samori, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Two-color Two-laser Flash Photolysis of Oligothiophenes and Oligo(*p*-phenylenevinylene)s, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Transient Absorption Spectra and Lifetimes of Benzophenone Ketyl Radicals in the Excited State, M. Sakamoto, \*X. Cai, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Transient Phenomena of the Higher Triplet Excited State, \*X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, 2005.

TiO<sub>2</sub> Photocatalytic One-Electron Oxidation of Aromatic Compounds, \*T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, 2005.

TMV Modified by Pyrene, \*H. Wang, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Lifetime regulation of the charge-separated state in DNA by bromocytosine, \*Y. Osakada, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Observation of conformational transition on high-order DNA structure by 2-aminopurine, \*T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, International Symposium on “Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules”, Ibaraki, April, 2005.

Photochemical Regulation of the Activity of a Restriction Enzyme *Bam*HI Using an Azobenzene

Moiety Incorporated into the Dimer Interface, \*K. Nakayama, M. Endo, and T. Majima, International Symposium on "Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules", Ibaraki, April, 2005.

Energy Transfer in Helical Polyisocyanides with Regularly Arranged Porphyrin Pendants and Porphyrin-Functionalized Polypeptides, \*M. Fujitsuka and T. Majima, International Symposium on "Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules", Ibaraki, April, 2005.

Photochemical Activation of Caspase-3, \*M. Endo, K. Nakayama, and T. Majima, International Symposium on "Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules", Ibaraki, April, 2005.

DNA Dynamics Studied by Formation of Pyrene Dimer Radical Cation, \*K. Kawai, M. Fujitsuka and T. Majima, International Symposium on "Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules", Ibaraki, April, 2005.

Hole transfer in DNA, \*K. Kawai, M. Fujitsuka and T. Majima, International Symposium on "Chemistry of Supra- and Bio-molecules Modified Photoresponsible Molecules", Ibaraki, April, 2005.

Photosensitized one-electron oxidation of DNA, \*T. Majima, 12<sup>th</sup> Photoscience Symposium, Daejeon, Korea, June, 2005.

Transient Phenomena of Ketyl Radicals in the Excited State, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience Busan, Korea, June, 2005.

Construction of artificially controlled nano-scale DNA structures, \*T. Majima, The First Joint symposium between the College of Natural Sciences of CNU and the SANKEN of Osaka University on Advanced Materials Science, Daejeon, Korea, June, 2005.

Construction of DNA supramolecules" \*T. Majima, The First Joint symposium between College of Natural Science, National Taiwan Normal University and Osaka University, Taipei, Taiwan, Nov. 2005.

Hole transfer in DNA studied by laser flash photolysis of chemically modified DNA, \*T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Reactivity of Triarylphosphine Radical Cations Generated through Photo-induced Electron Transfer, \*S. Yasui, S. Tojo, and T. Majima, XIV International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, Kazan, Russian, June, 2005.

Efficient emission from charge recombination between radical cation and anion of electrochemical luminescent substituted-quinolines with donor-acceptor character, \*S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and T. Majima, Gordon Research Conference on Photochemistry, Smithfield, RI, July, 2005.

Reactivity of Triarylphosphine Radical Cations Generated through Photo-induced Electron Transfer, \*S. Yasui, S. Tojo, and T. Majima, 11th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Fukuoka, Sep. 2005.

Transient Phenomena of Ketyl Radicals in the Excited State, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photophysical and Photochemical Processes of Higher Triplet Excited States Studied by Two-Color Two-Laser Flash Photolysis, \*M. Fujitsuka, X. Cai, M. Sakamoto, Y. Oseki, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photochemical Activation of Caspase-3 for Induction of Apoptosis, \*M. Endo, K. Nakayama, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

TiO<sub>2</sub> Photocatalytic One-Electron Oxidation of Aromatic Compounds, \*T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with an Amide Spacer, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, D. W. Cho, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Monitoring of Microenvironmental Changes in the Major and Minor Grooves of DNA by Dan Modified Oligonucleotides, \*T. Kimura, K. Kawai and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Dihydrophenanthrene-Type Intermediates during Photoreaction of *trans*-4'-Benzyl-5-styrylfuran, \*S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

DNA Supramolecular and Nano-Structures Using Porphyrin Derivatives, \*M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photophysical Properties of Oligo(2,3-Thienyleneethynylene)s, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photocatalytic Reactivities of the TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Modified by Organic and Inorganic Species, \*T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Efficient Emission from Charge Recombination during the Pulse Radiolysis of Electrochemical Luminescent Substituted Quinolines with Donor-Acceptor Character, \*S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Observation of conformational transition on high-order DNA structure by 2-aminopurine, \*T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Rapid Energy Migration in Porphyrin Polypeptides, \*M. Fujitsuka, D. W. Cho, N. Solladié, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Anomalous Fluorescence from Azaxanthone Ketyl Radical in the Excited States, \*M. Sakamoto, M.

Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Photoinduced Electron Transfer Processes in 1,8-Naphthalimide-linker-Phenothiazine Dyads, \*D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon, P. S. Mriano, T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Intramolecular Exciplex and Intermolecular Excimer Formation of 1,8-Naphthalimide-linker-Phenothiazine Dyads, \*D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon, T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Construction of artificially controlled nano-scale DNA structures. \*T. Majima, The First Joint symposium between the College of Natural Sciences of CNU and the SANKEN of Osaka University on Advanced Materials Science, Daejeon, Korea, Oct. 2005.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with Amide Spacer, \*Y. Oseki, M. Fujitsuka, D. W. Cho, A. Sugimoto, S. Tojo, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Properties of Organic Molecules in the Higher Triplet Excited States using Two-color Two-laser or Three-color Three-laser Flash Photolyses, \*X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

Consecutive adenine sequences are potential targets in photosensitized DNA damage, Y. Osakada, K. Kawai, M. Fujitsuka, \*T. Majima, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea, Oct. 2005.

DNA nanostructures using DNA-porphyrin conjugates, M. Endo and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Exclusion of Aromatic Radical Cations from Cyclodextrin Nanocavity Studied by Pulse Radiolysis, T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Ultrafast Photoinduced Intramolecular Charge Separation and Recombination Processes in the Oligothiophene-Substituted Benzene Dyads with an Amide Spacer, Y. Oseki, M. Fujitsuka, D.W.Cho, S.Tojo, and \*T.Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Efficient Emission from Charge Recombination during the Pulse Radiolysis of Electrochemical Luminescent Substituted Quinolines with Donor-Acceptor Character, S. Samori, M. Fujitsuka, T.-I. Ho, and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Kinetics of Charge Transfer in DNA and Photosensitized DNA Damage, \*K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, \*K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Fluorescence Properties of 2-Aminopurine in Telomeric DNA, T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Effects of Reorganization Energy and Proton Transfer on Hole Transfer in DNA, \*T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

Efficient Charge Separation in Diphenylacetylene-Modified DNA, \*T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fourth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Nov. 2005.

DNA supramolecular structures using cross-linked DNA, M. Endo and \*T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Hole transfer in DNA and Photosensitized DNA damage, \*K. Kawai and T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Kinetics of End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, \*K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

2-Aminopurine as a probe for DNA conformational transition, T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Properties of the higher triplet excited states, M. Fujitsuka, X. Cai, M. Sakamoto, Y. Oseki, and \*T. Majima, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 2005.

Supramolecular Chemistry by Quantum Beams, \*M. Fujitsuka, S. Tojo, and T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

DNA Chemistry by Quantum Beams, K. Kawai, S. Tojo, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Exclusion of Aromatic Radical Cations from Cyclodextrin Nanocavity Studied by Pulse Radiolysis, T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and \*T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Efficient Emission from Charge Recombination during the Pulse Radiolysis of Electrochemical Luminescent Donor-Acceptor Molecules with an Ethynyl Linkage, S. Samori, S. Tojo, \*M. Fujitsuka, and T. Majima, International Symposium on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Oxidation reaction by hydroxyl radicals in colloidal solution of TiO<sub>2</sub> during pulse radiolysis, S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, \*T. Majima, International Symposium on Advanced Science and

Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beam. Suita, February, 2005.

Hole transfer in DNA, \*T. Majima, 1<sup>st</sup> Workshop on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS – Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience –, Paris, February, 2006.

Beam-induced chemistry of supramolecules, \*M. Fujitsuka and T. Majima, 1<sup>st</sup> Workshop on Nanoscience and Nanotechnology between Sanken and CNRS – Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience –, Paris, February, 2006.

Metal-Bridged Polymers as Highly Enantioselective Catalysts (Poster), \*S. Takizawa, H. Sasai, N. Inoue, D. Jayaprakash, The 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS13), Geneva, Switzerland, Jul. 17-21, 2005.

Dinuclear Vanadium Complexes with Dual Activation: Enantioselective Homolytic Coupling Reaction of 2-Naphthols (Poster), \*H. Sasai, H. Somei, Y. Asano, T. Yoshida, T. Katayama, S. Takizawa, The 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS13), Geneva, Switzerland, Jul. 17-21, 2005.

Development of Novel Chiral Ligands Bearing Spiro Skeleton (Oral), S. P. Koranne, T. Tsujihara, T. Shinohara, S. Takizawa, \*H. Sasai, Palermo, Italy, the 20th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Jul. 31-Aug. 5, 2005.

Novel Bifunctional Organocatalysts for Enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction (Poster), \*K. Matsui, S. Takizawa, H. Sasai, The 3rd International Symposium on Integrated Synthesis 2005 (ISIS-3), Osaka, Japan, Sep. 30-Oct. 1, 2005.

Rational Design and Synthesis of Novel Chiral Spiro Type Ligands (Poster), \*S. P. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, S. Takizawa, H. Sasai, The 3rd International Symposium on Integrated Synthesis 2005 (ISIS-3), Osaka, Japan, Sep. 30-Oct. 1, 2005

Multifunctional Asymmetric Organocatalyst (Invited), \*H. Sasai, The 10th International Chemical Conference in Taipei (ICCT10), Hsinchu, Taiwan. Oct. 28-30, 2005.

Development of Enantioselective Intramolecular Aminocarbonylation Catalyzed by Pd-SPRIX (Poster), \*T. Tsujihara, S. P. Koranne, J. Yogo, K. Wakita, T. Shinohara, M. A. Arai, T. Arai, S. Takizawa, K. Onitsuka, H. Sasai, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Design and Synthesis of Novel Chiral Ionic Liquids with Spiro Skeleton (Poster), \*C. V. L. Rao, M. L. Patil, K. Yonezawa, S. Takizawa, K. Onitsuka, H. Sasai, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Synthesis of Dendritic Copper(I) Complex and its Reactivity Towards Dioxygen (Poster), \*R. N. Nadaf, D. Jayaprakash, H. Sasai, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience” International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

A Rational Approach Toward the Development of Spiro Ligands (Poster), \*S. P. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, S. Takizawa, H. Sasai, 4th 21st Century COE “Towards Creating New Industries



Based on Inter-Nanoscience” International Symposium 2005, Mie, Japan, Nov. 18-19, 2005.

Bifunctional Organocatalysts for enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction (Invited), K. Matsui, K. Tanaka, S. Takizawa, \*H. Sasai, PACIFICHEM 2005, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

Development of Novel Chiral Spiro-Type Ligands Bearing Isoxazoline/Isoxazole Rings (Invited), S. P. Koranne, T. Tsujihara, J. Yogo, M. A. Arai, S. Takizawa, \*H. Sasai, PACIFICHEM 2005, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

New Concepts for Immobilization of Asymmetric Catalysts (Invited), \*H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Development and Applications of Metal-Bridged Polymers as Asymmetric Catalysts (Poster), S. Takizawa, \*N. Inoue, H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

Development of Effective Enzyme Mimics Utilizing Dendrimers (Poster), \*D. Jayaprakash, R. N. Nadaf, H. Sasai, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, Jan. 30-Feb. 1, 2006.

#### [ 国際会議の組織委員 ]

真嶋 哲朗 International Symposium on “Chemistry, Biological Chemistry, and Material Science towards Creating New Science and Industry based on Inter-Nanoscience” 2005 (CBMS2005) (組織委員長)

真嶋 哲朗 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience “Photochemistry and Nanotechnology” (組織委員長)

真嶋 哲朗 2005 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2005) (セッション組織委員長)

#### [ 国内学会 ]

光化学討論会	14 件
放射線化学討論会	2 件
基礎有機化学連合討論会	3 件
日本光医学・光生物学会	1 件
放射線影響学会	1 件
日本化学会第 85 春季年会	26 件
動的錯体の自在制御化学 第 4 回公開シンポジウム	1 件
2005 年度第 1 回イオン液体研究会	1 件
有機金属化学討論会	2 件
Combinatorial Chemistry 研究会	1 件
複素環化学討論会	2 件
反応と合成の進歩シンポジウム	1 件
有機合成シンポジウム	1 件
生体機能分子の創製 第 1 回公開シンポジウム	1 件

#### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

基盤研究 (S)

真嶋哲朗 光機能性DNAのナノサイエンス 46,400

特定領域研究 (2)

真嶋哲朗	光機能界面における有機物の反応機構の解明	10,200
笹井 宏明	新規エナンチオ選択的触媒反応を基盤とする効率的カスケード反応の開発	2,900
笹井 宏明	触媒活性部位での多元的協調作用を活用する人工酵素の開発	2,000
遠藤政幸	修飾タバコモザイクウイルスコートタンパクの超分子集合による光機能性	2,600

萌芽研究

真嶋哲朗	DNA自己組織化に基づくカーボンナノチューブアレイの構築	2,400
------	------------------------------	-------

若手研究 (B)

遠藤政幸	光機能性生体分子によるアポトーシスの誘導と癌治療への応用	800
------	------------------------------	-----

[ 特別研究員奨励費 ]

真嶋哲朗	DNA 内高効率・長寿命電荷分離状態の生成と DNA 分子デバイスへの応用	900
真嶋哲朗	二酸化チタン-DNA ナノ複合体における電荷分離過程と DNA 損傷機構の解明	1,100
真嶋哲朗	動的ストークスシフトを利用した DNA 高次構造の水和過程に関する研究	1,000
笹井 宏明	スピロ骨格を有する新規不斉触媒の開発と応用	1,500
笹井 宏明	酵素機能の発現を志向する dendrimer 固定化触媒の開発	800

[ その他の競争的研究資金 ]

笹井 宏明	財団法人 山田科学振興財団	超酵素の創製を指向する新規有機分子触媒触媒の開発	2,000
-------	---------------	--------------------------	-------

# 安全安心ヒューマンインターフェース研究プロジェクト

## 概要

本年度から新たに設置された、東北大学多元物質化学研究センターとの大学研究所間連携機構である、新産業創造物質基盤センターの2つのプロジェクトの一つとして、安全安心ヒューマンインターフェース研究プロジェクトは、ヒトと環境に優しい、安全で持続可能な産業基盤技術の研究を目指し、医療基盤技術と、ヒューマンインターフェース技術の開発研究を推進している。医療基盤技術研究グループでは、生体防御を担う異物排出トランスポーターの解明とトランスポーターオリエンテッドな創薬のための基盤技術開発と、加速器量子ビームを応用したビーム医療の基盤技術開発を行っている。ヒューマンインターフェース研究グループでは、ヒトの各種情報との適切なインターフェース構築に役立つバイオセンサチップ、ソフトウエアシステムなどの開発を進めている。

## 成果

- ・細胞間情報伝達による異物排出遺伝子発現誘導の発見
- ・異物排出トランスポーターと病原細菌の病原性との関連性を証明
- ・医薬品標的としての情報伝達物質分泌トランスポーターの同定に向け、新規トランスポーターを検索
- ・情報伝達分子分泌トランスポーター候補遺伝子ノックアウトマウスの構築と解析
- ・マイクロヒーターを組み込んだマイクロウエルの構築と、その中での生体分子一分子の運動計測
- ・加速器による濃淡電子ビームの発生と強度変調放射線治療への応用
- ・ナノ構造制御バイオセンサ・チップの開発
- ・安全・安心物作り支援のための知識共有技術に関する研究
- ・産業構造の変化に伴う戦略的な新産業予測に関する研究
- ・センサネットワーク・機械学習による適応インターフェース

## 医療基盤研究グループ

兼任教授 山口明人（グループ長）、吉田 陽一  
特任助手（常勤） 西 毅、近藤 孝文、西野 邦彦、飯野 亮太  
特任研究員 榊原 昇一

### a) 概要

本グループは、生体防御を担う異物排出輸送体発現制御機構と、新規膜輸送タンパク質の同定とその機能解析に基づいたトランスポーターオリエンテッドな創薬のための基盤技術開発、ガン治療を目指した次世代強度変調放射線治療を加速器で実現するための加速器ビーム開発等の研究目標を目指して研究を進めている。

### b) 成果

#### ・異物排出トランスポーター発現調節に関する研究

細胞間情報伝達による発現調節：異物排出トランスポーターは、病原細菌の病巣等で特に良く発現し、化学療法の制約因子となっている。本研究では、菌の生育停止期において菌体外に放出されるインドールが異物排出トランスポーターを発現誘導する細胞間情報伝達分子として働いていることを発見した。

異物排出トランスポーターと病原性との関連性を解明：菌が病原性を発揮する機構にも異物排出トランスポーターが密接に関係していることを発見した。

#### ・医薬品標的としての新規ABCトランスポーターの生理機能解明と情報伝達分子の分泌を担う新規トランスポーターの同定

ABCA5ノックアウトマウスの解析：脳・精巣・肺・甲状腺等に良く発現する機能未知のABCA5膜タンパク質のノックアウトマウスを作成して、その性質を解析すると共に、ABCA5の臓器分布、組織内分布等を詳しく観察した。

血小板でのスフィンゴシン1リン酸排出輸送体の解析：スフィンゴシン1リン酸は血小板が分泌する重要な情報伝達分子だが、その分泌機構は未知であった。本研究では、その分泌がABCA様の排出膜輸送体によって担われていることを証明した。

#### ・生体分子の一分子計測

プロトン駆動力によって回転するATP合成酵素の一分子計測への取り組み：ナノバイオモーターである $F_0F_1$ -ATP合成酵素の膜電位による回転を直接観察する試みを行った。具体的な手法としては、井出らが開発した水平平面膜法を採用しこれをさらに改良した。今年度は、平面膜に再構成した $F_0F_1$ -ATP合成酵素をガラス基板上に固定しATP加水分解駆動の回転観察を行うところまでは成功した。

マイクロヒーターを用いた生体一分子実験：顕微鏡視野を局所的に過熱できるマイクロヒーターを製作し、生体一分子観察に応用した。今年度は $F_1$ -ATPaseの熱応答観察と、DNAのPCR反応の観察を行った。 $F_1$ -ATPase加熱実験では温度上昇による酵素の活性化の直接観察に成功し、PCR実験ではDNAの熱変性の直接確認に成功した。

#### ・異物排出トランスポーター発現調節に関する研究

細胞間情報伝達による発現調節：異物排出トランスポーターは、病原細菌の病巣等で特に良く発現し、化学療法の制約因子となっている。本研究では、菌の生育停止期において菌体外に放出されるインドールが異物排出トランスポーターを発現誘導する細胞間情報伝達分子として働いていることを発見した。

異物排出トランスポーターと病原性との関連性を解明：菌が病原性を発揮する機構にも異物排出トランスポーターが密接に関係していることを発見した。

#### ・加速器による濃淡電子ビームの発生と強度変調放射線治療への応用の研究

強度変調放射線治療は、表皮や正常組織への線量を軽減し、有効にガン治療を行う方法として注目されている。本研究では、産研のレーザーフォトカソードRF gun LINACを用い、強度変調放射線発生技術の開発を行った。電子発生用レーザー光の加工により濃淡電子ビームの発生に成功した。発生した濃淡

電子ビームに医療利用に十分な高い空間分解能を持たせることができた。

[ 原著論文 ]

Direct Interaction of Multidrug Efflux Transporter AcrB and outer membrane channel TolC Detected Via Site-Directed Disulfide Cross-Linking, N. Tamura, S. Murakami, Y. Oyama, M. Ishiguro and A. Yamaguchi: *Biochemistry* 44 (2005) 11115-11121.

Genome-Wide Analyses of *Escherichia coli* Gene Expression Responsive to the BaeSR Two-Component Regulatory System, K. Nishino, T. Honda and A. Yamaguchi: *J. Bacteriol.*, 187 (2005) 1763-1772.

Indole Induces the Expression of Multidrug Exporter Genes in *Escherichia coli*, H. Hirakawa, Y. Inazumi, T. Masaki, T. Hirata and A. Yamaguchi: *Mol. Microbiol.*, 55 (2005) 1113-1126.

ABCA5 Resides in Lysosomes and ABCA5 Knockout Mice Develop Lysosomal Disease-Like Symptoms, Y. Kubo, S. Sekiya, M. Ohigashi, C. Takenaka, K. Tamura, S. Nada, T. Nishi, A. Yamamoto and A. Yamaguchi, : *Mol. Cell. Biol.*, 25 (2005) 4138-4149.

Experimental Studies of Transverse and Longitudinal Beam Dynamics in Photoinjector, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida and S. Tagawa, : *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, [12] (2005) 8702-8707.

Structure of a Central Stalk Subunit F of Prokaryotic V-Type ATPase/Synthase from *Thermus thermophilus*, H. Makyio, R. Iino, C. Ikeda, H. Imamura, M. Tamakoshi, M. Iwata, D. Stock, R.A. Bernal, E.P. Carpenter, M. Yoshida, K. Yokoyama, S. Iwata. : *EMBO J.*, 24, (2005) 3974-3983.

Real-time monitoring of conformational dynamics of the epsilon subunit in F<sub>1</sub>-ATPase, R. Iino, T. Murakami, S. Iizuka, Y. Kato-Yamada, T. Suzuki, M. Yoshida. : *J. Biol. Chem.* 280, (2005) 40130-40134.

Fluorescence Imaging for Monitoring the Colocalization of Two Single Molecules in Living Cells, I. Koyama-Honda, K. Ritchie, T. Fujiwara, R. Iino, H. Murakoshi, R.S. Kasai, A. Kusumi. : *Biophys J.* 88, (2005) 2126-2136.

Bacterial Multidrug Exporters: Insights into Acquisition of Multidrug Resistance, K. Nishino : *Science*, 307 [5711] (2005) 864.  
(Online publication, <http://www.sciencemag.org/feature/data/prizes/ge/2004/nishino.dtl>)

Dissecting the PhoP Regulatory Network of *Escherichia coli* and *Salmonella enterica*, I. Zwir, D. Shin, A. Kato, K. Nishino, T. Latifi, F. Solomon, J. M. Hare, H. Huang, and E. A. Groisman : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 102 [8] (2005) 2862-2867.

Genome-wide Analyses of *Escherichia coli* Gene Expression Responsive to the BaeSR Two-Component Regulatory System, K. Nishino, T. Honda, and A. Yamaguchi : *J. Bacteriol.*, 187 [5] (2005) 1763-1772.

[ 解説、総説 ]

サブユニットアイソフォームによるV-ATPaseの局在と活性の制御, 西 毅 : *生化学*, 77 (2005) 354-358.

Chemomechanical Coupling in Single-Molecule F-type ATP Synthase, R. Iino, Y. Rondelez, M. Yoshida, and H. Noji. : J. Bioeng. Biomem. 37, (2005) 451-453.

[ 著書 ]

「異物排出タンパク質、ABCトランスポーター」、山口明人 (分担執筆)、タンパク質科学 構造・物性・機能、化学同人、(2005) 505-517.

[ 国際会議 ]

Regulation of Xenobiotic Exporter Gene Expression by Environmental Response Systems in *Escherichia coli* (Invited), \*H. Hirakawa and A. Yamaguchi, The 1st CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Chungnam National Univ. Daejeon, Korea, November 1-2, 2005.

Regulation of Xenobiotic Exporter Gene Expression and Multidrug Resistance in *Escherichia coli* (Poster), \*H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Hirata and A. Yamaguchi, 4th 21st Century COE program "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International symposium, Toba, Mie, Japan, November 18, 2005.

Regulation of Xenobiotic Exporter Gene Expressions by Environmental Response systems in *Escherichia coli* (Poster), H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Kodama, T. Hirata and \*A. Yamaguchi, Gordon Research Conference on Multi-Drug Efflux Systems, Magdalen college, Oxford, UK, August 28 - September 2, 2005.

Bacterial Xenobiotic Exporter World: From Molecular Structure to Physiological Implications (Invited), \*A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Identification of the Residues Involved in Substrate Recognition in RND-type Multidrug Efflux Transporter (Poster), \*N. Kobayashi, N. Tamura, S. Murakami and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Molecular Design of the Super Carbenicillin Resistance AcrB (Poster), \*A. Iwata, N. Kobayashi, N. Tamura, Y. Ohkawa, F. Ishibashi, S. Murakami and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Regulation of *E. coli* Drug Resistance and Pathogenicity by Indole Signaling (Poster), \*H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Kodama, T. Honda, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Regulation Mechanisms of the Growth phase-dependent Expression of Xenobiotic Exporters in *Escherichia coli* (Poster), \*A. Kobayashi, H. Hirakawa, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Fur (Ferric uptake regulator) Controls the Expression of AcrD and MdtABC, Multidrug Efflux Transporters in *Escherichia coli* (Poster), \*T. Masaki, H. Hirakawa, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji Yumebutai International

Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 8-10, 2005.

Small-Scale and Efficient Reporter Assay of *Pseudomonas aeruginosa* Quorum-Sensing System and the Evaluation of 3-oxo-C12-Homoserine Lactone Analogues (Poster), \*T. Hirata, A. Kobayashi, H. Hirakawa, M. Horikawa, M. Ishiguro and A. Yamaguchi, American Society of Microbiology, 105th General Meeting, Atlanta, Georgia, June 5-9, 2005.

Indole Sensing Mechanisms that Control Growth Phase-dependent Expression of Xenobiotic Exporter Genes (Poster), \*H. Hirakawa, A. Kobayashi, T. Hirata and A. Yamaguchi, American Society of Microbiology, 105th General Meeting, Atlanta, Georgia, June 5-9, 2005.

Characterization of ABCA5 Protein with Its Specific Monoclonal Antibody and Knockout Mice (Poster), \*M. Ohigashi, C. Takenaka, T. Nishi and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji, Aug. 9, 2005

Identification of ABCA7 Protein Expression in Mouse Platelet (Poster), \*S. Shibata, C. Takenaka, T. Nishi, and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji, Aug. 9, 2005

Distinct Secretion Mechanism of Sphingosine 1-Phosphate (Poster), \*N. Kobayashi, T. Nishi, T. Hirata, A. Kihara, T. Sano, Y. Igarashi, and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji, Aug. 9, 2005

Localization of Novel RND-Type Proteins in Culture Cells and Mice Tissues (Poster), \*S. Hashimoto, Y. Kubo, T. Nishi, T. Hirata and A. Yamaguchi, International Symposium on Biological Membrane Transport 2005, Awaji, Aug. 9, 2005

Analysis of the Mechanism of Proton Translocation through the Integral Vo Domain of the Vacuolar (H<sup>+</sup>)-ATPases (Poster), S. Kawasaki-Nishi, \*T. Nishi and A. Yamaguchi, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industrial Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba Hotel international, Mie, Japan, Nov. 18, 2005

Development of Femtosecond and Atto-second Pulse Radiolysis by Using Laser Photocathode RF Gun S-Band Electron Linac (Poster), \*Y. Yoshida, J. Yang, and T. Kondo, The 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee, USA, May 16-20, 2005

An Advantage of the Equivalent Velocity Spectroscopy for Femto Second Pulse Radiolysis (Poster), \*T. Kondoh, J. Yang, T. Kozawa, S. Tagawa, H. Tomosada, and Y. Yoshida, The 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee, USA, May 16-20, 2005

Generation of a Gradation Electron Beam Pulse by a Photo Cathode RF Gun LINAC for Single Shot Pulse Radiolysis Measurement (Poster), \*T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Kuroda, S. Takemoto, A. Asano, A. Yoshida, T. Yamamoto, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Femto-Second Bunch Length Measurement Using Spectral Broadening of Undulator Radiation (Poster), \*T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida, Y. Yoshida and a. Ogata, 4th 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience" International Symposium, Toba, Mie, Japan, November 18-19, 2005

Femtosecond Pulse Radiolysis Study on Primary Process of Radiation Chemistry of Polymer(Oral), \*Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida, T. Kozawa, and S. Tagawa, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20 ,2005

Selective Polymerization of 5,7-Dodecadiyne-1,12-Diol Bis[Phenylcarbamate](TCDU) Crystals and Concentration of the B-Phase Chain in TCDU-1 Crystals Using the Electron Beam Excitation (Poster), \*T. Kondoh, C. Itoh, J. Yang, Y. Yoshida, and K. Tanimura, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20 ,2005

Generation of 98-FemtoSecond Single Electron Bunch in Photocathode Linear Accelerator (Oral), \*Y. Yoshida, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006

Generation of a Gradation Electron Beam Pulse Toward the Intensity Modified Radiation Therapy (IMRT) (Poster), \*T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida, T. Yamamoto, Y. Yoshida and S. Tagawa, SANKEN International Symposium 2006 (SIS-2006) on Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, Osaka, Japan, February 8-9, 2006

Chemo-mechanical Coupling in F-type ATP Synthase (Invited). \*R. Iino. FASEB summer research conferences. Transport ATPases: Genomics, Mechanisms, and Relevance to Diseases. Saxtons River, Vermont, USA. July 16-21, 2005.

Imaging of Heat Denature of Single DNA Molecules in Femtoliter Chambers on a Micro Heating Device: Toward a Single-Molecule Detection of PCR (Poster), \*K. Ishizuka, H. Arata, S. Sakakihara, C. Bergaud, K. V. Tabata, Y. Rondelez, S. Takeuchi, H. Fujita, H. Noji,  $\mu$ -TAS 2005, Boston, USA, Oct. 9-13, 2005.

Avoidance of Fe(III) Toxicity Mediated by the PmrA/B Two-component Regulatory System in *Salmonella enterica* (Poster), \*K. Nishino and E. A. Groisman, American Society for Microbiology 105th General Meeting, Atlanta, GA, USA., Jun. 5-9, 2005.

Modification of the Cell Membrane and Avoidance of Metal Toxicity (Invited), K. Nishino, Washington University School of Medicine, Molecular Microbiology & Microbial Pathogenesis Program 2005 at Rend Lake Conference Center, Whittington, IL, USA., Oct. 1, 2005.

How Bacteria Resist Killing by Fe(III) and Al(III) (Invited). K. Nishino, The 8th Japan-Korea International Symposium on Microbiology, Kanazawa, Japan, Mar. 29, 2006.

[ 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 ]

山口 明人 International Symposium on Biological Membrane Transport 2005 (委員長)

[ 国内学会 ]

日本生化学会	10件
日本分子生物学会	6件
生体膜と薬物の相互作用シンポジウム	3件
日本生物物理学会	5件
日本電気学会	1件



日本細菌学会	4件
日本薬学会	4件
日本農芸化学会	1件
第8回日韓微生物シンポジウム	1件
21世紀COEナノバイオグループシンポジウム	5件
日本生体エネルギー研究会 第31回討論会	4件
さきがけライブ2004 “たんぱく質関連領域” 合同シンポジウム	1件
第2回21世紀大腸菌研究会	1件
日本原子力学会	4件
日本放射線化学会	7件
日本加速器学会	3件
高周波電子銃研究会	2件
先端放射線化学シンポジウム	1件

### [ 科学研究費補助金 ]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

#### 特定領域研究 (B)

山口 明人	アンチポーター型有機物質排出トランスポーターのナノ構造と作動機構	28,500
-------	----------------------------------	--------

#### 基盤研究 (S)

山口 明人	細菌異物排出タンパク遺伝子資源のポストゲノム解析と新しい耐性機構の解明	15,200
-------	-------------------------------------	--------

#### 基盤研究 (A)

吉田 陽一	サブフェムト秒・アト秒電子線励起時間分解吸収分光法の基礎研究	5,900
-------	--------------------------------	-------

### [ 受託研究 ]

山口 明人	科学技術振興機構 CREST	異物排出トランスポーターの構造機能解析と多剤耐性機構の解明	10,400
西 毅	科学技術振興機構 さきがけ研究	組織特異的なアイソフォームの関与する新しい細胞内ネットワークの解明	650

(上記の他に分担者として配分されたもの)

山口 明人	新興・再興感染症研究 拠点形成プログラム	細菌の病原性と多剤排出蛋白質発現制御の網羅的、系統的解析と創薬の新戦略	300
-------	-------------------------	-------------------------------------	-----

### [ 共同研究 ]

吉田 陽一	放射線医学総合研究所	粒子線がん治療のためのビーム制御に関する研究
吉田 陽一	東京大学	高輝度高速応答金属酸化物電子ビームモニターの開発
吉田 陽一	住友重機械工業株式会社技術開発センター	フォトカソードRF電子銃と高品質電子ビームの開発
吉田 陽一	日本原子力研究開発機構・高崎研	イオンパルスラジオリシス法による中間活性種の挙動の解明

### [ その他の競争的研究資金 ]

山口 明人	科学技術振興機構 CREST	異物排出トランスポーターの構造機能解析 と多剤耐性機構の解明	38,416
西 毅	科学技術振興機構 さきがけ研究	組織特異的なアイソフォームの関与する新 しい細胞内ネットワークの解明	6,350

## ヒューマンインターフェース研究グループ

教授（兼任）	田畑 仁（グループ長）、沼尾 正行、吉田 博、溝口理一郎
特任教授（常勤）	高藤 淳
特任助教授（常勤）	齋藤 敬
特任助手（常勤）	中澤 誠、槇原 靖、福井 健一、関 宗俊

### a) 概要

本年度から新たに開設された、東北大学多元物質科学研究所との連携組織である。個人(遺伝)情報や、逐次変化する身体情報、さらには社会情報を的確に認識し、その状態に適応するインターフェースを構築するため、基幹となる検出素子としてのバイオセンサ・チップ、得られた情報を的確・高速に処理するソフトウェアシステムを構築する。さらに社会情報（産業構造）変化に伴う新産業予測と知的財産の創出運用システムに関する研究を遂行することで、ヒューマン指向の未来型トータルインターフェースシステムを目指す。

G4 では、田畑研－多元研清水教授との間で新規ナノ素材によるバイオセンシングに関する共同研究に向けて、また沼尾研－多元研水崎・川田研の間では新規燃料電池材料開発に向けた固体電解質のデータ解析に関して、それぞれ緊密な連携を進めている。

本年度の主な研究項目と成果概要は以下の通りである。

### b) 成果

#### ・ナノ構造制御バイオセンサ・チップの研究（田畑、齋藤、関）

- 1) ナノ自己組織化材料による大規模集積型－細胞機能融合デバイスの端緒として、光増感剤で修飾した酸化亜鉛ナノロッド基板によって、神経系株化細胞群に対する細胞膜穿孔に成功した。
- 2) 関連する共同研究成果を基にクラスターテクノロジー(株)と連名で地域新生コンソーシアム（経産省）に採択され、外部資金獲得の成果を得た。
- 3) 実体あるヒューマンインターフェースとして、グループ成果の実装運用を行いうるロボットの研究を進めており、国際ロボット展などでデモを行った他、企業・自治体との共同開発も進行中である。

#### ・安全・安心物作り支援のための知識共有技術に関する研究（溝口、高藤）

- 1) (株)ジャストシステムの xfy 技術(XML 次世代コア技術)とオントロジー工学を融合した知識外化ツールのプロトタイプを構築、同工学の最新成果も組込んだ。
- 2) 技術者の知識外化を支援するため、自然言語処理技術を用いて機能概念を効率的に構築するためのフレームワークを確立した。

#### ・産業構造の変化に伴う戦略的な新産業予測に関する研究（吉田、中澤）

- 1) 産業分析の指標として総資産と企業の成長率に注目、成長率は先年度の総資産に依存しない特性を有することを解析、日本経済の定量的分析の端緒とした。
- 2) 特許・論文中のキーワードから技術を多次元尺度構成法等により二次元座標軸上に分類、ニーズとシーズの同期から新産業発生を予測するモデルを構築した。

#### ・センサネットワーク・機械学習による適応インターフェース（沼尾、福井、槇原）

- 1) 室内定点 Web カメラの動画像から動体検知情報を得て、生活空間内における主要な経路や停留点を自動抽出するアルゴリズムを提案し、有効性を確認した。
- 2) 赤外線センサネットワークにおいてセンサ隣接関係をセンサ発火の前後関係を利用して自動獲得し、また複数人活動下の人物追跡への有効性を検証した。
- 3) 歩容を個人認証に利用する技術は、観測方向がほぼ側面方向に限られていたが、新たに方向変換モデルを拡張し、様々な方向の歩行で認証に成功した。

### [ 原著論文 ]

High-temperature Cluster Glass State and Photomagnetism in Zn- and Ti-substituted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Films,

M. Seki, A.K.M. Akther Hossain, T. Kawai and H. Tabata : J. Appl. Phys., 97 (2005) 083541(6pages)

Photocontrol of Magnetization in Al-substituted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films, M. Seki, Akther A.K.M. Hossain, H. Tabata, T. Kawai : Solid State Commun., 133 (2005) 791-796.

Visualizing Dynamics of Hot Topics Using Sequence-Based Self-Organizing Maps, K. Fukui, K. Saito, M. Kimura, M. Numao, Lecture Notes in Artificial Intelligence, 3684 (2005) 745-751.

Predicting High-level Student Responses Using Conceptual Clustering, R. Legaspi, R.Sison, K. Fukui, M. Numao, Frontiers in Artificial Intelligence and Applications, 133, IOS Press, (2005) 761-764.

[ 国際会議 ]

High Temperature Photoinduced Magnetization in Spinel and Garnet Ferrite Thin Films, \*M. Seki, K. Tsuruta, T. Kawai, and H. Tabata, The 8th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP 2005), Kanazawa, Japan, Jun. 8-10, 2005.

Photocontrol of Cluster-glass States in Spinel and Garnet Ferrite Thin Films(Poster), \*M. Seki, K. Tsuruta, H. Tabata, T. Kawai, The 12th International Workshop on Oxide Electronics(WOE12), Chatham, USA, Oct. 2-5, 2005.

Photo-control of Magnetization at Room Temperature in Spinel Ferrite Thin Films, \*M. Seki, K. Tsuruta, and H. Tabata, International Symposium on Hybrid Nano Material Toward Future Industries (HNM 2006), Nagaoka, Japan, Feb. 3-5, 2006.

Semantic Document Processing with xfy Technology, S. Takafuji, Workshop on the Semantic Computing Initiative(SeC2005), WWW2005, Chiba, Japan. May 10-14, 2005.

Functional metadata schema for engineering knowledge management, S. Takafuji, Workshop notes of Activities on Semantic Web Technologies in Japan (WS11), WWW2005, Chiba, Japan. May 10-14, 2005.

Matching Gait Image Sequences in the Frequency Domain for Tracking People at a Distance R. Sagawa, Y. Makihara, T. Echigo, Y. Yagi, In Proc. 7th Asian Conf. on Computer Vision, 2, 141-150, Hyderabad, India, Jan. 13-16, 2006.

Agent-Based Human-Environment Interaction Framework for Ubiquitous Environment, S. Kurihara, S. Aoyagi, T. Takada, T. Hirotsu, T. Sugawara, M. Numao, Proceedings of 2nd International Workshop on Networked Sensing Systems (INSS2005), San Diego, California, USA, Jun. 27-28, 2005.

A Cluster-based Predictive Modeling to Improve Pedagogic Reasoning, R. Legaspi, R. Sison, K. Fukui, M. Numao, Proc. IADIS International Conference on Cognition and Exploratory Learning in Digital Age, Porto, Portugal. Dec. 14-16, 2005.

[ 国内学会 ]

応用物理学会  
情報処理学会

2 件  
1 件

知能と複雑系研究会	2 件
日本材料学会	1 件
日本物理学会	1 件

**[ その他の競争的研究資金 ]**

齋藤敬(分担)	富山県元気な雪国づくり事業	雪下ろしロボットの開発	2,000
---------	---------------	-------------	-------

### 〔附 3〕 共通施設、技術室、事務部の組織と活動

## 試作室

室長（兼）教授 真嶋 哲朗  
技術職員（技術室所属） 金属工作室 角一 道明、大西 政義  
ガラス工作室 松川 博昭、小川 紀之

### a) 概要

試作室の前身である金木工場とガラス工場は、産業科学研究所が設立されると同時に付設された。昭和57年（1982年）に産業科学研究所に技術室が発足するに伴い、金木工場とガラス工場が統合して試作室となった。本研究所の研究分野は広範囲にわたるので、実験装置は多種多様かつ斬新なものが多い。金属工作室とガラス工作室からなる試作室は、これらの実験装置を製作して提供することにより本研究所の活動に重要な役割を果し貢献している。

金属工作室は、各種金属を用いる理工学実験装置の設計と試作および実験器具の製作を行なっている。近年は超高真空や極低温等用実験装置の依頼が多く、これらの要請に応じるために設計の段階から研究者と綿密な連携を保つことにより、実験目的に適応した装置を製作している。平成14年度には高精度門型マシニングセンタが導入され、研究者からの高度な依頼にも対応できるようになった。さらにオープンショップと呼ばれる共同利用工作室も併設しており、適時研究者への技術指導も行なわれている。

ガラス工作室は、各種理化学ガラスを材料とする実験器具と装置の設計と試作を行なっている。研究者が必要とする実験目的に適応した装置を開発すると共に、従来の機器も機能を高め使いやすさと安全性を追求した装置を提供できるように研鑽し技術の確立を図っている。また近年、各種セラミックス材料の加工も要求されているので、そのための装置の充実も図っている。

### b) 活動報告

試作室は、例年通りいちょう祭の施設一般公開を行った。金属工作室は、工作機械類を披露すると共に、展示コーナーでは実験装置類を公開し、刻印の体験を実施した。ガラス工作室はガラス旋盤および実験器具類の他、科学にちなんだガラスのオブジェを展示し、ハンドワーク加工の実演および体験を実施した。

試作室は、当初配分予算で金属工作室の切断機とガラス工作室の乾燥器を更新した。また、間接経費で金属工作室の精密加工用マシニングセンタの周辺装置と工具を整備した。

ガラス工作室は、関西地区にある大学の職員を技術研修のために受け入れてきたが、平成17年度は10月より神戸大学の技術職員を受け入れ、技術指導を行った。これにより広範囲の技術を伝承する事に努めている。

#### [ 年間依頼処理件数 ]

金属工作室 148件（前年度150件） ガラス工作室 216件（前年度150件）

#### [ オープンショップ利用件数 ]

金属工作室 50件 ガラス工作室 50件

#### [ いちょう祭見学者数 ]

金属工作室 約40名（刻印体験35名） ガラス工作室 約70名（ガラス細工体験60名）

#### [ 実技指導受講者数 ]

金属工作室 5名 ガラス工作室 7名 17件（所外14件）

## 情報ネットワーク室

室長（兼任） 教授 山口 明人

### a) 概要

情報ネットワーク室は、近年の研究環境における情報ネットワークの急速な普及と重要性を鑑み、これまでのボランティアベースの所内情報ネットワークの運営を組織化する為に、1999年3月に発足した。所内情報ネットワークは、1980年代後半に知能システム科学大部門の研究室が共同で構築し、1994年のODINS(Osaka Daigaku Information Network System)の運用開始に伴い研究所全体規模で整備された。現在では、産業科学研究所に携わる人々に情報の発信・受信の場を提供している。情報ネットワーク室では室長のもと、技術室より派遣された技術職員により産業科学研究所ネットワークの安定運用はもとよりネットワークポリシーの策定、整備における技術的作業をはじめ、各種サーバーの構築・管理、各種システムの構築・管理、利用者・研究者のサポート・教育、ホームページの更新・作成による広報支援等を行っている。また、産業科学研究所の於ける各種シンポジウム、講演会等において全世界へ向けてインターネットライブを提供しているかたわら、研究所入館管理システムや電子掲示板の運用・管理も行っている。

### b) 成果

[インターネットライブ関連]

- ・ 第4回 21世紀 COE プログラム「新産業創造指向インターナノサイエンス」国際シンポジウム「Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience」(05年11月)
- ・ 第61回 産研学術講演会「先端融合研究と知の創成」(05年11月)
- ・ 9th SANKEN International Symposium「Advanced Science and Technology for Materials, Biology, and Information by Quantum Beams」(06年2月)
- ・ 新産業創造物質基盤技術研究センター 平成17年度成果報告会(06年3月)
- ・ 21世紀 COE プログラム「新産業創造指向インターナノサイエンス」集中講義「ナノ工学」(06年3月)

[インフラ整備]

- ・ 第1研究棟 LAN 敷設工事(06年2月)
- ・ 電子掲示板設置(06年3月)
- ・ WEBカメラシステム設置(06年3月)



## 放射性同位元素実験室

室長（兼任）教授

谷澤 克行

### a) 概要

本実験室は、放射性同位元素のうち、非密封の  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$  を含む物質を取り扱う実験のために設置されたものである。本実験室では、上記の元素で標識された化合物の合成や、標識化合物を用いた生化学的、分子生物学的及び細胞生物学的実験が行われ、タンパク質や遺伝子の構造と機能など生化学や分子生物学の研究のために大きな役割を果たしている。主として生体応答科学研究部門の教職員や学生（放射性同位元素取扱教育訓練受講者）が年間を通して利用しており、放射線障害防護規定に則した維持管理が行われている。

### b) 成果

放射性同位元素実験室を使用して得られた研究の成果は各研究室の頁にまとめられている。

## 図書室

室長（兼任）教授      安蘇 芳雄  
事務官                      古田 泰子

### a) 概要

本図書室は、研究用図書室として専門図書のみを所蔵している。現在、管理棟二階に開架図書室、第二閲覧室、図書作業室が設けられ、研究棟一階に第二書庫が設けられている。図書、雑誌の発注、受入及び文献の所在調査や照会、複写の申し込みや受付業務、図書館間相互貸借を行っている。又、利用案内、受入図書などをホームページ（<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/lib-web/>）に掲示している。

【蔵書数】	和文図書	12,498冊	和雑誌	293種	新聞	5種
	欧文図書	44,521冊	洋雑誌	974種		

(平成18年 4月1日現在)

## 産学連携室

室長 特任教授 千田 一貴  
室長代行 特任教授 清水 裕一

### a) 概要

産学連携室 (Academia and Industry Relations Office、略して AIR Office) は、その名前の通り産業や学問の迅速な進展に貢献するために、産研と産業界との連携を促進するオフィスで、2005年10月1日付けで発足した。本連携室は、産研の研究室、2つのセンター等の研究成果の社会への還元を一意的な目標としている。第2期、第3期の科学技術基本計画にも掲げられているように、学界からの研究成果の社会への還元は、日本の大学としての使命ともなっている。産業界と学界のそれぞれの持つ言葉や文化を理解し、その連携による相乗効果によって、それぞれの発展に寄与していきたいと考えている。主な業務は、産業界との緻密なネットワーク構築、産業界からの要望、要請に応じるような研究シーズの紹介、産研の研究成果であるシーズと産業界のニーズとの摺り合わせ等を積極的に行うことである。また、将来的には、新しい分野の産業や研究領域の創出を提案、実践してゆくこと、さらに、大学発ベンチャー企業への橋渡しや創出等も行っていく予定である。

ホームページ：<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/air/>

### b) 活動報告

21世紀 COE の新規研究事業として、科学技術における異文化交流促進活動を行った。

研究目的：科学技術で世界をリードするには、創造性を培う教育と創造性の発揮の場の提供が必要である。新たな創造性の精神構造を創造するための教育の一環として、異文化（異分野）の理解と交流がある。学術発展のための大きな刺激となる異文化（異分野）との交流プログラムは、新産業創造思考には、必須である。異文化の考え方、特に、先進国のシステムや方法論等を直接、聞く事が大事である。現地より、それぞれの分野で、現在活躍している卓越した方々を招聘し、講演、対話、体験する事は、学術研究分野の創造性を培う上で、極めて効率が高く、有用な方法であると考えられる。

よって、創造性教育の一環とする先進国からの招待講演会を企画し、異文化との交流講演会シリーズ（仮称）を催すものとする。

研究計画・方法：異文化であり、世界の先進技術を事業化する事で世界をリードしている米国カリフォルニア州のシリコンバレーをはじめとする、北米の科学技術、事業化関連の人材を招聘し、講演会を行った。3名の講演者を招聘した。

概略：

本プロジェクトの方法として、異文化と交流講演会シリーズを立案、計画し、実践した。サブトピックとして、「研究とビジネスとの接点を探る！」として、3回の講演会をシリーズで行った。

第一回：

講演タイトル：「Academic Science and Business The Emerging Conglomerate」

バイオテクノロジーにおけるシリコンバレーの起業家として、米国カリフォルニア州のセルスタット社より、最高経営責任者兼社長のパトリシア マリン氏を迎え、上記の講演タイトルにより、グローバルな視点からのアカデミックな科学的見地や企業ビジネスからの価値観、知的財産等について講演いただいた。

第二回：

講演タイトル：「Technology Transfer Systems and Intellectual Property」（テクノロジートランスファーステムと知財）

知的財産の考え方について、シリコンバレーのサンフランシスコより、ベン・ボーソン弁護士により、米国における特許の考え方、特に、アカデミアからの特許等の考え方について講演いただいた。

第三回：

講演タイトル：「NANO-ENABLED VENTURE OPPORTUNITIES（ナノテクが築く起業機会）」

ナノテクノロジーは、新しい分野の産業であるが、シリコンバレーでナノテクノロジーを基軸にベンチャービジネスを立ち上げた起業家である神部伸幸氏（創業者、CTO、ナノグラム社）を迎え、起業、資金調達、ナノテクノロジービジネスの将来等について講演いただいた。

## 広報室

室長 (真嶋 哲朗 教授)  
室員 事務職員 1 名

### a) 概要

広報室は平成 18 年 2 月に設置され、広報委員会の企画・基本方針に沿って、以下のような広報活動を積極的かつ効果的に行うことを目的としている。

- (1) 広報に関する基本計画案の作成に必要な資料収集に関すること。
- (2) 広報誌及び年次報告書等の編集及び発行の補助に関すること。
- (3) 大阪大学産業科学研究所公式ホームページ編集に係る資料収集に関すること。
- (4) 記者発表（庶務係所掌のものを除く。）に関すること。
- (5) 大阪大学産業科学研究所に係る報道記事等の収集及び保管に関すること。

### b) 成果

平成 17 年度は平成 18 年 2-3 月のみの活動であったが、上記の広報活動を今後より積極的かつ効果的に行うための基盤整備を行った。その一環として、産研第一研究棟玄関付近に広報室を設置した。

## 技術室

	室 長	山田 等
工作班	班 長	角一 道明
機械回路工作係	係 長	山本 保
ガラス工作係	係 長	松川 博昭
	技術専門職員	小川 紀之
	技術専門職員	大西 政義
計測班	班 長	石橋 武
計測・情報システム係	係 長	田中 高紀
	係 員	相原 千尋
	係 員	奥村 由香
分析・データ処理係	係 長	谷畑 公昭
	係 員	松崎 剛
	技術専門職員	馬場 久美子

### a) 概要

技術室は室長以下、工作班と計測班から成り、それぞれ2つの係を有する組織である。技術室長は技術室を統括すると共に、材料解析センターにおいて業務を行ってきた。工作班長は工作班を統括すると共に、試作室の金属工作室において業務を行ってきた。工作班所属技術専門職員及び機械回路工作係所属技術職員は、産業科学ナノテクノロジーセンター（加速器量子ビーム実験室）及び試作室の金属工作室において業務を行ってきた。工作班所属技術専門職員及びガラス工作係所属技術職員は、試作室のガラス工作室において業務を行ってきた。計測班長は計測班を統括すると共に、産業科学ナノテクノロジーセンター（電子顕微鏡室）において業務を行ってきた。計測班所属技術専門職員及び分析・データ処理係所属技術職員は、産業科学ナノテクノロジーセンター（加速器量子ビーム実験室・ナノ加工室）及び材料解析センターにおいて業務を行ってきた。計測・情報システム係所属技術職員は、材料解析センター及び情報ネットワーク室において業務を行ってきた。各技術職員は、上記のような派遣先において研究用装置や機器類の試作、運転、計測、ネットワークの保守及び研究用材料の各種分析、そのデータ処理などを効率よく遂行してきた。さらに、近年の研究の多様化に対応して班、係を越えた体制を構築し支援活動の範囲を拡大している。特に産研シンポジウムや COE 国際会議などのインターネットライブや映像記録、ネットによるテレビ会議等の運営にも支援協力している。

技術・知識の向上のため、技術職員各人は相互に技術研修を行うと共に、技術研究会、研修会、各種学会等にも積極的に参加、発表している。

技術室独自で開催している技術室報告会も18回目を数え、「技術室報告」No.18(2005)を発刊した。これらにより得られた技術・知識は、教職員、研究生等に対してそれぞれの専門的技術指導等で成果を上げている。さらに昨年に続いて、本年も当研究所の新入学生を対象とした安全教育に取り組み、技術室主催の安全講習会を5月に開催した。

### b) 成果

(技術室刊行物)

技術室報告 No. 18 (2005) …研修・出張報告も記載

－報告題目、報告者－

○産研構成員基礎データベースについて	計測班	相原 千尋
○元素分析依頼測定業務をこなすまでの軌道	計測班	松崎 剛
○Web アプリケーション作成にあたっての基礎知識について	計測班	奥村 由香
○汎用旋盤による倣い装置を用いた曲面加工について	工作班	角一 道明

(技術研究会、学会等の参加、発表)

- ・平成17年度大阪大学初任者研修－大阪 (05, 4月)
  - ・技術セミナー (オリエンタルモーター社) －大阪 (05, 4月)
  - ・第53回質量分析総合討論会 －さいたま (05, 5月)・・・ポスター発表
  - ・平成17年度高圧ガス保安講習会－大阪 (05, 5月)
  - ・SPMセミナー－大阪 (05, 6月)
  - ・日本顕微鏡学会第61回学術講演会－つくば (05, 6月)
  - ・大阪大学教養研修単位認定試験－兵庫県 (05, 7月)
  - ・第30回リニアック技術研究会－佐賀県 (05, 7月)
  - ・結晶スクール (アドバンスコース) －東京 (05, 7月)
  - ・大学分析者の会－大阪 (05, 7月)
  - ・平成17年度 機器・分析技術研究会－岩手大学 (05, 9月)・・・ポスター発表
  - ・平成17年度大阪教育大学情報セキュリティ研修－大阪 (05, 9月)
  - ・ACモーター編通信セミナー－大阪 (05, 9月)
  - ・横河電気製品講座－大阪 (05, 10月)
  - ・UNIX(Solaris9)の研修 (SUN マイクロシステム社) －大阪 (05, 10月)
  - ・平成17年度高圧ガス保安講習会－大阪 (05, 10月)
  - ・日本放射線安全管理学会 (第4回学術大会・京都大学) －京都 (05, 11月)・・・ポスター発表
- 表
- ・第26回 有機微量分析ミニサロン－京都 (05, 11月)
  - ・第20回 元素分析技術研究会－東京 (05, 11月)
  - ・第22回 大阪大学技術職員研修－大阪 (05, 12月)
  - ・第9回 国立大学法人機器・分析センター会議－つくば (05, 12月)
  - ・第26回 MS ユーザーズミーティング－大阪 (05, 12月)
  - ・衛生管理講座 衛生工学衛生管理者コース－大阪 (06, 1月)
  - ・大阪大学教養研修単位認定試験－兵庫県 (06, 1月)
  - ・第12回国立大学附置研究所技術室長会議 (岡崎) －愛知県 (06, 3月)
  - ・総合技術研究会 (分子研) －岡崎 (06, 3月)

(視察、研修等による技術室への来訪者)

- ・熊本大学 工学部 技術部副部長 丸山 繁氏－技術室報告会への招待講演 (05、12月)

(各種免許・資格取得の現状)

- ・衛生工学衛生管理者 (2名)
- ・高圧ガス管理者 (1名)
- ・床上操作式クレーン運転 (1名)
- ・クレーンの玉がけ (1名)
- ・天井クレーン定期自主検査者 (1名)
- ・アーク溶接特別教育 (3名)
- ・研削砥石の取替、取り替え時の試運転の業務 (2名)
- ・第二種放射線取扱主任者免状 (1名)
- ・エックス線作業主任者 (1名)
- ・情報処理技術者試験 (初級システムアドミニストレーター) (2名)
- ・電気工事士免状 (1名)
- ・危険物取扱者 (乙種4類免許) (1名)
- ・危険物取扱者 (乙種1類～6類免許) (1名)
- ・毒物劇物取扱者 (1名)

## 事務局 (平成18年3月30日現在)

	(部長)	田部 信重
総務課	(課長)	水口 修
	(専門職員)	佐藤 正子
庶務係	(係長)	松田 健治
	(主任)	山咲 和久
	(事務職員)	和崎 英里
	(事務職員)	俊成 謙介
	(事務職員)	林 史晃 (文部科学省研修生)
	(事務補佐員)	長谷川 尚子
	(事務補佐員)	北浦 恵美子
	(事務補佐員)	杉本 まり子
	(事務補佐員)	小島 慶子
	(事務補佐員)	光森 幸子
	(事務補佐員)	林 和美
	(事務補佐員)	西田 彩
経理課	(課長)	佐藤 淳郎
	(専門職員)	今村 康雄
経理係	(係長)	周防 孝
	(主任)	花木 信夫
	(主任)	反橋 雄二
	(事務補佐員)	藤土 啓子
	(事務補佐員)	清水 実佐子
	(事務補佐員)	澤路 真希
	(事務補佐員)	小西 まり
研究助成係	(係長)	小野田 紀文
	(主任)	中原 洋一
	(事務職員)	中井 孝幸
	(事務補佐員)	久保 美里
	(事務補佐員)	寺田 久美子



平成18年 8月発行

編集・発行

大阪大学産業科学研究所

評価委員会・広報委員会

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1