

ANNUAL RESEARCH REPORT

Vol.2

研究成果報告書 第2巻(2003年)

Nanoscience and Nanotechnology Center
ISIR, Osaka University

大阪大学産業科学研究所
産業科学ナノテクノロジーセンター

目次

センター長の挨拶	 1
産業科学ナノテクノロジーセンター組織図	 2
研究グループ紹介	
ナノマテリアル・デバイス研究部門	
人工生体情報ナノマテリアル分野	 3
単分子素子集積デバイス分野	21
超分子プロセス分野	37
ナノバイオデバイス分野	67
ナノシステム設計分野	79
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	85
ナノ量子ビーム開発分野	98
ナノビームプロセス分野	109
超高速ナノ構造分野	119
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	121
計算機ナノマテリアルデザイン分野	140
ナノバイオ知能システム分野	156
ナノテクノロジートランスファー分野	164
産業科学ナノテクノロジーセンター 事務補佐員	165

センター長の挨拶：センター発足2年が過ぎて

川合 知二

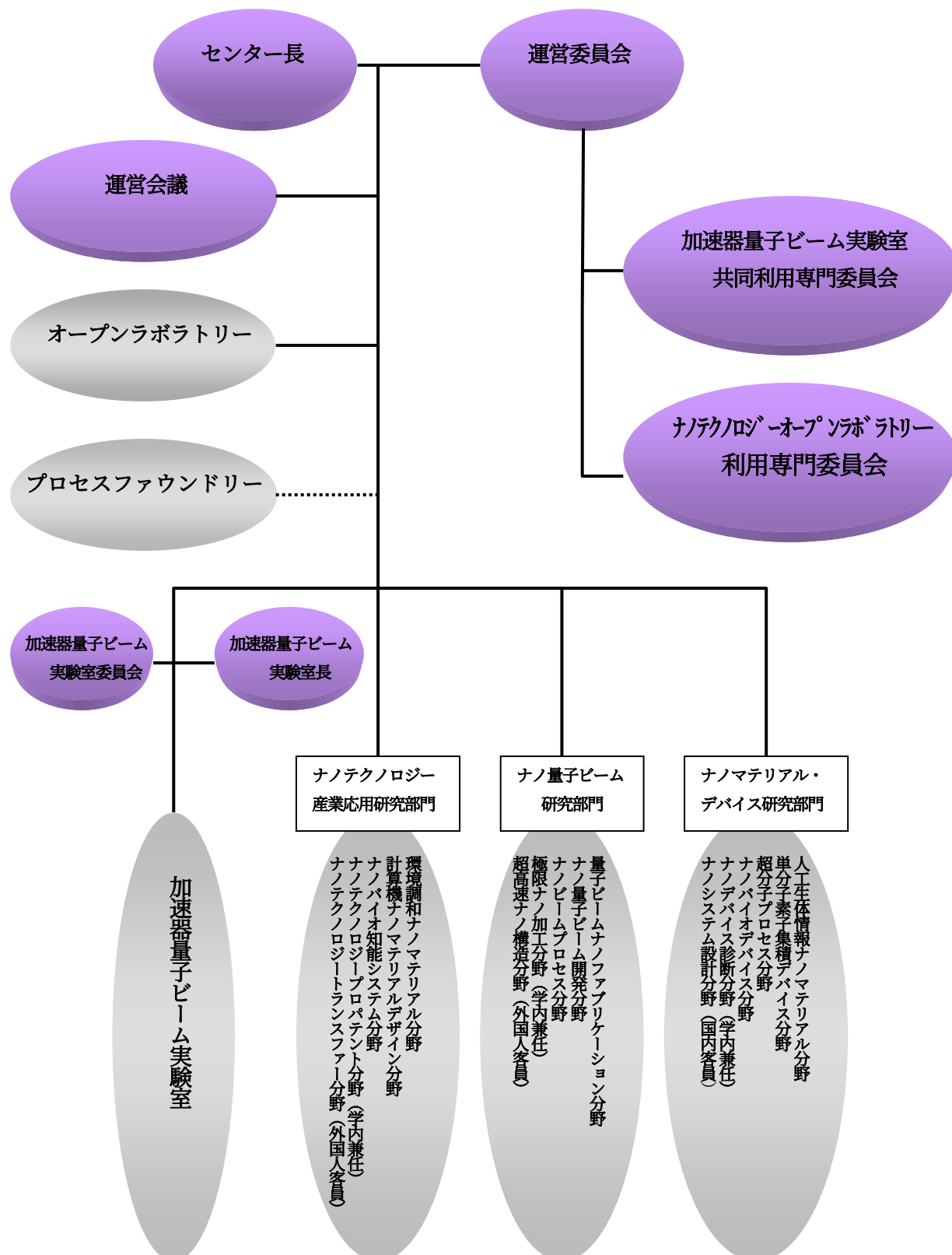
産業科学ナノテクノロジーセンターは、原子・分子を組み上げ材料・デバイス・システムを創成するボトムアップナノテクノロジー、材料を極限まで削りナノデバイスを作成するトップダウンナノテクノロジー、さらに積極的な産業応用を目指し総合的にナノテクノロジーを推進するための研究センターとして平成14年4月に発足し、2年が過ぎました。

本センターは、①原子・分子の配列をナノスケールで直接に制御しながら、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量子ビームを用いてナノファブリケーションや反応解析、量子ビーム開発研究、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うナノテクノロジー産業応用部門の3部門が設置されており、それぞれの部門で本格的な研究が始まりました。

現在、ナノテクノロジーは、21世紀の産業革命を起こす原動力として期待を集めています。当センターにおいても、短期的・長期的にそれぞれの目的にそった重要な研究成果を得つつあり、ここに2年目の報告書をお届けすることができました。これも所内の多くの研究者の協力とセンター所属の研究者のたゆまない努力の結果だと思います。

皆様にはこの様な視点で本報告書をお読みいただき、御意見やコメントを頂けたら幸いです。ナノテクノロジーセンターは今まさに出発し、そして、羽ばたきつつあります。今後とも皆様のご支援をお願いいたします。

産業科学ナノテクノロジーセンター組織図



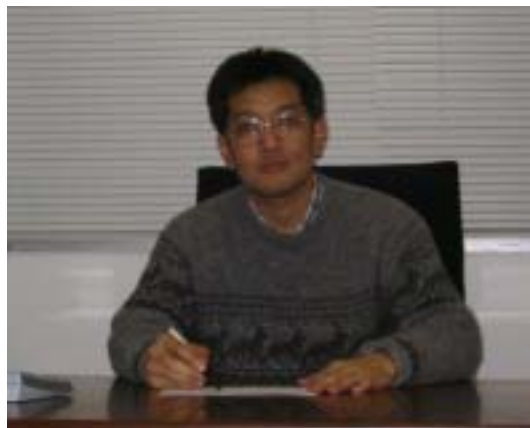
ナノマテリアル・デバイス研究部門

人工生体情報ナノマテリアル分野

田畑 仁 (たばた ひとし)

略歴

昭和 39. 4 滋賀県生まれ
昭和 63. 3 京都大学工学部卒業
昭和 63. 4 川崎重工業(株) 技術研究所
平成 6. 4 大阪大学産業科学研究所・助手
平成 7. 3 理学博士(大阪大学)
平成 9. 8 大阪大学産業科学研究所・助教授
平成 12. 9 科技団、さきがけ研究 21 (兼務)
平成 14. 4 東京工業大学
応セラ研・客員助教授(併任)
平成 14.12 大阪大学 産業科学研究所・教授



(専門分野) 機能材料科学、人工格子、ナノバイオデバイス

(所属学会) 日本物理学会、応用物理学会、日本金属学会、米国材料学会ほか

・機能性酸化物人工格子法による、誘電体や磁性体に関する新規材料創成、新物性発現。

・究極の情報材料としての DNA 等バイオ関連分子を利用したバイオ素子のための物性研究。

・今後、原子・分子をビルディングブロックとしたボトムアップの物質創成により、生体の持つ優れた機能(認識、判断、記憶および適応学習)を見習った生体情報材料を合成し、新しいセンサやメモリ分野に貢献していきたい。

松井 裕章 (まつい ひろあき)

略歴

1996 年 3 月 佐賀大学理工学部物理学科卒業

2001 年 3 月 佐賀大学大学院工学系研究科
博士後期課程
エネルギー物質科学専攻修了

2001 年 3 月 博士(工学)取得

1998 年 4 月～2001 年 3 月

九州工業技術研究所 無機複合材料部
(産業技術総合研究所九州センター
基礎素材研究部門)

1999 年 1 月～2001 年 3 月 日本学術振興会特別研究員



2001 年 4 月～2002 年 11 月

大阪大学産業科学研究所 極微プロセス研究分野 博士研究員

2002 年 12 月～現在

大阪大学産業科学研究所 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 科学技術振興特任教員

研究分野：酸化物半導体材料、高温超伝導材料、薄膜結晶工学、
蛍光（応力発光）材料、不純物ドーピング技術

研究内容：

酸化物材料の結晶成長を高度なレベルで制御した量子ナノ構造の作製に従事

所属学会：応用物理学会

佐伯 洋昌 （さえき ひろまさ）

略歴

昭和 53. 3	広島県生まれ
平成 12. 3	大阪大学基礎工学部卒業
平成 14. 3	大阪大学大学院基礎工学研究科 修士課程修了
平成 14. 4	大阪大学大学院基礎工学研究科 博士課程入学
平成 15. 3	同博士課程中退
平成 15. 4	大阪大学産業科学研究所・助手

（専門分野） 薄膜、磁性

（所属学会） 日本物理学会、応用物理学会



学生：

土井 敦裕（どい あつひろ） 基礎工学部 B4

研究概要

・強誘電体のリラクサー現象に関する研究

広い温度範囲で巨大な誘電率を示す強誘電体のリラクサー現象の起源解明が望まれており、 $A(B', B'')O_3$ 複合ペロブスカイト酸化物を中心に盛んに研究が行われている。リラクサー強誘電体[ex. $Pb(Sc^{3+}_{0.5}Ta^{5+}_{0.5})O_3$ 等]は、異価数のBサイトイオンを含むため、焼成温度に依存して図1の様に秩序構造と無秩序構造をとり、無秩序構造のときにリラクサー現象を発現する。⁽¹⁾ 一方で、同価数のBサイトイオンを2種含む $Ba(Zr^{4+}, Ti^{4+})O_3$ (BZT)においてもリラクサー現象が報告されたが、⁽²⁾ これは元来秩序構造をとらないため、その配列秩序とリラクサーの関係は不明であった。本研究ではBZTのZrとTiイオン配列をナノスケールで制御し、配列秩序がそのリラクサー現象に与える影響を調べた。

⁽¹⁾Setter et al., J. Appl. Phys. 51 (1980) 4356, ⁽²⁾Ravez et al., J. Mater. Chem. 9 (1999) 1609

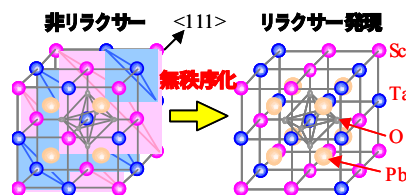


図1: PSTの秩序、無秩序構造

1. 人工格子法によりイオン配列を制御した BZT

原子層・分子層レベルで結晶成長を制御できるレーザーMBEを用い、図2の様に $BaZrO_3$ と $BaTiO_3$ ターゲットを切り替えて薄膜作製を行い、A層とB層に含まれるZrとTiイオンの組成を人為的に変化させることでその配列を制御した。その秩序度はA層とB層中のZrとTiイオンのモル比で決定される。この手法によりBZTの配列秩序を系統的に変化させた結果、その配列が無秩序化したときのみリラクサー現象を発現し、典型的リラクサー同様に配列秩序にその起源があることを明らかにした。

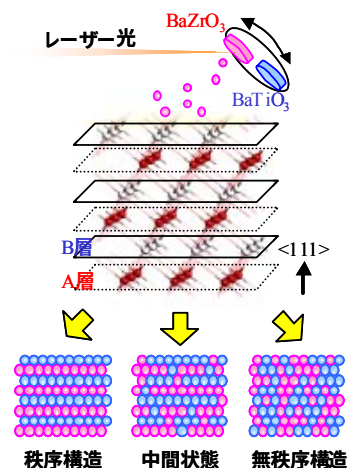


図2: 配列制御の概念図

2. Monte-Carlo 法による相転移シミュレーション

BZTのリラクサー現象を説明するためにIsing模型を用いた新たなモデルを提案した。今までのモデルでは、価数の異なるBサイトイオン間に生じる内部電界が考えられたが、BZTにおいてはZr-Zr、Ti-Ti、Zr-Ti間に働く3つの双極子相互作用 (J_{Zr-Zr} , J_{Zr-Ti} , J_{Ti-Ti} : $J_{Zr-Zr} \leq J_{Zr-Ti} \leq J_{Ti-Ti}$) を仮定し、配列秩序が乱れることにより生じる系内部エネルギー揺らぎを新たなパラメータとして加えて計算を行った。その結果、結晶が秩序的なときは緩和現象と分散のない相転移を示し、無秩序になるとリラクサー現象を発現することが確認された。(図3) これは実験結果との良く一致し、BZTのリラクサー現象の起源は2種のBサイトイオン間の異なる相互作用が起因していることが明らかになった。

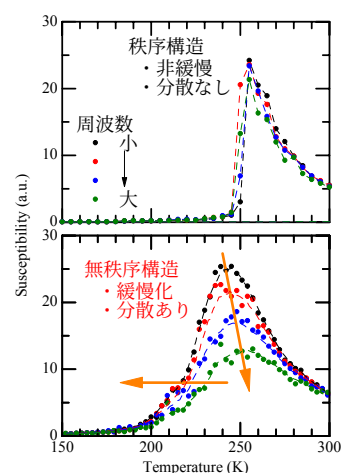


図3: シミュレーション結果

・スピネル型フェライト薄膜における光誘起磁性と巨大磁気抵抗効果に関する研究

我々は、パルスレーザー蒸着法(PLD 法)によりスピネル型フェライト薄膜 $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ を作製し、磁気測定によってこれらが室温付近でスピングラス的挙動を示すことを見出した。このガラス的挙動は、非磁性イオン Zn^{2+} により分断された磁気クラスター($\sim 10^5$ 個のスピン群)を単位としたクラスターガラスであることを明らかにし、また組成や酸素欠損量を変化させることによりスピン凍結温度が室温付近($\sim 260\text{K}$)まで上昇することを見出した。次に、同様に PLD 法によって作製された $(\text{Ni,Ti,Fe})_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 薄膜が、スピン凍結温度以下で光照射により磁化が増大すること(光誘起磁性)を見出した(図 1)。励起エネルギー依存性を調べた結果、この光誘起磁性は、 $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ イオン間の光誘起電子移動(Inter-valence charge transfer)が起源となっていることが示唆された。また我々は、同様の物質設計に基づいてガーネット型フェライト薄膜 $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_{5-x-y}\text{O}_{12}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111)$ を作製し、これらの系において室温でクラスターガラスおよび光誘起磁性を観測した。この物質系は、Y サイトを Bi に置換することにより、室温で巨大磁気光学効果が期待できるので、光照射前後での磁性の変化を Kerr 回転角の大きな差で読み取ることができる優れたフォトンモード高速光メモリへの応用が期待できる。更に我々は、 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ スピネル型フェライト化合物において、巨大磁気抵抗効果を観測した(図 2)。組成・温度依存性の測定および磁気特性との比較検討を詳細に行った結果、この巨大磁気抵抗は Yafet-Kittel モデルに基づく電子スピン散乱の効果により説明ができること示した

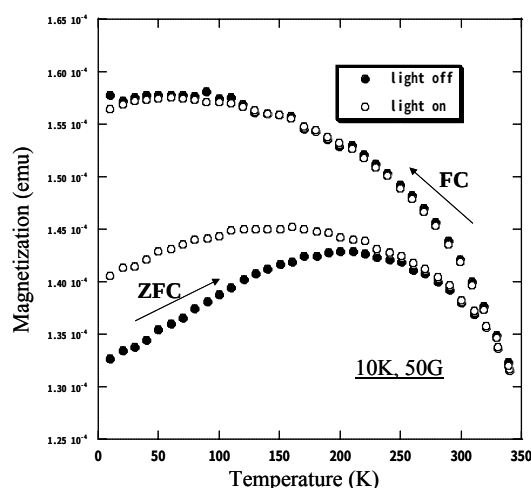


図1. $\text{Ni}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 薄膜の光誘起磁性

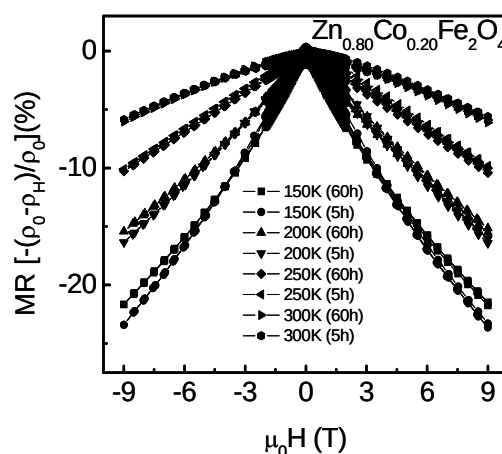


図2. $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の磁気抵抗特性

(* 研究成果の 1 部は、谷村研究室と共同研究により得られたものである。)

・ワイドギャップ半導体 ZnO に関する研究

ZnO は 3.3eV のバンドギャップをもつ透明酸化物半導体である。イオン性が強いために不純物に対する固溶限が大きく、さまざまな元素のドーピングが可能であり、V や Co ドーピングによる強磁性発現、また N ドーピングによる P 型化も期待されている。本年度は強磁性 ZnO の研究および、応用化の基礎技術となる高品質 ZnO の作製に関する研究を実施。

1. ホモエピタキシャル ZnO 薄膜の研究

ZnO(0001)単結晶基板上における ZnO の結晶成長は、GaN の Ga 極性成長と同様に 2 次元電子ガス素子等への応用上、大変重要である。水熱合成法によって育成された ZnO 単結晶に着目し、表面改質等の種々の検討を行なった結果、高品質の ZnO(0001) 単結晶基板を作製することに成功した。作製した ZnO 基板上へホモエピタキシャル成長させた Zn 極性 ZnO 薄膜の表面は、2 次元成長モードで結晶成長が進み、0.2-0.3 nm の表面粗さ有する平滑な表面モルホロジーを示した。また、Zn 極性 ZnO 薄膜の光学特性は、気相成長法で育成した ZnO 単結晶と同等の特性を示し、電気特性は 300K で残留キャリア濃度： 10^{17} cm^{-3} 、ホール移動度： $60\text{-}80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。さらに、ZnO よりも僅かに格子定数が異なる ZnMgO 混晶薄膜を用い、ZnMgO のホモエピタキシャル薄膜の結晶性を評価した。ZnMgO 混晶薄膜の表面は、ホモエピタキシャル成長させた ZnO 薄膜と同様な平滑性は維持され、Zn 極性面上に成長させた ZnMgO 混晶薄膜の(0004)及び(11-24)回折面の逆格子測定の解析から、対称・非対称面での・-ロッキングカーブの半値幅は、それぞれ 46 秒及び 95 秒を示した。本結果は水熱合成法 ZnO 単結晶基板上の ZnO 薄膜の高結晶性を示唆しており、次年度に遂行する量子構造の作製に有効的な手法を今年度の研究を通じて見出した。

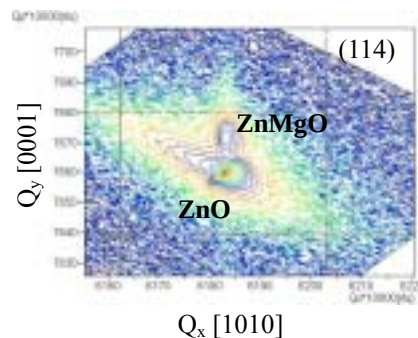


図 1. (114)面の逆格子マッピング

2. 磁性 ZnO の研究

次に遷移金属ドーピングによる磁性のコントロールの研究について報告する。これまでの研究により、V や Co を ZnO 中に 5%以上ドーピングした場合に強磁性的な特徴が見られることを報告した。しかしこれらは SQUID による評価であり、磁気起源まで議論することはできない。そこで我々は円二色性分光 (MCD) 測定を行い、より微細な領域での磁性の検証を行った。図 2 は Co ドープ ZnO の 10~300K における MCD スペクトルである。3.3eV 付近の Γ 点において急峻なピークが観測された。これは左回り円偏光と右回り円偏光の吸収強度の差があるために観測される。この吸収強度の温度依存性をプロットしたものが図 3 であり、一般的な M-T カーブのようにキュリー点の観測に成功した。またキュリー温度以下においてヒステリシスが観測された。(図 4)

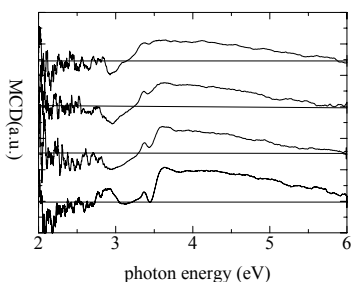


図 2. Co-ZnO の MCD スペクトル

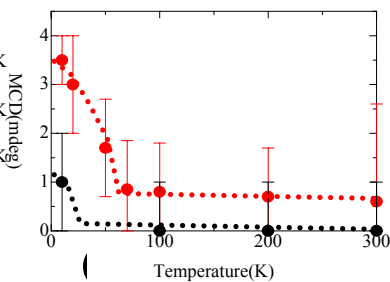


図 3. MCD 強度の温度依存性

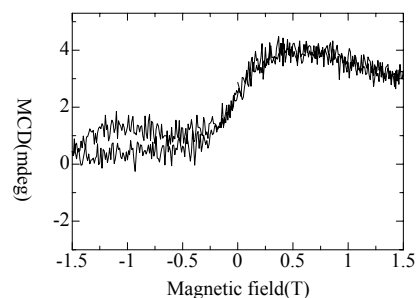


図 4. 10K における磁場依存性

・DNA・バイオチップに関する研究(JST-CREST研究の1部として実施)

1. IS-FETを利用したDNAセンサの開発

従来のDNAセンサは、予め検体となるDNAに蛍光分子を修飾する必要があった。本研究では、予めDNAに蛍光修飾する必要のないノンラベリング型DNAセンサの開発をIS-FETを利用して試みた。IS-FET型DNAセンサの概念図を下図に示す。シリコンデバイスであるIS-FETのゲート上に正常な塩基配列を持つ一本鎖probeDNAの固定化を行う。続いて検体となる相補的なtargetDNAを導入して、ハイブリダイゼーションを行い二本鎖DNAを形成させる。このとき、DNA鎖が持つ負電荷がハイブリダイゼーションにより倍増することからgate電極に更に負のポテンシャルが印加され、ソース-ドレイン間の電流値が変化する。これによりDNAのハイブリダイゼーションの検出を行った。その結果、図2より一本鎖DNAとハイブリダイゼーションによる二本鎖DNAとの差は約10mVであった。これにより、IS-FET型DNAセンサを利用したハイブリダイゼーション検出が可能であることが明らかとなった。

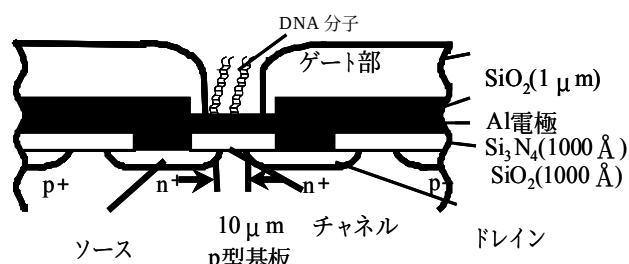


図1 IS-FETを用いたノンラベリング型DNAセン

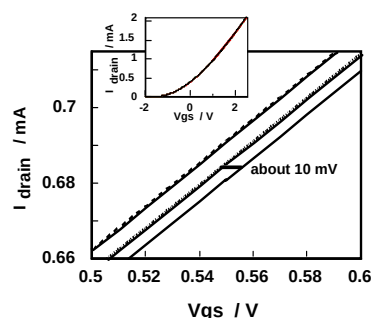


図2 IS-FET型DNAセンサのId-Vgs測定結

2. ナノインプリント技術を利用したDNAのナノパターンニング

最近DNAの様々な物性研究が盛んに行われ、バイオナノデバイスへのDNAの利用が考えられるようになった。この実現のためにはDNAを用いてナノパターンニングを行う必要があるが、そのための技術がないのが現状である。本研究では、ナノインプリント技術を利用することによって自己組織化によるDNAナノパターンニングプロセスの開発を行った。図3に得られたDNAナノパターンの蛍光顕微鏡写真を示す。ナノインプリント技術を利用することにより、DNAのナノパターンニングを観察することができた。このDNAナノパターンは、モールドの凹型パターンに沿って忠実に得られていることが分かる。本プロセスを利用することで、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ができた。

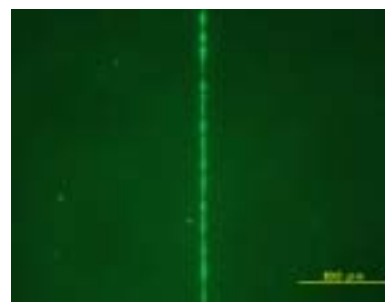


図3 パターンニングされたDNAの蛍光顕微

・DNAの基礎物性に関する研究

1. 色素-DNA複合体の形成とその光学的・電気的性質に関する研究

DNAはその特異的な構造から、分子修飾による様々な機能付加が可能な分子ワイヤとして分子エレクトロニクス分野で期待されている。DNAへの光伝導性の付加を期待し、色素-DNA複合体について、ナノスケールの電極を用いた電気伝導度測定および時間分解マイクロ波伝導度測定を行った。色素として、アクリジンオレンジ(AO)とビスアクリジンビオローゲン誘導体(BAVD)を用いた。

電極を用いない電気伝導度測定として時間分解マイクロ波伝導度測定を行った。

DNA および AO-DNA 複合体水溶液 ($[DNA]=7.5 \cdot M$) を石英基板上に $200 \mu l$ 滴下・乾燥して作成した試料について $248nm$ で励起して測定を行った結果、AO-DNA 試料の光キャリアの寿命は DNA 試料の約 5.5 倍であることがわかった。このことから、色素との複合体形成によって光キャリアの再結合が起こりにくくなっていることが確認された。(* 研究成果の 1 部は、田川研究室と共同研究により得られた。)

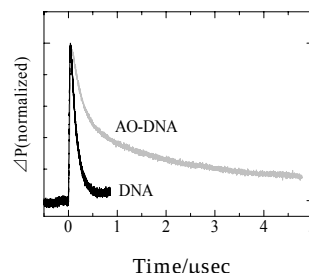


図. マイクロ波吸収変化率の減衰曲線

2. バイオ分子のテラヘルツイメージングおよび遠赤外分光

テラヘルツ領域の光子エネルギーは、分子の水素結合エネルギーと等価であるため、テラヘルツ分光はバイオ分子、特に DNA の研究に対して用いられてきている。例えば、4 種の塩基分子が異なるスペクトルを示すことや、二重螺旋構造が完全な DNA と不完全な DNA を区別すること等ノンラベル型の DNA 検出が期待され反面、複数の報告間では統一された見解が得られていない。

水分子はテラヘルツ分光に直接的に影響を及ぼすが、水分子は DNA に対して構造変化を伴うため、温度や湿度を制御した環境下で DNA のテラヘルツ分光を行うべきである。そこで我々は塩基配列がランダムな λ -DNA と、塩基配列が G と C のみの GC-DNA のテラヘルツ分光を行った。

図 1 に示されているように、各 DNA の溶液をシリコン基板上に滴下し、真空中にて乾燥を行った試料への透過光を測定した。図のコントラストが高い部分（白い部分）はディレイタイムが $150fs$ 以内の部分を示しており、 λ -DNA がより高い強度を示した。図 2 は相対湿度を制御した環境下における λ -DNA のディレイタイムを示したものである。この測定結果は中赤外領域（波長 $3 \mu m$ ）での屈折率測定の結果と一致した。



図 1 DNA の THz イメージ

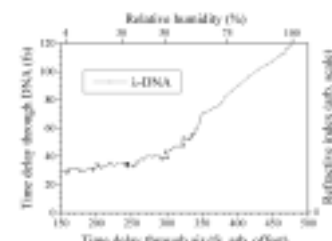


図 2 THz スペクトル

3. 分子の電気伝導度測定に向けたナノ電極作製法

分子を用いた電気回路作製に向けて、これまで多くの分子の電気伝導度測定が行われてきた。測定には、ナノスケールの間隔を持つ電極（ナノ電極）を作製することが必要になるため、これまでフォトリソグラフィや電子線リソグラフィを利用した、ナノ電極の作製が行われてきた。この電極上に分子を固定化する際、電極端部での分子構造の変形が懸念される。一般に分子の電気特性はその構造に敏感なため、このような構造変形は問題であり、分子の電気伝導度測定においてはその構造を保持することが必須であると考えられる。

我々は新規なナノ電極作製法を考案した。本手法では電極作製時における蒸着方向を制御することにより、従来のフォトリソや電子線リソ手法を用いることなく、ナノ電極を作製することが可能になる。さらに、あらかじめ分子を基板上に固定化した試料に対して電極を作製可能なため、電極構造に起因する分子の構造変形を防ぐことが可能になる。本手法を用いて作製した電極の SEM による観察結果を図に示す。約 $50nm$ 程度のギャップが観察された。今後は本手法を用いて DNA などの分子の伝導度測定を行っていく予定である。（本研究成果は、川合研究室および産業技術研究所との共同研究により得られた。）

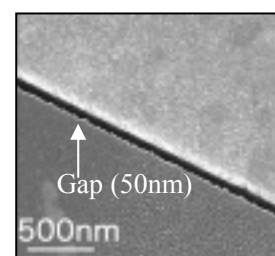


図 ナノギャップ写真

論文

1. Electrical Conducting Properties of DNA Molecules in a Metal (tip)/DNA/Highly Oriented Pyrolytic Graphite Configuration
S.Tanaka, L.T.Cai, H.Tabata and T. Kawai
Jpn.J.Appl.Phys., 42 (2003) 2818-2823.
2. Toward the DNA electronics
H.Tabata, L.T.Cai, J.-H.Gu, S.Tanaka, Y.Otsuka, Y.Sacho, M.Taniguchi and T.Kawai
Synthetic Metals, 133-134 (2003) 469-472.
3. Transparent thin films transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties
S.Masuda, K.Kitamura, Y.Okumura, S.Miyatake, H.Tabata and T.Kawai
J.Appl.Phys., 93 (2003) 1624-1630.
4. Influence of Co-doping with Ga on the electrical and optical properties of N-doped ZnO films
H.Matsui, H.Tabata and T.Kawai
J.Electrochem.Soc., 150 (2003) G508-G512
5. Role of Ga for co-doping of Ga with N in ZnO
H.Matsui, H.Tabata and T.Kawai
Jpn.J.Appl.Phys., 42, (2003) 5494-5499.
6. Artificial Control of Order Degree State of B-Site Ions in Ba(Zr,Ti)O₃ by a Superlattice Technique
Y.Hotta, G.W.J.Hassink, T.Kawai and H.Tabata
Jpn.J.Appl.Phys., 42 (2003) 5908-5912.
7. Humidity Dependence of Electrical Resistivity in Poly(dG)•Poly(dC) DNA Thin Film」
M.Taniguchi, Y.Otsuka, H.Tabata and T.Kawai
Jpn.J.Appl.Phys., 42 (2003) 6629-6630.
8. 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., 2003 submitted

9. Orthorhombic Molybdenum Trioxide Whiskers by Vapor Transport Method
S.Choopun, P.Mangkorntong, P.Subjareon, N.Mangkorntong, H.Tabata and T.Kawai
Jpn.J.Appl.Phys.43 (2004) L91-L93
10. Self-assembly ZnO Nanorods by Pulsed Laser Deposition under Argon Atmosphere
S.Choopun, H.Tabata and T.Kawai
Appl.Phys.Lett. (2004) submitted
11. Sputtering and annealing effect of sapphire substrate for an orientation of lead phthalocyanine films
S.Tabuchi, H.Tabata and T.Kawai
Jpn.J.Appl.Phys. (2004) submitted
12. Colossal magnetoresistance in spinel type $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$
A.K.M.Akther Hossain, M. Seki, T. Kawai and H. Tabata
Appl.Phys.Lett. (2004) submitted

「国際会議論文（プロシーディングス）」

1. Control of the ordered-disordered state of B-site ions in ferroelectric relaxor superlattices
H.Tabata, Y.Hotta and T.Kawai
J.Kor.Phys.Soc., 42 (2003) S1199-S1202.
2. Photoinduced Ferroelectric Hysteresis Curve in Organic Photoconductor/Inorganic Ferroelectric Heterojunction Photomemory
Y.G.Park, H.Y.Lee, H.Tanaka, H.Tabata and T.Kawai
J.Kor.Phys.Soc., 42 (2003) S1382-S1385.
3. Electrical Properties of DNA Molecules –Toward the DNA Nano-Electrics-
H.Tabata, M.Taniguchi, H.Tanaka and T.Kawai
Proc. of 2nd Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics, (2003) p.151

「解説・総説」

1. DNA エレクトロニクス
田畑仁、谷口正輝、田中裕行、大塚洋一、田中慎一、川合知二
表面科学、24(11) (2003) 677-683.
2. ナノワイヤーとしての DNA
田畑 仁

高分子、52(3) (2003) 126-129.

3. DNA 半導体

田畑 仁

日経バイオビジネス、6月号 (2003) 78-79. (日経 BP 社)

4. DNA を用いたボトムアップ半導体プロセス

田畑 仁

M&E、12月号 (2003) 168-175. (工業調査会)

著書

1. 薄膜工学

田畑 仁 (分担執筆)

(金原 粲 [監修] 白木 靖寛 / 吉田 貞史 [編著])

丸善株式会社、(2003) 231-243. (総ページ数：310)

2. イオン工学ハンドブック

田畑 仁、川合 知二 (分担執筆)

(株)イオン工学研究所、(2003) 933-937

国際会議

1. ★DNA Nano- electronics: Physical and Electrical Properties of DNA

Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai

The 7th World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics (SCI2003)

2003.7.27-30 (米国)

2. Grain Size Dependence of Electrical and Magnetic Properties of Polycrystalline NiFe₂O₄ Spinel

A.K.M. Akther Hossain, M.Seki, T.Kawai, H.Tabata

10th International Workshop on Oxide Electronics 2003.9.11-13 (ドイツ)

3. Ferroelectric Relaxor Behaviors in BaTiO₃/BaZrO₃ Superlattices Depending on Ordered-Disordered State of the B-site Cations

Hitoshi TABATA and Yasushi HOTTA

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies(PacRim5)

2003.9.29-10.2 (名古屋)

- 4.★ Relaxor-type Ferroelectric Superlattices. -Ordered/disordered control of B-site ions-
Hitoshi TABATA and Yasushi HOTTA
IUMRS-ICAM2003 2003.10.11-13 (横浜)

- 5.★ Ordered- disordered control of B-site ions in the BaTiO₃-BaZrO₃ relaxor superlattices
Hitoshi Tabata and Yasushi Hotta
204th Meeting of The Electrochemical Society(ECS) 2003.10-12-17 (米国)

6. Electric and Magnetic properties of hetero and homo epitaxial thin films of ZnO on sapphire and polarity controlled ZnO single crystals
H. Tabata, H. Matsui, H.Saeki, S.Choopun and T. Kawai
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003,
2003.12.8 (大阪)

- 7.★ Interdisciplinary Nano-Technology of Bottom-Up and Top-Down for DNA and Bio-Electronics
H.Tabata, T.Ohtake, T.Uno, Y.Otsuka and T.Kawai
International Workshop on Plasma Nano-Technology and Its Future Vision
(プラズマナノテクノロジーとその将来ビジョンに関する国際ワークショップ)
2004.2.5-6 (高山)

8. Synthesis of long strand DNA with specific sequences using enzymatic reaction,
Poly(dA)-Ploy(dT)
S.Tanaka, Hiro Tanaka, M.Taniguchi, H.Tabata, S.Fujiwara, S.Uchiyama,
K.Fukui and T.Kawai
6th Int. Conf. on Materials Chemistry 2003.7.29-8.1 (英国)

9. Synthesis of long Poly(dG)-Ploy(dC) without structural defects using enzymatic reaction
S.Tanaka, Hiro Tanaka, M.Taniguchi, H.Tabata, S.Fujiwara, S.Uchiyama,
K.Fukui and T.Kawai
6th Int. Conf. on Materials Chemistry 2003.7.29-8.1 (英国)

10. Correlation between relaxor behaviour and ordered-disordered state in Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ : a study using Monte-Carlo simulations and artificial superlattices
Y.Hotta, G.W.J.Hassink, D.H.A.Blank, T.Kawai and H.Tabata
10th International Workshop on Oxide Electronics 2003.9.11-13 (ドイツ)

11. Magnetism of Vanadium-doped ZnO Thin Films
H.Saeki, H.Tabata
10th International Workshop on Oxide Electronics 2003.9.11-13 (ドイツ)

12. Spin (Cluster) Glass State and Photo-Induced Magnetization on Spinel and Garnet Ferrites Thin Films
M.Seki, A.K.M. Akther Hossain, K.Tanimura, T.Kawai and H.Tabata
10th International Workshop on Oxide Electronics 2003.9.11-13 (ドイツ)

13. Polarity Effect of ZnO Homoepitaxial Films Grown Using Laser Molecular Beam Epitaxy
H. Matsui, H. Saeki, A. Sasaki, M. Yoshimoto and H. Tabata
10th International Workshop on Oxide Electronics 2003.9.11-13 (ドイツ)

14. Homoepitaxy in ZnO: Zn-polar growth
H. Matsui, H. Saeki, A. Sasaki M. Yoshimoto, M Tsubaki and H.Tabata
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003,
2003.12.8, (大阪)

15. DNA Nano-patterning with Self-organization by using Nanoimprint
T.Ohtake, K.Nakamatsu, S.Matsui, H.Tabata and T.Kawai
第7回産研国際シンポジウム&第2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」2004.1.13-14 (大阪)

16. Large Negative Magnetoresistance in Spinel type $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites
A. K. M. Akther Hossain, M. Seki, T. Kawai, H. Tabata
第7回産研国際シンポジウム&第2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」2004.1.13-14 (大阪)

17. Direct Detection of DNA using ISFET based on PNA
T.Uno, T.Ohtake, H.Tabata and T.Kawai
第7回産研国際シンポジウム&第2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」2004.1.13-14 (大阪)

18. Characteristics of Zn-polar ZnO and ZnMgO films grown using homo-epitaxy technique towards quantum structures
H. Matsui, H. Saeki and H. Tabata
第7回産研国際シンポジウム&第2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」2004.1.13-14 (大阪)

19. Large Negative Magnetoresistance in Spinel type Ni and Co doped Zinc Ferrites
A. K. M. Akther Hossain, M Seki, T Kawai, H Tabata
Annual APS March Meeting 2004 2004.3.22-26 (Montreal, Canada)

20. Fabrication of Nano-gap Electrodes Without Lithography Technique and Electrical Characteristics of Nano Structured Molecules
Y.Otsuka, Y.Naitoh, T.Matsumoto, W.Mizutani, H.Tabata, T.Kawai

Annual APS March Meeting 2004 2004.3.22-26 (Montreal, Canada)

「国内学会」

1. ★ DNAを用いたボトムアップ半導体プロセス～DNAは半導体材料になりうる～
田畑 仁
半導体産業新聞フォーラム「ナノテクノロジーが変革する半導体製造プロセス」
2003.4.24 (東京)
2. 酸化物・バイオエレクトロニクスとシリコンテクノロジーとの融合
田畑 仁
「特定領域研究：超機能グローバル」ミニシンポジウム- グローバルインテグレーションのための新材料とプロセス技術- 2003.5.27 (名古屋)
3. ★ 薄膜・表面評価技術
田畑 仁
日本学術振興会薄膜第 131 委員会 第 20 回薄膜スクール 2003.7.2-4 (愛知)
4. ★ 人工格子による原子配列秩序と誘電物性制御
田畑 仁、堀田 育志
2003 年 (平成 15 年) 秋季 第 64 回応用物理学会学術講演会「強誘電体薄膜の物性制御と次世代メモリデバイス」シンポジウム講演 2003.8.31 (福岡)
5. ★ 酸化物磁性半導体の創製とデバイス応用
田畑 仁、佐伯 洋昌、松井 裕章
2003 年 (平成 15 年) 秋季 第 64 回応用物理学会学術講演会 「ナノスピントロニクスデザインと創製」シンポジウム講演 2003.9.1 (福岡)
6. ★ 多彩な物性の宝庫：遷移金属酸化物を用いた“機能性材料—シリコン”インテグレーション
田畑 仁
第 4 回シリサイド系半導体研究会 2003.9.3 (福岡)
7. ★ ナノテクノロジーの現状と将来
田畑 仁
(財) 中部科学技術センター主催 ナノテクノロジー研究交流会第 5 回講演会
2003.10.8 (名古屋)
8. ★ 物質材料研究の未来戦略
田畑 仁

科学技術振興事業団主催「科学技術の未来を展望するワークショップ」（物質・材料系）について 2003.10.17-18（軽井沢）

9.★酸化物薄膜「評価と応用」

田畑 仁

第 32 回 薄膜・表面物理基礎講座（2003 年）2003.10.30-31（東京）

10.★ バイオ関連技術の現状と今後の展開

田畑 仁

財団法人近畿高エネルギー加工技術研究所（AMPI）講演会 2003.11.13（兵庫）

11.★ トップダウン&ボトムアップナノテクノロジーの競演～酸化物・バイオエレクトロニクスの新展開～

田畑 仁

大阪国際サイエンスクラブ主催 第 387 回エレクトロニクス懇談会
2003.12.12（大阪）

12. Arrangement control of B site cations in $A(B',B'')O_3$ type relaxor ferroelectrics

堀田 育志, G.W.J. Hassink, 川合 知二, 田畑 仁

第 20 回強誘電体応用会議 2003.5.28-31（京都）

13. MCD spectra for vanadium doped ZnO thin films

H.Saeki, H.Matsui, H.Tabata

第 9 回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会 2003.6.11-12（東京）

14. ZnO ホモエピタキシャル成長の基板極性依存性

松井 裕章、佐伯 洋昌、田畑 仁、佐々木 敦、吉本 護、椿 昌人

第 64 回応用物理学会学術講演会 2003.8.30-9.2（福岡）

15. フリーラジカルソースー酸化窒素による窒素ドーピング

松井 裕章、佐伯 洋昌、田畑 仁、溝淵 文章

第 64 回応用物理学会学術講演会 2003.8.30-9.2（福岡）

16. Al ドープ YIG における高温スピングラス的挙動

関 宗俊、Hossain Akther、谷村 克己、川合 知二、田畑 仁

第 64 回応用物理学会学術講演会 2003.8.30-9.2（福岡）

17. $Ba(Zr,Ti)O_3$ における配列制御人工格子の秩序度評価

堀田 育志、川合 知二、田畑 仁

第 64 回応用物理学会学術講演会 2003.8.30-9.2 (福岡)

18. MCD 測定による Zn_{1-x}V_xO 薄膜の磁性評価

佐伯 洋昌、田畑 仁

第 64 回応用物理学会学術講演会 2003.8.30-9.2 (福岡)

19. ZnO ホモエピタキシャル薄膜の電気特性」

松井 裕章

第 24 回下田ワークショップ 2003.11.28 (下田)

20. 鉛フタロシアニン薄膜の配行におけるサファイア基板のアルゴンスパッタリング
及びアニーリング処理効果

田淵 智美、田畑 仁、川合 知二

2004 年 (平成 16 年) 春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会
2004.3.28-31 (東京)

21. PNA-ISFET を用いた DNA の検出」

宇野 毅、大竹 才人、田畑 仁、川合 知二

2004 年 (平成 16 年) 春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会
2004.3.28-31 (東京)

22. ZnMgO 混晶を用いたホモエピタキシャル薄膜の結晶性評価

松井 裕章、佐伯 洋昌、田畑 仁

2004 年 (平成 16 年) 春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会
2004.3.28-31 (東京)

23. DNA・バイオ関連分子のテラヘルツ分光およびイメージング

Michael Herrmann, 田畑 仁、川合 知二

2004 年 (平成 16 年) 春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会
2004.3.28-31 (東京)

24. DNA 分子の時間分解テラヘルツ分析

Michael Herrmann, 田畑 仁、川合 知二

2004 年 (平成 16 年) 春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会
2004.3.28-31 (東京)

25. ナノインプリントを利用した自己組織化による DNA ナノパターンニング

大竹 才人、中松 健一郎、松井 真二、田畑 仁、川合 知二

2004 年 (平成 16 年) 春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会

2004.3.28-31（東京）

26. ガーネット型フェライト薄膜における室温光誘起磁性

関 宗俊、A.K.M. Akther Hossain、川合 知二、田畑 仁

2004 年（平成 16 年）春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会

2004.3.28-31（東京）

27. 歪み効果によるBa(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃超格子のリラクサー特性の向上

堀田 育志、土井 敦裕、川合 知二、田畑 仁

2004 年（平成 16 年）春季第 51 回 応用物理学関係連合講演会

2004.3.28-31（東京）

特許

1. 「導電性材料、導電性薄膜、複合膜、及び導電性材料の製造方法」

特許番号3472791（2003.9.19） 田畑 仁、川合 知二、Mathew Joseph

共同研究、学会活動、国際交流等

「共同研究」

東京大学大学院 理学研究科 藤森教授

大阪府立大学 工学研究科 藤村教授

東京工業大学 応用セラミックス研究所 吉本助教授

名古屋大学 工学研究科 田中教授、平野教授、坂本助教授

大阪大学 産研 吉田教授、谷村教授、朝日教授、谷澤教授

大阪大学大学院 基礎工学研究科 奥山教授

京都工芸繊維大学 工学部 播磨教授

姫路工業大学 松井教授

近畿大学 生物理工学部 本津教授

住友精化（株）

アース製薬（株）

クラスターテクノロジー（株）

受託研究員 デプト株式会社 小田 伸浩

「自己組織化金属を用いたナノテクノロジー応用開発」

「学協会活動」

2003 年 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2003)
(2003 年国際固体素子・材料コンファレンス) (2003.9.15-19・東京)・Subcommittee
Area #14 (Micro-Nano Electromechanical / Bio Conjugated Systems) 論文委員会委員

The Seventh International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and
Nanostructures(2003.11.16-20)・出版委員会委員

日本学術振興会 薄膜第 131 委員会 企画委員

(社) 応用物理学会 Jpn.J.Appl.Phys. (応用物理学会 欧文誌)
2003 年度 編集委員

(社) 応用物理学会 「応用物理」編集委員会委員

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 幹事

兵庫県 COE プログラム (戦略的研究推進事業)
研究プロジェクト・アドバイザー

農林水産省 プロジェクト研究「生物機能の革新的利用のためのナノテクノロジー
・材料技術の開発」評価会委員

川崎重工業 (株) 技術研究所 材料研究会 技術指導

「国際交流」

全南大学(Chonnam National University) (韓国) J.H.Kim 教授
：酸化物エレクトロニクス関連 (共同研究)
2004.1.15-16 講演会開催

「学外教育活動」

特定非営利活動法人 フロンティア・アソシエイツ Fre- 大学
(ナノテクノロジー・ナノテクと DNA の融合講座、e-ラーニング形式) 講師

日本学術振興会 薄膜第 131 委員会主催 第 20 回薄膜スクール
講師「薄膜・表面評価技術」

応用物理学会 薄膜・表面物理分科会主催 第 32 回薄膜・表面物理基礎講座
講師 酸化物薄膜「評価と応用」

名古屋大学大学院 工学研究科 非常勤講師

科研費、助成金等

田畑 仁

「科研費」

基盤研究(C)(2)

「有機／無機ヘテロ格子を用いた情報伝達人工格子形成と超五感センサ・脳型デバイス」

特定領域研究(A)(2)

「完全界面制御プロセスによる機能調和素子創成」

特定領域研究(B)

「新強誘電体薄膜の探索」

「その他」

科学技術振興事業団 科学技術振興費 個人研究推進事業（さがけ研究 21）

「秩序- 無秩序人工格子による新規誘電性の発現」

文部科学省 科学技術振興調整費 先導的研究等の推進

「ナノスピントロニクスデザインと創製」

「助成金」

住友精化株式会社 研究助成

「半導体酸化亜鉛用の高純度亜酸化窒素および一酸化窒素の評価の研究に関する研究」

デプト（株）（平成 15 年度）

「自己組織化金属を用いたナノテクノロジー応用開発」

ミノルタ（株）委託研究費

「機能性酸化物薄膜における光特性の研究」

単分子素子集積デバイス分野



川合 知二（かわい ともじ）

1946年 神奈川県生まれ

1969年 東京大学理学部化学科卒業

1974年 東京大学理学系研究科

博士課程修了（理学博士）

国立分子科学研究所助手、大阪大学産業科学研究所助教授を経て、現在、大阪大学産業科学研究所教授。産業科学ナノテクノロジーセンター長。

DNAナノテクノロジーの研究や、磁性、誘電性、超伝導性、及び、光機能を調和させた今までにない特性を発現できる新材料を酸化物人工格子法を用いて開発している。

“科学”をしているときは、いつでも幸せ。走査プローブ顕微鏡によるDNA機能の解明と分子レベルの加工、DNAバイオ分子デバイスの実現、プログラム自己組織化を用いたヒューマンミメティックバイオチップの創成、五感センサと脳型メモリ、神が創ったような“完全な機能調和材料”とヒューマンボディービルディングの創成を目指している。

著書に「消えないICメモリーFRAMのすべて」、ナノテクノロジー入門、ナノテクノロジーのすべてなどがある。

産業科学ナノテクノロジーセンターが本格的に発足し、ボトムアップ・トップダウンが融合したナノサイエンス・ナノテクノロジーの推進に全力を尽くしている。

趣味：お寺巡り、真夏のハイキング。



松本 卓也（まつもと たくや）

1984年 大阪大学 工学部応用精密化学科
卒業

1990年 大阪大学 理学研究科
無機及び物理化学専攻 後期課程
修了
理学博士（大阪大学）

1990年 大阪大学 産業科学研究所、教務職員
1991年 大阪大学 産業科学研究所、助手
1998年 大阪大学 産業科学研究所、助教授
2000年 独立行政法人 通信総合研究所基礎先端部門関西研究センター併任

専門分野： 反応物理化学、表面科学、走査プローブ顕微鏡、
分子エレクトロニクス、ナノ磁性、遷移金属酸化物
所属学会： 日本化学会、日本物理学会、
応用物理学会、日本表面科学会、米国材料学会
趣味： 音楽、民族学

谷口 正輝 (たにぐちまさてる)

1996年 京都大学工学部石油化学科 卒業
1998年 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士前期課程 修了
2001年 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程 修了工学博士
2001年 日本学術振興会特別研究員(大阪大学産業科学研究所)
2002年 大阪大学産業科学研究所附属産業科学ナノテクノロジーセンター助手
2003年 九州大学先端物質化学研究所非常勤講師兼任

DNAをはじめとする分子の量子伝導を測定し、単一分子デバイスへの応用を目指して研究しています。ナノ領域での分子の電気的、磁氣的性質を測定するには、分子の設計・合成、測定、評価を系統的に行う他に、測定に適する電極や環境を作る必要があります。ナノ領域では、これまで見えなかった分子の新しい顔が見えるのではないかと期待しています。



研究分野

- ・ DNA・修飾DNAの合成と物性
- ・ 分子デバイスの開発
- ・ 微細加工技術を用いたナノ構造体の作製
- ・ 分子の量子伝導

専門分野

物性有機化学、有機伝導体、計算科学

所属学会

日本物理学会、日本化学会、応用物理学会、
高分子学会 2002年

趣味 旅行、水泳、車

研究概要

分子スケールデバイスの開発

現在の微細加工技術ではトップダウン方式により更なる微細化技術の研究が進められていますが、その先のサイズ領域における研究開発は不透明です。超高性能デバイスの開発には、数ナノメートルで動作する素子が必要であり、ナノサイズの分子を用いた分子スケールデバイスの開発にも期待が持たれています。また、単一あるいは少数有機分子の機能を利用する分子スケールデバイスは単に小さいというだけではありません。これまで、よく研究されてきた電荷移動錯体や共役高分子などのバンド構造を基礎とした有機導体とは異なり、バリスティック伝導(ballistic conduction)、離散的な分子準位が絡んだ共鳴トンネル(resonant tunneling)、電子強相関(electron correlation)などが重要となります。これらの過程では、振動・電子励起が結合した量子化伝導度(quantum conductance)や分子運動・コンフォメーション変化、酸化・還元が関与する伝導など、分子系特有の多彩な物性が期待できます。

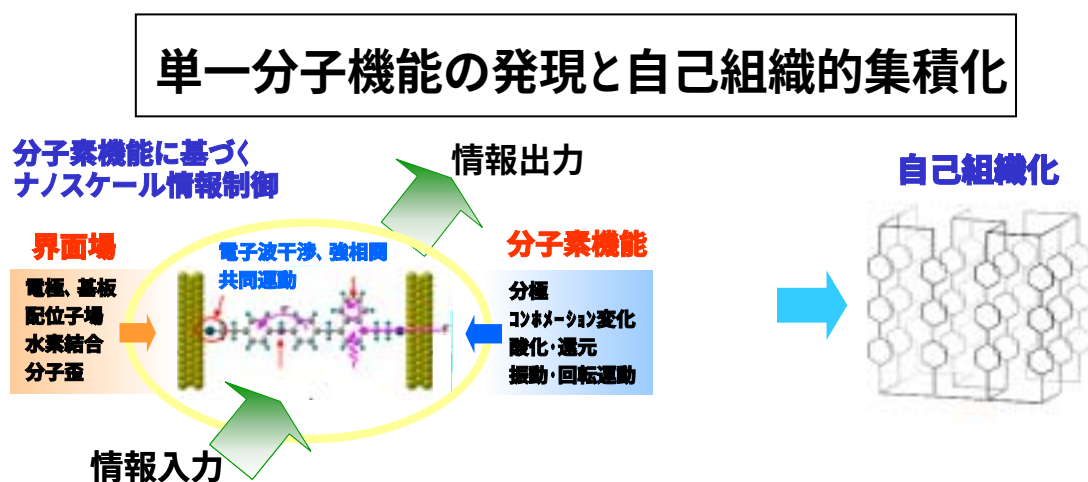


図1. 単分子素子集積デバイスの概念図

以上のように、分子スケールデバイスには、基礎から応用まで学問的に深い広がりを持つ魅力あるテーマですが、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す。我々は、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ます。

さらに、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、リソグラフィーなどのトップダウンテクノロジーとの融合が必要になります。また、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になります。我々のグループでは、分子そのものだけではなく、これらの周辺技術まで含めた研究を展開しています。

有機 FET の開発

インクジェット式によるデバイス作製や低温プロセスが可能になるなど、有機電界効果トランジスタ（O F E T）に高い関心が寄せられています。特にフレキシブルなトランジスタ回路は T F T ペーパーディスプレイなどへの応用が期待される O F E T の重要なターゲットになっています。私達は、半導体、絶縁体ともに有機物からなる OFET を作成・評価しています。

今年度は、半導体に銅フタロシアニン、ポリ(3ヘキシルチオフェン)を用い、絶縁体として高い比誘電率を持つシアノエチルプルランを用いて、スピンコート法と蒸着法によりトップコンタクト型の O F E T を作製しました。ソース・ドレイン電極は Au を用い、チャンネル長、幅はそれぞれ、 $50\mu\text{m}$ 、 4mm でした。作製した絶縁膜(800nm)のリーク電流は 50V で 1pA 程度であり、耐電圧強度は $1\text{MV}/\text{cm}$ 程度でした。また、室温の誘電率は $19(1\text{ KHz})$ でした。作製した F E T 素子の特性評価を真空中、遮光下で行ったところ銅フタロシアニン、ポリチオフェンともに p 型の特性を示しました。どちらの O F E T ともに、ホール移動度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、 SiO_2 をゲート絶縁膜にした F E T の約 10 倍の移動度が得られました。今後、移動度向上の起源を調べていくとともに、インクジェット式による O F E T の開発を行っていきます。

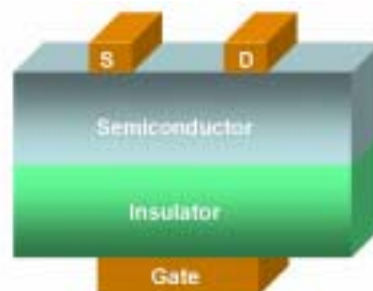


図2. O F E T の構造

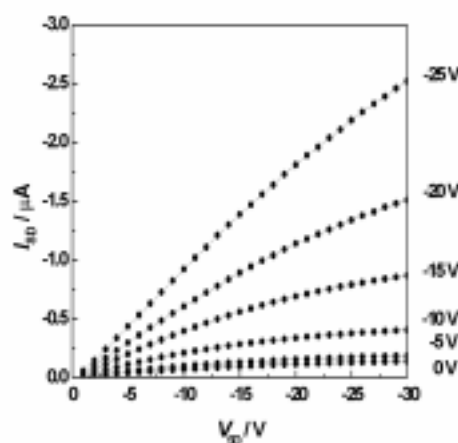


図3. 銅フタロシアニン O F E T の I - V 特性

構造欠陥の無い DNA の合成

DNA はナノワイヤの候補ですが、従来の方法で合成された DNA には構造欠陥が存在します。構造欠陥は、塩基分子上のパイ電子を局在化させるため、良好な電気伝導を持つ DNA を得るためには、構造欠陥の無い DNA を合成する必要があります。そこで本年度、構造欠陥の無い DNA の合成を行いました。

合成は他段階の酵素反応で行い、 $\text{poly(dA)} \cdot \text{poly(dT)}$ 、 $\text{poly(dG)} \cdot \text{poly(dC)}$ で、それぞれ、 1000 塩基対、 300 塩基対以上の長さを持つ DNA が得られました。両 DNA ともに CD スペクトルから B 型の構造を持つことが分かりました。また、生化学

的手法により、合成したDNAには構造欠陥が無いことが確認されました。従来法で合成したDNAと構造欠陥の無いDNAをSTMで観察すると、図のように明らかな違いが観察されました。構造欠陥のあるDNAでは、多くの折れ曲がり構造が観察されましたが、構造欠陥の無いDNAでは、直線的な構造が観察されました。折れ曲がり部分が構造欠陥部分（1本鎖部分）、直線部分が2重らせん構造に対応することから、STM観察からも合成したDNAには構造欠陥が無いことが分かりました。今後、この構造欠陥の無いDNAの電気伝導性を調べていき、分子ワイヤへの応用を目指します。

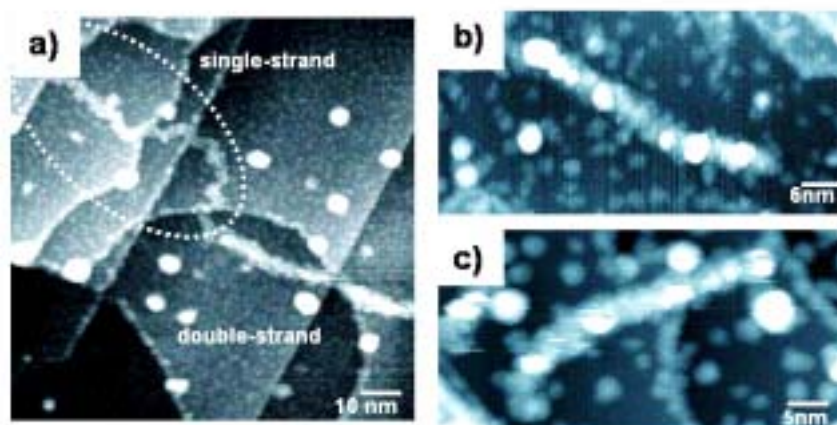


図4. a)構造欠陥のある poly(dG)·poly(dC)DNA のSTM像.
b), c)構造欠陥の無い poly(dG)·poly(dC)DNA のSTM像.

チトクロムcのトンネル伝導

分子スケールエレクトロニクスを目指して、単一分子の電子機能を引き出す研究が盛んに行われています。しかし、小さな分子から電極を引き出すのは容易ではありません。この困難を解決する方法として、複数の機能が作り込まれた分子ユニットを利用してデバイス構築を目指すアプローチが考えられます。そこで、分子ユニットとして、タンパクに注目しました。タンパクは、遺伝子操作を利用した分子設計が可能であること、大腸菌などを利用して、大量合成ができることなど、多くの利点があります。

チトクロムcは、Fe原子を含むヘム構造を中心に有し、まわりを絶縁性の高い部分が覆っています。電子工学的な観点からこの分子を見ると、単電子トンネリングが可能な量子ドットとしての構造を有している（図5(a)）。

チトクロムcは電子移動タンパクとして古くから興味を持たれ、機能性電極表面に固定された形で電気化学的研究が盛んに行われてきました。しかし、乾燥した金属表面上にチトクロムcを置くと、チトクロムcは変性してしまい、電子移動の能力を失ってしまうことが知られていました。そこで、電気化学で用いられてきた電極修飾分子を自己組織化膜に用いて、固体デバイス構造においても、電子の入出力が可能であるかどうかを調べました。測定は、導電性探針を用いた原子間力顕微鏡

を用いて行いました。図5(b)は、2-ピリジンチオールで修飾した金電極の上に Fe(III)チトクロム c の単分子層薄膜を作製し、その上から、2-ピリジンチオールで修飾された金コートカンチレバーを用いて約 20nN の付加をかけたときの電流- 電圧曲線です。その結果、図5(b)に示したような 0.5eV に立ち上がりを有する極めて再現性の良いデータを得ることができました。金基板、カンチレバーのどちらの自己組織化膜が欠けてもこのような安定な測定は出来ませんでした。また、4-ピリジンチオールやヘキサントチオールなど、他の分子を用いた場合は、電流の立ち上がりを示す電位が高くなったり、全く電流を検出することが出来なくなるなどの変化がありました。このような特性は、図5(c)に示したような二重トンネリングのモデルで理解でき、単電子デバイスへの応用が期待されます。

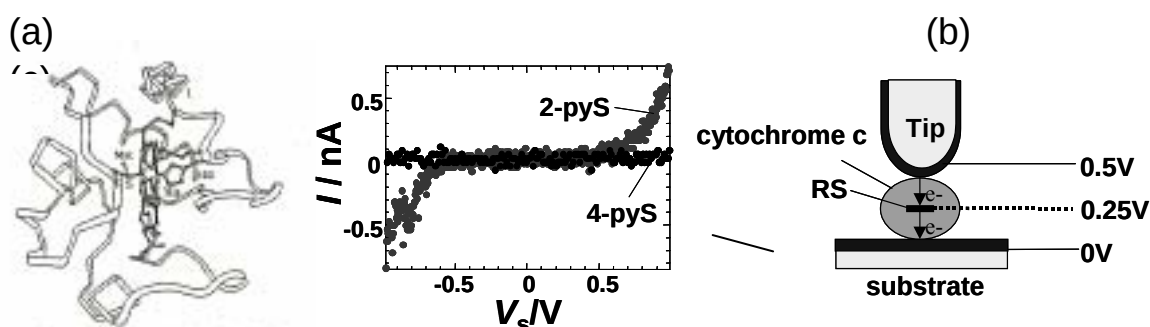


図5. (a) チトクロム c の構造 (b) 自己組織化膜に2-ピリジンチオール、4ピリジンチオールを用いたときのチトクロム c 単分子膜の電流-電圧特性 (c) 二重トンネルモデル

シリコン表面への有機分子接続

現在の電子デバイスで最も重要な物質は、もちろんシリコンです。多種多様なデバイスがシリコン表面の上に構築されています。分子デバイスを考えていく上でも、シリコン表面と分子をうまく接続していくことは重要な課題ですから、シリコン表面と有機分子の反応について、詳細な研究が精力的に展開されています。

シリコンの(100)面を超高真空中で加熱処理すると、シリコン原子2つが π 結合で結ばれて並ぶ Si(100)2 $\times$ 1 表面が得られます。この表面は原子的に平坦かつ清浄で、シリコン表面の基本として重要です。また、この表面の π 電子結合と有機分子の π 電子結合との間に起こる反応は、通常の溶媒中における有機分子反応との比較という意味で、基礎化学の観点からも大変興味深いものです。

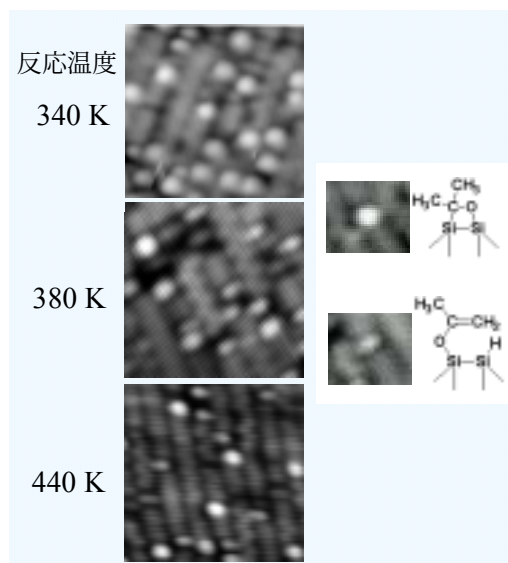


図6. Si(100)2 $\times$ 1 表面上に吸着したアセトン分子の画像。1は環状付加、2は解離性吸着

そこで、私たちのグループでは、Si(100)2×1 とアセトンとの反応に着目しました。アセトンは、カルボニル基の部分に二重結合があります。アセトンとオレフィンとの反応において、二重結合が転位し、生成物に炭素-炭素間の二重結合が残れば、さらに次の化学反応へ展開できる可能性があります。

アセトンとシリコンとの反応において環状付加生成種 1 と期待どおりの解離吸着種 2 の二種類の反応が起こることがわかりました。前者は、これまでオレフィンで知られていた反応と類似していますが、後者は、二重結合が期待通り残る新しい反応です。

一般に、表面のシリコン二重結合は大変反応性が高く、オレフィンとの結合は不可逆的に起こることが知られていました。しかし、今回のアセトンとの反応では、低温では 1 が優先的に、高温では 2 が優先的に起こり、その上低温で生成した 2 も温度を上げると 1 に転換することがわかりました。これは、生成物 1 と反応中間体との間が可逆的であることを示しています。以上のように、シリコン表面においても、動力的推進力と熱力的推進力の競争による反応制御が可能であることがはじめて示されました。

分子の電気伝導度測定に向けたナノ電極作製法

分子を用いた電気回路作製に向けて、これまで多くの

分子の電気伝導度測定が行われてきた。測定には、ナノスケールの間隔を持つ電極(ナノ電極)を作製することが必要になるため、これまでフォトリソグラフィーや電子線リソグラフィーを利用した、ナノ電極の作製が行われてきた。そのようにして作製した電極上に分子を固定化し、その電気特性を評価する際において、電極端部での分子構造の変形が考えられる。一般に分子構造はその電気特性に大きな影響を及ぼすため、このよう構造変形は問題であり、分子の電気伝導度測定においてはその構造を保持することが必須であると考えられる。そこでわれわれは新規なナノ電極作製法を考案した。本手法では電極作製時における蒸着方向を制御することにより、これまでのフォトリソグラフィーや電子線リソグラフィーといった手法を用いることなく、ナノ電極を作成することが可能になる。さらに、あらかじめ分子を基板上に固定化した試料に対して電極を作製することができるため、電極構造に起因する分子の構造変形を防ぐことが可能になる。本手法を用いて作製した電極の SEM による観察結果を図に示す。約 50nm 程度のギャップが観察された。今後は本手法を用いて DNA などの分子の電気伝導度測定を行っていく予定である。

(本研究成果は、田畑研究室および産業技術総合研究所との共同研究により得られた。)

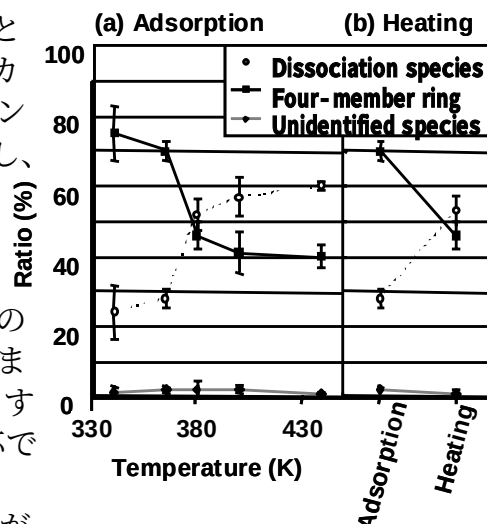


図7. 環状付加と解離性吸着の反応比の温度依存性

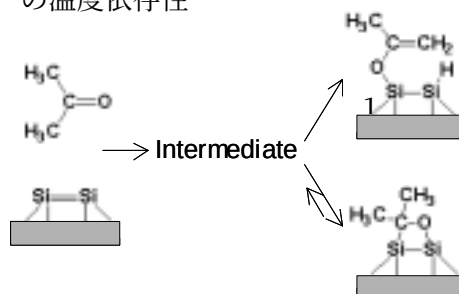
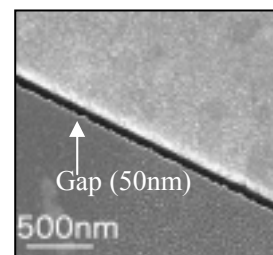


図8. 中間体経由モデル。動力学支配では付加反応が、熱力学支配では主に解離反応が主反応となる。



論文

- 1 . Point-contact current-imaging atomic force microscopy: Measurement of contact resistance between single-walled carbon nanotubes.
Yoichi Otsuka, Yasuhisa Naitoh, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
Appl. Phys. Lett. 82, (2003), 1944-1946
- 2 . Nanoscale obserbation of room-temperature ferromagnetism on ultrathin (La, Ba)MnO₃ films.
Teruo Kanki, Run-Wei Li, Yasuhisa Naitoh, Hidekazu Tanaka, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
Appl. Phys. Lett. 83, (2003), 1184
- 3 . Electronic transport properties of free-base tape-porphyrin molecular wires studied by self-consistent tight-binding calculations.
Katsunori Tagami, Masaru Tsukada, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
Phys. Rev. B 67, (2003), 245324
- 4 . Theoretical prescriptions for improving conductance of short DNA segments sandwiched between metal electrode.
Katsunori Tagami, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai, Tasaru Tsukada
Jpn. J. Appl. Phys. 42, (2003), 5887
- 5 . 点接触電流イメージング原子間力顕微鏡の開発
大塚洋一、内藤泰久、寺脇歩、松本卓也、川合知二
表面科学 24, (2003), 573
- 6 . STM imaging of individual porphyrin hexamers; *meso-meso* singly linked orthogonal hexamer and *meso-meso*, β - β , β - β triply-linked planear hexamer on Cu(100) surface.
Akihiko Takagi, Yoshiki Yanagawa, Akihiko Tsuda, Naoki Aratani, Takuya Matsumoto, Atsuhiko Osuka and Tomoji Kawai
Chem. Commun. (2003), 2986-2987.
- 7 . Toward the DNA electronics
H. Tabata, L. T. Cai, J. -H. Gu, S. Tanaka, Y. Otsuka, Y. Sacho, M. Taniguchi, and T. Kawai
Synth. Met. 133-134, (2003), 469-472

8. Magnetic investigation of itinerant and local hybrid spin system, (CHTM-TTP)₂TCNQ
T. Nakamura, M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, and Y. Nogami
Synth. Met. 133-134, (2003), 441-442
9. Humidity dependence of electrical conductivity in Poly(dG)•Poly(dC) DNA
M. Taniguchi, Y. Ohtsuka, H. Tabata, and T. Kawai
Jpn. J. Appl. Phys. 42, (2003), 6629-6630
10. Genuine organic magnetic semiconductors: electrical and magnetic properties of the
TCNQ and iodide salts of methylpyridium-substituted verdazyl radicals
K. Mukai, S. Jinno, Y. Shimobe, N. Azuma, M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Inoue,
and Y. Hosokoshi
J. Mater. Chem. 13, (2003), 1614-1621

解説

1. ナノテスター：点接触電流画像化原子間力顕微鏡の開発
松本卓也、川合知二
応用物理 72, (2003) 602-604.
2. DNAエレクトロニクス
田畑仁、谷口正輝、田中裕行、大塚洋一、田中慎一、川合知二
表面科学 24, (2003) 677-683

国際会議

1. ★Nanostructures and electronic properties of Macromolecules: DNAs and porphyrins
Takuya Matsumoto
3rd Korea-Japan Workshop on Nanostructures on Surface, “Nano-scale molecular systems
on surfaces
February 7, (2003), Seoul, Korea
2. ★Novel Method of Scanning Probe Microscopy/ Spectroscopy for Nanoscale Molecular
Devices
Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai

Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics
March 5-7, (2003), Tokyo, Japan

3. ★Nanoscale magnetism observed by scanning probe microscopy
Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
International symposium “ Nano-science of Advanced Metal Complexes
March 22-24, (2003), Okazaki, Japan
4. Charge transfer force microscopy/ spectroscopy.
Y. Naitoh, T. Matsumoto, T. Kawai
3rd International Symposium on Scanning Probe Spectroscopy and Related Methods
July 16-19, (2003), Poznam-Malta, Poland
5. Charge transfer force microscopy/ spectroscopy and their application for molecular systems.
Yasuhisa Naitoh, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
12th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques
July 21-25, (2003), Eindhoven, the Netherlands
6. Superparamagnetism of Fe nanoclusters observed by non-contact magnetic force microscopy
T. Matsumoto, Y. Naitoh, K.Sato, Y. Hirotsu, T.Kawai
12th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques
July 21-25, (2003), Eindhoven, the Netherlands
7. Structure and electronic properties of DNA-metal nanoparticle complexes
F.Yamada, H.Tanaka, T.Matsumoto, T.kawai
12th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques
July 21-25, (2003), Eindhoven, the Netherlands
8. Structure and electronic properties of DNA-dye complex
C.Takato, T.Matsumoto, T.Kawai
12th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques
July 21-25, (2003), Eindhoven, the Netherlands

9. Photo-coincident time-resolved force detection by non-contact atomic force microscopy
Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
Sixth International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy
August 31-September 3, (2003), Dingle Ireland.

10. ★Electronic Properties of Biomolecular Systems: Towards the Realization of Bottom-up
Molecular-scale Electronics
Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
The 5th RIES-Hokudai Symposium on Advanced Nanoscience
December 1-2, (2003), Sapporo Japan

11. Electrical conductivity of cytochrome c on a promoter-modified substrate
Takuya matsumoto, Makoto Kataoka, Tomoji Kawai
The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy
December 11-13, (2003), Atagawa japan

12. DNA-templated assembly of gold nanoparticles
F.Yamada, Y.Otsuka, T.Matsumoto, H.Tanaka, T.Kawai
The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy
December 11-13, (2003), Atagawa Japan

13. Measuring Electrical Conductivity of Molecules with Nano-gap electrodes
Y.Otsuka, Y.Naitoh, T.matsumoto, W.Mizutani, H.Tabata, T.Kawai
The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy
December 11-13, (2003), Atagawa Japan

14. Discrimination of Escherichia coli Ribosomal Subunits by Atomic Force Microscopy
T.Matsuura, K.Kobayashi, H.Tanaka, T.Matsumoto, T.Kawai
The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy
December 11-13, (2003), Atagawa Japan

15. Alignment of Au nano-particle on HOPG surface
K.Ojima, K.Adachi, K.Yamada, T.Matsumoto, T.Kawai
The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy
December 11-13, (2003), Atagawa Japan

16. Structure and electronic properties of DNA-metal nanoparticle complex
F.Yamada, H.Tanaka, T.Matsumoto, T.Kawai

International Symposium on Scientific and Industrial nanotechnology
December 8-9, (2003), Osaka Japan

17. Fabrication of Nano-gap Electrodes Without Lithography Technique and Electrical Characteristics of Nano Structure molecules
Y.Otsuka, Y.Naitoh, T.matsumoto, W.Mizutani, H.Tabata, T.Kawai
International Symposium on Scientific and Industrial nanotechnology
December 8-9, (2003), Osaka Japan
18. Synthesis of Long Strand DNA with Specific Sequences Using Enzymatic Reaction: Poly(dA)Poly(dT)
S. Tanaka, H. Tanaka, M. Taniguchi, H. Tabata, S. Fujiwara, S. Uchiyama, K. Fukui, and T. Kawai
Royal Society of Chemistry, September 12-14, (2003) ,U.K.
19. Synthesis of Long Poly(dG)Poly(dC) without Structural Defects Using Enzymatic Reaction
S. Tanaka, M. Taniguchi, H. Tabata, S. Fujiwara, S. Uchiyama, K. Fukui, and T. Kawai
Royal Society of Chemistry, September 12-14, (2003), U.K.
20. Electronic structure of DNA under the chemical-doping condition
M. Furukawa, M. Taniguchi, H. S. Kato, T. Hatsui, N. Kosugi, T. Kawai, and M. Kawai
Suroconference of spin and charge transport in nanostructures, September 1-5, (2003), Spain.
21. Complex Incorporation in DNA Duplexes
K. Adachi, M. Taniguchi, T. Kawai
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, December 8-9, (2003), Osaka, Japan.

国内会議

1. ★表面単一分子系の分極と表面分子機能
松本卓也、川合知二
学術創成研究「有機デバイス関連界面の解明と制御」第一回公開シンポジウム（名古屋）

2003 年 1 月 8-9 日

2. 光電子移動の分子スケールイメージング：電荷移動と電子状態の接続
松本卓也
特定領域研究全体会議 （東京）2003 年 1 月 24-25 日
3. ★ナノ構造・デバイスの電気・電子特性評価法
松本卓也、川合知二
第一回近畿産学官連携フォーラム（大阪）2003 年 3 月 11 日
4. ★走査プローブ顕微鏡で測る
松本卓也、川合知二
日本化学会イブニングセッション「先端ウォッチング調査：21 世紀の化学の潮流を探る」（東京）2003 年 3 月 20 日
5. 電荷移動力顕微鏡／分光の開発Ⅲ
内藤泰久、松本卓也、川合知二
第 50 回応用物理学関係連合講演会 （神奈川）2003 年 3 月 27-30 日
6. プロモーター修飾基板上におけるシトクロム c の電気伝導測定
片岡誠、森本潤、松本卓也、川合知二
第 50 回応用物理学関係連合講演会 （神奈川）2003 年 3 月 27-30 日
7. DAN ネットワークへの静電結合による色素修飾
高東智佳子、松本卓也、川合知二
第 50 回応用物理学関係連合講演会 （神奈川）2003 年 3 月 27-30 日
8. DNA/金属微粒子複合体の形成と表面ポテンシャルの影響
山田郁彦、田中秀和、松本卓也、川合知二
第 50 回応用物理学関係連合講演会 （神奈川）2003 年 3 月 27-30 日
9. DNA の電気伝導性とポルフィリン- DNA 会合体形成の試み
松本卓也
「機能性分子の設計・合成戦略と設計技術の現在そして未来」 研究会イン沖縄(2003)
(沖縄) 2003 年 4 月 24-25 日
10. 巨大ポルフィリンアレーの走査プローブ顕微鏡観察
高木昭彦、松本卓也、川合知二、荒谷直樹、大須賀篤弘

第一回バイオ・オプティクス研究会「バイオとオプティクスの融合」
(山口) 2003 年 9 月 3 日

11. 固体表面上における DNA の変形と電気伝導

松本卓也、高木昭彦、田上勝則、塚田捷、川合知二
日本物理学会秋季大会 (岡山) 2003 年 9 月 20-23 日

12. Si(100)2×1 表面におけるカルボニル化合物付加反応の速度論

浜井知歩、松本卓也、高木昭彦、谷口正輝、川合知二
分子構造総合討論会 (京都) 2003 年 9 月 24-27 日

13. 色素修飾 DNA の構造及び物性の評価

高東智佳子、松本卓也、川合知二、武田収功
分子構造総合討論会 (京都) 2003 年 9 月 24-27 日

14. 高分子絶縁体と有機半導体からなる有機電界効果トランジスタの作製・評価

谷口正輝・川合知二
日本化学会第 83 春季年会 (東京) 2003 年 3 月 18-21 日

15. 高分子絶縁膜を用いた有機 FET の作製と特性評価

谷口正輝・川合知二
第 50 回応用物理学関係連合講演会 (神奈川) 2003 年 3 月 27-30 日

16. 半導体および絶縁膜ともに高分子を用いた有機 FET の作製と特性評価

小林俊之・谷口正輝・川合知二
第 64 回応用物理学会学術講演会 (福岡) 2003 年 8 月 30 日-9 月 2 日

17. DNA の電子構造

谷口正輝・川合知二
物理学会秋季大会 (岡山) 2003 年 9 月 20-23 日

18. 化学ドーピングした DNA 分子膜の共鳴ラマン分光

古川雅士・谷口正輝・加藤浩之・川合知二・川合真紀
物理学会秋季大会 (岡山) 2003 年 9 月 20-23 日

19. 化学ドーピングした DNA 分子膜の共鳴ラマン分光

加藤浩之・古川雅士・初井宇記・谷口正輝・川合知二・小杉信博・川合真紀
物理学会秋季大会 (岡山) 2003 年 9 月 20-23 日

20. 酵素反応を用いた長鎖 Poly(dG)・Poly(dC)の合成

田中 慎一・谷口 正輝・田畑 仁・川合 知二、関西学院大理工 藤原 伸介、阪大
院工 内山 進・福井 希一
高分子討論会 (山口) 2003 年 9 月 24-26 日

21. DNA の電子物性

谷口正輝・川合知二
分子構造総合討論会 (京都) 2003 年 9 月 24-27 日

22. 修飾シクロデキストリンによる被覆分子導線

藤本辰彦・中村朝夫・谷口正輝・和田健彦・兼田隆弘・川合知二・井上佳久・黒
田玲子・Harry L. Anderson
第 33 回構造有機化学討論会 (富山) 2003 年 10 月 3-4 日

23. ★DNA エレクトロニクス

谷口正輝・田畑仁・川合知二
高分子エレクトロニクス (東京) 2004 年 1 月 23 日

科研費、助成金等

松本 卓也 科学研究費補助金、萌芽研究
「ナノスケール空間における個々の分子の光励起電子移動過程」

松本 卓也 科学研究費補助金、基盤研究(B)(2)
「有機分子の単一電気伝導度測定」

松本 卓也 科学研究費補助金、特定領域研究「光機能界面の学理と技術」
「光電子移動の分子スケールイメージング」

松本 卓也 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のメゾスコピック構造デバイス」

谷口 正輝 21 世紀 COE 若手研究 A
「ナノ電極を用いたナノ粒子の電気特性評価」

谷口 正輝 信越化学工業株式会社

「ポリマーFETの開発」

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」

[学会委員]

松本 卓也

1. 日本表面化学会編集委員

2. 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

共同研究

松本 卓也

1. ナノスケールフラット電極の作製」 松井 真二（姫路工業大学 高度産業科学技術研究所）

2. 「自立型分子の電気伝導度測定」 小川 琢治 （分子研）

3. 巨大ポルフィリンアレーの物性」 大須賀 篤弘 （京大理）

谷口 正輝

1. 「分子ワイヤの創製」 H. L. Anderson (Oxford Univ.) 他

2. 「DNAの電子構造」 川合真紀（理化学研究所）他

3. 「DNAの非接触伝導測定」 豊田直樹（東北大学）他

4. 「DNAの電子スピン共鳴」 萩原政幸 （横浜市立大）他

超分子プロセス分野

①研究スタッフプロフィール

超分子プロセス分野は機能分子科学研究部門よりの兼任教授 1、機能分子科学研究部門より振り替えの助教授 1、助手 1 で構成されている。現在は、励起分子化学研究分野の真嶋哲朗（兼任教授）、励起分子化学研究分野から遠藤政幸（助手）、分子合成化学研究分野から滝澤忍（助手）の 3 名が所属している。

真嶋哲朗（まじま てつろう）

略歴

1952 年 広島県生まれ
1975 年 大阪大学工学部石油化学科卒業
1977 年 大阪大学大学院工学研究科前期課程修了
1980 年 大阪大学大学院工学研究科後期課程修了
1980 年 テキサス大学ダラス校助手
1982 年 理化学研究所流動研究員
1983 年 理化学研究所研究員（この間 Hahn-Meitner
研究所 Berlin、Max-Planck 研究所 Muelheim にて共同研究）
1992 年 理化学研究所先任研究員
1994 年 大阪大学産業科学研究所助教授
1997 年 大阪大学産業科学研究所教授～現在に至る
2000 年 大阪大学教授産業科学研究所材料解析センター長（併任）～現在に至る
2002 年 大阪大学教授産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター超分子
プロセス分野教授（兼任）～現在に至る



現在の研究テーマ（励起化学研究分野：藤塚守助教授、藤乗幸子助手、川井清彦助手、蔡喜臣博士研究員、立川貴士 PD、原道寛教務職員、杉本晃研究支援推進員、王杭祥研究生と共同）：ビーム機能化学に関する研究（修飾 DNA の合成と組織化による DNA 分子ワイヤの分子設計、バイオイメーキング用光化学プローブ分子の合成と機能化、人工タンパクの創製と光による機能制御、ラジカルイオンの化学、光化学、多光子化学（2 光子イオン化、レーザー同位体分離、マルチレーザー化学、光機能界面の光化学：TiO₂ 光触媒反応、DNA の一電子酸化損傷、DNA 中の電荷移動、光照射による DNA 遺伝子機能発現、光による DNA の B-Z 構造転移、光機能性人工タンパク、単一分子イメージング計測）

学生（励起化学研究分野）：D3 高田忠雄（たかだ ただお）、D2 中山公志（なかやま こうじ）、D1 岡田亜弓（おかだ あゆみ）、D1 木村巧（きむら たくみ）、D1 坂本雅典（さかもと まさのり）、M2 城山郁枝（しろやま いくえ）、M2 城山高志

(しろやま たかし)、M1 上垣真介(うえがき しんすけ)、M1 佐守真悟(さもり しんご)、M1 吉田浩子(よしだ ひろこ)、B4 小阪田泰子(おさかだ やすこ)、B4 吉田明洋(よしだ あきひろ)、研究生王杭祥(わん こうしょう)

遠藤政幸(えんどう まさゆき)

略歴

1968年 千葉県生まれ
1992年 京都大学工学部合成化学科卒業
1997年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
1997年 東京医科歯科大学 日本学術振興会特別研究員
1998年 ハーバード大学化学化学生物学科 博士研究員
2000年 理化学研究所ゲノム科学総合センター 基礎科学特別研究員
2001年 大阪大学産業科学研究所助手～現在に至る



現在の研究テーマ：光反応性人工酵素の構築、架橋 DNA を用いた DNA ナノ構造の構築と新規分子集合系の開発

学生(励起化学研究分野)：D2 中山公志(なかやま こうじ)、M2 城山高志(しろやま たかし)、M1 上垣真介(うえがき しんすけ)、研究生王杭祥(わん こうしょう)

滝澤 忍(たきざわしのぶ)

略歴

1971年 神奈川県生まれ
1995年 富山医科薬科大学薬学部薬科学科卒業
1997年 富山医科薬科大学大学院薬学研究科修士課程修了
2000年 大阪大学大学院薬学研究科博士課程修了(薬学博士)
2000年 大阪大学産業科学研究所助手～現在に至る



現在の研究テーマ：多機能性 dendrimer・dendron の開発、界面活性剤の自己組織化による球状ナノ粒子の効率的合成と機能評価、触媒担持型金属ナノクラスターの応用研究、金属架橋型ポリマー触媒の合成

学生：M2 川楠哲生(かわくす てつお)

研究概要

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。

[研究課題]

1. 修飾DNAの合成と組織化によるDNA分子ワイヤの分子設計
2. バイオイメージング用光化学プローブ分子の合成と機能化
3. 人工タンパクの創製と光による機能制御
4. 自己組織化によるナノ粒子の創製
5. 機能性高分子合成と機能化による分子デバイス創製

以下に本年度の研究状況を記す。

(1) 人工DNAおよび人工タンパクに関する研究

生体分子であるタンパクの持つ酵素活性を光反応によって操作可能にし、生体内スイッチを構築すること、並びに架橋DNA分子の力を利用した、超分子化、さらにナノ構造の構築や分子集合の制御などの新たな分野の開拓を行っている。

1. 光反応性人工酵素の構築

多くのタンパクは機能がその構造によって制御されているため、その機能発現はタンパクの構造変化を操作することで、調節することができる。タンパク中に導入した光反応性分子を、光反応による構造変化やペプチド鎖の切断を制御するスイッチとして働かせ、光反応後にタンパクを活性型の構造に誘導し、タンパクの持つ酵素活性および光反応による生体内反応の発現と制御を目指した研究を行っている。

光照射によって操作可能なタンパク及び酵素の分子設計には、最も一般的なタンパク-タ

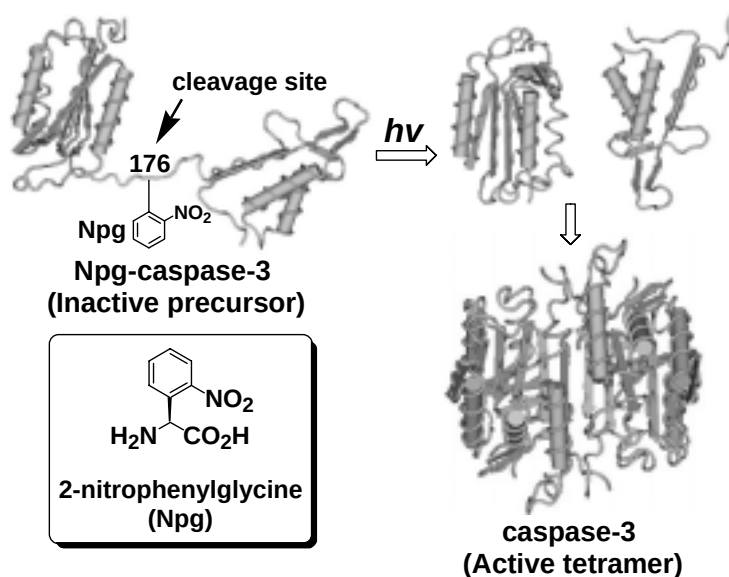


Fig. 1. 光機能性 caspase-3 と光照射によるその活性化

ンパクの2量化を制御するため、DNA を特異的配列で加水分解する制限酵素 BamHI の2量化インターフェイスを用いた。この分子の水素結合の形成に参与するアミノ酸側鎖に位置選択的に光脱離性分子 (2-nitroveratryl 基) を生化学的手法で導入し、光機能化した。この光反応性酵素 BamHI は光照射しない場合は全く活性を示さなかったが、光照射を行うことによって酵素活性を完全に回復させることに初めて成功した。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光反応で操作することで酵素活性を制御できることを意味し、今後生体中での実験を行う予定である。

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、プロテアーゼ Caspase-3 の酵素活性の光制御を行った。生体は癌細胞のような修復不能な細胞を除去するため、情報伝達を通じてアポトーシス (細胞死) の誘導を行い、Caspase-3 がその実行を行う。光照射によって Caspase-3 の酵素活性を発現できるようにペプチド結合を光切断できる 2-nitrophenylglycine をペプチド鎖内の特異的な位置に導入し、光照射を行うことでこの酵素の活性の発現に成功した (Fig. 1)。これらタンパクの酵素活性の光反応による制御は細胞内への導入と光照射による生体機能の操作を行うことが可能になる。

2. 架橋 DNA を用いた DNA ナノ構造の構築と新規分子集合系の開発

DNA は情報を貯蔵し、生体の遺伝形質をつかさどる生体分子という性格だけでなく、優れた自己組織化分子であり、周期的な構造を有する。また、DNA は有機合成ができ、酵素によって切断と結合を行え、さらにその塩基配列を容易に解読することができる。この DNA の持つ自己組織化能及び周期的な構造を使い、さらに DNA 2 本鎖間を架橋した分子を合成し用いることによって、2 本鎖 DNA が複数並列した構造を有する超分子の合成を行った。2 本鎖 DNA が 2 本並列した状態でも、安定な構造になることが明らかになった。また、複数の架橋 DNA を用いることでより長鎖の並列した DNA 構造を組み上げることに成功した。2 重らせん軸の縦方向だけでなく架橋 DNA によって横方向への構造の拡張も容易であることと、架橋

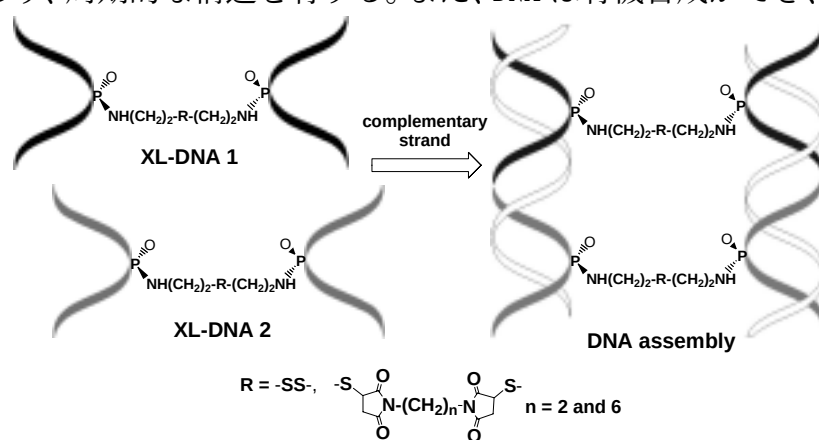


Fig. 2. 架橋型 DNA の構造とそれを使った DNA 集合体.

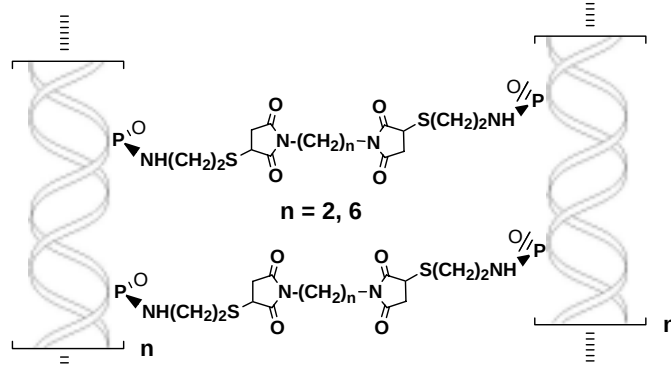


Fig. 3. DNA 集合体をユニットとした DNA ロッド構造

DNA 分子間に機能性分子の導入も行えることから、周期性と規則性を持たせた新規機能性材料の創生や反応場の構築を行うことが可能である。

2 本鎖 DNA は周期的構造と塩基配列特異的な集合を特徴とする。しかしながら、機能性分子を規則的に集積する足場に DNA を利用するには、その柔軟性のため、導入した分子の空間的な配置を制御することは困難である。本研究では、自己集合に基づき規則的でかつ剛直な DNA 構造を構築するため、2 本の DNA 鎖をリンカーを介して共有結合させた架橋型 DNA を用いて、2 本の 2 本鎖 DNA 集合体の構造を制御した (Fig. 2)。これをユニットとして、ロッド状、シート状、格子状の DNA ナノ構造の構築を行った (Fig. 3)。原子間力顕微鏡 (AFM) によって観測すると、より自由度の小さい直線的な構造が確かめられた。

(2) DNA のビーム化学

多種多様な性質のビームを物質に照射することによって、ビーム特有の化学反応を空間的・時間的に制御して起こすことができる。物質が生体の場合はビーム治療に関係し、既に放射線治療、レーザー治療などが実用化されている。我々は DNA の酸化損傷による発癌の機構解明に関係して、生体関連分子である DNA の一電子酸化 (DNA から一電子が取り出されて DNA が酸化されること) および一電子還元 (DNA に一電子が付着して DNA が還元されること) による DNA 中へのホール、電子の発生とそれらの DNA 中の移動について、レーザーフラッシュフォトリシス法あるいはパルスラジオリシス法を使用して、過渡吸収スペクトル測定より特にそれらの速度の解明に焦点をあてて研究を行っている。ここでは、紙面の関係で、DNA 中のホール移動—「DNA ワイヤ」の可能性について以下に紹介する。

6 年ほど前に DNA の一電子酸化損傷の生成物分析から DNA 中の 4 つの核酸塩基 (グアニン、アデニン、シトシン、チミン) の中で酸化電位 (E^{ox}) の最も低いグアニン (G) で解裂が起こること、DNA の光増感一電子酸化反応において光増感剤近傍の G から 200 Å (60 塩基対) 以上も離れた G で解裂が起こることが報告された。すなわち、DNA 中に発生したホールは G に捕捉されて G ラジカルカチオン (G から一電子が取り出された状態の $G(G^{\bullet+})$) となり、G 間でのホール移動が 200 Å (60 塩基対) 以上も起こり、最終的にホールが捕捉された G で解裂が起こると理解された。ホールが長距離を移動することから DNA 中をホールが流れる「DNA ワイヤ」の可能性が提案され、最近特にナノテクノロジーとの関連から幅広い関心を集めている。DNA は 4 つの核酸塩基が π スタックした一次元配列の特殊な構造であるため、ホールがキャリアとなって DNA 中の核酸塩基を移動するならば、DNA をワイヤとして応用できるのではないかという提案である。DNA 中のホール移動は、化学的に不活性である DNA が一電子酸化によって容易に分解し発癌へと進展する DNA の酸化損傷機構解明に関連して、多くの研究が行われている研究課題である。

この研究は主に生成物分析、蛍光消光測定、電気伝導度測定によって行われ、DNA 中のホール移動を直接観測した例はなかった。その理由は主に、DNA 中のホールの生成

量が少ないこと、ホールがGに捕捉されて生成する $G^{\bullet+}$ の吸収係数が小さいこと、DNA中の $G^{\bullet+}$ の位置が特定出来ないことなどのためであった。そこで我々は、パルスラジオリシス法やレーザーフラッシュホトリシス法を用い、ホールのプローブ分子（レポーター分子）としてGよりも酸化電位 E^{ox} が低く、かつ吸光係数が大きく特徴的な吸収を有する有機分子をDNAの特定位置に結合させた様々なプローブ分子修飾DNAを使用して、DNA中のホールの生成とDNA中を流れるホールの動的挙動を直接観測することに成功し、ホール移動に関する詳細な研究を行っている。本年度得られた結果のうち、連続アデニンホッピング機構を経由したDNA中の光誘起電荷移動について紹介する。

我々は、既に、DNA中のホール移動はG-hoppingに比較して、アデニン間の連続的なホッピング(A-hopping)が非常に速いことを ($>10^9 \text{ s}^{-1}$) 見出した。そこで、高速A-hoppingによる電荷移動を利用することで、DNA上において高効率・長寿命電荷分離状態の生成が可能であると考えた。

本研究では、DNA内電荷分離状態生成のモデル系として、電子受容体 naphthalldiimide (NDI) および電子供与体 phenothiazine (PTZ) を修飾したDNAを合成し (Fig. 4)、その電荷分離・再結合過程を過渡吸収法により観測し、DNA中の長寿命電荷分離状態の生成に関する研究を行った。NDIの励起一重項状態の還元電位は 2.7 V (vs SCE in DMSO) であり酸化力が強いため、励起直後は隣接する核酸塩基との間で電荷分離状態を形成する。その後、連続的なA-hoppingを経てPTZ部位へとホールが移動することで、NDIとPTZとの間で最終的な電荷分離状態を生じると考えられる (Fig. 5)。

実際に、NDI部位を355 nmのレーザー光 (FWHM = 5 ns, 5 mJ/pulse) により

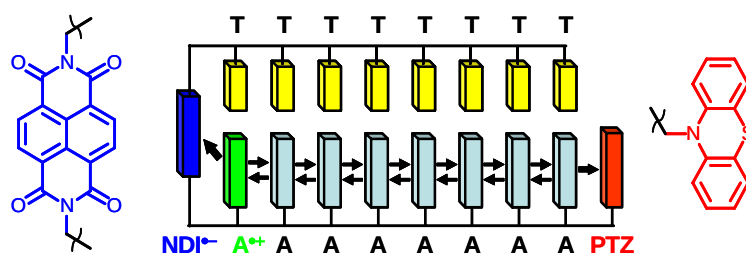


Fig. 4. Charge separation in hairpin DNA conjugated with naphthalldiimide (NDI) and phenothiazine (PTZ).

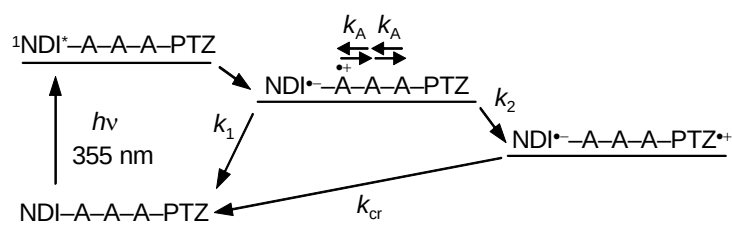


Fig. 5. Kinetic scheme for charge separation and charge recombination in NDI- and PTZ- conjugated DNA.

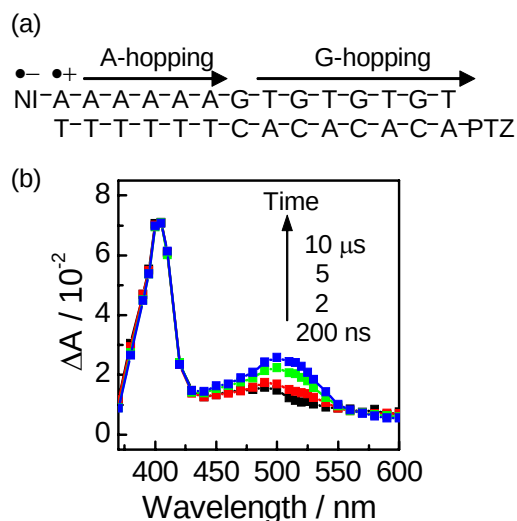


Fig. 6. (a) Charge separation and charge transfer process in DNA conjugated with NI and PTZ. (b) Transient absorption spectra monitored at 200 ns, 2, 5, and 10 μs after a 355-nm laser flash.

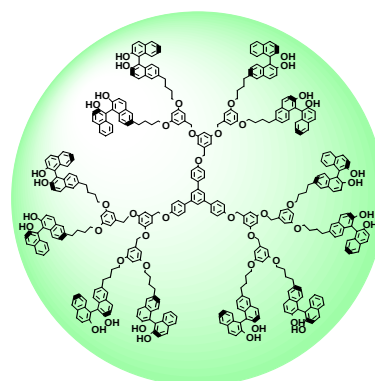
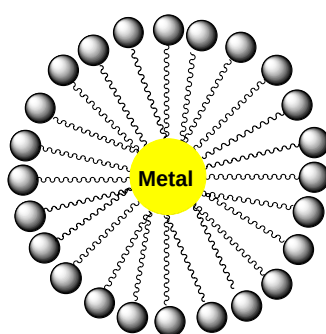
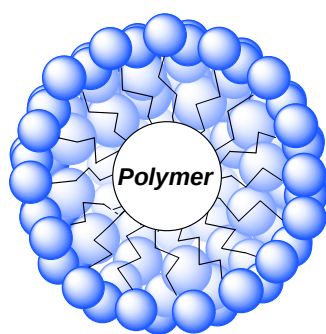
励起して過渡吸収スペクトルを観測し、DNA 内で電荷分離状態の観測に成功した。電荷分離収率は最大 2%程度であり、NDI と PTZ との間の A 塩基の数の増加に伴い電荷分離状態の寿命は長くなった。また A 塩基が 8 つの場合では、電荷分離状態の寿命が 300 マイクロ秒以上と求められた。次に、電子アクセプターとして naphthalimide (NI) を、電子ドナーとして phenothiazine (PTZ) を修飾した二本鎖 DNA を合成し、NI の光励起により隣接 A との間で電荷分離を起こさせ、その後 A-hopping を経由することによって、NI に最も近い G にホールを注入した(Fig. 6)。生成した $NI^{\bullet-}$ と $G^{\bullet+}$ 間の距離は長く再結合が非常に遅いので、数百マイクロ秒程度までのホール移動過程の観測が可能となる。もう一方の末端に酸化電位の低い PTZ を修飾し、ホール移動によって生じる $PTZ^{\bullet+}$ の生成過程を観測することで、長距離ホール移動の速度を直接決定することができた。NI 部位の光励起によって得られた過渡吸収スペクトルから、光励起により DNA 内にホールが注入され、10 nm 以上離れた PTZ へと移動していること、この電荷分離状態の寿命は数 100 μs 以上であること見出した。

(3) 機能性球状ナノ粒子の合成

近年、様々な分野で機能発現サイズの極小化（ボトムダウン）が推進されている。また、機能性単分子を組織化（ボトムアップ）して、個の機能を凌駕する機能性ナノ超分子の開発も活発に研究されている。ナノ超分子の機能は、親和性、イオン性、及び、水素結合等による分子認識研究にとどまらず、最近では、光や熱に応答し機能形態が変化するナノマシンやデンドリマー、フラーレン、そしてナノチューブが報告されている。本研究分野（滝澤担当）では、単分子の自己組織化に着目し、これまで合成が煩雑であったナノサイズの超分子構造を短工程、高収率、かつ容易に合成する手法を開発し新規機能性材料の創製研究を行っている。

不斉触媒能を有する球状ナノ粒子

表層に触媒活性部位が露出した球状ナノ粒子の効率的合成法として、球状ミセルの固定化、及び、金属クラスター表層の機能化を検討した。本手法により合成した固定化不斉触媒は、ナノサイズの球状粒子であることを走査型プローブ型顕微鏡、電子顕微鏡、および動的光散乱測定により確認した。また本触媒の活性試験を行ったところ高い不斉誘起能を有していることが明らかとなった。



球状ナノ粒子

- ・ミセル固定化による球状ナノ粒子の創製
- ・金属クラスターの機能化

新規多機能性デンドリマー
(比較対象ナノ粒子)

論文

1. Formation of Pyrene Dimer Radical Cation in DNA Reflecting DNA Dynamics in the Time Range of 1 μ s to 1 ms
Kiyohiko Kawai, Kei Miyamoto, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
J. Am. Chem. Soc. **125**; 912-915 (2003).
2. A Two-Color Laser Photolysis Methods for Determining Reaction Rates of Short-Lived Intermediates by Product Analysis: Application to the *o*-inodimethane Problem
Akihiko Ouchi, Zhong Li, Masako Sakuragi, and Tetsuro Majima
J. Am. Chem. Soc. **125**, 1104-1108 (2003).
3. Naphthalene in the higher triplet excited state
Xichen Cai, Michihiro Hara, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
Chem. Commun. **2003**, 2, 222-223 (2003).
4. Sensitized Reactions of Benzophenone in the Higher Triplet Excited State
Xichen Cai, Michihiro Hara, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
Chem. Phys. Lett. **371**, 1-2, 68-73 (2003).
5. Hole Transfer in DNA: DNA as a Scaffold for Hole Transfer between Two Organic Molecules
Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
Tetrahedron Lett. **44**, 3851-3854 (2003).
6. Kinetics of Weak Distance Dependent Hole Transfer in DNA by Adenine Hopping Mechanism
Kiyohiko Kawai, Tadao Takada, Sachiko Tojo and Tetsuro Majima
J. Am. Chem. Soc. **125**, 6842-6843 (2003).
7. Preparation and Photochemical Properties of Polyisocyanides with Regularly Arranged Porphyrin Pendants
Fumie Takei, Sugiko Nakamura, Kiyotaka Onitsuka, Akito Ishida, Sachiko Tojo, Tetsuro Majima, and Shigetoshi Takahashi
Chem. Lett. **32**, 506-507 (2003).

8. Three-color three-laser photochemistry of di(*p*-methoxyphenyl)methyl chloride
Michihiro Hara, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
J. Phys. Chem. A **107**, 4778-4783 (2003).
9. Ionization and Fragmentation of Some Chlorinated Compounds and Dibenzo-*p*-dioxin with an Intense Femtosecond Laser Pulse at 800 nm
Hideo Harada, Michinori Tanaka, Masanao Murakami, Seiji Shimizu, Tomoyuki Yatsushashi, Nobuaki Nakashima, Shuji Sakabe, Yasukazu Izawa, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
J. Phys. Chem. A **107**, 6580-6586 (2003).
10. Transient Phenomena of Dibenzo[*a,h*]anthracene in the Higher Triplet Excited States
Xichen Cai, Michihiro Hara, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Tetrahedron Lett. **44**, 6117-6120 (2003).
11. Photoisomerization of 2'-Deoxyribofuranosyl and Ribofuranosyl 2-Phenylazoimidazole
Masayuki Endo, Koji Nakayama, Yuka Kaida, and Tetsuro Majima
Tetrahedron Lett. **44**, 6903-6906 (2003).
12. Rapid cleavage of naphthylmethyl-O bond in the higher triplet excited states
Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Michihiro Hara, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, Akihiko Ouchi, and Tetsuro Majima
Chem. Commun. **2003**, 2604-2605.
13. Benzophenones in the higher triplet excited states
Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Michihiro Hara, Akira Sugimoto, Sachiko Tojo, Kiyohiko Kawai,
Masayuki Endo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Photochem. Photobiol. Sci. **2**, 1209 – 1214 (2003).
14. Tandem Double Helix Nano-Structures Using Interstrand Crosslinked DNA with Maleimide Linkers
Masayuki Endo and Tetsuro Majima
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **42**, 5744– 5747 (2003).
15. Control of A Double Helix Assembly by Use of Crosslinked Oligonucleotides
Masayuki Endo and Tetsuro Majima

- J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13654-13655 (2003).
16. Long-lived Charge-Separated State Leading to DNA Damage through Hole Transfer
Kiyohiko Kawai, Tadao Takada, Takayoshi Nagai, Xichen Cai, Akira Sugimoto, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
J. Am. Chem. Soc. **125**, 16198-16199 (2003).
 17. Effects of base pairing on the one-electron reduction rate of cytosine
Kiyohiko Kawai, Aya Yokooji, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
Chem. Commun. 2840-2841 (2003).
 18. One-electron oxidation of aromatic sulfides adsorbed on the surface of TiO₂ particles studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy
Takashi Tachikawa, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Chem. Phys. Lett. **382**, 618-625 (2003).
 19. Excess Electron Transfer in DNA Studied by Pulse Radiolysis and γ -Radiolysis of Naphthalimide and Iodouridine Containing ODN
Kiyohiko Kawai, Takumi Kimura, Kazuhiro Kawabata, Sachiko Tojo and Tetsuro Majima
J. Phys. Chem. B **107**, 12838-12841 (2003).
 20. Kinetics of multi-step hole transfer in DNA by Monitoring the Transient Absorption of Pyrene Radical Cation
Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
J. Phys. Chem. B **107**, 14052-14057 (2003).
 21. Polymer Supported BisBINOL Ligands for the Immobilization of Multicomponent Asymmetric Catalysts
T. Sekiguti, Y. Iizuka, S. Takizawa, D. Jayaprakash, T. Arai, H. Sasai
Org. Lett. **5**, 2647-2650 (2003).
 22. Monolayer-protected Au cluster (MPC)-supported Ti-BINOLate complex
K. Marubayashi, S. Takizawa, T. Kawakusu, T. Arai, H. Sasai
Org. Lett. **5**, 4409-4412 (2003).
 23. Enantioselective Synthesis of α -Methylene- γ -butyrolactones Using Chiral Pd(II)-SPRIX Catalyst

- C. Muthiah, M. A. Arai, T. Shinohara, T. Arai, S. Takizawa, H. Sasai
Tetrahedron Lett. **44**, 5201-5204 (2003).
24. "Catalyst Analogue": A Concept for Constructing Multicomponent Asymmetric Catalysts (MAC) Using a Polymer Support
T. Arai, T. Sekiguti, K. Otsuki, S. Takizawa, H. Sasai
Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 2144-2147 (2003).
25. Metal-bridged polymers as insoluble multicomponent asymmetric catalysts with high enantiocontrol: An approach for the immobilization of catalysts without using any support
S. Takizawa, H. Somei, D. Jayaprakash, H. Sasai
Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 5711-5714 (2003).
26. Design and synthesis of novel spiro pyridinium and quinolinium salts
M. L. Patil, S. Takizawa, H. Sasai
Heterocycles **61**, 581-586 (2003).
27. Synthesis of novel chiral spiro bis(pyrazole) ligands
S. Takizawa, Y. Honda, M. A. Arai, T. Kato, H. Sasai
Heterocycles **60**, 2551-2556 (2003).
28. Oxidation processes of aromatic sulfides by hydroxyl radicals in colloidal solution of TiO₂ during pulse radiolysis
Sachiko Tojo, Takashi Tachikawa, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Chem. Phys. Lett. **384**, 312-316 (2004).
29. Effects of interaction of photosensitizer with DNA and stacked G bases on photosensitized one-electron oxidation of DNA
Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
J. Phys. Chem. B **108**, 761-766 (2004)
30. Formation Efficiency of Radical Cations of Stilbene and Methoxy-substituted Stilbenes during Resonant Two-Photon Ionization with a XeCl Excimer Laser
Michihiro Hara, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
J. Photochem. Photobiol. A **162**, 121-128 (2004).
31. Fluorescence properties of 2-Aminopurine-cytidine-7-deazaguanine (5'-ApCdzG-3')

- trimer in B- and Z-DNA
Takumi Kimura, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Chem. Commun. **2004**, 268-269 (2004).
32. Charge Separation in DNA via Consecutive Adenine Hoppings
Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, Xichen Cai, Sachiko Tojo, Akira Sugimoto, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
J. Am. Chem. Soc. 2004; ASAP Article.
33. Photochemistry of Halogenated Anilines Studied by Time-variation of Micro-wave Dielectric Absorption
Michihiro Hara, Takeyoshi Sunagawa, Yosuke Oseki, and Tetsuro Majima
J. Photochem. Photobiol. A in press.
34. Direct observation of oxidation processes of aromatic sulfides in TiO₂ colloidal solution by laser flash photolysis
Sachiko Tojo, Takashi Tachikawa, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Phys. Chem. Chem. Phys. in press.
35. Photocatalytic One-electron Oxidation of Biphenyl Derivatives Strongly Coupled with TiO₂ Surface
Takashi Tachikawa, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Langmuir, in press.
36. One-electron Attachment Reaction of B- and Z-DNA Modified by 8-Bromo-2'-deoxyguanosine
Takumi Kimura, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
J. Org. Chem. in press.
37. Inhibition of one-electron oxidation of 1-pyrenesulfonate included in cyclodextrin by sulfate radical anion
Michihiro Hara, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima
Chem. Phys. Lett. in press.
38. Resonant Two-Photon Ionization of Pyrene and Sodium 1-Pyrene Sulfonate
Michihiro Hara, Sachiko Tojo, Kiyohiko Kawai, and Tetsuro Majima
J. Phys. Chem. A in press.

39. Two-color two-laser damaging DNA
Kiyohiko Kawai, Xichen Cai, Akira Sugimoto, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Angew. Chem. Int. Ed. in press.
40. Manipulation of the Dimer Interface for Photochemical Regulation of the Activity and Function of an Endonuclease *Bam*HI
Masayuki Endo, Koji Nakayama, and Tetsuro Majima
J. Org. Chem. in press.
41. Quenching Processes of Aromatic Hydrocarbons in the Higher Triplet Excited States –Energy Transfer vs Electron Transfer
Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Michihiro Hara, Sachiko Tojo, Kiyohiko Kawai, Masayuki Endo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Phys. Chem. Chem. Phys. in press.
42. Dual activation in a homolytic coupling reaction promoted by an enantioselective dinuclear vanadium(IV) catalyst
H. Somei, Y. Asano, T. Yoshida, S. Takizawa, H. Yamataka, H. Sasai
Tetrahedron Lett, **45**, 1841-1844 (2004).

解説・総説

ピレン修飾 DNA を用いた DNA 中のホール移動

川井清彦・真嶋哲朗

有機合成化学協会誌、第 61 巻 6 号 614-619 (2003).

著書

1. T. Majima

Applications to Reaction Mechanism Studies of Organic System”in "Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications", ed by A.Mozumder and Y. Hatano, Marcel Dekker, Inc., New York, NY. 645-696 (2004).

2. K. Kawai and T. Majima, "Hole Transfer through DNA by Monitoring the Transient Absorption of Radical Cations of Organic Molecules Conjugated to DNA" in "Electron Transfer in DNA for Topics in Current Chemistry", ed by G. B. Schuster, Springer-Verlag, Inc., in press.

国際学会

1. Tetsuro Majima

Photochemical Control of Protein Activity

The 21 Century COE Symposium -Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience- (INS-2003), 2003, March 12, 2003, Osaka, Japan.

2. Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, and Tetsuro Majima

Photo-regulation of hole transfer in DNA studied by pulse radiolysis-laser flash photolysis combined method

225th ACS National Meeting, March 22-27, 2003, New Orleans, LA, USA.

3. ★Tetsuro Majima

Photochemistry of Short-lived Molecules

CLEO Satellite meeting on Applications of Ultrafast Laser Systems, June 4, 2003, Baltimore, MD, USA.

4. ★Tetsuro Majima

Hole Transfer in DNA by Adenine Hopping Mechanism

21st International Conference on Photochemistry (ICP21), July 26-31, 2003, Nara, Japan.

5. Xichen Cai, Michihiro Hara, Kiyohiko Kawai, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima

Reactions Sensitized by Aromatic Hydrocarbons in the Higher Triplet Excited States

21st International Conference on Photochemistry (ICP21), July 26-31, 2003, Nara, Japan.

6. Kiyohiko Kawai, and Tetsuro Majima

Hole Transfer Causes Long-Lived Charge Separated State which Leads to DNA Damage

21st International Conference on Photochemistry (ICP21), July 26-31, 2003, Nara, Japan.

7. Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, and Tetsuro Majima
Charge Transfer in DNA via Consecutive Adenine Hopping
21st International Conference on Photochemistry (ICP21), July 26-31, 2003, Nara, Japan.
8. Matsui, K.; Takizawa, S.; Sasai, H.
Development of Multifunctional Asymmetric Catalysts (MAC) for Morita-Baylis-Hillman(MBH) Reaction.
12th Symposium on Organo-metallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis, July, 2003, Toronto, Canada.
9. Kato, T.; Wakita, K.; Shinohara, T.; Muthiah, C.; Arai, M. A.; Takizawa, S.; Sasai, H.
Design and Synthesis of Novel Spiro-Type Ligands
12th Symposium on Organo-metallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis, July, 2003, Toronto, Canada.
10. Kiyohiko Kawai, Tadao Takada, and Tetsuro Majima
Hole Transfer in DNA Studied by Pulse Radiolysis
12th International Congress on Radiation Research, August 17-22, 2003, Brisbane, Australia
11. Takumi Kimura, Kiyohiko Kawai, and Tetsuro Majima
Radiation chemical and photochemical study of Z-DNA modified by 2-aminopurine and 8-bromodeoxyguanosine
12th International Congress on Radiation Research, August 17-22, 2003, Brisbane, Australia
12. Takizawa, S.; Somei, H.; Murai, K.; Arai, T.; Jayaprakash, D.; Sasai, H.
Development of Novel Multifunctional Asymmetric Catalysts.
The International Symposium on Dynamic Complexes, August, 2003, Tokyo, Japan.
13. ★Kiyohiko Kawai, Tadao Takada, and Tetsuro Majima
Fast Hole Transfer by Adenine-Hopping for DNA Molecular Wire
10th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'10), Oct 31 – Nov 1, 2003, Beijing, P.R. China
14. ★Takashi Tachikawa, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima
One-electron oxidation during TiO₂ photocatalytic reactions studied by transient absorption measurements

10th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'10), Oct 31 – Nov 1, 2003, Beijing, P.R. China

15. E Wakita, K.; Arai, M. A.; Shinohara, T.; Kato, T.; Muthiah, C.; Takizawa, S.; Arai, T. Sasai, H.
Enantioselective Catalysis Using Novel Spiro-type Ligands.
15th International Symposium on Chirality, October, 2003, Shizuoka, Japan.
16. Wakita, K.; Kato, T.; Shinohara, T.; Muthiah C.; Arai, M. A.; Takizawa, S.; Arai, T.; Sasai, H.
Enantioselective Catalysis Using Novel Spiro-type Ligands.
9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November, 2003, Kyoto, Japan.
17. Jayaparakash, D.; Sekiguti, T.; Iizuka, Y.; Takizawa, S.; Arai, T.; Sasai, H.
Effective Immobilization of Multifunctional Asymmetric Catalysts.
9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November, 2003, Kyoto, Japan.
18. Kirihaara, M.; Torii, Y.; Sato, K.; Takizawa, S.; Ochiai, Y.; Okubo, K.; Matsumoto, N.; Uchiyama, T.; Matsushita, S.; Hatano, A.
Aerobic Oxidation Catalyzed by Vanadium Compounds.
9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November, 2003, Kyoto, Japan.
19. Somei, H.; Asano, Y.; Yoshida, T.; Takizawa, S.; Yamataka, H.; Sasai, H.
Dual Activation in a Homolytic Coupling Reaction Promoted by an Enantioselective Dinuclear Vanadium(IV) Catalyst.
9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November, 2003, Kyoto, Japan.
20. Kiyohiko Kawai, Tadao Takada, and Tetsuro Majima
Fast Hole Transfer by Adenine-Hopping for DNA Molecular Wire
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003 (ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.
21. Kiyohiko Kawai, Xichen Cai, Akira Sugimoto, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima

DNA damaging using a combination of two-color pulses

International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003
(ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

22. Kiyohiko Kawai, Tadao Takada, Takayoshi Nagai, Xichen Cai, Akira Sugimoto, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Hole Transfer Causes Long-Lived Charge Separated State Leading to DNA Damage
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003
(ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

23. Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, and Tetsuro Majima
Charge Transfer in DNA via Adenine Hopping Mechanism
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003
(ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

24. Takashi Tachikawa, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima
One-electron oxidation of aromatic sulfides during TiO₂ photocatalytic reactions studied by time-resolved diffuse reflectance measurements
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003
(ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

25. Sachiko Tojo, Takashi Tachikawa, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima
One-electron oxidation of aromatic sulfides during TiO₂ photocatalytic reactions studied by time-resolved absorption measurements
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003
(ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

26. Mamoru Fujitsuka, Yosuke Oseki, Michihiro Hara, and Tetsuro Majima
Photochemistry of oligothiophenes in the higher triplet excited states studied by two-color two-laser flash photolysis
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003
(ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

27. Masayuki Endo, Koji Nakayama, and Tetsuro Majima
Photochemical Regulation of Protein Activity by Manipulating the Dimer Interface
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003
(ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

28. Masayuki Endo and Tetsuro Majima
Construction of DNA nanostructures by control of double helix DNA assembly using crosslinked oligonucleotides
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003 (ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.
29. Mamoru Fujitsuka, Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Michihiro Hara, and Tetsuro Majima
Aromatic hydrocarbons in the higher triplet excited states studied by two-color two-laser flash photolysis
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003 (ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.
30. Takizawa, S.; Somei, H.; Jayaprakash, D.; Sasai, H.
Metal-bridged polymers as insoluble multicomponent asymmetric catalysts (MACs) with high enantiocontrol: An approach for the immobilization of catalysts without using any support.
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003 (ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.
31. Kawakusu, T Marubayashi, K.; Takizawa, S.; Arai, T.; Sasai, H.
Monolayer-protected Au cluster (MPC)-supported Ti-BINOLate complex.
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003 (ISSIN-2003) Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.
32. ★Mamoru Fujitsuka and Tetsuro Majima
Multi-laser photochemistry
Singapore International Chemical Conference 3 Frontiers in Physical and Analytical Chemistry, Dec. 15-17, 2003, Singapore.
33. Takizawa, S.; Somei, H.; Jayaprakash, D.; Sasai, H
Metal-bridged polymers as insoluble multicomponent asymmetric catalysts with high enantiocontrol: An approach for the immobilization of catalysts without using any support.. International Symposium on Organic Reactions, 2003, December, Kaohsiung, Taiwan.
34. Mamoru Fujitsuka, Yosuke Oseki, Michihiro Hara, and Tetsuro Majima
Oligothiophenes in the higher triplet excited states
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of

- Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
35. Mamoru Fujitsuka, Ayumi Okada, Sachiko Tojo, Fumie Takei, Kiyotaka Onitsuka, Shigetoshi Takahashi, and Tetsuro Majima
Rapid Exciton Migration and Fluorescent Energy Transfer in Helical Polyisocyanides with Regularly Arranged Porphyrin Pendants
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
36. Kiyohiko Kawai, Xichen Cai, Akira Sugimoto, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
DNA Damaging by Two Lasers
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
37. Kiyohiko Kawai, Tadao Takada, Takayoshi Nagai, Xichen Cai, Akira Sugimoto, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Effects of hole transfer on photosensitized DNA damaging
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
38. Sachiko Tojo, Takashi Tachikawa, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima
One-electron Oxidation of Aromatic Sulfides during TiO₂ Photocatalytic Reactions: Part 1. Time-resolved Absorption Measurements
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
39. Sachiko Tojo, Takashi Tachikawa, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima
One-electron Oxidation of Aromatic Sulfides during TiO₂ Photocatalytic Reactions: Part 2. Time-resolved Diffuse Reflectance Measurements

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

40. Masayuki Endo, Koji Nakayama, and Tetsuro Majima

Photochemical Regulation of a Restriction Endonuclease *Bam*HI by Manipulation of the Dimer Interface

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

41. Masayuki Endo and Tetsuro Majima

Construction of DNA Nanostructures Using Crosslinked Oligonucleotides

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

42. Michihiro HARA, Shingo SAMORI, Xichen CAI, Mamoru FUJITSUKA; Tetsuro MAJIMA
Transient absorption measurement of stilbene radical cation in the higher excited using ns and ps two-laser flash photolysis

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

43. Michihiro HARA, Shingo SAMORI, Xichen CAI, Mamoru FUJITSUKA, and Tetsuro MAJIMA

Resonant Three Photon Ionization of Stilbene Derivatives using Two-color Two-laser Laser Flash Photolysis

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

44. Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Michihiro Hara, Sachiko Tojo, Kiyohiko Kawai, Masayuki Endo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima

Rapid Cleavage of Naphthylmethyl-oxygen Bond in the Higher Triplet Excited States Studied by Two-color Two-laser Flash Photolysis

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

45. Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Michihiro Hara, Sachiko Tojo, Kiyohiko Kawai, Masayuki Endo, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima

Energy Transfer vs Electron Transfer during the Bimolecular Quenching of Aromatic Hydrocarbons in the Higher Triplet Excited States

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

46. Takashi Tachikawa, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima

One-electron Oxidation of Biphenyl Derivatives Strongly Coupled with TiO₂ Surface

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

47. Takashi Tachikawa, Sachiko Tojo, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima

Hole Transport to Non-adsorbed Chemicals during TiO₂ Photocatalytic Reactions

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

48. Masanori Sakamoto, Xichen Cai, Michihiro Hara, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima

Competitive Quenching Processes of Naphthalene Derivatives in the Higher Triplet Excited States – Energy Transfer vs Electron Transfer

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

49. Koji Nakayama, Masayuki Endo, and Tetsuro Majima
Photochemical Control of Caspase-3 Activity for Induction of Apoptosis
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
50. Takumi Kimura, Kiyohiko Kawai and Tetsuro Majima
2-Aminopurine-cytidine-7-deazaguanine (5'-ApC^{dz}G-3') trimer as a fluorescent unit for a Z-DNA probe
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
51. Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Kinetics of Long-Distance Hole Transfer in DNA
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
52. Tadao Takada, Kiyohiko Kawai, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima
Long-Lived Charge-Separated State in DNA
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
53. Marubayashi, K.; Takizawa, S.; Yonezawa, F.; Kawakusu, T.; Jayaprakash, D.; Patil, M. L.; Arai, T.; Hanada, T.; Sasai, H.
Immobilization of Enantioselective Catalysts onto the Surface of Spherical Nanoparticles
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

54. Matsui, K.; Takizawa, S.; Sasai, H.
The aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction Promoted by Chiral Phosphine-BINOL as an Organocatalyst
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
55. Patil, M. L.; Rao, C. V. L.; Takizawa, S.; Sasai, H.
Design and Synthesis of Novel Spiro Chiral Phase Transfer Catalysts
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
56. Muthiah C.; Arai, M. A.; Shinohara, T.; Arai, T.; Takizawa, S.; Sasai, H.
Enantioselective Reactions Promoted by Pd(II)-SPRIX Catalysts
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
57. Takizawa, S.; Jayaprakash, D.; Somei, H.; Sekiguti, T.; Otsuki, K.; Arai, T.; Sasai, H.
New Approach for the Immobilization of Multicomponent Asymmetric Catalysts with High Enantiocontrol
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.
58. Somei, H.; Asano, Y.; Yoshida, T.; Takizawa, S.; Sasai, H.
Dual Activation in a Homolytic Coupling Reaction Promoted by an Enantioselective Dinuclear Vanadium(IV) Catalyst
Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

59. Tsujihara, T.; Wakita, K.; Kato, T.; Shinohara, T.; Arai, M. A.; Takizawa, S.; Arai, T.; Sasai, H.

Design and Synthesis of Novel Spiro-Type Ligands.

Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience”, 7th SANKKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science –Perspectives in Nanoscience-, Jan. 13-14, 2004, Osaka, Japan.

国内学会

1. 真嶋哲朗

TiO₂ 光触媒反応による有機化合物の酸化機構

第 1 回大阪大学太陽エネルギー化学研究センターシンポジウム 2003 年 1 月

2. 蔡喜臣・原道寛・川井清彦・藤乗幸子・真嶋哲朗

芳香族炭化水素の高励起三重項状態

日本化学会第 83 春季年会(東京)2003 年 3 月

3. 橋本信二・秋山公男・手老省三・藤乗幸子・真嶋哲朗

キサントン系色素- 酸化チタン系における光誘起電子移動反応の EPR 研究

日本化学会第 83 春季年会(東京)2003 年 3 月

4. 原道寛、藤乗幸子、川井清彦、真嶋哲朗

パルスラジオリシスによるピレンスルホン酸ナトリウムの一電子酸化反応速度：
シクロデキストリン包接による抑制

日本化学会第 83 春季年会(東京)2003 年 3 月

5. 蔡喜臣・原道寛・川井清彦・藤乗幸子・真嶋哲朗

ジベンゾ[*a,h*]アントラセン高励起三重項励起状態の反応性

日本化学会第 83 春季年会(東京)2003 年 3 月

6. 川井清彦、宮本圭、藤乗幸子、真嶋哲朗

ピレンダイマーラジカルカチオン形成を利用した DNA ダイナミクスの解析

日本化学会第 83 春季年会(東京)2003 年 3 月

7. 原道寛、真嶋哲朗

ナノ秒レーザー-ピコ秒レーザー 2 段階照射によるラジカルカチオンの励起状態

日本化学会第 83 春季年会(東京)2003 年 3 月

8. デンドロンの共重合を利用する不斉触媒の固定化
関口哲也・飯塚欣正・滝澤忍・荒井孝義・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
9. ミセル形成能を利用する機能性ナノ粒子の合成
滝澤忍・米澤文子・島谷満・Mahesh L. Patil・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
10. 新規光学活性 BINOL 担持型 MPC クラスターの合成と応用
丸林千能・川楠哲生・滝澤忍・荒井孝義・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
11. 連結 BINOL を配位子とした新規複合金属触媒の開発と不斉タンデム Henry 反応への応用
村井和憲・滝澤忍・荒井孝義・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
12. 二重活性化機構を持つ新規バナジウム二核錯体の合成と触媒的不斉酸化カップリング反応への応用 (1)
染井秀徳・浅野泰明・滝澤忍・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
13. 二重活性化機構を持つ新規バナジウム二核錯体の合成と触媒的不斉酸化カップリング反応への応用 (2)
染井秀徳・浅野泰明・滝澤忍・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
14. 新規スピロ型ビスオキサゾリン配位子の設計と合成
加藤考浩・荒井緑・滝澤忍・荒井孝義・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
15. スピロキラリティーを有する第四級アンモニウム塩の合成
米澤浩司・下元愛・滝澤忍・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 (東京)
16. ジケテンを用いる不斉アルドール型反応の開発

川瀬敬啓・滝澤忍・荒井孝義・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月（東京）

17. 新規多機能触媒による不斉 Morita-Baylis-Hillman 反応の開発
松井嘉津也・滝澤忍・荒井孝義・笹井宏明
日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月（東京）
18. 光学活性有機無機ハイブリッドポリマー触媒の開発
滝澤忍・染井秀徳・Doss Jayaprakash・荒井孝義・笹井宏明
日本薬学会第 123 年会 2003 年 3 月（長崎）
19. 連結 BINOL を配位子とした新規複合金属触媒の開発と不斉タンデム Henry 反応への応用
村井和憲・滝澤忍・荒井孝義・笹井宏明
第 20 回希土類討論会 2003 年 5 月（東京）
20. 連結 BINOL を用いた触媒的不斉反応
滝澤忍・村井和憲・笹井宏明
第 1 回次世代を担う有機化学シンポジウム 2003 年 5 月（東京）
21. バナジウム触媒を用いた間接的酸素酸化
桐原正之・落合雄太・滝澤忍・鳥居雄弥・三矢善根・大久保久美子、荒井延香、
播野明彦・金森寛
第 1 回次世代を担う有機化学シンポジウム 2003 年 5 月（東京）
22. 二重活性化機構を有する新規二核バナジウム触媒の開発
染井秀徳・浅野泰明・滝澤忍・山高博・笹井宏明
第 83 回有機合成シンポジウム 2003 年 6 月（東京）
23. 川井清彦、高田忠雄、永井孝佳、蔡 喜臣、杉本 晃、藤塚 守、真嶋哲朗
DNA 中のホール移動は DNA 損傷につながる長寿命電荷分離を生じる
日本光医学・光生物学会(津)2003 年 7 月
24. 遠藤政幸、中山公志、貝田有佳、真嶋哲朗
アポトーシスの誘導を目指した Caspase-3 活性の光化学的制御
日本光医学・光生物学会(津)2003 年 7 月
25. 中山公志、遠藤政幸、真嶋哲朗

BamHI 酵素活性の光化学的制御

日本光医学・光生物学会(津)2003 年 7 月

26. 二重活性化機構を持つ新規バナジウム二核錯体の合成と触媒的不斉酸化カップリング反応への応用

浅野泰明・染井秀徳・吉田友和・滝澤忍・山高博・笹井宏明

第 30 回有機反応懇談会 2003 年 8 月 (兵庫)

27. スピロ不斉を有する新規第四級アンモニウム塩の開発

下元愛・米澤浩司・滝澤忍・笹井宏明

第 30 回有機反応懇談会 2003 年 8 月 (兵庫)

28. 金属クラスターを用いる新規不斉固定化触媒の開発

川楠哲生・丸林千能・滝澤忍・笹井宏明

第 30 回有機反応懇談会 2003 年 8 月 (兵庫)

29. 川井清彦、真嶋哲朗

DNA 中のホール移動-アデニンホールホッピング機構

日本放射線化学討論会(箱根)2003 年 9 月

30. 立川貴士、藤乗幸子、藤塚守、真嶋哲朗

TiO₂ コロイド溶液中のパルスラジオリシスによるヒドロキシラジカルの生成と酸化反応

日本放射線化学討論会(箱根)2003 年 9 月

31. 蔡 喜臣、原道寛、藤塚守、真嶋哲朗

高励起三重項状態の動的挙動

第 53 回有機反応化学討論会(大分)2003 年 9 月

32. ミセル重合ポリマーの合成と高分子固体電解質への応用

阿部悟・島谷満・滝澤忍・笹井宏明

第 52 回高分子討論会 (山口) 2003 年 9 月

33. スピロキラリティーを有する新規第四級アンモニウム塩の合成

下元愛・米澤浩司・Mahesh L. Patil・滝澤忍・笹井宏明

第 33 回複素環化学討論会 (北海道) 2003 年 10 月

34. Design and Synthesis of Novel Spiro Chiral Phase Transfer Catalysts and Ionic

Liquids

Mahesh L. Patil・下元愛・米澤浩司・滝澤忍・笹井宏明

第 33 回複素環化学討論会（北海道）2003 年 10 月

35. 2 波長 2 レーザー照射による DNA 酸化損傷

川井清彦、蔡喜臣、杉本晃、藤乗幸子、藤塚守、真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

36. DNA 光増感一電子酸化反応におけるホール移動の影響

川井清彦、高田忠雄、永井孝佳、蔡喜臣、杉本晃、藤塚守、真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

37. 2 色 2 レーザーフラッシュフォトリシスによる芳香族化合物の高励起三重項状態

藤塚守、蔡喜臣、坂本雅典、原道寛、真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

38. 2 色 2 レーザーフラッシュフォトリシスによる高励起三重項オリゴチフェオンの 光化学

藤塚守、大関陽介、原道寛、真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

39. 時間分解拡散反射法による酸化チタン表面での一電子酸化反応の観測

立川貴士、藤乗幸子、藤塚守、真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

40. 酸化チタン表面での一電子酸化反応過程における吸脱着のダイナミクスとメタ ノール添加効果

立川貴士、藤乗幸子、藤塚守、真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

41. 連続アデニンホッピング機構を經由した DNA 中の光誘起電荷移動

高田忠雄・川井清彦・藤塚守・真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

42. DNA を利用した光誘起長距離電荷移動

高田忠雄・川井清彦・藤塚守・真嶋哲朗

光化学討論会（松江）2003 年 11 月

43. ★過渡吸収測定による二酸化チタンの光電荷分離過程で生成する活性種
立川貴士、藤乗幸子、藤塚守、真嶋哲朗
東北大学多元物質科学研究所シンポジウム- 光機能界面の活性種（仙台）2003 年
12 月

特許

1. 真嶋哲朗、川井清彦
多段階光励起による DNA 切断方法とその装置
特願 2003-338082.

共同研究・学会活動

真嶋哲朗

1. 酸素 18 のレーザー同位体分離、住友精化（株）
2. 酸素 18 のレーザー同位体分離、（株）日立製作所原子力事業部
3. 酸素18のレーザー同位体分離、ヒルリサーチ

[学会活動]

日本放射線化学会理事 平成 13.1.1～
光化学協会理事 平成 14.1.1～
未踏科学技術協会「ナノ粒子研究会」幹事 平成 11.8～
日本化学会近畿支部代議員 平成 11～
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 平成 11.6.1～

滝澤忍

[共同研究]

ミセルナノ粒子の固体高分子電解質への応用、日本曹達(株)高機能材料研究所

科研費・助成金等

1. 真嶋哲朗
光機能界面の反応機構
平成 15 年度 特定領域研究（A）（2） A05 班長
2. 真嶋哲朗

修飾DNAの機能化による分子デバイス

平成15年度 基盤研究 (A) (2)

3. 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

平成15年度 若手研究 (B) (2)

4. 滝澤忍

ミセル形成能を利用するデンドリマー型不斉触媒の創製

平成15年度 若手研究 (A)

1. 真嶋哲朗 住友精化(株) 奨学寄附金 レーザー同位体分離
2. 滝澤忍 科学技術振興調整費 若手任期付研究員支援、自己組織化による機能性ナノマテリアルの創製
3. 滝澤忍 旭硝子財団 奨励研究助成、新規光学活性イオン性液体の開発と環境超低負荷型反応への展開
4. 滝澤忍 上原記念生命科学財団 研究奨励金、光学活性ヘテロ環化合物の医薬資源への展開
5. 滝澤忍 財団法人 材料科学研究助成基金 研究助成金、金属ナノクラスター担持型不斉触媒の開発

ナノバイオデバイス分野

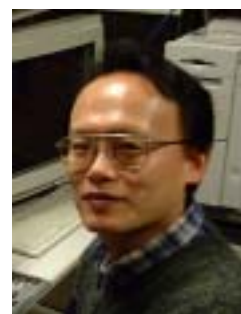
二井 將光 (ふたい まさみつ)

1940年 東京都生まれ
 1964年 東京大学薬学部 卒業
 1966年 東京大学大学院化学系研究科
 製薬化学専門課程修士課程修了
 1969年 東京大学大学院薬学系研究科
 製薬化学専門課程博士課程修了
 1969年 東京大学薬学部 助手 (微生物薬品化学教室)
 1970年 米国ウィスコンシン大学 McArdle ガン
 研究所博士研究員
 1972年 コーネル大学生化学・分子生物学教室
 博士研究員
 1974年 東京大学薬学部 助手 (微生物薬品化学教室)
 1976年 東京大学理学部 助手 (植物学教室)
 1977年 岡山大学薬学部 教授 (微生物薬品化学教室)
 (1977年はコーネル大学 生化学・分子生物学教室 客員教授)
 1985年 大阪大学 産業科学研究所 教授
 2001年 大阪大学 産業科学研究所 所長
 専門分野 生体膜分子学、生化学、分子生物学
 所属学会 日本生化学会、日本薬学会、米国生化学・分子生物学会、米国細菌学会 他
 趣味 昆虫採集 (最近は忙しさの為に標本の整理もままなりません)、音楽鑑賞 (バッハ、シューベルト、ブルックナーなどいろいろ)
 自己紹介: ATP 合成酵素の精微な機構、哺乳動物の持つ多彩なプロトンポンプ、そして細胞内外の酸性環境の美しさに心を奪われています。最近になってやっと、このあたりに創薬の大きなヒントがあることがわかってきました。



岡島 俊英 (おかじま としひで)

1963年 北海道生まれ
 1987年 東京理科大学理工学部応用生命科学科 卒業
 1989年 大阪大学大学院理学研究科生物化学専攻
 博士前期課程修了
 1992年 大阪大学大学院理学研究科生物化学専攻
 博士後期課程修了
 博士 (理学) (大阪大学)



近畿大学農学部助手、同講師を経て 2000 年より大阪大学産業科学研究所助手。2002 年助教授、現在に至る。この間、1998 年米国カリフォルニア大学バークレー校博士研究員、スクリプス研究所博士研究員として、P.G.Schultz 教授の研究室に留学。専門分野: タンパク質化学、酵素化学、抗体工学。所属学会: 日本生化学会、日本蛋白科学会、日本農芸化学会、米国蛋白質学会。趣味: 旅行。

研究概要

生体に由来するタンパク質、核酸、及びその複合体の大きさはすべてナノスケールの構造体であり、これら生体素子やその集合体はナノバイオデバイスと位置付けられる。例えば、タンパク質は、生体内で遺伝情報にもとづいて、20種類のアミノ酸が一定の配列で重合されて生成される。基本的にその配列にしたがって、一定の立体構造を自発的に形成し、必要があればタンパク質同士やDNA・RNAと複合体を形成する。酵素などの化学反応を触媒するタンパク質の多くは、金属イオンや補酵素と呼ばれる低分子有機化合物を自発的に結合する。すなわち、どのように立体構造と複合体が形成されるのかは、基本的にアミノ酸配列という“設計書”に書きこまれているといえる。それによって、化学反応の触媒ばかりでなく、分子の回転などの機械的な運動などの多様な機能性を実現している。また、抗体やレセプタータンパク質は、ときに極めて高い分子認識能を有する。しかし、このような自己形成能と機能性を兼ね備えたナノデバイスを設計し人工的に作り出すことは、未だに困難である。当分野において、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、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などを目指している。



図1. ナノバイオデバイスの機能とサイズ

1. ナノモーターとしてのプロトンポンプ

F-ATPase (ATP合成酵素) はプロトンの濃度勾配にもとづいて、生体エネルギーの基本通貨であるATPを合成する酵素である。このとき、反応に共役してサブユニットが回転することが明らかにされている。一方、真核生物には液胞やリソソームなどの酸性オルガネラが存在するが、その内部を酸性に保つために、逆にATPを分解して、プロトンを輸送する液胞性ATPase(V-ATPase)が存在している。2つのプロトンポンプはサブユニット構成に関しては類似しているが、生理的機能とサブユニット数が異なっているので、V-ATPaseにおいても回転しているかは大きな問題であった。

本年の成果として、V-ATPase も同じように反応とともに回転していることが明ら

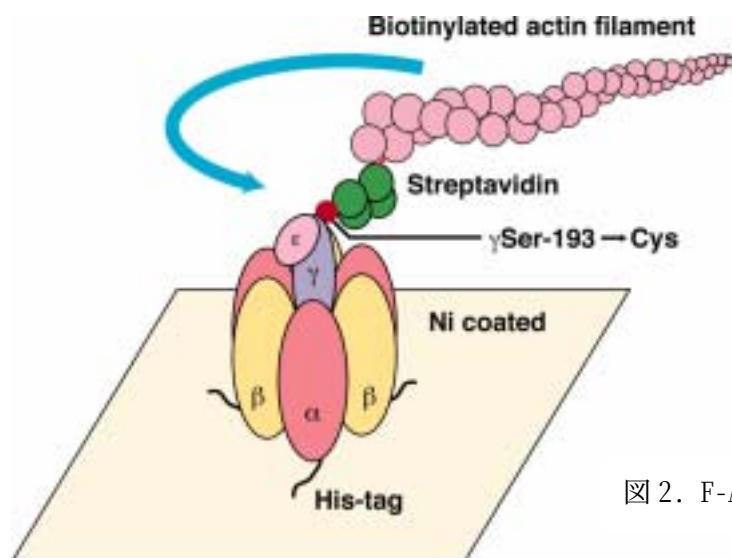


図2. F-ATPase の回転

かにし、ナノモーターとして回転運動を行うことの普遍性を裏付けた(J. Biol. Chem., **278**, 23714-23719(2003))。さらに、高等動物における V-ATPase の役割についても、興味深いことが明らかとなった。すなわち、オルガネラ・細胞特異的に異なるサブユニットアイソフォームが存在し、多様な V-ATPase が目的に応じて使い分けが行われていることが遺伝子解析の結果よりわかってきた (Gene, **302**, 147-153 (2003)、J. Bioenerg. Biomemb., **35**, 347-358 (2003)、Cell Struct. Funct., **28**, 455-63 (2003))。例えば、骨吸収に中心的な役割を果たす破骨細胞においては、細胞膜表面にも a3 サブユニットを含む特異的 V-ATPase が存在している。この V-ATPase はプロトン輸送により酸性環境を作り出し、カルシウムの溶解に役立っている。a3 サブユニットの所在は、破骨細胞の分化とも連動し、RANKL (receptor activator of nuclear factor kappaB ligand) を介したシグナル伝達系によって制御されているらしい (J. Biol. Chem., **278**, 22023-22030 (2003))。

2. 触媒ナノマシンとしての酵素タンパク質

銅含有アミン酸化酵素とキノヘムプロテイン・アミン脱水素酵素という2種類のビルトイン型キノン補酵素を含んだ複合型酵素を主な対象として、触媒ナノマシンである酵素がどのようなメカニズムで、化学反応を触媒するのか解明している。X線結晶解析によって決定されたナノ構造を基盤として、ストップドフロー法などを用いた詳細な酵素反応速度解析によって研究を進めている（蛋白質核酸酵素、2003、48巻、740-746）。

2-1 銅含有アミン酸化酵素

銅含有アミン酸化酵素に含まれる補酵素トパキノンは、銅イオンと分子状酸素が存在すると、自発的に酵素タンパク質自身によって特定のチロシン残基から作り出される。どのような自己触媒的な機構によるものか興味を持たれる。また、トパキノンと銅イオンを含む活性を有するホロ型酵素において、その触媒反応サイクルは、補酵素の酸化状態によって還元的半反応と酸化的半反応の2種類に分けられる。金属イオンは酸化的半反応の進行にも大きな役割を果たすと考えられているが、なぜ銅イオンであることが必要なのかはわかっていない。また、還元的半反応において中間体が生成するが、その機構についても良くわかっていない。

本年の成果として、*Arthrobacter globiformis*由来銅含有アミン酸化酵素において、銅を完全に除去した後、CoとNiを導入した金属置換型酵素を調製し、その結晶構造解析と酵素化学的な特性を解析した。その結果、銅イオンは、酸化的半反応において還元された酸素分子種（ O_2^- あるいは O_2^{2-} ）に対する結合部位として機能し、酸素分子種への効率的なプロトン転移に関わっていると考えられた（J. Am. Chem. Soc., **125**, 1041-1055 (2003)）。また、還元的半反応においては、基質アミンとトパキノンの間

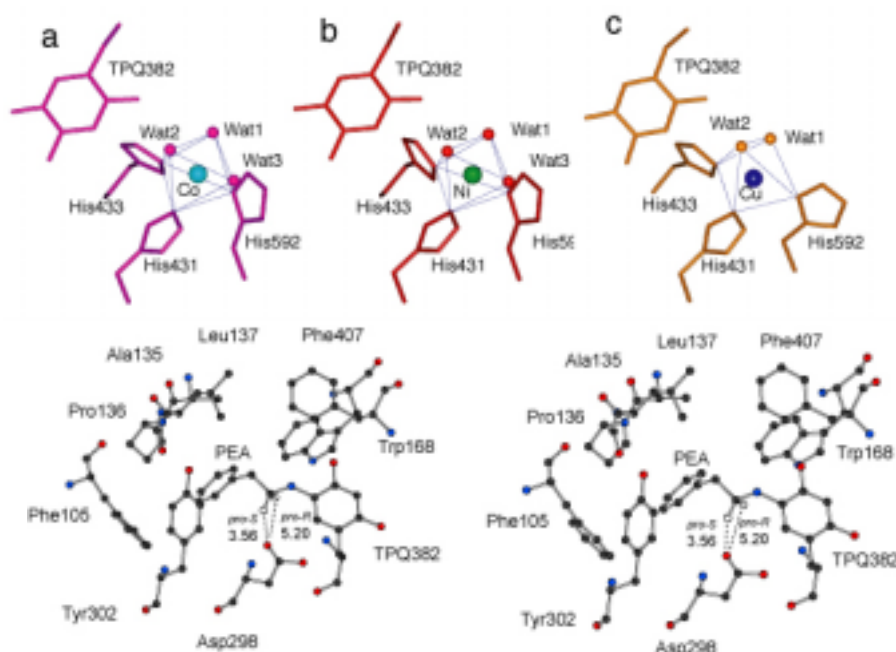


図 3. 金属置換型アミン酸化酵素のナノ構造（上）と野生型酵素反応中間体モデル（下）

で形成された基質シッフ塩基中間体から立体選択的にproSプロトンが触媒塩基 Asp298によって引き抜かれていることを明らかにした (*Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **67**, 2664-2667 (2003))。

2-2 キノヘムプロテイン・アミン脱水素酵素

*Paracoccus denitrificans*由来のキノヘムプロテイン・アミン脱水素酵素 (QHNDH) は、 α , β , および γ サブユニットからなるヘテロ3量体構造をもつ。2分子のヘムは α サブユニットに存在し、基質アミンの還元によって生成した電子の分子内・分子間の転移に関与している。また、補酵素システイントリプトフィルキノン (CTQ) は最も小さな γ サブユニット中に存在する。興味深いことに、CTQはCys残基とAsp/Glu残基の間に形成された3つのチオエーテル結合によって囲まれて存在していることが、X線結晶解析と質量分析の結果から明らかにされている。QHNDHの触媒反応機構に加え、これらの修飾反応がどのように起きているのか解明することが、大きな課題である。

本年の研究成果として、CTQ/チオエーテル結合の形成は、銅含有アミン酸化酵素とは異なり完全自発的ではなく、同じ遺伝子オペロンに存在する[Fe-S]クラスター含有蛋白質ORF2が必須な役割を果たしていることが判明した (未発表)。おそらく、ORF2はチオエーテル結合の形成にのみ関与し、CTQはチオエーテル結合の形成後に自発的に生成されるのではないかと考えている。また、QHNDHの還元的反応をストップドフロー法により解析するとともに、プロトン引き抜きの立体選択性についても解析を行った (*Biochemistry*, **42**, 10896-10903 (2003))。

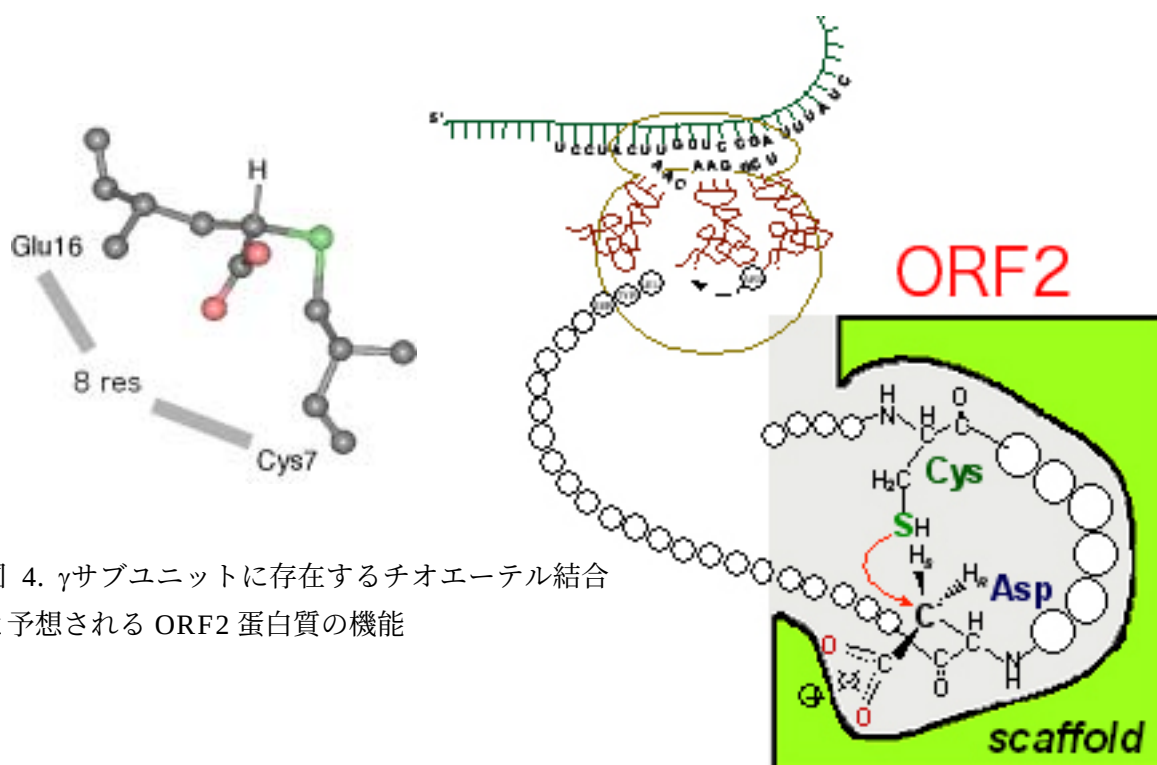


図 4. γ サブユニットに存在するチオエーテル結合
と予想される ORF2 蛋白質の機能

論文

1. Diversity of mouse proton-translocating ATPase: Presence of multiple isoforms of the C, d and G subunits.
G. -H. Sun-Wada, T. Yoshimizu, Y. Imai-Senga, Y. Wada, and M. Futai
Gene, **302**, 147-153 (2003).
2. Vacuolar H⁺ pumping ATPase in luminal acidic organelles and extracellular compartments: Common rotational mechanism and diverse physiological roles.
G. -H. Sun-Wada, Y. Wada, and M. Futai
J. Bioenerg. Biomemb., **35**, 347-358 (2003)
3. Specific recognition of *Leishmania major* poly- α -galactosyl epitopes by galectin-9: Possible implication of galectin-9 in interaction between *L. major* and host cells.
I. Pelletier, T. Hashidate, T. Urashima, M. Futai, M. Hirashima, N. Nishi, T. Nakamura, K. Kasai, and J. Hirabayashi
J. Biol. Chem., **278**, 22223-22230 (2003).
4. Involvement of syntaxin 7 in human gastric epithelial cell vacuolation induced by the *Helicobacter pylori*-produced cytotoxin VacA.
J. Suzuki, H. Ohnishi, A. Wada, T. Hirayama, H. Ohno, N. Ueda, H. Yasuda, T. Iiri, Y. Wada, M. Futai, and H. Mashima
J. Biol. Chem., **278**, 25585-25590 (2003).
5. From lysosomes to plasma membrane: Localization of vacuolar type H⁺-ATPase with the a3 isoform during osteoclast differentiation.
T. Toyomura, Y. Murata, A. Yamamoto, T. Oka, G. -H. Sun-Wada, Y. Wada, and M. Futai
J. Biol. Chem., **278**, 22023-22030 (2003).
6. Revised nomenclature for mammalian vacuolar-type H⁺-ATPase subunit genes.
A. N. Smith, R. C. Lovering, M. Futai, J. Takeda, D. Brown, and F. E. Karet
Mol. Cell., **12**, 801-803 (2003).
7. Lysosome and lysosome-related organelles responsible for specialized functions in higher organisms, with special emphasis on vacuolar-type proton ATPase.
G. -H. Sun-Wada, Y. Wada, and M. Futai
Cell Struct. Funct., **28**, 455-63 (2003).

8. Mouse proton pump ATPase C subunit Isoforms (C2-a and C2-b) specifically expressed in kidney and lung.
G. -H. Sun Wada, Y. Murata, M. Namba, A. Yamamoto, Y. Wada, Y., and Futai, M.
J. Biol. Chem., **278**, 44843-44851 (2003).
9. Role of Copper Ion in Bacterial Copper Amine Oxidase: Spectroscopic and Crystallographic Studies of Metal-substituted Enzymes.
S. Kishishita, T. Okajima, M. Kim, H. Yamaguchi, S. Hirota, S. Suzuki, S. Kuroda, K. Tanizawa, and M. Mure
J. Am. Chem. Soc., **125**, 1041-1055 (2003).
10. Rotation of Vacuolar-type Proton Pumping ATPase: Relative Rotation of the G and c Subunit.
T. Hirata, A. Iwamoto-Kihara, G. H. Sun-Wada, T. Okajima, Y. Wada, M. Futai
J. Biol. Chem., **278**, 23714-23719 (2003).
11. Detection of protein-protein interactions on SiO₂/Si surfaces by spectroscopic ellipsometry.
S. Kodera, T. Okajima, H. Iwabuki, D. Kitaguchi, S. Kuroda, T. Yoshinobu, K. Tanizawa, M. Futai, and H. Iwasaki
Anal. Biochem., **321**, 65-70 (2003).
12. Chemical and Kinetic Reaction Mechanisms of Quinohemoprotein Amine Dehydrogenase from *Paracoccus denitrificans*.
D. Sun, K. Ono, T. Okajima, K. Tanizawa, M. Uchida, Y. Yamamoto, F. S. Mathews, and V.L. Davidson
Biochemistry, **42**, 10896-10903 (2003).
13. Stereochemistry of 2-Phenylethylamine Oxidation Catalyzed by Bacterial Copper Amine Oxidase.
M. Uchida, A. Ohtani, N. Kohyama, T. Okajima, K. Tanizawa, and Y. Yamamoto
Biosci. Biotechnol. Biochem., **67**, 2664-2667 (2003).

解説・総説

1. ペプチド・ビルトイン型キノン補酵素研究の新展開

岡島俊英、谷澤克行

蛋白質核酸酵素、2003、48 巻、740-746

2. Role of Copper Ion in Bacterial Copper Amine Oxidase: Spectroscopic and Crystallographic Studies of Metal-substituted Enzymes

T. Okajima

Annual Report of Osaka University, 2002-2003, Vol. 4, p54.

国際学会

1. Subunit rotation of ATPase synthase embedded in membranes: a or b subunit rotation relative to the c subunit ring.

M. Futai, Experimental Biology 2003 Annual Meeting, April 11-15, 2003, San Francisco, U.S.A.

2. Diversity of V-ATPase: from lysosome to resorption lacuna of osteoclast.

M. Futai, Gordon Research Conference: Molecular and Cellular Bioenergetics, Jun 22-27, 2003, Boston, U.S.A.

3. Mutational and Crystallographic Investigation of the Role of Aspartate 298 in the Catalysis of Bacterial Copper Amine Oxidase.

T. Okajima, Y.-C. Chiu, M. Uchida, Y. Yamamoto, H. Hayashi, and K. Tanizawa

17th Annual Symposium of the Protein Society, July 26-30, 2003, Boston, U. S. A.

国内学会

1. A diverse proton pump V-ATPase: from lysosome, osteoclast to acrosome.

Ge-Hong Sun-Wada, T. Toyomura, Y. Murata, Y. Wada, and M. Futai

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

2. V-ATPase with $\alpha 3$ isoform is localized to the secretory vesicle in pancreatic HC 9 cell.

T. Toyomura, Ge-Hong Sun-Wada, Y. Wada, and M. Futai

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

3. Presence of a unique proton pumping ATPase in mouse kidney.

Y. Murata, Ge-Hong Sun-Wada, Y. Wada, and M. Futai
第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

4. Subunit rotation of ATP synthase embedded in membranes.

K. Nishio, H. Hosokawa, A. Iwamoto-Kihara, A. Yamamoto, Y. Wada, and M. Futai
第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

5. 多彩なプロトンポンプ V-ATPase の機能発現：リソソーム、破骨細胞からアクロソームまで

村田佳子、豊村隆男、孫戈虹、和田洋、二井將光
日本生体エネルギー研究会、第 29 回討論会「膜と輸送とエネルギーと」、2003 年 12 月 15-17 日

6. *Arthrobacter globiformis* 由来銅アミンオキシダーゼ反応における立体選択性

大谷晃文、内田真由美、岡島俊英、谷澤克行、山本行男
日本農芸化学会 2003 年度大会 藤沢、2003 年 3 月 31—4 月 3 日

7. 銅アミン酸化酵素の触媒塩基変異体を用いた還元的半反応中間体の構造解析

邱彦成、岡島俊英、内田真由美、山本行男、林秀行、黒田俊一、谷澤克行
蛋白科学会第 3 回年会 札幌、2003 年 6 月 23 日—25 日

8. 神経軸索誘導関連タンパク質 FEZ1 の PC12 細胞における役割

藤田敏次、立松健司、岡島俊英、谷澤克行、黒田俊一
第 50 回日本生化学会近畿支部例会 大阪、2003 年 5 月 31 日

9. 光解離性修飾基導入によるプラスチシアニンの折り畳みの制御

廣田俊、藤本ゆかり、片桐徳子、馬殿直樹、寺嶋正秀、岡島俊英、高倍昭洋、舟崎紀昭、渡辺芳人

日本化学会生体機能関連化学部会(第 18 回)・バイオテクノロジー部会(第 7 回)合同シンポジウム プログラム 熊本、2003 年 10 月 12 日—13 日

10. *Arthrobacter globiformis* 由来銅含有アミン酸化酵素の基質複合体の X 線結晶構造解析

藤谷浩治、岡島俊英、谷澤克行、山口宏
日本結晶学会平成 15 年度年会 熊本、2003 年 12 月 1 日—2 日

11. Biological activity of thrombospondin 1-like proteins NELL1 and NELL2

Nobuyuki Bokui, Kenji Tatematsu, Toshihide Okajima, Katsuyuki Tanizawa

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

12. Characterization of FEZ2 protein, a homolog of an axonal guidance protein FEZ1

Junko Ikuta, Toshitsugu Fujita, Toshihide Okajima, Kenji Tatematsu, Katsuyuki Tanizawa, Shun'ichi Kuroda

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

13. Biological significance of the ENH1-PKCe-PKD1 complex in cardiac hypertrophy

Miki Iwata, Kenji Tatematsu, Toshihide Okajima, Katsuyuki Tanizawa, Shun'ichi Kuroda

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

14. Determination of phosphorylation sites of a RING-IBR protein RBCK1 and its alternative splicing variant RBCK2 by ESI TOF/MS

Nobuo Yoshimoto, Kenji Tatematsu, Toshihide Okajima, Katsuyuki Tanizawa, Shun'ichi Kuroda

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

15. Involvement of a hypothetical [Fe-S]-binding protein in the biosynthesis of quinoxaline hemoprotein amine dehydrogenase

Kazutoshi Ono, Toshihide Okajima, Depang Sun, Victor L. Davidson, Kenji Tatematsu, Shun'ichi Kuroda, Katsuyuki Tanizawa

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

16. Interaction of RING-IBR protein RBCK1 with CBP and PML in nuclear body

Kenji Tatematsu, Nobuo Yoshimoto, Toshihide Okajima, Katsuyuki Tanizawa, Shun'ichi Kuroda

第 76 回日本生化学会大会 横浜、2003 年 10 月 15-18 日

科研費、助成金等

1. 二井 将光

科学研究費・特定領域研究（2）

「生物ナノ・モータープロトンポンプATPaseの作動機構」

2. 二井 将光

科学研究費・基盤研究（A）

「ATP合成酵素：サブユニットの複合体の回転を伴う反応機構」

3. 二井 將光

科学技術振興機構：戦略的創造研究推進事業「ソフトナノマシーン等の高次機能複合体の構築と利用」

高効率ナノモーターとしてのプロトンポンプの分子機構解明

4. 岡島 俊英

科学研究費・基盤研究（C）（2）

「ビルトイン型キノン補酵素生成機構の解明と複合型触媒抗体への応用」

特許

該当なし

学会活動

ナノバイオデバイス分野

二井 將光

所属学会：日本生化学会、日本薬学会、米国生化学・分子生物学会、
米国細菌学会 他

学会活動： 第 76 回 日本生化学会大会会頭
Arch. Biochem. Biophys. (USA, 編集委員)
J. Bioenerg. Biomemb. (USA, 編集委員)
J. Biol. Chem. (USA, 編集委員)
Biological Chemistry (Germany, 編集員)

岡島 俊英

所属学会：日本生化学会、日本蛋白科学会、日本農芸化学会、
米国蛋白質学会

学会活動： 第 76 回 日本生化学会大会組織委員

共同研究

1. 「銅含有アミン酸化酵素の構造機能解析」

谷澤 克行（大阪大学産業科学研究所）、山口 宏（関西学院大学）、
山本 育男（京都大学大学院）、林 秀行（大阪医科大学）、廣田 俊（京都薬科大学）

2. 「機能性抗体分子の開発」

古川 功治（産業技術総合研究所）

3. 「キノヘムプロテイン・アミン酸化酵素の補酵素生成機構の解明」

谷澤 克行（大阪大学産業科学研究所）、V. Davidson（Univ. of Mississippi, USA）、
S. Mathews(Washington Univ.)

4. 「分光エリプソメトリーによるバイオセンサーの開発」

吉信 達夫、谷澤 克行、岩崎 裕（大阪大学産業科学研究所）

ナノシステム設計分野

平成15年4月1日～6月30日

客員教授 高尾 正敏

私は、1968年に大阪大学基礎工学部に入学して以来、77年に工学博士の学位を授与され、同年松下電器へ入社し、固体物理をベースにした電子材料開発を10数年行いました。開発テーマは現在DVCに用いられている金属蒸着型磁気テープに関するものと、これも現在DVDレコーダーに用いられている相変化型光記録材料に関するものです。その後ここ10数年は松下の本社研究所や、本社経営企画室で研究開発のマネジメントに携わってきました。最近に興味を持っている固体物理関連の研究テーマは、強相関電子系酸化物材料の応用、電気伝導性の有機材料と金属あるいは、半導体の界面での電子エネルギー構造などです。これらの話題性の高い材料が本当にエレクトロニクス産業になるかどうかを見極めるのが、私のテーマです。これらについて大学の先生方と厳しい議論するのが仕事の一環であり、楽しみでもあります。2003年4月から6月までの3ヶ月間にわたり大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジーセンターの客員教授を勤めまさせて頂き、都合4回エレクトロニクス業界の将来と、さらに企業R&Dの課題についてセミナーを開催し、産学連携のネタを模索いたしました。これを契機に阪大、産研との連携が深まれば幸いと思っております。またこの様な機会を与えて頂いた産研関係者に感謝したいと思っております。



客員助教授

氏名：金崎順一

所属：大阪市立大学大学院工学研究科機械物理専攻

略歴：

昭和60年3月 名古屋大学工学部原子核工学科卒業

昭和62年3月 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士前期課程修了

昭和62年4月 名古屋大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程進学

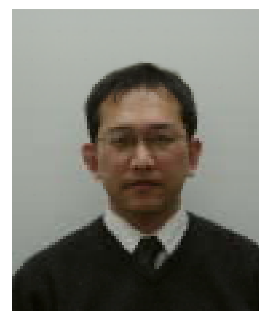
昭和63年8月 名古屋大学理学部物理学科 助手

平成7年4月 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 助手

平成11年10月 大阪市立大学工学部知的材料工学科 助教授 現在に至る

学位 平成6年1月 名古屋大学 博士〔理学〕

専門分野：表面科学、特に、固体表面とレーザー光、電子ビームとの相互作用に関する基礎と応用。最近は、励起状態を介した表面構造変化の組織化による新規表面構造



相の創製とその物性解明を中心とした研究を展開している。
所属学会 日本物理学会、応用物理学会

平成15年7月1日～9月30日

客員教授 玉村 敏昭

[研究内容] 量子ビームによる超微細構造形成における精密制御のための要素技術
の開発研究

[専門分野] リソグラフィ、ナノ加工、半導体素子

[略歴]

1969年 大阪大学工学部応用化学科卒業

1974年 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻卒業

1974～2000年 日本電信電話株式会社（公社）

2000～2002年 NTTエレクトロニクス株式会社 入社

2002年～ 有限会社ナノエフコンサルタント 社長取締役社長

[連絡先] 有限会社 ナノエフコンサルタント

（〒243-0037）神奈川県厚木市毛利台3-35-1



客員助教授

氏名：山田 啓文

所属：京都大学工学研究科電子工学専攻

略歴：

1980年 京都大学理学部物理学科卒業

1982年 京都大学理学部物理学第一専攻
博士前期課程 修了

1984年 通商産業省工業技術院
計量研究所 量子部精密計測研究室

1989年 Stanford 大学 E.L.Ginzton 研究所 客員研究員

1993年 通商産業省工業技術院
産業技術融合領域研究所 アトムテクノロジー研究体

1996年 京都大学工学研究科電子工学専攻 助教授



学位：平成6年6月 東京大学 博士（工学）

専門分野：表面界面物性

主な研究テーマ：

分子ナノエレクトロニクス

走査型プローブ顕微鏡を用いた局所電子物性測定法の開発

平成15年10月1日～12月31日

客員教授

氏名：松井 真二

所属：姫路工業大学 高度産業科学技術研究所

略歴：

昭和51年3月 福井大学工学部電子工学科 卒業

昭和53年3月 大阪大学基礎工学部電気工学科
博士前期課程 修了

昭和56年3月 大阪大学基礎工学部電気工学科
博士後期課程 修了

昭和46年4月 大阪市技術職員

昭和56年4月 日本電気（株）マイクロエレクトロニクス研究所 主任研究員

昭和58年4月 日本電気（株）基礎研究所 主任研究員

昭和60年4月 日本電気（株）基礎研究所 研究主任

昭和62年7月 日本電気（株）基礎研究所 研究課長

平成4年7月 日本電気（株）基礎研究所 担当部長

平成9年4月 （株）半導体先端テクノロジーズ出向
基盤技術研究部 副部長

平成10年12月 姫路工業大学 高度産業科学技術研究所 教授 現在に至る



学位：昭和56年3月 大阪大学 工学博士

専門分野：ナノテクノロジー

所属学会：応用物理学会、放射光学会、Materials Research Community

客員助教授 宮本良之

私は、1981年に阪大基礎工学部に入学し、1987年に張紀久夫教授の指導の下に修士を終了し、NEC 基礎研究所に入社いたしました。NEC では、現、筑波大学教授の押山淳博士の指導の下で、第一原理計算を始め、その後1991年に論文博士を取得しました。

1993年から1995年のあいだ、カリフォルニア州立大学バークリー校の M. L. Cohen S. G. Louie 両教授のもとで客員研究員として過ごし、カーボンナノチューブの理論と設計の研究を始めました。1995年からはNEC 基礎研究所に復帰し、1998年から現、東大物性研究所助教授の杉野修博士とともに、時間依存密度汎関数理論の励起状態ダイナミクスへの応用の研究を始め、半導体からナノチューブなど多岐にわたる材料の、励起反応設計の研究を行っています。

阪大産研に客員助教授として滞在の間は、独立行政法人化を「自分たちの時代がついに来た！」とポジティブに捕らえておられる教授陣の皆様や、「阪大スピリッツ」をもとに元気に研究されている学生の皆様に触れ、私自身も「民間企業で基礎研究を



行う希少価値のある研究者」であることを見出すことができまして、大変有意義な時間をすごすことができました。この滞在をきっかけに、今後も共同研究ができる機会があると思いますのでよろしくお願いいたします。

平成16年1月1日～3月31日

客員教授

入江 正浩（いりえ まさひろ）

現職 九州大学教授 大学院工学研究科



昭和19年生まれ。

昭和37年 京都大学工学部高分子化学科卒業

昭和41年京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻
修士課程 修了

昭和43年京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士課程退学

昭和43年北海道大学助手（工学部）

昭和48年大阪大学助手（産業科学研究所）

昭和49年大阪大学講師（産業科学研究所）

昭和53年大阪大学助教授（産業科学研究所）

昭和63年九州大学教授（機能物質科学研究所）

平成 8年九州大学教授（工学部）

平成11年九州大学教授（大学院工学研究科）

受賞

昭和63年高分子学会賞

平成 4年光メモリシンポジウム論文賞

平成 5年光化学協会賞

平成 7年ダ・ヴィンチ賞（フランス）

代表的論文

A Digital Fluorescent Molecular Photoswitch, *Nature.*, **420**, 759-760 (2002). Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation, *Science*, **291**, 1769-1772 (2001). Photochromism of 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene in a single-crystalline phase. Conrotatory thermal cycloreversion of the closed-ring isomer, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12135-12141 (2000).

客員助教授 青木 康

[研究内容] ナノファブリケーションにおいて重要な量子ビームとレーザーの高度な利用に関する研究を行い、ナノファブリケーション基礎過程の解明を行った。

[専門分野] イオンビーム物理及び化学、放射線・光計測、放射線化学

[略歴]

1982 年 東京大学工学部原子力工学科

1987年 東京大学大学院工学系研究科原子力工学専攻博士課程修了

1987～1998 年 日本原子力研究所高崎研究所 研究員・副主任研究員

1998 年～現在 住友重機械工業株式会社技術開発センターオプトロニクスグループグループリーダー

[連絡先] 〒188 - 8585 東京都西東京市谷戸町 2 - 1 - 1



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研究分野



吉田 陽一 (よしだよういち)

所属

産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター
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

専門分野

量子ビーム化学、加速器科学

(略歴)

昭和 32.4	生まれ
昭和 57.3	東京大学工学部原子力工学科卒業
昭和 59.3	東京大学大学院工学系研究科原子力工学専攻修士課程修了
昭和 62.3	東京大学大学院工学系研究科原子力工学専攻博士課程修了
昭和 62.4	アメリカミネソタ州立大学助手化学科
昭和 63.5	東京大学助手工学部
平成 5.9	大阪大学助手産業科学研究所
平成 7.6	大阪大学助教授産業科学研究所
平成 14.12	大阪大学教授産業科学研究所

(研究内容)

量子ビームによる極限ナノファブリケーションの確立が目標です。これは、半導体の微細加工寸法を現在の10分の1以下にする次世代の技術ですが、早急に解決すべき多くの問題に直面しています。量子ビーム誘起反応の時間・空間反応解析と呼ばれる手法を駆使して。それらの解決を図る予定です。現在、加速器の性能向上に伴い、アト秒・フェムト秒と呼ばれる時間領域の現象を探索する計画が進行中です。これにより、全く新しい世界が開けることと確信しております。

(家庭・趣味)

妻と一女一男。最近、運動不足なので、スキーやソフトボールに力を入れようかと思っています。



楊 金峰（やんじんふえん）

所属

産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター
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

専門分野

加速器科学、量子ビーム科学、素粒子物理

（略歴）

- 1966.2 中国江西省生まれ
- 1987.7 中国・天津大学工学部化学工学科卒業
- 1991.9 中国科学院上海原子核研究所・研究員
- 1993.9 東京大学大学院工学研究科原子力工学専攻修士課程修了
- 1997.3 東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了
- 2003.3 住友重機械工業株式会社技術開発センター・研究員
- 2003.4 大阪大学産業科学研究所・助手 ～現在に至る

現在の研究テーマ：

- ✓ レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックの開発
- ✓ フェムト秒・アト秒電子ビームの発生と応用研究
- ✓ 極限ナノファブリケーションの研究

学生：

- | | |
|-------|------------------|
| 竹谷 考司 | 工学研究科原子力工学専攻（M2） |
| 友定 寛 | 工学研究科原子力工学専攻（M1） |
| 島田 巧 | 工学研究科原子力工学専攻（M1） |
| 藤井 崇弘 | 工学研究科原子力工学専攻（M1） |
| 菅 晃一 | 工学部原子力工学科（B4） |

研究概要

時間空間反応解析と極限ナノファブリケーション

1. 極限ナノファブリケーション

現在のロードマップによれば、90 nm までの半導体の微細加工は、ArF エキシマーレーザー (193 nm) を利用したリソグラフィ技術を利用して行われる。90 nm から 65 nm までは、より短波長の F2 エキシマーレーザー (157 nm) の使用が予定されており、そのプロセスの開発が進められている。しかしながら、光による微細加工の解像度の向上はそろそろ限界に達しており、65 nm 以下の微細加工では、光に代わって波長の制限のない電子線やX線等の量子ビームが使用されることになる。

現在、電子線・X線による量産プロセスのために、レジスト感度や解像度等に関して早急に解決すべき問題が山積しており、その克服のために多くの研究が精力的に進められている。しかし、解像度が 30 nm 以下になると、今まで考慮されてこなかった新しい問題が発生すると予想している。レジスト反応を例にとると、電子線やX線による反応の出発点は分子のイオン化であり、光（レーザー）の励起とは反応過程が異なる。電子線やX線は低 LET 放射線に分類され、そのイオン化はスパークモデルで説明される。すなわち、量子ビームと呼ばれるX線や電子線の物質に及ぼす化学的影響は、二次電子によるイオン化の影響が大部分であり、その意味では、X線と電子線の効果はほぼ同じと考えてよい。レーザー光励起の場合、レジスト内の酸発生剤を直接的に励起し、酸を発生させる。その後熱を加えることにより連鎖反応をひき起こさせる。一方、量子ビームは、直接的に酸発生剤に作用することではなく、レジストマトリックスをイオン化する。その際、放出された電子が酸発生剤と反応し、酸が生成する（図1）。従って、量子ビームが作用した場所から離れた所に酸が生成する。この距離は、スパークとよばれる領域にほぼ等しいことが今までの研究で明らかにしてきた。この距離が大きければ、必要とする解像度が得られないことになる。例えば、30 nm ナノファブリケーションで求められる解像度の精度は約 2~3 nm であるが、一方、スパークサイズは 6 nm 程度であることがこれまでの研究により明らかになっており、このままでは、目的の解像度が得られない結果となってしまう。極限ナノファブリケーションを実現するためには、スパーク効果の問題を解決する必要がある。現在、その方法として、①スパークサイズを制御するか、②スパークサイズに影響されない反応系を開発するとの二つの方法が考えられる。これらの問題を克服するためには、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、この問題に対応する必要がある。

そこで、フェムト秒パルスラジオリシスを開発し、ナノ空間反応解析を行うことにより問題解決を図る。ナノ空間解析法とは、サブピコ秒・ピコ秒領域の反応の時間情報から、ナノ空間における反応活性種の位置情報を得る方法であり、この方法によ

り微細加工の精度を決める反応機構の解明を行うことができる。また、時間分解分光としては、初めての時間領域に突入することになり、このシステムを活用することにより、ナノ空間解析法における時間情報を、これまでのサブピコ秒・ピコ秒領域からフェムト秒以下の領域に拡大することが可能になる。将来的には、フェムト秒以下（アト秒）の時間分解能を目指している。これにより得られるナ

ノ空間情報の精度がさらに向上し、電子線・X線用レジスト中での反応機構が明確にできるため、解像度に関する詳細な議論が初めて可能になる。研究の方向としては、これまで困難と思われてきたスパーサイズの制御や、スパーサイズに影響されないレジスト反応系の開発を行い、解像度の向上に寄与する予定である。

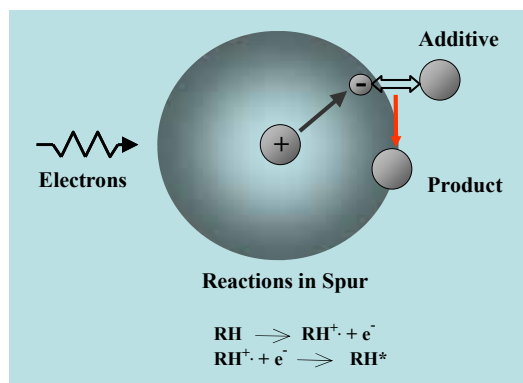


図1 ナノ空間の反応

2. フェムト秒パルスラジオリシスの研究

パルスラジオリシスは、量子ビーム誘起による初期反応や超高速現象の解明にとって最も重要な手段の一つである。現在、パルスラジオリシスの時間分解能がサブピコ秒領域までに到達しており、放射線初期過程に関する重要な知見が得られている。我々は、フェムト秒領域の反応の時間情報からナノ空間における反応活性種の位置情報を得るために、フェムト秒時間分解能を有するパルスラジオリシスの開発を行っている。図2に、現在開発中のフェムト秒パルスラジオリシス装置の概要を示す。本システムでは、低エミッタンスフェムト秒電子パルスビーム発生には、レーザーフォトカソード RF 電子銃、S-バンドライナックと磁気パルス圧縮装置が用いられ、フェムト秒領域の反応や現象の測定のために、フェムト秒 Ti:sapphire レーザーを利用している。従来の L-バンドライナックを比べ、本システムでは電子線パルス長が数十フェムト秒までに圧縮でき、また低エミッタンスのため高輝度になる。従って、高 S/N 光吸収分光の実現が期待できる。また、レーザーフォトカソード RF 電子銃を利用しているため、電子線パルスと分析光パルスが高精度で時間同期でき、時間ジッターによるパルスラジオリシス時間分解能の劣化を減らすことも期待できる。以下に、現在開発しているフェムト秒パルスラジオリシスの装置について述べる。

本システムでは、低エミッタンス電子ビームの発生には、1.6 セルの加速空洞で構成された最先端 S-バンドフォトカソード RF 電子銃を採用されている。電子発生用の光カソードの材質は無酸素銅を用いられている。光カソードの光源としては、全固体ピコ秒レーザーを用いた。本レーザーは、モードロック Nd:YLF 発振器、再生増幅器と波長変換器により構成される。発振器の周波数は、電子線発生と加速用の 2856MHzRF を 1/36 に分周した 79.3MHzRF と位相ロックされている。再生増幅器から出力エネルギー 3mJ まで増幅された光パルスは、非線形結晶によって 4 倍波

(262nm) を発生し、カソードに照射される。RF 電子銃から発生した電子ビームのエネルギー (4MeV) が低いため、ビーム輸送中空間電荷効果によるエミッタンスの増大を生じる。これに対しては、電子銃出口にソレノイド磁石を取り付けられ、ソレノイド磁場強度を最適化し、空間電荷効果によるエミッタンスの増大を補正している。

電子ビーム加速用のライナックは、長さ 2m の S-バンド進行波型ライナックを採用している。ライナックと RF 電子銃には、同一クライストロンから 2 分配された RF がそれぞれ供給される。ライナックと RF 電子銃に供給される RF ピークパワーはそれぞれ 25MW と 10MW であり、運転繰り返しは 10Hz である。ライナックの RF 位相調整は、ハイパワー RF 伝送ラインに取り付けたフェーズシフターによって行う。ライナックでは、電子ビームを加速するとともに、RF 位相調整により電子パルスがエネルギー変調される。電子ビームを安定化させるためには、クライストロン出力の安定化と、RF 電子銃とライナックの温度安定化が必要である。そのため、クライストロンのパルス電源には、PFN を 10 段に採用し、充電電源を安定化させることにより出力パルス電圧の安定度を 0.2% 以内に抑えた。RF 電子銃とライナックの温度安定化については、高精度冷却装置を導入した。加速空洞の温度制御を 0.1°C 以内に抑えた。

フェムト秒電子パルス発生には、2 台の 45° 偏向磁石と 4 台の四極電磁石から構成された磁気パルス圧縮システムを用いている (図 2 に示す)。すなわち、ライナックでエネルギー変調された電子パルスが磁気パルス圧縮システムを通過させることによってエネルギー違い電子の軌道長の差を利用してパルスを圧縮する。磁気パルス圧縮法によって圧縮されたパルスの幅は、入力ビームのエミッタンスとエネルギー分散に依存している。阪大産研では、磁気パルス圧縮法を用いて L-バンドライナックから発生した電子パルス圧縮実験を行った。L-バンドライナックから発生したエネルギー 19.1MeV、規格化エミッタンス 100mm-mrad、パルス幅 6.6ps の電子パルスを 850fs に圧縮することに成功した。本システムでは、レーザーフォトカソード RF 電子銃を利用しているため、L-バンドライナックに比べてビームのエミッタンスが 1/100 まで改善でき、シミュレーションにより本システムでは電子パルスの圧縮は数十フェムト秒まで可能である。

分析光としてチタンサファイアレーザーから発生したフェムト秒光パルスを用いている。本レーザーは、チタンサファイアレーザー発振器、パルスセレクトと再生増幅器から構成されている。発振器の周波数は、RF 電子銃用レーザーと同様に電子線加速用の 2856MHz の RF を 1/36 に分周した 79.3MHz RF と高精度で同期されている。また、パルス切り出しのポッケルセルにも 79.3MHz RF と同期したトリガーを供給している。再生増幅器の下流側に OPO を取り付け、出力パルス波長が可変となっており、異なった波長での過渡吸収の測定が可能となる。また、電子線パルスとレーザーパルスの間の時間ジッターによる時間分解能の劣化に対しては、従来開発したフェムト秒ストリークカメラを用いた時間ジッター補正法を取り込んだ。

フェムト秒時間分解能のパルスラジオリシスを実現するためには、サンプル中での光と電子が通過する速度の違いによる時間分解能の劣化の防止が必要である。たとえば、1mmの水サンプルを利用すると、水の屈折率はおよそ2程度であるからサンプル中での光の速度は電子線の速度の半分程度になり、両者の速度差に起因する時間分解能の劣化は、3psとなる。逆に数十フェムト秒の時間分解能を得るためには、10ミクロン程度の厚さのサンプルセルを使用する必要がある。一方、測定したい時間分解光吸収の強度は、電子ビームによって生成された活性種の濃度とサンプルセル中での分析光の光路長に比例する。活性種の濃度は、電子ビームの電荷密度に依存するが、10ミクロンの光路長では、いかにレーザーフォトカソード電子銃ライナックの電荷密度が大きいとはいえ、吸収測定は不可能である。この問題を解決するために、本システムでは、斜め入射法と呼ばれる方式を開発した。これは、電子線パルスと光パルスを屈折率に応じて角度をつけてサンプルに入射する方法である。その際に、磁気パルス圧縮器で電子線パルスの波面を光パルスと同じになるように調整を行う。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。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。

3. アト秒パルスラジオリシスの研究

極限ナノファブリケーションでは、レジストにおけるスパー内反応を制御する必要がある。アト秒パルスラジオリシスを実現すれば、アト秒・フェムト秒領域の現象を測定することにより、放射線化学初期過程の本当の出発点から現象を追跡できるようになり、物理過程と化学過程を完全につなぐことになる。アト秒パルスラジオリシスの研究は、極限なファブリケーションにとって非常に重要なものとなる。そこで、アト秒パルスラジオリシスをどのように実現するか検討を行った。

アト秒パルスラジオリシスを実現するには、アト秒電子パルスとアト秒分析光パルスが必要であり、電子パルスと分析光パルスをアト秒時間精度で同期する必要がある。

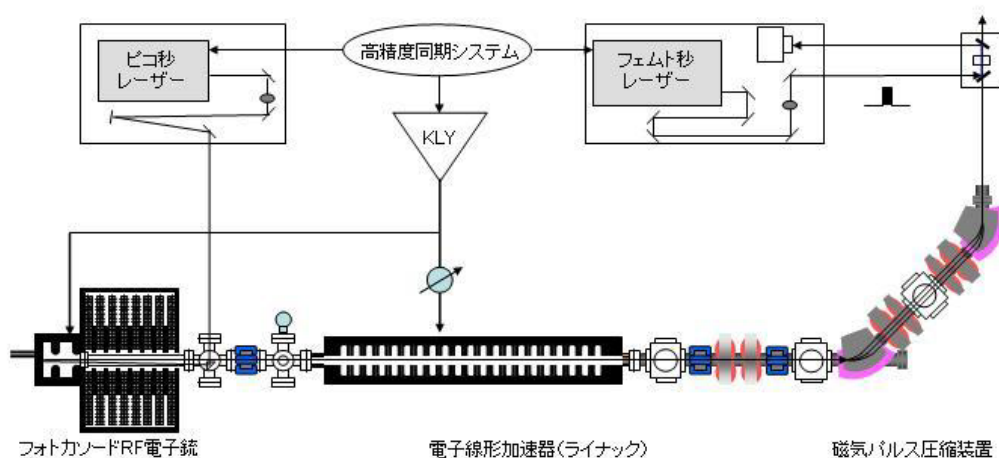


図2 新規フェムト秒パルスラジオリシス装置

る。そこで、我々は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方法を検討している。すなわち、現在開発しているレーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックを利用し、ダブル入射光学系を用いてカソードに照射するレーザー光パルスを2つに分ける。その2つレーザー光パルスを約1mmずれたカソード面に照射することによりダブル電子パルスが生成され、その後、ライナックで加速され、磁気パルス圧縮装置を用いて圧縮される。圧縮された一番目の電子パルスを光に変換し、分析光パルスとして利用する。励起パルスとしては、次の電子パルスを利用する。

ダブル電子パルスの時間差調整はダブル入射光学系に取り付けられた光学遅延回路を用いてダブルレーザー光パルスのタイミング調整により行われるため、時間ジッターは電子加速の RF 位相変動だけで決められる。したがって、RF 位相を安定化することにより、分析パルスと励起パルスの時間ジッターが最小限に抑えられる。

また、分析光パルスの生成には電子線のコヒーレント放射を利用しているため、アト秒又はフェムト秒電子線パルスが生成するチェレンコフ光は、コヒーレントチェレンコフ光となる。一般のチェレンコフ光の強度はパルス内の電子数に比例するが、コヒーレントチェレンコフ光は、電子数の2乗に比例する。従って、レーザー以上の大強度の分析光パルスが得られる。今年度には、ダブル入射光学系、ダブル電子パルス発生と圧縮システム、電子ビーム測定系を構築し、動作確認を行った。来年度から、ダブル電子パルス発生の実験を行い、ツインライナックにおけるパルスラジオリシスの実験を行う予定である。

4. ハロカーボンのジェミニートイオン再結合の研究

電子線が液体溶媒中に入射すると、イオン化によってカチオンラジカルと電子が生成される。イオン化の後、電子は周りの溶媒分子と相互作用することによって、その運動エネルギーを失い、やがてフェムト秒の時間スケールで熱平衡化する。その後、電子およびカチオンラジカルは拡散とクーロン力によって移動する。液体アルカンのように比誘電率が小さい溶媒中では、クーロン力が長距離まで及ぶので、電子は時間の経過とともに、大部分が親カチオンと再結合反応する。この反応はジェミニートイ

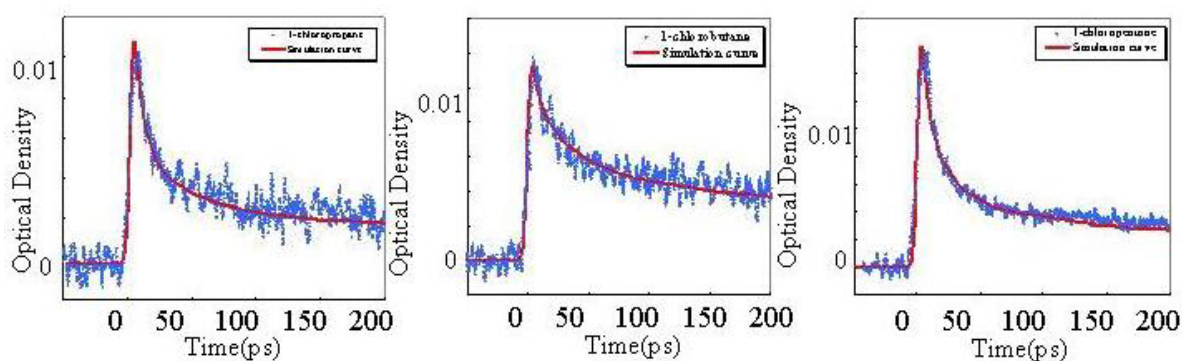


図3 ハロカーボンの過渡吸収時間プロファイル

オン再結合と呼ばれ、放射線化学初期過程として重要な反応の一つであり、極限ナノファブ리케이션における新しい反応系を構築する上で重要な情報を与える。

そこで、我々はサブピコ秒パルスラジオリシス法を用いて電子捕捉剤として使用されているクロロプロパン (C_3H_7Cl)、クロロブタン (C_4H_9Cl)、クロロペンタン ($C_5H_{11}Cl$) 等のハロカーボンのジェミネートイオン再結合の研究を行った。最近、これらのハロカーボンが、イオン化後の電子の減速過程に影響を及ぼす可能性、即ち、スパーサイズが変化することを指摘した。我々は、サブピコ秒パルスラジオリシスにより波長 790nm でハロカーボンの過渡吸収時間プロファイルの測定を行った (図 3 に示す)。波長 790nm の赤外領域においては図に示すように極めて減衰速度の速い吸収を観測した。ジェミネートイオン再結合を表す拡散理論に基づいた Smoluchowski 方程式を用いて解析を行い、ハロカーボンにおいて Cl^- の拡散定数と電子の初期分布距離を見積った。ハロカーボン中の電子の初期分布距離は、ドデカンやほかの一般的なアルカン中の電子の初期分布距離 (6nm) より短く、1~2nm であることが分かった。理由の 1 つとしては、電子が熱化前にハロカーボンと反応することが考えられる。このことより初期分布距離が短いことを利用すれば、ナノファブ리케이션における空間分解能向上に貢献できる可能性が考えられる。

	Cl^- の拡散定数 (cm^2/s)	初期分布距離 (nm)
1-クロロプロパン (C_3H_7Cl)、	4.0×10^{-4}	0.98
1-クロロブタン (C_4H_9Cl)、	3.0×10^{-4}	2.2
1-クロロペンタン ($C_5H_{11}Cl$)	2.2×10^{-4}	1.0

論文

1) Subpicosecond Pulse Radiolysis Study of Geminate Ion Recombination in Liquid Benzene
K. Okamoto, A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa
Chem. Lett., 32, 834-835(2003).

2) Spatial Beam Profiles of Femtosecond X-ray Pulses Generated by Laser Compton Scattering from a Low-emittance Electron Beam
M. Yorozu, J. Yang, Y. Okada, T. Yanagida, F. Sakai, S. Ito, and A. Endo
Appl. Phys., B76, 293-297 (2003).

3) Quantum Efficiencies of Mg Photocathode under Illumination with 3rd and 4th Harmonics Nd:LiYF₄ Laser Light in RF Gun
T. Nakajyo, J. Yang, F. Sakai, and Y. Aoki
Jpn. J. Appl. Phys., 42, 1470-1474 (2003).

4) Adjacent Effect on Positive Charge Transfer from Radical Cation of n-Dodecane to Scavenger Studied by Picosecond Pulse Radiolysis, Statistical Model, and Monte Carlo Simulation
A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa
J. Phys. Chem., 2003, in press.

国際会議

1) Femtosecond Pulse Radiolysis for Nanofabrication
Y. Yoshida
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan

2) Control of Spur Size in Material for Nano-fabrication: Study of Primary Process of Radiation Chemistry of Halocarbon by using Subpicosecond Pulse Radiolysis
K. Takeya, K. Kan, H. Tomosada, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan

3) A new femtosecond pulse radiolysis for reaction analysis in nano-space
H. Tomosada, K. Kan, K. Takeya, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan

4) Development of a Femtosecond Electron Photocathode Linac for Nanoscience and Nanotechnology

J. Yang, K. Kan, H. Tomosada, K. Takeya, T. Yamamoto, T. Kozawa, Y. Honda, Y. Yoshida, and S. Tagawa

International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan

5) Application of Positron for the Nano-structural analysis of Polymers

T. Shimada, Y. Honda, M. Tashiro, Y. Terashima, T. Fujii, Y. Yoshida, S. Tagawa, and G. Isoyama

International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan

6) The Relation between Spatial Resolution and Reaction Mechanism of Chemically Amplified Resists for Electron Beam Lithography

T. Kozawa, A. Saeki, A. Nakano, Y. Yoshida, and S. Tagawa

International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan.

7) Development of a Femtosecond Electron Photocathode Linac for Nanoscience and Nanotechnology

J. Yang, K. Kan, H. Tomosada, K. Takeya, T. Yamamoto, T. Kozawa, Y. Honda, Y. Yoshida, and S. Tagawa

7th SANKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology and Material Science, Jan. 13-14, 2003, Osaka, Japan

8) Study of Primary Process of Radiation Chemistry of Halocarbon by using Subpicosecond Pulse Radiolysis: Control of Spur Size in Material for Nano-fabrication

K. Takeya, K. Kan, H. Tomosada, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida, and S. Tagawa

7th SANKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology and Material Science, Jan. 13-14, 2003, Osaka, Japan

国内会議

1) 阪大産研電子ライナックの現状

田川精一、加藤龍好、楊金峰、山本保、誉田義英、古澤孝弘、柏木 茂、吉田陽一、磯山悟朗

第28回リニアック技術研究会、2003、東海

2) 阪大産研Lバンドライナックの改造と性能評価

加藤龍好、磯山悟朗、柏木 茂、山本保、吉田陽一、誉田義英、古澤孝弘、田川精一
第28回リニアック技術研究会、2003、東海

3) フォトカソードRF電子銃を用いたフェムト秒電子パルスの発生とパルスラジオリシス

楊金峰、友定寛、竹谷考司、山本保、古澤孝弘、誉田義英、吉田陽一、田川精一
第28回リニアック技術研究会、2003、東海

4) フェムト秒電子ライナック用高精度制御システムの開発

竹谷考司、友定寛、楊金峰、山本保、誉田義英、吉田陽一、田川精一
第28回リニアック技術研究会、2003、東海

5) フェムト秒電子パルスを用いた新しいパルスラジオリシスシステムの開発

友定寛、竹谷考司、楊金峰、山本保、古澤孝弘、誉田義英、吉田陽一、田川精一
第28回リニアック技術研究会、2003、東海

6) 阪大産研Lバンドライナックの改造と現状

加藤龍好、磯山悟朗、柏木 茂、山本保、末峰昌二、吉田陽一、誉田義英、古澤孝弘、
関修平、田川精一
第46回放射線科学討論会、2003、箱根

7) サブピコ秒パルスラジオリシスを用いた液体ベンゼン誘導体中の過渡吸収

岡本一将、佐伯昭紀、古澤孝弘、吉田陽一、田川精一
第46回放射線科学討論会、2003、箱根

8) パルスラジオリシス法によるポリシラン上の正孔挙動と側鎖基の影響

関修平、川口友世、岡本一将、佐伯昭紀、古澤孝弘、吉田陽一、田川精一
第46回放射線科学討論会、2003、箱根

9) 光吸収分光重イオンビームパルスラジオリシス

吉田陽一、田口光正、楊 金峰、関修平、古澤孝弘、田川精一、柴田裕実、南波秀樹、
小嶋拓治
第46回放射線科学討論会、2003、箱根

10) 阪大産研フェムト秒電子ライナックとフェムト秒パルスラジオリシス

楊 金峰、友定 寛、竹谷考司、山本 保、誉田義英、古澤孝弘、吉田陽一、田川精一

第46回放射線科学討論会、2003、箱根

11) サブピコ秒パルスラジオリシスによるハロカーボンのジェミネートイオン再結合の測定

竹谷考司、友定寛、佐伯昭紀、楊金峰、古澤孝弘、山本保、誉田義英、吉田陽一、田川精一

第46回放射線科学討論会、2003、箱根

12) メタノール溶媒和電子生成過程における電子捕捉反応の研究

古澤孝弘、佐伯昭紀、岡本一将、関 修平、吉田陽一、田川精一

第46回放射線科学討論会、2003、箱根

13) AMOC法による高分子内陽電子の挙動解析

島田巧、誉田義英、木村雄、吉田陽一

日本原子力学会、2003年秋、静岡

14) 阪大産研フェムト秒電子ライナックとフェムト秒パルスラジオリシス

楊 金峰、友定寛、竹谷考司、山本保、誉田義英、古澤孝弘、吉田陽一、田川精一

日本原子力学会、2003年秋、静岡

15) フェムト秒電子ライナックの制御とフェムト秒同期システム

竹谷考司、友定寛、楊金峰、山本保、誉田義英、吉田陽一

日本原子力学会、2003年秋、静岡

16) 新しいパルスラジオリシスシステムの開発

友定寛、竹谷考司、楊金峰、古澤孝弘、吉田陽一、田川精一

日本原子力学会、2003年秋、静岡

17) イオンビームパルスラジオリシス法による中間活性種の挙動の解明

吉田陽一、関 修平、田川精一、柴田裕実、南波秀樹、小嶋拓治、田口光正

第12回TIARA研究発表会、2003、高崎

18) ★アト秒電子パルスの発生とアト秒サイエンス

吉田陽一

第2回先端加速器研究会、2003、つくば

19) ★高安定・高品質電子源の開発

楊金峰

第1回高周波電子銃研究会、2003、つくば

共同研究

- 1) ナノストラクチャー内放射線誘起反応高時間分解測定
理化学研究所 東京大学
- 2) パルスラジオリシス法を用いた二価ランタノイドの溶液化学的研究
日本原子力研究所 東海研究所
- 3) 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
日本原子力研究所 高崎研究所
- 4) イオンビームによる超微細構造体の形成
日本原子力研究所 高崎研究所
- 5) ナノフォトニック結晶放射光
広島大学
- 6) ピコ秒レーザーとダブル入射光学系の開発
住友重機械工業株式会社技術開発センター
- 7) フォトカソードRF電子銃と高品質電子ビームの開発
住友重機械工業株式会社技術開発センター

科研費、助成金等

吉田陽一

科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))

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
8,500千円

ナノ量子ビーム開発研究分野

磯山悟朗（いそやま ごろう）

略歴

- 1973年 東北大学理学部物理第二学科卒業
- 1978年 東北大学大学院理学研究科原子核理学専攻
博士後期課程修了
- 1978年 日本原子力研究所東海研究所核融合特別研
究生
- 1979年 東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設
助手
- 1989年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所極短紫外光実験施設助教授
- 1994年 大阪大学産業科学研究所教授



専門分野： 加速器物理学

所属学会： 日本物理学会、放射光学会、レーザー学会、放射線安全管理学会

私の専門分野は、加速器科学と、放射光や自由電子レーザーなどの新しい量子ビームの開発研究です。加速器量子ビーム実験室の加速器と、低速陽電子ビームや遠赤外自由電子レーザーなどの高輝度量子ビームの開発研究を通じて、産業科学ナノテクノロジーセンターに貢献したいと思います。

趣味： 身体を動かすこと

誉田義英（ほんだ よしひで）

略歴

- 1981年 名古屋大学理学部物理学科卒業
- 1983年 大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー
工学専攻博士前期課程修了
- 1988年 大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー
工学専攻博士後期課程退学
- 1988年 大阪大学産業科学研究所助手
- 1989年 工学博士（大阪大学）
- 2003年 大阪大学産業科学研究所助教授



専門分野 : 放射線科学
所属学会 : 日本物理学会、応用物理学会、日本原子力学会

木村徳雄（きむら のりお）

略歴

1971年 近畿大学理工学部応用化学科卒業
1971年 大阪大学産業科学研究所、教務職員
1979年 大阪大学産業科学研究所、助手
1996年 博士（工学）（大阪大学）

専門分野 : 物理有機化学、有機薄膜
所属学会 : 日本化学会
趣味 : 山歩き



学生

島田 巧 工学研究科原子力工学専攻M1
藤井崇弘 工学研究科原子力工学専攻M1

研究概要

1. 電子線形加速器の高性能化とナノ量子ビームの研究

加速器量子ビーム実験室の電子線形加速器は、ナノサイエンスやナノテクノロジー分野での基礎研究と応用研究やビーム科学の研究に活発に利用されている。これらの研究を画期的に進展させるために、輝度の高い量子ビームが必要不可欠である。高輝度量子ビームを発生するために用いる電子加速器に高い安定性が要求される。

L バンド電子ライナックは、加速器量子ビーム実験室の主要な装置の一つであり、パルスラジオリシスによるサブピコ秒・ナノメートル領域の時空間反応解析や遠赤外自由電子レーザー（FEL）の研究に利用されている。3 台の RF 空洞から構成されるサブハーモニックバンチャー（SHB）システムを装備して最大電荷量 92 nC の単バンチ電子ビームを発生することが出来る世界有数の性能を持つ加速器であるが、昭和 53 年の完成以来 25 年が経過しており、電源類を中心とする機器の老朽化と、建設以来の時間経過による装置性能の陳腐化が問題になっていた。産業科学ナノテクノロジーセンターの設置を機会にして、この L バンド電子ライナックの大規模な改造と性能向上の作業を進めている。改造の主題は、高い安定性の実現であり、ほとんど全ての電源類を更新する。改造は 2 期に分けて行っている。第 1 期は、加速用 RF パワーを供給するクライストロンと、その高圧電源であるパルスモジュレーター電源、RF パワー伝送路、SHB 電源であり、第 2 期はこれら以外の電源類である。これに加えて、誰もが利用しやすい加速器とするために、計算機制御システムの導入を行っているところである。

2. 陽電子を用いた高分子内自由体積の研究

高分子材料中におけるナノスケールサイズの自由体積は高分子の性質に大きく寄与するため、自由体積サイズや分布を評価することは、高機能高分子材料を設計・製作する上で重要である。多くの高分子材料内では入射陽電子の一部は周囲の電子とともに水素様のポジトロニウム（Ps）と呼ばれる原子を形成する。特にお互いのスピンの平行のものはオルソポジトロニウム（ o -Ps）と呼ばれ、高分子内の自由体積評価に利用されている。

従来から行われてきている陽電子を用いた自由体積評価のための測定法として o -Ps の寿命測定や S パラメーター測定がある。これらの内、 o -Ps の寿命は自由体積を構成する空隙の大きさの評価に用いられているため、特に重要なパラメーターとなっている。一般に o -Ps の寿命はその周辺の電子密度に依存しているため、欠陥等では寿命が長くなる。これまで井戸型ポテンシャル中での o -Ps の消滅時間の計算結果（一部のパラメーターはゼオライトでの実験結果を用いている）を用いて、 o -Ps の寿命から自由体積の大きさ（ここでは自由体積は粒状の空間で構成されていると仮定）の評価がなされてきているが、特に反応性の高い高分子材料内でのポジトロニウムの

消滅過程は、様々な官能基の存在や分子構造の複雑さのためこのような単純なモデルでは考え難い。更に最近では入射陽電子が生成する2次電子が生成されることによる、捕捉電子やラジカル電子の存在が陽電子や o -Ps の消滅過程に大きな影響を及ぼすこともわかってきており、この消滅過程を詳しく調べる事が重要な課題となっている。このような実験では γ 線の検出効率が著しく低下するため、高強度陽電子源が必要である。

本年度は陽電子寿命-Sパラメーター同時測定法 (AMOC) を用いた実験を放射性同位元素を用いて行った。また本年度はRFガン付きSバンドライナック設置に伴い、Sバンドライナック電源系の移設を行ったため、ライナックを利用した実験を行うことができなかった。

2.1 本研究分野における研究課題 (装置開発を中心として)

モデレーターの改良による高強度陽電子ビームの生成

AMOC や同期したドップラー拡がり計測など、同期回路を多く持つ計測法が重要となってきたが、このような測定系では γ 線の検出効率が著しく低下するため、高強度短パルス陽電子ビームが不可欠である。ライナックを用いた陽電子発生では、低速陽電子を生成するための、モデレーターと呼んでいる部分の効率を、如何に上げるかが重要な研究課題である。また、後述する陽電子回折実験を効率よく行うためには、陽電子ビーム径もできるだけ小さいほうがよい。現在使用しているモデレーターは設置後すでに5年以上経過しており、陽電子の発生効率も設置当初に比べ1桁以上下がっている現状であるため、新たに高効率モデレーターの試作を行った。今後、実験を通して数値計算との比較を行っていく予定である。

陽電子ビームを用いたAMOC測定

AMOCとはすでに記したように、消滅ガンマ線のエネルギースペクトルと陽電子 (o -Ps) の寿命を同時に測定し、各寿命成分に対応するエネルギースペクトルを計測する計測法である。パルス化された陽電子ビームを用いて寿命測定を行う場合、高計数効率 (毎秒 1000 カウント程度) を得るために検出器 (BaF_2 シンチレーター) をできるだけ試料に近づけて計測しているが、本計測法では対向して BaF_2 シンチレーターと高純度ゲルマニウム検出器を配置する必要がある、このためチェンバーを含めた改造が必要となる。また、高純度ゲルマニウムに代わり位置検出型のBGOシンチレーターを用いて角相関も寿命と同時測定する方法を準備している。このシステムを用いて官能基の異なる高分子材料における陽電子や o -Ps の消滅過程を調べることで、高分子内のナノ空間構造との関係を見出すことを目的としている。

放射性同位元素 (RI) を用いた陽電子ビームのパルス化

陽電子寿命の測定では一般にタイミングパルスと消滅 γ 線との時間差を測定するため、パルス化された陽電子ビームか β^+ 崩壊を行うRIが線源として用いられてい

る。前者については現在電子ライナックを用いた陽電子ビームラインを用いて実験が行われている。後者については線源を試料ではさみ測定する方法が普通であり、本研究分野においてもこのような方法で測定を行っているが、この場合、陽電子のエネルギーを選択することはできない。そこで陽電子ビームを単色化し、陽電子ビームとした後、チョッパーで短時間のパルスとして切り出す手法を開発中である。電子ライナックを用いた実験は、電子ライナックの運転時間に制限があるのに対し、RIを用いた方法ではこのような制限も無く実用上の利点も多い。

陽電子回折実験系の整備

陽電子回折実験を行うためには高輝度陽電子ビームが必要となる。すでに陽電子ビームの高輝度化の実験は行ってきたが、ビーム径が大きいために輸送効率が悪く、回折実験を行なうまでには至っていない。そこで上記の新しいモデレーターを用いた陽電子ビーム生成を行い、陽電子ビームの高輝度化、及び陽電子回折実験（現在考えているのは反射高エネルギー陽電子回折）を行う予定である。本年度はチェンバーの改造、及びRHEED、AESの設置が完了し、来年度から利用を開始する予定である。

2.2 AMOCを用いたオルソポジトロニウム消滅過程の研究

オルソポジトロニウム(o-Ps)の寿命はこれを取り巻く電子の運動量と電荷密度に依存しており、電子の運動量が同程度である場合には、o-Psの寿命は電荷密度で決まると考えられる。電荷密度と空隙サイズとの関係式として、Tao-Eldrupの式が導出されている。この式の導出には、ポジトロニウムは空隙の表面付近で消滅すること、ここでの電子分布は等方的であること、という仮定を設けている。しかし高分子の場合、極性基などの存在によりこの仮定が成り立たない場合が多い。本研究ではo-Psのピックオフ消滅する時の、相手電子の運動量を評価することを目的としてAMOC法を用いた測定を行った。

AMOC測定法とは、二本の消滅ガンマ線から陽電子の寿命と消滅相手電子の運動量の情報を同時に計測する方法である。この測定系を図1に示す。 ^{22}Na を用いた陽電子寿命測定では、 β^+ 崩壊に付随する1274.5keVのガンマ線と対消滅ガンマ線との時間差から寿命を決めている。これら二本のガンマ線を検出するシンチレーターとして BaF_2 シンチレーターを用いた。光電子増倍管からの電気信号は、CFDD(Constant Fraction Differential Discriminator)に入り、それぞ

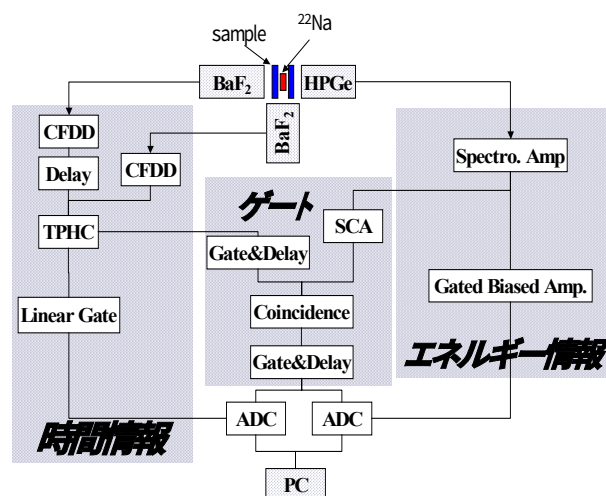


図1. AMOC測定システム

れ 1274.5 keV, 511 keVで波高弁別された後、TPHC(Time to Pulse Height Converter)に送られる。一方、エネルギースペクトル測定にはゲルマニウム半導体検出器 (HPGe)を用いた。それぞれの信号が同一の対消滅ガンマ線によるものかどうかを判別するために、同期回路が組み込まれており、同時に測定できたものだけがADCを介してPCに取り込まれる構成となっている。

AMOC測定法ではある時刻におけるエネルギースペクトルの形状を測定できる利点を持つが、通常エネルギースペクトル解析で用いるカウント数と同等のカウント数を得ようとする、計測時間が長時間に及ぶ。このため高強度陽電子源の利用が望ましいが、前年度から今年度にかけて産研Sバンドライナックの改造に取り組んでいるため、本研究では陽電子線源として ^{22}Na を用いた。試料にはポリスチレン (PS)、ポリブロモスチレン (PBS)、ポリハイドロスチレン (PHS)を用いて、極性基による o -Psの消滅相手電子の運動量の比較を行った。

o -Psのピックオフ消滅に対応するSパラメーターの導出は、AMOC測定で得られたS-T曲線に対するフィッティングから求めた。それぞれの試料でのSパラメーター($S_{o\text{-Ps}}$ 、 S_{all})と o -Psの寿命 $\tau_{o\text{-Ps}}$ を表1に示す。 S_{all} は通常使われているものに対応しており、時間領域で積算したエネルギースペクトルから求めたSパラメーターを示す。この表から S_{all} だけではなく、 $S_{o\text{-Ps}}$ においても、試料間で異なる値を示しているのがわかる。このことは o -Psの消滅が置換基の影響を受けていることを示している。 S_{all} ではPSで最も大きな値となっているのに対し、 $S_{o\text{-Ps}}$ ではPBSで最も大きな値となっている。これはPSに対しては p -Psの消滅の影響が S_{all} に大きく寄与しているからである。通常はSパラメーターとして S_{all} が用いられているが、 o -Psの消滅だけを考える場合にはこの値は利用できないことがわかる。 o -Psの寿命と対応する $S_{o\text{-Ps}}$ を比較すると、寿命が長いと $S_{o\text{-Ps}}$ が大きくなっているのがわかる。これら3つの試料で異なっているのは置換基の部分だけであるので、置換基に関連した場所で o -Psのピックオフが起こり、Brに関連した電子の運動量が最も小さいことになる。陽電子は物質中に入るとスパーを形成しつつ減速し、最終的に電離能力を無くし拡散する。この最終部分はblobと呼ばれ、電子やイオンが多数含まれる領域であり、ポジトロニウムはここで形成され则认为られている。PBS中では陽電子の入射に伴う2次電子の影響でBrが解離し、 Br^- イオンの状態となっていると考えられる。PHSに関しても同様にフェノキシイオンが多数存在し、PSについては捕捉電子が多数存在していると考えられる。これらの電子のエネルギーはBr $^-$ の最外核電子のそれと比べ小さく、表1の結果を説明できない。これらの電子、イオンが o -Psの消滅に関与しないのであれば、置換基に関連する電子の運動量が問題となる。このため、現在数値計算により電子分布、エネルギー分布をしらべているところである。

表 1. サンプルごとの S パラメーターと寿命

	$\tau_{o\text{-Ps}}(\text{ns})$	$S_{o\text{-Ps}}$	S_{all}
PHS	1.80	0.450	0.452
PS	2.15	0.454	0.464
PBS	2.19	0.462	0.460

2.3 陽電子寿命測定法によるレジスト材料の放射線化学的研究

電子およびイオンビームは次世代のリソグラフィ用ライトソースとみなされている。アクリレートおよびメタアクリレートポリマーやポリスチレン(PS)およびその誘導体は電子線レジスト材料として用いられている。ポリマー中で起こる最初のイベントは自由電子の放出である。この自由電子はポリマー中を移動し、親イオンおよび中性分子に捕捉される。一方、電子線リソグラフィは高い電流効率が要求される。したがって、自由電子が重要な働きをすることが示唆される。しかし、固体中での電子の反応動力学を観測するのは非常に難しい。

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。ポジトロニウムの長寿命成分であるオルトポジトロニウム(o-Ps)の生成は末端スパー内における電子と陽電子の再結合で生成する。スパーモデルによると、o-Psの生成は、電子および陽電子の捕捉ならびに電子と親イオンの再結合反応等と競争的に起こる。

本研究では、OH, Cl, CH₂Cl 等の官能基を置換したポリスチレン誘導体中で陽電子寿命測定法によって検討し、o-Psの生成量がPS中に比べて大きく低下することを見出した。この結果は、官能基による自由電子の捕捉に起因すると思われる。ポリスチレンおよびその誘導体はネガ型電子線レジストとして用いられ、架橋効率は、CH₂Cl, Cl, PSの順に減少する。この結果は、本研究で得られた結果と良い対応を示している(CH₂Cl, Cl, PSの順にo-PSの収量が増大)。これらの結果は、陽電子寿命測定法がレジスト材料の放射線化学的研究の有用な手法の一つであることを示している。さらに、フェノール系高分子材料では強い水素結合によってOH結合が大きく分極していることが示された。

論文

1. Behavior of Positronium in Polystyrene and Its Derivatives
Y. Honda, M. Watanabe, M. Tashiro, Y. Terashima, K. Miyamoto, N. Kimura and S. Tagawa
Radiat. Phys. Chem. **68** (2003) 463-465.
2. Influence of radiation-induced species on positronium formation in poly (methylmethacrylate) at low temperature
M. Tashiro, C.Y. Tseng, S. Seki, Y. Honda, S. Tagawa
Radiat. Phys. Chem. **68** (2003) 475-479.
3. The study of nano-space in PHS/PS bilayer by slow positron beam
Y. Terashima, M. Tashiro, K. Miyamoto, Y. Honda, S. Tagawa
Radiat. Phys. Chem. **68** (2003) 589-592.
4. The effects of free volumes on charge carrier transport of polysilanes probed by positron annihilation
S. Seki, T. Terashima, Y. Kunimi, T. Kawamori, M. Tashiro, Y. Honda, S. Tagawa
Radiat. Phys. Chem. **68** (2003) 501-505.

国際学会

1. Temporal evolution of ortho-positronium in polystyrene related polymers using AMOC.
Y. Honda, T. Shimada, N. Kimura, Y. Terashima, M. Tashiro, Y. Yoshida, G. Isoyama, S. Tagawa
13th International Conference on Positron Annihilation, September 7-12, 2003, Kyoto, Japan.
2. Study of interfaces in polymer bilayers by slow positron beam.
Y. Terashima, S. Seki, K. Miyamoto, M. Tashiro, Y. Honda, S. Tagawa
13th International Conference on Positron Annihilation, September 7-12, 2003, Kyoto, Japan.
3. Development of a Femtosecond Electron Photocathode Linac for Nanoscience and Nanotechnology
J. Yang, K. Kan, H. Tomosada, K. Takeya, T. Yamamoto, T. Kozawa, Y. Honda, Y. Yoshida, and S. Tagawa
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan
4. Application of Positron for the Nano-structural analysis of Polymers

T. Shimada, Y. Honda, M. Tashiro, Y. Terashima, T. Fujii, Y. Yoshida, S. Tagawa, and G. Isoyama

International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology, Dec. 8-9, 2003, Osaka, Japan

5. Development of a Femtosecond Electron Photocathode Linac for Nanoscience and Nanotechnology

J. Yang, K. Kan, H. Tomosada, K. Takeya, T. Yamamoto, T. Kozawa, Y. Honda, Y. Yoshida, and S. Tagawa

7th SANKEN International Symposium on Hybridization of Chemistry, Biology and Material Science, Jan. 13-14, 2003, Osaka, Japan

6. The Interaction between Polymer Thin Films and Positron from Slow Positron Beam
K. Miyamoto, Y. Terashima, M. Tashiro, Y. Honda, S. Tagawa

The 20th Conference of Photopolymer Science and Technology /The International Symposium 2003 Materials & Processes for Advanced Microlithography and Nanotechnology, June 24-27, 2003, Chiba, Japan.

7. Study of Nano-Space in Au-Polysilane Interfaces by Slow Positron Beam

Y. Terashima, S. Seki, M. Tashiro, Y. Honda, S. Tagawa

The 20th Conference of Photopolymer Science and Technology /The International Symposium 2003 Materials & Processes for Advanced Microlithography and Nanotechnology, June 24-27, 2003, Chiba, Japan.

国内学会

1. 阪大産研電子ライナックの現状

田川精一、加藤龍好、楊金峰、山本保、誉田義英、古澤孝弘、柏木茂、吉田陽一、磯山悟朗

第28回リニアック技術研究会、2003、東海

2. 阪大産研Lバンドライナックの改造と性能評価

加藤龍好、磯山悟朗、柏木 茂、山本保、吉田陽一、誉田義英、古澤孝弘、田川精一

第28回リニアック技術研究会、2003、東海

3. フォトカソードRF電子銃を用いたフェムト秒電子パルスの発生とパルスラジオリシス

楊金峰、友定寛、竹谷考司、山本保、古澤孝弘、誉田義英、吉田陽一、田川精一

第28回リニアック技術研究会、2003、東海

4. フェムト秒電子ライナック用高精度制御システムの開発

竹谷考司、友定寛、楊金峰、山本保、誉田義英、吉田陽一、田川精一

- 第28回リニアック技術研究会、2003、東海
5. フェムト秒電子パルスを用いた新しいパルスラジオリシスシステムの開発
友定寛、竹谷考司、楊金峰、山本保、古澤孝弘、誉田義英、吉田陽一、田川精一
第28回リニアック技術研究会、2003、東海
 6. 電子線型加速器ベース低速陽電子ビームによる陽電子寿命測定システムの開発
田代睦、誉田義英、寺島孝武、宮本浩次、島田巧、田川精一
第14回加速器科学研究発表会、2003、つくば
 7. AMOC法による高分子内陽電子の挙動解析
島田巧、誉田義英、田代睦、寺島孝武、宮本浩次、磯山悟朗、吉田陽一、田川精一
第14回加速器科学研究発表会、2003、つくば
 8. 阪大産研Lバンドライナックの改造と現状
加藤龍好、磯山悟朗、柏木茂、山本保、末峰昌二、吉田陽一、誉田義英、古澤孝弘、関修平、田川精一
第46回放射線科学討論会、2003、箱根
 9. 阪大産研フェムト秒電子ライナックとフェムト秒パルスラジオリシス
楊金峰、友定寛、竹谷考司、山本保、誉田義英、古澤孝弘、吉田陽一、田川精一
第46回放射線科学討論会、2003、箱根
 10. サブピコ秒パルスラジオリシスによるハロカーボンのジェミニネートイオン再結合の測定
竹谷考司、友定寛、佐伯昭紀、楊金峰、古澤孝弘、山本保、誉田義英、吉田陽一、田川精一
第46回放射線科学討論会、2003、箱根
 11. ポリスチレン誘導体中での陽電子消滅過程の計測
誉田義英、宮本浩次、田代睦、木村徳雄、磯山悟朗、田川精一
日本原子力学会、2003年春、佐世保
 12. AMOC法による高分子内陽電子の挙動解析
島田巧、誉田義英、木村雄、吉田陽一
日本原子力学会、2003年秋、静岡
 13. 阪大産研フェムト秒電子ライナックとフェムト秒パルスラジオリシス
楊 金峰、友定寛、竹谷考司、山本保、誉田義英、古澤孝弘、吉田陽一、田川精一
日本原子力学会、2003年秋、静岡
 14. フェムト秒電子ライナックの制御とフェムト秒同期システム

竹谷考司、友定寛、楊金峰、山本保、誉田義英、吉田陽一
日本原子力学会、2003年秋、静岡

15. AMOCを用いたポリスチレン誘導体中での o -Psの挙動解析

誉田義英、島田巧、田代睦、寺島孝武、宮本浩次、木村徳雄、田川精一
京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子ビーム形成と理工学への応用」， 2003
年 12 月 19-20 日，京都大学原子炉実験所

16. 高分子の側鎖構造。化学構造による陽電子寿命測定パラメーターへの影響

宮本浩次、木村徳雄、田代睦、関修平、誉田義英、田川精一
京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子ビーム形成と理工学への応用」， 2003
年 12 月 19-20 日，京都大学原子炉実験所

ナノビームプロセス分野

田川 精一 Seiichi TAGAWA

略歴

1969 年 東京大学工学部原子力工学科卒業

1973 年 東京大学工学系研究科博士課程中退

1973 年 東京大学工学部助手

1981 年 東京大学原子力総合センター助教授

1993 年 大阪大学産業科学研究所教授

2001 年 日本放射線化学会会長

2002 年 加速器量子ビーム実験室室長

現在 日本原子力学会理事・日本学術会議原子力基礎研究専門委員会委員長・アイソトープ協会量子ビーム専門委員会委員長



専門分野 放射線化学、放射線利用、ビーム工学、分子工学

受賞 日本放射線化学会賞

趣味 スキーと読書

関 修平 Shu SEKI

略歴

1991年 東京大学 原子力工学科卒

1993年 東京大学大学院 システム量子工学専攻 修士課程

1994年 米国アルゴンヌ国立研究所

1995年 東京大学大学院 システム量子工学専攻 博士課程

1995年 大阪大学産業科学研究所 助手

2000年 大阪大学工学博士

2001年 オランダデルフト工科大学 研究員

2002年 大阪大学産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター 助手

2003年 大阪大学産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター 助教授



専門分野 放射線化学、高分子化学、材料物性・化学

所属学会 日本化学会、米国化学会、応用物理学会、放射線化学会

趣味 スキー、釣り、登山

古澤 孝弘 Takahiro KOZAWA

略歴

1990年 東京大学 原子力工学科卒

1992年 東京大学大学院 工学系研究科原子力工学専攻 修士課程

1993年 東京大学大学院 工学系研究科原子力工学専攻 博士課程

1993年 東京大学工学部 助手

1996年 大阪大学産業科学研究所 助手

2002年 大阪大学産業科学研究所

産業科学ナノテクノロジーセンター 助手

2003年 大阪大学工学博士

2003年 大阪大学産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター 助教授



専門分野 ナノリソグラフィ、レジスト反応機構、応用ビーム工学

所属学会 応用物理学会、原子力学会、放射線化学会

趣味 読書、智辯フリース（智辯学園・智辯学園和歌山校野球部の大ファンです。）

研究概要

1. 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

我々はこれまで、イオントラック内での極めて高い活性種濃度の存在下、従来の化学反応場とは決定的に異なった化学反応様式を与えることを明らかにしてきた[1-3]。イオントラック内での高分子架橋反応は、ナノメートルスケールの量子細線を与え、そのサイズが入射イオンの線質を変化させることにより精密に制御可能である。これらイオン照射により形成されたナノワイヤーを実際の伝導性ワイヤーや電界発光素子等として応用を鑑み、ここではその表面固定技術と配向制御、並びに電気特性評価を行った結果について紹介する。

PMPS のビーム誘起反応は照射イオンの線質に非常に強く依存し、LET にして約 1 eV/nm を Threshold として主鎖分解主導型から架橋主導型へと変化する[4]。

イオン照射におけるポリシラン架橋反応の追跡は、特異な高分子ゲル化の様式を示し、照射による化学コア占有面積から次式を与える。

$$g = 1 - \exp(-\sigma n) \quad (1)$$

ここで g はゲル分率、 n は単位面積あたりのイオントラック数 (照射線量)、 σ は単一化学コア面積を示す。(1)式は生成したゲルの分率に対し一致を示し、ポリシラン薄膜での高分子ゲル化が、入射したイオントラック内において起こることを強く示唆している。また、生成ゲル量の上式による取り扱い、唯一の最適化因子である単一化学コア面積 (半径) を与え、本研究で用いた各種イオンに対し求められた、各種シリコン含有高分子中での化学トラック半径を表にまとめた。ナノワイヤーの半径は(1)式により求められた化学コア半径によく一致し、さらにその

Table. Chemical core sizes in silicon based polymers with different molecular weights for a variety of ion beams.

Ion Beams	LET ^a (eV/nm)	$r+dr$ (nm)		
		PMPS ^b	PCS ^b	PCS-PVS ^b
500 MeV ¹⁹⁷ Au ³¹⁺	11600	10.7	29.6	24.2
450 MeV ¹²⁹ Kr ²³⁺	8500	6.9	22.4	19.0

^aThe values of LET were calculated for PMPS by using TRIM92 calculation code. The densities of PMPS and PCS were 1.0 and 1.1 gcm⁻³, respectively. ^bPMPS (Mn = 4.0 ~ 5.0 x 10³), PCS (Mn = 2.6 x 10³), and PVS (Mn = ~ 1 x 10³).

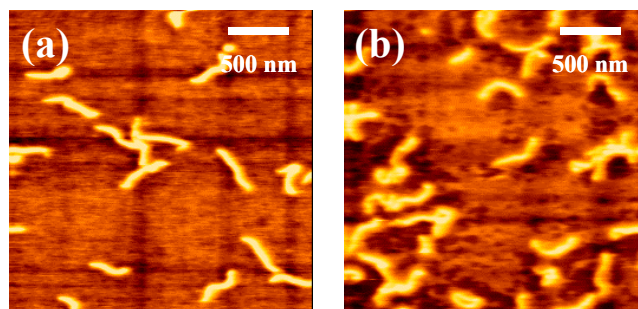


Figure 1. AFM images of nano-wires adhered on a Si substrate observed on the way of development procedure. The nano-wires were formed by the 500 MeV ¹⁹⁷Au³¹⁺ irradiation to (a) PMPS (Mn = 2.6 x 10⁴) thin film (250 nm thick) at 5.0 x 10⁹ ions/cm², and (b) PCS thin film (400 nm thick) at 1.0 x 10⁹ ions/cm², respectively. The development was performed by using benzene, and stopped at the proper time.

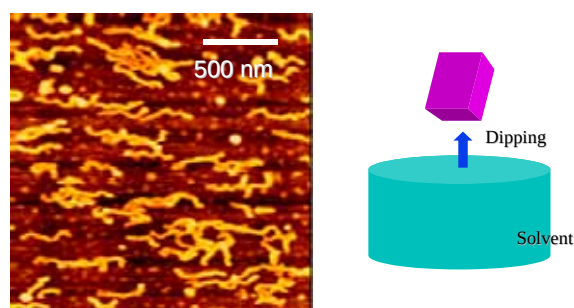


Figure 2. AFM images of nano-wires on a Si substrate after development by slow dipping into benzene. The nano-wires were formed by the 450 MeV ¹²⁹Xe²³⁺ irradiation to a PMPS (Mn = 1.1 x 10⁵) thin film (400 nm thick) at 5.6 x 10⁹ ions/cm².

数密度は照射線量を、長さはターゲット薄膜の厚さを完全に反映する。

一方で溶媒現像過程後も、基板上に観測されるナノワイヤー数密度が入射する粒子数を反映する事は、形成されたナノワイヤーの一端が基板上に化学結合していることを示唆している。図1に PMPS 及び PCS をベースとし、基板上に固定されたナノワイヤーの AFM 像を示す。PCS に PVS を加えた場合では、ナノワイヤー径は PCS より小さくなり、これらのナノワイヤー径はすべてイオントラック内における penumbra と呼ばれる領域に集中している。この領域における初期エネルギー付与密度は、動径距離(r)の関数として、

$$\rho_p(r) = \frac{LET}{2} \left[2\pi^2 \ln \left(\frac{e^{1/2} r_p}{r_c} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

に依存するとされ[5]、本研究で得られた PMPS と PCS におけるナノワイヤー径は、(1)式におけるエネルギー密度比とそれぞれの架橋の G 値(PMPS: $G(x)=0.12$ [1], PCS: $G(x)=1.0$)を反映することから、ナノワイヤー境界における高分子架橋反応がそのサイズを決定することを強く示唆している。

ナノワイヤー末端の基板への結合に鑑み、図2には溶媒現像過程における配向制御の手法と結果の一例を示す[6]。極めて簡便な Dipping 法により、形成されたワイヤの基板上配向性をある程度制御可能であることが示された。

2. 量子ビーム誘起反応を利用した単一分子物性の評価

$\sigma \cdot \pi$ 共役有機高分子材料は光電子機能性プラスチック材料、特にエレクトロルミネッセンス (EL) 素子における正孔・電子輸送、発光層としての応用が強く期待されている[8]。本研究では、上記様々な因子を排除して議論すべく、溶液中に孤立して存在する高分子鎖上に付与された過剰電荷に対し、その伝導度を時間分解マイクロ波吸収法から明らかにした。また、同時に過渡分光法を組み合わせる事で、初めて定量的な移動度の評価が可能となり、1次元高分子鎖上の電荷移動度における分子サイズ依存性についても考察する。

poly(n -alkylphenylsilane) (**PSn**: n は側鎖アルキル基炭素数)を主として濃度 0.2~2.0 mmol dm⁻³(base mol unit)のベンゼン(**Bz**)溶液とし、電子線パルス照射及び添加物の有無によって**PSn**骨格上に電子・正孔を選択的に付与する。33~35 GHz Q-band Microwaveの導入下、幅の電子線パルスを照射し、生成された活性種による Microwave 吸収の時間分解測定 (PR-TRMC)[9]を行った。全活性種生成量の定量は、同じ溶液系にて過渡吸収測定法(TAS) [10]により定量した。装置全体

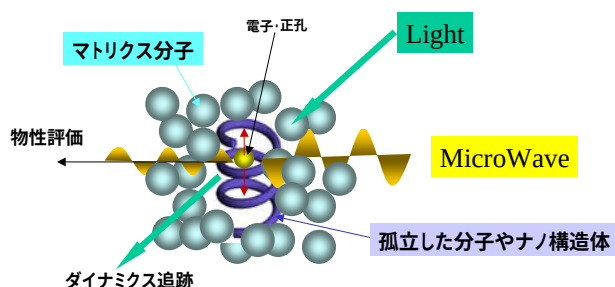


Figure3. Schematic image of the PR-TRMC and TAS measurement technique.

のコンセプトを図3に示す。

PR-TRMC法によるMicrowave吸収測定は、溶液中に生成されたイオン性活性種による系全体の伝導度変化: $\Delta\sigma$ を与えるが、これと各分子鎖に沿った1次元方向の分子内電荷移動度、isotropic mobility: μ_{1D} との間には、次式のような関係が存在する:

$$\Delta\sigma = F[\text{PSn}^{\bullet+}] \frac{\mu_{1D}^+}{3} \quad (3)$$

ここで、Fはファラデー定数である。(2)式に示した反応により、系全体に電子線照射によって形成されたポリシランカチオンラジカル濃度の濃度 $[\text{PSn}^{\bullet+}]$ は、TAS法を用いた反応解析により決定される[11]。様々な分子量の異なる**PS1**及び**PS6**についてTRMC法により観測された伝導度の時間依存性を図4に示した。用いられた分子量範囲は**PS1**が**PS6**をはるかに凌駕するにもかかわらず、**PS1**では殆ど分子量による影響が見られない。一方で、**PS6**においては明確な分子量依存性を示し、数平均分子量においておよそ 1.0×10^4 で飽和に至る。分子量基準となるpolystyreneと**PS6**との骨格構造の違いを考慮すると、上記飽和分子量は**PS6**の重合度にして約60 unitsとなり、**PS6**上の正孔はおよそ60 Si原子ユニット程度に非局在化していると思われる。

また、(3)に基づいて算出される**PS1**及び**PS6**のisotropic mobilityは、各々の最大値として、それぞれ $\mu_{1D}^+ = 0.03$ 及び $0.23 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ が得られた。特に**PS6**における μ_{1D}^+ の値は、アモルファスシリコンのそれに肉薄するものであり、剛直鎖を有するポリシランでは従来の高分子電荷輸送材料の概念を打ち破る、極めて高い正孔輸送能を実現し得る可能性が示唆された。

Reference

- 1) S. Seki, et al., *Radiat. Phys. Chem.* **50** (1997) 423, 2) S. Seki, et al., *J. Phys. Chem.* **B103** (1999) 3043, 3) S. Seki, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 5361, 4) Seki et al., *Radiat. Phys. Chem.* **49** (1997) 410, 5) S. Seki, et al., *Adv Mater.* **13** (2001) 1663, 6) S. Seki, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 6B. 7) for a review, Conwell, E. M. in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (ed. Nalwa, H. S.) 1–45 (Wiley, New York, 1997). 8) S. Seki, et al., *Phil. Mag. B* 1999, **79**, 1631. 9) Y. Kunimi, et al., *Solid State Commun.* 2000, **114**, 469. 10) R.J.O.M. Hoffman, et al., *Nature*, 198, **392**, 54. 11) S. Seki, et al., *Macromolecules*, 1999, **32**, 1080.

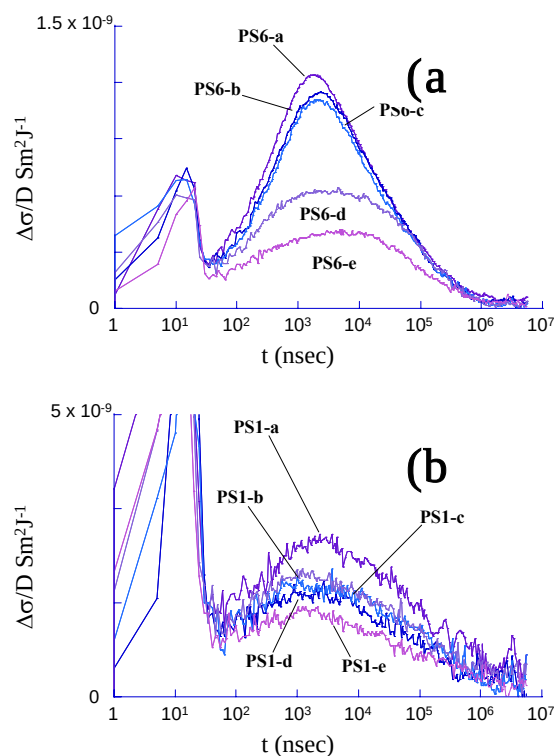


Figure 4. Conductivity transients of **PS6** (a) and **PS1** (b) cation radicals in **Bz** at 2.0 mM conc.(base mol unit) observed by ~56 Gy electron irradiation. The molecular weights of **PS6-a ~ e** are $M_n = 58, 32, 8.3, 6.1,$ and $4.2 (\times 10^3)$, $M_w = 98, 57, 18, 12,$ and $9.4 (\times 10^3)$, respectively. Those of **PS1-a ~ e** are $M_n = 220, 75, 32, 11,$ and $8.0 (\times 10^3)$, $M_w = 490, 170, 49, 17,$ and $9.6 (\times 10^3)$, respectively.

3. 極限ナノビームプロセスの追求と展開ーレジストプロセスの極限解像度と反応機構

1. 序

近年ナノテクノロジーが生命科学や情報科学など様々な分野で注目を集めているが、電子線、X線リソグラフィはナノ構造物の大量生産のための有力な加工ツールの一つとして期待され、レジストや光学系、マスク等の要素開発が進められている。特にレジストは大量生産のための最重要要素技術であり、精力的な研究が進められている。高性能レジストを開発し、あるいは感度や解像度といったレジスト性能を効率的に改良するためには、パターン形成時にレジスト内に放射線によって誘起される反応を理解することが重要である。本研究では、電子線・X線リソグラフィにおいて高感度・高解像度レジストとして期待されている化学増幅型レジストの放射線化学初期過程と解像度の関係の解明を試みた。化学増幅型レジストは露光により生成する酸を高感度化に利用したレジストである。

2. レジストプロセスの極限解像度と反応機構

これまでの研究[1-4]でわかっている放射線用化学増幅型レジストの反応機構は、以下のようにまとめられる。レジストに放射線が入射すると、ベース樹脂がイオン化され、ベース樹脂のカチオンラジカルと電子が生成する。ベース樹脂のカチオンラジカルは周りのベース樹脂とのイオン分子反応でベース樹脂のプロトン付加体を生成する。一方、酸発生剤であるオニウム塩の役割は、イオン化によって生成した電子を補足することである。放射線によるイオン化で生成したカチオン種は電子もしくは電子と分子が反応して生成したアニオン種と再結合反応を起こすが、オニウム塩は電子やアニオンを補足することにより、カチオン種の寿命を延ばし、プロトン付加体の生成量を増加させる。オニウム塩は電子と拡散律速で電子付着解離反応を起こし、酸のアニオン部を生成する。このアニオンとプロトン付加体が再結合することによって酸が生成すると考えられる。従って、化学増幅型レジストでは最初のイオン化で生成したカチオンラジカルと電子の両者が酸の生成に重要な役割を果たしている。そのため、ナノメートルオーダーの加工、あるいは、ナノメートルオーダーのラインエッジラフネスを要求される加工においては、熱化電子の平均初期分布距離は潜像の形成において、重要な意味を持ち、イオン化後の熱化電子のマトリクス内での拡散はレジストの空間分解能の劣化を引き起こすと考えられる。図1に平均熱化距離 $r_0=4.6\text{nm}$ で、指数関数型初期分布を仮定した場合の電子分布の形状変化、図2に酸のアニオン分布と、その後に続く分布形状の変化をスモルコフスキー方程式によりシミュレーションした結果を示す。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \nabla \left(\nabla w + w \frac{1}{kT} \nabla V \right)$$

ここで、 w 、 D 、 k 、 T 、 V はそれぞれ、ジェミニートペアの生存確率密度分布、イオンの拡散係数の和、ボルツマン定数、絶対温度、電場である。ナノメートルオーダーの加工においては、初期のプロトンとアニオンの空間的分離がレジストの解像度を制限する重大な因子になると考えられる。

References

1) T. Kozawa, A. Saeki, A. Nakano, Y. Yoshida and S. Tagawa, J. Vac. Sci. Technol. B21 (2003) 3149. 2) K. Okamoto, A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, Chem. Lett., 32 (2003) 834. 3) T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 4208. 4) A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 4213.

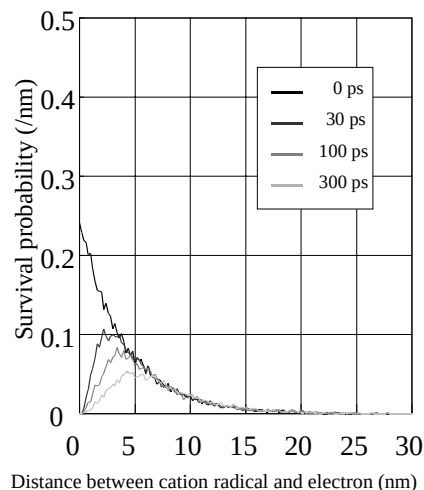


Figure 1. The changes of spatial distribution of thermalized electrons, calculated with the diffusion coefficient $D = 5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, the relative dielectric constant $\epsilon = 4.0$ and the exponential function with the initial separation distance on average (a) $r_0 = 4 \text{ nm}$.

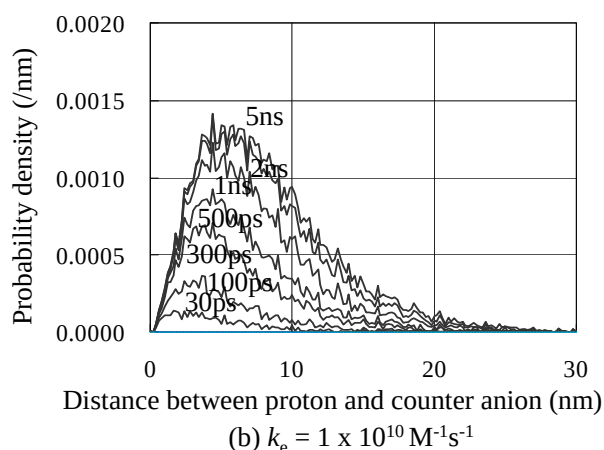
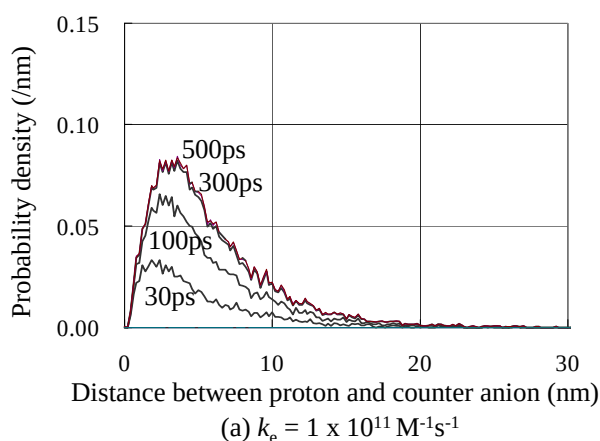


Figure 2. The dependence of distribution of counter anions on the rate constants of reaction of acid generator with thermalized electrons, k_e . These distributions were calculated with $k_e =$ (a) 1×10^{11} and (b) $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. The concentration of acid generator was 100 mM. The diffusion coefficient $D = 5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, the relative dielectric constant $\epsilon = 4.0$ and the exponential function with the initial separation length on average 4 nm were used as calculation parameters. Time in the figure represents the elapsed time after the thermalization of electrons.

論文

- 1) Subpicosecond Pulse Radiolysis Study of Geminate Ion Recombination in Liquid Benzene, K. Okamoto, A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, Chem. Lett., 32 (2003) 834-835.
- 2) Pulse Radiolysis Study of Radical Cations of Polysilanes, T. Kawaguchi, S. Seki, K. Okamoto, A. Saeki, Y. Yoshida and S. Tagawa, Chem. Phys. Lett., 374 (2003) 353-357.
- 3) Transient absorption spectroscopy of radical ions of rigid anti- and syn-tetrasilane, S. Seki, Y. Matsui, S. Tagawa, H. Tsuji, A. Toshimitsu and K. Tamao, Chem. Phys. Lett., 380 (2003) 141-145.
- 4) Nonisothermal crystallization kinetics of biodegradable random poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and block one, S. Chanprateep, K. Kikuya, H. Shimizu, S. Seki, S. Tagawa and S. Shioya, J. Chem. Eng. Jpn., 36 (2003) 639-646.
- 5) Study of Nano-Space in Au-Polysilane Interfaces by Slow Positron Beam, Y. Terashima, S. Seki, M. Tashiro, Y. Honda and S. Tagawa, J. Photopolym. Sci. Technol., 16 (2003) 445-446.
- 6) Cross-linked Polymer Nanowires with Controlled Shape and Orientation by High Energy Single Ion Hitting, S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki and S. Tanaka, J. Photopolym. Sci. Technol., 16 (2003) 433-434.
- 7) Relation between spatial resolution and reaction mechanism of chemically amplified resists for electron beam lithography, T. Kozawa, A. Saeki, A. Nakano, Y. Yoshida and S. Tagawa, J. Vac. Sci. Technol. B21 (2003) 3149-3152.
- 8) Nano-wire Formation and Selective Adhesion on Substrates by Single Ion Track Reaction in Polysilanes, S. Seki, S. Tsukuda, Y. Yoshida, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Sugimoto and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2003) 4159-4161.
- 9) Dependence of Outgassing Characters at a 157nm Exposure on Resist Structures, Y. Matsui, S. Umeda, S. Seki, S. Tagawa, S. Ishikawa and T. Itani, Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2003) 3894-3899.
- 10) Influence of Radiation-induced Species on Positronium Formation in Poly(methylmethacrylate) at Low Temperature, M. Tashiro, C.Y. Tseng, S. Seki, Y. Honda and S. Tagawa, Radiat. Phys. Chem., 68 (2003) 475-479.
- 11) The Effects of Free Volumes on Charge Carrier Transport in Polysilanes Probed by Positron Annihilation, S. Seki, Y. Terashima, K. Kunimi, T. Kawamori, M. Tashiro, Y. Honda, S. Tagawa,

Radiat. Phys. Chem., 68 (2003) 501-505.

12) 日本における研究用加速器施設の現状アンケートに関する中間報告, (社) 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), Radioisotopes, 52, 340-361, (2003).

国際学会

1) Pulse radiolysis study on proton and charge transfer reactions in poly (methyl methacrylate)

A. Nakano, K. Okamoto, T. Kozawa and S. Tagawa,

12th International Congress of Radiation Research 2003, Aug. 17-22, Brisbane, Australia.

2) Adjacent Effect on Positive Charge Transfer from Radical Cation of n-Dodecane to Scavenger Studied by Subpicosecond Pulse Radiolysis, Statistical and Monte Carlo Approach

A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa,

12th International Congress of Radiation Research 2003, Aug. 17-22, Brisbane, Australia.

3) Oriented nano-wire formation by single ion track reaction in polysilanes

S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka and A. Oshima,

12th International Congress of Radiation Research 2003, Aug. 17-22, Brisbane, Australia.

4) Subpicosecond pulse radiolysis study of solvated electron in alcohols

T. Kozawa, Y. Numata, A. Saeki, K. Okamoto, Y. Yoshida, S. Tagawa,

12th International Congress of Radiation Research 2003, Aug. 17-22, Brisbane, Australia.

5) Modeling of nano-wires by single ion hitting for Si-based polymers

S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa,

12th International Congress of Radiation Research 2003, Aug. 17-22, Brisbane, Australia.

6) Outgassed Species from Various Triphenylsulfonium Salts during 157 nm Exposure

Y. Matsui, S. Seki, S. Tagawa, S. Irie and T. Itani

4th International Symposium on 157 nm Lithography 2003, Aug. 25-28, Yokohama, Japan.

7) Effects of ester groups on proton generation and diffusion in polymethacrylate matrices

A. Nakano, K. Okamoto, T. Kozawa and S. Tagawa,

Microprocess and Nanotechnology Conference 2003, Oct. 28-31, Tokyo, Japan.

8) Polymer screening method for chemically amplified electron beam and X-ray resists

H. Yamamoto, A. Nakano, K. Okamoto, T. Kozawa and S. Tagawa,

Microprocess and Nanotechnology Conference 2003, Oct. 28-31, Tokyo, Japan.

9) Outgassed Species from 157-nm-Irradiated Triphenylsulfonium Salts

Y. Matsui, S. Seki, S. Tagawa, S. Irie and T. Itani,

Microprocess and Nanotechnology Conference 2003, Oct. 28-31, Tokyo, Japan.

10) Applications of Polysilanes for a Negative-Tone Resist in Ion Beam Lithography

Y. Matsui, S. Seki, S. Tsukuda, T. Kozawa and S. Tagawa,

Microprocess and Nanotechnology Conference 2003, Oct. 28-31, Tokyo, Japan.

11) Fabrication of molecular photoelectronic device using polysilane nanowires
S. Tsukuda, S. Seki, A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka,
Microprocess and Nanotechnology Conference 2003, Oct. 28-31, Tokyo, Japan.

12) The relation between spatial resolution and reaction mechanism of chemically amplified
resists for electron beam lithography

T. Kozawa, A. Saeki, A. Nakano, Y. Yoshida and S. Tagawa

The 47th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and
Nanofabrication 2003, May 27-30, Florida, USA.

共同研究、学会活動、国際交流等

1) イオンビームによる超微細構造体の形成

日本原子力研究所 高崎研究所

2) 有機層間絶縁膜のプラズマ反応基礎過程の解明及び高密着性薄膜開発のための基
礎研究

超先端電子技術開発機構

3) バイオレットレーザーによる光酸発生反応の増感システムの開発

三菱化学(株)

4) F₂ リソグラフィ用レジストのアウトガス発生機構の解明

半導体先端テクノロジーズ

5) 化学増幅レジストの反応機構の研究

超先端電子技術開発機構

科研費、助成金等

科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))

フェムト秒パルスラジオリシス法によるナノ構造内反応機構の解明

13,800千円

田川精一

科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))

高エネルギー粒子線による伝導性高分子のナノワイヤー形成

2,800千円

関 修平

科学研究費補助金(萌芽研究)

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

1,500千円

関 修平

科学研究費補助金(若手研究(B)(2))

サブピコ秒パルスラジオリシス法によるナノリソグラフィ材料の反応機構の解明と
開発

900千円

古澤孝弘

超高速ナノ構造分野

客員助教授 官 文傑

平成15年5月1日～平成15年7月31日

[所属] 武漢大学物理化学および技術学院

[専門分野] 無機薄膜、磁性材料

[略歴]

1982年7月 湖北大学物理科 卒業
1992年6月 中南民族学院理学研究科
プラズマ物理専攻 博士前期課程 修了
1998年9月 大阪大学大学院理学研究科
無機及び物理化学専攻
博士後期課程 修了
1992年9月 華中理工大学物理系 講師
1998年9月 華中理工大学レーザー研究所 助教授
2001年3月 武漢大学物理系 助教授 現在に至る
1998年9月 博士（理学）（大阪大学）



客員教授 Jai Pal Mittal

平成15年11月4日～平成16年2月3日

[研究内容] ピコ秒・ナノ秒パルスラジオリシス法を用いた量子ビーム誘起超高速反応の基礎過程の解明を行った。さらに、時間・空間反応解析法を適応し、微細スケールにおける反応機構について調べた。

[専門分野] 放射線化学、光化学

[略歴]

1957年 インド・アグラ大学化学科卒業
1959年 インド・アグラ大学化学科修士卒業
1959～2003年 インド・バーバー原子力研究所
1967年 ノートルダム大学化学科博士課程
[連絡先] 11-B, Rohini Co-op. Housing Society,
Sector 9-A, Vashi, Navi Mumbai - 400
703, INDIA



ナノテクノロジー産業応用部門

環境調和ナノマテリアル分野

新たなインターコネクト（実装）へ
菅沼 克昭（すがぬま かつあき）



写真 上海にて黄氏と。

2003 年は、まず 2 月に鉛含有はんだ使用規制に関する欧州指令が成立し、様々な意味で紛糾した実装の新時代の一つのピリオドが打たれたと思ったのも束の間に、今度は中国が中国版規制の検討を開始して驚かされた年でした。秋に上海で開かれたシンポジウムでは、中国初の鉛フリーはんだイベントが大規模に開催され、幸いなことに私も出席ができました。写真はその折に機会を得た、中国の法律を作成している責任者の方（国務院情報

産業部）とのツーショットです。この方は私より若い方ですが、大変真摯な方で、中国の環境保全を真剣に考えていることが、直接お話してよく分かり感銘しました。こんなこともあった昨年を振り返って改めて、我々が行う研究開発の世界と同時に産業界や政治も動いていることを世界レベルで実感してた次第です。

さて、インターコネクトの研究の世界も実にホットです。欧州では、40 もの大学が連携する大規模な研究が進んでいます。このプロジェクトは、鉛フリーはんだのベーシックなデータベースの構築と特性予測、さらに信頼性予測技術の確立などが主な目的です。日本の大学も研究レベルでは負けてはいませんが、限られた数の研究者が個々の努力を続けている状況はまだ改善されていません。私どもも各方面にこの学問領域の新らしさと重要性を説いてはいるものの、一気に拡大するには少々時間が掛かっています。この努力は、これからも気長に続けるつもりです。

特記したい今年の成果としては、米国の Marcel Dekker 社から日欧米の先端の研究者にご協力を得て“Lead-Free Soldering in Electronics”を出版できたこと、この所、金属材料国際誌の中で impact factor が上昇中の日本金属学会欧文誌で 3 回目の特集号を企画編集し、欧米から優れた論文を集められたこと、また、導電性接着剤に関する研究も学生達の努力が実り、等方性導電性接着剤、ACF のいずれも面白いデータが得られたことなどが挙げられます。さらに、COE の目玉となるナノペーストも、畑村さんを初めとする皆さんの努力で 5nm サイズの均一な銀ナノ粒子が得られるまでになり、一方、4 社連合のプログラム実装コンソーシアムも 2 年目に入り、我がグループも論文発表に至り、グループメンバーでは実物の試作に取り掛かるところまで到達しました。まだ、詳細を公表できないところは残念ですが、多分次年度の報告には写真をご紹介できることになるでしょう。世界一番乗りを目指して、この面でも一層頑張っ生きていたいと思います。

奥 健夫（おく たけお）



大阪に来て早くも6年半が過ぎました。高次インターマテリアル研究センターから産業科学ナノテクノロジーセンターへと変化があり、にぎやかになってきて喜ばしいことと思います。人々の役に立ち、サイエンス・テクノロジーで重要なテーマで仕事を進めていきたいと考えております。ナノチューブ・フラーレン関連では、Nari、Nisshyとのんびりと仕事を進めさせていただいております。多くの方々の助けを借りながら楽しく仕事をさせていただけることに大変感謝しております。

スキー場から20分という滋賀県の田舎に住んでいるため、朝猛吹雪で雪が10cmくらい積って家を出ても、学校に着く頃には晴れているということもよくあります。趣味はエレクtoonでのYamary (今年卒業です) とのバンド活動などです。共働きなので、夕方は私が早く帰り子供2人を食事させお風呂に入れて一緒に早寝しています。

山口 俊郎（やまぐち しゅんろう）

高次インターマテリアル研究センターから引き続き研究を継続しています。バイオミメティックな観点から新しい人工関節の開発と新しい骨セメントの開発を進めています。また、菅沼教授の導電性接着剤に関する研究プロジェクトも継続して取り組んでいます。

理学博士

昭和 54 年大阪大学理学部化学科卒

昭和 59 年大阪大学大学院理学研究科中退

昭和 59 年大阪大学産業科学研究所助手、現在に至る

昭和 60 年～62 年 アメリカ合衆国バージニア州立大学博士研究員

研究概要

人工骨および人工軟骨に関する研究

実用化を目指した骨欠損部補填材料の開発

井上雅博（いのうえ まさひろ）

主な研究テーマ

種々の材料の表面や界面制御に関する基礎研究から産業応用につながる材料システムの開発を目指しています。

- －ゾルーゲル電着法による金属系材料表面へのセラミックス薄膜形成
 - －活性プラズマプロセスによる金属および金属間化合物の直接表面改質
 - －金属間化合物表面における化学反応の量子化学シミュレーション
 - －エレクトロニクス実装に用いられる異方性導電フィルムの界面接着性と信頼性評価
 - －各種複合材料における異相界面制御
 - －ソフトマターの特性評価と高機能化
- 他

所属学協会

（国内）応用物理学会，日本金属学会，日本セラミックス協会，日本 MRS，
DV-X α 研究協会，軽金属学会，粉体粉末冶金協会，腐食防食協会
（海外）MRS, TMS, ASM

技官： 谷畑 公昭

秘書： 浦山 奈緒美

研究員： 畑村 真理子、金 権鉄

大学院学生： 金 迎庵、中田 昌幸、山下 宗哲、黄 致元、青木 慎介、成田 一人、
松浦 利典、宮本 篤司、今西 貴之、西脇 篤史、山崎 雄介

研究概要

鉛フリーはんだ接合界面におけるナノ構造制御

新しい 21 世紀の電子産業は物の開発だけでなく、環境との調和も考慮しないとならない。例えば、家電製品や情報機器などの廃棄物からの流出される有害元素は深刻な社会問題になっているため、エレクトロニクス実装に多く採択されている鉛含有はんだの使用は法律的規制の対象となっている。このような環境問題から鉛フリーはんだは急速に開発・改善されて来たが、反応温度が高くなるため反応界面が異常に成長する問題点も現れる。特に、高付加価値製品の実装に行われるリフロープロセスは狭い接合領域から十分な接合信頼性を確保しなければならないが、反応層の粗大化は接合信頼性低下の大きな原因になる。そのため、適切なはんだ界面の制御は高信頼性鉛フリーはんだ接合技術を確立させるには最も重要な点の一つである。

従来の研究では主としてミクロレベルの組織観察から接合信頼性を議論してきたが、我々の研究室では界面ナノ構造の観察および分析をもとに、望ましい界面を制御し接合信頼性を高めることが可能にした。例として Sn-Ag 系に Cu 添加の有無により、Ni-P 合金めっきとの界面構造変化を図 1 に示す。Sn-Ag 系の場合は (図 1-a)、Ni-P から拡散する Ni とはんだの Sn との反応による $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\square\text{-Ni}_3\text{SnP}$ の反応層が形成する。しかし、Sn-Ag 系に Cu を添加した場合は (図 2-a)、添加される Cu は界面反応に関与し $\square\text{-(Cu,Ni)}_6\text{Sn}_5$ 反応層を生成する。さらに、反応層の成長にもめっきからの Ni 拡散よりもはんだからの Cu が大きく影響を与え、Sn-Ag 系はんだへの Cu 添加量を変えることにより反応層の成長を制御することができる。今後、マイクロエレクトロニクスの急速な発展に伴い、ナノレベルからの界面構造制御の重要性はさらに増していくものと予想されるが、我々の研究グループはナノキャラクタリゼーションをもとにこの分野を強力に推進していく予定である。

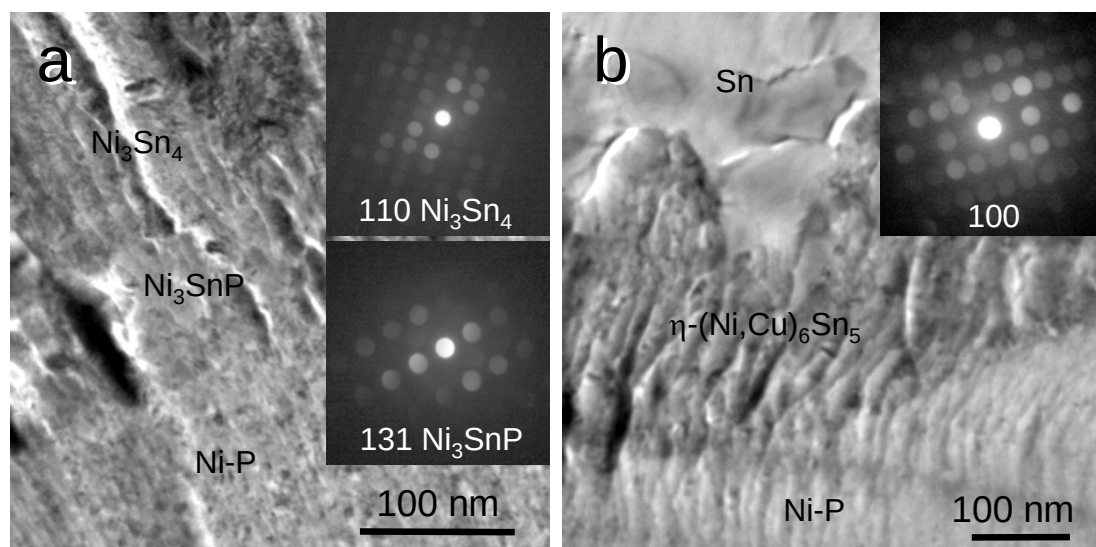


図 1 Sn-Ag-(Cu)とNi-P合金めっきとのナノ界面構造. (a) Sn-Ag系を用いる場合は二層構造の $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Ni}_3\text{SnP}$ の反応界面が形成するが、(b) Sn-AgにCuを添加すると $\eta\text{-(Cu,Ni)}_6\text{Sn}_5$ 反応層が現れる。

Ag-エポキシ系ICAを用いたSn系めっき部品基板実装の高温劣化に およぼす接続時の加圧力の影響

Ag-エポキシ系等方性導電性接着剤（ICA）は、導電性、接続強度、耐酸化性、耐熱性などが優れており、表面実装用のはんだ代替として有力視されているものの、Sn系のめっきを施したCuブロックを用いた突き合わせ接続体を用いた場合、高温保持によりめっき中のSnがICA中のAgへ一方向拡散することにより強度が著しく劣化が起こる。一方、実際の基板実装時にはこのようなSnの一方向拡散が起こらない場合がある。基板上に部品を接続した場合と突き合わせ接続体を用いた場合では異なる条件はいくつか挙げられる。また、突き合わせ接続体を用いた場合は実際の基板実装時よりもICAにかかる加圧力は大きくなる。今回は接続時のICAにかかる加圧力に着目して検討した結果を紹介する。

実際の基板接続時の加圧力に近い条件で接続した場合は、高温保持によりSnの明白な一方向拡散は起こらないが、透過電子顕微鏡で観察したところ、ICA/Sn界面近傍でAgとSnが反応しAg-Snの金属間化合物である Ag_3Sn の生成している。Cuブロックを用いた突き合わせ接続体と基板実装時におけるSnの拡散挙動のモデルを図1に示す。突き合わせ接続体では、接続時のICAにかかる加圧力が大きいため、Agフィラー同士の接触が十分であり、高温保持により金属結合したAgフィラーを通じてSnが容易に拡散し、Snが浸食され粗大な欠陥が生成する。対照的に、基板実装時では、Snと接触している部分のAgフィラーにはSnが拡散するが、接続時のICAにかかる加圧力が小さいため、Agフィラー同士の接触が不十分であり、フィラーを通じての明白な拡散は起こらない。しかしながら、Snに接触しているAgフィラーへのSnの微量な拡散でさえも、Snは浸食され強度劣化につながる。

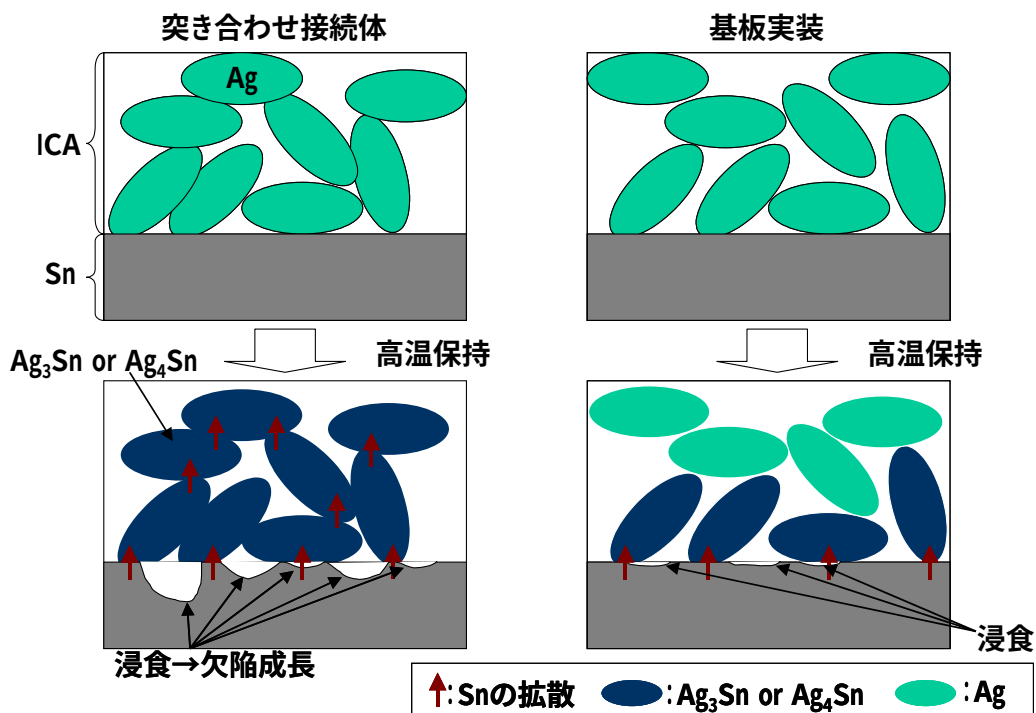


図1. 高温劣化モデル（上：接続時，下：高温保持後）

異方性導電フィルムを用いたエレクトロニクス実装プロセスと 接続信頼性評価

異方性導電フィルム(ACF)を用いた実装技術は、多数のファインピッチ電極を低温で且つ短時間のうちに一括接続できることから、従来の液晶ディスプレイ(LCD)の駆動回路接続だけでなく、フリップチップ実装などへの応用が期待されている。しかしながら、ACFの圧着プロセスや接続信頼性に関する学術的な基礎については不明な点が多く、体系的に整理されるまでには至っていない。そこで、本年は、1) ACFの圧着プロセスの解析、2) 圧着後のACFに見られる緩和過程の解明、3) 高温および高温高湿環境下での接続信頼性評価の3点に焦点をしばって検討を行った。

1) ACFの圧着プロセス解析

本研究では、圧着過程でのACF中の変化の様子や温度プロファイルのその場測定や、接続回路の電気抵抗変化のその場測定を行えるように、圧着装置の改良を産研試作室の協力を受けて行った。圧着過程のその場観察や種々のその場測定を行うことにより、接着剤バインダーの流動や導電粒子の捕捉過程の詳細を明らかにすることに成功した。また、適切な圧着条件を合理的に探索できる方法の確立を目指し、接着剤バインダーの硬化のカイネティックスをTTS(Time-temperature superposition)原理に基づいて解析手法を提案した。その結果、圧力の効果で硬化が促進されるため、予測結果と圧着結果に僅かにずれが生じることがわかった。

2) 圧着後のACFのエージングおよび可塑性

圧着後のACFを85℃および85℃/85%RH環境下へ曝露した際の特性変化を調べるため、ペネトレーションTMA測定によるガラス転移温度(Tg)の測定を行った。85℃環境下へ曝露した場合、硬化率の上昇(一次結合による架橋構造の発達)と分子鎖の再配列の効果により、Tgの上昇をともなうエージング効果が発現した。また、85℃/85%RH環境下では、ACFの吸水が起こることが重量変化測定や近赤外分光分析から明らかにされ、この吸水の影響でTgの現象を伴う負の緩和現象(可塑性)が起こることがわかった。この可塑性は、真空乾燥法などで脱水すれば、可逆的に回復する現象であることも明らかになった。

3) ACFを用いたFPC/ガラス基板接合体の接続信頼性

フレキシブル基板(FPC)上のCu電極とガラス基板上のITO電極間をACFで接続した。ACFの硬化率が低い場合には、接着剤バインダーの自由体積中に侵入した酸素や自由水中に溶解した溶存酸素によるCu電極表面の酸化に伴い接続抵抗が増大したが、硬化率を80%以上にすれば接続抵抗の増加を抑制することができることが明らかになった。また、接着強度については、界面のミクロレベルの形状と接着剤バインダーの粘弾性変形挙動の組み合わせによって発現する“マクロアンカー効果”が重要な因子となっていることを明らかにした。

今後の展望： ACFによる垂直方向の導電現象だけでなく、電極間の絶縁特性などについても検討を行うことで、ACFやNCFの接続信頼性に関する体系的な学術的基盤の構築が可能となると考えられる。

材料工学と生体組織工学を融合した新しい人工関節軟骨モデルの研究

人間は一日に約 10 万回も関節を動かしていると言われている。股関節や膝関節では、立ったり、座ったりといった日常的な使用に耐えることができるように、非常に複雑な構造をしている。しかし、関節軟骨はそれ自身に修復能が無く、1 度損傷を受けてしまうと関節機能に大きな障害が生じるために、最終的な外科的治療として、人工関節術が広く行われている。

ところが、人工関節置換術は疼痛除去効果が著しく、その耐久性は 15 年程である。また生体骨に埋め込まれた人工関節ステムの緩みや UHMWPE（超高密度ポリエチレン）磨耗粉による炎症反応が生じ、再手術が必要になる。これとは別に、損傷した関節軟骨の部分的な修復が期待できる生体組織工学手法を用いた治療方法が開発され、細胞の直接移植による方法や人工培養軟骨移植による方法が近年注目を浴びている。しかしながら、これらの方法では、(1) 移植した細胞や培養軟骨と移植周辺部の関節軟骨または生体骨と接着しない、(2) 移植した細胞や培養軟骨中の細胞分化を制御しなければならない、という 2 つの大きな問題点があった。

そこで、私たちの研究室では、まず前者 (1) の問題である培養軟骨と生体骨との接着を改善するために、生体骨と置換する人工骨と培養軟骨を組み合わせて培養し、その細胞成長によって培養軟骨と人工骨との接着させるタイプの培養軟骨-多孔質リン酸カルシウム接合システムを用いた新しい人工関節軟骨モデルを考案し、作製した。用いた多孔質リン酸カルシウムは、生体吸収性に優れた多孔質リン酸三カルシウム (β -TCP) である。更に、(2) の問題を解決するために、培養軟骨/多孔質リン酸カルシウム接合システムに中の多孔質リン酸カルシウムの代わりに、細胞増殖因子の一つである骨形成タンパク質-6 (BMP-6) を強固に吸着した多孔質 β -TCP を用い、培養軟骨と多孔質 β -TCP の界面付近の軟骨細胞の石灰化を試みた。

その結果、細胞成長に適した多孔質 β -TCP を泡セラミックス法と水熱処理法を組み合わせた方法で作製することができ、それを用いて培養軟骨-多孔質 β -TCP 接合システムを用いた新しい人工関節軟骨モデルを作製することができた。また、本システムにおいて軟骨細胞は成長し、コラーゲン線維及びプロテオグリカンを排出した。これにより培養軟骨と多孔質 β -TCP の接着性は向上した。更に、BMP-6 を強固に吸着した多孔質 β -TCP を用いることによって、多孔質 β -TCP 付近の軟骨細胞の石灰化が促進し、本システムをより生体関節軟骨に近い構造持つことが明らかとなった。

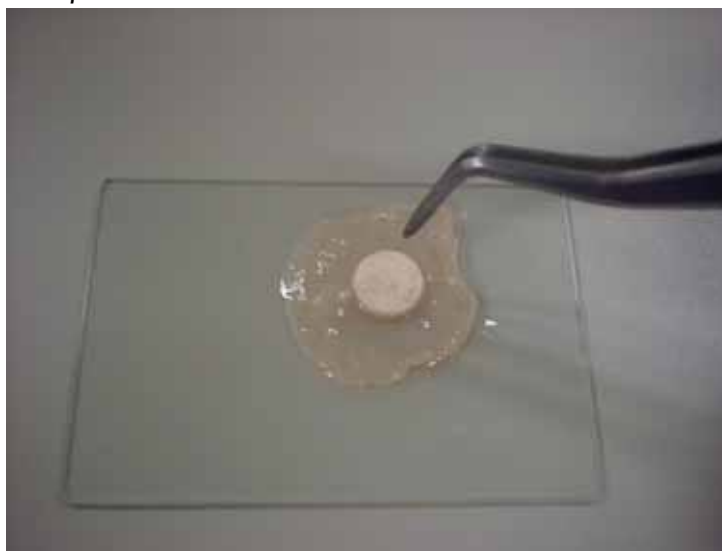


図 培養軟骨-多孔質 β -TCP 接合システム

原子配列調和物質

新物質は、新たなエネルギー・情報材料への発展が期待され、人類の将来的なエネルギー・情報化社会問題を解決するための新デバイス実現の上で基本となる領域である。この新物質が生み出す様々な特性は、その原子配列が最も重要な鍵となっている。現在、下図にまとめられたATOMATERIAL-PROJECTを推進している。これは原子配列調和マテリアルを中心としたProjectであり、新物質の原子の世界を直視することにより、新しい原子マテリアルサイエンスの発見・開拓を目的としており、新規先端物質設計原理の確立を通して、21世紀に向かい人類・社会・自然に貢献していくことを大きな目標としている。詳しいテーマ等はホームページ参照。

(<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/~oku/frame.html>)

プロジェクトの選択基準としては、科学と人類社会へ大きなインパクト (Nature and Science)を与え、自分の直観・情熱・興味を大事にして、Only one and No. 1—重要でオリジナリティのあるものに集中するようにしている。

具体的には図に表現されているように、様々な新規構造・物性発現が期待される、金属・無機・有機物質の原子配列が機能的に調和したエネルギー物質と情報物質（原子配列調和物質）を中心として、形成機構・プロセス・高次物性を評価し、理論計算による原子配列デザイン・HREM 計算・画像処理から極微細領域3次元原子配列直接決定法を確立し、上記目的を達成していく。対象となる原子配列調和マテリアルは、異元素を内包した新規ナノ量子構造による高機能・多機能の発現を期待した、人と環境に優しい、ホウ素、窒素、炭素をベースとした BN・C フラーレン等、様々な物質を取り扱っている。Nari、Nisshy、Koi が BN ナノ物質で活躍している。さらに究極の原子配列調和物質として、生命体・人間を対象と考えているが、生命体における意識（情報）→エネルギー→物質の変換は今後の大きな課題となるであろう。ATOMATERIAL PROJECT に関して、様々なグループと共同研究を推進している。



論文

1. Improvement of properties of Sn-Cu lead-free solder by third element alloying and its reliability for through-hole circuit assembly
S. -H. Huh, K. -S. Kim and K. Suganuma
Adv. In Tech. of Mat. And Mat. Proc. J. 5[1] (2003) 1-6.
2. Effect of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints
K.-S. Kim, S. -H. Hwuh and K. Suganuma
J. Alloys Compounds 352[1-2] (2003) 226-236.
3. Effect of composition cooling rate on the microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi solder alloy
Y.-S. Kim, K.-S. Kim, C.-W. Hwang, K. Suganuma
J. Alloys Compounds 352[1-2] (2003) 237-245.
4. Effects of fourth alloying additive on microstructures and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloy and joints with Cu
K.-S. Kim, S. -H. Hwuh and K. Suganuma
Microelectronics Reliability 43 (2003) 259-267.
5. *In situ* observation and simulation of solidification process in soldering SOP with Sn-Ag-Cu lead-free alloy
K. S. Kim, M. Haga and K. Suganuma
J. Electron. Mater. 32[12] (2003) 1483-1489.
6. Interfacial microstructure between Sn-3Ag-xBi alloy and Cu substrate with or without electrolytic Ni plating
C. Hwang, J.-G. Lee, K. Suganuma and H. Mori
J. Electron. Mater. 32[2](2003) 52-62.
7. Sn-Bi 共晶合金の組織及び機械的性質へ及ぼす Ag 添加の影響
菅沼克昭, 酒井泰治, 金権鉄
エレクトロニクス実装学会誌 6 (2003) 414-419.
8. Effects of fourth alloying additives on interfacial microstructure of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints
K.-S. Kim, K. Suganuma, T. Shimozuki and C. G. Lee
Mater. Sci. Forum 439 (2003) 7-11.
9. Interfaces in lead-free soldering
C.-W. Hwang, K.-S. Kim and K. Suganuma
J. Electron. Mater. 32[11] (2003) 1249-56.
10. C.W. Hwang, K. Suganuma, J.-G. Lee and H. Mori
Interface Microstructure between Fe-42Ni Alloy and Pure Sn
J. Mater. Res. 18 (2003) 1202-1210.
11. Interface microstructure between Fe-42Ni alloy and pure Sn

- C.-W. Hwang, K. Suganuma, J.-G. Lee and H. Mori
J. Mater. Res. 18 (2003) 2540-2543.
12. A new approach to an artificial joint based on bio-cartilage / porous β -tricalcium phosphate system
S. Aoki, S. Yamaguchi, A. Nakahira and K. Suganuma
J. Euro. Ceram. Soc. 23 (2003) 2939–2946.
 13. Spreading of Sn-Ag solders on Fe-Ni alloys
E. Saiz, C.-W. Hwang, K. Suganuma and A. P. Tomsia
Acta Mater. 51[11] (2003) 3185-3197.
 14. Wetting and Strength Issues at Al/ α -Alumina Interfaces
E. Saiz, A. P. Tomsia, and K. Suganuma
J. Euro. Ceram. Soc. 23 (2003) 2787–2796.
 15. Effect of the joining pressure on Ag-epoxy conductive adhesive/Sn interfaces exposed to heat
M. Yamashita and K. Suganuma
J. Mater. Sci. Lett. 22[19] (2003) 1311-1313.
 16. Bioactive glass coatings for orthopedic metallic implants
S. Lopez-Esteban, E. Saiz, S. Fujino, T. Oku, K. Suganuma and A. P. Tomsia
J. Euro. Ceram. Soc. 23 (2003) 2921-2930.
 17. The Catalytic activities of nanoclusters dispersed on apatite
J. Ichihara, K. Iteya, H. Kawaguchi, Y. Sasaki, H. Nakayama, S. Yamaguchi
J. Ceram. Proc. Res. 4 (2003) 42-44.
 18. Cetylpyridinium dodecatungstate on fluorapatite: efficient and reusable solid catalyst for solvent-free epoxidation
J. Ichihara, A. Kambara, K. Iteya, E. Sugimoto, T. Shinkawa, A. Takaoka, S. Yamaguchi, Y. Sasaki
Green Chemistry 5 (2003) 491-493.
 19. Twin structures of rhombohedral and cubic boron nitride prepared by chemical vapor deposition method
T. Oku, K. Hiraga, T. Matsuda, T. Hirai and M. Hirabayashi
Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 1138-1145.
 20. Effects of catalytic metals for synthesis of BN fullerene nanomaterials
I. Narita and T. Oku
Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 1146-1150.
 21. Synthesis, argon/hydrogen storage and magnetic properties of boron nitride nanotubes and nanocapsules
T. Oku and M. Kuno
Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 840-845.

22. Direct observation of B₈₄ and B₁₅₆ clusters by high-resolution electron microscopy and crystallographic image processing
T. Oku
Sol. State Comm. 127 (2003) 689-693.
23. Formation and structures of multiply-twinned nanoparticles with fivefold symmetry in chemical vapor deposited boron nitride
T. Oku, K. Hiraga, T. Matsuda, T. Hirai and M. Hirabayashi
Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 1918-1926.
24. Direct high-resolution electron microscopy of BN nanotubes with hexagonal zigzag network
I. Narita and T. Oku
Chem. Phys. Lett. 377 (2003) 354-358.
25. Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB₂, YB₆ and YB₆/Ni powder
I. Narita and T. Oku
Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 1912-1917.
26. Formation and structure of B₂₄N₂₄ clusters
T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita and M. Gonda
Chem. Phys. Lett. 380 (2003) 620-623.
27. Iron nanoparticles coated with boron nitride nanolayers by a solid phase reaction
H. Tokoro, S. Fujii and T. Oku
IEEE Trans. Mag. 39 (2003) 2761-2763.
28. First-principles study of La-B₃₆N₃₆ cage
Q. Wang, Q. Sun, T. Oku, Y. Kawazoe
Physica B 339 (2003) 105-109.

解説・総説

1. 鉛フリーはんだ付け技術を中心とした環境対応実装技術の動向
菅沼克昭
表面実装マガジン（電子技術），1月号（2003）2-9.
2. 鉛フリー実装技術の現状と展望
菅沼克昭
RCJ 会報，Vol.29，No.4（2003）2-11.
3. 欧州の環境規制と世界の実用化に向けた鉛フリーはんだの技術動向
菅沼克昭
電子材料「実装技術ガイドブック 2003 年」，5月号別冊（2003）2-10.

4. 鉛フリー化とハロゲンフリー化の基礎知識と最新研究開発動向
菅沼克昭
電子技術 6 月号別冊「2003 年版プリント配線板のすべて」, (2003) 16-21.
5. 鉛フリーはんだ実用をめぐる欧州規制と技術の現状
菅沼克昭
金属, Vol.73 (2003) 40-51.
6. 鉛フリー化から先進実装へ進化する接着剤技術
菅沼克昭
日立化成テクニカルレポート, No.41 (2003) 5-6.
7. 低温鉛フリーはんだの位置づけと市場意識
菅沼克昭
エレクトロニクス実装学会誌, Vol.6, No.5 (2003) 369-374.
8. インクジェット・プリンターが先端工場に
菅沼克昭
じっきょう理科資料, No.54 (2003) 8-13.
9. Current status of lead-free soldering
K.Suganuma
SMT China, Nov/Dec (2003) 42-49.
10. 酸化物の世界－原子の微妙なゆらぎ－ Ag_2SnO_3 の高分解能電子顕微鏡像
奥 健夫
現代化学, No. 382 (2003) 52-53.
11. BN とダイヤモンドの世界－五点星の輝き－多重双晶粒子の電子顕微鏡像
奥 健夫、平賀 賢二
現代化学, No. 383 (2003) 52-53.
12. カーボンの世界－玉ねぎができた－カーボンオニオンの電子顕微鏡像
奥 健夫、成田 一人
現代化学, No. 384 (2003) 52-53.
13. 自己組織配列の世界－美しい調和とは？－ Au ナノ粒子とゼオライトの電子顕微鏡像
奥 健夫
現代化学, No. 385 (2003) 32-33.
14. Modulated structure of the composite crystal $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$
Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, Y. Ishii, Y. Morii, T. Kajitani
JAERI-Review (2003) 66-67.

著書

1. 鉛フリーはんだのぬれ性と界面組織（分担執筆）
菅沼克昭
高詳細スクリーン印刷における印刷条件最適化とトラブル対策，技術情報協会，
(2003) pp.39-52.
2. 鉛フリーはんだ実装技術－基礎からリフトオフ対策まで－（分担執筆）
菅沼克昭
コロナ社，(2003) pp.1-19, 22-41, 193-205.
3. Lead-Free Soldering in Electronics （編著）
K.Suganuma
Marcel Dekker,Inc., (2003)
4. 図解エコマテリアルのすべて （分担執筆）
菅沼克昭
環境材料研究会編，工業調査会，(2003) pp.54-57.
5. Science, Technology and Education of Microscopy: an Overview
FORMATEX, Edited by A. Mendez-Vilas. (2003) p. 224-234. ISBN 84-607-6698-5
T. Oku
Atomic Structure Analysis of Advanced Materials by High-Resolution Electron
Microscopy
6. Art and Science of Healing ISBN 4-88361-139-6 C3040 Y3200E
奥健夫 監修、三恵社、(2003).

国際会議

1. In situ observation and simulation of solidification process in soldering SOP with
Sn-Ag-Cu Lead-Free Alloy
M. Haga, K.-S. Kim and K. Suganuma
132nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, March 2–6, 2003.
2. Interface microstructure between 42 alloy and Sn-based lead-free solder
C.-W. Hwang, J. G. Lee, H. Mori and K. Suganuma
132nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, March 2–6, 2003.
3. ★Interfaces in lead-free soldering
C.-W. Hwang, K.-S. Kim and K. Suganuma
132nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, March 2–6, 2003.
4. Analysis of surface reaction behavior for generating atomic hydrogen on Ni₃Al surfaces
M. Inoue and K. Suganuma

132nd TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, March 2–6, 2003.

5. Squeeze casting for low cost fabrication of advanced materials and joints
K. Suganuma, M. Inoue and K. Tanihata
Proc. US-Japan workshop on Low Cost Production of Ceramics and Related Materials, Osaka, March 17, 2002, (2003) 83-89.
6. Solderability and Interface Property of Sn-Zn-Bi on Metal Substrates
Y.-S. Kim, C.-W. Whang, K. Suganuma
International Conference on Electronics Packaging (ICEP2003), JIEP, Tokyo, April 16-18, (2003) 345-348.
7. Interfacial Reaction of Sn-based Lead-free Solder with Fe-42Ni Substrate
C.-W. Hwang, K. Suganuma
International Conference on Electronics Packaging (ICEP2003), JIEP, Tokyo, April 16-18, (2003) 360-365.
8. Joining Silicon Carbide/Aluminum Composite
M. Nakata, K. Tanihata and K. Suganuma
International Conference on Electronics Packaging (ICEP2003), JIEP, Tokyo, April 16-18, (2003) 381-386.
9. Y. S. Kim, K. S. Kim, C. W. Hwang, and K. Suganuma
Solderability and interface Property of Sn-Zn-Bi on Metal substrates
International Conference on Electronic Packaging, ICEP 2003, April 16-18, Tokyo (2003) 345-348.
10. Current Technology of Low Temperature Lead-Free Soldering and JIEP Project
K. Suganuma, T. Kiga, M. Takeuchi, Q. Yu, K. Tanabe, K. Toi, H. Tanaka, Y. Kato, K. Sasaki, K. Takahashi, M. Tadauchi, T. Tsukui, T. Suga and T. Makimoto
International Conference on Lead Free Electronics “Towards Implementation of the RHS Directive”, IPC/Soldertech, Brussels, June 10-11, (2003) 97-104.
11. Interfacial stability of Sn-Ag-Cu lead-free solder with Ni-P alloy plating
K. Suganuma, C.-W. Hwang, M. Kiso and S. Hashimoto
Interl Technology Symposium, “Sesigning for next generation Computing Platforms”, San Jose, Sep. 16-17, 2003, p.18.
12. Curing characteristics of nano paste for fine printed circuits
K.-S. Kim, M. Hatamura, S. Yamaguchi and K. Suganuma
Proc. 3rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronics 2003), Montreux, Switzerland, (2003) 369-374.
13. Development of New Sn-Ag-Cu Lead-free Solders Containing Fourth Elements
K.-S. Kim, K. Suganuma
Third International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing Tokyo, Japan, December 8-11 (2003) 165-166.

14. The cultured cartilage / porous β -tricalcium phosphate (TCP) system as an artificial joint model
S. Aoki, S. Yamaguchi and K. Suganuma
3rd Asian BioCeramics Symposium (ABC2003), Fukuoka, Japan, 18-20 November (2003).
15. Synthesis and aldehyde absorption properties of Asp-OCP inclusion compound
S. Aoki, A. Nakahira, H. Nakayama, K. Sakamoto, S. Yamaguchi and K. Suganuma
12th International Symposium on Intercalation Compounds, Poznan, 1-5, June (2003).
16. Formation and atomic structures of B_nN_n ($n = 24-60$) clusters studied by mass spectrometry, high-resolution electron microscopy and molecular orbital calculation
T. Oku, A. Nishiwaki and I. Narita
14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, Sept. 7-12(8), 2003, Abst. 5. 7. 12.
17. Atomic structures and stabilities of zigzag and armchair-type boron nitride nanotubes studied by high-resolution electron microscopy and molecular mechanics calculation
T. Oku and I. Narita
14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, Sept. 7-12(8), 2003, Abstract Book 5. 8. 10.
18. Formation, atomic structural optimization and electronic structures of tetrahedral carbon onion
T. Oku, I. Narita and A. Nishiwaki
14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, Austria, Sept. 7-12(11), 2003, Abstract Book 15. 6. 2.
19. $B_{12}@B_{12}@B_{60}$ and $B_{12}@(B_{12})_{12}$ giant clusters with doping atoms observed by high-resolution electron microscopy
T. Oku
International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Sept. 29-30(29), 2003, Abstracts p. 50.
20. Synthesis and atomic structures of boron nitride cage clusters and nanotubes
T. Oku, I. Narita and A. Nishiwaki
International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Sept. 29-30(29), 2003, Abstracts p. 51.
21. Molecular orbital calculations of endohedral $B_{36}N_{36}$ clusters with doping elements
A. Nishiwaki and T. Oku
International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Sept. 29-30(29), 2003, Abstracts p. 52.
22. Three-dimensional nanostructural characterization of B₁₂-based cluster solids by HREM and crystallographic image processing
T. Oku

International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003, Osaka, Dec. 8-9(8), 2003, Abstracts p. 55.

23. Atomic structures and electronic states of boron nitride nanocage clusters and nanotubes
T. Oku, I. Narita and A. Nishiwaki
Nanoscience and Nanotechnology on Quantum Particles 2003, Tokyo, Dec. 15-17(15), 2003, Abstracts p. 39.
24. Formation and atomic structures of boron nitride nanohorns
A. Nishiwaki, T. Oku
Nanoscience and Nanotechnology on Quantum Particles 2003, Tokyo, Japan, 15-17 December, 2003, p. 19.
25. Nanostructural characterization of B₁₂-based cluster solids by HREM and crystallographic image processing
T. Oku
Nanoscience and Nanotechnology on Quantum Particles 2003, Tokyo, Dec. 15-17(15), 2003, Abstracts p. 18.

国内会議

1. Ag-Sn 合金-エポキシ系導電性接着剤を用いた高温信頼性に関する検討
山下宗哲、白井恭夫、森光正明、菅沼克昭
第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、大阪、2003 年 10 月 16-17 日
2. ACF を用いた FPC／ガラス基板接続の信頼性
宮本篤司、井上雅博、菅沼克昭
MES2003、第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、大阪、2003 年 10 月 16-17 日
3. Sn-Ag 系鉛フリーはんだと Ni-P めっきとの界面形成および成長メカニズムにおける Cu 添加の影響
黄致元、菅沼克昭、木曾雅之、橋本滋雄
MES2003、第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、大阪、2003 年 10 月 16-17 日、pp. 37-40
4. 各種鉛フリーはんだ銅箔の細り現象の検証
穂阪貴、中島新作、金井和久、竹内誠、金槿銖、菅沼克昭
第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、大阪、2003 年 10 月
5. 信頼性の高い鉛フリーはんだを選択するための金属学的アプローチ
金槿銖、黄致元、菅沼克昭
JPCA ショー・アカデミックラボラトリー、東京、2003 年 6 月
6. Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだと Au/Ni-P 合金めっきとの界面形成および反応層成長

黄致元, 菅沼克昭

日本金属学会 2003 年秋期大会一般講演(2003, 10, 11-14, 北海道大学).

7. 錫銀銅系鉛フリーはんだのその場観察とシミュレーションによる凝固過程解析
金槿銖, 芳我基治, 菅沼克昭
日本金属学会秋期大会, 北海道大学, 2003 年 10 月
8. 高温高湿環境試験による Sn-Zn 系鉛フリーはんだの劣化挙動
松浦利典、金槿銖、菅沼克昭
JIEP 17 (2003) 159-160、東京、2003 年 3 月 12-14 日
9. 理論計算による元素内包 BN ナノケージの構造と物性
西脇篤史、奥健夫、菅沼克昭
第 25 回フラーレン・ナノチューブ記念シンポジウム, Japan, 23-25 July (2003) 134.

受賞

1. Young Award, 2003 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), Tokyo, IEEE CPMT Japan (2003. 4. 16)
「Joining reliability of Sn-Ag-Cu series solder alloys」
Keun-Soo Kim, Seok-Hwan Huh and Katsuaki Suganuma
2. 大韓金属・材料学会材料組織写真賞・技術部分・優秀賞 2003年4月24日
「Three-dimensional morphologies of intermetallic compounds formed in Sn-Ag-Cu lead-free solder joints」
金槿銖、菅沼克昭
3. 第53回金属組織写真賞・学術部門・奨励賞 日本金属学会 2003年3月27日
「高分解能電子顕微鏡によるBNナノチューブのカイラリティー直接観察」
成田一人、奥健夫
日本金属学会会報 Materia 42, No.5 (2003) 348.

学会活動、共同研究

菅沼 克昭

所属学会： エレクトロニクス実装学会、軽金属学会、日本セラミックス協会、
日本金属学会、粉体粉末冶金協会、TMS、他

学会活動：粉体粉末冶金協会参事、エレクトロニクス実装学会関西支部支部長、
溶接学会界面接合研究委員会委員、日本金属学会欧文誌・和文誌編集委員

社会活動：NEDO・JEITA新接合技術標準化委員会委員、日本学術振興会学術システム
研究センター専門委員、プログラム実装コンソーシアム・コアメンバー

国内会議開催：

1. Mate2003エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム組織委員会委員、溶接学会、横浜、2003年2月
2. MES2003マイクロエレクトロニクスシンポジウム副委員長、エレクトロニクス実装学会主催、大阪、2003年10月
3. JPCA2003技術セミナー副委員長、プリント回路工業会主催、東京、2003年6月
4. 鉛フリーはんだフォーラム委員長、近畿経済産業局主催、大阪、2003年8月

国際会議開催：

1. EcoDesign2003国際会議、実行委員、東京、2002年12月

奥 健夫

所属学会：日本金属学会、日本セラミックス協会、日本物理学会、日本顕微鏡学会、フラーレン研究会、国際生命情報科学会

共同研究：

1. 東北大学100万ボルト電子顕微鏡室、平賀賢二教授、青柳英二技官
2. Department of Inorganic and Physical Chemistry, University of Ghent, Belgium
Els Bruneel博士、Serge Hoste教授

山口 俊郎

共同研究：

1. 生体アフィニティー結合を応用した骨セメントの開発
岡崎正之（広大歯）、坂本清子(大阪産大)、佐々木洋(近大理工)、
中山尋重(神戸薬大)、J..C.Elliot (Univ. of London)、松本卓也（阪大歯）
2. 骨吸収性リン酸カルシウム系骨セメントの開発
菅野（阪大医）、新原（阪大産研）、関野（阪大産研）

井上 雅博

所属学協会

国内：応用物理学会、日本金属学会、日本セラミックス協会、日本MRS、
DV-X α 研究協会、軽金属学会、粉体粉末冶金協会、腐食防食協会
海外：MRS、TMS、ASM

科研費・助成金等

1. 科学研究費・基盤研究(A)(2)：平成 15 年度
「鉛フリーはんだ実装における凝固欠陥の抑制技術開発」
菅沼 克昭
2. 21 世紀 COE プログラム事業推進担当者
菅沼 克昭
3. 財団法人新生資源協会研究助成
「導電性接着剤接続の力学的信頼性に関する研究」
菅沼 克昭
4. 受諾研究、日本学術振興会
「金属材料工学及びプロセス工学に関する学術調査」
菅沼 克昭
5. 受諾研究、日本電気株式会社
「LSI 実装に応用した導電性接着剤接続の実装信頼性に関わるメカニズムの解析」
菅沼 克昭
6. 平成 15 年度 産研&原子力 21 世紀 COE 若手研究(B)
「電子実装用金属ナノ粒子ペーストの開発及び焼結過程解析」
金 権銖
7. 平成 15 年度 産研&原子力 21 世紀 COE 若手研究(B)
「環境調和はんだ材料と電極とのナノ界面観察及び拡散解析」
金 ヤンスン
8. 平成 15 年度 産研&原子力 21 世紀 COE 若手研究(B)
「培養軟骨/多孔質アパタイト接合システムを用いた新しい人工関節軟骨の開発-
培養軟骨と生体軟骨組織の接合性の改善-」
青木 慎介
7. 平成 15 年度 産研&原子力 21 世紀 COE 若手研究(B)
「Ag めっき粉末を用いた導電性接着剤による高温劣化の改善」
山下 宗哲
8. 科学研究費・特別研究員奨励費：平成 15 年度
「新規 BCN ナノクラスターの構造と物性解明」
成田 一人
9. 平成 15 年度 産研&原子力 21 世紀 COE 若手研究(B)
「磁性ナノ粒子内包 BN ナノカプセルの合成・原子レベル構造解析及び物性測定」
成田 一人

ナノテクノロジー産業応用部門 計算機ナノマテリアルデザイン分野

教授（兼任）吉田 博（よしだ ひろし）



私は大阪大学大学院理学研究科・物理学専攻の物性理論分野（磁性理論）で理学博士の学位を授与され、日本学術振興会の奨励研究員を経て、東北大学理学研究科・物理学専攻で半導体物理学、高温超伝導研究、第一原理計算による物性予測などの理論的研究を行い、助手、助教授を経て、現在、産業科学研究所ナノテクノロジーセンターの計算機ナノマテリアルデザイン分野を兼担しております。本務は量子機能科学研究部門の量子物性研究分野です。私の夢は実験を用いなくて理論的手法によって新機能を持つナノ構造の新物質を次々にデザインすることのできる「21世紀の錬金術師」になることです。実験は一切用いなくて、原子番号だけを入力パラメータにして、物質の微視的世界の基本法則である量子力学（第一原理）に基づいて、ナノ構造を持つ新物質や新機能を予言し、今までになかったような新機能物質をデザインするという研究です。現在では、計算手法とコンピュータの計算能力の進歩により物質の基底状態における物性はかなりの精度で予言でき、世の中に存在しない仮想物質についてもかなりのレベル（基底状態の構造をきめる格子定数や体積弾性率などは実験と比べて1%以内の誤差）で予言でき、予言の後に行なわれる実験結果とも良い一致を示します。また、計算結果を基にしたデータベースや他の物質のデータベースを基にした新物質を予測するための知識情報処理（インフォマティクス）が進歩すると第一原理計算との組み合わせで大きな進歩が期待されます。将来は、このような計算機ナノマテリアルデザインが可能になり、デザイン主導とプロパテントを基盤にし、マテリアルやデバイス・デザイナーという職業を創出し、新しくデザインしたナノマテリアルやナノデバイスに関する知識を売る第四次産業としての新しいタイプの新産業の創成が進取の町人文化の町・大阪で可能になることを夢見ています。

助教授 白井 光雲（しらい こううん）



私は、半導体結晶成長や光物性分光実験の実験的研究を通して、実験事実を定量的に説明するための手段として用いていた物性理論の計算手法を通して物性理論研究に移り、1995年新たに発足した量子機能科学研究部門・量子物性研究分野を経て、産業科学研究所ナノテクノロジーセンターの計算機ナノマテリアルデザイン分野の助教授として、計算機ナノマテリアルデザイン手法の開発を行っています。ナノ構造を持つ新物質を計算物理学手法に基づく第一原理によりデザインすることは人類の大きな夢です。幸い、私は過去7年間にわたり、原子番号だけを入力パラメータにして、物質の基本法則である量子力学の基づき、全エネルギーの原子座標位置における微分である原子に働く力を計算し、これらの力に基づいて有限温度で原子が格子振動したり、高温で融解したり、また高速で冷却することによりアモルファス状態を正確

に記述することのできる第一原理分子動力学プログラムについて競争的資金を含む公財政をもとに自ら開発し、OSAKA-2000 というプログラム名で無償公開しています。これらのプログラムは、理論家のみならず、多くの実験家や企業の研究者および新物質開発担当者に広く受け入れられており、講習会やチュートリアルなどを通じては好評を得ています。産研ナノテクノロジーセンターでは、ナノ構造を持つ新物質の計算機ナノマテリアルデザインが可能になる計算機基盤ソフトの開発を目標にしています。この分野は試行錯誤的な要素も多く多くの試練が待ちかめています、チャレンジな立場に立って、将来の産業応用に不可欠な計算手法とナノマテリアルデザイン・ツールを開発し、社会に提供してゆく研究を進めています。

計算機ナノマテリアルデザインは、物質を支配している微視的機構である要素を還元し、これらをデータベースとして、要素を統合することにより、新機能を持つナノ構造新物質をデザインしようとするまさに要素統合型科学の典型あり、Small is beautiful. Small is different, and Small is useful.という新階層を創出して行こうという大きな潮流と歴史的には見ることができます。

助手 佐藤 和則（さとう かずのり）

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻で理学博士の学位取得後、科学技術振興事業団計算科学研究員、大阪大学産業科学研究所 COE 研究員、日本学術振興会特別研究員、ユーリッヒ研究センター客員研究員を経て、現在、産業科学研究所ナノテクノロジーセンター計算機ナノマテリアルデザイン分野の助手を務める。物質の性質を量子力学に基づき第一原理から計算し予測することは非常に難しい問題であるが、基底状態についてはかなり信頼できる計算方法が確立され、計算機の能力の発達によって身近なものとなってきている。有限温度での第一原理計算の方法としては分子動力学法があるが、私は有限温度での磁性の議論のために、第一原理計算で求められたパラメーターを使ってモンテカルロシミュレーションを行うことを試みている。この方法を希薄磁性半導体の強磁性に応用し、最近はかなり現実的なマテリアルデザインができるようになった。将来はこの方法を拡張し材料の合成法も含めてデザインできるようにすることが目標である。

博士研究員：真砂 啓、Dinh Van An、中山 博幸、浜田幾太郎

研 究 生：YunHee Chang

大学院学生：松村 隆嘉、光田 直樹、山内 邦彦、船島 洋紀、大石 雄紀、
鈴木 通人、清家 聖嘉、道北 俊行、劔持 一英、木崎 栄年、
豊田 雅之、福島 鉄也

学 部 学 生：本島 英明

事務補佐員：浅田 美香

研究概要

1 ナノ構造材料の電子構造とマテリアルデザイン

ナノ構造物質では従来のバルクでは見られなかった様々な物性が出現する。またナノ構造はバルク構造に比べて多くの構造の自由度があり、それらをうまく制御できるようになると工業的に非常に有用となる。そのためこうしたナノ構造物質の電子構造を理論的に予測し、かつその予測に従い物質設計を行えるようになることが求められている。

こうした社会的要請に応えるよう、第一原理計算により理論的に解明し、応用上必要とされる物性を有する材料設計を行う。当面する具体的な物質群として以下のものを研究している。

1- 1) サッカーボール構造のホウ素系化合物における超伝導の可能性探索

ホウ素系化合物はフラーレンのようにサッカーボール構造を有するが、その物性はフラーレン族のものとはその共有性結合の点で大きく異なる。この系でもサッカーボール内外への不純物制御により物性が大きく変えられることが示唆されている。最近では、この属の物質の中に高圧下で超伝導転移を示すものが発見され、超伝導探索として興味を持たれている。このような背景で、サッカーボール構造をナノ領域で制御することにより、いかに物性を変えられるか、そしてどれくらいの超伝導特性が現れ得るかを研究する。

この研究の理論予測と実験の比較において、国内の実験グループ（阪大基礎工、東大、物質材料研究機構）、及びアメリカの高圧実験グループ（ハワイ大）と共同研究を行っている。

1- 2) アモルファスシリコンの光照射劣化のナノ領域での制御

アモルファスシリコンは太陽電池材料として長年有望視されているが、光照射による伝導特性の劣化の問題が応用上の最大の桎梏となっている。近年 CN 処理によりこの光劣化の抑制法が提案されている。我々はこの機構を微視的な観点から解明してきた。それによるとアモルファスネットワークの中で、最近接結合の結合要請が満たされるだけでは不十分で、ナノスケールでの四配位連結性が必要である。このようなアモルファスネットワークを構築するために、不純物、電子励起などによる物質設計を行う。

この研究において、産研・小林グループと協力関係にある。

1- 3) 炭素系ナノ構造物質での電子構造の研究と構造制御

近年、フラーレン族に代表される炭素系物質が超伝導など目覚ましい物性を示すことで注目されているが、注目されるべきものはフラーレン族ばかりでない。ベンゼン結晶においても、様々な不純物ドーピングおよび高圧印加により超伝導出現が示されている。それらの高圧下での物性は、その構造でさえも明らかでない。これを有限温度、圧力下での第一原理分子動力学シミュレーションにより、解明する。それにより超伝導、金属-非金属転移などを予測する。

これに関連して、ダイヤモンド-グラファイトに代表される構造相転移の機構は長

年不明のままであったが、近年の研究では転移は原子スケールというよりももう少し大きいナノスケールで起こることが示唆されている。これを大規模な第一原理分子動力学シミュレーションで研究する。これが解明できると、常温、常圧でのダイヤモンド合成、立方晶 BN の合成への応用が期待される。

1- 4) 超格子構造の電子構造の研究

半導体超格子構造は長年研究されてきた分野であるが、近年スピントロニクスへの応用で新たな展開が期待されている。具体的にはスピン分極、伝導を超格子構造により制御することである。このためには精密な第一原理計算による物質、構造設計が必要である。

1- 5) ナノ領域での原子動力学とマテリアルデザイン

結晶中の原子拡散機構は応用上重要な研究であるが、単に基本単位格子中の原子の動力学を研究するだけでは不十分である。もっと大きなナノスケールでの動力学が必要である。このような観点から大規模な分子動力学シミュレーションで拡散の問題の解明を計り、デバイス設計などに役立てる。

熱伝導率を第一原理から予測する。

さらにこの研究はナノ構造でのフォノン物性、ナノ構造における熱伝導の問題などの基礎的な問題と密接な関係を持つ。この分野での新たな展開を計る。特にナノサイズでの電子格子相互作用が重要である。

1- 6) ナノ構造物質の電子伝導機構

ナノ構造物質での電子伝導機構は、従来の巨視的伝導の記述が破綻する領域であり、これをどう記述するか原理上の興味が持たれている。また応用上もトンネル顕微鏡などへ大きく貢献できる。

この研究は、本学工学部・広瀬グループとの共同研究である。

1- 7) 電子励起によるグラファイトからナノ構造ダイヤモンドへ創成プロセスのデザイン

第一原理計算に基づいて、常温・常圧状態におけるグラファイトからの内殻電子励起によるダイヤモンド創製法のデザインを行った。次に、内殻電子を放射光、多価イオン、レーザーなどで励起した内殻励起状態（寿命は十フェムト秒程度）では、グラファイトの方が安定であるが、オージェ崩壊過程の終状態では価電子帯に二個のホールが束縛された状態となり（寿命は数ピコ秒程度）、この状態ではダイヤモンドの方がグラファイトよりも安定になることが第一原理計算から明らかになり（図1）、バリア・フリーで、グラファイトから自然にダイヤモンドを創成することができる。このようなホール・ドープによるグラファイト構造の不安定性は、グラファイトの層状構造を保っている価電子帯トップの $p_{\pi}\sigma$ 軌道からなる結合状態にホールが入り、平面構造を保つことができるために、グラファイト面に垂直に炭素原子が大きく原子移動してダイヤモンド構造にバリエーションなしで移行するために生じる。

◎内殻電子励起によるグラファイトからダイヤモンド創製の第一原理マテリアルデザイン

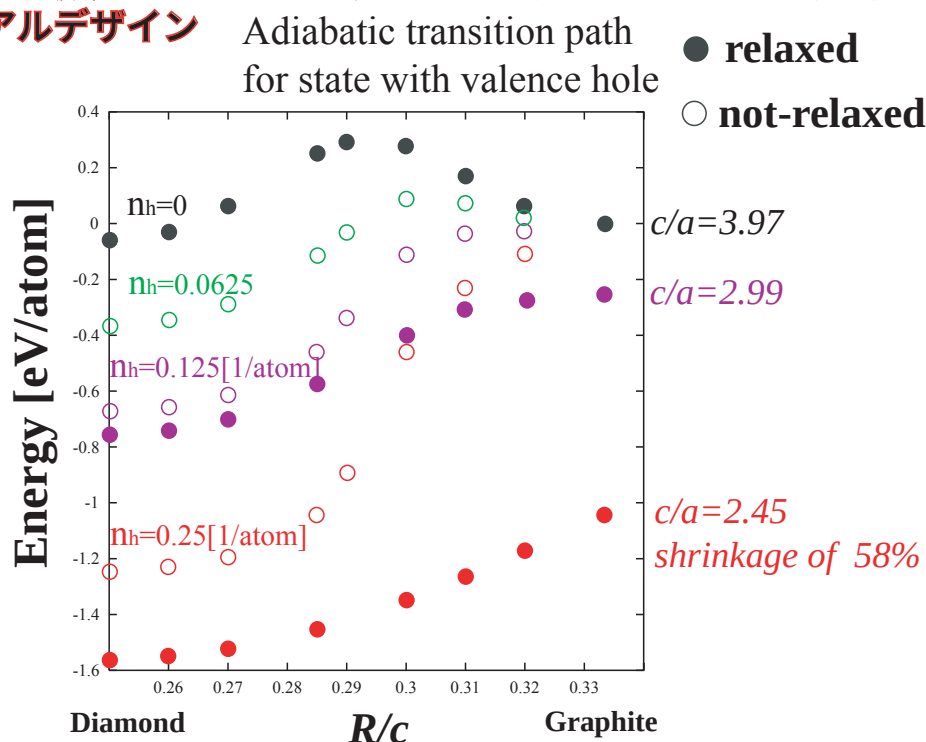


図1：オージェ効果により価電子帯のホールがドーピングされたときのダイヤモンドとグラファイトの全エネルギー比較。

図1に示したようにグラファイト構造とダイヤモンド構造の間には内殻励起によってドーピングされるホール数が少ない場合にはバリエーションがあることから、内殻電子励起の強度を調整することにより、グラファイトのマトリックスの中にナノ構造を持つダイヤモンドを創製することができる。放射光照射時間や温度を変えることにより、単結晶からナノ構造までその大きさを制御できる利点がある。現在これらを確認するための実証実験が行われている。

ブラジルなどの南米では、石炭（主成分はグラファイト）とウラニウム（放射線を発する）が共存する鉱床において、グラファイトの混じった黒いダイヤモンド（文字通り Black Diamond といい、価格は安価でおみやげもの屋などで売られている）が大量に発見されるとの事である。どのようなメカニズムでグラファイトが主成分である石炭がダイヤモンド化するかは知られていないようであるが、前述の筆者らの立場からは、ウラニウムの強い放射線が石炭の中に含まれるグラファイトの内殻電子を励起し、オージェ効果により価電子帯にホールがドーピングされた状態ができ、また直接価電子帯の電子を大量に励起することにより、第一原理計算が示すとおり、グラファイトからダイヤモンドに自然に移行すると考えられ、地球物理学や地質学で知られていた現象や事実についても合理的に説明することができる。

2. ナノ領域現象の解明のための第一原理計算の発展・拡張

以上の応用を考える場合、従来のバルクの計算方法がそのまま使えない状況がでてくる。ナノ構造物質を研究する際、方法論の研究は必須である。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。そのため近年、この密度汎関数理論の励起状態、時間発展、外場に対する拡張が盛んに行われてきている。これらの拡張はナノ構造物性の理解、設計では不可欠の事項であり、その重要性に鑑み、その方法論の発展を行う。

理論・方法論の発展の方向性は以下のものがある。

有限温度、有限圧力における分子動力学シミュレーション

励起状態計算

線形応答理論の密度汎関数理論への応用およびその電子格子間相互作用への応用

時間依存のある密度汎関数理論

時間依存を持つ励起状態シミュレーションにおいては NEC 宮本グループと共同研究を行っている。

3. 半導体ナノスピントロニクスのマテリアル・デバイスデザイン

第一原理計算に基づいて、3d 遷移金属や希土類金属を希薄にドーピングした III-V 族化合物半導体 (GaN, GaAs) や II-VI 族化合物半導体 (ZnO, ZnSe) の反強磁性的スピングラス絶縁体相からハーフメタリック強磁性相への転移について、3d 遷移金属磁性不純物の原子番号依存性および濃度依存性、p 型および n 型キャリア濃度依存性、強磁性転移温度、不純物の入る結晶学的位置に関する依存性などを定量的に予測し、これらのメカニズムと一般則を解明した。III-V 族半導体や II-VI 族化合物半導体をベースとした希薄磁性半導体のスピングラス状態及び強磁性ハーフメタル状態の安定化エネルギーと強磁性転移温度 (T_c) に関する遷移金属不純物濃度依存性、およびキャリア濃度依存性に関する物性予測を行った。(図 2、図 3)

最近になり、これらの新機能物質は、MBE などの非平衡結晶成長法により実際に合成され、(Ga,Cr)N, (Ga,Mn)N, (Ga,Gd)N, (Zn,V)O, (Zn,Co)O, (Zn,FeCo)O, (Zn,Cr)Te, (Zn,Cr)Se などでの高い強磁性転移温度を持つものがデザインに基づいて実際に実験的に合成された。このような第一原理計算による、実験データを一切用いない理論計算に基づくマテリアル・データベースを基に、電子やホール濃度を制御し、また、円偏光励起によるスピン・フリップによりスピングラス絶縁体相から強磁性ハーフメタル状態への転移を利用した、ちょうど人間の脳のような働きをする脳型メモリや脳型演算装置、シリコン CMOS-FET を必要としない超高速磁性半導体 MRAM, および p 型・n 型透明強磁性半導体を用いた完全円偏向スピン半導体 CW レーザ等についてのマテリアル・デバイスデザインをおこなった。さらに、希土類金属を含む透明強磁性半導体のマテリアルデザインも行った。

3- 1) 高い強磁性転移温度を持つ強磁性半導体の創製に不可欠の新規ドーピング法のデザイン

第一原理計算に基づいて、高い強磁性転移温度を持つ強磁性半導体の創製に不可欠の新規ドーピング法 (同時ドーピング法とナノスケール・デジタルドーピング法) をデザインし、強磁性転移温度を大きく上昇させるドーピング法をデザインした。(Ga,Mn)As における Mn ドーピングによる格子膨張を補償し溶解度を上げるためにイオン半径の小さい C や N と Mn を同時ドーピングすることにより、電子状態の変化と Mn 固溶度を上げて強磁性転移温度を上昇させる新規ドーピング法をデザインした。

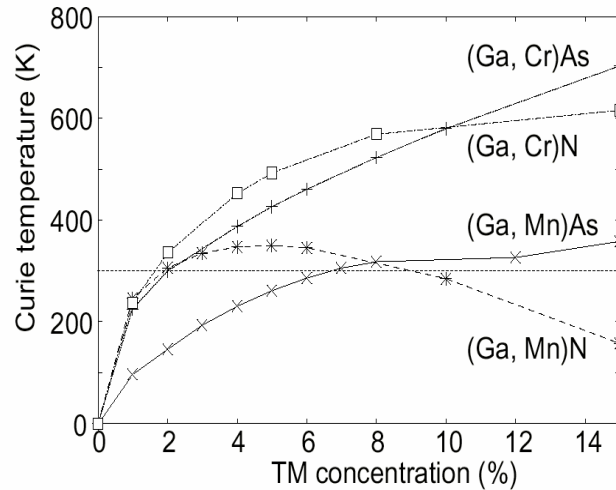


図 2：III-V 族ベース化合物磁性半導体の強磁性転移温度と遷移金属不純物濃度依存性

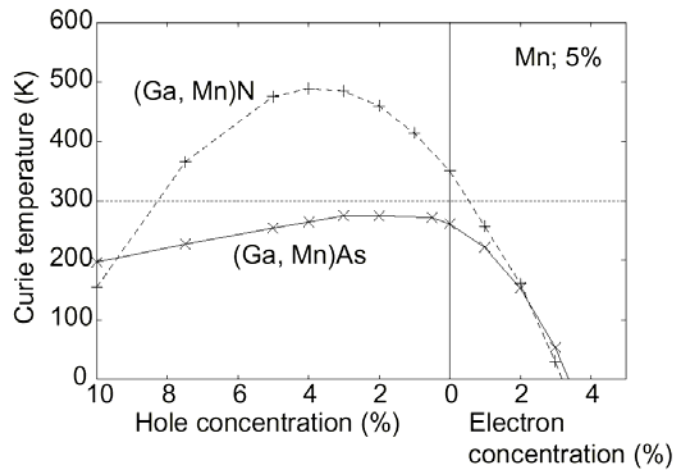


図 3：III-V 族ベース化合物磁性半導体の強磁性転移温度のドナーおよびアクセプター濃度依存性

3- 2) 大きな磁気光学効果を持つ 4d 遷移金属不純物をドーピングした逆 (アンチ) CaF_2 構造を持つ K_2S ベース透明強磁性半導体のデザイン

また、大きな磁気光学効果を持つ 4d 遷移金属不純物をドーピングした逆 (アンチ) CaF_2 構造を持つ K_2S ベース透明強磁性半導体のデザインも行った。これにより、光誘起や FET 電場誘起、また円偏光レーザー発光によるスピングラス状態からハーフメタル透明半導体強磁性体への転移を起こすマテリアルデザインが可能になり、これを用いた脳型メモリや脳型演算装置などの機能調和材料デバイスのデザインを行った。

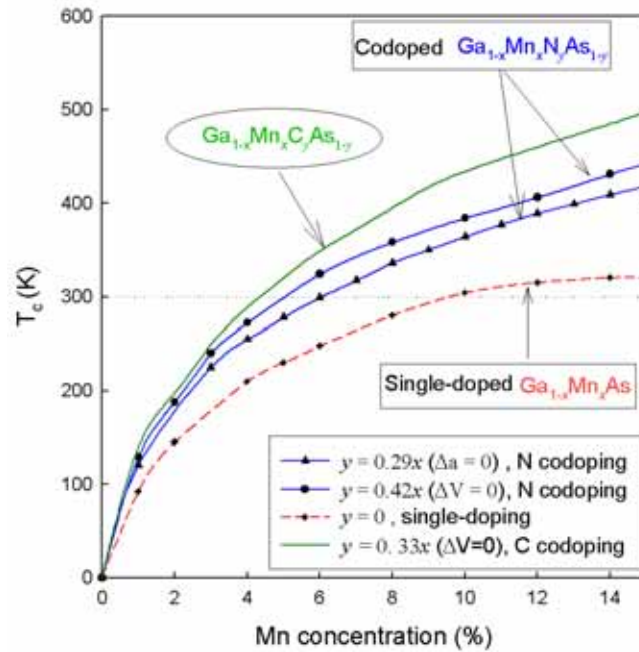


図4：同時ドーピング法によるGaAsベース化合物磁性半導体の強磁性転移温度と遷移金属不純物濃度依存性。Mn+C, Mn+Nの同時ドーピング法により強磁性転移温度が補償効果なしに大きく上昇することが分かる。

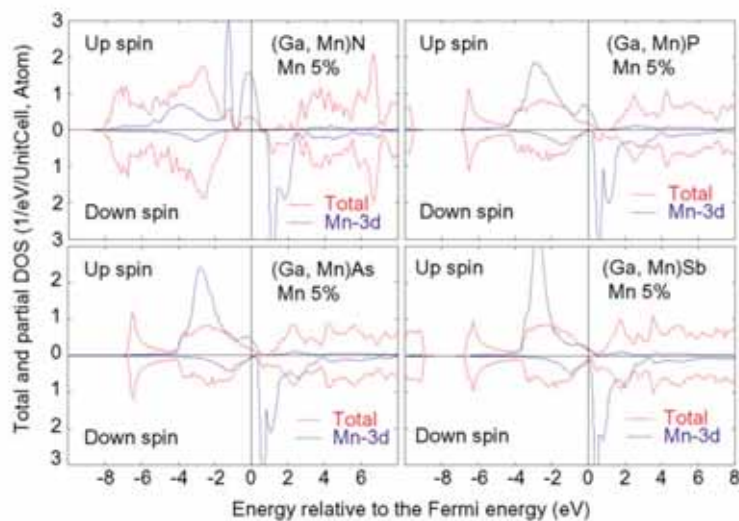


図5：Ga-V (V=N,P,As,Sb) 半導体にMnを5%ドーピングした強磁性状態の電子状態密度。赤色は全状態密度をあらわし、青色はMnの3d部分状態密度をあらわしている。フェルミ準位上の、上向きスピン状態は金属的であり、一方、下向きスピン状態はバンドギャップが開き半導体的であるため、完全スピン分極（ハーフメタリックという）している。Mnの3d準位(ε_d)に対して価電子体のp準位(ε_p)がSb→As→P→Nの順に深くなるため、p-d混成の結果バンドギャップ中に出現する3d不純物バンドはこの順でバンドギャップ中に深い3d不純物バンドを形成し、3d部分状態密度もこの順で増大する。強磁性機構についても、Sb→As→P→Nに従って、 p - d 交換相互作用を主たる強磁性機構とするものから、二重交換相互作用を主たる強磁性機構とするものに連続的に変化する。

3-3) 強磁性半導体の強磁性発現機構と強磁性転移温度のデザイン

第一原理計算に基づいて、3d遷移金属や希土類金属を希薄にドーピングしたIII-V族化合物半導体(GaN, GaAs)やII-VI族化合物半導体(ZnO, ZnSe)の強磁性転移機構について解明し、温度を5~10%の誤差で定量的に予測するデザイン手法を開発した。それにより、キャリア誘起による長距離強磁性相互作用として、(1)Zenerの p - d 交換相互作用($T_c \propto c, \epsilon_d < \epsilon_p$)と(2) Zenerの二重交換相互作用($T_c \propto \sqrt{c}, \epsilon_d > \epsilon_p$)の二種類の機構が存在すること明らかになった。(1)または(2)の長距離強磁性相互作用と、これらと競合する(3)短距離超交換相互作用のうちから二つの機構の組合せを統合することにより、すべての新規材料をデザインすることができる。ZnOやZnTeなどのII-VI族半導体では、強いイオン性を反映し、バンドギャップ中に出現する3d不純物バンドによる(2) 二重交換相互作用が主要な強磁性機構となり、高い T_c をもつことが明らかになった。また、III-V族半導体中のCr不純物は、深い不純物バンドによる二重交換相互作用のため高い T_c を示す。このようにしてデザインされた新物質は、(Ga,Cr)N, CrAs, (Zn,Cr)Te, (Zn,V)Oなどの多くの系で後に実験的に実証され、第一原理計算による材料デザインのパワフルな有効性が実証された。

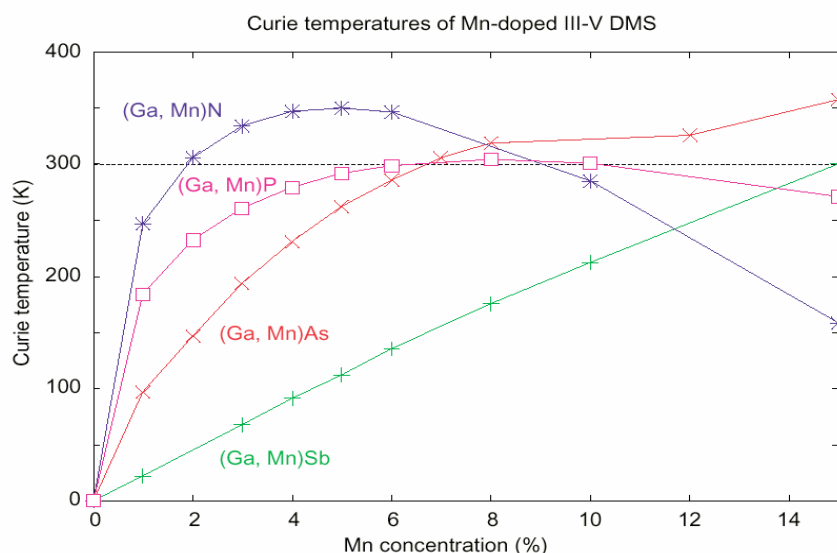


図3：第一原理計算結果をハイゼンベルグモデルにマッピングし、平均場近似によって計算した(Ga,Mn)V (V=Sb,As,P,N)のキュリー温度 T_c のMn濃度依存性。(Ga,Mn)Sbでは p - d 交換相互作用($T_c \propto c, \epsilon_d < \epsilon_p$)が支配的であり、低い T_c を示すが、一方、(Ga,Mn)Nでは二重交換相互作用($T_c \propto \sqrt{c}, \epsilon_d > \epsilon_p$)が支配的となり、高い T_c を示す。高濃度になると反強磁性的な超交換相互作用のため T_c が降下する。(Ga,Mn)Asや(Ga,Mn)Pは p - d 交換相互作用と二重交換相互作用の中間領域に位置し、二つの強磁性機構は物質により連続的に変化して、III-V族強磁性半導体では物質による強磁性機構には多様性がある。

論文

1. MBE growth and properties of GaCrN
H. Hashimoto, Y.K. Xhou, M. Kanamura, H. Katayama-Yoshida and H. Asahi
J. Crystal Growth. 251 (2003) 327-330.
2. Materials design for semiconductor spintronics by ab initio electronic -structure calculation [Invited Paper]
H. Katayama-Yoshida and K. Sato
Physica B 327 (2003) 337-343.
3. Engineering of nested Fermi surface and transparent conducting p-type Delafossite CuAlO₂: Possible Lattice Instability or Transparent Superconductivity?
H. Katayama-Yoshida, T. Koyanagi, H. Funashima, H. Harima, and A. Yanase
Solid State Communications. Vol. 126 (2003) 135-139.
4. Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first-principles in mean field approximation [Invited Paper]
K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs
J. Supercond. Inc. Novel Magnetism, 16 (2003) 31-35.
5. Spin and Charge Control Method of Ternary II-VI and III-V Magnetic Semiconductors for Spintronics: Theory vs. Experiment [Invited Paper]
H. Katayama-Yoshida and K. Sato
J. Phys. Chem. Solid. 64, (2003) 1447-1452.
6. Materials Design for the Fabrication Transparent Conducting Oxides of p-type Delafossite CuAlO₂ by Super-cell FLAPW Method
T. Koyanagi, H. Harima, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida
J. Phys. Chem. Solid. 64, (2003) 1443-1446.
7. Tc-Enhanced Codoping Method for GaAs-based Dilute Magnetic Semiconductors
Van An DINH, K.Sato, and H. Katayama-Yoshida
Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L888-L891.
8. A Structural study of CN treated amorphous silicon
Y. Yamazaki, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida
Solid State Commun. 126 (2003) 597-600.
9. Direct Conversion of graphite into diamond through electronic excited states
H. Nakayama and H. Katayama-Yoshida [Invited Paper]
J. Phys: Condens. Matter 15 (2003) R1077-R1091.
10. Charge and Spin States of Transition-Metal Atoms in a Hemoprotein based on the Extended Haldane-Anderson Model
K. Yamauchi, H. Maehashi and H. Katayama-Yoshida
J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 2029-2032.
11. Materials Design of 4d-Transition-Metal-Doped Transparent and Half-Metallic

Ferromagnets with K₂S-Based Diluted Magnetic Semiconductors
M. Seike, A. Yanasse, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida
Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 42 (2003) L1061-L1063.

12. Theoretical Aspect of Doping of Photovoltaic Materials
H. Katayama-Yoshida [Invited Paper]
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 763 (2003) B1.1, 3-12
13. Pressure-induced phase transitions of BNs
K. Shirai, H. Fujita, and H. Katayama –Yoshida
Physica Status Solidi (b) 235 (2003) 526-530.

国際会議

1. ★Theoretical Aspects of Doping of Photovoltaic Materials (Invited paper)
Hiroshi Katayama-Yoshida
2003 MRS Spring Meeting, San Francisco, California, April 21-25, 2003
2. Ab initio materials design and Curie temperature of GaN compound-based ferromagnetic semiconductors
K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida
5th International Conference on Nitride Semiconductors, New Public Hall, Nara, Japan
May 25-30, 2003.
3. ★Magnetic Mechanism and Materials Design of Diluted Magnetic Semiconductors from First Principles ~Guideline for high-T_c and application to II-VI, III-V, IV, and I2-VI Semiconductors
H. Katayama-Yoshida, K. Sato and P. H. Dederichs
International Workshop on Diluted Magnetic Semiconductors, CECAM, Lyon, June 12-14, 2003
4. ★Exchange interactions and Curie temperatures in diluted magnetic semiconductors
K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida and J. Kudrnovsky
International Workshop on Diluted Magnetic Semiconductors, CECAM, Lyon, June 12-14, 2003
5. Group Theoretical Classification of the Electronic Structure of Li NiO₂
A. Masago
International Conference on Magnetism 2003, Palazzo dei Congressi, Roma, Italy, July 27-August 1, 2003
6. Mechanism of enhanced ferromagnetism in delta-doped(Ga, Mn)As studied by ab initio electronic structure calculation
Y. Ohishi, K. Sato and H. Katayama-Yoshida
International Conference on Magnetism 2003, Palazzo dei Congressi, Roma, Italy, July 27-August 1, 2003
7. Theoretical study on anti-site defects in half-metallic zinc-blende ferromagnets

M. Shirai, M. Seike, K. Sato, H. Katayama-Yoshida
International Conference on Magnetism 2003, Palazzo dei Congressi, Roma, Italy, July 27-August 1, 2003

8. ★Magnetic impurities and materials design for semiconductor spintronics
K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida and J. Kudrnovsky
International Conference on Defects in Semiconductors 22, Aarhus, Denmark, July 28-August 1, 2003
9. Materials design of 4d-transition-metal doped K₂S diluted magnetic semiconductors with transparent and half-metallic
M. Seike, A. Yanase, K. Sato and H. Katayama-Yoshida
International Conference and School Semiconductor Spintronics and Quantum Information Technology, Crowne Plaza Hotel, Brugge, Belgium, August 4-8, 2003
10. Mechanism of enhanced ferromagnetism in delta-doped(Ga, Mn)As studied by ab initio electronic structure calculation
Y. Ohishi, K. Sato and H. Katayama-Yoshida
International Conference and School Semiconductor Spintronics and Quantum Information Technology, Crowne Plaza Hotel, Brugge, Belgium, August 4-8, 2003
11. Design of High-T_c Curie Temperature with Transparent and Half Metallic Ferromagnetism in Zr- and Nb-doped K₂S Diluted Magnetic Semiconductors
M. Seike, A. Yanase, K. Sato and H. Katayama-Yoshida
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003, Auditorium & Lecture Room ISIR, Osaka, Japan, December 8-9, 2003
12. Diamond Transition from Graphite Induced by Electronic Excitations
H. Nakayama and H. Katayama-Yoshida
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003, Auditorium & Lecture Room ISIR, Osaka, Japan, December 8-9, 2003
13. Design of a method to raise Curie temperature by delta-doping and co-doping
Y. Ohishi, Dinh Van An, K. Sato, H. Katayama-Yoshida
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003, Auditorium & Lecture Room ISIR, Osaka, Japan, December 8-9, 2003
14. An Application of Molecular Dynamics Simulation to Diffusion of Impurity in Solids
K. Shirai and H. Katayama-Yoshida
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003, Auditorium & Lecture Room ISIR, Osaka, Japan, December 8-9, 2003
15. Ab-initio Molecular Dynamics Simulation of CN in amorphous silicon
N. Mitsuda, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida
International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003, Auditorium & Lecture Room ISIR, Osaka, Japan, December 8-9, 2003

国内会議

1. 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
白井正文、三浦良雄、長生和多加、吉田博
文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「半導体ナノスピントロニクス」平成
15 年度研究会、平成 15 年 6 月 10 日-11 日、東京大学弥生講堂（東京・弥生）
2. Codoping Methods of Mn and N for GaAs-based Diluted Magnetic Semiconductors
Dinh Van An, K. Sato, H. Katayama-Yoshida
「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会 (PASPS-9: The 9th Symposium on the
Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors)、平成 15 年 6
月 11 日-12 日、東京大学弥生講堂（東京・弥生）Yayoi Auditorium, university of Tokyo
3. Materials Design of 4d-Transition-Metal Doped Transparent and Half-metallic
Ferromagnetism with Diluted Magnetic Semiconductors in Anti-CaF₂ structures of K₂S
M. Seike, A. Yanase, K. Sato and H. Katayama-Yoshida
「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会 (PASPS-9: The 9th Symposium on the
Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors)、平成 15 年 6
月 11 日-12 日、東京大学弥生講堂（東京・弥生）Yayoi Auditorium, university of Tokyo
4. Effects of anti-site defects on half-metallicity in zinc-blends CrAs
M. Shirai, M. Seike, K. Sato, H. Katayama-Yoshida
「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会 (PASPS-9: The 9th Symposium on the
Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors)、平成 15 年 6
月 11 日-12 日、東京大学弥生講堂（東京・弥生）Yayoi Auditorium, university of Tokyo
5. Material design of the powerful Faraday rotator
A. Yanase, H. Katayama-Yoshida
「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会 (PASPS-9: The 9th Symposium on the
Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors)、平成 15 年 6
月 11 日-12 日、東京大学弥生講堂（東京・弥生）Yayoi Auditorium, university of Tokyo
6. Electronic Structure and Curie Temperatures of Diluted Magnetic Semiconductors
H. Katayama-Yoshida
「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会 (PASPS-9: The 9th Symposium on the
Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors)、平成 15 年 6
月 11 日-12 日、東京大学弥生講堂（東京・弥生）Yayoi Auditorium, university of Tokyo
7. 第一原理計算によるマテリアル・デバイスデザイン
吉田博
第 41 回茅コンファレンス「強相関電子酸化物の物性と応用」、2003 年 8 月 20 日
-23 日 八ヶ岳ロイヤルホテル
8. 透明磁性半導体ベースのマテリアル・デバイスデザイン
吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）

9. アモルファスシリコンの欠陥とシアン化処理について
光田直樹, 白井光雲, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
10. 第一原理計算による単結晶 Si 中の Cu ゲッタリング
道北俊行, 白井光雲, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
11. 4d 遷移金属ドーピングによるハーフメタリック透明強磁性体マテリアルデザイン
清家聖嘉, 柳瀬章, 佐藤和則, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
12. δ ドーピングと同時ドーピングによる強磁性転移温度上昇法のデザイン
大石雄紀, Dinh Van An, 佐藤和則, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
13. 第一原理計算による族半導体 (Ge, Si) ベース希薄磁性半導体の物質設計
三浦良雄, 白井正文, 長生和多加, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
14. $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ のフェルミ面
山内邦彦, 播磨尚朝, 柳瀬章, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
15. 固体ホウ素の圧力依存
真砂啓, 白井光雲, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
16. 遷移金属ダイカルコゲナイドの CDW 相における電子状態
鈴木通人, 播磨尚朝, 柳瀬章, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
17. 第一原理計算による熱電特性の評価 II
船島洋紀, 播磨尚朝, 柳瀬章, 吉田博
2003 年秋の応用物理学会：2003 年 8 月 30 日－9 月 2 日（福岡大学）
18. ★内殻励起によるグラファイトからダイヤモンドへの物質転換
吉田博
第 13 回格子欠陥フォーラム「原子・分子操作を用いた欠陥・ナノ構造の制御」、
2003 年 9 月 23 日－25 日、岡山県倉敷市鷺羽山 下電ホテル
19. ★Electronic structure, ferromagnetic mechanism, and curie temperature of 3d- and 4d-transition atom doped diluted magnetic semiconductors
H. Katayama-Yoshida

The 4-th Korea-Japan Workshop on Strongly Correlated Systems and The First Japan-Korea-Taiwan Workshop on Condensed Matter Physics "Spectroscopy of Correlated Materials and their Nano-Structures" September 24-26 2003 Iizuna-Kogen, Nagano, Japan

20. ★Materials design for semiconductor spintronics by ab initio electronic structure calculation
H. Katayama-Yoshida
シリコン材料の科学と技術フォーラム 2003、2003 年 11 月 25 日-27 日、湘南国際村センター

特許

1. 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
特願 2003-127602 (出願日：2003.5.2)
2. 内殻励起によりグラファイトからダイヤモンドを製造する方法
吉田博、中山博幸
国際出願:PCT/JP03/06426 (出願日：2003.5.22)
3. 強磁性 VI 族系半導体、強磁性 III-V 族系化合物半導体、または強磁性 II-VI 族系化合物半導体とその強磁性特性の調整方法
吉田博、荒木和也、佐藤和則
PCT/JP03/07161 (出願日：2003.6.5)
4. 磁気抵抗ランダムアクセスメモリー装置
吉田博、佐藤和則
PCT/JP03/07447 (出願日：2003.6.11)
5. 磁気抵抗ランダムアクセスメモリー装置
吉田博、佐藤和則
台湾出願 92116467 (出願日：2003.6.24)
6. 強磁性 VI 族系半導体、強磁性 III-V 族系化合物半導体、または強磁性 II-VI 族系化合物半導体とその強磁性特性の調整方法
吉田博、荒木和也、佐藤和則
台湾出願 92115303 (出願日：2003.6.24)
7. 内殻励起によりグラファイトからダイヤモンドを製造する方法
吉田博、中山博幸
台湾出願 92114330 (出願日：2003.6.24)

8. 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
韓国出願 2003-7011104 号 (出願日：2003.8.22)

科研費・助成金等

1. 平成 15 年度 科学研究費補助金 基盤研究 (C) (2)
「高い熱伝導度を目指したフォノン間相互作用の第一原理計算」 600,000 円
研究代表者：白井 光雲
2. 平成 15 年度 科学研究費補助金 基盤研究(A)(1)
「交互供給ドーピング法による高濃度 p 型窒化物半導体薄膜結晶の制作とその応用」 500,000 円
研究分担者：吉田 博
3. 平成 15 年度 科学技術振興調整費「ナノスピントロニクスデザインと創製」
「透明磁性半導体ベースのデバイスデザインに関する研究」 19,964,000 円
研究分担者：吉田 博
4. 平成 15 年度 産学官連携イノベーション創出事業費補助金(独創的革新技术開発研究提案)
「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」 4,500,000 円
研究分担者：吉田 博
5. 平成 15 年度 NEDO ナノ機能合成技術プロジェクト
「ナノ構造物性シミュレーション技術の開発」
研究分担者：吉田 博
6. 平成 15 年度 科学技術振興事業団計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 (ACT-JST)
「計算機ナノマテリアル・デザイン手法の開発」
研究分担者：吉田 博
7. 平成 15 年度科学技術振興事業団戦略的基礎研究 (CREST)
「新規化学結合を用いるシリコン薄膜太陽電池」
研究分担者：吉田 博

ナノバイオ知能システム分野

溝口 理一郎（みぞぐち りいちろう）



1972 年大阪大学基礎工学部電気工学科卒業。1977 年同大学院基礎工学研究科博士課程修了。同年、大阪電気通信大学工学部講師、1978 年大阪大学産業科学研究所助手、1987 年同研究所助教授、1990 年同教授。現在に至る。工学博士。パターン認識関数の学習、クラスタ解析、音声の認識・理解、エキスパートシステム、知的 CAI システム、オントロジー工学の研究に従事。1985 年 Pattern Recognition Society 論文賞、1988 年電子情報通信学会論文賞、1996 年人工知能学会創立 10 周年記念論文賞、1999 年 ICCE99 Best paper Award 受賞。人工知能学会理事、電子情報通信学会論文誌編集委員、教育システム情報学会理事、同学会誌編集委員長を歴任。情報処理学会、日本認知科学会、Intl. AI in Education (IAIED) Soc., AAAI, IEEE, APC of AACE 各会員。現在、IAIED Soc.及び APC of AACE の会長。

古崎 晃司（こざき こうじ）



1997 年大阪大学工学部電子工学科卒業。2002 年同大学院工学研究科博士後期課程修了。同年、化学工学会嘱託研究員、同年 12 月大阪大学産業科学研究所附属産業科学ナノテクノロジーセンター助手、現在に至る。博士（工学）。ナノテクノロジーオントロジーの開発、オントロジー構築・利用環境の設計・開発に関する研究に従事。人工知能学会、情報処理学会会員。

研究概要

オントロジー工学によるナノテク知識の構造化

研究目的

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。このような背景の下、NEDO による「材料技術の知識の構造化」プロジェクトが行われている。

知識の構造化プロジェクトは、材料種を限定しない領域に共通する材料知識の基盤となるプラットフォームの開発を目指し、データベース、モデリング・推論エンジン、電子教科書などの構築・構造化を進めている。しかし、利用者の要求に十分応えるには、利用者とプラットフォームを「概念レベル」でつなぐインターフェースが不可欠であり、その両者をつなぐ「糊」の働きを果たすのが「オントロジー」である。オントロジーは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。それと同時に、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て、ナノテク基盤概念との関係を確認する。このことによって、利用者とナノテク材料知識が結合される（図1）。

研究内容

1) ナノテクオントロジーの開発

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。オントロジーを開発しながらナノテクオントロジーの特殊性を把握して、オントロジー構築の基礎を固める。

データの収集と分析

教科書や関連論文を参照しつつ、基本的な用語を抽出した。それを階層構造に組織化したものを図2に示す。このような階層化の基板になっているいくつかの基本的な考え方の概要を以下に示す。

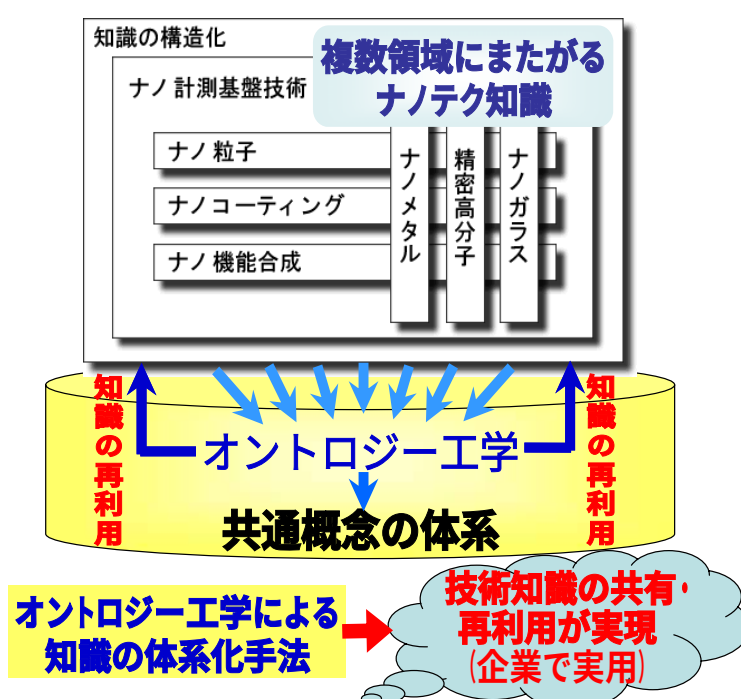


図1 オントロジー工学によるナノテク知識の構造化

(a) 4つのトップレベル概念

ートップレベル概念として、機能・物性、構造概念、物質、合成(プロセス)の4つの概念を認定した。

(b) 形状と構造の差別化

ー形状:それ以上要素に分解できないものが持つ姿・形(例:球, 直方体など)

ー構造:要素間の位相的関係を表す抽象概念。

(c) 機能と特性

ー物性・特性:あくまでもある対象物の属性であり客観的。

ー機能:目的指向で, ある特定の状況における働きを概念化したもの。

ー現象・効果:ある物性を発現する根拠を与える。

-機能・特性

- 物性
- 現象・効果 (方式)
- 機能語彙
- 発光する
- 通す

-構造概念

- 構造属性
- 形状
- 構造

-物質

- (ナノ物質)
- フラーレン
- ナノチューブ
- (バルク物質)

-合成法概念

- 合成法 (方式)
- (合成法に用いる) 機能

図2 上位の概念の構成

予備的オントロジーの試作

収集した概念を対象にして, プロセス, 構造, 機能, 物質の4つのカテゴリーに分類し, 適切な中間概念を導入しつつ, 予備的なオントロジーを構築した。暫定的なオントロジーの一部を図3に示す。図中, 左のペインは *is-a* 階層を, 中央の大きなペインは *is-a* 階層に含まれる概念とそれらの関係の詳細な情報を表示している。

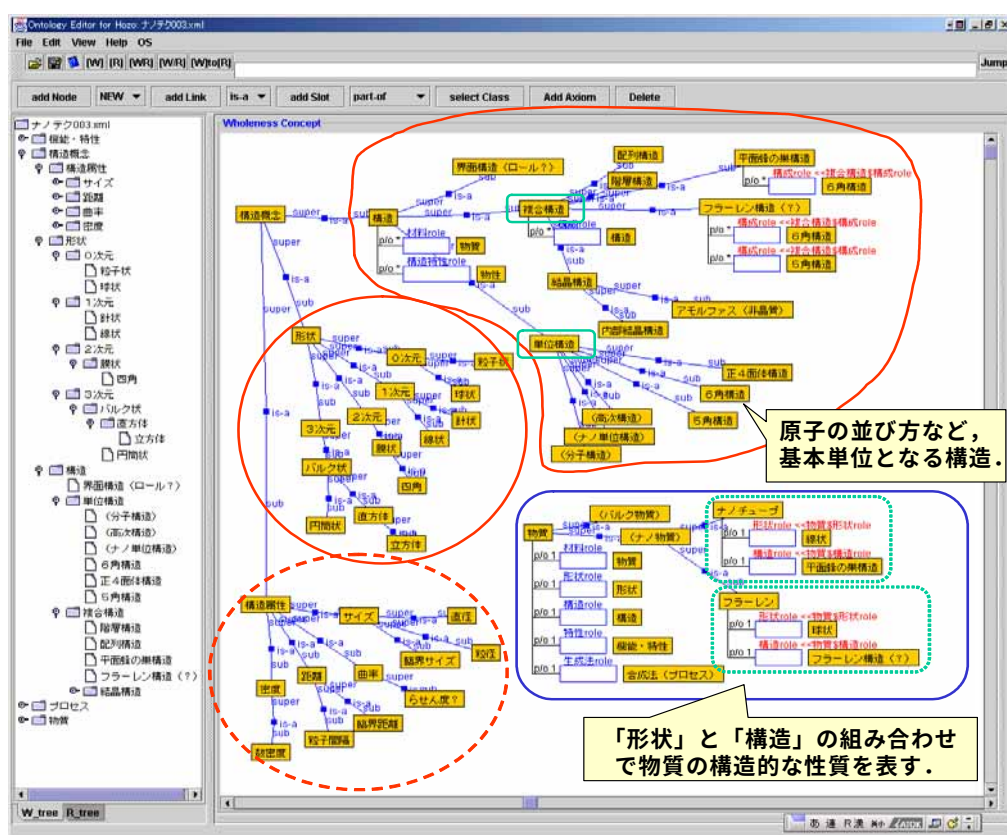


図3 構造概念オントロジー (ver0.1)

2) 方式知識に基づくナノテク材料開発発想支援システム

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開発発想支援システムの設計・開発を行っている（図4）。

機能分解木

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図示したものを「機能分解木」と呼ばれる（図5）。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り、木構造の葉に近い部分により基本的な機能が現れる。このような機能分解をユーザーの要求機能に対して繰り返し適用することで、要求機能から材料設計の領域となる基本機能まで繋げることが出来る。

方式代替による発想支援

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（※ここで放出される光は紫外線の為、実際の蛍光灯では紫外線を可視光に変換するという機能が必要になるが、ここでは説明を簡単にする為に詳細な機能分解木は省略する）。このとき、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、

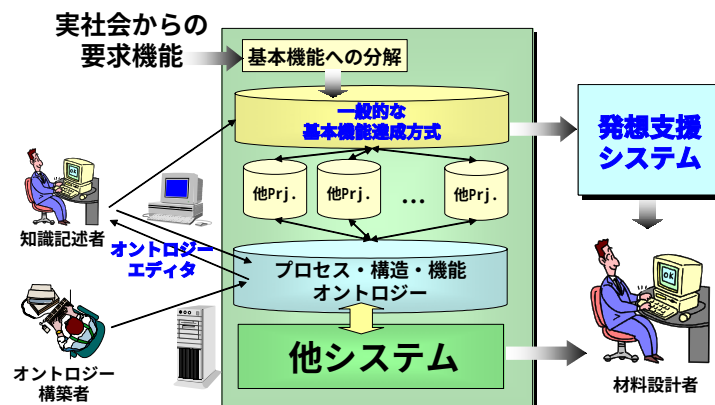


図4 発想支援システムの概要

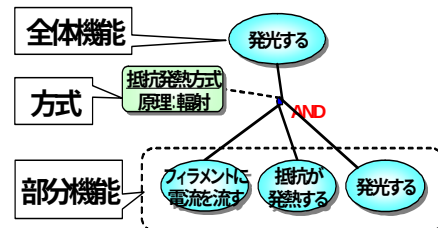


図5 機能分解木

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今までに無い画期的な発想がなされることが期待される。このような発想支援システムのプロトタイプを実装した（図6）。

設計思考過程の明示化

設計者の思考過程は、ある機能を達成する為にどの方式を用いるかという選択の繰り返しと考えることができる。よって機能分解木には、設計者の設計意図が、どの方式を選択したかという形で明示される。先ほどの白熱灯と蛍光灯の例では、白熱灯の「抵抗発熱方式」では、熱エネルギーを光エネルギーに変換しているため効率が悪いから、「放電発光方式」という“より効率の良い方式に代替しよう”という設計意図が理解できる。このような思考過程は、複雑なシステムになるほど暗黙的となり他者と共有することは難しい。しかし、機能分解木を用いることで、過去の成功事例や失敗事例において「なぜ特定の方式を選択したのか」という理由を設計意図として明示することが可能となる。さらに、何か不具合が生じたときには、「どの方式が原因か」を分析することで、解決法を効率的に提案することが出来る。また、機能分解木において選択されている方式の組み合わせを比較することで、複数の事例間の相違点が明示化される。このような利点は、特許情報の記述形式として用いると、過去の特許事例の分析や、新しい特許を申請する際の既存方法との差別化に効果を発揮する。

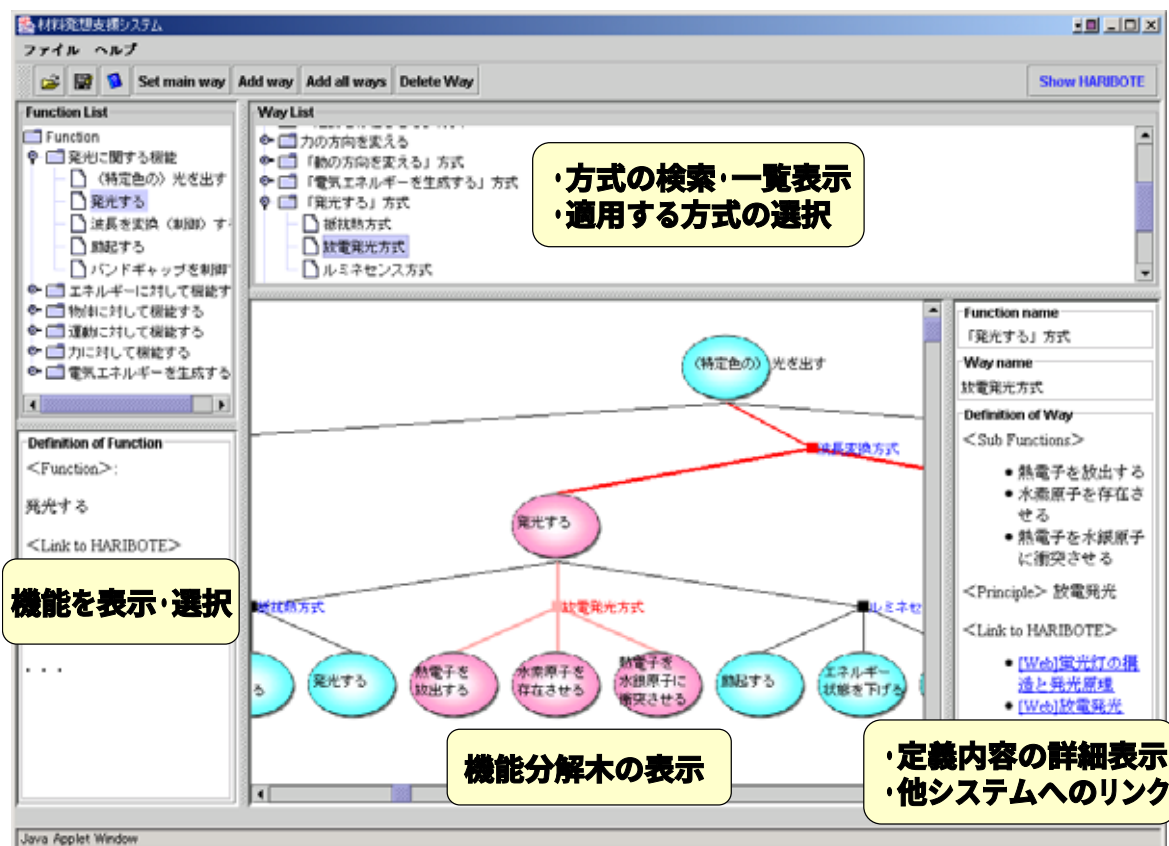


図 6 発想支援システムの画面例

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 (図7)。

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。この際、形式的な整合性の確認やオントロジーに基づくモデルの記述機能はオントロジーサーバーとネットワークを介した通信を行いながら実行される。

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。

先に述べた、ナノテクオントロジーや、方式知識に基づく発想支援システムは、「**法造**」を利用して開発を進めている。

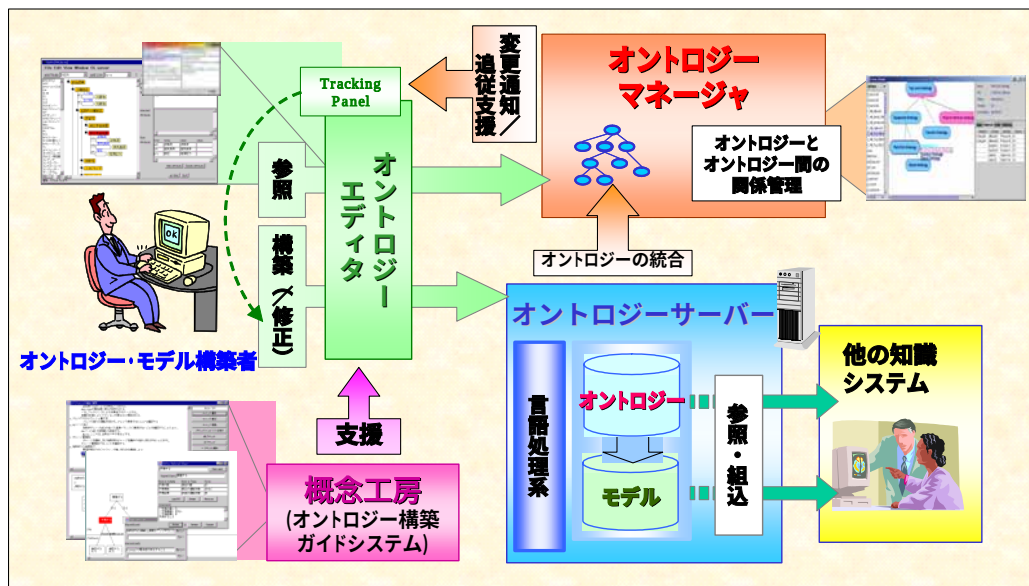


図7 オントロジー構築・利用環境「法造」

国際会議

1. Management of Dependency between Two or More Ontologies in an Environment for Distributed Development: Sunagawa, E., Kozaki, K., Kitamura, Y. & Mizoguchi, R., Proceedings of the International Workshop on Semantic Web Foundations and Application Technologies (SWAFT), Nara, Japan, March 12, 2003
2. An Environment for Distributed Ontology Development Based on Dependency Management: Sunagawa, E., Kozaki, K., Kitamura, Y., and Mizoguchi R. ,Proc. of the Second International SemanticWeb Conference (ISWC2003), pp.453-468, Sanibel Island, FL, USA, Oct. 2003.
3. Systematization of Nanotechnology Knowledge Through Ontology Engineering –A Trial Development of Idea Creation Support System for Materials Design based on Functional Ontology: Kozaki, K., Kitamura, Y., and Mizoguchi R. ,Proc. of the Second International SemanticWeb Conference (ISWC2003), Sanibel Island, FL, USA, Oct. 2003.

国内会議

1. 砂川 英一, 古崎 晃司, 來村 徳信, 溝口 理一郎
依存関係管理に基づく オントロジー分散構築支援システムの試作
第 17 回人工知能学会全国大会（新潟）2003 年 6 月 25 日
2. 砂川 英一, 古崎 晃司, 來村 徳信, 溝口 理一郎
「法造」における オントロジー分散開発
第 3 回人工知能学会セマンティックウェブとオントロジー研究会（熱海）
2003 年 6 月 21 日
3. 垂見 晋也, 古崎 晃司, 來村 徳信, 渡邊 英一, 溝口 理一郎
ナノテクノロジー材料合成プロセスに関する機能的知識の体系的記述の試み
第 17 回人工知能学会全国大会（新潟）2003 年 6 月 25 日
4. 高井 貴子, 溝口 理一郎, 高木 利久
デバイスオントロジーに基づくシグナル伝達機能オントロジーの構築
第 4 回人工知能学会セマンティックウェブとオントロジー研究会（東京）
2003 年 11 月 21 日

学会活動、共同研究

溝口 理一郎

共同研究：

1. NEDO 材料技術の知識の構造化プロジェクト，研究項目③「知識基盤プラットフォームの開発」，ナノテクオントロジーの研究とオントロジーサーバーの開発
社団法人化学工学会

学会活動：

- ・人工知能学会理事
- ・人工知能学会編集員長
- ・セマンティックウェブとオントロジー研究会（人工知能学会）主査
- ・教育システム情報学会理事

古崎 晃司

所属学会：人工知能学会，情報処理学会

科研費・助成金等

1. 溝口理一郎
科学研究費補助金特定 代表
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
2. 溝口理一郎
科学研究費補助金基盤 A 代表
Theory-Aware オーサリングワークベンチの開発

ナノテクノロジートランスファー分野

ウォルフガング・シュプレングエル

所属：シュトゥットガルト大学 理学部物理学科 (ドイツ)

略歴：

1988 年 11 月 ミュンスター大学理学部物理学科卒業

1993 年 3 月 ミュンスター大学理学部物理学科修了

1993 年 4 月 岩手大学工学部材料物性工学科助手

1997 年 4 月 大阪大学産業科学研究所助手

1998 年 3 月 シュトゥットガルト大学理学部物理学科上級研究員

2004 年 1 月 グラッツ工科大学講師

学位 1993 年 理学博士 (ミュンスター大学)

専門分野：

金属を中心に固体中の拡散現象や点欠陥の性質など固体中の諸現象に関わる問題を、陽電子消滅法，精密熱膨張測定，トレーサー拡散法などを駆使して微視的視点から研究している．最近は，金属間化合物や準結晶，ナノ結晶磁性体など，複雑構造あるいはナノ構造をもつ固体を対象として，点欠陥，拡散の研究を行っている．

事務補佐員

池田 恵 (いけだ めぐみ)

【略歴】

1975 年 京都市生まれ
1998 年 帯広畜産大学 畜産学部 卒業
1999 年 産業科学研究所 川合研究室 秘書
2002 年 12 月 同研究所 田畑研究室 秘書

【趣味】

旅行、スポーツ、温泉、散歩など



【一言】

今年は新しく学生も入り、ナノテク棟も完成し、新しい部屋になりました。これからも研究室が順調に運営していくよう、がんばりたいと思います。

浦山奈緒美 (うらやまなおみ)



【略歴】

1974 年 兵庫県宝塚市生まれ
1998 年 大阪教育大学教養学科芸術専攻卒業
2000 年 7 月 高次インターマテリアル研究
センター 菅沼研究室 秘書

【趣味】

旅行、音楽鑑賞、自然散策

【一言】

菅沼研に就職して4年近くが過ぎまし

た。いつの間にかM1さんとの年齢差はどんどん開き、学生さんから古株扱いを受けることもしばしばです。実際はまだまだ至らぬ点だらけではありますが、今後ともどうぞよろしくお願い致します。

名前：松島 愛（まつしま あい）

略歴：1975年 奈良県橿原市生まれ

1999年 武庫川女子大学文学部初等教育学科卒業

1999年 放射線実験所 秘書

2002年 加速器量子ビーム実験室 秘書

趣味：スポーツ（スノーボード、バレーボール）、お菓子作り

一言：産業科学研究所で秘書として働き始めてからあっという間に5年が過ぎてしまいました。来年度からは独立行政法人化となりますが、産業科学研究所、ナノテクノロジーセンターのますますのご発展を心よりお祈り申し上げます。



＊名前＊寺下 美絵（てらした みえ）

＊略歴＊

1981年 2月20日生まれ

2003年 関西外国語大学 外国語学部英米語学科 卒業

2003年4月 産業科学研究所 吉田陽一研究室 秘書

＊趣味＊ 英会話、お茶、旅行

＊一言＊

新社会人になって秘書として働き始め、もうすぐ1年が経ちます。色々とわからないことも多く、その度に先生方や他研究室の秘書の方々に聞いたりして助けていただけてきました。みなさんのおかげでとてもいい環境の中で働かせていただいております。これからももっと研究室



やみなさんのお役にたてるよう‘頼れる秘書’を目指してがんばっていきたいと思いますのでどうぞよろしくお願い致します

編集後記

センターが新体制となって、第二号の報告書を作成することができました。未だ至らない点もあると思いますが、報告書のフォーマット等、昨年度の編集委員のご努力によりガイドラインを作っていただいていたおかげで、比較的スムーズに編集作業を進めることができました。

原稿をご準備してくださった皆様、本当にありがとうございました。

(奥，関，谷口，田畑)

大阪大学産業科学研究所

産業科学ナノテクノロジーセンター報告書

Vol. 2 (2003年)

発行元 大阪大学産業科学研究所
産業科学ナノテクノロジーセンター

TEL 06-6879-8518 FAX 06-6879-8518

URL: <http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nano/index.html>

発行日 平成 16 年 2 月 29 日

印刷 セイエイ印刷 (株)

■発行日 2004年 2月

■事務連絡先

大阪大学 産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター
Nanoscience and Nanotechnology Center , ISIR , Osaka University

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1

TEL:06-6879-8518 FAX:06-6879-8518

8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan TEL: +81-6-6879-8518

URL: <http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nano/index.html>