

ANNUAL RESEARCH REPORT



Vol.6

研究成果報告書 第6巻(2007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
ナノマテリアル・デバイス研究部門	3
人工生体情報ナノマテリアル分野	4
単分子素子集積デバイス分野	10
超分子プロセス分野	15
ナノバイオデバイス分野	24
ナノシステム設計分野	28
ナノ量子ビーム研究部門	32
量子ビームナノファブリケーション分野	33
ナノ量子ビーム開発分野	38
ナノビームプロセス分野	42
超高速ナノ構造分野	46
ナノテクノロジー産業応用研究部門	53
環境調和ナノマテリアル分野	54
計算機ナノマテリアルデザイン分野	58
ナノバイオ知能システム分野	69
ナノテクノロジートランスファー分野	73
ナノ構造機能評価部門	76
ナノ構造多次元評価分野	77
表面ナノ構造プロセス評価分野	81
量子マテリアルデバイス機能評価分野	84
共同研究	87
国内・国外客員教員	89
附属施設	
加速器量子ビーム実験室	90
電子顕微鏡室	92
電子プロセス室	93

ナノ加工室	-----	94
オープンラボラトリー	-----	95
阪大複合機能ナノファウンダリー	-----	96
編集後記		

センター長の挨拶

菅沼 克昭

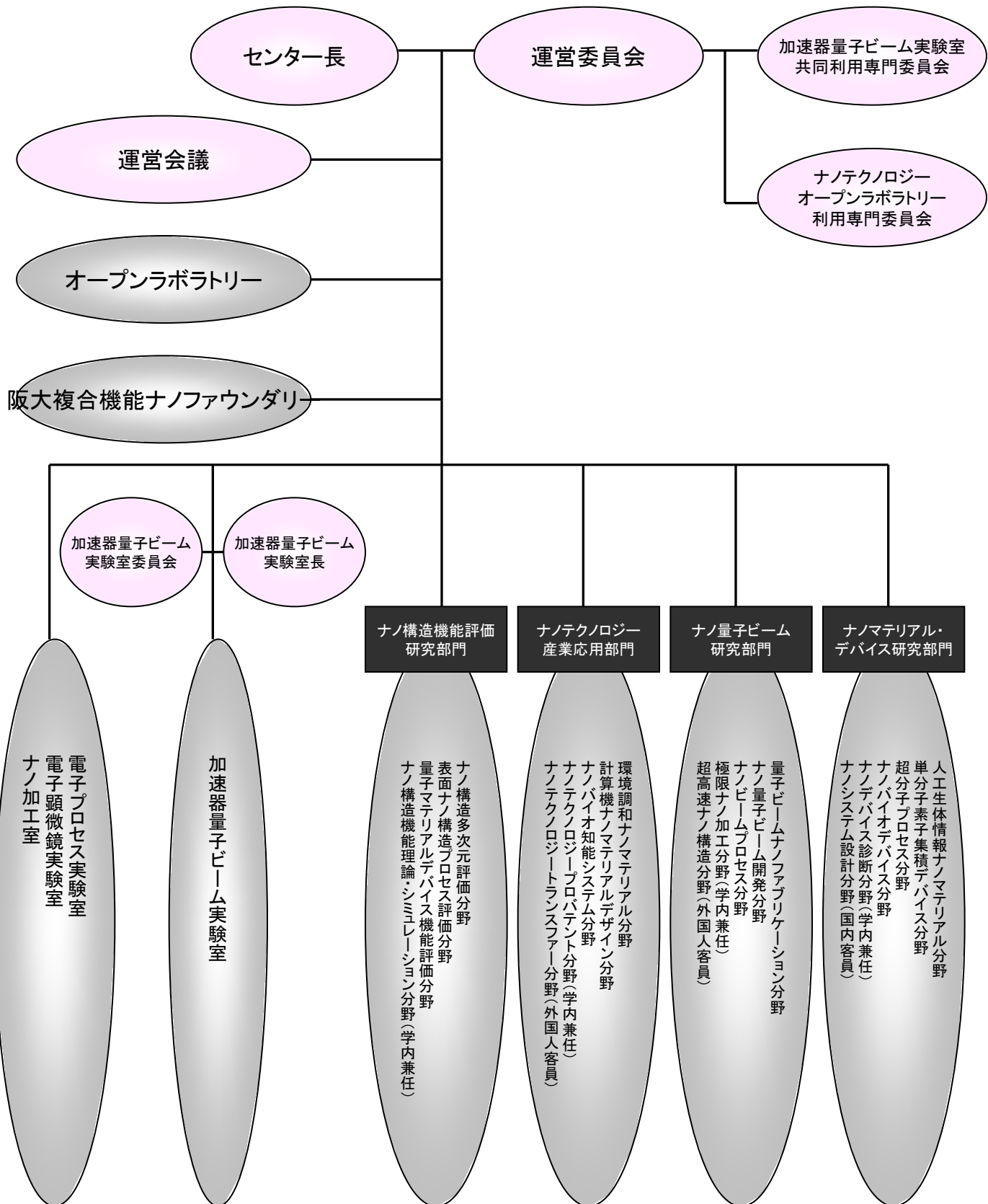
産業科学ナノテクノロジーセンターは、幅広い領域のナノテクノロジーにフォーカスし、10年のミッションを持ったセンターである。基本は、原子・分子を積み上げ材料を創成するボトムアップ・ナノテクノロジー、材料を極限まで削りナノデバイスを作製するトップダウン・ナノテクノロジー、ナノスケールのデバイス・プロセスを評価・解析するテクノロジー、さらに積極的な産業応用を目指し総合的にナノテクノロジーを推進することを目的とした研究センターである。

①原子・分子の配列をナノスケールで直接的に制御しながら、物質・材料・デバイスの構築を行うナノマテリアル・デバイス研究部門、②量子ビームと総称される電子線やX線、レーザー、陽電子ビームなどを用いてナノファブ리케이션やナノ空間・フェムト秒に至る極短時間領域での反応解析、ナノテクノロジーに必要不可欠な高輝度・高安定の新しい量子ビームの開発研究、ビームプロセスの基礎となるビームナノプロセスに関する研究を行うナノ量子ビーム研究部門、③産業界にとって有用であり、また将来の新産業の創出に利すると考えられるナノテクノロジーに関する科学技術を産業応用するための中核となる研究を行うナノテクノロジー産業応用研究部門、そして、④ナノ創製プロセス・ナノ構造・ナノマテリアル・デバイス機能の高精度評価手法を開発・確立させ、それらを応用に繋げる研究を行うナノ構造機能評価研究部門の4部門があり、全体で16の研究分野から構成されている。

附属実験室は、加速器量子ビーム実験室、電子顕微鏡室、電子プロセス実験室、ナノ加工室、オープンラボラトリーがあり、阪大複合機能ナノファウンダリが設置されている。

2007年は、10年間のミッションの半ばを過ぎた折り返しにあり、前半で達成された多くの成果に基づき後半のナノテクノロジー総まとめへ向かう、新たな始動の年となった。

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

概要

本部門は、ナノレベルで機能が調和し、巧みな情報変換・伝達を行い、自らが判断する知能を有する“人工生体情報ナノマテリアル”の創成を研究目的としている。また、有機、無機、金属といった従来の枠組みにとらわれず、個々の物質の持つ機能を最大限に利用する方法を確立する。量子効果が支配的となるナノスケールでの物質の性質を評価すること、エネルギー・情報変換、伝達機構を明らかにすること、ナノテクノロジーの1つである原子・分子層制御人工格子形成技術などのボトムアップ技術を駆使し、空間的、エネルギーレベル的に最適な配置・組み合わせを考慮した原子・分子配列を有する材料創製を目指す。一方で、単一分子の物性計測を可能とする合成・測定技術を開発し、単一・少数分子系の新規物理化学現象を開拓する。分子スケールエレクトロニクスを見据えて、単一分子機能が発現する自己組織的デバイス構築に必要な要素技術の確立を行う。さらに、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。また、タンパク質を中心とする生体素子やその集合体をナノバイオデバイスと位置付け、それらのナノ構造と機能の解析を行う。さらに、ナノバイオデバイスを用いる超高感度バイオセンサーの開発や分子モーターを含むナノマシンの創製に関する研究などを行う。

成果

- ・ 原子・分子層制御結晶成長による生体情報材料人工格子の制御形成
- ・ ナノスケール構造と物性相関の評価
- ・ 新規ボトムアップ材料形成装置の開発とナノスケール界面制御
- ・ 新規ナノ加工技術の開発とボトムアップ/トップダウン融合
- ・ 学習・判断機能をもつ脳型メモリ素子の創成
- ・ 分子自己集積現象を利用したデバイス形成の研究
- ・ 分子デバイスのための分子／電極界面設計
- ・ ナノトランスファープリンティングによるトップコンタクトナノ電極の形成
- ・ 絶縁体基板を用いる静電気力顕微鏡の開発
- ・ 時間分解静電気力検出の方法論的开发
- ・ 点接触電流画像化原子間力顕微鏡による分子界面とネットワークの電気特性計測
- ・ 周波数検出原子間力顕微鏡による分子認識の画像化
- ・ DNA ナノブロックを利用した DNA 分子センサーの開発
- ・ 光増感 DNA 損傷機構の解明
- ・ 多機能不斉金属ナノ触媒の開発
- ・ 機能性球状粒子の効率的合成法の開発と機能評価
- ・ 銅含有アミン酸化酵素の触媒反応中間状態の構造解析
- ・ MFS 型大腸菌異物排出トランスポーターの大量精製と結晶化

人工生体情報ナノマテリアル分野

教授 田中 秀和（平成 20 年 1 月着任）
事務補佐員 永井 由美、池田 恵

a) 概要

トップダウンナノテクノロジー（超微細ナノ加工技術）とボトムアップナノテクノロジー（超薄膜・ヘテロ接合・人工格子結晶成長）とを融合する技術的方法論を確立し、ナノレベルでの機能調和、巧みな情報交換・伝達を行い、自らが判断する知能を有する“人工生体情報ナノマテリアル”の創製を目指しています。とくに、機能性酸化物を中心として、ナノポジショニングコントロールされたヘテロ人工構造を形成し、光・電界・磁界・温度の外場情報を検出し、界面を通じて情報変換や学習を模した情報伝達を行い、電子スピンなどにより記憶し室温動作する 3 次元多機能集積型ナノシステムへの展開を図っています。今年度の主な研究課題としては、①トップダウン・ボトムアップ融合による機能性酸化物ナノ構造の形成、②室温動作デバイスに向けた環境調和高温磁性半導体スピネル Fe 系酸化物薄膜の物性評価、③強誘電体/強磁性体ヘテロ接合による強磁性電界効果トランジスタ作製、が挙げられる。

b) 成果

・ トップダウン・ボトムアップ融合による機能性酸化物ナノ構造の形成

機能性酸化物に対するナノ微細化加工技術の発展は、量子サイズ効果などのナノ物性の興味に加え、素子作製および高集積化に直結する重要な課題である。しかし、酸化物材料・素子においてフォトリソグラフィなどにより $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 程度のサイズでプロトタイプ素子が作製されているのが現状であり、集積化、高効率化、新動作原理発見などを実現するにはナノ加工技術手法の開発が非常に重要となってくる。これまでに、サブ 50nm 級の微細加工を実現する酸化物 AFM ナノリソグラフィを開発してきたが、今年度は、大面積に一括してナノ構造を形成するために、酸化物ナノインプリント・リソグラフィ法の開発を行った。

ナノインプリント法は Si など半導体微細加工において、超高分解能、大量・大面積、低コスト一括ナノ構造生産の期待が寄せられている方法である。この方法が遷移金属酸化物薄膜形成に応用できれば、応用上および多面的な物性測定への適用範囲が非常に広がる。

金属酸化物薄膜に対しては Mo をリフトオフ用のナノマスクとして用いるインプリントリソグラフィ法 (Mo ナノマスクリフトオフインプリント法) を提案し研究を進めた。例として高温強磁性酸化物 $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ 薄膜のナノ構造体形成に対し以下のようなプロセスを行った。① $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板 ($2\text{cm}\times 2\text{cm}$) 上に塗布した PMMA 膜に石英モールドによりドットパターンを形成後、この上にスパッタリング法により Mo 薄膜を積層する。②続いてアセトン中超音波洗浄により、PMMA 層を除去し Mo ドットナノマスクを形成する。③その後、PLD 法により、基板温度 360°C 、酸素ガス圧 10^{-4}Pa において金属酸化物薄膜 ($(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$) を積層し、その後 H_2O_2 によって、Mo 層からのリフトオフにより、酸化物ナノドットを形成する。

このようなナノ加工方法により、100nm 径程度のエピタキシャル成長した $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ ナノドットアレイを大面積で得ることに成功した。

・ 室温動作デバイスに向けた環境調和高温磁性半導体スピネル Fe 系酸化物薄膜の物性評価

スピネル構造を持つ鉄酸化物は非常に高い強磁性転移温度をもつ絶縁性フェリ磁性体であり、フェライト磁石など多様な用途に使用されている。但し一般に非常に電気伝導性が低いためスピントロニクス応用には適さない。この中でマグネタイト (Fe_3O_4) だけは例外的に高い伝導度を持ち、 T_c は約 860K と非常に高く、バンド計算、スピン偏極光電子分光などからほぼ完全にスピン偏極していると考えられており、スピントロニクス応用に適した物性を持つ。しかし、キャリア変調という半導体的性質を活用するには、

その多大なキャリア濃度 ($\sim 10^{22}/\text{cm}^3$) のために不可能であり、また容易に酸化され特性が劣化し誘電体ゲート層との積層が困難であることから機能調和ヘテロ接合に適さない欠点があった。

そこで、室温を遥かに超える強磁性転移温度を持ち、自由なキャリア濃度制御が可能な強相関電子系強磁性半導体材料として新物質 $\text{Fe}_{3-x}\text{MO}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) 固溶体を提案し、レーザアブレーション法により作製した。

$\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ 薄膜の室温での移動度、キャリア濃度、抵抗率のZn濃度依存性および、 $x=0.5$ における異常Hall効果測定を行い、キャリアスピンの室温で偏極していることを確かめた (T_C は 400K以上である。)。電気伝導度はZn濃度 x が増加するに従い低下する。Hall係数の高磁場部から算出したキャリア濃度・移動度からその主原因はZnの置換に伴うキャリア濃度の減少 ($10^{22}/\text{cm}^3$ ($x=0$) から $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$ ($x=0.5$)) であり、移動度は低下しないことが分かった。更にSPRING-8 に於ける硬X線光電子分光測およびX線吸収分光測定による内殻電子・スピン状態評価から置換元素は 2 価でA サイトに置換され、Bサイトの Fe^{2+} の比を減少させることが示された。これらの結果は $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ 固溶系が、強相関電子系の強磁性半導体であり、キャリア濃度の系統的な制御がスピン偏極伝導機構を保持したまま可能な系であることを示している。

このような新機能物質 $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ は、優れた資源保護・環境調和性、低温薄膜成長などの多くのメリットがあり、室温以上で巨大な外場応答性を示すデバイス材料として期待できる優れた材料であることを見出した。

・強誘電体/強磁性体ヘテロ接合による強磁性電界効果トランジスタ作製

$\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ 薄膜における系統的なキャリア濃度コントロール、400K以上の高温キャリアスピン偏極、耐酸化性向上は、高温動作多機能酸化物スピントロニクスデバイスの形成を可能とする。代表的適用例として、高温強磁性半導体 $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0.5$) をチャネル層、強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ をゲート層としたボトムゲート型強誘電体電界効果トランジスタ構造を作製した。磁性を評価する為にチャネル層へ適用した磁気Kerr効果測定によると、室温に於いて強誘電ゲート層の極性を反転させることにより強磁性層のヒステリシスが、大きく変調されることを確認した。この結果は伝導と磁性がカップルしていることを示唆しており、スピネルフェライトは、プロセス適合性も含めて高温で動作する電界・光応答スピントロニクスデバイスの良い候補であることを実証した。

[原著論文]

Electronic structures of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M=\text{Mn,Zn}$) spinel oxide thin films investigated by x-ray photoemission spectroscopy and x-ray magnetic circular dichroism, J. Takaobushi, M. Ishikawa, S. Ueda, E. Ikenaga, J.-J. Kim, M. Kobata, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Yabashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa, I. Satoh, H. Tanaka, K. Kobayashi, T. Kawai: Phys. Rev. B, 76 (2007) 205108.

Interface Effect on Metal-Insulator Transition of Strained Vanadium Dioxide Ultrathin Films, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai: J. Appl. Phys., 101 (2007) 026103.

Thickness Dependence of Structure and Magnetization of BiFeO_3 Films on $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (001) Substrate, D.S. Rana, K. Takahashi, K.R. Mavani, I. Kawayama, H. Murakami, M. Tonouchi, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai: Phys. Rev. B, 75 (2007) 060405.

Functional lipid vesicles based on artificial electric-taster sensor, H.S. Jung, H. Tanaka, H.Y. Lee, T. Kawai: Molecular Crystals and Liquid Crystals, 463 (2007) 553-561.

Control of Magnesium Oxide Nanowire Morphologies by Ambient Temperature, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 233103.

Epitaxial growth of MgO nanowires by pulsed laser deposition, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai: J. Appl. Phys., 101 (2007) 124304.

Effect of ablated particle flux on MgO nanowire growth by pulsed laser deposition, A. Marcu, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, and T. Kawai: J. Appl. Phys., 102 (2007) 016102.

Magnetic and electric properties of Fe-doped ITO thin films, T. Ohno, T. Kawahara, M. Murasugi, H. Tanaka, T. Kawai, S. Kohiki: J. Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007) E717-E719.

Transport properties of ZnFe_2O_4 -delta thin films, A. Marcu, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka and T. Kawai: J. Appl. Phys., 102 (2007) 023713.

Mechanism of catalyst diffusion on magnesium oxide nanowire growth, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 061502.

Epitaxial transition metal oxide nanostructures fabricated by a combination of AFM lithography and molybdenum lift-off, N. Suzuki, H. Tanaka, T. Kawai: Advanced Materials, 20 (2008) 909-913.

機能発揮・製造プロセス知識統合的記述枠組みに基づくナノテク材料設計支援システムの開発, 垂見 晋也, 古崎 晃司, 來村 徳信, 田中 秀和, 溝口 理一郎: 人工知能学会論文誌, 23 (1) (2008) 36-49.

[解説、総説]

機能性遷移金属酸化物薄膜の極限ナノ加工、田中 秀和、神吉 輝夫、鷹尾伏 純一、川合 知二、J. Vac. Soc. Jpn., 51 [1] (2008) 37-43

強相関酸化物ヘテロ構造によるスピンエレクトロニクス素子、田中 秀和、神吉 輝夫、鷹尾伏 純一、川合 知二、機能材料、28 [3] (2008) 54-62

[特許]

「不揮発性光メモリ、光情報の記憶方法、及び光情報の読出方法」川合知二、田中秀和、朴影根、李惠よん、神吉輝夫、特許 3972096

「低抵抗p型 SrTiO_3 の製造方法」吉田博、別役潔、川合知二、田中秀和、特許 4004205

「パターンニング方法、積層体、並びにアレイ基板および電子デバイス」川合知二、田中秀和、鈴木直毅、特開 2008-053473

「Tunneling Magnetoresistance Device Semiconductor Junction Device Magnetic Memory and Semiconductor Light-Emitting Device」田中秀和、川合知二、国際特許 US7309903 B2 (USA)

「Field-Effect Transistor」田中秀和、神吉輝夫、朴影根、川合知二、特許第 10-0731960 (韓国)

[国際会議]

Construction of Ferromagnetic Oxides Nano-Channel Structures Toward Nano area-FET devices by AFM Lithography (invited), *H. Tanaka, T. Kawai: 2007 Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9-14, 2007.

Electronic structure of spinel $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ thin films towards a novel application for semiconductor oxide nano spintronics, *H. Tanaka, J. Takaobushi, N. Suzuki, T. Kawai, S. Ueda, K. Kobayashi, J.-J. Kim, M. Kobata, E. Ikenaga, M. Yabashi Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa: The 14th International Workshop on Oxide Electronics, Jeju island, Korea, October 7-10, 2007.

Nanowire Heterostructures of Transition Metal Oxides (poster), *T. Yanagida, K. Nagashima, A. Marcu, H. Tanaka and T. Kawai: The 14th International Workshop on Oxide Electronics, Jeju island, Korea, October 7-10, 2007.

Large-area nano patterning of transition metal oxide films by the nanoimprint lithography based Mo lift-off technique (poster), *N. Suzuki, S. Yamanaka, H. Tanaka, B. K. Lee, H. Y. Lee and T. Kawai: The 14th International Workshop on Oxide Electronics, Jeju island, Korea, October 7-10, 2007.

Electric Field Modulation of Magnetism in Spinel Ferrite Field Effect Transistor at Room Temperature (poster), *J. Takaobushi, H. Tanaka, T. Kawai: 1st Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation (EDIS 2008), Osaka, Japan, January 21-22, 2008.

Fabrication of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ nanostructure using Mo nanomask AFM lithography (poster), *K. goto, H. Tanaka, T. Kawai: 1st Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation (EDIS 2008), Osaka, Japan, January 21-22, 2008.

High throughput fabrication of the integrated $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Mn and Zn) nano array structures in large area by Nanoimprint lithography with Mo lift-off technique and their magnetic properties (poster), *S. Yamanaka, N. Suzuki, B. K. Lee, H. Y. Lee, H. Tanaka, T. Kawai: 1st Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation (EDIS 2008), Osaka, Japan, January 21-22, 2008.

Significance of 3D Epitaxy on Heterostructured Oxide Nanowires (poster), *K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, and T. Kawai: 1st Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation (EDIS 2008), Osaka, Japan, January 21-22, 2008.

Crucial role of heterointerface on MgO/titanate core-shell nanowires (poster), *K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, H. Tanaka, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa and T. Kawai: 1st Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation (EDIS 2008), Osaka, Japan, January 21-22, 2008.

High Temperature Spintronic Oxide: $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$ Their Electronic Structure and Application for Field Effect Device (invited), *H. Tanaka and T. Kawai: 3rd Indo-Japan Conference on Ferroics and Multiferroics, Kolkata, India, February 3-6, 2008.

Fabrication of $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ nanostructure using Mo nanomask AFM lithography (poster), *K. goto, H. Tanaka, T. Kawai: 11th Sanken, 6th Nanotechnology Center and 1st MSTEC International Symposium New Advances in Nanoscience & Nanotechnology, Hyogo, Japan, February 4-5, 2008.

High throughput fabrication of the integrated $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Mn and Zn) nano array structures in large area by Nanoimprint lithography with Mo lift-off technique and their magnetic properties (poster), *S. Yamanaka, N. Suzuki, B. K. Lee, H. Y. Lee, H. Tanaka, T. Kawai: 11th Sanken, 6th Nanotechnology Center and 1st MSTEC International Symposium New Advances in Nanoscience & Nanotechnology, Hyogo, Japan, February 4-5, 2008.

Crucial role of Heterointerface on Transport Properties of In-situ Formed MgO/titanate Core-shell Nanowires (poster), *K. Oka, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai, S. Seki, A. Saeki and S. Tagawa: 11th Sanken,

6th Nanotechnology Center and 1st MSTEC International Symposium New Advances in Nanoscience & Nanotechnology, Hyogo, Japan, February 4-5, 2008.

Transport Nature of Low Temperature Grown NiO Thin Films (poster), *K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, and T. Kawai: 11th Sanken, 6th Nanotechnology Center and 1st MSTEC International Symposium New Advances in Nanoscience & Nanotechnology, Hyogo, Japan, February 4-5, 2008.

In-situ Formation of MgO/NiO Heterostructured Oxide Nanowires (poster), *K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka and T. Kawai: 11th Sanken, 6th Nanotechnology Center and 1st MSTEC International Symposium New Advances in Nanoscience & Nanotechnology, Hyogo, Japan, February 4-5, 2008.

Effect of Heterointerface on Transport Properties of In-situ Formed MgO/titanate Core-shell Nanowires (poster), *K. Oka, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai: 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICPM15), Shizuoka, Japan, December 6-8, 2007.

Role of Three-Dimensional Epitaxy on MgO/NiO Heterostructured Oxide Nanowire Formation (poster), *K. Oka, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai: 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICPM15), Shizuoka, Japan, December 6-8, 2007.

Nature of Transport Properties in Low Temperature Grown NiO Films (poster), *K. Oka, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai: 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICPM15), Shizuoka, Japan, December 6-8, 2007.

Development of a Design Supporting System for Nano-Materials based on a Framework for Integrated Knowledge of Functioning-Manufacturing Process, *S. Tarumi, K. Kozaki, Y. Kitamura, H. Tanaka and R. Mizoguchi: The 10th IASTED International Conference Intelligent Systems and Control(ISC2007),Cambridge, Massachusetts, USA, November 19-21, 2007.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

田中 秀和	The IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference (NMDC 2008) (サブコミッティ)
田中 秀和	4th Handai Nano science and Nanotechnology International Symposium (Organizing Committee. Chair)

[国内学会]

日本真空協会	1 件
日本物理学会	1 件
応用物理学会	1 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
萌芽研究		
田中 秀和	ナノ粒子溶液輸送法による 3 次元エピタキシー技術の開発	1,300

[受託研究]

田中 秀和	(財) 高輝度光科学研究センター、 3次元化学状態解析硬 X線 (独) 物質・材料研究機構 光電子分光装置	1,712
-------	--	-------

[奨学寄附金]

田中 秀和	(財) 御器谷科学技術財団	820
田中 秀和	(財) 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団	80

単分子素子集積デバイス分野

教授（兼任）	川合 知二
准教授	松本 卓也
特任助教	李 奉局
事務補佐員	野木 由美子

a) 概要

次世代の新しいエレクトロニクス of 担い手として、分子スケールデバイスが注目されている。分子の機能を引き出すには、分子を組織化することが必要である。プログラム自己組織化の考え方に基づく分子構造体の形成や、生体分子の機能解析や検出のための多機能性電気化学型ナノバイオセンサーシステムの開発を行っている。さらに絶縁体基板上に構築した分子回路の電気特性を計測するための、新しい走査プローブ顕微鏡測定手法の開発を行っている。また、ボトムアップ手法とトップダウン技術が融合した自己組織化配線法やプローブ生体分子のナノアレイ化手法を開発し、ナノ分子デバイスや生体分子センサーの要素技術開発をおこなっている。

b) 成果

・金－セレン界面の電子状態の解明

自己組織化膜の発見以来、Au-S 結合が金属－分子接合として広く用いられてきた。しかし、我々のグループは、光電子分光測定により、Au-S 結合より Au-Se 結合の方が、分子デバイスに適した電極－分子界面であることを見出し、電極－分子界面が分子デバイスの電気伝導性を支配するため、Au-Se 界面の詳細な構造と電子状態を調べる必要がある。そこで、本年度は、Au-Se 界面の構造と電子状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) と電子状態計算を用いて調べた。高分解能 STM 観察の結果、金 (111) 上におけるベンゼンセレノレート単分子膜の吸着構造が $2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ herringbone 構造であることを明らかにした。STM 観察で得られた吸着構造は、第一原理計算で計算された最適化構造と一致した。さらに、第一原理計算による Au-ベンゼンセレノレート界面の電子状態計算の結果、フェルミ準位近傍がベンゼンセレノール孤立分子の HOMO により形成されることを明らかにし、Au-Se 結合により形成される金属－分子界面では、電子移動、あるいは電子輸送が容易であることが示唆された。

・微細加工 MCBJ の開発

ナノスケール分子エレクトロニクスの実現には、ナノデバイスを創るプロセス技術の開発とともに、素子となる単分子の電気特性を明らかにしなければならない。これまで幾つかの方法により、単分子、あるいは少数分子の電気特性が測定されてきたが、既存の計測技術では電極－分子－電極接合を長時間安定に保持することが困難であった。この接合系の不安定性を解消すれば、信頼性のある単分子計測を行うことができ、詳細な物性を調べていくことができる。そこで、本年度は、安定性の高い単分子計測技術の開発を行った。測定には、機械的破断接合 (MCBJ) を用いた。従来の MCBJ では、量子伝導が得られる金の単原子接点を室温で 10m 秒程度しか保持できなかったが、微細加工で作製したナノ金属細線を用いることで、金の単原子接点を 100 秒以上保持することに成功した。我々は、この微細加工 MCBJ を用いて、様々な単分子の電気伝導測定を行いデバイス機能の探索を行うとともに、電気特性による電極－分子界面の評価や、単分子の非弾性トンネル分光を行っている。

・絶縁体上ナノ物質の電荷計測

電子デバイスは絶縁体基板上に構築される。ナノスケール分子デバイスの動作状態を画像化すること

を目的に、絶縁体基板上の吸着分子やナノ構造における局所電荷観察手法の開発を行った。これまで、表面吸着分子の電荷計測は数多く報告されているが、全て導体基板上の測定である。微小な吸着分子の電荷を検出するためには電場変調が必要であるので、導体基板を用いてケルビンフォース顕微鏡を基礎とした測定が行われてきた。絶縁体基板上では、電場変調がかからず、静電ポテンシャルも決まらないので、測定そのものが無意味であると考えられてきた。しかし、厚い絶縁体基板上に吸着した小分子の電荷状態の観測が可能であることを、計算と実験の両面から証明した。絶縁体基板の裏側に電極を密着して配置した。対抗電極までの距離が基板の厚みより充分遠ければ、試料表面の静電ポテンシャルは、ほぼ裏側電極の値と同じになる。この表面に接地された先鋭な探針を接近させたときの表面電位の様子を、有限要素法を用いて解析した。その結果、試料－表面間距離がわずか5 nmまで接近しても、裏側電極の10%程度の電位が探針直下の表面上に残り、吸着分子に対して十分な電場変調をかけられることを見出した。完全な絶縁体であるマイカ基板、サファイア基板上に吸着したDNA、金微粒子、水、RNAポリマーゼについて実験を行い、 $0.01e$ (10^{-20} F) レベルの電荷および分極の観測が可能であることを明らかにした。

・ Mn_{12} 核錯体アレーの電気伝導

DNAをテンプレートとして、色素分子⁴⁾、金属錯体、微粒子⁵⁾など分子エレクトロニクスの構成要素の配列をおこなっている。 Mn_{12} 核錯体はマンガン3価と4価の混合原子価状態をとる。このような系では、電子の授受が可能であるので、適切なナノスケールの分子配置により電気伝導性が期待できる。 Mn_{12} 核錯体にアニリンを導入し、DNAのリン酸基とイオン結合を形成することで、DNA鎖に沿った Mn_{12} 核錯体分子アレーを形成した。この分子アレーを基板上に展開し、その上から、これまでに開発した傾斜蒸着法により約50nmの間隙を有するトップコンタクト電極を作製した。10 Kから室温までの電気特性を調べると、3つの温度領域に分かれたアレニウスプロットに一致することがわかった。とくに、150 K以下の低温では、電流値はほぼ一定となり、トンネリングが伝導の主たるメカニズムであると考えられる。この結果から、低温における伝導では、各 Mn_{12} 核錯体の酸化還元準位が良くそろっていて、ミスアライメントによる熱励起過程は殆ど起こらない系を実現できたことがわかった。

[原著論文]

Anchoring Gold Nanoparticles Onto a Mica Surface by Oxygen Plasma Ashing for Sequential Nanocomponent Assembly, A. Takagi, K. Ojima, E. Mikamo, T. Matsumoto and T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 90 (4) (2007) 043122-1-04312-3.

Refinement of Conditions of Point-contact Current Imaging Atomic Force Microscopy for Molecular-Scale Conduction Measurements, T. Yajima, H. Tanaka, T. Matsumoto, Y. Otsuka, Y. Sugawara and T. Ogawa: Nanotechnology, 18 (9) (2007) 095501 (5pp).

Tunnelling Charge Injection into a Pentacene Layer Using Dynamic-Mode Scanning Force Microscopy, T. Kusaka, K. Ojima, T. Matsumoto and T. Kawai: Nanotechnology, 18 (9) (2007) 095503 (5pp).

Discrete Dihedral-Angle Modulation in Porphyrin Wheels Adsorbed on Cu(100) Observed by Scanning Tunneling Microscopy, A. Takagi, T. Hori, X. Peng, N. Aratani, T. Matsumoto, A. Osuka and T. Kawai: Surface Sci., 601 (10) (2007) 2178-2181.

Control of the Electrode-Molecule Interface for Molecular Devices, K. Yokota, M. Taniguchi and T. Kawai: J. Am. Chem. Soc., 129 (18) (2007) 5818-5819.

Electronic States of The DNA Polynucleotides Poly(dG)poly(dC) in The Presence of Iodine, M. Furukawa, Hiroyuki S. Kato, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Hatsui, N. Kosugi, T. Yoshida, M. Aida and M. Kawai: Phys. Rev. B, 75 (4) (2007) 045119-045127.

Synthesis of Dendritic Oligothiophenes and Their Self-Association Properties by Intermolecular - Interactions, N. Negishi, Y. Ie, M. Taniguchi, T. Kawai, H. Tada, T. Kaneda and Y Aso: Org. Lett., 9 (5) (2007) 829-832.

Infrared Spectroscopy on poly(dG)-Poly(dC) DNA at Low Hydration, H. Abdurakhman, K. Tajiri, H. Yokoi, N. Kuroda, H. Matsui, T. Yanagimachi, M. Taniguchi, T. Kawai and N. Toyota: J. Phys. Soc. Jpn., 76 (2) (2007) 024009-024014.

Synthesis of Nanometer-Scale Porphyrin Wheels of Variable Size, T. Hori, X. Peng, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, J. Yang, D. Kim, and A. Osuka: Chem. Eur. J., 14 (2) (2008) 582-595.

[解説、総説]

「表面物性工学ハンドブック第2版」(小間篤、青野正和、石橋幸治、塚田捷、常行真司、長谷川修司、八木克道、吉信淳 共編) 松本卓也、観察例3-DNA、第6章SPM、第2節STM、第3項、(2007) 292-293

「表面物性工学ハンドブック第2版」(小間篤、青野正和、石橋幸治、塚田捷、常行真司、長谷川修司、八木克道、吉信淳 共編松本卓也、) 分子マニピュレーション、第19章 SPM マニピュレーション、第2節、(2007) 769-772

「ナノ学会会報」谷口正輝、川合知二、自己組織化配線法を用いたナノ分子デバイスの開発、6 [1]、(2007) 23-28

[特許]

「Probe device」, Takuya Matsumoto, Yasuhisa Naitoh, Tomoji Kawai,
登録番号 US 7,250,602 B2 登録日 : Jul. 31, 2007

「核酸を用いた微細構造制御法の微粒子担特触媒への応用」, 前田 泰、藤谷 忠博、香山 正憲、松本 卓也、高木 昭彦 : 特願 2007-296175 出願日 2007年11月15日

[国際会議]

Hopping Conduction Through Macromolecules (invited), *T. Matsumoto: The Nanoelectronics and Dynamics of DNA, Hawaii, U.S.A. Aug 26-28, 2007.

Self-organized interconnect method for molecular devices, *M. Taniguchi, J. Terao, T. Kawai: Electron transport through a linked molecule in nano-scale, Tokyo, Japan, Aug 18-20, 2007.

Interface and Grain Boundary in Organic Nanoelectronics (invited), *T. Matsumoto: Printed Electronics ASIA07, Tokyo, Japan Sep 10-11, 2007.

Surface Potential and Capacitance Images of Biological Molecules on Insulating Substrates (poster), *T. Matsumoto, F. Yamada, E. Mikamo-Sato, A. Takagi, T. Kawai: 10th International Non-Contact AFM 2007, Antalya, Turkey, Sep16-20, 2007.

Molecule Recognition Imaging by Frequency Shift Detection in Liquid, *T. Matsumoto, T. Kawahara, H. Hokonohara, T. Kawai: 10th International Non-Contact AFM 2007, Antalya, Turkey, Sep16-20, 2007.

Nanoscale Hopping Conduction Through Cytochrome c and Mn12-complex (invited), *T. Matsumoto: Seminar at physics department of Genova University, Genova, Italy, Sep 24, 2007.

Surface Potential and Capacitance Images of Biological Molecules on Insulating Substrates, *T. Matsumoto, F. Yamada, E. Mikamo-Sato, A. Takagi, T. Kawai: 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM15), Atagawa, Japan, Dec. 6- 8, 2007.

Inelastic tunneling spectroscopy of single molecule using nanofabricated mechanically controllable break-junction (invited), M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Shoji, T. Kawai: CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces, Tsukuba, Japan, Jan 29-31, 2008.

〔 国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員 〕

松本 卓也 表面科学とナノテクノロジーに関する国際会議 (ISSS-5) プログラム委員
松本 卓也 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology Editorial Board

〔 国内学会 〕

応用物理学会	18 件
日本物理学会	7 件
分子構造総合討論会	3 件
日本化学会	3 件
その他	6 件

〔 取得学位 〕

博士 (理学)	
山田 郁彦	DNA を用いた微粒子及び分子複合体のナノスケール電気・磁気物性に関する研究
修士 (基礎工学)	
川口 英幸	両極性有機 FET における絶縁膜の効果

〔 科学研究費補助金 〕

(代表者として配分されたもの)	単位：千円
若手研究 (B)	
谷口 正輝	分子デバイス配線法の開発 500
特定領域研究	
谷口 正輝	分子—電極接合の界面制御技術の開発 2,100

〔 受託研究 〕

谷口 正輝	独立行政法人科学技術振興機構	自己組織化配線法による超高集積分子デバイスの創製	3,198
-------	----------------	--------------------------	-------

〔 その他の競争的研究資金 〕

松本 卓也	日本板硝子材料工学助成会	Mn12 核錯体ナノアレーの室温磁気抵抗効果	1,450
松本 卓也	池谷科学技術振興財団	DNA 自己組織化ナノ分子アレーを用いた室温磁気抵抗デバイス	1,500
松本 卓也	電子回路基板技術振興財団	ナノトランスファーによるトップコンタクト電極回路の形成と特性評価	1,000
谷口 正輝	信越化学工業株式会社	ポリマーFET の開発	2,000

超分子プロセス研究分野

教授（兼任） 真嶋 哲朗
准教授 川井 清彦
助教 滝澤 忍、辛川 誠

a) 概要

当研究分野では、光・電子機能、分子認識、触媒作用、高次構造、機能集積などの機能性分子の機能解明に基づいて、機能性有機分子、高分子、生体分子などの設計・合成・集合化・組織化を達成し、高機能分子材料の創製、その機能発現機構や作用機構の解明、あるいは高機能分子、多機能分子や分子材料の創製のプロセス開発など産業応用化を目指して研究を行っている。特に、DNA が配列情報をもとに様々な構造を構築可能であることおよび DNA 内を電荷が移動可能であることを利用した、DNA 中における高効率光電荷分離系の構築に関して検討しており、同時に DNA 内電荷移動速度を利用した DNA 情報の読み出しを行っている。

また、少量のキラル触媒から大量の光学活性化合物を合成できる触媒的不斉合成は、限りある資源を有効に活かし環境汚染物質の排出を最小限にとどめるために重要である。当研究分野では、新しい触媒的不斉合成法の開発とその反応メカニズムの解明に積極的に取り組み、酵素的な作用機序で働く多機能な不斉ナノ触媒の開発研究を行っている。

また、塗布薄膜での高いキャリア輸送の実現を目指して、強い π スタック分子間相互作用を誘起する分岐骨格を有するポリチオフェンの開発と移動度の評価、および、有機エレクトロニクスへの応用を推進している。

b) 成果

・ DNA を利用した光電荷分離系の構築

DNA は、グアニン (G)、アデニン (A)、チミン (T)、シトシン (C) の塩基の配列順序という形で我々の遺伝情報を運ぶ分子である。G は C と、A は T とそれぞれ塩基対を形成し、配列情報に応じて通常の 2 本鎖構造に留まらず、様々な 2 次元、3 次元のナノ構造の形成に利用することができる。DNA が導線として働けば、ナノテクノロジーの進展に大きく寄与すると期待され、これまでに様々なフィールドの研究者によって DNA 内の電荷移動に関する研究が行われてきた。特に、DNA を電荷の通り道として利用することにより達成される DNA 中における光電荷分離は、DNA ナノエレクトロニクス、一塩基多型や相補鎖 DNA 検出の観点から注目されているが、電荷分離収率が低く、また励起に近紫外光を必要としたため、実用化には至っていない。これまで DNA 内で長寿命電荷分離が観測された光増感剤は、主に 2 番目に酸化電位の低い A の酸化に基づいて長寿命電荷分離を生じ、光増感剤と隣接する A のコンタクトイオンペア内の速い逆電子移動が電荷分離収率の低い原因となっていた。そこで我々は、酸化される塩基と光増感剤の間に redox 不活性なスパーサー塩基対を配置することにより、コンタクトイオンペアの形成を妨げ、電荷分離収率を向上できるのではと考えた。本年度は、核酸塩基の中で最も酸化電位の低いグアニン (G) のみを酸化可能、従って A-T 塩基対を redox 不活性なスパーサーとして使用でき、さらには可視光励起が可能であるアクリジンを用いて DNA 内光電荷分離を検討した。

アクリジンと G 間にスパーサーとして A-T 塩基対を配置し、電子と正孔（ホール）を引き離すため G 間のホール移動では最も速度が速くなると予想される G 連続配列をホールの通り道として使用し、最終的なホールトラップとして G よりもさらに酸化電位の低いフェノチアジンをを用いた。スパーサー A-T 塩基対の数、また、電荷分離収率を最適化するため光増感剤と G 間の周囲の環境を変化させた種々の DNA を合成し、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシスにより、アクリジンとフェノチアジン間の電荷分離状態の生成について評価した。その結果、アクリジンと G が隣接する場合は電荷分離状態の生成が観測

されないのに対し、スパーサー塩基対を導入することにより可視光による DNA 内光電荷分離状態の生成に成功した。

・二重活性化能を有する光学活性二核バナジウム触媒の開発

2-ナフトール類の不斉ホモカップリング反応に有効な二重活性化機構を有する触媒の開発に成功した。*R* 体のジホルミルピナフトール誘導体とアミノ酸である *tert*-(*S*)-ロイシンから導かれるジイミン体に酸化硫酸バナジウムを添加することで 4 価錯体は得られる。本錯体は、空気雰囲気下、容易に 5 価に酸化されることを明らかにした。そしてオキシ三塩化バナジウムを用いる 5 価錯体の新規な調製法を確立した。これら錯体は、2-ナフトール類の不斉ホモカップリング反応に有効な既存バナジウム錯体と比べ高活性な触媒である。

・分岐型ポリチオフェンによる有機エレクトロニクス材料の開発研究

高分子半導体を使った有機 Field-effect transistor (FET)において、従来のポリチオフェン薄膜で見られる π 共役分子のスタック構造と分岐鎖を有した新規化合物のスタック構造の違いを検証し、構造物性相関解明に関する研究を行っている。すでに分岐骨格を有するオリゴチオフェンが 3 次元的な π 共役系に由来する強い相互作用を示すことが知られており、我々は新たに分岐構造を有する高分子化合物を合成し、分子量分析、紫外可視吸光、蛍光スペクトル分析を行い、分岐鎖が物性に与える影響を検討した。分岐ポリチオフェンは、主鎖の一部であるフェニル基(分岐部)を介してメタ位で側鎖と結合させた。分岐部から伸びる側鎖はフェニル末端を持つオリゴチオフェンとし、長さは 2、4、8 量体とした。重合は分岐部を含む側鎖とチオフェン 4 量体との Stille coupling 反応により行い、分子量 3000~12000 程度の化合物を得た。得られた高分子化合物のうち、側鎖が 4 以上のものについては HPLC 分析において排除限界近傍にピークが確認され、化合物本来の分子量領域と考えられる 8000~10000 前後よりも高分子量体として検出された。これは、オリゴチオフェンで見られた分子間相互作用に起因する超分子化ではないかと考えられる。吸収、蛍光スペクトル分析においてはそれら超分子量体の影響は見られず、主鎖および側鎖に由来するピークが確認された。さらにこの化合物を用いた有機 FET 素子を作製・評価したところ P 型有機半導体として機能することが確認された。この有機半導体特性の更なる高機能化を目指し、新規高分子骨格の構築・合成、素子作製について、現在、検討している。

[原著論文]

Single-Molecule Observation of DNA Charge Transfer, T. Takada, M. Fujitsuka, and T. Majima: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 104 (27) (2007) 11179-11183.

Intermolecular Electron Transfer from Excited Benzophenone Ketyl Radical, M. Sakamoto, X. Cai, S. S. Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 111 (2) (2007) 223-229.

One-Electron Oxidation of Alcohols by the 1,3,5-Trimethoxybenzene Radical Cation in the Excited State during Two-Color Two-Laser Flash Photolysis, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 111 (10) (2007) 1788-1791.

Bimolecular Hole Transfer from the Trimethoxybenzene Radical Cation in the Excited State, X. Cai, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 111 (22) (2007) 4743-4747.

Intramolecular Triplet Energy Transfer via Higher Triplet Excited State during Stepwise Two-color Two-laser Irradiation, Y. Oseki, M. Fujitsuka, M. Sakamoto, A. Sugimoto, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 111 (39) (2007) 9781-9788.

Electron Transfer from Axial Ligand to S_1 - and S_2 -Excited Phosphorus Tetraphenylporphyrin, M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, A. Inoue, T. Shiragami, M. Yasuda, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 111 (42) (2007) 10574-10579.

Electron Transfer from S_2 and S_1 States of Pentacoordinated Tetrapyrrole Macrocycles to Pyromellitic Diimide as an Axial Ligand, K. Harada, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A*, 111 (45) (2007) 11430-11436.

Hole Transfer in DNA and Photosensitized DNA Damage: Importance of Adenine Oxidation, K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B*, 111 (9) (2007) 2322-2326.

Energy Levels of Oligothiophenes in the Higher Excited Triplet States, Y. Oseki, M. Fujitsuka, M. Sakamoto, X. Cai, and T. Majima: *J. Phys. Chem. C*, 111 (2) (2007) 1024-1028.

Fluorescence Properties of Si-linked Oligothiophenes, M. Fujitsuka, D. W. Cho, J. Ohishita, A. Kunai, and T. Majima: *J. Phys. Chem. C*, 111 (5) (2007) 1993-1998.

Design of Cyclic Reaction Driven by Two-Color Two-Photon Excitation, M. Sakamoto, S. S. Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. C (Lett.)*, 111 (19) (2007) 6917-6919.

Correction to "Acceleration and Deceleration of Laser Induced Formation of Gold Nanoparticles in a PVA Film", M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Langmuir*, 23 (14) (2007) 7886-7886.

Donor-Acceptor Substituted Tetrakis(phenylethynyl)benzenes as Emissive Molecules during Pulse Radiolysis in Benzene, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, E. L. Spitler, M. M. Haley, and T. Majima: *J. Org. Chem.*, 72 (8) (2007) 2785-2793.

Relationship between Charge Transfer and Charge Recombination Determines Photocurrent Efficiency through DNA Films, T. Takada, C. Lin, and T. Majima: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (35) (2007) 6681-6683.

Hole transfer rates in A-from DNA/2'-OMeRNA hybrid, K. Kawai, Y. Osakada, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.*, 13 (8) (2007) 2386-2391.

C-O-bond cleavage of esters with a naphthyl group in the higher triplet excited state during two-color two-laser flash photolysis, X. Cai, M. Sakamoto, M. Yamaji, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.*, 13 (11) (2007) 3143-3149.

Porphyrin Light-Harvesting System Constructed in the Tobacco Mosaic Virus Scaffold, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.*, 13 (31) (2007) 8660-8666.

Photochemical Formation of Au/Cu Bimetallic Nanoparticles with Different Shapes and Sizes in a PVA Film, M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Adv. Funct. Mater.*, 17 (6) (2007) 857-862.

Spin-correlated radical pairs in the synthetic hairpin DNA, S. Nakajima, K. Akiyama, K. Kawai, T. Takada, T. Ikoma, T. Majima, and S. Tero-Kubota: *ChemPhysChem*, 8 (4) (2007) 507-509.

Fabrication of Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles-Poly(Vinyl alcohol) Thin Film Nanocomposite: New Coordination Method using the Ni(II)-Nitrilotriacetic acid Complex Formation, M. Sakamoto, T. Tachikawa, Sung Sik Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima: *ChemPhysChem*, 8 (11) (2007) 1701-1706.

Errata to "Two-color Two-laser Fabrication of Gold Nanoparticles in a PVA Film", M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Phys. Lett.*, 442 (1-3) (2007) 170.

The C-O bond dissociation of naphthoxymethyl compounds in the higher triplet excited state using two-color two-laser flash photolysis, X. Cai, M. Yamaji, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Phys. Lett.*, 443 (4-6) (2007) 248-252.

Nanoscopic Heterogeneities in Adsorption and Electron Transfer Processes of Perylene Diimide Dye on TiO₂ Nanoparticles Studied by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy, T. Tachikawa, S.-C. Cui, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Phys. Lett.*, 443 (4-6) (2007) 313-318.

Monitoring G-Quadruplex Structures and G-Quadruplex-ligand Complex by 2-Aminopurine Modified Oligonucleotide, T. Kimura, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Tetrahedron*, 63 (17) (2007) 3585-3590.

S₂- and S₁-States Properties of Zinc Porphyrin Polypeptides, M. Fujitsuka, D. W. Cho, N. Solladie, V. Troiani, H. Qiu, and T. Majima: *J. Photochem. Photobiol. A*, 188 (2-3) (2007) 346-350.

Intermolecular Exciplex Formation and Intramolecular Electron Transfer during Photoirradiation of 1,8-Naphthalimide-linker-phenothiazine Dyads in Methylated Benzenes, D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon, and T. Majima: *J. Photochem. Photobiol. A*, 190 (1) (2007) 101-109.

Monitoring of Three Distinct Structures of Restriction Enzyme Complexes Using Characteristic Fluorescence from Site-selectively Incorporated Solvatochromic Probe, K. Nakayama, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6 (2007) 836-841.

Reversible Intramolecular Triplet-Triplet Energy Transfer in Benzophenone-N-Methylphthalimide Dyad Aprotic Polar and Protic Polar Solvents, M. Sakamoto, S. S. Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A*, 112 (7) (2008) 1403-1407.

Charge Separation in Acridine- and Phenothiazine-Modified DNA, K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. B*, 112 (7) (2008) 2144-2149.

Real-Time Single-Molecule Imaging of the Spatial and Temporal Distribution of Reactive Oxygen Species with Fluorescent Probes: Applications to TiO₂ Photocatalysts, K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. C*, 112 (4) (2008) 1048-1059.

Protein Recording Material: Photo-Record/Erasable Protein Array Using a UV-Eliminative Linker, K. Nakayama, T. Tachikawa, and T. Majima: *Langmuir (Letter)*, 24 (5) (2008) 1625-1628.

Diastereochemically Controlled Porphyrin Dimer Formation on a DNA Duplex Scaffold, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.*, 73 (3) (2008) 1106-1112.

Three-Dimensional Writing of Copper Nanoparticles in a Polymer Matrix with Two-Colour Two-Laser, M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.*, 73 (9) (2008) 3551-3558.

Photocatalytic Cleavage of Single TiO₂/DNA Nanoconjugates, T. Tachikawa, Y. Asanoi, K. Kawai, S. Tojo, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.*, 14 (5) (2008) 1492-1498.

Mechanism of Charge-Separation in DNA via Hole Transfer through Consecutive Adenines, K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Eur. J.*, 14 (12) (2008) 3721-3726.

Conformational regulation of porphyrin dimers on geometric scaffold of duplex DNA, M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Tetrahedron*, 64 (8) (2008) 1839-1846.

Organic Light Emitting Diode Application of Fluorescent Cellulose as a Natural Polymer, M. Karakawa, M. Chikamatsu, C. Nakamoto, Y. Maeda, S. Kubota, K. Yase: *Macromol. Chem. Phys.*, 208 (2007) 2000-2006.

Organic Memory Device Based on Carbazole-Substituted Cellulose, M. Karakawa, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, K. Yase, C. Nakamoto: *Macromol. Rapid Commun.*, 28 (2007) 1479-1484.

[解説、総説]

DNA 中の電荷移動速度と情報の関係を明らかにしたい、真嶋哲朗、*化学*、62 [1] (2007) 23-24.

DNA 分子化学、真嶋哲朗、日本化学会・第2次先端ウォッチング「生命分子科学の進展」41-45(2007).

Mechanistic Insight into the TiO_2 Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Phys. Chem. C* (Feature Article), 111 [14] (2007) 5259-5275.

Single-Molecule Detection of Reactive Oxygen Species: Application to Photocatalytic Reactions, T. Tachikawa and T. Majima, *J. Fluores.* (Special issue on “Advances in Single Molecule Spectroscopy”, invited), 17 [6] (2007) 727-738.

Photochemical Properties of Porphyrin-attached Tobacco Mosaic Virus, M. Endo, Fujitsuka, and T. Majima, *Photomedicine and Photobiology*, 29 (2007) 19-20.

DNA デバイス—DNA 中で起こる電荷移動を利用する、真嶋哲朗、*化学*、63 [1] (2008) 38-40.

DNA 中の電荷移動、高田忠雄・真嶋哲朗、*生産と技術*、60 [1] (2008) 55-60.

DNA 内電荷移動とバイオセンサーへの応用、高田忠雄・真嶋哲朗、*BIO INDUSTRY*、25 [3] (2008) 61-71.

Bifunctional organocatalysts for enantioselective aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reactions, S. Takizawa, K. Matsui, H. Sasai, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 65 [11] (2007) 1089-1098.

[著書]

“Photochemistry of Short-lived Species using Multi-beam Irradiation” “Advanced in Photochemistry Vol 29” (ed by D. C. Neckers, W. Jenks, T. Wolff), M. Fujitsuka and T. Majima, John Wiley & Sons, Inc., (2007) 53-109.

“Single-Molecule Fluorescence Imaging Techniques for the Detection of Reactive Oxygen Species”, “Modern Research and Educational Topics on Microscopy” (ed by A. Mendez-Vilas and J. Diaz), T. Tachikawa and T. Majima, Formatex, (2007) 651-659.

“DNA Supramolecular Structures for the Creation of Functional Nanomaterials” “Soft Nanomaterials” (ed by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers), M. Endo and T. Majima, Valencia, (2008).

「光触媒反応の1分子蛍光イメージング」、「光と界面がおりなす新しい化学の世界—光触媒と光エネルギー変換」(高木克彦ら編)、真嶋哲朗、(株)クバプロ、(2008) 50-58.

[特許]

「DNA 電荷移動を利用した DNA 一分子蛍光測定による一塩基多型の検出法」真嶋哲朗、高田忠雄、川井清彦、藤塚守、特願 2007-6829

「媒体中に金属ナノ粒子を形成する方法」真嶋哲朗、坂本雅典、藤塚守、特願 2007-28166

「修飾金属ナノ粒子およびその製造方法」真嶋哲朗、坂本雅典、藤塚守、特願 2007-095031

「重合体、これを用いた有機薄膜および有機薄膜素子」安蘇芳雄、辛川誠、上田将人 特願 2008-032021

[国際会議]

Charge Transfer in DNA (invited), T. Majima: 2007 Photochemistry Gordon Research Conference, Bryant University, Smithfield, Rhode Island, USA, July 8-13, 2007.

Mechanistic Insight into the TiO_2 Photocatalytic Reactions (invited), T. Majima: 23th International Conference on Photochemistry, Cologne, Germany, July 29-Aug. 3, 2007.

Rapid Energy Migration along Photofunctional Polymers (poster), M. Fujitsuka and *T. Majima: 23th International Conference on Photochemistry, Cologne, Germany, July 29-Aug. 3, 2007.

Charge Separation via Rapid Hole Transfer through Adenine-Hopping (poster), T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and *T. Majima: 23th International Conference on Photochemistry, Cologne, Germany, July 29-Aug. 3, 2007.

One-electron oxidation of organic compounds during TiO_2 photocatalytic reactions (invited), *T. Tachikawa and T. Majima: Langmuir Symposium 2007 in Osaka University, Suita, Japan, Oct. 9, 2007.

Photochemical synthesis of metal nanoparticles in a PVA film (invited), *M. Sakamoto and T. Majima: Langmuir Symposium 2007 in Osaka University, Suita, Japan, Oct. 9, 2007.

Development of New TiO_2 Photocatalysts (invited), T. Majima: 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai, Nov. 11-14, 2007.

Adsorption and Electron Transfer Processes of Perylene Diimide Dye on TiO_2 Nanoparticles Studied by Single-Molecule (poster), *S.-C. Cui, T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima: 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai, Nov. 11-14, 2007.

Possibility of Negative Charge Conduction in Cyclophanes (invited), T. Majima: The Third Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Functional Molecules, Janfusen, Taiwan, Nov. 11-14, 2007.

Development of New TiO_2 Photocatalyst: Mechanistic Study of TiO_2 Photocatalytic Reactions (invited), T. Majima: 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Gyeongju, Korea, Nov. 22-25, 2007.

Intramolecular Electron Transfer from Axial Ligands to S_2 -Excited Tetraphenyl Porphyrins (invited), *M. Fujitsuka and T. Majima: 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Gyeongju, Korea, Nov. 22-25, 2007.

Excited State Properties of Trimethoxybenzene Radical Cation (poster), X. Cai, M. Fujitsuka, and *T. Majima:

2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Gyeongju, Korea, Nov. 22-25, 2007.

Photoinduced Electron Transfer from S₂-Excited Porphyrins and Phthalocyanines (poster), K. Harada, M. Fujitsuka, and *T. Majima: 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Gyeongju, Korea, Nov. 22-25, 2007.

Energy Levels of Oligothiophenes in Higher Triplet Excited State (poster), Y. Oseki, M. Fujitsuka, and *T. Majima: 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Gyeongju, Korea, Nov. 22-25, 2007.

Development of New TiO₂ Photocatalyst: Mechanistic Study of TiO₂ Photocatalytic Reactions (invited), T. Majima: The 9th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Changwon Exhibition Convention Center, Changwon, Korea, Jan. 7-9, 2008.

Photoinduced Charge Separation in Titania Nanotubes (poster), *T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino, and T. Majima: The 9th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Changwon Exhibition Convention Center, Changwon, Korea, Jan. 7-9, 2008.

Single-Molecule Detection of Airborne Singlet Oxygen (poster), *K. Naito, T. Tachikawa, S.-C. Cui, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: The 9th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Changwon Exhibition Convention Center, Changwon, Korea, Jan. 7-9, 2008.

Charge Separation in Acridine Modified DNA (poster), *K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: 11th Sanken International Symposium / 6th nanotechnology center international symposium / 1st MSTEC international symposium, Awaji, Japan, Feb. 4-5, 2008.

Kinetic SNP typing Based on Charge Transfer through DNA (poster), Y. Osakada, *K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: 11th Sanken International Symposium / 6th nanotechnology center international symposium / 1st MSTEC international symposium, Awaji, Japan, Feb. 4-5, 2008.

Intramolecular Electron Transfer from Axial Ligands to S₂-Excited Tetraphenyl Porphyrins (poster), M. Fujitsuka and *T. Majima: 11th Sanken International Symposium / 6th nanotechnology center international symposium / 1st MSTEC international symposium, Awaji, Japan, Feb. 4-5, 2008.

Single-Molecule Detection of Airborne Singlet Oxygen (poster), T. Tachikawa, K. Naito, M. Fujitsuka and *T. Majima: 11th Sanken International Symposium / 6th nanotechnology center international symposium / 1st MSTEC international symposium, Awaji, Japan, Feb. 4-5, 2008.

Design of Cyclic Reaction Driven by the Two-color Two-photon Excitation (poster), M. Sakamoto, M. Fujitsuka and *T. Majima: 11th Sanken International Symposium / 6th nanotechnology center international symposium / 1st MSTEC international symposium, Awaji, Japan, Feb. 4-5, 2008.

Molecular Excitation Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials, T. Majima: International Symposium on "New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008", Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Electron Transfer from Axial Ligand to S₁- and S₂-Excited Phosphores Tetraphenylporphyrin, *M. Fujitsuka, D. W. Cho, and T. Majima: International Symposium on "New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008", Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Photophysical Properties of 1,8-Naphthalimide-linker-phenothiazine Dyads in Non-polar Solvents, *D. W. Cho,

M. Fujitsuka, and T. Majima: International Symposium on “New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008”, Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Single Molecule Fluorescence Imaging of TiO₂ Photocatalytic Reactions, *T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: International Symposium on “New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008”, Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Photochemical Formation of Au/Cu Bimetallic Nanoparticles with Different Shapes and Sizes in a PVA Film, *M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: International Symposium on “New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008”, Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Hole Transfer in DNA and Photosensitized DNA Damage: Importance of Adenine Oxidation, *K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima: International Symposium on “New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008”, Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Single-Molecule Observation of DNA Charge Transfer, *T. Takada, M. Fujitsuka, and T. Majima: International Symposium on “New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008”, Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Porphyrin Light-Harvesting System Constructed in the Tobacco Mosaic Virus Scaffold, *M. Endo, M. Fujitsuka, and T. Majima: International Symposium on “New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008”, Osaka University, Japan, Feb. 6, 2008.

Higher Excited State Chemistry for Light-Energy Conversion (invited), M. Fujitsuka and *T. Majima: The 3rd CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Daejeon, Korea, Feb. 27-28, 2008.

DNA Devices Based on Charge Transfer in DNA (invited), T. Majima: The 3rd CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Daejeon, Korea, Feb. 27-28, 2008.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

真嶋 哲朗	2007 KOREA-JAPAN Symposium on Frontier Photoscience (組織委員長)
真嶋 哲朗	Symposium on “Beam-induced Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2007 (組織委員長)
真嶋 哲朗	Langmuir Symposium 2007 in Osaka University (組織委員長)
真嶋 哲朗	The 9 th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (組織委員)
真嶋 哲朗	International Symposium on “New Trend in Chemistry of Supramolecules and Nanomaterials 2008” (組織委員長)
真嶋 哲朗	The 3rd CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science (組織委員長)
真嶋 哲朗	Langmuir, American Chemical Society (Senior Editor)

[国内学会]

日本光生物・光医学会	2 件
光化学討論会	11 件
高分子討論会	1 件
日本化学会春年会	10 件
第 34 回有機反応懇談会	1 件

第 92 回有機合成シンポジウム
日本化学会第 88 春季年会

1 件
5 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
基盤研究 (S)		
真嶋 哲朗	光機能性 DNA のナノサイエンス	10,920
萌芽研究		
真嶋 哲朗	光機能化タバコモザイクウイルス超分子による光電変換デバイスの創製	1,800
若手研究		
川井 清彦	DNA ナノ光電荷分離システムの構築	1,100

[受託研究]

真嶋 哲朗	IDEC 株式会社、 株式会社サタケ	レーザ光を用いたプラスチック種類判別方法の研究	1,690
-------	-----------------------	-------------------------	-------

ナノバイオデバイス分野

教授（兼任） 谷澤 克行
准教授 岡島 俊英
助教 中島 良介

a) 概要

自然が作り出したナノバイオデバイスのナノ構造と機能の解析を詳細に行い、その精緻な作用メカニズムと設計指針を解明している。さらに、その成果にもとづいて、新規有用酵素の作製、ナノバイオデバイスを用いる超高感度バイオセンサーの開発、ナノマシンの創製などを目標としている。

b) 成果

・銅含有アミン酸化酵素の触媒反応中間状態の構造解析

銅含有アミン酸化酵素は、種々の第一級アミン類の酸化的脱アミノ反応を触媒する酵素であり、ヒトをはじめとする多くの動物、植物、および微生物などに広く存在している。本酵素は約 70 kDa のサブユニットからなるホモダイマー構造をとり、活性中心には 2 価銅イオンとポリペプチド鎖に共有結合した酸化還元補酵素、2,4,5 - トリヒドロキシフェニルアラニルキノン (TPQ) を含有する。本酵素の触媒過程は、TPQ が基質アミンによって還元されアルデヒドが遊離する還元的半反応と TPQ が再酸化されてアンモニアと過酸化水素が生じる酸化的半反応に大きく分けられる。これまでの研究から、TPQ は温度や pH などの結晶化の条件を変えることにより、様々な立体配置をとることが判明している。さらに、嫌気的条件下において野生型酵素結晶を基質でソーキングすると、生成した還元型 TPQ が直接銅イオンへ配位した構造（Copper-on 型）に変化することなどから、触媒過程においては TPQ のコンフォメーションが適切に制御されることが重要であると考えられている。TPQ の N 末端側に隣接する Asn 残基は、各種生物由来の本酵素で完全に保存されている。この Asn 残基が TPQ のコンフォメーションの制御に関与し、触媒活性に対して重要な影響を与えていると考えられているが、その分子機構の詳細は明らかではない。そこで、土壌細菌 *Arthrobacter globiformis* 由来のアミン酸化酵素（AGAO）の保存性 Asn381 を、側鎖の体積や電荷などの観点から Ala、Asp、または Gln に置換し、それら変異型酵素の X 線結晶構造解析や反応速度論的解析を行うことにより、Asn381 の触媒機構における役割を検討した。

2-フェニルエチルアミンを基質として定常状態速度論的解析を行った結果、いずれの変異型酵素も野生型酵素に比べ触媒活性がかなり低下しており、Asn381 が触媒に必須な残基ではないものの、重要な役割を担うことが裏付けられた。嫌気条件下で基質を加え還元的半反応における TPQ のスペクトル変化を調べたところ、どの変異型酵素も野生型酵素に比べ TPQ のセミキノンラジカルの生成量が顕著に減少していた。Stopped flow 装置を用いた前定常状態の吸収スペクトルの変化から、還元的半反応において N381D では野生型と同様のスペクトル変化を示したが、N381A、N381Q では野生型と大きく異なり、それぞれ還元型 TPQ と基質シッフ塩基の蓄積が示唆された。すなわち、これらの変異が還元的半反応の反応速度定数に影響し、反応過程における分子種の存在比率が野生型とはかなり異なっていることを意味している。各変異型酵素の X 線結晶構造を野生型酵素と比較すると、Ala 変異型酵素（N381A）では TPQ が 180° 回転した反応性のないコンフォメーション（Flipped form）が混在していることが明らかとなった。

一方、Asp あるいは Gln 変異型酵素（N381D、N381Q）においては、変異導入残基以外に活性中心付近に大きな構造変化は認められなかった。TPQ が反応性を持つコンフォメーションとなるためには、381 番残基の側鎖にある程度のかさ高さが必要であることが分かった。嫌気基質ソーキングによって、還元的半反応を結晶中で行わせたところ、TPQ が還元型もしくはセミキノンラジカル型で存在する野生型酵素の結晶と異なり、N381A では Flipped form の還元型 TPQ のコンフォメーションが見られ、N381D では野生型と同様の Copper-on 型のセミキノンラジカルが形成していたが、N381Q の結晶中ではシッフ塩

基反応中間体が主要な TPQ の分子種として蓄積していることが判明した。これらの知見から、反応中間体のコンフォメーションの制御に対しても 381 番残基は大きな影響を与えていることが分かった。

以上より、Asn381 への変異導入は還元型半反応における速度定数に著しい影響を与え、Asn381 は側鎖の立体的大きさと電子的性質により、触媒過程における TPQ のコンフォメーションを適切にコントロールする役割を担っていると考えられた。

・ナノマシンとしての薬剤排出蛋白質

生物界には、生体異物排出ポンプと呼ばれる一群の膜輸送体が広く分布していて、細胞レベルにおける最も基本的な生体防御機構となっていることが近年注目されてきている。これらの排出ポンプは、ガン細胞や病原細菌の多剤耐性の原因となるばかりでなく、血液脳関門やその他の組織にも分布していて、さまざまな細胞機能を担っている。私たちは、生体異物排出ポンプの立体構造と分子機構を解明することを目標に研究を進めている。

2002 年に大腸菌の持つ AcrB 多剤排出蛋白質の立体構造決定に世界に先駆けて成功し、2006 年には基質結合型 AcrB 結晶の構造解析にも成功した。そして異物排出の機能的回転輸送機構と、マルチサイト結合が多剤認識の構造的基礎であることを明らかにした。

TetA は最初に発見された異物（薬物）排出タンパクで、AcrAB とは異なり、MFS 型と呼ばれるファミリーに属し、外膜チャネルとは共役していない。また、テトラサイクリン系薬剤に特異的な排出タンパクである。これについても結晶化を試み、安定に大量精製する条件を見いだしたが、まだ結晶化に成功するには至らなかった。

[原著論文]

Fasciculation and elongation protein zeta-1 (FEZ1) participates in the polarization of hippocampal neuron by controlling the mitochondrial motility., J. Ikuta, A. Maturana, T. Fujita, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 353 (2007) 127-132.

Axonal guidance protein FEZ1 associates with tubulin and kinesin motor protein to transport mitochondria in neurites of NGF-stimulated PC12 cells., T. Fujita, A. D. Maturana, J. Ikuta, J. Hamada, S. Walchli, T. Suzuki, H. Sawa, M. W. Wooten, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa, and S. Kuroda.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 361 (2007) 605-610.

Trapping of a dopaquinone intermediate in the TPQ cofactor biogenesis in a copper-containing amine oxidase from *Arthrobacter globiformis*., R. H. Moore, M. A. Spies, M. B. Culpepper, T. Murakawa, S. Hirota, T. Okajima, K. Tanizawa, and M. Mure.: *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 11524-11534.

Involvement of MAPK signaling molecules and Runx2 in the NELL1-induced osteoblastic differentiation., N. Bokui, T. Otani, K. Igarashi, J. Kaku, M. Oda, T. Nagaoka, M. Seno, K. Tatematsu, T. Okajima, T. Matsuzaki, K. Ting, K. Tanizawa, and S. Kuroda.: *FEBS Lett.*, 582 (2008) 365-371.

Bio-nanocapsule conjugated with liposomes for in vivo pinpoint delivery of various materials., J. H. Jung, T. Matsuzaki, K. Tatematsu, T. Okajima, K. Tanizawa, and S. Kuroda: *J. Control. Release*, 126 (2008) 255-264.

[解説、総説]

バイオナノキャリアの開発とがん遺伝子治療への応用、近藤昭彦、黒田俊一、谷澤克行、妹尾昌治、上田政和、*バイオテクノロジージャーナル*、7 (2007) 41-47

バイオナノカプセル、鄭周姫、粕谷武司、谷澤克行、黒田俊一、*日本薬学会誌*、127 (2007) 797-805

[特許]

「免疫学的測定用ビオチン化ナノ粒子」平松伸吾、鄭 基晩、畠平智子、金森大典、角矢博保、黒田俊一、谷澤克行、特願 2007-3677

[国際会議]

Structural basis for stereospecific proton abstraction of bacterial copper amine oxidase. (poster), *T. Okajima, T. Murakawa, Y.-C. Chiu, M. Taki, Y. Yamamoto, H. Hayashi, and K. Tanizawa: 2nd International Symposium on Diffraction Structural Biology 2007 (ISDSB2007), Tokyo, Japan, September 10-13, 2007.

A subtilisin-like protease essential for the biogenesis of quinoxinoprotein amine dehydrogenase (poster), *T. Okajima, K. Ono, A. Nagami, M. Niiyama, and K. Tanizawa.: Gordon Research Conference on Protein Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 20-25, 2008.

Conformational flexibility of the TPQ cofactor in bacterial copper amine oxidase. (poster), *T. Okajima, S. Nakanishi, T. Murakawa, H. Hayashi, and K. Tanizawa.: Gordon Research Conference on Protein Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 20-25, 2008.

Hydrogen tunneling in bacterial copper amine oxidase reaction (poster), *T. Murakawa, T. Okajima, S. Nakanishi, H. Hayashi, and K. Tanizawa: Gordon Research Conference on Protein Cofactors, Radicals and Quinones, Ventura, California, U.S.A., January 20-25, 2008.

Response regulator YycF essential for bacterial growth: X-ray crystal structure of the DNA-binding domain and its PhoB-like DNA recognition. (poster), *A. Tada, T. Okajima, A. Doi, A. Okada, Y. Gotoh, R. Utsumi, and K. Tanizawa.: 11th Sanken International Symposium/6th Nanotechnology Center International Symposium/1st MSTEC International Symposium, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, February 4-5, 2008.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

谷澤 克行 Federation of Asian and Oceanian Biochemists and Molecular Biologists (日本代表)

[国内学会]

日本生化学会・日本分子生物学会合同大会 (BMB2007)	18 件
日本結晶学会	1 件
日本農芸化学会	1 件
第 11 回 SPring-8 シンポジウム	1 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)	単位：千円
基盤研究 (B)	
谷澤 克行	ペプチド・ビルトイン型キノン補酵素の生合成機構と触媒機能
岡島 俊英	プロトン・電子移動を伴うビルトイン型キノン補酵素依存性酵素の精密反応機構
	3,380
	3,900

若手研究 (B)

中島 良介	テトラサイクリン排出タンパク質の結晶化	1,560
-------	---------------------	-------

[受託研究]

谷澤 克行	科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST)	細胞対話型分子システムを用いる革新的遺伝子送達概念の創製	7,540
谷澤 克行	農業・生物系特定産業技術研究機構・生物系特定産業技術研究支援センター (生物系産業創出のための異分野融合研究支援事業)	酵母由来中空バイオナノ粒子を用いる革新的超高感度バイオセンシング技術の開発	20,000
岡島 俊英	農業・生物系特定産業技術研究機構・生物系特定産業技術研究支援センター (生物系産業創出のための異分野融合研究支援事業)	情報伝達阻害剤の作用機構解析と細菌情報ネットワークの立体構造解析	7,000

[その他の競争的研究資金]

谷澤 克行	ビタミン B 研究委員会	ビルトイン型キノン補酵素の生合成機構と触媒機能に関する研究	250
-------	--------------	-------------------------------	-----

ナノシステム設計分野

客員教授 西谷 龍介（平成 19 年 4 月 1 日～平成 19 年 6 月 30 日）

a) 概要

ナノメータスケール科学では、ナノスケールの物性解析が必須である。ナノスケールの構造と電子状態、光学特性などを関連させて理解することが、ナノテクノロジーの基礎となる。本分野では、分子エレクトロニクス、分子発光素子の開発をめざし、特に金属表面での有機分子の電子状態、光学特性を解析するために、走査トンネル顕微鏡を用いたナノスケール発光スペクトル測定装置の開発、解析を進めた。本研究は、岩崎研究室および安蘇研究室と共同して行われた。

b) 成果

走査トンネル顕微鏡を用いたポリフィリンの分子発光を研究した。走査トンネル顕微鏡の探針、基板の 2 電極が、金属、非金属を含む種々の組み合わせの場合につき調べ、基板の貴金属のプラズモン誘起電磁場による増強に加え、ナノスケールトンネルギャップのキャビティ効果による増強があることを、実験、理論の両面から解明した。

[原著論文]

Bias Dependence of Tunneling-Electron-Induced Molecular Fluorescence from Porphyrin Films on Noble-Metal Substrates, H. Liu, Y. Ie, R. Nishitani, Y. Aso and H. Iwasaki, Phys. Rev. B, 75 (2007) pp. 115429-1 -115429-5.

STM Tip-Enhanced Photoluminescence from Porphyrin Film, R. Nishitani, H. Liu, A. Kasuya, H. Miyahira, T. Kawahara and H. IWASAKI, Surf. Sci., 601 (2007) pp. 3601-3604.

Study on Enhancement of Tunneling-Induced Fluorescence from Porphyrin Film by Substrate Plasmon, R. Nishitani, H. Liu, A. Kasuya, H. Iwasaki, J. Phys., 61 (2007) pp. 879.

[国際会議]

Cavity Effect on Molecular Fluorescence of a Porphyrin Film Induced by Tunneling electrons, H. Liu, Y. Ie, Y. Aso, K. Sudoh, H. Iwasaki, R. Nishitani, ChinaNano2007, Beijing 2007.6.4-7.

Cavity effect in STM junction on the tunneling-induced molecular fluorescence, R. Nishitani, H. Liu, H. Iwasaki, Korea-Japan Joint Forum (KJF) 2007 on Organic Materials for Electronics and Photonics, Seoul, Korea, Sep 27-29, 2007.

Cavity effect in STM junction on the tunneling-induced molecular fluorescence, R. Nishitani, H. Liu, H. Iwasaki, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-9), Tokyo, Japan, Nov 11-15, 2007.

ナノシステム設計分野

客員准教授 田口 光正（平成 19 年 7 月 1 日～平成 19 年 9 月 30 日）

a) 概要

ダイオキシンやペンタクロロフェノールに代表されるハロゲン化有機化合物は、残留性および急性毒性の観点から水生動物に対し悪影響を与える化学物質群のひとつとして挙げられる。放射線照射法は排水中に比較的均一に酸化性および還元性の活性種を発生することが出来るが、微量のハロゲン化有機化合物を含む排水への直接照射による処理は効率的ではない。我々は排水からハロゲン化有機化合物を抽出・濃縮した後に、放射線照射を行う新規処理プロセスの開発を目指している。この抽出剤に化学的・熱的に安定であるイオン液体(RTILs)を用いた。RTILsは、イオン対のみで構成されており、分子構造の置換や構成しているカチオンとアニオンの組み合わせなどの分子設計により、様々な機能（粘度や溶解性、極性）付与と発現の制御が可能である。さらに、ハロゲン化有機化合物を効果的に還元分解する、溶媒和電子を安定化させることが期待される。本研究では、 γ 線およびパルス電子照射法を用いて、RTILs中のハロゲン化有機化合物の分解挙動を調べた。

b) 成果

・イオン液体中クロロフェノールの放射線分解反応

ハロゲン化有機化合物としてo-クロロフェノール(CP)を、カチオンとアニオンを系統的に変えたRTILsに溶解し試料とした。阪大産研ライナックでは電子線パルスラジオリシスを行い、原子力機構高崎研では γ 線照射とHPLC分析を行った。アニオンをTFSIとして、カチオンを系統的に変化させたDEMMA-TFSI, TMPA-TFSI, BMI-TFSI、カチオンをDEMMAとしてアニオンを系統的に変化させたDEMMA-TFSI, DEMMA-BF₄, DEMMA-TSACにCPをそれぞれ溶解して放射線分解実験を行った。その結果、DEMMA-TFSIでは、溶媒和電子が生成し高収率でCPを分解しフェノールを生成したことが明らかにした。BMI-TFSIとDEMMA-TSACでは溶媒和電子は観測されず、CPの分解とフェノール生成は非常に小さかった。DEMMA-TFSI中にDEMMA-TSACを添加してパルスラジオリシスを行った結果、溶媒和電子はカチオンだけでなく、化学構造によってはアニオンに捕捉されることも明らかにした。DEMMA-BF₄など粘度が大きなイオン液体では溶媒和電子の寿命が大きくなり、反応確率が大きくなって、CPの分解とフェノールの生成が大きくなることも明らかにした。

ナノシステム設計分野

客員教授 香山 正憲（平成 19 年 10 月 1 日～平成 19 年 12 月 31 日）

a) 概要

金属微粒子と有機分子の相互作用について、第一原理計算と実験観察の連携の可能性について、議論を行った。金属表面と分子との相互作用と、金属ナノ粒子の効果、分子種の構造や特性の効果、ナノ粒子／分子複合体の生む物性について検討した。これらを探るための実験と第一原理計算について議論を行った。

b) 成果

金属表面と分子との相互作用として、**van der Waals** 相互作用、極性分子との間の鏡像力による相互作用、電子移動を伴う強い軌道混成などが考えられる。これらの相互作用と、金属ナノ粒子の効果、分子種の構造や特性の効果が、金属ナノ粒子／分子複合体の物性に与える効果について検討した。実験と理論計算により、これらを解明する計画について議論を行った。

ナノシステム設計分野

客員教授 西久保 忠臣（平成 20 年 1 月 1 日～平成 20 年 3 月 31 日）

a) 概要

極端紫外光(EUV)は 22nm 以降の半導体デバイスへの利用が有望視されているが、現存するレジスト材料では、デバイス作製に必要なパターン線幅の粗さの要求値を満たすことは非常に困難である。その解決策として低分子レジスト材料が注目されている。そこで近年新規に開発された多環状性ポリフェノール化合物“NORIA”についての研究を行った。

b) 成果

Noria レジストの特性評価を 75 keV 電子線露光装置により行った。結果、添加剤やベーク条件の最適化によって 70 nm 以下のパターン形成に成功した。また、エッチング耐性についても評価を行い、現行のポリヒドロキシスチレン系のレジストと同程度の耐性を持つことが明らかとなった。

ナノ量子ビーム研究部門

概要

本研究部門は、量子ビームナノファブリケーション、ナノ量子ビーム開発、ナノビームプロセス、極限ナノ加工（学内兼任）、超高速ナノ構造（客員）の分野から成り、量子ビーム科学研究部門、加速器量子ビーム実験室と協力しながら研究を行っている。量子ビームは、ナノサイエンス・ナノテクノロジーの進展に重要な役割を果たすことが期待されている。そこで、電子線加速器からの短パルス電子線や陽電子ビーム、イオンビームおよび電子線露光機等のファブリケーション関連機器を駆使して、量子ビームによるナノサイエンス・ナノテクノロジーの総合的な展開を図っている。その特徴は、量子ビーム時間空間反応解析をはじめとした極限ナノ空間反応解析、陽電子ビームを利用したナノ構造解析、量子ビームによるプロセス開発にあり、トップダウン方式による極限ナノファブリケーションの実現や、新しいナノ量子ビーム科学の創出を目標としている。これらの研究を支えるために、量子ビームの高度化、測定手法の開発、支援機器の整備を分野間および部門間で協力しながら行っている。また、より成果を挙げるために、他大学、研究機関、民間企業との共同研究や国際的な共同研究も積極的に行っている。

成果

- ・ レーザーRFフォトカソードSバンドライナックの開発
- ・ フェムト秒超短パルス電子源の開発
- ・ 等価速度分光法によるフェムト秒パルスラジオリシスの研究
- ・ ダブルデッカー電子加速器の開発とアト秒パルスラジオリシスの研究
- ・ ナノ空間内の反応機構の解明
- ・ イオン液体の放射線化学
- ・ Lバンド電子加速器の高性能化とナノ量子ビームの研究
- ・ 高強度低速陽電子ビームの生成
- ・ AMOC法を用いた高分子内陽電子消滅過程に関する研究
- ・ 陽電子寿命測定法によるレジスト材料の放射線化学初期過程に関する研究
- ・ 単一粒子が引き起こす化学反応の特殊性とナノテクノロジー
- ・ 量子ビーム誘起反応を利用した単一分子物性の評価
- ・ 極限ナノビームプロセスの研究
- ・ レジストプロセスのモデリング化

量子ビームナノファブリケーション分野

教授	吉田 陽一
准教授	楊 金峰
特任助手	近藤 孝文
大学院生	菅 晃一、廣瀬 正佳、浅野 晃、田中 治輝、加嶋 宏章
学部学生	野村 仁彦、井澤 晋也
事務補佐員	寺下 美絵

a) 概要

極短電子線パルスを用いたフェムト秒・アト秒の時間分解能を持つパルスラジオリシスシステムを開発している。そこで得られる活性種濃度の時間変化を時間空間反応解析により空間分布に変換し、量子ビーム誘起初期過程の本質を明らかにする。次世代リソグラフィーでは、加工の微細化のために、より短波長の光 EUV を用いる。これまで用いられてきた光の波長では、レジスト材料の局所的な分子の励起状態から反応が始まっていた。しかし、EUV では、レジスト材料の励起状態に加えて、イオン化プロセスが重要となる。イオン化されると、電子は分子から離れて運動し、新たな励起も引き起こす。これら微細加工の精度を決めるナノ空間におけるイオン化後の反応機構の解明を行っている。

平成 19 年度は、フェムト秒の時間分解能を目指して、試料中での光と電子の速度差による時間分解能の劣化を解決する等価速度分光法パルスラジオリシス測定システムの開発を行い、ライナックでのエネルギー変調と磁気パルス圧縮との組み合わせにより、最も重要である電子線パルスの回転に成功した。空気中でのチェレンコフ光をストリークカメラにイメージングすることにより、電子線パルスの進行方向に対する回転角度の測定に成功した。また、フォトカソード RF 電子銃ライナックの直線ビームポートを利用した簡便なピコ秒パルスラジオリシスシステムを構築し、実験も開始した。ピコ秒時間領域でのイオン液体中の溶媒和電子や非極性溶媒の励起状態などの測定を行った。さらに、サブフェムト秒・アト秒パルスラジオリシスの開発のために、低エミッタンス化やアト秒電子パルスの発生方法を検討するうちに、アト秒電子線パルスが物質中で集団励起効果を発現する新しい可能性を見出した。今年度、その理論的な検討を、電子バンチの面と物質の両面から開始した。

b) 成果

・等価速度分光法フェムト秒パルスラジオリシスの研究－電子バンチ回転－

電子線が物質中に誘起する現象の初期過程を明らかにするために、フェムト秒 (10^{-15} 秒) の時間分解能を持ったパルスラジオリシスを開発している。電子線パルスラジオリシスでは、電子線が活性種を生成し、遅延時間をもった分析光により時間分解分光測定を行う。ジェミネート再結合や水和電子などの準安定構造の形成は、とても速い時間領域の現象である。これを研究するためにフェムト秒の時間分解能を実現するには、多くの問題を解決しなければならないが、特に電子線と光の試料中での速度差による時間分解能劣化が問題となる。ストロボスコピック法では、時間 $t=0$ s で電子線と光パルスは同時に入射するが、物質中では電子はほぼ光速を保つが、光速は試料の屈折率だけ遅くなる。この速度差により同時に入射しても、試料中で時間遅延が生じる。この問題を解決するために、我々は「等価速度分光法」を考案し、電子線の分析光方向に対する速度成分と試料中での分析光の速度が等しくなるように配置する。試料の屈折率が n のとき、電子線と分析光の間の入射角 θ は、 $\theta = \arccos(1/n)$ と表される。さらに、試料中で分析光パルスと電子線パルスが重なるように電子線パルスの波面を回転する必要がある。また、電子線パルス波面の回転角度も測定する必要がある。電子パルス波面を回転するために、我々は線形加速管の RF 位相をパルス圧縮の条件から変化させて、縦方向位相空間内でのバンチの傾きを小さくすることにより、パルス圧縮の条件に対してエネルギー変調した。これにより通過するパスが変わるために、電子バンチ内での電子線パルスの波面が回転する。回転角度の測定には、電子線パルスは空気中でチェ

レンコフ光を発生し、サンプル位置でのチェレンコフパルス光像をフェムト秒ストリークカメラ (FESCA-200;浜松ホトニクス) に転送した。ストリークカメラ像上での傾きの測定により、電子線パルスの回転角度を評価した。

測定結果により、パルス幅が小さく、傾きもない。加速管 RF の位相を変化させるにつれて、パルスの回転角度は大きくなり、67 度まで回転することができた。しかし、パルス幅方向には大きく広がってしまった。加速管での高周波位相を変化させることにより、電子バンチを回転させることができた。ストリークカメラにより電子線パルス回転角度の測定に成功した。また、電子バンチを回転させたとき、パルスラジオリシスによる水和電子の立ち上がり時間を測定し、電子線パルスの回転によるパルスラジオリシス時間分解能の向上を確認した。

・パルスラジオリシスによるイオン液体中の溶媒和電子の研究

イオン液体(Ionic Liquids : IL) は、塩でありながら 100 °C 以下で液体の状態で存在する物質のことである。イオン液体は熱安定性(難燃性、不揮発性)を持ち、水や有機物と層分離し、電位窓が広く電気伝導性が高いなど、溶媒として優れた特性を持っている。このため、二次電池の電解質等の電気化学的デバイスや、グリーンケミストリー (環境に優しい反応溶媒) として、多くの注目を集めている。我々は放射線を用いた有害物質の分解処理や放射性廃棄物の再処理プロセスにおける環境調和型反応溶媒としてイオン液体を用いることに着目している。特に放射線照射によって生成する溶媒和電子(e_{sol}^-)は強い還元性を持つ物質であり、その生成過程や反応性を研究することは放射線化学初期過程の研究において非常に重要である。そのため本研究では、N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (DEMMA-TFSI)等の粘度及びカチオンとアニオンの組み合わせがそれぞれ違う 6 種類のILに注目し、パルスラジオリシス法を用いてIL中の e_{sol}^- の光吸収スペクトルや生成過程、反応特性の解明を行った。

本実験では試料としてDEMMA-TFSI、DEMMA-BF₄、TMPA-TFSI、PP13-TFSI、P13-TFSI、P14-TFSIの6種類のイオン液体を用いた。6種類のイオン液体は粘度が 56-233 mPa・s(20-25 °C)である。電子捕捉剤としてピレン、ビフェニルを用い、濃度は 0-30 mMとした。IL中の e_{sol}^- のスペクトルと減衰挙動の観測及び電子捕捉剤との反応の測定は、ナノ秒パルスラジオリシス (電子ビームのエネルギー : 28 MeV、パルス幅 : 8 ns、分析光源 : Xeフラッシュランプ、時間分解能 8ns) を用いた。IL中の e_{sol}^- の生成挙動と電子捕捉剤との反応の測定には、ピコ秒パルスラジオリシス²⁾ (フォトカソードRF電子銃ライナック : 32 MeV、5 ps、分析光源 : Nd:YLFレーザー、時間分解能 15ps) を用いた。

ナノ秒パルスラジオリシスにより、6 種類のイオン液体全てにおいて、波長 1100 nmに吸収スペクトルピークを持つブロードな光吸収スペクトルが測定された。Figure8 に示すように、この吸収は電子捕捉剤としてピレン(Py)を添加することにより減少し、同時に波長 480 nmにおいてピレンアニオンラジカル(Py⁻)の光吸収が生成する。このことは、 e_{sol}^- とPyが反応しPy⁻が生成することを示し、このことから波長 1100 nmに吸収スペクトルピークを持つ光吸収が e_{sol}^- によるものであることがわかる。

波長1100 nmにおけるナノ秒の時間領域の e_{sol}^- の減衰挙動が測定され、Pyを添加することで減衰の速度定数が増加した。これから、減衰の速度定数のフィッティングにより e_{sol}^- とPyの反応の速度定数を算出したところ、 $1.5\text{-}3.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ であった。Pyと e_{sol}^- の反応は拡散律速反応であると考えられるが、拡散律速反応による速度定数の理論値 $k_{diff}=8RT/3\eta$ よりも実験値は約一桁大きくなった。このことはイオン液体中では溶媒和電子が特異な反応場を作る可能性を示唆している。さらに別の可能性としてイオン液体は分子量が大きいため、構造にばらつきが大きく隙間ができやすくなるため、溶質が動きやすくなることも考えられる。

また、電子線パルス照射直後(8ns)での溶媒和電子の光吸収がPyの添加により減少、これは溶媒和する前の電子 (ドライ電子: e_{dy}^-) がPyと反応することによるものであり、その反応性は C_{37} 値で表される。 C_{37} 値とは電子捕捉剤を添加した時、 e_{dy}^- の37%が捕捉剤に捕捉されずに溶媒和する時の捕捉剤の濃度のことである。各イオン液体の C_{37} 値は0.063-0.076 Mであった。この値は水やアルコール中における C_{37} 値よりも低く、ことからイオン液体中ではドライ電子の反応性が非常に高いことがわかった。 e_{sol}^- とPy⁻の吸収係数変化の関係からPy⁻のモル吸光係数 $\epsilon=5.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いて、 e_{sol}^- の ϵ を求めることができ、さらに e_{sol}^- の ϵ から e_{sol}^- のG値が求まる。各イオン液体の波長1100nmにおける e_{sol}^- の ϵ は約 $1.5\text{-}2.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

であり、8nsにおける e_{sol}^- のG値は0.8-2.8 個/100eVであった。

ピコ秒パルスラジオリシスにより、初めてイオン液体中の溶媒和電子の生成過程を測定した。DEMMA-TFSI中で e_{sol}^- の生成時間は約26 psであった。さらにピレン、ビフェニルを添加し e_{dry}^- との反応の速度定数を求めところ、ピレンとの速度定数が $7.9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 、ビフェニルとの速度定数が $3.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ であった。また、15 psにおける e_{sol}^- のG値は1.2 個/100eVであった。溶媒和電子の生成時にG値が水のG値の4分の1程度しかないことから、ジェミネートイオン再結合の大部分が e_{dry}^- の状態の段階で起きていることがわかった。

・非極性液体中のジェミネートイオン再結合の研究

パルスラジオリシスは量子ビーム誘起現象を直接的に測定する手法である。パルスラジオリシスにより、放射線誘起化学過程におけるイオン化、電子の熱化過程、ジェミネートイオン再結合などの放射線化学初期過程の解明は、放射線利用にとって非常に重要である。本研究では、ピコ秒パルスラジオリシスを用いて、非極性液体（直鎖ドデカン）中のジェミネートイオン再結合の研究を行い、シミュレーションにより熱化電子の初期分布や捕捉剤を添加したときの電子との反応を調べた。

パルスラジオリシスでは、フォトカソードRF電子銃ライナックから発生したピコ秒電子パルスを用いた。電子線をドデカンに照射すると、イオン化によりカチオンラジカルと電子が生成し、その後熱化した電子がカチオンとジェミネートイオン再結合して励起状態を生成する。また電子捕捉剤を加えることにより、電子を捕捉剤と反応させ、ジェミネートイオン再結合の反応を抑制することができる。例えば、ドデカンの場合、捕捉剤を加えると、励起状態（600 nm 付近）の生成が抑制されカチオンラジカル（800 nm 付近）の吸収が主に見える。本研究では、524 nm におけるドデカンの過渡吸収時間挙動を観測し、電子捕捉剤に 0.1 M $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ を加えたときのカチオンラジカル の減衰を測定した。また、実験結果とシミュレーションを比較し、20 ps 以降では結果はよく一致することがわかった。今後の課題として、フェムト秒パルスラジオリシスを開発し、20 ps 以下の時間領域でのジェミネートイオン再結合の反応を解明する。

[原著論文]

Bunch Length Measurement using Spectral Width of Monochromatic Synchrotron Radiation, A. Ogata, T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida, Y. Yoshida: Nucl. Instrum. Method A, 578 (2007) 348-350.

LWFA of Atto-Second Bunches for Pulse Radiolysis, A. Ogata, T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida, Y. Yoshida: Int. J. Modern. Phys., 21 (3) (2007) 447-458.

Subpicosecond pulse radiolysis in liquid methyl-substituted benzene derivatives, K. Okamoto, T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida, S. Tagawa: Radiat. Phys. Chem., 76 (2007) 818-826.

Electron photodetachment from iodide in ionic liquids through charge-transfer-to-solvated band excitation, R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura, K. Takahashi: J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 4770-4774.

[国際会議]

Femtosecond Electron Beam Dynamics in Photocathode Accelerator (poster), J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, S. Tagawa: Particle Accelerator Conference 2007.

Dynamic Optical Modulation of the Electron Beam for the High Performance Intensity Modulated Radiation Therapy (poster), T. Kondoh, H. Kashima, J. Yang, Y. Yoshida: Particle Accelerator Conference 2007.

Simulation Study on Attosecond Electron Bunch Generation (poster), K. Kan, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida: Particle Accelerator Conference 2007.

Attosecond and Femtosecond Pulse Radiolysis by using Laser Photocathode rf Gun Linac (invited), Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh: 7th International Symposium on Advanced Science Research – Charged Particle and Photon Interactions with Matter.

Picosecond and Femtosecond Pulse Radiolysis Study on Solvated Electrons in Ionic Liquids (poster), J. Yang, T. Kondoh, R. Nagaishi, Y. Yoshida: 7th International Symposium on Advanced Science Research – Charged Particle and Photon Interactions with Matter.

Reactions of Solvated Electrons in Ionic Liquid Diethylmethyl (2-methoxy) ammonium - Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (poster), A. Asano, T. Kondoh, J. Yang, R. Nagaishi, K. Takahashi, Y. Yoshida: 7th International Symposium on Advanced Science Research – Charged Particle and Photon Interactions with Matter.

Dynamic Optical Modulation of Electron Beam on a Photocathode RF Gun toward the Intensity Modulated Radiation Therapy (IMRT) (poster), T. Kondoh, H. Kashima, J. Yang, Y. Yoshida, S. Tagawa: 7th International Symposium on Advanced Science Research – Charged Particle and Photon Interactions with Matter.

Looking for Dielectron: Reactions of Electrons in Ionic Liquid (poster), K. Takahashi, Y. Hiejima, R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura: 7th International Symposium on Advanced Science Research – Charged Particle and Photon Interactions with Matter.

Decomposition of Halogenated Organic Chemicals in Room Temperature Ionic Liquids by Ionizing Radiation (poster), A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, K. Hirota: 7th International Symposium on Advanced Science Research – Charged Particle and Photon Interactions with Matter.

Photocathode based Femtosecond Electron Source (poster), J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, K. Tanimura: 11th SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium.

The Study of Optical Modulation of Electron Beam on a Photocathode RF Gun for Intensity Modulated Radiation Therapy (IMRT) (poster), T. Kondoh, H. Kashima, J. Yang, K. Kan, Y. Yoshida, S. Tagawa: 11th SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium.

Collective Phenomena Induced by Attosecond Electron Bunches (poster), A. Ogata, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida: 11th SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium.

Pulse Radiolysis Study of MgSO₄ · 7H₂O Single Crystal (poster), K. Norizawa, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida: 11th SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium.

[解説、総説]

Advanced Electron Beam Techniques, Y. Hirotsu and Y. Yoshida, 日本中性子科学会誌「波紋」, Vol.17, No.1 (2007) 75-80.

物理から和音を見れば、小方厚、日本物理学会誌、Vol. 62, No. 5, (2007) 371-373.

〔 著書 〕

音律と音階の科学， 小方厚， BLUE BACKS 講談社， ISBN978-4-06-257567-6, 2007

〔 国内学会 〕

「先端加速器」シンポジウム	1 件
日本放射線化学会	6 件
日本加速器学会	5 件
日本原子力学会	4 件
高周波電子銃研究会	4 件
第 2 回高崎量子応用研究シンポジウム	1 件

〔 取得学位 〕

修士（工学）

浅野 晃 イオン液体中の放射線化学反応の研究

〔 科学研究費補助金 〕

（代表者として配分されたもの）

単位： 千円

基盤研究 (A)

吉田陽一 サブフェムト秒・アト秒パルスラジオリシス等価速度分光法の研究 13,130

基盤研究 (C)

楊金峰 重イオンビームパルスラジオリシスによる高密度励起効果の研究 2,340

ナノ量子ビーム開発分野

教授（兼任）	磯山 悟朗
准教授	誉田 義英
助教	木村 徳雄

a) 概要

本研究分野は、極限ナノ加工を実現するために必要な量子ビームの開発研究および新しいナノ計測手法の開発と利用法の研究を行うことを目的としている。具体的には、電子ライナックを利用した陽電子ビームの生成と材料科学への応用を行っている。陽電子は、物質内の空孔や自由体積に対し検出効率が高く、ナノスケールでの空孔サイズや分布を調べるための有効な手法と考えられている。特に低速陽電子ビームは、高分子などの薄膜に対してもこれらの情報を得ることができるので、その利用価値は高い。陽電子あるいは陽電子と電子が結合して束縛状態を形成しているポジトロニウムと物質との相互作用に関する理解を深め、高分子薄膜内の自由体積や表面・界面の評価を行い、これを新しい材料開発に役立てていこうとしている。このような研究を行うためには、高品質な陽電子ビームが必要であるため、これを可能とする電子ライナックを用いた大強度低速陽電子ビームの発生法の開発、及び陽電子ビームの利用法の開発研究を行っている。更に、これらの研究を進める実験装置を有する加速器量子ビーム実験室の管理・運営にも寄与している。

b) 成果

・Sバンドライナックの立ち上げ

S バンドライナックには現在2種類あるが、陽電子に関連する実験では、従来からの3本の加速管を使用する、代表的電子エネルギーが 100 MeV の電子ライナックを主として利用している。電源の移設（一分更新）以降、安定に運転できずにきていた。この主たる原因は電源の安定化回路に入り込むノイズであったため、これまで特にアース系を中心に結線の変更等を行ってきたが、なかなか改善しなかった。このため、前年度末に矩形パルス形成回路およびサイラトロンの放電回路を含むモジュレーター筐体全体を更新することにした。本年度はこの組み立て作業を行った。また、クライストロンタンクの高圧パネルシール部から油漏れも生じてきたため、クライストロンタンクの発注も行った。今後このクライストロンタンクの更新及び動作確認を行っていく予定である。

・角相関を用いた AMOC の検討

我々は親水基が多く存在する高分子電解質膜（Nafion-117等）に対し、 γ 線照射や熱負荷を与え、その性能変化の様子を陽電子消滅法を用いて調べてきている。これまでの結果から、 σ -Psの寿命より消滅 γ 線のドップラー拡がりに、より大きな差が現れることがわかってきた。ドップラー拡がりには消滅相手電子の運動量に関係しているが、陽電子の自由消滅と σ -Psの消滅とに大きな差がない限り、この変化が陽電子の自由消滅を反映しているのか、 σ -Psの消滅を反映しているのか不明である。そこで、これらを区別するために陽電子寿命と消滅 γ 線光電ピークのドップラー拡がり測定を同時に行なうAMOC（Age-MOMentum Correlation）法を用いて測定を行っている。通常AMOC法ではゲルマニウム半導体検出器によるドップラー拡がり測定が行われているが、分解能の点で角相関法に劣るため、角相関法をAMOC法に取り入れることを検討した。角相関を用いる場合は計数効率が大幅に落ちるため、ライナックを用いて生成される陽電子ビームのような、高強度な線源が必要となる。

角相関測定では4インチ程度のBaF₂とBGOのシンチレーターを設置し、位置検出型のフォトマルと組み合わせて、時間情報、角度情報を同時に取ることをもくろんでいる。そこで問題となるのはBaF₂の厚さの設定と、角度分解能の評価である。本来、半導体検出器を用いたドップラー拡がり測定における分解能の算出には、いくつかの要素が入り込んでくるため、評価するのは単純ではないが、ここではADC

の分解能からくる影響だけを考察し、角相関の場合と比較することにした。角相関においてはフォトマルを用いて位置を算出する際の光の強度分布が重要となるが、ルミネッセンスを引き起こす媒体としては低エネルギー電子が最も大きく寄与するであろうことから、これを推察するための手段として、低エネルギー電子の分布で代用することにした。

数値計算による検討の結果、厚さ1インチ程度のBaF₂を用い、1 m以上サンプルから話すことで、ドップラー測定に比べよい分解能で計測できると推察された。この手法では計数効率が大幅に落ちるため、計測系の最適配置を行う必要があること、高強度線源の利用が望まれる。

・陽電子を用いた固体高分子形燃料電池の劣化解析

燃料電池用電解質膜のプロトン伝導率を低下させている原因の1つと考えられている、過酸化水素を介した高分子鎖の破壊の可能性については、これまでフェントン試験等で調べられてきているが、この試験法では鉄イオンの影響も入り副次的な影響も避けられない。そこで電解質膜としてのNafion-117に対し、 γ 線を照射することでラジカルを作り出し、これがプロトン伝導に与える影響を陽電子消滅法により調べることにした。陽電子の消滅過程では大きく分けて陽電子が電子と直接消滅する場合と、陽電子と電子の束縛状態である o -Psを形成してから消滅する場合があるが、前年度行ったAMOC法を用いた測定から、Nafion-117では陽電子はほとんど電子とそのまま消滅しており、 o -Psを形成してから消滅している割合は少ないことがわかっている。このことは消滅 γ 線の光電ピーク形状を表すSパラメータを評価し、その変化を解釈するには好都合である。そこで本年度はSパラメータを更に詳しく調べるために、消滅 γ 線の同時測定法（CDB法）も用いて解析を試みた。CDB法では光電ピーク形状をよりエネルギーの高い部分までS/Nのよい状態で評価でき、光電ピークのドップラー広がり調べるために有効である。

プロトン伝導率は交流4端子法によるインピーダンス測定から求めた。また、陽電子消滅関連パラメータ測定に関しては、陽電子源にNa-22を用い、線源を試料で挟み、陽電子寿命、消滅 γ 線の光電ピーク形状等を測定した。0.1 kGyから1000 kGyまで γ 線照射した試料に対する o -Psの寿命、生成量の違いを調べた結果、吸収線量が違っても大きな変化は見られなかったため、 γ 線照射した試料でも陽電子の消滅はほとんど陽電子と電子とが直接消滅していることがわかった。従って、光電ピーク形状の違いは、主として陽電子が直接消滅する相手電子の運動量の違いを反映していると考えられる。一方、吸収線量とプロトン伝導率との関係を調べると、吸収線量が最も少ないときにプロトン伝導率が最も小さく、線量の増大に伴いプロトン伝導率も増大する傾向が見られた。プロトン伝導率とSパラメータの相関からは、吸収線量が最も少ない試料でSパラメータが最も高くなり、吸収線量の増大にあわせSパラメータが減少していくのがわかった。このことは、陽電子消滅法により、プロトン伝導に寄与しているのは何なのか、どこなのかを調べることができることを意味している。吸収線量の異なる試料に対するCDB法を用いて得られた消滅 γ 線光電ピークとPTFEの光電ピークの比は、511 keVでは1より小さく、512 keVにかけて1より大きくなり、更に515 keVに至るまで緩やかな減少を示した。これはNafion-117では512 keV付近のエネルギーを持つ消滅 γ 線がより多く放出されていることを意味し、これはスルホ基に関係する酸素原子の影響だと考えている。今後、照射に伴う形状変化を詳細に調べ、スルホ基近傍の状態変化を解明する予定である。

本研究は工学研究科の西嶋研究室との共同研究で行った。

・陽電子寿命測定法による解離型電子捕捉反応の研究

一電子付加によるハロゲン化アルキルの炭素—ハロゲン（C-X）結合の還元的解離は解離型電子移動反応の一番簡単な反応系である。このような還元的解離反応は電子線レジスト材料中でも起こり、機構的解明が重要である。近年、この反応の反応動力学が理論計算によって求められ、反応が極短時間（ 10^{-13} s）に完結することが報告されている。しかし、このような極短時間の実時計測は現段階では非常に難しい。

近年、陽電子寿命測定法が高分子材料中のナノ空孔の測定に利用されている。ポジトロンを物質中に照射すると、電子線照射の場合と同様にイオン化が起こり、電子と陽イオンを生成する。熱化したポジトロンがこの二次電子を捕捉することによってポジトロニウム（Ps）生成する。このPsの生成過程は、電子と陽イオンの再結合やハロゲン化アルキルによる電子捕捉反応と競争的に起こる。本研究ではPsの

生成時間が数ピコ秒 (10^{-12} s) であることから、再結合や電子捕捉反応と競争的に起こるPsの生成量を測定することによって、二次電子の電子捕捉剤に対する反応性を調べることを目的としている。

[原著論文]

Study of annihilation processes of positrons in polystyrene-related polymers, Y. Honda, T. Shimada, M. Tashiro, N. Kimura, Y. Yoshida, G. Isoyama and S. Tagawa, Radiat. Phys. Chem. 76(2007) 169-171.

Analysis of Swelling Process of Protein by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry, Y. Akiyama, Y. Shibahara, S. Takeda, Y. Izumi, Y. Honda, S. Tagawa, S. Nishijima, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 45(2007)2031-2037.

Analysis of Thermal Degradation Process of Nafion-117 with Age-momentum Correlation Method, Y. Shibahara, Y. Akiyama, H. Miyauchi, Y. Izumi, S. Nishijima, Y. Honda, N. Kimura, S. Tagawa, G. Isoyama, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 46(2008)1-7.

Direct Evidence of Positronium Trapping in the Cavity of Crown Ether, Y. Shibahara, Y. Honda, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Tagawa, S. Nishijima, Chem. Phys. Lett. 450(2008)350-354.

[国際会議]

Study on Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell by Using AMOC Technique, Y. Honda, Y. Shibahara, Y. Akiyama, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa, S. Takeda, Y. Izumi, S. Nishijima, Phys. Stat. Solidi (C) 4(2007)3735-3738.

The investigation of Swollen Process in Gelatin Gel by Using Positron Annihilation Spectroscopy, Y. Akiyama, Y. Shibahara, S. Takeda, Y. Izumi, Y. Honda, S. Nishijima, Phys. Stat. Solidi (C) 4(2007)3920-3923.

Structural Analysis of Macrocyclic Polyether with Positron Annihilation Measurement, Y. Shibahara, Y. Akiyama, Y. Izumi, Y. Honda, S. Tagawa, S. Nishijima, The 17th Iketani Conference: The Doyama Symposium (Tokyo, 2007).

Study on Hydrocarbon Based Electrolyte Membrane by Using Positron Annihilation Technique, H. Miyauchi, Y. Shibahara, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Y. Honda, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa, The 17th Iketani Conference: The Doyama Symposium (Tokyo, 2007)

Analysis of Radiation Induced Degradation in a Polymer Electrolyte Membrane with Positron, Y. Honda, N. Kimura, P. K. Pujari, G. Isoyama, S. Tagawa, H. Miyauchi, Y. Shibahara, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, 11th SANKEN International Symposium/ 6th Nanotechnology Center International Symposium/ 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Feb. 4-5, 2008.

Study on Polymer Electrolyte Membrane with Positron Annihilation Spectroscopy, Y. Honda, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa, H. Miyauchi, Y. Shibahara, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, 3rd CNU-SANKEN Joint Symposium on Advanced Materials Science, Daejeon, Korea, Feb. 27-28, 2008.

〔 国内学会 〕

電気化学会	2 件
日本原子力学会	2 件
アイソトープ・放射線研究発表会	1 件

〔 科学研究費補助金 〕

(代表者として配分されたもの)	単位：千円
基盤研究 (C) 陽電子による高分子電解質膜の性能評価 菅田 義英	3,640

ナノビームプロセス分野

教授（兼任） 田川 精一
准教授 古澤 孝弘
特任助教 岡本 一将

a) 概要

ナノビームプロセス分野は電子、イオン、光子等の集束性に優れた量子ビームを用いたナノテクノロジープロセスの研究・開発を行っている。トップダウン型ナノテクノロジーの代表であるリソグラフィは現在 100 nm 以下の加工が可能なレベルに到達しているが、本研究分野では、さらなる高解像化を目指すため、極限ナノビームプロセスの追求と、その展開を目的に研究を行っている。ナノビームが微小空間内で引き起こす現象は物理・化学的に興味深いだけでなく、今後のトップダウン型ナノテクノロジーの進展のため、解明されなければならない必須項目である。さらに、ナノテクノロジーの発展のためにはトップダウン型ナノテクノロジーとボトムアップ型ナノテクノロジーの融合が必要不可欠であり、本研究分野では両者の融合を念頭に極限ナノビームプロセスの展開を目指した研究を進めている。

b) 成果

・化学増幅型レジストの反応機構

次世代電子ビーム・X線用レジストとして開発が進められている化学増幅型レジストの放射線反応過程を、パルスラジオリシス法および電子ビーム露光後の分光分析により調べ、ポリスチレン誘導体をはじめとする反応中間体のダイナミクス、酸発生機構における酸発生効率および高分子マトリクス中でのプロトン移動の高分子構造依存性を明らかにした。

・微細加工材料のナノ空間内での量子ビーム誘起反応種の三次元ダイナミクスの研究

電子線リソグラフィはトップダウン型ナノテクノロジーにおいてもっとも解像度が高い加工システムである。微細加工材料においてパターン形成に利用される短寿命中間活性種のナノ空間内での三次元空間分布とその経時変化を解明することにより、微細加工材料の限界解像度と反応機構が密接に関係していることを明らかにした。

・レジスト薄膜中のポリマーおよび酸発生剤のナノ分布

微細化の進んでいる半導体加工用レジスト材料の加工誤差の制御は分子サイズまで要求が高まってきている。このため、ポリマー中の酸発生剤(PAG)分布、またポリマー自身の薄膜状態における配向など解明し、これらの制御を可能にしなければならない。本研究は薄膜の深さ方向での密度分布を測定し、薄膜状態におけるポリマーと PAG のナノ分布を調べることを目的とし、X線反射率測定による測定を行った。

[原著論文]

Dissolution characteristics and reaction kinetics of molecular resists for extreme-ultraviolet lithography, M. Toriumi, J. J. Santillan, T. Itani, T. Kozawa, S. Tagawa: J. Vac. Sci. Technol. B, 25 (6) (2007) 2486-2489.

Image contrast slope and line edge roughness of chemically amplified resists for postoptical lithography, T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, T. Itani: J. Vac. Sci. Technol. B, 25 (6) (2007) 2295-2300.

Stroboscopic Picosecond Pulse Radiolysis Using Near-Ultraviolet-Enhanced Femtosecond Continuum Generated by CaF₂, A. Saeki, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (1) (2007) 407-411.

Dependence of Absorption Coefficient and Acid Generation Efficiency on Acid Generator Concentration in Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet Resists, R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (40) (2007) L979-L981.

Exposure dose dependence on line edge roughness of a latent image in electron/extreme ultraviolet lithographies studied by Monte Carlo technique, A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, M. J. Leeson: J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS, 6 (2007).

Theoretical Study on Relationship between Acid Generation Efficiency and Acid Generator Concentration in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Shell: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (47) (2007) L1143-L1145.

Point Spread Function for the Calculation of Acid Distribution in Chemically Amplified Resists Used for Electron-Beam Lithography, T. Kozawa, S. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (48) (2007) L1200-L1202.

Scanning Tunneling Microscopy Profiling of Steep Ridges Using Metal-Coated Carbon Nanotube Tip, Y. Murata, M. Kishida, K. Motoyoshi, T. Kimura, S. Honda, K. Okamoto, Y. Matsui, S. Tagawa, M. Katayama: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (12) (2007) 8005-8007.

Sensitization Distance and Acid Generation Efficiency in a Model System of Chemically Amplified Electron Beam Resist with Methacrylate Backbone Polymer, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa: J. Photopolym. Sci. Technol., 20 (4) (2007) 577-583.

Reactivity between Biphenyl and Precursor of Solvated Electrons in Tetrahydrofuran Measured by Picosecond Pulse Radiolysis in Near-Ultraviolet, Visible, and Infrared, A. Saeki, T. Kozawa, Y. Ohnishi, S. Tagawa: J. Phys. Chem. A, 111 (7) (2007) 1229-1235.

Polymer-Structure Dependence of Acid Generation in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, M. J. Leeson: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (7) (2007) L142-L144.

Single-Component Chemically Amplified Resist Based on Dehalogenation of Polymer, H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, K. Ohmori, M. Sato, H. Komano: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (26) (2007) L648-L650.

Study of Acid-Base Equilibrium in Chemically Amplified Resist, K. Natsuda, T. Kozawa, A. Saeki, K. Okamoto, S. Tagawa, K. Ohmori, M. Sato, H. Komano: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (11) (2007) 7285-7289.

Effect of Acid Diffusion and Polymer Structure on Line Edge Roughness, H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Saeki, K. Okamoto, S. Tagawa, K. Ohmori, M. Sato, H. Komano: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (10) (2007) 6187-6190.

Subpicosecond pulse radiolysis in liquid methyl-substituted benzene derivatives, K. Okamoto, T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida, S. Tagawa: Radiat. Phys. Chem., 76 (5) (2007) 818-826.

[国際会議]

Dynamics of PHS radical cation (poster), K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tagawa: SPIE.

High Precision Measurement of Higher Diffraction-order Contamination in Monochromatized Soft X-ray by using a Compact Transmission-Grafting Spectrometer (poster), K. Fukui, T. Sakai, T. Hatsui, N. Kosugi, Y. Hamamura, K. Okamoto, Y. Matsui, T. Kozawa, S. Seki, S. Tagawa: International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.

Effect of Fluorine Atom on Acid Generation in Chemically Amplified EUV Resists (poster), H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. Yukawa, M. Sato, H. Komano: EUVL Symposium.

Single-Component Chemically Amplified Resist Based on Dehalogenation of Polymer (poster), H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, K. Ohmori, M. Sato, H. Komano: SPIE.

Development and Performance of Quasi-Free Standing Transmission-Grating for Soft X-ray Emission Spectrometer (poster), H. Takai, K. Okamoto, M. Matsui, T. Kozawa, S. Seki, S. Tagawa, Y. Hamamura, N. Kosugi: International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.

Pulse Radiolysis of Polystyrene and Derivatives (invited), K. Okamoto, M. Tanaka, S. Seki, T. Kozawa, S. Tagawa: International Congress of Radiation Research.

Dependence of Absorption Coefficient and Acid Generation Efficiency on Acid Generator Concentration in Chemically Amplified EUV Resist (poster), R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa: Microprocess and Nanotechnology Conference.

Effect of Fluorine Atom on Acid Generation in Chemically Amplified EUV Resists (poster), H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. Yukawa, M. Sato, J. Onodera: Microprocess and Nanotechnology Conference.

Study on the Reaction of Acid Generators with Epithermal Electrons (poster), K. Natsuda, T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa: Microprocess and Nanotechnology Conference.

Pico- and Subpico-second Pulse Radiolysis Based on L-band Lnac with Femtosecond White Light Continuum (invited), A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa: ASR symposium.

Study on Dynamics of Radical Ions of Polystyrenes by Pulse Radiolysis (invited), K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, S. Seki, S. Tagawa: International Congress of Radiation Research.

Dependence of Acid Generation Efficiency on Acid Molecular Structure and Concentration of Acid Generator in Chemically Amplified EUV Resist (poster), R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa: SPIE.

Acid-Base Equilibrium in Chemically Amplified Resist, K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa: SPIE.

Monte Carlo Simulation on Line Edge Roughness after Development in Chemically Amplified Resist of Post-optical Lithography, A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, M. J. Leeson: SPIE.

Reactivity of Pre-solvated Electrons in Tetrahydrofuran Studied by Picosecond Pulse Radiolysis in near-UV to IR (poster), A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa: Trombay Symposium of Radiation and Photochemistry 2008.

Development of Single Component Chemically Amplified Resist Based on Dehalogenation of Polymer (poster), H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, K. Ohmori, M. Sato, H. Komano: 11th Sanken International Symposium 6th nanotechnology center international symposium 1st MSTEC international symposium.

Line Edge Roughness in Chemically Amplified Resist of Electron Beam Lithography (poster), A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao: 11th Sanken International Symposium 6th nanotechnology center international symposium 1st MSTEC international symposium.

Study on the Reaction of Acid Generators with Precursor of Solvated Electrons in Tetrahydrofuran (poster), K. Natsuda, T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa: The International Global COE symposium on Global Education and Bio-Environmental Chemistry (GCOEBEC).

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

古澤 孝弘 20th Microprocess and Nanotechnology Conference (論文委員)
古澤 孝弘 2007 International Extreme Ultraviolet Lithography (EUVL) Symposium (論文委員)

[国内学会]

日本放射線化学会	5 件
日本化学会	2 件
日本原子力学会	1 件
日本応用物理学界	9 件
高分子学会	1 件

[取得学位]

博士 (工学)
岡本 一将 芳香族分子の放射線化学初期過程及びカチオン種のダイナミクスに関する研究

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
基盤研究(S)		
田川 精一	フェムト秒パルスラジオリシス法によるナノ時空間反応プロセスの解明ーナノスケール量子ビーム利用の新展開ー	25,610
基盤研究(B)		
古澤 孝弘	極端紫外光による超微細加工実現へ向けた学術基盤確立のためのナノ空間反応研究	7,410
若手研究(B)		
岡本 一将	レジスト材料のナノサイズゆらぎ制御のための分子ダイナミクスと反応機構の解明	1,200

[受託研究]

田川 精一	JST CREST	極微細加工用レジスト研究とプロセスシミュレーターの開発	26,910
田川 精一	Intel Corp.	化学増幅型 EUV レジスト中で生成される酸のナノスケール分布形状	13,962
田川 精一	技術研究組合超先端電子技術開発機構(ASET)	化学増幅レジストの反応機構の研究	1,000

超高速ナノ構造分野

外国人研究員 Ivo Frébort (平成 19 年 4 月 3 日～平成 19 年 5 月 14 日)

a) 概要

植物ホルモンの一種、サイトカイニンは、細胞分裂、芽の伸長、葉の成長促進作用などの多彩な生理作用を有するが、植物体内での生合成及び分解経路に関してはほとんど未解明に残されている。そこで、アデニンデアミナーゼや AMP デアミナーゼ等のサイトカイニン代謝に関与する酵素の構造や触媒機構を解明するため、酵母やシロイヌナズナ等のモデル植物由来のアデニンデアミナーゼ、AMP デアミナーゼを大腸菌で高発現させ、均一に精製するとともに、X線結晶解析を行い、これら酵素の立体構造を明らかにする。また、サイトカイニン基質との相互作用を各種分光学的方法により解析し、触媒機構を考察する。

b) 成果

酵母 *Saccharomyces cerevisiae* 及び *Schizosaccharomyces pombe* に由来するアデニンデアミナーゼと、シロイヌナズナ *Arabidopsis thaliana* に由来するアデノシンデアミナーゼを遺伝子組換え大腸菌から初めて均一に精製することに成功した。これらの酵素の分子的性質を検討したところ、よく研究されている動物のアデニンデアミナーゼと類似した性質を示したが、触媒活性は非常に低かった。酵母と植物由来の両酵素の最も良い基質は、それぞれアデニンとアデノシンであった。興味深いことに、これらの基質以外に、植物ホルモンの一種であるサイトカイニンとして知られる N^6 -置換アデニン誘導体や、癌治療の医薬や化粧品の素材としても用いられているその類縁体も良好な基質として作用した。さらに、ヒトのアデノシンデアミナーゼもこれらの基質に作用することが明らかになった。

一方、酵母由来アデニンデアミナーゼと植物由来のアデノシンデアミナーゼの結晶化を開始した。3種類の酵素とも微小な結晶が予備的段階で生成した。これらの微小な結晶をさらに成長させるため、結晶化条件を検討したところ、X線結晶解析に適した結晶が得られた。

超高速ナノ構造分野

外国人研究員 Patrick Henry TOY（平成 19 年 5 月 16 日～平成 19 年 6 月 28 日）

a) 概要

天然酵素のような高エナンチオ選択性と優れた反応効率を兼ね備えた「超酵素」の創出を目標に、反応基質と結合する「認識の場」として酵素類似の多点制御機構により反応を促進する低分子（多機能不斉触媒）を、触媒効率を向上させるための「反応の場」として、球状ナノ粒子（多機能 dendrimer、ミセルポリマーおよび金属クラスター）の活用を計画した。二種類の「場」を融合させ 1 つの分子の中に構築することにより、それぞれの機能を増強する超酵素の創製を検討している。

b) 成果

・不斉触媒の固定化に対する新機軸

種々の反応に高いエナンチオ選択性を示す BINOL を、界面活性モノマーの形成する球状ミセル表層上へと固定化することで、不斉触媒能を有する球状ナノ粒子の効率的構築法の開発に成功した。さらに、金と硫黄の親和力を利用した金属クラスター担持触媒の調製にも成功した。得られたナノ粒子状配位子とチタンとの錯体は、アルデヒド類の不斉アルキル化や不斉マイケル付加に有効であることを見出した。

超高速ナノ構造分野

外国人研究員 Ayyappanpillai Ajayaghosh (平成 19 年 6 月 29 日～平成 19 年 7 月 31 日)

a) 概要

ゲルやナノワイヤの形成が期待できる高い自己集合能を付与した共役オリゴマー化合物の分子設計と合成手法、および、電子物性と応用を検討した。

b) 成果

・自己集合能を有する共役系化合物の創製と新機能開拓

有機エレクトロニクス材料として優秀な機能を有するオリゴチオフェンにゲルやナノワイヤの形成能を付与することができれば、新規なナノ電子材料の開拓が可能となる。オリゴチオフェンにこうしたナノ構造体の生成が期待できる高い自己集合能を付与するための分子設計と合成手法を検討した。さらに、これらの組織体の階層構造と光・電子物性を研究し、電子機能材料としての応用を探索した。

また、以下の二つの講演会を開催した。

平成 19 年 7 月 4 日「Molecular Self-assemblies as Scaffolds for Excitation Energy Transfer」

平成 19 年 7 月 10 日「Squaraine Dyes: Versatile Chromophores for the Design of Cation Probes and Nanoarchitectures」

超高速ナノ構造分野

外国人研究員 鄭 絳宇（平成 19 年 8 月 1 日～平成 19 年 8 月 31 日）

a) 概要

我々の身の回りで起こる様々なイベントを常時記録しておき、必要に応じて記録したイベントを再確認するためには、ライフログシステムが有効である。そこで、装着型の全方位カメラシステムを用いて日常のイベントを記録し、映像を時空間的に要約することで、効率よく閲覧するための手法を開発する。

b) 成果

まず、ライフログを記録するための視覚系として、装着型の全方位カメラシステムの基本デザインについて検討を行った。さらに、記録した映像を、時間・空間・イベントという観点で整理し、効率よく閲覧するための映像要約手法を明らかにした。映像を、背景、近接物体、動物体に切り分けることで、時空間的に要約し、複数のイベントを同時に確認することが可能となる。また、重要なイベントは様々な視点から記録しておき、他人の視点から見た視覚情報も共有することで、より大域的な情報の把握が可能となる。

超高速ナノ構造分野

客員准教授

Pradeep K. Pujari（平成 19 年 9 月 3 日～平成 19 年 12 月 3 日）

a) 概要

P.K.Pujari 博士は現在インドのバーバー原子力研究所の研究員で、2007 年 9 月から 3 ヶ月間、客員准教授として当該分野に滞在した。博士の専門は陽電子による材料解析で、これまでラジオアイソトープ（RI）の陽電子源を用い、主に高分子に関する研究に従事されてきた。最近では RI ベースの低速陽電子ビーム発生装置の開発も手がけられており、陽電子を用いた研究を精力的に行っている。今回の滞在の目的はナノ量子ビーム開発分野と協力し、低速陽電子ビームラインの整備に参加するとともに、固体高分子電解質膜の陽電子による性能評価に関する研究を遂行することであった。博士らのグループが陽電子を用いて固体高分子電解質膜に対し行った研究は先駆的なものであり、研究協力を行うことは双方に有意義であると予想された。博士の産研滞在中には陽電子に関する解析にとどまることなく、FTIR や ESR のデータ処理に関しても積極的に関与され、特に電解質膜の γ 線照射による性能変化を ESR 法を用いて評価する仕事では指導的役割を果たされた。これらの仕事は平成 19 年度 11 月京都大学原子炉実験所で行われた、「陽電子による先端材料評価」と題する研究会で報告された。一方、ポーラスマテリアルの微小空間内での水の氷結現象を陽電子を用いて研究した結果について、産研でも講演会が開催され実りのある討論が行われた。

超高速ナノ構造分野

外国人研究員

Hossain, Akther Kashem Mohammad（平成 19 年 12 月 4 日～平成 20 年 1 月 31 日）

a) 概要

ペロブスカイト型構造を有する鉄酸化物 $\text{Pb(Fe,Ta)}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{Ba(Fe,Ta)}_{0.5}\text{O}_3$ は鉄 B サイト間の二重交換相互作用に伴う強磁性及び強誘電性を示す興味深い物質である。しかしながら、その強磁性及び強誘電性の相互関係及び物理起源についてはほとんど未解明であるのが現状である。そこで、上記ペロブスカイト型鉄酸化物を、固相反応法により合成しその磁性・誘電率を測定し、その強磁性・強誘電特性及びそのカップリング性について検討した。

b) 成果

ペロブスカイト型構造を有する鉄酸化物 $\text{Pb(Fe,Ta)}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{Ba(Fe,Ta)}_{0.5}\text{O}_3$ は鉄 B サイト間の二重交換相互作用に伴う強磁性及び強誘電性を固相反応法により合成しその磁性・誘電率を測定し、その強磁性・強誘電特性及びそのカップリング性について検討し種々の知見を得た。

超高速ナノ構造分野

外国人研究員 長山（平成 20 年 2 月 1 日～平成 20 年 3 月 31 日）

a) 概要

現代社会では欠くことのできない電子機器において、半導体デバイスはその根幹をなしている。とりわけ極薄絶縁膜／半導体界面ならびに極薄誘電体膜の性質は、デバイス特性に多大な影響を及ぼし、これらの物性研究は、基礎ならびに応用の両面において非常に重要である。そこで、液晶ディスプレイ等の駆動用薄膜トランジスターに用いられる絶縁膜の形成とその特性評価を行った。

b) 成果

32×40 cm²のサイズのTFT基板用の硝酸酸化装置を用いて、多結晶シリコン薄膜の酸化を行い、MOS（金属－酸化物－半導体）構造を形成した。SiO₂膜厚は ~1nmであり、膜厚分布は±5%と良好であった。X線光電子スペクトル（XPS）では、Siのピークから、SiO₂薄膜中やSiO₂-Si界面に欠陥が極めて少なく、良好な特性を持つSiO₂膜が形成されたことが示された。また、多結晶シリコン薄膜基板と同時に硝酸酸化したp-Si(100)モニタウェーハを用いて、<Al/SiO₂/Si(100)>ダイオード構造の電気特性を測定した。水素雰囲気中でアニールすることにより、電流－電圧特性は、最高性能と言われている熱酸化膜を超える絶縁性を示した。電気容量－電圧特性で、界面準位の低減が観測されたことから、Si-SiO₂界面にあるSiのダングリングボンドがH原子により終端され、硝酸酸化膜の絶縁性が向上したことが分かった。

[原著論文]

S. Mizushima, S. Imai, Asuha, M. Tanaka, and H. Kobayashi, Nitric acid method for fabrication of gate oxides in TFT, Appl. Surf. Sci. 254, 3685-3689 (2008).

[国際会議]

H. Kobayashi, Asuha, T. matsumoto and M. Takahashi, Nitric Acid Oxidation of Si and SiC for the Low Temperature Fabrication of MOS Structure, Interntional Seminar on Semiconductor Surface Passivation 2007.

T. Matsumoto, Asuha, Y.-L. Liu, S. Imai, S. Mizushima, M. Takahshi, and H. Kobayashi, Nitric Acid Oxidation of Si (NAOS) and Defect Passivation Etch-Less Cleaning (DPEL) Method to Improve Si Devices, 3rd Handai Nano Symposium.

ナノテクノロジー産業応用研究部門

概要

本分野は、環境調和ナノマテリアル分野（菅沼研）、計算機ナノマテリアルデザイン分野（兼吉田（博）研）、ナノバイオ知能システム分野（兼溝口研）、ナノテクノロジープロパテント分野（学内兼任）、ナノテクノロジートランスファー分野（外国人客員）の4分野から構成され、産業界にとって有用であり、また将来の新産業の創成に利すると考えられるナノテクノロジーに関する科学技術や知的所有権を産業応用するための中核となる研究を行っている。それぞれの名称通りに、ナノテクノロジーを用いた環境調和ナノマテリアル、高効率エネルギー変換ナノマテリアル、ナノマテリアルデザインソフト技術、ナノバイオ知能システム技術、超高密度記録演算素子技術の産業応用研究と技術移転および、知的所有権の戦略的研究と実施を行っている。具体的な個々の成果は、以下に要約される。ただし、ナノテクノロジープロパテント分野及びナノテクノロジートランスファー分野は、それぞれの記述をご覧頂きたい。

成果

- ・ 高温鉛フリーはんだの基本設計の確立と実用化評価
- ・ 低温鉛フリーはんだの酸化メカニズム解明と耐湿性改善技術開発
- ・ 導電性接着剤実装技術の高信頼化と評価技術開発
- ・ Printed Electronics 技術の開拓と、これにマッチした金属ナノ粒子インクの開発
- ・ オントロロジー工学に基づく材料設計支援システムの開発
- ・ ナノテクノロジーオントロロジーに基づくコンテンツ管理システムの開発
- ・ 機能と性質に関するオントロロジー的考察に基づくナノテクノロジーオントロロジーの洗練
- ・ 臨床医療オントロロジー構築ためのオントロロジー構築システムの開発
- ・ オントロロジーに基づくライフサイエンス分野のデータベース高度化
- ・ 半導体ナノストロニクスのマテリアルデザイン
- ・ 希薄磁性半導体のスピノダル分解によるナノ構造の生成
- ・ LDA-SIC 法の MACHIKANEYAMA への実装
- ・ SiO₂ベース希薄磁性半導体の設計
- ・ 擬ポテンシャル法による電子状態計算コード「Osaka2002_nano」の開発改良
- ・ ダイナミックスを利用した半導体材料における超伝導マテリアルデザイン
- ・ 半導体中の不純物制御のためのマテリアルデザイン

環境調和ナノマテリアル分野

教授	菅沼 克昭
助教	井上 雅博、金 権鉄（平成 19 年 10 月 16 日採用）
博士研究員	金 道燮、酒 金婷、金 善植、村井 啓一
技術補佐員	畑村 真理子、樋口 博雄、加賀美 宗子、濱崎 恭子
大学院学生	隈元 聖史、出田 吾郎、蔵本 雅史、和久田 大介、金 声俊、Alongheng、姜 玫
事務補佐員	井手 こずえ、松下 美佐

a) 概要

無機・有機・金属などの異相界面ナノ構造制御技術を駆使し、電子機器分野を主とした鉛フリーはんだ技術、導電性接着剤技術、ナノ粒子インクを用いた粒子 Printed Electronics 技術など環境調和したファイン配線接続技術開発とこれらを支える新たな学際領域開拓、複合化技術を用いた金属基・金属間化合物基複合材料開発などを通し、産業界へ積極的な寄与を行っている。

b) 成果

・高温鉛はんだ代替技術開発

携帯電話などの携帯機器は、エレクトロニクス最先端の集積化技術を実現するものだが、その微細接合部制御が、新たなエレクトロニクス機器開発の最重要課題になっている。材料は、低温実装と高温はんだ代替を担う導電性接着剤が注目を集めている。本研究では、半導体の内部接続には欠かせない高温鉛はんだの代替技術開発のため、ナノレベルの組織・機能解析および制御に基づく基礎技術開発し、協力企業・大学連合との連携で、新産業技術として高温鉛はんだ代替技術の世界デファクト形成を目指している。

・Printed Electronicsのための常温焼結用Agナノ粒子ペーストの開発

ナノテクノロジーの粋を集めた、ナノ粒子インクとインクジェット印刷が、新しいエレクトロニクス機器造りの世界を開こうとしている。それが、Printed Electronicsである。金属ナノ粒子ペーストの中で最も有望なAgペーストの場合、現状では、150℃程度の焼結処理が必要であり、基材に不良が起こる可能性が高いため、低温焼結技術が望まれている。今年度は、常温で溶剤の蒸発と共に焼結が進行する凝集ナノ粒子ペースト（Ag）を開発した。常温乾燥後TEM観察した結果、Agナノ粒子の常温焼結過程が確認できた。

・超フレキシブル配線を用いたソフトヒューマンインターフェースの開発

本研究室では、エラストマー系導電性接着剤を応用することで 100%以上の引張歪を与えても断線しない超フレキシブル配線を開発した。その配線技術を応用して、ヒューマノイドロボットおよび関連機器のための伸縮可能な触覚センサシートを開発するとともに、静電気の効果を利用した新規の接触センサの開発に成功した。さらに、これらのセンサシステムを自己組織化ネットワークシステムに接続することで、フェールセーフな情報処理システムの実証に成功した。

[原著論文]

A super-flexible sensor system for humanoid robots and related applications, M. Inoue, Y. Kawahito, Y. Tada, T. Hondo, T. Kawasaki, K. Suganuma, H. Ishiguro: エレクトロニクス実装学会誌, 11 (2) (2008) 136-140.

Structures and purification of boron nitride nanotubes synthesized from boron-based powders with iron particles, N. Koi, T. Oku, M. Inoue, K. Suganuma: J. Materials Science, 43 (8) (2008) 2955-2961.

Effects of Ag and Cu addition on microstructural properties and oxidation resistance of Sn-Zn eutectic alloy, J.E. Lee, K.S. Kim, M. Inoue, J. Jiang, K. Suganuma: J. Alloys and Compounds, 454 (1-2) (2008) 310-320.

A study on solder electromigration in Cu/In/Cu flip-chip joint system, K. Yamanaka, Y. Tsukada, K. Suganuma: エレクトロニクス実装学会誌, 11 (1) (2008) 60-65.

Thermal stability of poly(vinylidene fluoride) films pre-annealed at various temperatures, M. Inoue, Y. Tada, K. Suganuma, H. Ishiguro: Polymer Degradation and Stability, 92 (10) (2007) 1833-1840.

The dependence on thermal history of the electrical properties of an epoxy-based isotropic conductive adhesive, M. Inoue, K. Suganuma: J. Electronic Materials, 36 (6) (2008) 669-675.

Development of an electronic packaging technique using conductive adhesives for novel human-machine interfaces, M. Inoue, H. Sasaki, K. Suganuma, T. Kawasaki, T. Rokuhara, T. Miyashita, H. Ishiguro: Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, 9 (1) (2007) 49-54.

Novel method for room temperature sintering of Ag nanoparticle paste in air, D. Wakuda, M. Hatamura, K. Suganuma: Chemical Physics Letters, 441 (4-6) (2008) 305-308.

Formation and atomic structure of boron nitride nanotubes with a cup-stacked structure, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R.V. Belosludov, Y. Kawazoe: Solid State Communications, 143 (6-7) (2007) 331-336.

Formation and atomic structures of boron nitride nanotubes with cup-stacked and Fe nanowire encapsulated structures, T. Oku, N. Koi, I. Narita, K. Suganuma: Materials Transactions, 48 (4) (2007) 722-729.

Thermal properties and phase stability of Zn-Sn and Zn-In alloys as high temperature lead-free solder, J.E. Lee, K.S. Kim, K. Suganuma, M. Inoue, G. Izuta: Materials Transactions, 48 (3) (2007) 584-593.

Process development and application of noble metal nanoparticle related materials by total eco-design, Y. Hayashi, D. Ishikawa, H. Takizawa, M. Inoue, K. Suganuma, K. Niihara: 粉体および粉末冶金, 54 (3) (2007) 186-193.

[解説、総説]

導電性接着剤の新たな方向～はんだ代替、更に Printed Electronics へ～、菅沼 克昭、日本接着学会誌、43 [5] (2007) 220-224

Development of High Temperature Lead-Free Solder and Their Reliability Evaluation, J.E. Lee, K.S. Kim, K. Suganuma, Y.G. Jung, Trends in Metals & Materials Engineering, 20 [3] (2007) 30-39

[著書]

「インクジェットプリンターの応用と材料Ⅱ(分筆)」、第17章 インクジェット技術による金属ナノ粒子インク配線、菅沼 克昭、和久田 大介、金 権鉄、シーエムシー出版、(2007) 209-218

「鉛フリーはんだ技術・材料 ハンドブック(編著)」、菅沼 克昭、工業調査会、(2007)

[特許]

「金属ナノ粒子の焼結方法およびその焼結方法を用いた基板上に配線を形成する方法」菅沼 克昭、和久田 大介、畑村 真理子、特開 2008-72052

「はんだ合金およびはんだ付方法」出田 吾朗、平岡 功治、菅沼 克昭、特開 2007-275921

「ゴム材料およびゴム材料の製造方法」菅沼 克昭、井上 雅博、石黒 浩、河崎 俊実、六波羅 哲雄、宮下 敬宏、特開 2007-173226

[国際会議]

Interfacial Reactions of Die Attached AlN-DBC Module Using Zn-Sn High Temperature Solders (poster), S.J. Kim, K.S. Kim, D.S. Kim and K. Suganuma: 137th TMS Annual Meeting & Exhibition, New Orleans, LA, USA, Mar.9-Mar.13, 2008.

Degradation of Ag-Epoxy Conductive Adhesive/Sn Interface in Humid Atmosphere (invited), S.S. Kim, K.S. Kim and K. Suganuma: 137th TMS Annual Meeting & Exhibition, New Orleans, LA, USA, Mar.9-Mar.13 ,2008.

Room Temperature Sintering of Ag Nanoparticle Paste and its Mechanism (poster), D. Wakuda, M. Hatamura and K. Suganuma: MRS Fall Meeting, Boston, MA, USA, Nov. 26-30,2007.

Zn-Sn and Zn-In high temperature lead-free solders (poster), K. Suganuma, S.J. Kim, J.E. Lee, K.S. Kim,: 40th International Symposium on Microelectronics (IMAPS2007), McEnery Convention Center, San Jose, California USA, Nov. 11-15 ,2007.

Impact property evaluation of Ag-epoxy conductive adhesive joint (poster), D.S. Kim, M. Kang, K.S. Kim, S.S. Kim, S.J. Kim, K. Suganuma: 40th International Symposium on Microelectronics (IMAPS2007), McEnery Convention Center, San Jose, California USA, Nov. 11-15 ,2007.

Design and synthesis of mesoporous nano-silver-based die attach material for high power electronics (poster), K. Suganuma, J. Jiu, D.S. Kim, K.S. Kim: 40th International Symposium on Microelectronics (IMAPS2007), McEnery Convention Center, San Jose, California USA, Nov. 11-15 ,2007.

Ink-jet printing of Nano Materials and Process for Electronics Applications (poster), K. Suganuma, D. Wakuda, M. Hatamura, K.S. Kim,: 9th International IEEE CPMT Symposium on High Density Design, Packaging and Microsystem Integration (HDP' 07), Shanghai, China, Jun. 26-28 ,2007.

A super-flexible sensor system for humanoid robots and related applications, M. Inoue, Y. Kawahito, Y. Tada, T. Hondo, T. Kawasaki, K. Suganuma, H. Ishiguro,: International Conference on Electronics Packaging (ICEP) 2007, Tokyo, Japan, April, 2007.

Temperature dependence of electrical resistivity of isotropic conductive adhesive composed of an epoxy-based binder (invited), M. Inoue, H. Muta, S. Yamanaka, K. Suganuma: 9th International IEEE CPMT Symposium on High Density Design, Packaging and Microsystem Integration (HDP' 07), Shanghai, China, Jun. 26-28 ,2007.

A Flexible and Stretchable Tactile Sensor Utilizing Static Electricity, Y. Tada, M. Inoue, T. Kawasaki, Y. Kawahito, H. Ishiguro, K. Suganuma: the 2007 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

菅沼 克昭	TMS Annual Meeting（組織委員）
菅沼 克昭	Electronic Components and Technology Conference (ECTC)（組織委員）

[国内学会]

エレクトロニクス実装学会	4 件
日本金属学会	2 件

[取得学位]

修士（工学）	
Alongheng	Sn-Ag-Cu 系鉛フリーはんだ付けにおける実装雰囲気の影響
博士（工学）	

[科学研究費補助金]

（代表者として配分されたもの）		単位：千円
基盤研究（A）		
菅沼 克昭	独立分散合金ナノ粒子の合成とナノペースト配線技術の 基盤形成	5,720

[受託研究]

菅沼 克昭	NEDO	高温はんだ代替技術開発	112,018
菅沼 克昭	日本電気(株)	導電性接着剤接続技術	1,050
菅沼 克昭	新機能素子研究開発協会	SiC デバイス実装に対応可能な ハイブリッド銀ペーストの開発	14,700

[奨学寄附金]

菅沼 克昭	トッパン・フォームズ(株)	3,000
菅沼 克昭	奥野製薬工業(株)	2,000
菅沼 克昭	(株)エア・リキード・ラボラトリーズ	1,500
菅沼 克昭	東レエンジニアリング(株)	1,000
菅沼 克昭	日本油脂(株)	900
菅沼 克昭	バンドー化学(株)	500
菅沼 克昭	宇部日東化成(株)	450

計算機ナノマテリアルデザイン分野

教授（兼任）	吉田 博
准教授	白井 光雲
助教	佐藤 和則
博士研究員	Dinh Van An、濱田 幾太郎、柳澤 将
大学院学生	木崎 栄年、豊田 雅之、福島 鉄也、林田 英樹、豊田 健治、出倉 春彦、 原田 邦彦、江藤 基比古、中野 洋輔、山口 宏信、魚住 昭文、實宝 秀幸、 石定 惇、藤井 将
学部学生	寺谷 祐樹、富永 隆介
事務補佐員	浅田 美香、伊藤 僚子

a) 概要

計算機ナノマテリアルデザイン分野では、従来のバルクでは見られないような様々な物性が出現するナノ構造物質の性質を、理論的手法を用いて解明する。用いる手法は密度汎関数理論に基づく第一原理計算であり、あらゆる経験的パラメータを排除し原子番号のみの入力で行う。さらに、実験的に得られたナノ構造の解明だけでなく、新規な機能を持つ新たなナノ構造物質を理論的に設計し、ナノ物質探索をリードしていく。

また、このようなナノ領域現象の解明のためには従来の第一原理計算の発展・拡張が必須である。現在の第一原理計算の原理、密度汎関数理論の対象は基底状態に限られるが、実験的に多くの現象は励起状態に関係する。そのため、その重要性に鑑み、その方法論の発展をも行う。

b) 成果

・擬ポテンシャル法による電子状態計算コード「Osaka2002_nano」の開発改良

擬ポテンシャル法による電子状態の計算プログラム「Osaka2002_nano」を公開しているが、その拡充、発展を行っている。特に今年度の成果は、以下の拡充を行ったことである。フォノン計算で従来のfrozen-phonon計算はゾーン中心のフォノンだけを計算していたが、これをゾーン全体の計算が可能になるようにした。そのためにはある大きさのスーパーセルを必要とする。スーパーセルの中で実空間での力定数を求め、それにより q 依存の入った動力学行列を構築することで実現している。この方法は不純物によるフォノン状態の変化を調べるとき特に有効で、不純物の同定、及び制御にとって強力な道具となる。

具体的応用として、

・二十面体ベースの半導体ホウ素系材料における超伝導マテリアルデザイン

ホウ素系物質は二十面体構造を持った半導体で非常に多くの結晶多形がある。この系は高圧下での超伝導転移で注目されている。この中で α 相は高い超伝導が期待されているが、良い結晶ができていない。良い結晶を作るための作製方法として高圧を利用することを提案する。また十分な電導性を持たせるための有効なドーピング法として、ドーピング不純物の選択とともに、やはり高圧を利用する物質合成プロセスをデザインする。

・赤外光励起シミュレーション

半導体プロセスでは微細化が進むにつれ拡散制御に関する要請がますます厳しいものとなり、従来の温度による制御では限界が見えてくる。このような制限を取り除くために、不純物が固有振動を持つことを利用し、それに同調した赤外線レーザーで励起しその種のみを拡散促進させることを試みている。分子動力学シミュレーションにより、この方法の有効である実験条件を割り出した。それには強力な強

度の放射光が必要である。Spring-8の赤外ビームラインを活用して、この実証実験を進めている。

・Si中のCu不純物のゲッターリングのデザイン

Si中のCuは非常に高速の拡散を行うことが知られており、その不純物拡散を抑制することがデバイスプロセスに求められている。しかしその安定位置など基本的な物性は未だに議論されている。従来ほとんどの人が、その安定位置として格子置換位置を否定しているが、形成エネルギーなどから、置換位置は格子間位置と同じくらいの安定性を持つことを示した。このことは最近、幾つかの実験でも示されてきている。どのような条件で、置換位置のCuができるかについて、さらに研究を進めている。

・Si中の格子空孔による弾性定数のソフト化

引き上げ法によって作製されたSi単結晶中では、格子空孔の多く含んだ部分がある。格子空孔は従来定量的な測定がなかったが、最近、超音波測定で低温ではソフト化されることが示され、それが原子空孔の定量化に供される可能性が大きい。しかし原子空孔が入ったときの音速あるいは弾性定数のソフト化の機構は分かっておらず、電子相関の研究者まで席卷して議論が巻き起こっている。これがおきているためには低エネルギーの何か励起が必要で、これを分子動力学シミュレーションにより研究した。その結果、従来報告されていなかった低エネルギーの励起がフォノンスペクトルに現れることを示した。これと弾性定数のソフト化の関係を調べている。

・希薄磁性半導体への同時ドーピングを用いた磁性不純物の高濃度添加法のデザイン

希薄磁性半導体は一般に溶解度ギャップを持つことが実験的にも理論的にも指摘されており、そのため熱平衡状態では相分離を起こす。均一な希薄磁性半導体は、非平衡結晶成長法により作成可能とされているが、実際にはナノスケールでのスピノダル分解が、実験条件の微妙な変化に敏感に反応して進行するため、再現性のよく希薄磁性半導体を作成するのは困難である。昨年度は、希薄磁性半導体におけるスピノダル分解を積極的に利用し、超常磁性のブロッキング現象を制御することで、希薄磁性半導体の磁性をコントロールするマテリアルデザインを行った。本年度は、それとは逆にスピノダル分解を抑制することで高濃度に遷移金属不純物を添加し高いキュリー温度を実現する方法をデザインした。

スピノダル分解の有無については混合エネルギー ΔE の第一原理計算により評価した。例えば、GaMnNの場合、 $\Delta E = TE(Ga_{1-x}Mn_xN) - [x \times TE(MnN) + (1-x) \times TE(GaN)]$ と計算され、 TE は全エネルギーである。 $TE(GaMnN)$ の計算にはKKR-CPAを用い、MACHIKANEYAMA2002コードを用いて計算を実行した。我々の最近の計算によると一般に希薄磁性半導体は相分離する傾向があり、その傾向はワイドギャップ希薄磁性半導体では特に大きいことがわかっており、実験事実をよく再現した。

同時ドーピング法はワイドギャップ半導体の単極性をのりこえて価電子制御を行うテクニックである。例えばGaNのp型ドーピングは非常に難しいが、アクセプターであるMgとドナーであるSiまたはOを2:1の割合で同時添加すると、固溶度の上昇、活性化率の上昇、移動度の改善が期待できることが第一原理計算によりデザインされており実験により実証されている。我々はこの方法を希薄磁性半導体に応用した。希薄磁性半導体では磁性不純物が母体半導体にホールを導入するため同時添加する不純物はドナー不純物ということになり、GaMnAsやGaMnNの場合はOまたはSiが候補となる。計算する混合エネルギーは例えばn型のGaNの場合、 $\Delta E = TE(Ga_{1-x}Mn_xN_{1-y}O_y) - [x \times TE(MnN_{1-y}O_y) + (1-x) \times TE(GaN_{1-y}O_y)]$ となる。 $y=0$ の場合混合エネルギーは正で、 x に関して上に凸の曲線であるが、 y の値を大きくしていくと x の小さい領域に混合エネルギーが負の領域が出てきて、その濃度領域ではスピノダル分解は起こらず均一に固溶することがわかった。さらに y を大きくしていくと混合エネルギーは全濃度領域で負で下に凸の関数となる。このように希薄磁性半導体でも高濃度ドーピングに同時ドーピング法が有効であることが第一原理計算により示唆された。

・高いキュリー温度を持つ新しいハーフホイスラー合金のデザイン

半導体スピントロニクスデバイスのためのスピン偏極源として、ハーフメタリック物質の探索は依然として重要な課題である。特に、室温に置いても高いスピン偏極度を保つために、高いキュリー温度をもったハーフメタリック物質が必要とされている。de GrootらによるNiMnSbの提案をはじめとして、

ハーフホイスラー合金が有力な候補として注目を集めてきているが、我々は第一原理計算とモンテカルロシミュレーションを用いて、NiMnZ (Z = Si, P, Ge, As)の電子状態とキュリー温度を評価した。

計算には、ウルトラソフト擬ポテンシャル法 (STATE-Senri Code) を用い GGA により安定な格子定数を評価した後、KKR-CPA 法(MACHIKANEYAMA2002)を用いて磁性原子間の交換相互作用を計算した。キュリー温度は平均場近似(MFA)、乱雑位相近似(RPA)とモンテカルロシミュレーション(MCS)により評価した。NiMnP, NiMnAs, NiMnGe, NiMnSi において $T_c=715, 840, 875, 1050$ K が得られ、これらの物質が、半導体スピントロニクススピン偏極源材料として有望な材料計であることが示された。

・ 3d-4d遷移金属不純物の同時添加による希薄磁性半導体の材料設計

1 種類以上の 3d遷移金属不純物を添加した希薄磁性半導体は半導体スピントロニクスの材料としてこれまで精力的に研究されてきている。我々は、3d遷移金属のほかに 4d遷移金属を同時添加した希薄磁性半導体の磁性を議論し材料設計を行った。4d遷移金属を半導体に有限濃度添加すると、母体半導体のギャップ中に磁氣的に偏極していない不純物バンドが形成される。そこに磁気モーメントをもった 3d遷移金属を同時添加すると、4d不純物バンドが磁氣的に偏極し強磁性的な相互作用を 3d遷移金属不純物間に誘起する可能性がある。類似のメカニズムはダブルペロブスカイト ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 等)の磁性を説明するために提案されたが (Z. Fang, K. Terakura, J. Kanamori PRB 63 (2001) 180407)、この機構が希薄磁性半導体においても有効かどうかをKKR-CPAを用いた第一原理計算により検証した。

GaN を母体とし、3d 遷移金属不純物として Fe を含む系について、4d 遷移金属の同時添加の効果を調べた。強磁性状態と常磁性状態のエネルギー差から強磁性状態の安定性を調べた。GaN 中での Fe 間の強い反強磁性相互作用は、一般に 4d 遷移金属の添加により弱まり強磁性が安定化される方向に向かう。しかし、Fe 間の超交換相互作用は非常に強いいため、結果的に強磁性状態が安定となったのは Nb と Mo 添加の時だけであった。計算には局所近似を用いたが、この近似では超交換相互作用が過大評価されることがわかっている。この効果を補正するために LDA-SIC を用いた計算や、磁気特性の精密評価のため、磁氣的交換相互作用とモンテカルロシミュレーションによるキュリー温度の計算の必要性が指摘された。

[原著論文]

Theory of ferromagnetic semiconductors, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh and P. H. Dederichs: Phys. Stat Solidi a, 204 (2007) 15-32.

First-principles study on the ferromagnetism and Curie temperature of Mn-doped AlX and InX (X = N, P, As and Sb), K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida: J. Phys. Soc. Jpn., 76 (2007) 24717 (12pp).

Computational nano-materials design for high- T_c ferromagnetism in wide-gap magnetic semiconductors, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh and P. H. Dederichs: J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007) 2070-2077.

Ab initio materials design for transparent conducting oxide based new functional materials, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, H. Kizaki, H. Funashima, I. Hamada, T. Fukushima, V. A. Dinh, M. Toyoda: Appl. Phys. A, 89 (2007) 19-27.

Super-paramagnetic blocking phenomena and room-temperature ferromagnetism in wide band-gap dilute magnetic semiconductor (Ga, Mn)N, K. Sato, T. Fukushima and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) L682-L684.

Ferromagnetism and spinodal decomposition in dilute magnetic nitride semiconductors, K. Sato, T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida: J. Phys. Condens. Matter, 19 (2007) 365121 (8pp).

Dilute magnetic semiconductors based on half-Heusler alloys, T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs: J. Phys. Soc. Jpn., 76 (2007) 94713-1-5.

Computational nano-materials design for colossal thermoelectric-cooling power by adiabatic spin-entropy expansion in nano-superstructures, H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima, V. A. Dinh and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) L777-L779.

Trends of exchange interactions in dilute magnetic semiconductors, B. Belhadji, L. Bergqvist, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: J. Phys. Condens. Matter, 19 (2007) 436227 (12pp).

First-principles study of the superexchange interaction in (Ga, Mn)V (V = N, P, As and Sb), Y. H. Chang, C. H. Park, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B, 76 (2007) 125211 (7pp).

Design of colossal solubility of magnetic impurities for semiconductor spintronics by the co-doping method, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) L1120-L1122.

Atom relaxation of H in silicon, K. Shirai, H. Dekura and H. Katayama-Yoshida: J. Phys.: Conference Series, 92 (2007) 012147-012150.

On the elastic softening due to a vacancy in Si, J. Ishisada, K. Shirai, H. Dekura and H. Katayama-Yoshida: J. Phys.: Conference Series, 92 (2007) 012063-012066.

Control of Impurity Diffusion in Silicon by IR Laser Excitation, K. Shirai, H. Yamaguchi and H. Katayama-Yoshida: J. Phys. Condens. Matter, 19 (2007) 365207 (7pp).

Valence Control of α -rhombohedral Boron by Electronic Doping, H. Dekura, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: J. Phys. Condens. Matter, 19 (2007) 365241 (8pp).

Control of impurity diffusion by IR excitations, K. Shirai, H. Yamaguchi and H. Katayama-Yoshida: Physica B, 401-402 (2007) 682-685.

Valence control and metallization of boron by electronic doping, H. Dekura, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: Physica B, 401-402 (2007) 702-705.

Diffusion of TM impurities in silicon, K. Matsukawa, K. Shirai, H. Yamaguchi and H. Katayama-Yoshida: Physica B, 401-402 (2007) 151-154.

Effective Exchange interactions in CuAlO₂-based dilute magnetic semiconductors by first-principles calculations, H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Physica B, 401 (2007) 462-464.

New high- T_c half-Heusler ferromagnets NiMnZ (Z = Si, P, Ge, As), V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: J. Phys. Soc. Jpn., 77 (2008) 14705-1-6.

[著書]

“Magnetism in Semiconducting Oxides” (Ed. N. G. Hong) Chap. 1 ‘Computational materials design of ZnO-based semiconductor spintronics’, K. Sato, M. Toyoda, T. Fukushima, V. A. Dinh, H. Kizaki and H. Katayama-Yoshida, Transworld research network, (2007) 1-21

[特許]

「強磁性 III-V 族系化合物及びその強磁性特性の調整方法」吉田博、佐藤和則、特許第 3989182 号

「強磁性 II-VI 族系化合物及びその強磁性特性の調整方法」吉田博、佐藤和則、特許第 3998425 号

“Magnetoresistive Random-Access Memory Device”, H. Yoshida, K. Sato, US patent US 7, 164, 180 B2

“Circular Polarization Spin Semiconductor Laser Using Magnetic Semiconductor and Laser Beam Generating Method”, H. Yoshida, K. Sato, US patent US 7,254,150 B2

「II-VI 族または III-V 族系単結晶強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法」吉田博、佐藤和則、中国特許第 02 805828.3 号

「強磁性 IV 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、佐藤和則、韓国特許第 10-0703154 号

「強磁性 GaN 系混晶化合物およびその強磁性特性の調整方法」吉田博、佐藤和則、特許第 3938284 号

「強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法」吉田博、佐藤和則、特許第 3953238 号

[国際会議]

Ab initio Materials Design for Room Temperature Ferromagnetism in Diluted Magnetic Semiconductors (invited), H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A.Dinh and P. H. Dederichs: MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9-13, 2007.

Materials Design of CuAlO₂-based Dilute Magnetic Semiconductors for Semiconductor Spintronics (poster), H. Kizaki, K. Sato, H. Katayama-Yoshida: MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9-13, 2007.

Computational nano-materials design for semiconductor spintronics (invited), H. Katayama-Yoshida: International conference on Nanospintronic Design and Realization (ICNDR2007), Dresden, Germany, May 21-25, 2007.

Spinodal decomposition thermodynamics and nano-scale phase separations in half-Heusler compounds XYZ from first principle calculations (poster), V. A. Dinh: International conference on Nanospintronic Design and Realization (ICNDR2007), Dresden, Germany, May 21-25, 2007.

First-principles design of fabrication process for tera-bit-density nano-magnets in dilute magnetic semiconductors (poster), T. Fukushima: International conference on Nanospintronic Design and Realization (ICNDR2007), Dresden, Germany, May 21-25, 2007.

Spinodal decomposition and super-paramagnetism in dilute magnetic semiconductors (poster), K. Sato: International conference on Nanospintronic Design and Realization (ICNDR2007), Dresden, Germany, May 21-25, 2007.

Spinodal Decomposition and Super-Paramagnetism in Dilute Magnetic Semiconductors, K. Sato: 4th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech-IV), Hawaii, USA, June 17-22, 2007.

Ferromagnetism in Half-Heusler Fe_2A (A=Si, B, C and N) (poster), V. A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida: 4th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech-IV), Hawaii, USA, June 17-22, 2007.

Ab initio Design of Self-Organized Tera-Bit Density Nano-Magnets in Dilute Magnetic Semiconductors by Spinodal Decomposition (poster), T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P. H. Dederichs: 4th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech-IV), Hawaii, USA, June 17-22, 2007.

Curie Temperature of CuAlO_2 Based Dilute Magnetic Semiconductors by First-Principles Calculations and Monte Carlo Simulations (poster), H. Kizaki, K. Sato, H. Katayama-Yoshida: 4th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech-IV), Hawaii, USA, June 17-22, 2007.

First-Principles SIC-LDA Studies of Magnetism in Transition-Metal-Doped ZnO (poster), M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, H. Katayama-Yoshida: 4th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech-IV), Hawaii, USA, June 17-22, 2007.

Atom relaxation of H in silicon, K. Shirai, H. Dekura and H. Katayama-Yoshida: 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Paris, France, July 15-20, 2007.

On the elastic softening due to a vacancy in Si (poster), J. Ishisada, K. Shirai, H. Dekur and H. Katayama-Yoshida: 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Paris, France, July 15-20, 2007.

Valence control and metallization of boron by electronic doping (poster), H. Dekura, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: 24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-24), Albuquerque, USA, July 22-27, 2007.

Diffusion of TM impurities in silicon (poster), K. Matsukawa, K. Shirai, H. Yamaguchi and H. Katayama-Yoshida: 24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-24), Albuquerque, USA, July 22-27, 2007.

First-principles Design of Half-Heusler type Dilute Magnetic Semiconductors (poster), T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs: 24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-24), Albuquerque, USA, July 22-27, 2007.

First-principles Study and Monte Carlo Simulations for Curie Temperatures in CuAlO_2 Based Dilute Magnetic Semiconductors (poster), H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: 24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-24), Albuquerque, USA, July 22-27, 2007.

Self-organization and super-paramagnetism in dilute magnetic semiconductors (poster), K. Sato, T. Fukushima and H. Katayama-Yoshida: 24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-24), Albuquerque, USA, July 22-27, 2007.

Control of impurity diffusion by IR excitations (poster), K. Shirai, H. Yamaguchi and H. Katayama-Yoshida: 24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-24), Albuquerque, USA, July 22-27, 2007.

Computational nano-materials design for semiconductor spintronics (invited), K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Katayama-Yoshida: The 4th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science

(ACCMS-4), Seoul, Korea, September 12-16, 2007.

Computational Nano-materials Design for II-VI Compound Semiconductor-based Spintronics: ~Top-down and Bottom-up Nanotechnology~ (invited), H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, H. Kizaki, M. Toyoda, V. A. Dinh, P. H. Dederichs: The 13th International Conference on II-VI Compounds, Jeju, Korea, September 10-14, 2007.

New High- T_c Half-Heusler Ferromagnets NiMnZ (poster), V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium -Spin, Photonic, and Molecular Devices in Quantum Limit-, Osaka, Japan, September 26-28, 2007.

Ab-Initio Study and Monte Carlo Simulations for Curie Temperatures in CuAlO₂-Based Dilute Magnetic Semiconductors (poster), H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium -Spin, Photonic, and Molecular Devices in Quantum Limit-, Osaka, Japan, September 26-28, 2007.

Inhomogeneity and Its Effects on the Ferromagnetism of Dilute Magnetic Semiconductors (poster), K. Sato, T. Fukushima and H. Katayama-Yoshida: Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium -Spin, Photonic, and Molecular Devices in Quantum Limit-, Osaka, Japan, September 26-28, 2007.

Stable site and electronic states of copper in silicon (poster), H. Yamaguchi, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium -Spin, Photonic, and Molecular Devices in Quantum Limit-, Osaka, Japan, September 26-28, 2007.

Theoretical study of elastic softening of Si with monovacancy (poster), J. Ishisada, K. Shirai, H. Dekura and H. Katayama-Yoshida: Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium -Spin, Photonic, and Molecular Devices in Quantum Limit-, Osaka, Japan, September 26-28, 2007.

Valence control and metallization of boron by electronic doping (poster), H. Dekura, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium -Spin, Photonic, and Molecular Devices in Quantum Limit-, Osaka, Japan, September 26-28, 2007.

Control of Impurity Diffusion in Silicon by IR Laser Excitation (poster), K. Shirai, H. Yamaguchi, K. Matsukawa, T. Moriwaki and Y. Ikemoto: 4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS2007), Hyogo, Japan, September 25-29, 2007.

Computational Nano-materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics (invited), H. Katayama-Yoshida: Polish-Japanese Joint Seminar "Ferromagnetism and Magnetic Nanostructures in Semiconductors", Warsaw, Poland, September 27-28, 2007.

Structural and Magnetic properties of new high- T_c half-Heusler ferromagnets NiMnZ (poster), V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31.

Design of colossal solubility of magnetic impurities for semiconductor spintronics by using the co-doping method (poster), K. Sato and H. Katayama-Yoshida: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31, 2007.

First-Principles calculations and Predictions of Curie Temperatures in CuAlO₂-Based Dilute Magnetic

Semiconductors (poster), H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31, 2007.

The stable site and electronic states of Cu impurities in Si (poster), H. Yamaguchi, K. Shiari and H. Katayama-Yoshida: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31, 2007.

Dilute Magnetic Semiconductors Based on Half-Heusler Alloys (poster), T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31, 2007.

First-principles SIC-LDA Studies on Dilute Magnetic Semiconductors (poster), M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31, 2007.

The effects of monovacancy on the elastic properties of Si (poster), J. Ishisada, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31, 2007.

The theoretical study of impurity doped solid boron (poster), H. Dekura, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima, Japan, October 29-31, 2007.

Computational Nano-materials Design for Spin-Currents Control in Semiconductor Nano-spintronics (poster), H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh and K. Sato: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

Design of colossal solubility of magnetic impurities for semiconductor spintronics by using the co-doping method (poster), K. Sato and H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

Spinodal decomposition in (In, Ga)N (poster), M. Eto, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

Ab-initio Materials Design of CuAlO₂-based Diluted magnetic Semiconductors (poster), H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

First Principle Material Design of High-*T_c* Half-Metallic Half-Heusler Alloys (poster), V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

Improvement of the gettering efficiency of Cu by BO complexes (poster), K. Shirai, K. Matsukawa, H. Yamaguchi, H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

The effects of monovacancy on the elastic properties of Si (poster), J. Ishisada, K. Shirai and H.

Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

The stable site and electronic states of Copper in Silicon (poster), H. Yamaguchi, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

The theoretical study of elemental solid Boron under high pressure (poster), H. Dekura, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium, Awaji, Japan, February 4-5, 2008.

Computational Nano-materials Design for Spin-Currents Control in Semiconductor Nano-spintronics (invited), H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh and K. Sato: 3rd Indo-Japan Conference on Ferroics and Multiferroics (under the aegis of DST-JSPS Program), Kolkata, Indo, February 4-6, 2008.

Computational nano-materials design for spin-currents control in semiconductor nano-spintronics (invited), H. Katayama-Yoshida: SPIN CURRENTS 2008, Sendai, Japan, February 18-19, 2008.

First-principles Study on the Magnetic Interactions in ZnO-based Dilute Magnetic Semiconductors (poster), M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: APS, AmericanPhysical Society March Meeting, New Orleans, USA, March 10-14, 2008.

Design of Colossal Solubility of Magnetic Impurities for Semiconductor Spintronics by the co-doping Method, T. Fukushima, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: APS, AmericanPhysical Society March Meeting, New Orleans, USA, March 10-14, 2008.

Computational Nano-materials Design for Spin-Currents Control in Semiconductor Nano-Spintronics, H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima, V. A. Dinh and K. Sato: APS, AmericanPhysical Society March Meeting, New Orleans, USA, March 10-14, 2008.

First-Principles Study on Electronic Structure of TiO_2 based Dilute Magnetic Semiconductors, H. Kizaki, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: APS, AmericanPhysical Society March Meeting, New Orleans, USA, March 10-14, 2008.

Design of dilute magnetic semiconductors with room temperature ferromagnetism by controlling spinodal decomposition (invited), K. Sato: APS, AmericanPhysical Society March Meeting, New Orleans, USA, March 10-14, 2008.

Improvement of the gettering efficiency of Cu by BO complexes (poster), K. Shirai, K. Matsukawa, N. Yamaguchi, H. Katayama-Yoshida: The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2007, Niigata, JAPAN, Nov.12-14, 2007.

Effect of monovacancy on the elastic constant of crystalline silicon (poster), J. Ishisada, K. Shirai, H. Dekura and H. Katayama-Yoshida: The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2007, Niigata, JAPAN, Nov.12-14, 2007.

The stable site and electronic states of Cu in Si (poster), H. Yamaguchi, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2007, Niigata, JAPAN, Nov.12-14, 2007.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

白井 光雲	第 16 回ホウ素およびその化合物に関する国際会議（組織委員）
白井 光雲	The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2007（組織委員）

[国内学会]

日本物理学会	16 件
応用物理学会	9 件
日本磁気学会	1 件
PASPS-12	7 件
その他	4 件

[取得学位]

修士（工学）	
中野 洋輔	ベンゼン/金属、ペンタセン/金属界面における界面電気二重層の理論的研究
修士（理学）	
江藤 基比古	スピノーダル分解を利用した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ におけるナノ超構造のデザイン
山口 宏信	シリコン中における銅不純物の安定位置と電子状態
博士（工学）	
木崎 栄年	酸化物半導体スピントロニクスのための第一原理マテリアルデザイン
豊田 雅之	第一原理電子状態計算における自己相互作用補正の開発と応用：スピントロニクス材料のマテリアル・デザイン
福島 鉄也	第一原理計算と統計力学的手法を用いた希薄磁性半導体の電子構造と有限温度磁性の研究

[科学研究費補助金]

（代表者として配分されたもの）		単位：千円
特定領域研究		
佐藤 和則	計算機ナノマテリアルデザインエンジンの開発・応用	10,500
若手研究 (B)		
佐藤 和則	非局所 CPA 法によるスピントロニクス材料の電子輸送特性の第一原理計算	2,000

[受託研究]

白井 光雲	科学技術振興機構 地域イノベーション創出 総合支援事業・重点地域 研究開発推進プログラム 「シーズ発掘試験」	半導体中の遷移金属不純物の除去 方法開発	2,000
白井 光雲	科学技術振興機構 産学共同イノベーション 化事業・顕在化ステージ	半導体中の遷移金属不純物の新ゲ ッタリング方法の理論的開発とそ の実証研究	2,400

[奨学寄附金]

佐藤 和則	(財)関西エネルギーリサイクル科学振興財団	半導体スピントロニクスのための自己組織化ナノ超構造の計算機マテリアルデザイン	1,000
佐藤 和則	(財)関西エネルギーリサイクル科学振興財団	「ナノスピントロニクスのデザインと創製に関する国際会議」参加援助	130
佐藤 和則	(財)井上科学振興財団	「スピントロニクスと量子情報技術に関する第4回スクールと国際会議」参加援助	150
佐藤 和則	(財)関西エネルギーリサイクル科学振興財団	第12回半導体スピン工学の基礎と応用研究会開催援助	400
佐藤 和則	(財)中部電力基礎技術研究所	第12回半導体スピン工学の基礎と応用研究会開催援助	250

ナノバイオ知能システム分野

教授（兼任） 溝口 理一郎
助教 古崎 晃司

a) 概要

ナノ・バイオ知的支援システムの開発、ナノ・バイオテクノロジーに関わる膨大なデータからのデータマイニング・知識発見、ナノ・バイオテクノロジー知識の構造化、オントロジー工学などの知能システム科学とナノ・バイオテクノロジーとを融合した研究の中で、特にナノテクノロジー知識の構造化に重点を置いて研究を行っている。

ナノテクノロジーに関する研究は多種多様な領域にまたがり、かつ、これらの領域は互いに密接に絡み合っている。このため、知識を異なる領域間で共有することができれば、互いの領域のさらなる発展の促進に貢献することが期待される。各領域に共通であるべきナノテク世界を構成する基盤概念を抽出し、構造化することに貢献するものが「オントロジー」である。本研究では、オントロジー工学の手法を用いて機能概念を組織化して、一般社会が要求する材料の機能概念を整理し、ナノテク基盤概念との関係を確立する。更に、構造化された知識を用いたナノテク材料開発発想支援システムの設計・開発を行う。

b) 成果

・オントロジー工学に基づくナノ・バイオテクノロジー知的支援システムの開発

化学工学の領域を含む複数の領域を対象にして、全体に共通する基盤概念を構造化するために必要な共通オントロジーを開発するに先立ち、教科書や関連論文をから抽出した基本的な用語をプロセス、構造、機能、材料、応用の5つのカテゴリーに分類し、予備的なオントロジー（ナノテクインデックスオントロジー）を構築した。さらに、このナノテクインデックスオントロジーに基づいて、ナノテクノロジーに関する知識を記述したコンテンツを管理するシステムを開発した。今年度は、機能と性質に関するオントロジー的考察に基づいて、ナノテクノロジーインデックスオントロジーの洗練を行った。

また、オントロジー工学に基づく知的支援システム開発技術を応用として、ライフサイエンス分野のデータベースを高度化する手法の基本設計を行った。

・方式知識に基づくナノテク材料設計支援システム

ナノテク材料への要求機能を分析して、要求レベルから見た機能のオントロジーを開発し、要求機能と基本機能とを接続し、材料からデバイスまでをつなぐことを目指している。更に、構造化された知識を用いたナノテク材料設計支援システムの設計・開発を行っている。まずナノテク知識を適切に計算機上で記述するために、従来の機能概念オントロジーに基づく知識共有枠組みを拡張し、機能・製造プロセス統合的記述枠組みを開発した。本枠組みは、材料が発揮する機能とその製造プロセスに関する知識を、機能概念オントロジーに基づいた「方式概念」を用いた機能分解木で記述する。これにより、これらの知識を一貫性のある視点から管理することができる。これらの方式概念をデータベースとして蓄えておき、必要に応じてユーザに提示することで、発想支援を行うことが出来る。今年度は、材料の構造を扱えるように記述枠組みを拡張した。これにより、ナノテク材料の製造プロセス—構造—機能に関する知識を統合的に管理し、材料設計に利用することができる。

・オントロジー構築・利用環境の開発

オントロジー工学に基づくナノテク知識の構造化を進める為の基盤技術として、オントロジーの構築から利用に至る一連の過程を支援する計算機システム「法造」の開発を進めてきた。「法造」とはオン

トロジー (= “法”) を構築する (= “造”) 為の計算機環境で、以下の 3 つのシステムから構成される。
オントロジーエディタ

オントロジーの基礎理論に関する考察に基づいて設計がなされた記述環境を提供し、オントロジーをグラフィカルに表示・編集する機能を持つ。概念間の関係はノード・リンクを用いたグラフ状に表現され、ユーザ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。本研究で開発したオントロジーエディタは、専用の Web サイト (<http://www.hozo.jp/>) でフリーソフトウェアとして公開しており、国内外の多くのユーザに使用されている。

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。

また本システムで構築したオントロジーや知識モデルを処理する基盤ソフトウェア (API) の開発も行っており、先に述べたコンテンツ管理システムおよび設計支援システムは、この API を用いて開発された。

今年度は、臨床医療オントロジー構築に向けて、Web 標準技術である OWL 対応の強化、半構造化データのインポート機能、概念の別名管理機能といった「法造」の機能拡張を実施した。

[原著論文]

The Model of Roles within Ontology Development Tool:Hozo, R. Mizoguchi, E. Sunagawa, K. Kozaki and Y. Kitamura: J. of Applied Ontology, 2 (2) (2007) 159-179.

機能発揮・製造プロセス知識統合的記述枠組みに基づくナノテク材料設計支援システムの開発, 垂見 晋也, 古崎 晃司, 來村 徳信, 田中 秀和, 溝口 理一郎: 人工知能学会論文誌, 23 (1) (2008) 36-49.

[国際会議]

Development of a Design Supporting System for Nano-Materials based on a Framework for Integrated Knowledge of Functioning-Manufacturing Process, *S. Tarumi, K. Kozaki, Y. Kitamura, H. Tanaka and R. Mizoguchi: The 10th IASTED International Conference Intelligent Systems and Control(ISC2007),Cambridge, Massachusetts, USA, Novemb 19-21, 2007.

A Framework for Cooperative Ontology Construction Based on Dependency Management of Modu, *K. Kozaki, E. Sunagawa, Y. Kitamura and R. Mizoguchi: International Workshop on Emergent Semantics and Ontology Evolution (ESOE2007), Busan, Korea, November 12, 2007.

Role Representation Model Using OWL and SWRL, *K. Kozaki, E. Sunagawa, Y. Kitamura and R. Mizoguchi: 2nd Workshop on Roles and Relationships in Object Oriented Programming, Multiagent Systems, and Ontologies, Berlin, July 30-31, 2007.

Distributed and Collaborative Construction of Ontologies Using Hozo, *K. Kozaki, E. Sunagawa, Y. Kitamura and R. Mizoguchi: Workshop on Social and Collaborative Construction of Structured Knowledge, Banff, Canada, May 8, 2007.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

溝口理一郎	Semantic Web Science Association (副会長)
溝口理一郎	International Artificial Intelligence in Education Society (Executive Committee 委員)
溝口理一郎	Asia-Pacific Society for Computers in Education(APSCE) (理事)
溝口理一郎	The 15 th International Conference on Computers in Education (ICCE2007) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 12 th Conference of the Spanish Association for Artificial Intelligence and The Workshop on Artificial Intelligence Technology Transfer (CAEPIA - TTIA '07) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 2nd European Conference on Technology Enhanced Learning (EC-TEL 2007) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 13 th International Conference on Artificial Intelligence in Education (AIED2007) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 4 th European Semantic Web Conference (ESWC2007) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 4th International Conference on Knowledge Capture (K-CAP 2007) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 7th IEEE International Conference on Advanced Learning Technologies (ICALT'07) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 2007 IEEE International Conference on Information Reuse and Integration (IEEE IRI-07) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 16 th International World Wide Web Conference Semantic Web Track (トラックプログラム委員会委員長)
溝口理一郎	The 4 th International Conference on Knowledge Capture (K-CAP 2007) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 6th international semantic web conference (ISWC2007) (組織委員長)
溝口理一郎	The 5th International Workshop on Applications of Semantic Web Technologies for E-Learning (SWEL'07) (組織委員長)
溝口理一郎	Workshop on Semantic Technology for Learning (組織委員長)
溝口理一郎	International Journal of Advanced Engineering Informatics (編集委員)
溝口理一郎	International Journal of Applied Ontology (編集委員)
溝口理一郎	Research and Practice in Technology Enhanced Learning (編集委員)
溝口理一郎	International Journal of Artificial Intelligence in Education (編集委員)
溝口理一郎	Frontiers in AI and Application (編集委員)
溝口理一郎	International Journal of Web Engineering and Technology (編集委員)
溝口理一郎	International Journal of Web Semantics (編集委員)
溝口理一郎	The 2 nd Asian Semantic Web Conference (運営委員)
古崎晃司	The 6th international semantic web conference (ISWC2007) (プログラム委員)

[国内学会]

人工知能学会	4 件
電子情報通信学会	1 件

[取得学位]

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)			単位：千円
特定領域研究			
溝口 理一郎	人工物オントロジーに基づく製造業における技術ドキュメントの融合に関する研究		5,200
若手研究 (B)			
古崎 晃司	オントロジーベースの Web 知識統合・管理システムの開発とナノテク知識への適用		900
[受託研究]			
溝口 理一郎	東京大学	医療情報システムのための医療知識基盤データベース研究開発；意味関係モデル設計開発	10,000

ナノテクノロジートランスファー分野

客員教授

Sergey V. Anishchik (平成 18 年 8 月 21 日～平成 19 年 8 月 20 日)

a) 概要

次世代ナノファブリケーションでは、更なる微細化のために、短波長化してX線（EUV）を利用する。材料（レジストなど）のイオン化ポテンシャルを超えたエネルギーを持つため、多くの問題があり、これらを解決して次世代極限ナノファブリケーションを実現するため、超高速反応機構の解明が必要である。また、使用済み核燃料の再処理プロセスや、有害物質の放射線分解処理の観点からも、極性溶媒、非極性溶媒での放射線化学反応の解明が必要である。非極性溶媒中、特に飽和炭化水素中でのジェミネートイオン再結合過程を研究した。

b) 成果

・飽和炭化水素高分子におけるジェミネートイオン対生成と再結合の研究

典型的な飽和炭化水素非極性高分子試料として、n-ドデカン($C_{12}H_{26}$)を用いた。非極性溶液体であり誘電率が小さいため、電氣的な相互作用が長距離まで及び、放射線化学初期反応を特色付けるスパー内反応がオンサガー距離内で起こる不均一反応となる系である。ドデカンカチオンラジカルのジェミネートイオン再結合過程を測定するために、ピコ秒パルスラジオリシスシステムを構築し実験した。ピコ秒パルスラジオリシスでは、分析光発生と電子ビーム発生に同じレーザー光を用いたので、分析光と電子ビームの同期ジッターが極めて小さいパルスラジオリシスシステムを実現することができた。ピコ秒時間領域でのドデカンカチオンラジカルのジェミネートイオン再結合過程を観測した。ハロゲン化炭化水素（四塩化炭素、1-クロロプロパン）などの捕捉剤を添加して濃度依存性を調べ、開発した理論計算コードとの比較を行った。また、鎖長の異なる飽和炭化水素でも同様の実験を行った。鎖長の短いアルカンのneatな系でも、励起状態とカチオンラジカルの時間挙動をシミュレートできた。

ナノテクノロジートランスファー分野

客員准教授 Adhikari Soumyakanti (平成 19 年 9 月 3 日～平成 19 年 12 月 3 日)

a) 概要

半導体大量生産に用いられるリソグラフィ技術は現在 100 nm 以下の加工が可能なレベルに到達している。さらなる高解像化を目指すため、露光源は極端紫外光や電子線を用いることが有望視されている。しかしその実現のためには、電離放射線に対する物質の応答性について明らかにしなければならないことが数多く残されている。電離放射線が引き起こす現象の解明は物理・化学的に興味深いだけでなく、今後のトップダウン型ナノテクノロジーの進展のために大いに貢献が期待される。

b) 成果

・*p*-ジオキサンのパルスラジオリシス

p-ジオキサンは環状エーテルであるが、放射線照射後に生成するラジカルカチオンの脱プロトン性が低く、広く研究されているラジカルカチオンの脱プロトン性の高いテトラヒドロフランとは、異なる放射線化学反応が期待される。*p*-ジオキサンの放射線化学反応過程を、パルスラジオリシス法により調べ、生成する反応中間体のダイナミクスを明らかにした。

ナノテクノロジートランスファー分野

客員教授 任 燦 (平成 19 年 12 月 10 日～平成 20 年 3 月 10 日)

a) 概要

この π 電子共役型高分子における、単一高分子鎖中の π 電子クロモファの励起、励起エネルギー移動、失活過程などを解明することで、有機発光材料の機能発現機構を明らかにし、LED 材料開発の指針を得ることを目的とした。

b) 成果

得られた結果を以下の 2 つのオリジナル研究論文としてまとめ、学術雑誌に投稿中である。

- 1) Triplet Level Dependent Photoluminescence and Photoconduction Properties of π -Conjugated Polymer Thin Films Doped by Iridium Complexes.
- 2) Comparing Electroluminescence Efficiency and Photoluminescence Quantum Yield of Fluorene-based π -Conjugated Copolymers with Narrow Band-gap Comonomers.

ナノ構造機能評価研究部門

概要

本研究部門は、ナノ構造多次元評価、表面ナノ構造プロセス評価、量子マテリアルデバイス機能評価、ナノ構造機能理論・シミュレーションの4分野から構成され、材料機能物性研究分野、エネルギー材料研究分野、光・電子材料研究分野と協力しながら研究を進めている。本研究部門は従来の構造解析法・物性評価法を超えて、ナノメートルスケールの構造に特化した新たなナノ創製プロセス・ナノ構造・ナノマテリアルデバイス機能の高精度評価手法を開発・確立させ、それらを応用に繋げる研究を行う。また、ナノ構造制御マテリアルの時間分解創製プロセスや原子配列と電子状態、次世代量子マテリアルデバイスの機能・物性などの高精度評価手法を開拓し、ナノテクノロジー研究に反映させる。

成果

- ・ ナノビーム電子回折法による **Fe-Si** 準安定相の局所構造解析
- ・ 相変化光ディスクにおける記録材料のナノ構造評価
- ・ 低エネルギー電子線ビーム励起によるトンネル電流リソグラフィの基礎過程の解明
- ・ プラズモン励起による表面原子ボンド切断過程の発見
- ・ フェムト秒光パルス励起によるグラファイトーダイヤモンド相転移の初期過程の解明
- ・ トンネル電流励起による半導体表面の局所的ボンド切断機構の解明
- ・ GaN ベース希薄磁性半導体ナノロッド構造のナノ評価
- ・ 新しい希薄磁性半導体 (In, Cr, Ga) N 中の Cr 周りの局所構造評価
- ・ Fe/GaN ハイブリッド構造のナノ評価

ナノ構造多次元評価分野

教授（兼任） 弘津 禎彦
助教 内藤 宗幸

a) 概要

物質のナノ構造、ナノ組織に関する原子位置・原子種、原子結合状態・電子状態、ならびにそれらの温度、時間変化などについて、特に電子線を用いた高精度の評価・解析手法を開発する。これらの手法により、先端的ナノ材料・ナノデバイス極微構造の原子レベルでの評価や機能性予測を行い、新機能材料・デバイスの創製に寄与する。

b) 成果

・ Fe-Si準安定相の局所構造解析

Si単結晶基板にFeイオンを注入することにより形成されたアモルファス相の再結晶化時に析出する鉄シリサイド準安定相の構造を透過電子顕微鏡法(TEM)により調べた。エネルギー120 keV、照射量 $1.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 、照射温度-150°Cの条件で得られた試料では、基板表面に非晶質Si、非晶質Fe-Si、非晶質Siの3層からなる積層膜が形成されることが確認された。非晶質Fe-Siは350°C、8時間熱処理により一部結晶化し、 α -FeSi₂準安定相が生成した。従来の研究では α -FeSi₂準安定相などのシリサイド準安定相はエピタキシャル成長した薄膜、微粒子内においてのみ形成が確認されており、アモルファス中での形成は報告されていなかった。また、本研究で得られた α -準安定相には3種類のバリエーションが存在し、それぞれのドメインのc軸が互いに90°の角度をなすことから、 α -準安定相は立方晶を基本構造として形成されることが予想される。結晶構造を考慮すると、CsCl型構造を有する $\text{c-Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ がその基本構造である可能性がある。

・ 相変化光ディスクにおける記録材料のナノ構造評価

相変化光記録は記録材料の結晶-非晶質相変化に伴う物理特性の変化を利用した記録方式であるが、実際の記録媒体中における記録材料の相変化については不明な点が多い。そこで、相変化記録材料として用いられているGe₂Sb₂Te₅薄膜の記録媒体中での構造を断面TEMにより調べた。その結果、as-deposited Ge₂Sb₂Te₅薄膜は非晶質であるが、レーザーアニールによる結晶化によりNaCl型構造を有する準安定相を形成していることが確認された。また、記録マーク部では非晶質相が形成されており、as-deposited Ge₂Sb₂Te₅薄膜とほぼ等しい非晶質構造を有することが明らかになった。

[原著論文]

Direct Imaging of Local Atomic Ordering in a Pd-Ni-P Bulk Metallic Glass using Cs-Corrected Transmission Electron Microscopy, A. Hirata, Y. Hirotsu, T. G. Nieh, T. Ohkubo, N. Tanaka: Ultramicroscopy, 107 (2007) 116-123.

Local Atomic Structure Analysis of Zr-Ni and Zr-Cu Metallic Glasses using Electron Diffraction, A. Hirata, T. Morino, Y. Hirotsu, K. Itoh, T. Fukunaga: Mater. Trans., 48 (2007) 1229-1303.

Voronoi Analysis of the Structure of Ni-Zr-Al Ternary Metallic Glass, T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiyama, H. Kato, M. Hasegawa, A. Hirata, Y. Hirotsu, A. C. Hannon: Mater. Trans., 48 (2007) 1698-1702.

Structural Analysis of BiFeO₃ Polycrystalline Films by Transmission Electron Microscopy, H. Naganuma, A. Kovács, A. Hirata, Y. Hirotsu, S. Okamura: Mater. Trans., 48 (2007) 2370-2377.

Fabrication of L10-PdCoFe Nanocrystalline Particles with Tilted Magnetic Easy Axis, A. Kovács, Y. Hirotsu: Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 193106(1)- 193106(3).

Melt-Spun L10 Fe-Pt-(Zr, Nb and Ti)-B Nanocrystalline Alloys with High Coercivity, A. Makino, T. Bitoh, A. Inoue, Y. Hirotsu: Mater. Sci. Eng. A, 449-451 (2007) 66-70.

Magnetic Properties and Structure of Fe-Pt-M-B (M=Zr, Nb and Ti) Alloys Produced by Quenching Technique, A. Makino, T. Bitoh, A. Inoue, Y. Hirotsu: J. Alloys Comp., 434-435 (2007) 614-617.

Magnetic Properties and Microstructure of FePt-M-B (M=Zr, Nb, La) Films, H. Okumura, S. Nishinakagawa, T. Bitoh, A. Makino, K. Sato, Y. Hirotsu: J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007) 2527-2528.

Particle Size Dependence of Atomic Ordering and Magnetic Properties of L10-FePd Nanoparticles, H. Naganuma, K. Sato, Y. Hirotsu: J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007) 2356-2358.

Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy of Fe-Pd Nanocrystalline Particles Enhanced by Co Addition, A. Kovács, K. Sato, Y. Hirotsu: J. Appl. Phys., 101 (2007) 033910(1)-033910(4).

Low-Temperature Atomic Ordering of Oriented L10-FePtCu Nanoparticles with High Areal-Density Characterized by Transmission Electron Microscopy and Electron Diffraction, H. W. Ryu, K. Sato, Y. Hirotsu: Mater. Trans., 48 (2007) 903-908.

High-Resolution Transmission Electron Microscopy Analysis of L10 Ordering Process in Fe/Pd Thin Layers, A. Kovács, K. Sato, Y. Hirotsu: J. Appl. Phys., 102 (2007) 123512(1)-123512(4).

Improvement of Structural and Magnetic Properties of L10-FePd Nanocrystals by Co Addition, A. Kovács, K. Sato, Y. Hirotsu: IEEE Trans. Mag., 43 (2007) 3097-3099.

Synthesis of Iron Silicides by Electron-Beam Evaporation: Effects of Substrate Pre-Baking Temperature and Fe Deposition Thickness, J. H. Won, K. Sato, M. Ishimaru, Y. Hirotsu: Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) 732-737.

Effect of Ionization Rates on Dynamic Recovery Processes during Electron-Beam Irradiation of 6H-SiC, I.-T. Bae, W. J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu: Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 121910(1)-121910(3).

Exchange Interactions in Hydrogen-Induced Amorphous YFe₂ (invited), K. Suzuki, K. Ishikawa, K. Aoki, J. M. Cadogan, M. Ishimaru, Y. Hirotsu: J. Non-Cryst. Solids, 353 (2007) 748-752.

Post-Annealing Recrystallization and Damage Recovery Process in Fe Ion Implanted Si, M. Naito, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu: Nucl. Instrum. Meth. B, 257 (2007) 340-343.

Ion-beam-induced phase transformations in d-Sc₄Zr₃O₁₂, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, M. Tang, J. A. Valdez, K. E. Sickafus: J. Appl. Phys., 102 (2007) 063532(1)-063532(7).

Formation process of sharp-pointed structures on GaN nanorods during RF-MBE growth and their field emission characteristics, M. Terayama, S. Hasegawa, K. Uchida, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, H. Asahi: Physica Status Solidi C, 4 (2007) 2371-2374.

Formation processes of iron silicide nanoparticles studied by ex situ and in situ transmission electron microscopy,

J. H. Won, A. Kovács, M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu: J. Appl. Phys., 102 (2007) 103512(1)-103512(7).

Change of Nanostructure in (Fe_{0.5}Co_{0.5})₇₂B₂₀Si₄Nb₄ Metallic Glass on Annealing, A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue: Mater. Sci. Forum, 539-543 (2007) 2077-2081.

Low-Temperature Synthesis of Oriented L10-FePtCu Nanoparticles with High Coercivity, H. W. Ryu, K. Sato, Y. Hirotsu: Solid State Phenom., 124-126 (2007) 855-858.

Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline Pd-Co and Pd-Co-Fe Layers, A. Kovács, K. Sato, Y. Hirotsu: Solid State Phenom., 124-126 (2007) 907-910.

Direct Synthesis of Isolated L10-FePtCu Nanoparticles by RF-Magnetron Sputtering, H. W. Ryu, K. Sato, Y. Hirotsu: Solid State Phenom., 127 (2007) 129-134.

[解説、総説]

最新電子線技術、弘津禎彦、吉田陽一、波紋 17 (2007) 75-80.

アモルファス鉄シリサイド薄膜の局所構造と結晶化過程、内藤宗幸、平田秋彦、石丸 学、弘津禎彦、日本結晶学会誌 49 (2007) 115-121.

相変化光記録材料の電子線構造解析、内藤宗幸、石丸 学、弘津禎彦、まてりあ 46 (2007) 652-659.

[国際会議]

Medium Range Order Structures and their Changes in the Course of Primary Crystallization in some Metallic Glasses (invited), *Y. Hirotsu: WPI & IFCAM Joint Workshop, Sendai, Japan, February 18-19, 2007.

Fabrication of Oriented Hard-Magnetic Alloy Nanoparticles and Their Characterization (invited), *Y. Hirotsu, K. Sato, A. Kovacs, H. Naganuma, H.W. Ryu: 1st International Symposium on Advanced Magnetic Materials, Jeju, Korea, May 28-June 1, 2007.

Observation of Local Structural Change in the Course of Primary Crystallization of Metallic Glasses (invited), *Y. Hirotsu, A. Hirata: 14th International Symposium on Metastable and Nano Materials, Corfu, Greece, August 26-30, 2007.

Local Structure Studies of Metallic Glasses using HREM and Electron Diffraction (invited), *Y. Hirotsu, A. Hirata: Workshop on Fundamental Issues in Metallic Glasses, Guilin and Kunming, China, October 22-26, 2007.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

弘津 禎彦 7th Japan-Polish Joint Seminar on Materials Analysis (組織委員)

[国内学会]

応用物理学会	2 件
日本顕微鏡学会	1 件
日本金属学会	1 件

粉体粉末冶金協会

1 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

特定領域研究(2)

弘津 禎彦	融体・金属ガラスの局所原子構造のその場観察	9,800
-------	-----------------------	-------

基盤研究(S)(2)

弘津 禎彦	気相急冷による硬質磁性合金ナノ粒子の形成と電子線構造解析 ならびに磁性評価	14,430
-------	--	--------

[受託研究]

弘津 禎彦	(財)次世代金属・複合材料研究開発協会 NEDO (革新的部材産業創出プログラム)	高機能複合化金属増ガラスを用いた 革新的部材技術開発 複合化金属 ガラスの微細構造解析	3,150
-------	--	---	-------

弘津 禎彦	松下電工(株)	ガラスに塗布された無機及び有機 材料の組織形態に関する研究	400
-------	---------	----------------------------------	-----

表面ナノ構造プロセス評価研究分野

教授（兼任） 谷村 克己
准教授 金崎 順一

a) 概要

電子系の励起により基底構造が不安定化する現象は、多くの物質表面で観測される一般的事象である。電子系の励起状態を介した構造制御は、電子系が基底状態にある材料を熱的に制御することを基本原理とする従来のプロセスとは全く異なり、新規の先進的材料プロセスへの発展が期待される。本研究分野では、電子励起による原子過程の誘起性・選択性・促進性を積極的に利用して、新しい特性・機能をもった表面ナノ構造を制御・組織化し、新規の高次機能性表面を創製することを目指している。そのため、固体表面の電子励起状態が構造不安定性を誘起する基礎過程を完全に理解すると共に、そこで得られた基礎的知見をさらに発展させ、電子励起による表面原子過程の特徴を生かした表面ナノプロセス技術の基本原理を確立する。この目的を達成するため、短パルスレーザー光・高エネルギー分解能低エネルギー電子線ビーム、金属探針からの電子・正孔注入を励起源とし、半導体及びグラファイト表面において誘起される構造変化の特徴を、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて原子スケールで明確にすると共に、構造変化の動力学を解明するための研究を展開している。

b) 成果

I 高分解能低エネルギー電子ビーム励起による Si 表面の構造変化機構の研究

数 eV から 10eV 程度のエネルギーを有する低エネルギー電子ビームと固体との相互作用機構は、量子性が顕在化し、Born 近似などの代表的近似法が適応できない領域であり、今まで十分な物理的解明がなされていない。励起誘起表面構造変化現象を新規表面ナノ構造創製手法にまで高めるための基礎研究として、10eV 程度以下のエネルギーを持つ高分解能低エネルギー電子ビーム励起による半導体表面の構造的応答に関する研究を展開している。その結果、

- 1) STM チップからのトンネル電流励起による表面ナノリソグラフィの典型例として研究されている水素終端された Si(001)-(2x1) 表面における Si-H のボンド切断機構を研究した。その結果、入射電子の非弾性的電子励起が、Si-H ボンドの結合性から反結合性状態への遷移を誘起し、切断に支配的な寄与をすること、
 - 2) 最も代表的な半導体再構成表面の一つである Si(111)-(7x7) においては、7.5eV 以上のエネルギーを有する電子ビームの励起によって、(7x7) 表面を構成する最上層の adatom のボンド切断が発生すること、
 - 3) その効率は、Si 結晶内で非弾性的に電子系を励起できるエネルギーに換算して、12eV のところで最大値を示し、それ以上でも以下でも、急速に減少すること、
 - 4) 発生した adatom 空孔子の空間相関は、レーザー励起による 2 正孔局在によって発生する特徴と同一であること、
- が明らかとなった。

ボンド切断効率が最大値を示す 12eV は、Si 結晶のプラズモン励起エネルギーに対応しており、上記の結果は、プラズモン生成によるボンド切断を初めて実証した重要な結果である。プラズモン生成に伴う電荷の疎密波によって表面原子サイトに 2 正孔局在を誘起できるだけの正孔濃度分布が発生し、adatom のボンド切断に至ると考えられる。今後、更なる検証を進めて、低エネルギー電子ビームと半導体表面との相互作用の支配要因を解明し、新規表面ナノ構造創製への基礎を確立する。

II・グラファイト表面における光誘起構造不安定性

フェムト秒レーザー光励起したグラファイト表面構造の変化をSTM観察し、 sp^3 タイプのグラファイト原子層間の結合が、価電子励起に伴う非熱的原子過程により形成される事を示す直接的証拠を得た。

1. フェムト秒レーザー励起によるグラファイト表面ナノ構造の形成

光励起した表面をSTMにより直接観察し、励起により形成される、2つの典型的なタイプのナノ構造を明らかにした。これらのナノ構造領域では、表面原子は $\langle 1-100 \rangle$ 方位に変位した構造的特徴を示す。さらに、ナノ構造領域においてトンネル分光測定を行い、フェルミレベルの約 0.3 eV 上にある非占有状態の密度が上昇していることを明らかにした。この結果は、構造変化により、局所的にエネルギーギャップが形成されたことを示している。理論との比較検討を行い、観察されたナノ構造の特徴が原子層間の sp^3 タイプ結合の形成を示していると結論した。

2. フェムト秒レーザー光励起によるグラフェン2重原子層の放出

アブレイション閾値よりわずかに低い強度でのフェムト秒光励起により、グラファイト表面に円形クレーターが生成されることを明らかにした。クレーターの直径は数ナノメートルで、その領域には 10^2 程度の表面原子サイトが含まれる。新たに露出されたクレーター内部の領域は、原子スケールで平坦であり、クレーターの深さは単原子層ステップ高さの2倍であることが明らかとなった。これらの結果は、表面2原子層が集団的に剥離したことを明確に示している。本研究においてはじめて実証された表面2原子層の集団的剥離という新規のアブレイション現象は、価電子励起による、表面2原子層間の強い sp^3 タイプ結合の形成を示す強い証拠である。

[原著論文]

Fermi-Level Dependent Morphology in Photo-Induced Bond Breaking on (110) Surfaces of III-V Semiconductors, J. Kanasaki, E. Inami, and K. Tanimura, *Surface Science* **601**, 2367-2372 (2007).

Electronic Bond Rupture of Si Atoms on Si(111)-(2x1) Induced by Valence Excitation, E. Inami, and K. Tanimura, *Physical Review B* **76**, 035311-1-11 (2007).

[国際会議]

Hydrogen removal from Si(001)-(2x1):H surface induced by low-energy electron beam excitation, K. Ichihashi, J. Kanasaki, and K. Tanimura, *Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2007*, Osaka, Japan, September 26-28, 2007.

Scanning Tunneling Microscopy Study on Hydrogen Removal from Si(001)-(2x1):H Surface Excited with Low-Energy Electron Beams, J. Kanasaki, K. Ichihashi, and K. Tanimura, *11th SANKEN International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium*, Awaji, Hyogo, February 4-5, 2008

Photo-induced Structural Changes on Si(111)-(2x1), E. Inami, and K. Tanimura, *11th SANKEN International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium*, Awaji, Hyogo, February 4-5, 2008

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

谷村 克己 International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions (国際組織委員)

〔 国内学会 〕

日本物理学会	2 件
その他	4 件

〔 科学研究費補助金 〕

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
特別推進研究		
谷村 克己	光誘起構造相転移動力学の研究	188,110
基盤研究(A)		
谷村 克己	表面励起物性の研究	2,300
萌芽研究		
谷村 克己	可視光励起によるグラファイト・ダイヤモンド構造相転移に関する研究	1,500
基盤研究 (C)		
金崎 順一	低エネルギー電子線励起による半導体表面の構造不安定性	650

〔 その他研究助成金 〕

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
池谷科学技術振興財団 研究助成		
金崎 順一	光励起プロセスによる半導体表面構造のナノ制御	1,500

量子マテリアルデバイス機能評価分野

教授（兼） 朝日 一
助教 周 逸凱

a) 概要

本分野では、量子マテリアル、次世代 LSI を含む量子デバイスの構造・物性をナノレベルで解析する手法の開発研究、評価研究を行い、それにより新機能・高機能量子マテリアルデバイスの創製・実現に寄与することを目的に、

- ・量子マテリアルのナノレベルでの物性の解析手法の開発、評価
 - ・次世代 LSI を含む量子デバイスのナノレベルでの構造・物性の評価手法の開発、評価
 - ・量子デバイスのデバイス特性の解析技術の開発、評価
- に関する研究を行っている。

b) 成果

・ GaN ベース希薄磁性半導体ナノロッド構造のナノ評価

ナノ量子構造はデバイスの基本構造として知られている。希薄磁性半導体のナノ量子構造も同様に新機能スピndeバイスに大変重要な基本構造である。今年度では、分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて、Crを縦型ナノ細線構造に添加し、GaCrNナノロッドを作製した。ナノ評価は、まず、GaNナノロッドに対して行い、ナノロッドの成長条件を明らかにした。ロッドの形成過程では、GaN低温バッファ層が形成核となり、大変重要な役割を果たしたことは走査型電子顕微鏡を用いたナノ評価でわかった。次に、700°Cで成長したGaCrNナノロッドに対し、表面形状を原子力間顕微鏡(AFM)、断面構造をTEM、Cr濃度分布をEELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) による観察を行った。ナノロッド内に取り込まれたCr濃度は 1%以下であり、ほとんどがナノロッド周辺に析出していると考えられる。この結果に基づき、更に成長温度を 550°Cまで下げ、Cr濃度 2~3%のGaCrNナノロッドが作製できたことがわかった。

・ Fe/GaN ハイブリッド構造のナノ評価

スピン注入現象は、半導体スピントロニクスデバイス形成上では大変重要である。特に、今年度は、GaN 上に室温で成長した Fe に対して、その結晶構造、成長様式、及び磁気特性のナノ評価を行った。AFM および STM を用いた観察から、成長初期段階で、ナノサイズ径の Fe ドットが形成され、無配向ということを確認した。Fe の蒸着量の増加に伴ってドット径が大きくなっていき、その増加にともない配向し、その後ドットの合体が顕著となり、ダッシュ状の形状となることが分かった。磁性については、ドットの状態では、非磁性であり、磁化の温度依存性は超常磁性の振る舞いを示した。Fe ダッシュ構造がある場合には室温で強磁性を示したことがわかった。

・ 新しい希薄磁性半導体 (In, Cr, Ga) N 中の Cr 周りの局所構造評価

(In, Cr, Ga) Nをレーザー構造の活性層とすると、円偏光を発する半導体レーザーを作製することができる。転送する情報を左と右円偏光レーザーに乗せ、盗聴に強い光通信方式の実現が可能である。MBE法を用いて、350°Cで成長したInCrN、In,GaCrNにおいて、Cr原子が結晶中のいかなるサイトを占め、どのような配位環境にあるかは、混晶半導体として機能を期待する上で重要である。そこで、EXAFS, XANES測定により、Cr回りの局所構造を調べた。InCrN、In,Ga,CrNの第1近接と第2近接のピークはNaCl型CrNと全く異なり、CrがGaサイトを置換したh-GaCrNと類似したスペクトル形状を示している。特に重要な類似点は、スペクトルのピークが明瞭に観測でき、ピークエネルギーが置換型のh-GaCrNとほぼ同一であることである。すなわち、最適成長条件で成長したInCrN、In,Ga,CrNは、Cr原子がInN、InGaNのInサイトを置換した位置に占めていることが明らかとなった。

[原著論文]

Cr atom alignment in Cr-delta-doped GaN, S. Kimura, S. Emura, H. Ofuchi, Y. Nakata, Y.K. Zhou, C.W. Choi, Y. Yamauchi, S. Hasegawa and H. Asahi: American Institute of Physics, CP 882 (2007) 410-412.

Growth and Characterization of Ferromagnetic Cubic GaCrN: Structural and magnetic properties, S. Kimura, S. Emura, H. Ofuchi, Y. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: J. Cryst. Growth, 301-302 (2007) 651-655.

Formation process of sharp-pointed structures on GaN nanorods during RF-MBE growth and their field emission characteristics, M. Terayama, S. Hasegawa, K. Uchida, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi: Phys. Stat. Sol. (c), 4 (7) (2007) 2371-2374.

Molecular-beam epitaxy growth and characterization of ferromagnetic cubic GaCrN on GaAs substrate, S. Kobayashi, S. Shanthi, S. Kimura, Y.K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: J. Cryst. Growth, 308 (1) (2007) 58-62.

High Gd concentration GaGdN grown at low temperatures, Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 20 (6) (2007) 429-432.

[解説、総説]

半導体ナノスピントロニクス材料創製、長谷川繁彦、周逸凱、朝日一、未来材料 7 (4) (2007) 34-39.

[国際会議]

MBE Growth and Characterization of Rare-Earth Doped Nitride Semiconductors for Spintronics (INVITED) (invited), H. Asahi, Y.K. Zhou, S. Emura and S. Hasegawa: E-MRS2007.

High Gd concentration GaGdN grown at low temperature (poster), Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: SpinTech-IV.

Enhancement of magnetic moment in GaGdN/GaN superlattice structure (poster), Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: ChinaNANO 2007.

Enhancement of magnetic moment in GaGdN/GaN superlattice structure, Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: Material Today Asia.

Growth and characterization of InCrN and (In,Ga,Cr)N diluted magnetic semiconductors (poster), S. Kimura, S. Emura, Y. Hiromura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: 7th International Conference on Nitride Semiconductors.

Deformation of CrN₄ tetrahedron site symmetry in GaCrN detected by X-ray linear dichroism (poster), S. Emura, S. Kimura, H. Tambo, Y. Hiromura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: 11th SANKEN International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium.

Enhancement of magnetic properties in GaGdN/GaN superlattice structure and low-temperature-grown GaGdN layer (poster), Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: 11th SANKEN International Symposium, 6th Nanotechnology Center International Symposium, 1st MSTEC International Symposium.

[国際会議の組織委員、国際雑誌の編集委員]

朝日 一 2007 International Conference on Solid State Devices and Materials (プログラム委員)

朝日 一	International Symposium on Compound Semiconductors 2007 (組織委員、プログラム委員)
朝日 一	15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (出版委員)
朝日 一	15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (国際諮問委員)
朝日 一	Second International Symposium on Growth of III-Nitrides (国際諮問委員)
朝日 一	Journal of Crystal Growth (編集委員)
朝日 一	Current Applied Physics (Editorial Board 委員)
朝日 一	J. Materials Science: Materials in Electronics (Editorial Board 委員)
朝日 一	Journal of Physics: Condensed Matter (Advisory Editorial Board 委員)
朝日 一	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (Advisory Board 委員)

[国内学会]

応用物理学会	9 件
PASPS シンポジウム	5 件
電子材料シンポジウム	1 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
基盤研究 (B) (2)		
朝日 一	室温強磁性窒化物物半導体ナノ構造とナノスピントロニクスデバイス応用に関する研究	3,700
特定領域研究		
周 逸凱	難固溶不純物原子添加半導体のナノ量子構造に関する実験的研究	3,000
(分担者として配分されたもの)		単位：千円
学術創成研究		
朝日 一	希土類元素添加の精密制御による物性・機能性の開拓 (代表者：藤原康文)	30,420

共同研究

単分子素子集積デバイス分野

単位：千円

谷口 正輝	松下電器産業	被覆共役分子を用いた新規機能性材料の開発	2,250
-------	--------	----------------------	-------

超分子プロセス研究分野

真嶋 哲朗	トヨタ自動車株式会社	光励起還元法による高比表面積水素吸蔵合金の研究	5,989
真嶋 哲朗	積水化学工業株式会社	酸化チタン光触媒作用による超親水性	999
真嶋 哲朗	松下電器産業株式会社	チタニアナノ構造体を用いた光触媒の高活性化に関する研究	1,732
真嶋 哲朗	三菱化学株式会社	高励起状態からの光化学反応を利用した非線形光応答材料の開発	2,000

量子ビームナノファブリケーション分野

楊 金峰	高エネルギー加速器研究機構	フォトカソードフェムト秒超短パルス電子源の開発	1,800
吉田 陽一	日本原子力研究開発機構 東海研究所 日本原子力研究開発機構 東海研究所 日本原子力研究開発機構 高崎研究所 日本原子力研究開発機構 高崎研究所 放射線医学総合研究所	ナノストラクチャー内放射線誘起反応高時間分解測定 パルスラジオリシス法を用いたイオン液体の研究 イオンビームによる超微細構造体の形成 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 粒子線がん治療のためのビーム制御に関する研究	

ナノビームプロセス分野

田川 精一	三菱瓦斯化学株式会社	ArF フォトレジストに関する基礎研究	500
田川 精一	半導体先端テクノロジーズ(SELETE)	EUV レジストに関する研究	500
田川 精一	松下電器産業	EUVリソグラフィ用レジスト材料の溶解特性	1,000

環境調和ナノマテリアル分野

菅沼 克昭	三菱化学(株)		6,562
菅沼 克昭	三菱電機(株)		6,000
菅沼 克昭	帝人(株)		1,200

計算機ナノ材料デザイン分野

単位：千円

佐藤 和則	ドイツ・ユーリッヒ研究センター	希薄磁性半導体のキュリー温度の第一原理計算と半導体スピントロニクスのための計算機材料デザイン（村田学術振興財団研究者海外派遣援助）	250
-------	-----------------	---	-----

ナノバイオ知能システム分野

溝口 理一郎	出光興産株式会社	ナノ材料に関わる知識基盤システムの構築	3,300
--------	----------	---------------------	-------

国外・国内客員教員 平成18年度予定 (H18/10/5)

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
超高速ナノ構造	Prof.Ulfich Höfer (4/10~5/30)			Prof.Hou Xue-Long (7/26~8/25)			Prof.James Maxwe Howe (8/29~9/29)	Prof.Jacqueline Bourdeau (H19/1/1~H19/3/31)					
ナノテクノロジー トランスファー	Assoc.Prof. Supab Choopun (4/3~5/2)	Prof. Tulsi Mukherjee (5/11~6/13)	Assoc.Prof. Lifeng Yan (6/14~7/13)	Dr. Emiri Pincik (7/14~8/20)	Prof.Sergey V. Anishchik (8/21~H19/8/20)								
客員教授	大下 浄治 教授 (4/1~6/30)			垣内 史敏 教授 (7/1~9/30)			小口 多美夫 教授 (10/1~12/31)			砂川 洵 教授 (1/1~3/31)			
客員助教授	高橋 憲司 助教授 (4/1~6/30)			右京 強 助教授 (7/1~9/30)			川越 毅 助教授 (10/1~12/31)			上羽 牧夫 助教授 (1/1~3/31)			
国外													
	1) Prof.Ulrich Höfer	【ドイツ・フィリップス大学】					(窓口: 谷村教授).....4/10~5/30					H17.12.1ナノテク承認	
	2) Assoc.Prof.Supab Choopun	【タイ・チェンマイ大学】					(窓口: 田畑教授).....4/3~5/2					H17.11.10ナノテク承認	
	3) Prof.Hou Xue-Long	【中国・上海有機化学研究所】					(窓口: 笹井教授).....7/26~8/25					H18.1.5ナノテク承認	
	4) Prof.Tulsi Mukherjee	【インド・Modular Laboratories】					(窓口: 田川教授).....5/11~6/13					H18.1.5ナノテク承認	
	5) Assoc.Prof.Lifeng Yan	【中国・中国科学技術大学】					(窓口: 岩崎教授).....6/14~7/13					H18.1.5ナノテク承認	
	6) Prof.James Maxwell Howe	【米国・バージニア大学】					(窓口: 弘津教授).....8/29~9/29					H18.2.2ナノテク承認	
	7) Prof.Sergey V. Anishchik	【ロシア・ノヴォシビルスク大学】					(窓口: 吉田陽一教授).....8/21~H19/8/20					H18.3.2ナノテク承認	
	8) Prof. Bourdeau Jacqueline	【カナダ・ケベック大学】					(窓口: 溝口教授).....1/1~3/31					H18.3.2ナノテク承認	
	9) Dr.Emil Pincik	【スロバキア共和国・科学大学】					(窓口: 小林教授).....7/14~8/20					H18.4.6ナノテク承認	
国内													
	1) 高橋 憲司 助教授	【金沢大学】			[客員助教授]		(窓口: 吉田陽一教授).....4/1~6/30					H17.12.1ナノテク承認	
	2) 大下 浄治 教授	【広島大学】			[客員教授]		(窓口: 真嶋教授).....4/1~6/30					H17.11.10ナノテク承認	
	3) 垣内 史敏 教授	【慶応義塾大学】			[客員教授]		(窓口: 笹井教授).....7/1~9/30					H17.11.10ナノテク承認	
	4) 砂川 洵 教授	【大日本住友製薬㈱】			[客員教授]		(窓口: 加藤教授).....1/1~3/31					H17.11.10ナノテク承認	
	5) 小口 多美夫 教授	【広島大学】			[客員教授]		(窓口: 田畑教授).....10/1~12/31					H17.11.10ナノテク承認	
	6) 川越 毅 助教授	【大阪教育大学】			[客員助教授]		(窓口: 朝日教授).....10/1~12/31					H18.2.2ナノテク承認	
	7) 右京 強 助教授	【横浜国立大学】			[客員助教授]		(窓口: 菅沼教授).....7/1~9/30					H18.5.11ナノテク承認	
	8) 上羽 牧夫 助教授	【名古屋大学】			[客員助教授]		(窓口: 岩崎教授).....1/1~3/31					H18.10.5ナノテク承認	

国外・国内客員教員 平成19年度予定 (2007/9/7)

	4	5	6	7	9	10	11	12	1	2	3	4
超高速ナノ構造		Prof. Ivo Frebort (4/2~5/15)	Prof. Patrick Henry Toy (5/16~6/28)	Prof. A. Ajayga hosh (6/29~7/ 31)	Assoc. Prof. Jiang Yu Zheng (8/1~8/31)		Prof. Pradeep K. Pujari (9/3~12/3)		Akther A.K.M. Hossain (12/4~H20/1/31)		長 山 教授 (H20/2/1~3/31)	
ナノテクノロジー トランスファー		Prof. Serg V. Anishohik (H18/8/21~H19/8/20)				Assoc. Prof. Soumyakanti Adhikari (9/3~12/3)		Assoc. Prof. Im. Chan(任 燦) (12/10~H20/3/10)				
客員教授		西谷 龍介 教授 (4/1~6/31)						香山 正憲 教授 (10/1~12/31)		西久保 忠臣 教授 (H20/1/1~3/31)		
客員准教授		田口 正光 准教授 (7/1~9/30)										
国外	1) Prof. Serg V. Anishohik	【ロシア・Novosibirsk State University】			(窓口: 吉田陽一教授)・・・H18/8/21~H19/8/20				H18/3/2ナノテク承認			
	2) Prof. Ivo Frebort	【チェコ・Palacky University】			(窓口: 谷澤教授)・・・・・・4/3~5/14				H18/11/8ナノテク承認			
	3) Prof. Patrick Henry Toy	【中国・香港大学】			(窓口: 笹井教授)・・・・・・5/16~6/28				H18/11/8ナノテク承認			
	4) Prof. Ayyappanpillai Ajayaghosh	【インド・Regional Research Laboratory】			(窓口: 安蘇教授)・・・・・・6/29~7/31				H18/11/8ナノテク承認			
	5) Assoc. Prof. Jiang Yu Zheng	【アメリカ・Indiana University Purdue University Indianapo			(窓口: 八木教授)・・・・・・8/1~8/31				H18/11/8ナノテク承認			
	6) Prof. Pradeep K. Pujari	【インド・バーバー原子力研究所】			(窓口: 磯山教授)・・・・・・9/3~12/3				H18/11/8ナノテク承認			
	7) Assoc. Prof. Soumyakanti Adhikari	【インド・バーバー原子力研究所】			(窓口: 田川教授)・・・・・・9/3~12/3				H18/11/8ナノテク承認			
	8) Assoc. Prof. Im. Chan(任 燦)	【韓国・建国大学】			(窓口: 真嶋教授)・・・・・・12/10~H20/3/1				H18/11/8ナノテク承認			
	9) 長 山 教授	【中国・内モンゴル師範大学】			(窓口: 小林教授)・・・・・・H20/2/1~3/31				H18/11/8ナノテク承認			
	10) Akther A. K. M. Hossain	【バングラデシュ・バングラデシュ工科大学】			(窓口: 川合教授)・・・・・・12/4~H20/1/31				5/10ナノテク承認			
国内	1) 田口 光正 准教授	【日本原子力研究開発機構 高崎研】〔客員准教授〕			(窓口: 吉田陽一教授)・・・7/1~9/30				H18/11/8ナノテク承認			
	2) 西谷 龍介 教授	【九州工業大学】〔客員教授〕			(窓口: 岩崎教授)・・・・・・4/1~6/31				2/16ナノテク承認			
	3) 香山 正憲	【産業技術総合研究】〔客員教授〕			(窓口: 菅沼教授)・・・・・・12/3~H20/2/29				候補			
	4) 西久保 忠臣 教授	【神奈川大学】〔客員教授〕			(窓口: 田川教授)・・・・・・H20/1/1~3/31				候補			

加速器量子ビーム実験室

実験室長・教授	真嶋 哲朗（兼任）
室長補佐・教授	田川 精一（兼任）、磯山 悟朗（兼任）、吉田 陽一（兼任）
准教授	加藤 龍好（兼任）、菅田 義英（兼任）、関 修平（兼任）（2007.9.30 まで）、藤塚 守（兼任）、古澤 孝弘（兼任）、川井 清彦（兼任）、楊 金峰（兼任）
特任准教授	遠藤 政幸（兼任）
助教	池田 稔治（兼任）、木村 徳雄（兼任）、小林 一雄（兼任）、藤乗 幸子（兼任）、柏木 茂（兼任）、佐伯 昭紀（兼任）、立川 貴士（兼任）
特任助教	坂本 雅典（兼任）、近藤 孝文（兼任）
技術職員	山本 保（2007.7.20 まで）、馬場 久美子（2007.7.20 まで）
事務補佐員	長尾 りつ子

a) 概要

加速器量子ビーム実験室（以下「実験室」という）は、旧放射線実験所の加速器・量子ビーム設備を維持、管理、運転する組織として、平成 14 年度産業科学ナノテクノロジーセンターに設立された。主要な装置は、L バンド電子ライナックと、S バンド電子ライナック、RF 電子銃ライナックの計 3 台の電子ライナック、およびコバルト 60 ガンマ線照射装置であるが、この内の L バンド電子ライナックとコバルト 60 ガンマ線照射装置を共同利用に供している。実験室は、量子ビーム科学研究部門とナノ量子ビーム研究部門を中心に、加速器・量子ビームを利用する産研の他部門からの兼任教員と、技術室所属の技術職員、事務補佐員より構成され、実験室の管理運営と共同利用を行なっている。

b) 成果

・L バンドライナック

L バンド電子ライナックは、電子ビームの長短とサブハーモニックバンチャー使用の有無の組み合わせることにより、過渡モード、定常モード、単バンチモード、マルチバンチモードの 4 種類の運転モードを有し、最大エネルギーが 40MeV、最大電荷量が 91nC（単バンチモード）、または最大電流 30.6A（過渡モード）、最大繰り返し 60Hz の性能をもつ。平成 19 年度の利用状況は、前期に保守作業の 18 日を含む 119 日が配分され、後期に保守作業の 36 日を含む 119 日が配分された。通算運転日数は 195 日で通算運転時間は 2,240 時間である。今年度は単バンチモード、マルチバンチモードの安定化のためにサブハーモニックバンチャー空洞 3 台の更新を行った。

・S バンドライナック

S バンドライナックは、代表的電子エネルギーが 100 MeV、ピーク電流 0.2 A、繰り返し 30 Hz の電子ライナックであり、従来から陽電子生成に利用している。前年度行った接地系の配線のし直し、電源内ノイズ除去フィルターの改良や時定数の変更などで、電源の即断ヒューズが切れることは無くなったが、依然として長時間の安定運転が行える状況ではないため、今年度も引き続きノイズ対策を試みた。現在はモジュレーター筐体を変更し、根本的な接地回路系の整備を行っているところである。

・RF 電子銃ライナック

RF 電子銃ライナックの正式な名称は、レーザーフォトカソード S バンド RF 電子銃ライナックであり、RF 電子銃から発生したピコ秒電子線パルスを、最大 40MeV まで加速し、磁気パルス圧縮法を用いてフェムト秒領域までの短時間パルス電子線を発生することができる。これらフェムト秒・ピコ秒電子線パルスは、主として量子ビーム誘起反応現象の解明に関する研究に利用されている。本年度は運転は 8 ヶ月、約 950 時間であり、順調に運転を行うことができた。

・コバルト 60 ガンマ線照射装置

コバルト棟に設置されているコバルト 60 ガンマ線照射装置は、広さの異なる 2 つの照射室を持ち、3 個の大強度コバルト 60 ガンマ線源を用いて照射実験を行っている。本年度も、産研をはじめ、理学研究科、工学研究科、微生物病研究所ならびに医学部その他の研究者に広く利用された。延べ稼働時間は約 2520 時間であり、昨年度に比べて利用時間が増加した。得に工学研究科の利用が飛躍的に増加しており、前年比にして約 3 倍の 1000 時間を越える利用が行われた。保守に関しては、本年度はコバルト 60 照射設備管理システムの抜本的・全面的な改修に着手し、改修工事は現在も進行中である。

・共同利用

本年度の共同利用件数は、産研が 23 件、学内が 14 件、学外の利用者を含むものが 5 件の合計 42 件であった。研究会は、平成 19 年 12 月 14 日に「加速器量子ビーム実験室とビーム科学の新展開」の題目で、平成 20 年 1 月 23 日に「ビーム利用化学の新展開」の題目で、更に平成 20 年 3 月 13 日に「平成 19 年度成果報告会」を産研第 2 研究棟共同プロジェクト室で開催した。今年度は 200 名を越える見学者を受け入れた。

・放射線安全管理

産業科学研究所放射線施設における放射線業務従事者数は 151 名であった。これらの業務従事者に対する教育訓練は平成 19 年 4 月 5, 6 日に、大阪大学コンベンションセンターMO ホールにて行った。新規登録者に対する教育訓練は平成 19 年 4 月 23 日に加速器量子ビーム実験室セミナー室で行なった。

電子顕微鏡室

室長 教授 弘津 禎彦

a) 概要

電子顕微鏡室は昭和 26 年に共通利用施設として設置され、以来、所内各研究部門の固体構造・組織に関する研究に大きく貢献してきた。平成 16 年度より産業科学ナノテクノロジーセンター附属の研究施設となり、ナノレベルでの形態観察および構造解析の立場から各研究部門におけるナノテクノロジー研究を支援している。

現在、300 kV 電界放射型透過電子顕微鏡(JEM-3000F)、走査電子顕微鏡 (S-2250N) が稼働しており、これらの装置はそれぞれ各種試料の局所構造解析、表面組織観察などに利用されている。特に、平成 10 年より稼働を始めた 300 kV 透過電子顕微鏡は最高分解能が 0.17 ナノメートルであり、また、本装置搭載のエネルギー分散型 X 線検出器による組成分析はホウ素以上で可能であることから、原子レベルでの組織観察やナノ領域における元素分析に極めて有効である。

b) 成果

2007 年度に 300 kV 電子顕微鏡を利用した研究室は 8 研究室であり、半導体、セラミックス、金属、高分子材料などの形態観察、局所構造解析が行われた。なお、総利用件数は 384 件であった。

電子プロセス実験室

室長	教授	朝日 一（兼任）
	准教授	長谷川 繁彦（兼任）
	准教授	松本 卓也（兼任）
	准教授	須藤 孝一（兼任）
	助教	周 逸凱（兼任）
	助教	前橋 兼三（兼任）

a) 概要

電子プロセス実験室は、平成3年（1991）に設置されたものである。当実験室は、ナノテクノロジーおよび関連基盤研究を推進するために、光・電子材料、量子分子素子材料、有機素子材料などに関連した研究で必要とされる共通のプロセス関係の装置を設置し、いろいろな素子材料のプロセス技術の向上をはかって研究の展開に役立てることを目的としている。

設備としては、小規模クリーンルーム、半導体等の結晶品質を評価できる二結晶X線回析装置、表面構造を調べるための原子間力顕微鏡・デジタル光学顕微鏡、パターン形成を行うためのフォトリソグラフィ装置・電子線描画装置、各種の絶縁層・電極形成を行うためのスパッタ薄膜形成装置・真空蒸着装置・電子ビーム蒸着装置、微細加工を行うための反応性イオンエッチング装置・集束イオンビーム装置、端面形成のための劈開機、配線のためのワイヤーボンダー装置、解析用パーソナルコンピュータなどが設置されている。

b) 成果

当実験室は、ナノテクノロジーセンターおよび関連研究室での各種材料に対する構造解析、表面解析、電極形成の実験研究や、これらをもとに各種材料の電氣的性質等の測定、光素子、電子素子、分子素子などの試作等に寄与している。平成19年度は、13研究室・室で約310件の利用があった。例年より利用件数が減っているが、第1研究棟改修に伴う移転関連作業の影響によるものと考えられる。ナノ加工室の利用は100件を越えている。

ナノ加工室

室長 野地 博行（兼任）
技術職員 谷畑 公昭、榊原 昇一、石橋 武（兼任）

a) 概要

ナノ加工室は、産研の有する各種ナノ加工装置およびナノ加工技術を相互に有効活用し、各分野の研究の推進を図るため 2005 年度発足した。微細加工の技術代行のほか、微細加工の応用に関心を持つ研究者にデバイスの開発・提供を行っている。

b) 活動内容

2007 年度の始めに電子線リソグラフィーによってガラスマスクを作製する環境を整えた。これにより、2006 年度立ち上げた縮小撮影によるエマルジョンマスクと組み合わせて、フォトリソグラフィーで加工可能なオーダーをすべてカバーするガラスマスクを作製できるようになった。また、光硬化性のアクリル系樹脂を利用する光造形装置を購入した。これにより、従来の加工では不可能だった複雑な 3 次元加工が可能になった。

・加工依頼

8 研究室から計 57 件の加工依頼があった。

・「マイクロデバイス作製・応用実習会」の実施

微細加工を利用したオブジェ作製の実習会を主催した。1 日間の日程で 3 回実施し、計 11 名の参加者があった。

・「nanotech 2008 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議」への参加

2008 年 2 月 13 日～15 日に東京で行われた上記の展覧会において、産研ナノテクノロジーセンターのブースに出展した。

オープンラボラトリー

教授（オープンラボラトリー管理室長、兼任）	吉田 陽一
教授（オープンラボラトリー管理室、兼任）	菅沼 克昭
教授（オープンラボラトリー管理室、兼任）	田中 秀和
技術担当研究員（オープンラボラトリー管理室）	法澤 公寛
事務補佐員（オープンラボラトリー管理室）	大橋 佳代子

a) 概要

オープンラボラトリーは、物質・材料やデバイスを対象としたナノテクノロジーの科学技術発展の基盤となるべき、独創的、先進的な学術研究の推進を目的とした総合的研究に利用するものとする。産業科学ナノテクノロジーセンターの学内兼任教員及び客員教員並びに産業科学研究所に属する研究者グループ及び大阪大学のナノテクノロジー研究者のグループに利用資格がある。

b) 成果

2004 年度より新規利用者の募集をし、2007 年度は 22 の研究テーマで 19 の研究代表者より利用があった。以下に 19 の研究代表者を示す。

研究代表者	所属	研究代表者	所属
伊東一良 教授	工学研究科	生田和良 教授	微生物病研究所
井上佳久 教授	工学研究科	谷口直之 教授	微生物病研究所
掛下知行 教授	工学研究科	山崎義光 招聘教授	医学系研究科
桑畑進 教授	工学研究科	森博太郎 教授	超高压電子顕微鏡センター
中谷亮一 教授	工学研究科	川合知二 教授	産業科学研究所
森勇介 教授	工学研究科	黒田俊一 准教授	産業科学研究所
福井希一 教授	工学研究科	小林光 教授	産業科学研究所
藤原康文 教授	工学研究科	田川精一 教授	産業科学研究所
西尾章治郎 教授	ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構	溝口理一郎 教授	産業科学研究所
		吉田博 教授	産業科学研究所

阪大複合機能ナノファウンダリ

主任者、教授	川合 知二（兼任）
参画者、教授	田川 精一（兼任）
参画者、教授	森 博太郎（兼任）
特任研究員	鷹岡 昭夫(名誉教授)
特任研究員	古庄 公寿(平成 19 年 5 月 1 日～)
特任研究員	梶村 直子
特任研究員	西田 倫希(平成 19 年 7 月 1 日～)
特任研究員	ChunLin CHEN(平成 19 年 8 月 16 日～)
特任研究員	Lin-Yen LIN(平成 19 年 10 月 1 日～)
特任研究員	山田 直子
特任研究員	村杉 政一
特任研究員	大西 秀人(平成 19 年 10 月 16 日～)
特任研究員	松井 良憲(～平成 19 年 4 月 30 日)
特任研究員	大野 隆裕(～平成 19 年 8 月 31 日)
特任研究員	末金 皇(平成 19 年 7 月 1 日～平成 19 年 10 月 31 日)
派遣研究員	中村 安男(平成 19 年 11 月 1 日～)
派遣研究員	梁守 尚美(平成 19 年 12 年 17 日～)
研究補佐員	砂川 則雄
事務補佐員	圓見 恵子
事務補佐員	松本 智絵(平成 19 年 6 月 1 日～)

a) 概要

文部科学省による「先端研究施設共用イノベーション創出事業【ナノテクノロジー・ネットワーク】（以後“ナノテクネット事業”と略す）」は、大きな期待が掛かる真に新しいナノ材料やナノデバイス等の創出に貢献した地域の企業や研究機関との有機的な連携等を深めることを目的としている。

産業科学研究所が保有する分子や薄膜の合成ならびに超微細加工、そして超高压電子顕微鏡センターが保有するナノ計測や分析の 3 つの研究領域・機能を融合・複合化させて発揮し、ナノスケールプロセスやナノ構造・機能の解析に必要な施設・装置・技術等の提供による総合的な研究支援を行い、蓄積してきたものを単に発揮させるファシリティーとしての機能だけでなく、人材育成やイノベーションの核となる技術センター的機能を果たすことにしている。

具体的には、本ナノテクネット事業は、国内外・学内外のナノテクノロジー研究を支援する共用施設として、全国の 26 機関が参画し 13 の共用グループを構成し、平成 19 年 4 月より発足したが、それぞれのグループが①ナノ計測・分析、②超微細加工、③分子・薄膜合成、④極限環境の 4 つの研究領域の機能を提供しており、当ファウンダリでは①②③の 3 つの研究領域の機能を複合化させた一環プロセスと地域との連携を以って以下の支援事業を遂行し、計 79 件の支援を行った。

①ナノ計測・分析の支援

μm のスケール厚さの試料内部を nm スケール分解能で構造解析に対して、材料や生体の試料作成とテクニックによる効率的な分析力と解析力等にて支援する。

②超微細加工の支援

薄膜試料の超微細加工とデバイス化、またそのデバイスの評価等に対して支援する。

③分子合成・薄膜合成の支援

有機物・無機物・金属等が持つ機能を最大限に利用し、空間的・エネルギー的に最適な

配列や組合せを考慮した原子・分子配列を有する材料の創製、また薄膜や人口格子を形成・物性測定等に対して支援する。

b) 成果

ナノネット事業の一環として国内外・学内外のナノテクノロジー研究を支援する共用施設として、産業科学研究所が保有する分子や薄膜の合成と超微細加工そして超高圧電子顕微鏡センターが保有するナノ計測や分析の3つの研究領域・機能を融合・複合化し、ナノスケールプロセスやナノ構造・機能の解析に必要な施設・装置・技術等の提供による総合的な研究支援を行った。プロジェクト初年度である本年度は、計79件の支援(技術相談6件は含まず)をしてきた。なお、当ファウンダリが保有する①ナノ計測・分析、②超微細加工、③分子・薄膜合成、の3機能による19年度の総支援件数の項目別内訳は表-1の通りである。

表-1；平成19年度の支援課題件数

	①ナノ計測・分析				②超微細加工				③分子・薄膜の合成				合計			
	学	産	官	計	学	産	官	計	学	産	官	計	学	産	官	計
共同研究	30	8	3	41	2	1	0	3	1	2	0	3	33	11	3	47
装置利用	10	1	0	11	9	2	1	12	8	1	0	9	27	4	1	32
技術代行	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
計	40	9	3	52	11	4	1	15	9	3	0	12	60	15	4	79

また、支援に当たって、装置講習などを随時行っているが、その他に、若手研究者等の人材育成を目的とし、装置操作スクールを4日開催し、計127名の受講を得た。具体的には、産学官の研究者を対象とする透過型電子顕微鏡(TEM)基礎セミナー(4月6日、90名参加)、大学院生を対象とする薄膜作成のための装置操作実習(10月18日、22日、7名参加)、産学官の研究者を対象とする電子顕微鏡スクール(12月14日、30名参加)等のセミナーや実習の機会を設け、好評を得た。

さらには、地域連携として、大阪府立大学と大阪府立産業技術総合研究所や大阪市立工業研究所ならびに民間企業と連携し、超高圧電子顕微鏡共同利用研究会議を開催した。

[原著論文]

Dielectric Properties of Ba(Zr,Ti)O₃ Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition, T.Hino, M. Nishida, T. Araki, T.Ohno, T. Kawahara, M. Murasugi, H. Tabata, T. Kawai: J. Laser Micro/Nanoengineering, 2 (3) (2007) 166-169.

[国際会議]

High-aspect-ratio micromachining of fluoropolymers using focused ion beam (poster), Y. Matsui, N. Miyoshi, A. Oshima, S. Seki, M. Washio, S. Tagawa: 2007 MRS Spring Meeting, USA, Apr. 10, 2007.

Direct etching process for nanofabrication of crosslinked PTFE using focused ion beam (poster), N. Fukutake, T. Urakawa, N. Miyoshi, A. Oshima, M. Washio, Y. Matsui, S. Seki, S. Tagawa: 9th TROMBAY SYMPOSIUM ON RADIATION & CHEMISTRY(TSRP2008), Pune, India, January 6-11,2008.

[国内学会]

日本高分子学会	1 件
日本アイソトープ協会	1 件
日本放射線化学会	1 件

[その他の競争的研究資金]

川合 知二	文部科学省・科学技術試験研究委託事業	ナノメートルスケールでの分子・薄膜の合成、超微細加工、計測・分析の研究支援および地域連携と人材育成によるイノベーション創出(阪大複合機能ナノファウンダリ)	155,000
-------	--------------------	---	---------

編集後記

産業科学ナノテクノロジーセンター研究成果報告書は早くも第6巻目となりました。時のたつ早さをしみじみと感じています。原稿をご準備してくださった皆様、本当に有難うございました。

吉田、白井、誉田

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. 6 2007

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 & Fax: 06-6879-8518

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

発行日：平成20年3月31日

印刷：

■発行日 2008年 3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>