

ANNUAL RESEARCH REPORT

Vol.7

研究成果報告書 第7巻(2008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	8
超分子プロセス分野	12
ナノバイオデバイス分野	20
ナノシステム設計分野	26
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	41
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	49
環境調和ナノマテリアル分野	50
計算機ナノマテリアルデザイン分野	54
ナノバイオ知能システム分野	62
ナノテクノロジートランスファー分野	67
ナノ構造機能評価部門	69
ナノ構造多次元評価分野	70
表面ナノ構造プロセス評価分野	72
量子マテリアルデバイス機能評価分野	75
共同研究	80
国内・国外客員教員	82
附属施設	
加速器量子ビーム実験室	86
電子顕微鏡室	88
電子プロセス室	89

阪大複合機能ナノファウンダリー	90
ナノ加工室	94
オープンラボラトリー	95
編集後記	

センター長の挨拶

菅沼 克昭

2002年に当センターが発足してより7年間の活動を終え、2009年4月に無事に新たなナノテクセンターへ向けた活動へ繋げる事が叶った。当初の10年間の時限を待たずに、早期の改組となった。この間、さまざまにセンターの活動を担ってしてくれた、専任教員と彼らを支え続けた兼任教授の尽力により、ナノテクに関する多大の成果が挙げられた。

当センターは、ナノテクノロジーが世界で標榜されてからかなり早い時期にその必要性を検討し始め、設立された。日本では「ナノテクノロジー」を冠したセンターとしては最も早い時期の設置であり、世界的に見ても先陣を切ってスタートしている。そのミッションは、ナノテクノロジーを支え新たな時代を切り開くための科学と技術を探ることに置かれた。設立当初は、「ナノマテリアルデバイス」、「ナノ量子ビーム」、「ナノテクノロジー産業応用」の3部門に3専任分野と7兼任分野で構成され、2005年より「ナノ構造評価部門」3兼任分野が加わっている。当初からセンター構想の説明図（下）に使われた、「トップダウン」から「ボトムアップ」を結びつける「量子ビーム」、「材料・情報」、「ナノデバイス」、「ナノ計測」の図は、産研にあるべきナノテクセンターの象徴を示してきた。ナノテクの幅広い領域に研究対象は及び、この度、時限を待たずして新たなセンターへ改組することになった。この間、本報告に見られるように、各分野が非常に多くの成果を挙げており、十分に当初のミッションはこなし得たと感じられる。ナノテクノロジー分野の重要性とこの一連の成果によって、新生ナノテクセンターは時限の撤廃を果たしている。

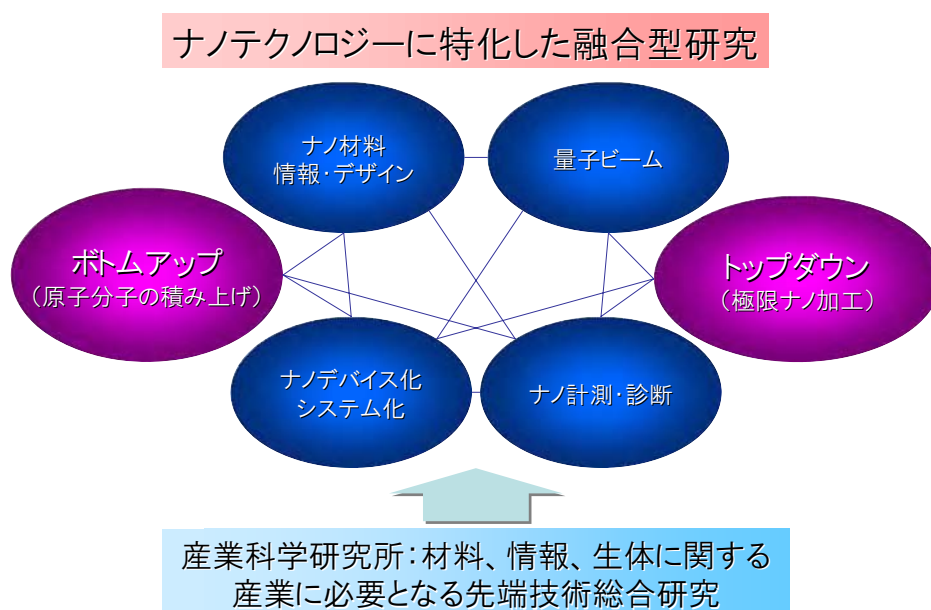
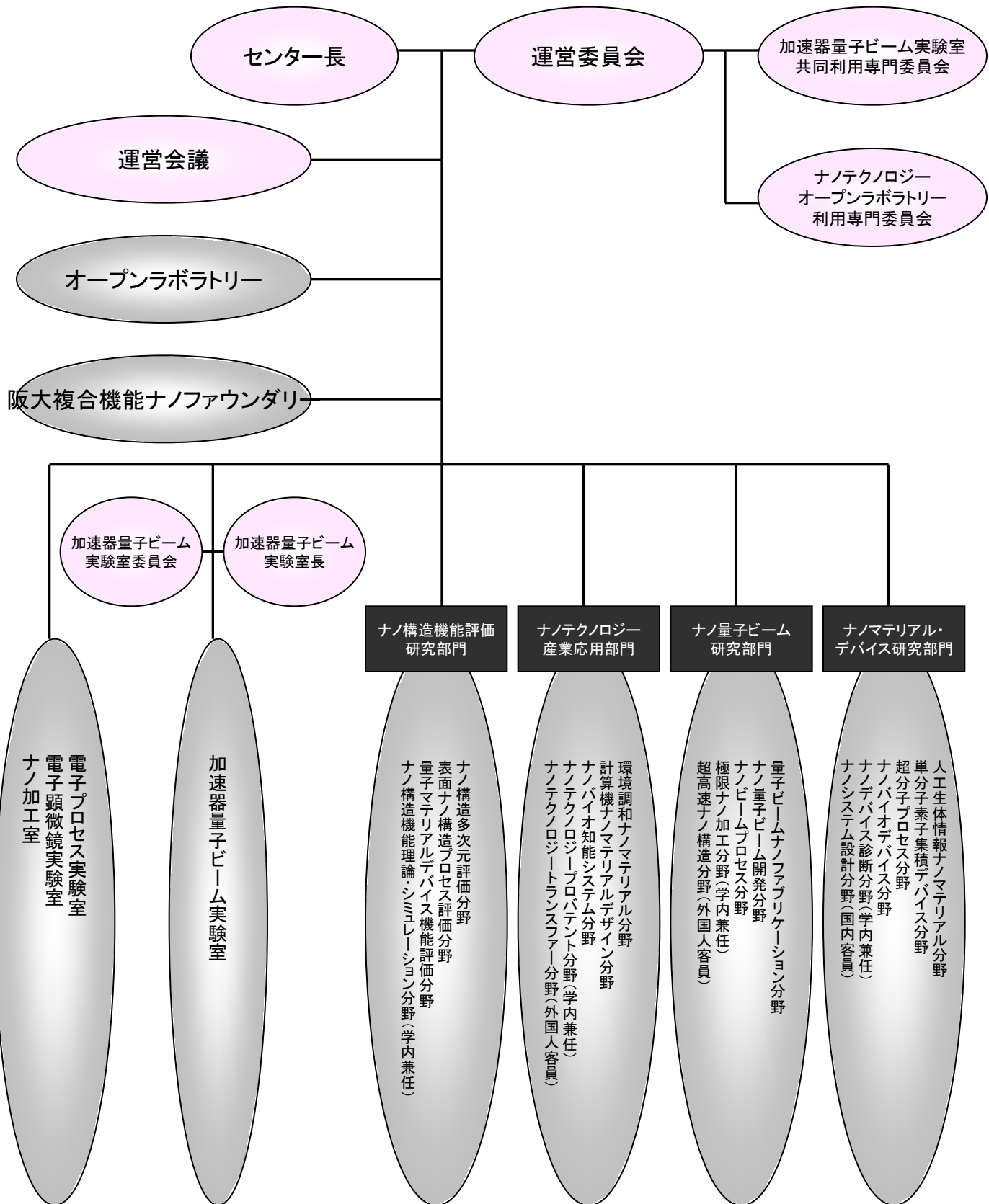


図 当センターが目指したナノテク融合研究.

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、人工光合成分子、高いキャリア輸送特性の高分子などの超分子の設計と合成を行い、高機能性、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ー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
- ・ ゲーティングナノポアの開発
- ・ ナノウェルバイオチップの開発
- ・ 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
- ・ 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
- ・ ポリチオフェン塗布薄膜での高キャリア輸送
- ・ 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
助教	神吉 輝夫
特任助教	CHA Nam Goo
学部学生	高見 英史
事務補佐員	池田 恵

a) 概要

様々な外場(光、磁場、電場、温度等)に対し巨大に応答する遷移金属酸化物材料群を対象とし、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)とを融合することによって、望みの位置に、望みの物質・電子状態の空間的配置と次元性をナノスケールで任意に制御する技術論・方法論の確立を行っています。その発展には、光・電界・磁界・温度の外場情報を検出し、界面を通じて巧みな情報交換・学習・記憶をする3次元多機能集積型ナノデバイス・システムの創出を目指しています。今年度の主な研究成果として、①ナノインプリントリソグラフィによる磁性酸化物ナノ構造の一括大面積形成と物性評価、及びナノ Box 構造の一括大面積形成、②原子間力顕微鏡(AFM)リソグラフィによる Fe 系酸化物ナノ細線構造の作製と物性評価、③酸化バナジウムを用いた巨大非線形応答材料の作製、が挙げられます。

b) 成果

・ナノインプリントリソグラフィによる磁性酸化物ナノ構造の一括大面積形成と物性評価、及びナノ Box 構造の一括大面積形成

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・デバイスにおいてフォトリソグラフィなどにより $1\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 程度のサイズでプロトタイプ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。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。

そこで、私たちは、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ている。今年度は、磁性酸化物を用いたナノヘテロ構造の一括大面積形成と電気物性評価を行った。

n 型-Nb(0.2wt%)-SrTiO₃(100)基板上に高温強磁性酸化物(Fe,Zn)₃O₄薄膜のナノ構造体を以下のようなプロセスにより作製した。①Nb-STO(100)単結晶基板上に塗布した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℃、酸素ガス圧 10^{-4}Pa において金属酸化物薄膜 ((Fe,Zn)₃O₄) を積層し、その後H₂O₂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、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ から $300\text{nm} \times 300\text{nm}$ サイズのエピタキシャル成長した(Fe,Zn)₃O₄ナノドットアレイを大面積で得ることに成功し、物性評価の面ではFe_{2.1}Zn_{0.9}O₄/n型Nb-STOナノドット強磁性構造において、Schottkyダイオード型の電流電圧特性を得た。また、ナノインプリント法とスパッタリング薄膜形成法とを融合し、工程の工夫をすることで、中が空洞の箱型金ナノ構造体の形成にも成功した。この成果は、複雑な3次元ナノ構造体作製を可能にする技術であり、酸化物箱型ナノ構造体形成に向け研究を進めている。

・原子間力顕微鏡 (AFM) リソグラフィーによるFe系酸化物ナノ細線構造の作製と物性評価

遷移金属酸化物のナノスケール物質空間では、不均一な電子・磁気ドメインが約 100nm サイズで存在していることが知られている。ナノ構造体での物性は、バルクと大きく異なることが予想され、新規ナノ物性材料・デバイスの創出が期待される。そこで、本研究では、ナノスケールで簡便にナノポジショニングができ、任意ナノ構造体を作製できるAFMリソグラフィーを用いて、 $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ ナノワイヤー構造体、ナノ狭窄構造体を作製した。ワイヤー幅を 120nm にまで制限することによって、磁気ドメインを一次元的に整列させることに成功した。また、狭窄部幅 50nm をもつナノ狭窄構造体は、非線形な電流電圧特性を示し、狭窄部に磁壁が制約されスピン偏極キャリアに対しバリアとして振舞うことが実験的に明らかになり、室温において巨大な磁気抵抗効果を発現させることに成功した。上記の結果は、ナノ空間に存在する電子・スピンの不均一ドメインの制御が可能であることを示唆しており、様々な機能性酸化物材料への応用が期待できる。

・酸化バナジウムを用いた非線形巨大応答材料の作製

酸化バナジウムは室温より高い 70℃ 付近で構造相転移をおこし、抵抗値が非線形に変化することが知られている材料である。本年度は、この材料の巨大非線形応答を利用した電子機能材料薄膜の作製を行った。そして、ある閾値電圧を越えると、パルス信号を出力するコンパレータ、構造相転移の不安定性を利用したノイズ発生源となる酸化バナジウム薄膜の作製に成功した。また、タングステンをドーピングした $(\text{V,W})\text{O}_2$ において、高温 (約 700℃) にあった金属-絶縁体構造相転移を室温にまで下げることに成功し、室温動作デバイスの可能性を見出した。

[原著論文]

Crucial role of interdiffusion on magnetic properties of in situ formed $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{-}\delta\text{O}_4$ heterostructured nanowires, A. Marcu, T. Yanagida, K. Nagashima, K. Oka, H. Tanaka, T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 173119.

Effect of Heterointerface on Transport Properties of In-situ Formed $\text{MgO}/\text{titanate}$ Heterostructured Nanowires, K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kawai: J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 5378-5382.

Hard X-ray Photoemission Spectroscopy Combined with Magnetic Circular Dichroism: Application to $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ Spinel Oxide Thin Films, S. Ueda, H. Tanaka, J. Takaobushi, E. Ikenaga, J.-J. Kim, M. Kobata, T. Kawai, H. Osawa, N. Kawamura, M. Suzuki, and K. Kobayashi: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 077003.

Growth atmosphere dependence of transport properties of NiO epitaxial thin films, K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, T. Kawai: J. Appl. Phys., 104 (2008) 13711.

Mechanism of critical catalyst size effect on MgO nanowire growth by pulsed laser deposition, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, T. Kawai: J. Appl. Phys., 104 (2008) 16101.

Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation, T. Iwasaki, K. Kosaka, N. Mizutani, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai: Materials Lett., 62 (2008) 4155-4157.

Ferromagnetic oxide Schottky diode of $(\text{Fe, Mn})_3\text{O}_4/\text{Nb:SrTiO}_3$ heterostructure with strongly correlated electrons, I. Satoh, J. Takaobushi, H. Tanaka, T. Kawai: Solid State Commun., 147 (2008) 397-400.

Epitaxial Nanodot Arrays of Transition-Metal Oxides Fabricated by Dry Deposition in Combined with a Nanoimprint-Lithography-Based Molybdenum Lift-Off Technique, N. Suzuki, H. Tanaka, S. Yamanaka, M. Kanai, B. K. Lee, H. Y. Lee, T. Kawai: Small, 4 (2008) 1661-1665.

Effect of ferrous/ferric ions molar ratio on reaction mechanism for hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles, N. Mizutani, T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai: Bulletin of Materials Sci., 31 (2008) 713-717.

Mechanism and control of sidewall growth and catalyst diffusion on oxide nanowire vapor-liquid-solid growth, K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, H. Tanaka, T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 153103.

Implications of phase-segregation on structure, terahertz emission and magnetization of $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) thin films, D. S. Rana, I. Kawayama, K. Takahashi, K. R. Mavani, H. Murakami, M. Tonouchi, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai: European Phys. Lett., 84 (2008) 67016.

Influence of Mg and Cr substitution on structural and magnetic properties of polycrystalline $\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50-x-y}\text{Mg}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$, A. K. M. A. Hossain, T. S. Biswas, S. T. Mahmud, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai: Materials Chem. Phys., 113 (2009) 172-178.

Enhancement of initial permeability due to Mn substitution in polycrystalline $\text{Ni}_{0.50-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, A. K. M. A. Hossain, T. S. Biswas, S. T. Mahmud, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai: J. Mag. Mag. Mater., 321 (2009) 81-87.

Non-volatile Bipolar Resistive Memory Switching in Single Crystalline NiO Heterostructured Nanowires, K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, T. Kawai: J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 3434-3435.

Fabrication of $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$ ferromagnetic oxide nanostructure using Molybdenum nano-mask atomic force microscope lithography, K. Gotoh, H. Tanaka, T. Kawai: J. Appl. Phys., 105 (2009) 064301.

[特許]

「コンパレータ、ノイズジェネレータ、及び確率共振素子」神吉 輝夫、堀田 育志、浅川 直紀、川合 知二、田中 秀和、特願 2008-259480

「Tunneling Magnetoresistive Element, Semiconductor Junction Element, Magnetic Memory and Semiconductor Light Emitting Element」Hidekazu Tanaka, Tomoji Kawai、国際特許番号 US7, 468,282 B2

[国際会議]

Ferroelectric Control of Carrier mediated Ferromagnetism in Spinel Ferrite with High Curie Temperature (poster), *H. Tanaka, J. Takaobuishi, T. Kanki and T. Kawai: The IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008, Kyoto, Japan, Oct. 20-22, 2008.

Epitaxial $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$ Artificial Nano-Wire Structures Fabricated by a Combination of AFM Lithography and Molybdenum Lift-off with High Controllability in Their Shape and Positioning, K. Gotoh, *H. Tanaka and T. Kawai: MRS Fall Meeting 2008, Boston, USA, Dec. 1-5, 2008.

High Throughput Fabrication of Epitaxial Oxide Nano-dot and Nano-heterojunction Arrays Composed of Ferromagnetic Spinel Fe Oxide by Nanoimprint Lithography with Mo Lift-off Technique, H. Tanaka, *S. Yamanaka and T. Kawai: MRS Fall Meeting 2008, Boston, USA, Dec. 1-5, 2008.

Magnetic and electric properties of photo-induced magnet $(\text{Al},\text{Ru},\text{Fe})_3\text{O}_4$ spinel ferrite thin films (poster), *T.

Kanki, Y. Hotta, N. Asakawa, M. Seki, E. Ikenaga, H. Tabata, H. Tanaka, K. Kobayashi, and T. Kawai: The IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008, Kyoto, Japan, Oct. 20-22, 2008.

Magnetic and Electronic Characters of Photo-induced Magnet (Al,Ru,Fe)3O4 Spinel Ferrite Thin Films, *T. Kanki, Y. Hotta, N. Asakawa, M. Seki, H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai: MRS Fall Meeting 2008, Boston, USA, Dec. 1-5, 2008.

Electronic Application of Stochastic Resonance by Utilizing Nonlinear Property of Vanadium Oxide: Toward Creation of Bio-Mimetic Devices (poster), *T. Kanki, Y. Hotta, N. Asakawa, H. Tanaka and T. Kawai: MRS Fall Meeting 2008, Boston, USA, Dec. 1-5, 2008.

[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]

応用物理学会 6 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの) 単位：千円
若手研究 (B)
神吉 輝夫 新規光誘起磁性酸化物の創製とスピントロニクス素子応用 2,300

[受託研究]

田中 秀和	(独) 物質・材料研究機構	3次元化学状態解析硬 X 線 光電子分光装置	1,050
田中 秀和	(独) 日本学術振興機構	トップダウン・ボトムアップ ナノテクノロジー融合 によるナノスケール酸化 物ヘテロ構造の創製	1,200

[奨学寄附金]

田中 秀和	(財) マツダ財団	2,000
田中 秀和	(財) 三豊科学技術振興協会	2,000
田中 秀和	(財) スズキ財団	1,000
田中 秀和	(財) 中部電力基礎技術研究所 (創立 20 周年記念特別研究助成)	5,000
田中 秀和	(財) 中部電力基礎技術研究所 (研究発表会等開催助成)	260
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	300
神吉 輝夫	(財) 村田学術振興財団	2,000

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の担い手として、分子スケールデバイスが注目されている。分子の機能を引き出すには、分子を組織化することが必要である。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。

一方、様々な生体分子の機能解析や検出のために自己組織化に基づいた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。このためには、トップダウン手法を利用した基板のナノパターンニング、ボトムアップ手法を利用したプローブ生体分子のナノ構造体への自己組織的なアレイ化、ナノバイオセンサーシステムのインテグレーションおよび電気化学的な手法による標的生体分子の検出などの要素技術の確立が必要である。本年度には、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に必要な各要素技術の確立を目指して研究を進めている。

b) 成果

・絶縁体表面におけるバイオ分子の静電気力イメージング

絶縁体上における DNA、タンパク質、金微粒子の表面電位像と微分静電気力像の観測に成功した。間接的な電場変調を用いるための十分な感度を確保し、探針－試料の接触による望ましくない電荷注入を避けるために、周波数シフト法はこの実験に不可欠である。絶縁体基板の表面電位は試料の準備や実験条件の影響を受け、定義し難い。しかしながら、基板表面と吸着物の間の電位差は、吸着物の電荷やダイポールを反映するので、意味がある。静電気力顕微鏡により DNA と転写複合体の間で、誘電分極の分極率の違いを反映して、特徴的なコントラストの反転現象があることを示した。この結果から、生体分子の構造体を維持しながら、絶縁体上にある個々の分子の静電的性質を画像化できることがわかった。

・走査プローブ顕微鏡を用いた時間分解静電気力検出法の開発

カンチレバーの振動を利用した新しい時間分解静電気力検出を試みた。シリコン表面にパルス光を照射したときに生じる過渡的な電荷生成とカンチレバー振動のタイミングを変化させることにより、振動振幅が変化することを見出した。振動振幅は光照射とカンチレバー振動の位相関係に敏感に反応し、1 μ 秒の分解能で時間分解静電気力の検出が可能であることがわかった。

・生体耐性材料のナノパターンニングおよび脂質二分子膜のナノアレイ化

生体分子のナノアレイを構築するための最善策は生体分子の非特異的な吸着を防ぐ材料でナノ構造体を作製し、逐次的な自己組織化を利用して生体分子を整列させることである。そこで、本年度は、ナノインプリントリソグラフィを利用して生体分子の非特異的な吸着を防ぐポリビニルアルコールをレジストするナノ構造体の作製し、リボソームおよびテザー脂質二分子膜などの生体分子をナノ規制空間へ自己組織的・逐次的にアレイ化する要素技術を確認した。

・高耐久性レプリカモールドの作製

近年、ナノインプリントリソグラフィ(NIL)が次世代ナノパターンニング手法として注目を集めている。しかしながら、この手法はレジストとモールドとの機械的な成型による高価のマスターモールドの変形や汚染などの問題がある。この問題を克服する一つの方法は、マスターモールドを機械的な強度の良い適切な材料で損傷なく短時間で複製し、NIL用のモールドとして利用することである。そこで、我々はUV硬化性の有機・無機ハイブリッドレジンをマスターモールドの複製材料として用いることにより機械的な特性の良い(ヤング率=1.76 GPa)レプリカモールドの作製に成功した。このレプリカモールドはUV-NILおよびthermal-NIL条件のもとで繰り返しインプリンティングを行っても高い耐久性を持っている。

[原著論文]

High-density DNA Alignment on an Au(111) Surface Starting from Folded DNA, H. Matsuura, A. Hirai, F. Yamada, T. Matsumoto, T. Kawai: J. Am. Chem. Soc., 130 (15) (2008) 5002-5003.

Self-Organized Functional Lipid Vesicle Array for Sensitive Immunoassay Chip, H.- Y. Lee, B.- K. Lee, J.- W. Park, H.- S. Jung, T. Kawai: Ultramicroscopy, 108 (10) (2008) 1325-1327.

Electrical Resistivity of Molecular-Assembly Nanowires of Amphiphilic Bis-TTF Macrocyclic/2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane Charge Transfer Complex Characterized by PCI-AFM, R. Tsunashima, Y. Noda, Y. Tatewaki, S.- I. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Matsumoto, T. Kawai: Appl. Phys. Lett., 93 (29) (2008) 173102-1-3.

Epitaxial Nano Dot Array of Transition Metal Oxide Fabricated by Dry Deposition in Combination with the Nanoimprint Lithography based Molybdenum Lift-off Technique, N. Suzuki, H. Tanaka, S. Yamanaka, M. Kanai, B.- K. Lee, H.- Y. Lee, T. Kawai: Small, 4 (10) (2008) 1661-1665.

Nanoarray of Tethered Lipid Bilayer Rafts on Poly(vinyl alcohol) Hydrogel, B.- K. Lee, H.- Y. Lee, P. Kim, K.- Y. Suh, T. Kawai: Lab on a Chip, 9 (1) (2009) 132-139.

[解説、総説]

絶縁体表面における吸着ナノ物質の静電気力イメージング — バイオ分子への応用 —
松本卓也、山田郁彦、佐藤一美、江利子、高木昭彦、川合知二
表面科学, 29, (2008) 246-252.

走査プローブ顕微鏡を用いた表面電荷のナノスケール画像化
松本卓也、川合知二
粘土科学 47 [1], (2008) 1-8.

走査プローブ顕微鏡を用いた時間分解静電気力検出法の開発
松本卓也、川合知二
顕微鏡 43 [2], (2008) 149-151.

機能性遷移金属酸化物薄膜の極限ナノ加工,
鈴木直毅, 田中秀和, 柳沢吉彦, 山中理, Luca PELLEGRINO, 李奉局, 李恵りょん, 川合知二
真空, 51[1], (2008) 37-43.

[著書]

バイオナノプロセス—溶液中でナノ構造を作るウェット・ナノテクノロジーの薦め—
「第 23 章、プログラム自己組織化によるナノ材料・デバイスの創製」
鈴木直毅, 安立京一, 李奉局, 川合知二,
CMC 出版社, (2008) ISBN978-4-88231-995-5.

[特許]

「ナノインプリントリソグラフィ用の高耐久性レプリカモールドおよびその作製方法」,
川合知二, 李恵りょん, 李奉局, Lan-Young Hong, Dong-Pyo Kim, (出願日 : 2008 年 9 月 18 日)
特願 2008-239827

“Probe apparatus for measuring an electron state on a sample surface
Takkuya Matsumoto, Tomoji Kawai, (Feb. 10, 2009), US 7,486,667 B2

“Highly Durable Replica Mold for Nanoimprint Lithography and Fabrication Method”,
Tomoji Kawai, Hea Yeon Lee, Bong Kuk Lee, Dong-Pyo Kim, Lan-Young Hong, Korean
(Jan. 29, 2009) , 10-2009-0006902

[国際会議]

Time-resolved Electrostatic Force Detection by Frequency Shift Mode (poster), T. Matsumoto, T. Kawai: 11th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy Madrid 2008, September 16-19, (2008), Madrid, Spain.

Electric Dipoles of Surface Nano-Structures on Insulating Substrates (poster), F. Yamada, A. Takagi, E. Mikamo-Satoh, T. Matsumoto, T. Kawai: 11th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy Madrid 2008, September 16-19, (2008), Madrid, Spain.

Integrated NanoBiochip through Soft NanoLithography (invited), B.- K. Lee, H.- Y. Lee, T. Kawai: The 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, September 29–October 1, (2008) , Osaka, Japan.

Time-resolved Electrostatic Force Detection by Frequency Shift Mode, T. Matsumoto, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, November 9-13, (2008), Tokyo, Japan.

Molecule Recognition Imaging by Frequency Shift Detection on Liquid (poster), T. Matsumoto, T. Kawahara, H. Hokonohara, M. Kawano, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, November 9-13, (2008), Tokyo, Japan.

Electric Dipoles of Surface Nano-Structures on Insulating Substrates (poster), F. Yamada, A. Takagi, E. Mikamo-Satoh, T. Matsumoto, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, November 9-13, (2008), Tokyo, Japan.

Force Measurement between Protein, IL-6 and IL-6 Receptor, Immobilized at N-terminal (poster), H. Hokonohara, A. Takagi, T. Matsuura, T. Matsumoto, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, November 9-13, (2008), Tokyo, Japan.

Arrays Mn12 Complex with DNA Template, Y. Segawa, F. Yamada, T. Matsumoto, T. Kawai: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, November 9-13, (2008), Tokyo, Japan.

Conduction through Biomolecular Arrays, T. Matsumoto, T. Kawai: 4th International Meeting on Molecular Electronics elecmod'08, December 8-12, (2008) Grenoble, France.

Transverse Conduction DNA Probed by Simultaneous Measurements of STM and Non-contact AFM (poster), T. Matsumoto, Y. Maeda, T. Kawai: 4th International Meeting on Molecular Electronics elecmod'08, December 8-12, (2008) Grenoble, France.

Conduction through Biomolecular Arrays (poster), Takuya Matsumoto: Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), March 15-18, (2009) Miyazaki, Japan.

[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

[国内学会]

応用物理学会	4 件
日本表面科学会	2 件
日本生物物理学会	2 件
その他	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
新学術領域研究		
松本 卓也	トップダウン空間規制電極による自己組織的分子機能創発	9,500
基盤研究 (B)		
松本 卓也	パルス変調引力顕微鏡の開発と水溶液中における分子認識反応の解析	5,300
萌芽研究		
松本 卓也	DNA 自己組織化分子アレイを用いたナノスケールホッピング伝導デバイス	2,100

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 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、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。

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新規ポリチオフェンの合成と移動度の評価、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

・配列に依存しないDNA内高速電荷移動

DNA は G-C、A-T の二種類の塩基対の並び方、すなわち DNA の配列情報に基づいて 2 本鎖構造に留まらず、世界地図や立方体と言った様々な 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る。我々は、DNA 内の電荷移動速度について研究を行い、DNA 中を電荷が移動する効率は配列に大きく依存し、核酸塩基の中で最も HOMO レベルの高い G 間を介して電荷が移動すること示し、結果として高い電荷移動効率が得られる DNA は G-C 塩基対のみにより形成される DNA に制限されることを明らかにした。DNA を用いてナノ構造を形成するためには、G-C、A-T の 2 種の塩基対が混在する種々の配列情報を持つ DNA を用いる必要がある。本研究では、G-C 塩基対と A-T 塩基対の HOMO レベルを近づけることにより、配列依存性無く、電荷が高効率で移動する DNA の設計・構築に成功した。我々は、A-T 塩基対の A の一つの窒素原子に注目し、この窒素原子を炭素原子と水素原子の組み合わせに置き換えるだけで、DNA の持つ情報を保持したまま、A-T 塩基対の HOMO レベルを G-C 塩基対の HOMO レベルに近づけた Z-T 塩基対を設計した。DNA 中に 5 つ A-T 塩基対が並んだ配列を Z-T 塩基対に置き換えることにより、1,000 倍以上電荷移動効率を上昇させ、G-C 塩基対により構成された DNA と同等、あるいはそれ以上の電荷移動効率を得ることに成功した。また、10 nm を超える G-C 塩基対、A-T 塩基対が混在する DNA においても、A-T 塩基対を Z-T 塩基対に置き換えることにより高い電荷移動効率を達成した。DNA 中の Z-T 塩基対を一つ A-T 塩基対に戻すと電荷移動効率は約 100 倍低下し、Z-T 塩基対を 5 つ A-T 塩基対に戻すと電荷移動効率は 1,000 倍以下、測定できないレベルまで低下し、A-T 塩基対を Z-T 塩基対に置き換えることによってのみ配列に依存しない DNA 内高効率電荷移動を達成できることが示された。以上のように、DNA の二つの構成要素である A-T 塩基対と G-C 塩基対の HOMO レベルを近づけることにより、配列に依存せず高効率で電荷が移動する DNA を構築することに成功した。

・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)に関して、一般に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。分岐構造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いることから、我々は新たに分岐構造を有する高分子化合物(分岐ポリチオフェン)を合成し、分子量分析、紫外可視吸光、蛍光スペクトル分析、FET素子作製・評価により、分岐鎖が物性に与える影響を検討した。分岐鎖はフェニル末端を持つオリゴチオフェンを基本として、長さは0, 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量体とのカップリング反応により行い、分子量10000-30000程度の化合物を得た。得られた高分子化合物はHPLC分析において、化合物本来の分子量領域よりも高分子量体であるピークが検出された。分岐鎖が無い化合物でもこのようなピークは検出されるが、分岐鎖があるものよりは少ない。ベンゼン環の分岐部により一連の高分子は折れ曲がり、複雑な3次元構造をしていると予想されるが、さらに分岐鎖を含むことでより複雑化し、分子間のもつれを伴う相互作用を生じていると推測される。一方で、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、側鎖の伸長に伴うピークの長波長シフトのみが確認された。さらに一連の化合物を用いて、FET素子作製・評価を行った。FET素子は櫛形金電極が形成されたSi/SiO₂基板を用いて、クロロホルムあるいはトルエンを溶媒にスピコート法により作製した。分岐型ポリチオフェンのFET素子は典型的なP型半導体の電流電圧特性を示した。各ポリマーのFET測定においても、分岐鎖の伸長と共に電界効果移動度の向上が見られ、 π 共役の長い分岐鎖はFET特性の向上に寄与していることがわかった。

[原著論文]

Intramolecular Excimer Formation and Photoinduced Electron Transfer Process in bis-1,8-Naphthalimide Dyads Depending on the Linker Length, D. W. Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 112 (31) (2008) 7208-7213.

Excitation Energy Dependence of Photoinduced Processes in Pentathiophene-Perylenediimide Dyads with a Flexible Linker, M. Fujitsuka, K. Harada, A. Sugimoto, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 112 (41) (2008) 10193-10199.

Photodecomposition Profiles of β -Bond Cleavage of Phenylphenacyl Derivatives in the Higher Triplet Excited States during Stepwise Two-Color Two-Laser Flash Photolysis, M. Yamaji, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 112 (45) (2008) 11306-11311.

Properties of Excited Radical Cations of Substituted Oligothiophenes, S. Samori, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. A, 112 (45) (2008) 11312-11318.

Photoinduced Charge Transfer Processes on MOF-5 Nanoparticles: Elucidating Differences between Metal-Organic Frameworks and Semiconductor Metal Oxides, T. Tachikawa, J. R. Choi, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. C, 112 (36) (2008) 14090-14101.

Iodine-Doped TiO₂ Photocatalysts. Correlation between Band Structure and Mechanism, S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. C, 112 (38) (2008) 14948-14954.

Interfacial Electron Transfer Dynamics in a Single CdTe Quantum Dot-Pyromellitimide Conjugate, S.-C. Cui, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: J. Phys. Chem. C, 112 (49) (2008) 19625-19634.

Spatial Control of Protein Binding onto Lipid Bimembrane Using Photoeliminative Linker, K. Nakayama, T. Tachikawa, and T. Majima: Langmuir (Letter), 24 (13) (2008) 6425-6428.

Fine-Tuning of Radiolysis Induced Emission by Variable Substitution of Donor-/Acceptor-Substituted Tetrakis(arylethynyl)benzenes, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, E. L. Spitler, M. M. Haley, and T. Majima: *J. Org. Chem.*, 73 (9) (2008) 3551-3558.

Defect-Mediated Photoluminescence Dynamics of Eu^{3+} -Doped TiO_2 Nanocrystals Revealed at the Single-Particle or Single-Aggregate Level, T. Tachikawa, T. Ishigaki, J.-G. Li, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (29) (2008) 5348-5352.

Two-laser-guided Three-dimensional Microfabrication and Processing in Flexible Polymer Matrix, M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Adv. Mater.*, 20 (18) (2008) 3427-3432.

Charge transfer in DNA assembly: effects of sticky end, Y. Osakada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Chem. Commun.*, (2008) 2656-2658.

Two Different Mechanisms Operating in Photoinduced Electron Transfer of 1,8-Naphthalimide-linker-phenothiazine Dyads, D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon, and T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (30) (2008) 4393-4399.

Kinetic of charge transfer in DNA containing a mismatch, Y. Osakada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima: *Nucl. Acids Res.*, 36 (17) (2008) 5562-5570.

Triplet Level Dependent Photoluminescence and Photoconduction Properties of π -Conjugated Polymer Thin Films Doped by Iridium Complexes, J. An, J. Chang, J. Han, C. Im, Y.-J. Yu, D. H. Choi, J.-I. Jin, and T. Majima: *J. Photochem. Photobiol. A*, 200 (2-3) (2008) 371-376.

Photoreactivity of As-Fabricated Au Clusters at the Single-Cluster Level, M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Am. Chem. Soc. (Commun.)*, 131 (1) (2009) 6-7.

Single-Molecule Observation of Photocatalytic Reaction in TiO_2 Nanotube: Importance of Molecular Transport through Porous Structures, K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Am. Chem. Soc. (Commun.)*, 131 (3) (2009) 934-936.

α -Bond Dissociation of *p*-Phenylbenzoyl Derivatives in the Higher Triplet Excited State during Two-color Two-laser Flash Photolysis, M. Yamaji, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A*, 113 (9) (2009) 1696-1703.

Electron Transfer in Supramolecular Donor-Acceptor Dyad of Zinc Porphycene, M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, S. Tojo, L. Cheng, D. Maeda, Y. Hisaeda, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A*, 133 (14) (2009) 3330-3335.

Intramolecular Dimer Radical Anion of $[3_n]$ Cyclophanes: Transannular Distance Dependent Stabilization Energy, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, and T. Majima: *Chem. Commun.*, (2009) 1553-1555.

High-Performance Poly(3-hexylthiophene) Field-Effect Transistors Fabricated by Slide-Coating Method, M. Karakawa, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, M. Oishi, R. Azumi, K. Yase: *Appl. Phys. Express*, 1 (6) (2008) 061802.

[解説、総説]

DNA 中の電荷移動、真嶋哲朗、化学と生物、46[8] (2008) 520-522.

新規酸化チタンナノ粒子光触媒の開発、立川貴士、真嶋哲朗、ケミカルエンジニアリング、53[8] (2008) 17-23.

ユーロピウムイオンをドーブした発光性酸化チタンナノ粒子 —単一粒子分光法による発光測定—、立川貴士、真嶋哲朗、セラミックス、43[11] (2008) 958-960.

2 波長 2 レーザー照射による樹脂内に金属微粒子アレイの作成技術、坂本雅典、真嶋哲朗、Polyfile、45[538] (2008).

単一分子の観測から広がる化学研究—酸化チタン光触媒反応への応用—、立川貴士、真嶋哲朗、化学、64[1] (2009) 55-60.

2 波長 2 レーザーによる三次元加工、坂本雅典、真嶋哲朗、生産と技術、61[1] (2009) 55-61.

Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, J. Photochem. Photobiol. C, 10[1] (2009) 33-56.

DNA の物理化学、真嶋哲朗、日本化学会ディビジョンレポート「物理化学」6.生物物理化学 (2009) ①-83.

DNA の光電子移動反応、真嶋哲朗、日本化学会ディビジョンレポート「有機化学」12.光化学 3.電子移動 (2009) ⑥-54.

DNA 光化学、真嶋哲朗、日本化学会ディビジョンレポート「光化学」13.光生命科学 (2009) ②-16.

量子収率と光化学、真嶋哲朗、光化学、40[1] (2009) 巻頭言.

[著書]

“Consecutive adenine sequences serve as potential targets in photosensitized oxidative DNA damage”, K. Kawai and T. Majima, Nova, USA, (2008).

[特許]

「レーザー 3 次元光加工」、真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤塚守、特願 2008-161367

「金属クラスターの作成方法」、真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤塚守、特願 2008-276335

「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 (国内優先権出願)

「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 国際出願 PCT/JP2009/052156

[国際会議]

Development of New TiO₂ Photocatalyst: Single Molecule Imaging of the TiO₂ Photocatalytic Reactions

(invited), T. Majima: 213th Electrochemical Society meeting, Phoenix, USA, May 20, 2008.

Intramolecular Electron Transfer from Axial Ligands to S₂-Excited Tetraphenyl Porphyrins (invited), T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and *T. Majima: 213th Electrochemical Society meeting, Phoenix, USA, May 20, 2008.

Charge Transfer in DNA (invited), T. Majima: 10th International Workshop on Radiation Damage to DNA, Fukushima, Japan, Jun. 8-12, 2008.

Real-Time Single Molecule Imaging of the Spatial and Temporal Distribution of Reactive Oxygen Species with Fluorescent Probes: Applications to TiO₂ Photocatalysts (poster), *K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima: 21st IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg, SW, Jul. 28, 2008.

Single-Molecule Detection of Hole Transfer Through DNA (poster), *T. Tadao, M. Fujitsuka, and T. Majima: 21st IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg, SW, Jul. 28, 2008.

Charge Transfer in DNA (invited), *T. Majima, K. Kawai, and M. Fujitsuka: 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, Aug. 17-21, 2008.

3-D Writing of metal nanoparticles in a polymer matrix with two-color laser beams (poster), *M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, Aug. 17-21, 2008.

Charge Transfer in DNA, K. Kawai, M. Fujitsuka, and *T. Majima: 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008), Tokyo, Japan, Aug. 29-Sep. 1, 2008.

Charge Transfer in DNA (invited), T. Majima: 2008 KOREA-JAPAN Symposium on Frontier Photoscience, Jeju, Korea, Sep. 27, 2008.

Intermolecular Photoinduced Electron-Transfer of 1,8-Naphthalimides in Protic Polar Solvents (poster), *D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon and T. Majima: 2008 KOREA-JAPAN Symposium on Frontier Photoscience, Jeju, Korea, Sep. 27, 2008.

Intramolecular Excimer Formation and Photoinduced Electron Transfer Process in *bis*-1,8-Naphthalimide Dyads Depending on the Linker Length (poster), *D. W. Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon and T. Majima: 2008 KOREA-JAPAN Symposium on Frontier Photoscience, Jeju, Korea, Sep. 27, 2008.

Reversible Intramolecular Triplet-Triplet Energy Transfer in Benzophenone-*N*-methylphthalimide Dyad (poster), *S. S. Kim, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima: 2008 KOREA-JAPAN Symposium on Frontier Photoscience, Jeju, Korea, Sep. 27, 2008.

Three-dimensional Fabrication of Metal Nanoparticles in Polymer Matrix (invited), T. Majima: Langmuir Symposium in Beijing, Beijing, China, Oct. 31, 2008.

Photochemical Fabrication of 3D Metal Nanoparticles in Polymer Matrix (invited), T. Majima: 5th Asian Photochemistry Conference, Beijing, China, Nov. 1-4, 2008.

Solvent Effects on Photoinduced Electron Transfer in 1,8-Naphthalimide Dyads (poster), *D. W. Cho, U. C. Yoon, M. Fujitsuka, and T. Majima: 5th Asian Photochemistry Conference, Beijing, China, Nov. 1-4, 2008.

Inter- and/or Intramolecular Excimer and Exciplex Emission in 1,8-Naphthalimide Derivatives (poster), *D. W.

Cho, M. Fujitsuka, U. C. Yoon, and T. Majima: 5th Asian Photochemistry Conference, Beijing, China, Nov. 1-4, 2008.

Emission Mechanism of Doubly Orth-Linked Quinoxaline/Diphenylfluorene or *cis*-Stilbene/Fluorene Hybrid Compounds Based on the Transient Absorption and Emission Measurements during the Pulse Radiolysis (poster), Y. Wei, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, J.-S. Lin, *C.-T. Chen, and T. Majima: 5th Asian Photochemistry Conference, Beijing, China, Nov. 1-4, 2008.

Single Molecule Imaging of the TiO₂ Photocatalytic Reactions (invited), T. Majima: 9th Int Symp Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Application, Shanghai, China, Nov. 11, 2008.

Single-Molecule Observation of Photocatalytic Reaction in TiO₂ Nanotube: Importance of Molecular Transport through Porous Structures (poster), *K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: Osaka University Forum in San Francisco: Grobal COE Program, Bio-Environmental Chemistry, San Francisco, USA, Dec.8-11, 2008.

Bilateral Cooperation between Korea and Japan: To the Future (invited), T. Majima: International Symposium on Core University Program between Japan and Korea -New Processing and Nanostructure/Property Relationship for Multi-functional Materials - (The 21st JSPS-KOSEF CUP Seminar between Japan and Korea), Awajishima, Japan, Dec. 15, 2008.

Design of Cyclic Reaction Driven by the Two-color Two-photon Excitation (poster), M. Sakamoto, *S. S. Kim, M. Fujitsuka, T. Majima: International Symposium on Core University Program between Japan and Korea -New Processing and Nanostructure/Property Relationship for Multi-functional Materials - (The 21st JSPS-KOSEF CUP Seminar between Japan and Korea), Awajishima, Japan, Dec. 15, 2008.

Interfacial Electron Transfer Dynamics in a Single CdTe Quantum Dot-Pyromellitimide Conjugate (poster), *S.-C. Cui, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: International Symposium on Core University Program between Japan and Korea -New Processing and Nanostructure/Property Relationship for Multi-functional Materials - (The 21st JSPS-KOSEF CUP Seminar between Japan and Korea), Awajishima, Japan, Dec. 15, 2008.

Development of TiO₂ Photocatalyst: Real-Time Single Molecule Imaging of TiO₂ Photocatalytic Reactions (invited), T. Majima: The 10th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Xi'an, China, Jan. 13-16, 2009.

Single Molecule Imaging of the TiO₂ Photocatalytic Reactions (invited), T. Majima: 2009 Korea-Japan Workshop on Photocatalysis and Solar Conversion, Pohang, Korea, Jan. 20, 2009.

Interfacial Electron Transfer Process in a Single CdTe Quantum Dot-Pyromellitimide Conjugate (poster), S.-C. Cui, *T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima: The 12th SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium, Suita, Japan, Jan. 22, 2009.

Defect-Mediated Photoluminescence Dynamics of Eu³⁺-Doped TiO₂ Nanocrystals Revealed at the Single-Particle Level (poster), *T. Tachikawa, T. Ishigaki, J.-G. Li, M. Fujitsuka, and T. Majima: The 12th SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium, Suita, Japan, Jan. 22, 2009.

Real-Time Single-Molecule Imaging of the Spatial and Temporal Distribution of Reactive Oxygen Species Generated on TiO₂ Photocatalysts (poster), K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and *T. Majima: The 12th

SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium, Suita, Japan, Jan. 22, 2009.

Single-Molecule Observation of Photocatalytic Reactions in Mesoporous TiO₂ Nanotube (poster), K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and *T. Majima: The 12th SANKEN International Symposium 2007 / SANKEN Nanotechnology Symposium / SANKEN MSTEC Symposium, Suita, Japan, Jan. 22, 2009.

Development of New TiO₂ Photocatalyst (invited), T. Majima: The 1st Hanyang-Osaka Symposium on Fusion-Tech based Materials, Seoul, Korea, Feb. 27, 2009.

Approach Toward Efficient Photo-electronic Devices by Supramolecular Chemistry (invited), *M. Fujitsuka, A. Sugimoto, and T. Majima: The 1st Hanyang-Osaka Symposium on Fusion-Tech based Materials, Seoul, Korea, Feb. 27, 2009.

Real-Time Single-Molecule Imaging of the Spatial and Temporal Distribution of Reactive Oxygen Species Generated on TiO₂ Photocatalysts (invited), T. Majima: Asian Academic Seminar 2008 on "Frontiers in the Photocatalysis and Photochemistry of Advanced Materials" Kawasaki, Japan, Mar. 2-6, 2009.

Charge Transfer in DNA (invited), T. Majima: Kyudai International Symposium on Photo and Supramolecular Chemistry, Fukuoka, Japan, Mar. 7, 2009.

Poly(3-hexylthiophene) Field-Effect Transistors Fabricated by Slide-Coating Method (poster), *M. Karakawa, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, M. Oishi, R. Azumi, K. Yase: 5th International Conference on Molecular electronics and Bioelectronics (M and Be5), Miyazaki, Japan, March 15-18, 2009.

[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	2 nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008) (組織委員)
真嶋 哲朗	10 th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (組織委員)
真嶋 哲朗	Langmuir Symposium in Beijing 2008 (組織委員)
真嶋 哲朗	2009 Korea-Japan Workshop on Photocatalysis and Solar Conversion (組織委員)
真嶋 哲朗	1 st Hanyang-Osaka Symposium on Fusion-Tech based Materials' (組織委員)
真嶋 哲朗	Langmuir, American Chemical Society (Senior Editor)

[国内学会]

第 30 回光生物・光医学会	1 件
2008 年光化学討論会	8 件
第 23 回生体機能関連化学シンポジウム	1 件
第 51 回放射線化学討論会	2 件
日本化学会第 89 春季年会	7 件
第 56 回応用物理学会	1 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)
基盤研究 (S)

単位：千円

真嶋 哲朗	光機能性DNAのナノサイエンス	8,840
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	800

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

・キノヘムプロテイン・アミン脱水素酵素の生合成機構

QHNDHは、培地中の*n*-ブチルアミンやベンジルアミンなどの一級アミンを資化するために、*Paracoccus denitrificans*などのグラム陰性細菌のペリプラズムに誘導生成される。本酵素は α , β , γ -サブユニットからなるヘテロ三量体構造を有し、最も小さな γ -サブユニットは、新規キノン補酵素、システイントリプトフィルキノン（CTQ）を含有する。さらに興味深いことに、 γ -サブユニット内ではCTQを形成しているシステイン残基以外の全てのシステイン残基が、近傍のアスパラギン酸残基あるいはグルタミン酸残基のメチレン炭素原子とチオエーテル結合を形成している。このような分子内架橋は明確な二次構造含量が少ない γ -サブユニットのナノ構造維持に必要であると考えられるが、酵素機能における役割や翻訳後修飾による生成機構は未解明である。一方、QHNDH遺伝子はゲノム上でオペロンを形成していると考えられ、その第2番目と5番目のORF（ORF2とORF5）は、本酵素のどのサブユニットとも対応していない未知タンパク質をコードしている。配列比較に基づく、ORF2タンパク質は、種々の酵素活性化因子を含むラジカルSAMスーパーファミリーに属し、ORF5はセリンプロテアーゼに属すると考えられた。すでにORF2タンパク質については、チオエーテル架橋形成に果たす不可欠な役割が解明されている(*J. Biol. Chem.*, 2006, 281, 13672-13684)。

そこで、今回はORF5遺伝子の役割に着目し、ORF5遺伝子を破壊した*P. denitrificans* (Δ ORF5株)を用い、QHNDH生合成に関わるORF5タンパク質の役割を解析した。その結果、 Δ ORF2株と同様に、 Δ ORF5株でもQHNDH活性を欠失しており、*n*-ブチルアミンを唯一のC/N源として含有する最小培地において増殖することができないことがわかった。失われたQHNDH活性と最小培地における増殖能は、ORF5タンパク質発現プラスミドを Δ ORF5株に導入することによって回復させることができた。しかし、ORF5および相同を示したセリンプロテアーゼにおいて、高度に保存された反応中心残基に変異を導入したORF5発現プラスミドでは、QHNDH活性は回復されなかった。したがって、ORF5タンパク質は、セリンプロテアーゼとしてQHNDH生合成に必須の役割を果たしていることが明らかとなった。また、 Δ ORF5株において、 α -および β -サブユニットは野生株と同様にペリプラズム分画に存在していたが、 γ -サブユニットは細胞質画分に蓄積していた。そこで、この細胞質 γ -サブユニットの質量分析を行い、翻訳後修飾の状態を詳細に解析した。その結果、成熟型 γ -サブユニットとは対称的に、 Δ ORF5株の γ -サブユニットでは、チオエーテル架橋は形成されていたが、成熟型 γ -サブユニットにはないプレ配列が残存していた。このプレ配列は Δ ORF2株に由来した γ -サブユニットにおいても、その存在が見出されていた。以上の結果より、ORF5タンパク質はプレ配列の除去に関与する細胞内セリンプロテアーゼであることが判明した。

CTQ補酵素の生成機構に関しては、類似のキノン補酵素であるトリプトファントリプトフィルキノンがヘムタンパク質によってペリプラズムにおいて形成されることから、CTQもペリプラズムにおいて合成されると推定される。おそらく、ヘム分子を含む α -サブユニットが直接的に関与していると考えている。実際、QHNDHのヘムとのチオエーテル結合に関わるアミノ酸残基（C100S、C103S、C11A、C14A）、

及びヘム鉄の配位に関わるアミノ酸残基（H104A、H104M、H126A、M43A、H15A）に部位特異的変異を導入し、CTQ 生成に及ぼす影響を解析した結果、多くの変異型酵素（C100S、C11A、C14A、H104A、H104M、H126A、H15A）では、ヘムが欠失し、さらに補酵素 CTQ が形成されず、酵素活性が完全に消失していた。 α -サブユニットにヘムが存在する変異型酵素（C103S、M43A）においてのみ、活性を有し γ -サブユニットに補酵素 CTQ が検出された。これらの結果は、ヘムの存在が CTQ 生成に必須であることを示唆している。つまり、QHNDH の γ -サブユニットに含まれる CTQ 補酵素は、 α -サブユニット中のヘム依存的な酸化反応によりペリプラズムにおいて自己触媒的に生成することが裏付けられた。

・ *Streptococcus mutans* のバイオフィーム形成に関与する情報伝達タンパク質のX線結晶構造解析

二成分情報伝達系（TCS）は、センサーヒスチジンキナーゼ（HK）とレスポンスレギュレーター（RR）で構成される細菌の主要な情報伝達系である。細胞膜上に存在する HK が、外界からの環境シグナルにより活性化し、リン酸基転移によって細胞内の RR を活性化させる。活性化した RR が転写因子として働き、環境変化に適応した遺伝子制御を可能にしている。TCS は酸素欠乏や栄養枯渇などに対する応答、薬剤耐性、あるいは病原性発現など様々な現象に関与することが明らかにされている。歯のう蝕（虫歯）の原因菌、*Streptococcus mutans* では、複数の TCS がバイオフィーム形成に関与することが明らかにされている。本研究では、そのうち LiaS/LiaR（それぞれ HK と RR に対応）から成る TCS に着目した。本系の枯草菌および黄色ブドウ球菌におけるホモログは、 β ラクタム系およびグリコペプチド系抗生物質に対する耐性発現にも関与することが知られている。さらに、これらの TCS の機能を詳細に解明することは、バイオフィームの形成を阻害し、虫歯予防効果をもつ新規薬剤の開発につながる。本研究では、機能解析と薬剤開発の基礎となる LiaR タンパク質の DNA 結合ドメインの X 線結晶構造を決定した。

S. mutans UA159 株ゲノムDNAから、LiaR のC末端側DNA結合ドメイン（LiaR-C、125-215 残基）に対応する遺伝子領域をPCRにより増幅し、pET-22bベクターに挿入した。本タンパク質は、大腸菌BL21（DE3）を用いHis-tagタンパク質として過剰発現させ、Niキレートカラムと陰イオン交換カラムを用いて精製した。結晶化スクリーニングによって結晶化条件を探索し、SPRING-8 ビームラインBL44XUにおいて分解能 2.0 Å までのX線回折データを取得した（空間群： $P2_12_12_1$ 、 $a = 67.7$ 、 $b = 67.8$ 、 $c = 126.0$ Å）。*Mycobacterium tuberculosis* のRRであるDosR-DNA複合体（PDB：1zlk）をサーチモデルとし、位相は分子置換法によって決定した。構造解析の結果、非対称単位中には、ほぼ等価な4つのLiaR-C分子が含まれており、各LiaR-C分子は、短い $\alpha 1$ ヘリックスおよびそれに続く4つの α ヘリックス（ $\alpha 2$ - $\alpha 5$ ）から構成されていた（ $R = 20.1\%$ 、 $R_{\text{free}} = 23.9\%$ ）。 $\alpha 2$ - $\alpha 5$ を含んだ領域はLuxR型のhelix-turn-helix DNA結合モチーフを有していた。また、隣接する非対称単位中の分子との間において、サーチモデルとしたDosR-DNA複合体に対応する二量体相互作用が見出された。そこで、DosR-DNA複合体構造にLiaR-C二量体を重ね合わせることによって、LiaR-C二量体-DNAの結合モデルを構築した。この結合モデルより、 $\alpha 4$ ヘリックスのN末端側領域のLys179、Thr180、Lys182、Thr183、およびHis184 においてDNAの塩基と相互作用していることが推測された。これらの残基は枯草菌および黄色ブドウ球菌のホモログにおいても保存されており、おそらく、これらの残基が結合塩基配列の認識に寄与していると推測される。

・ 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指して研究を進めている。

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]

Efficient bacterial production of functional antibody fragments using a phagemid vector, H. Kuba, A. Furukawa, T. Okajima and K. Furukawa: *Protein Expr. Purif.*, 58 (2) (2008) 292-300.

Identification of ubiquitin ligase activity of RBCK1 and its inhibition by splice variant RBCK2 and protein kinase C β , K. Tatematsu, N. Yoshimoto, T. Okajima, K. Tanizawa and S. Kuroda: *J. Biol. Chem.*, 283 (17) (2008) 11575-11585.

Yeast-based fluorescence reporter assay of G protein-coupled receptor signaling for flow cytometric screening: FAR1-disruption recovers loss of episomal plasmid caused by signaling in yeast, J. Ishii, T. Tanaka, S. Matsumura, K. Tatematsu, S. Kuroda, C. Ogino, H. Fukuda and A. Kondo: *J. Biochem.*, 143 (5) (2008) 667-674.

Enigma homolog 1 scaffolds protein kinase D1 to regulate the activity of the cardiac L-type voltage-gated calcium channel, A.D. Maturana, S. Wälchli, M. Iwata, S. Ryser, J. Van Lint, M. Hoshijima, W. Schlegel, Y. Ikeda, K. Tanizawa and S. Kuroda: *Cardiovascular Res.*, 78 (3) (2008) 458-465.

Crystal structures of *Lymnaea stagnalis* AChBP in complex with neonicotinoid insecticides imidacloprid and clothianidin, T. Okajima, M. Ihara, A. Yamashita, T. Oda, K. Hirata, H. Nishiwaki, T. Morimoto, M. Akamatsu, Y. Ashikawa, S. Kuroda, R. Mega, S. Kuramitsu, D.B. Sattelle and K. Matsuda: *Invert. Neurosci.*, 8 (2) (2008) 71-81.

Further insight into the mechanism of stereoselective proton abstraction by bacterial copper amine oxidase, M. Taki, T. Murakawa, T. Nakamoto, M. Uchida, H. Hayashi, K. Tanizawa, Y. Yamamoto and T. Okajima: *Biochemistry*, 47 (29) (2008) 7726-7733.

In vivo protein delivery to human liver-derived cells using hepatitis B virus envelope pre-S region, T. Kasuya, T. Yamada, A. Uyeda, T. Matsuzaki, T. Okajima, K. Tatematsu, K. Tanizawa and S. Kuroda: *J. Biosci. Bioeng.*, 106 (1) (2008) 99-102.

In vivo delivery of bio-nanocapsules displaying L4-PHA isolectin to malignant tumors overexpressing N-acetylglucosaminyltransferase V, T. Kasuya, J. Jung, H. Kadoya, T. Matsuzaki, K. Tatematsu, T. Okajima, E. Miyoshi, K. Tanizawa and S. Kuroda: *Hum. Gene Ther.*, 19 (9) (2008) 887-895.

Response regulator YycF essential for bacterial growth: X-ray crystal structure of the DNA-binding domain and its PhoB-like DNA recognition motif, T. Okajima, A. Doi, A. Okada, Y. Gotoh, K. Tanizawa and R. Utsumi: *FEBS Lett.*, 252 (23, 24) (2008) 3434-3438.

Expression of squamous cell carcinoma antigen-1 in liver enhances the uptake of HBV envelope-derived bio-nanocapsules in transgenic rats, T. Kasuya, S. Nomura, T. Matsuzaki, J. Jung, T. Yamada, K. Tatematsu, T. Okajima, K. Tanizawa and S. Kuroda: *FEBS J.*, 275 (22) (2008) 5714-572.

[解説、総説]

トランスポーターによる多剤認識の構造的基礎、山口明人、中島良介、遺伝子医学 MOOK、12 (2009) 61-66.

[著書]

“Copper Amine Oxidases: Structure, Catalytic Mechanism and Role in Physiopathology” (G. Floris and B. Mondovi, Eds.), Chapter 3: Cofactors of Amine Oxidases: Copper Ion and Its Substitution and the 2, 4, 5-Trihydroxyphenylalanine Quinone, S. Suzuki, T. Okajima, K. Tanizawa, and M. Mure, CRC Press, New York (2009) 19-37.

“Copper Amine Oxidases: Structure, Catalytic Mechanism and Role in Physiopathology” (G. Floris and B. Mondovi, Eds.), Chapter 8: Mechanism of TPQ Biogenesis in Prokaryotic Copper Amine Oxidase, T. Okajima and K. Tanizawa, CRC Press, New York (2009) 103-118.

[国際会議]

In vivo delivery of bio-nanocapsules displaying L4-PHA isolectin to malignant tumors overexpressing N-acetylglucosaminyl-transferase V (poster), *T. Kasuya, J. Jung, H. Kadoya, T. Matsuzaki, K. Tatematsu, T. Okajima, E. Miyoshi, K. Tanizawa and S. Kuroda: 35th Annual Meeting & Exposition of the Controlled Release Society, New York, USA, July 12-16, 2008.

Direct observation of cell entry of hepatitis B virus envelope L-derived bio-nanocapsules (poster), *M. Yamada, T. Kasuya, T. Matsuzaki, K. Tanizawa and S. Kuroda: The Molecular Biology of Hepatitis B Viruses, San Diego, USA, August 17-21, 2008.

Enhancement of cellular uptake of HBV envelope L-derived bio-nanocapsules by liver-specific expression of SCCA1 in transgenic rat model (poster), *T. Kasuya, T. Matsuzaki, M. Yamada, K. Tanizawa and S. Kuroda: The Molecular Biology of Hepatitis B Viruses, San Diego, USA, August 17-21, 2008.

Analysis of the fusogenic activity of the HBV L protein utilizing bio-nanocapsule (poster), *T. Matsuzaki, Y. Sasaki, T. Kasuya, K. Tanizawa and S. Kuroda: The Molecular Biology of Hepatitis B Viruses, San Diego, USA, August 17-21, 2008.

Involvement of an iron sulfur protein and a subtilisin-like protease in the biogenesis of quinoxalohemoprotein amine dehydrogenase (invited), T. Okajima, K. Ono and *K. Tanizawa: Japan-Holland Joint Seminar on New Aspects in Enzyme Science and Biotechnology, Fukuoka, Japan, September 28-30, 2008.

X-ray crystal structure of Streptococcus mutans response regulator involved in biofilm formation (poster), *A. Tada, S. Nomura, Y. Eguchi, R. Utsumi, S. Kuroda, K. Tanizawa and T. Okajima: 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Suita, Osaka, Japan, Sept. 29-Oct. 1, 2008.

Conformational flexibility of the TPQ cofactor in bacterial copper amine oxidase (poster), *T. Okajima, S. Nakanishi, T. Murakawa, H. Hayashi and K. Tanizawa: The Second International

Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors, Athens, Georgia, USA, October 26-31, 2008.

Involvement of an iron sulfur protein and a subtilisin-like protease in the posttranslational modification of quinohemoprotein amine dehydrogenase (invited), *K. Tanizawa, K. Ono and T. Okajima: The Second International Interdisciplinary Conference on Vitamins, Coenzymes, and Biofactors, Athens, Georgia, USA, October 26-31, 2008.

Conformational Flexibility of the TPQ Cofactor in Bacterial Copper Amine Oxidase (poster), *T. Okajima, S. Nakanishi, and K. Tanizawa: 12th SANKEN International Symposium /Joint Meeting of The 7th SANKEN Nanotechnology Center Symposium/The 2nd SANKEN MSTeC Symposium/The 1st SANKEN Alliance Symposium, January 22, 2009, Suita, Osaka, JAPAN.

〔 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)
谷澤 克行	The Journal of Biochemistry (編集委員)
谷澤 克行	Journal of Nutritional Science and Vitaminology (編集委員)

〔 国内学会 〕

日本生化学会・日本分子生物学会合同大会 (BMB2008)	6 件
日本農芸化学会	4 件
第 12 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	3,380
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	3,900
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 〕

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	5,200
-------	---	----------------------------------	-------

〔 奨学寄附金 〕

谷澤 克行	ビタミン B 研究委員会	250
-------	--------------	-----

谷澤 克行

応用酵素協会

1,000

ナノシステム設計分野

客員教授 阿多 誠文 (平成 20 年 4 月 1 日～平成 20 年 6 月 30 日)

a) 概要

ナノテクノロジーのような新しい科学技術領域において、これまでのような科学技術の研究開発側から社会への一方通行の応用ではなく、その科学技術が社会に与える様々な影響を研究開発の場へフィードバックしながら進める責任ある科学技術の研究開発の方法論を検討した。また、その効率的な社会価値創造のあり方、持続可能な社会を実現する為の科学技術と社会の新しい関係のあり方を考察した。

具体的にはナノテクノロジーに対する漠然とした不信や不安の要因である様々な不確かさを科学的に明らかにしていく方策と共に、ナノテクノロジーの社会的影響に関わる課題であるナノ材料の環境や健康影響の課題、倫理・法・社会的課題への取り組みについて考え、こういった課題をナノテクノロジー産業化のなかで規格や工業標準化といった社会基盤の整備にどのように直結させるのか、パブリックエンゲージメントの課題としてどのように取り組んでいくのか、課題の整理を行った。

b) 成果

・ナノテクノロジーの社会受容に関する研究

Nanotechnology R&D and Effective Engagement of Public

Mizuki Sekiya, SoonHwa An, Saori Ishizu, Tadashi Tanabe and Masafumi Ata

4th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (INC4)

2008 年 4 月 15 日, Tokyo

Public Acceptance and Economic Effects on Nanotechnology-EHS Related Issue: Japanese Experience

SoonHwa An, Mizuki Sekiya, Saori Ishizu, Tadashi Tanabe and Masafumi Ata

APO Study Meeting on Strategic Industries: Nanotechnology

2008 年 6 月 11 日, Taipei

ナノテクノロジーと社会

関谷瑞木、安順花、石津さおり、田辺正剛、阿多誠文

SEMI Forum Japan 2008

2008 年 6 月 19 日

ナノテクノロジーの社会受容の課題;コア技術の責任ある研究開発から産業化へ

安順花、関谷瑞木、石津さおり、田辺正剛、阿多誠文

大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジーセンター講演会

大阪大学産業科学研究所

2008 年 6 月 20 日

ナノテクの標準化・社会受容への取組み ; ナノテクノロジーの標準化とは何か、なぜ社会受容の課題として標準化が必用なのか

阿多誠文

ナノ高度学際教育研究訓練プログラム、ナノテクキャリアアップ特論

大阪大学ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構

2008 年 6 月 27 日

ナノシステム設計分野

客員准教授 金澤 靖 (平成 20 年 4 月 1 日～平成 20 年 6 月 30 日)

a) 概要

コンピュータビジョンにおいて、距離計測や 3 次元形状復元等の幾何解析を正確に行うためには、事前のカメラ校正が極めて重要である。従来のカメラ校正は、内部パラメータと外部パラメータを同時に推定するものであったが実際には内部パラメータの結果しか利用しない場合も多い。しかし、画像処理による誤差は両方のパラメータによって補われるため、内部パラメータのみが必要な場合には、十分な精度が得られないという問題点があった。そこで、複数の平行光を観測することで、内部パラメータのみを安定に推定する手法を開発する。

b) 成果

まず、複数の平行光の観測として、無限遠を仮定できるシーンから抽出される特徴点を利用する。その際、複数のカメラ位置姿勢において特徴点の対応が必要となることから、ローカル特徴による画像間対応付けについての検討を行った。次に、二つの平行光を選択し、その光線間の相対角が不変であるという内部パラメータのみに依存する拘束条件を利用して推定を行う。実験においては内部パラメータが安定に求まることを示し、さらに、本手法を用いると、推定結果の誤差および入力データの縮退度を可視化することが可能であることを示した。

ナノシステム設計分野

客員教授 金子 敏明 (平成 20 年 7 月 1 日～平成 20 年 9 月 30 日)

a) 概要

アト秒・サブフェムト秒の電子線パルスは、サイズがナノメートル程度となり、物質の集団イオン化等の特異的な現象を引き起こす可能性が示唆されている。この特異的な現象の電子バンチ - 物質の相互作用モデルを構築し、理論的考察を行った。

b) 成果

・フェムト秒・アト秒電子線パルスによる物質中の阻止能および飛程の定式化と理論的考察

電子線パルスの時間幅が、フェムト秒からアト秒に達すると、電子バンチのサイズはナノメートル程度かそれ以下となる。電子バンチが数千から数万の電子を含むとすると、物質は、単一の電子ではなく集団としての電子バンチとの相互作用が支配的となる。この時、物質の集団イオン化等の特異的な現象を引き起こす可能性が示唆されており、この特異的な現象の電子バンチ - 物質の相互作用モデルを構築し、理論的考察を行った。物質に対する新しい量子ビーム照射効果の研究を行った。その結果、物質を電子ガスモデルとして、電子バンチが 1fs 程度まで圧縮されると、阻止能に集団効果が現れる事を見出した。

[原著論文]

- 1) T. Kaneko and S. Ikegami, "Average charge of MeV/atom carbon cluster ions impacted on foils", Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 258, 57-60, (2007)

ナノシステム設計分野

客員教授 秋永 広幸 (平成 20 年 10 月 1 日～平成 20 年 12 月 31 日)

a) 概要

従来の Si に替わる多彩な機能を持つ酸化物等のエキゾチックマテリアルのナノ構造（新機能界面、ナノ加工構造）形成と、そのナノエレクトロニクス素子応用に関する研究を行う。具体的には、金属酸化物界面および金属酸化物-金属界面で引き起こされる不揮発性メモリ効果（抵抗スイッチ効果、トンネル磁気抵抗効果など）に対する研究を行いその高性能化を図るとともに、これら新しいナノエレクトロニクスを、シリコンテクノロジー分野を初めとする異分野への融合を推進する研究を行う。

ナノテクノロジー・ネットワークプロジェクト（阪大複合機能ナノファウンダリ、ナノプロセッシング・パートナーシップ・プラットフォームなど）を通じたナノテクノロジーの普及およびネットワークの構築に関しても議論を行う。

b) 成果

従来のSiに替わる多彩な機能を持つ酸化物等のエキゾチックマテリアルのナノ構造（新機能界面、ナノ加工構造）形成と、そのナノエレクトロニクス素子応用に関する研究を行った。様々な機能性酸化物ナノ構造における、その電子物性の統一的理解を進めることができた。また、ナノテクノロジー・ネットワークプロジェクト（阪大複合機能ナノファウンダリ、ナノプロセッシング・パートナーシップ・プラットフォームなど）を通じたナノテクノロジーの普及およびネットワークの構築に関しても議論を行い、今後のナノテクノロジー展開とその在り方に関する共通理解を進めた。

ナノシステム設計分野

客員准教授 村上 健司 (平成 20 年 7 月 15 日～平成 20 年 10 月 14 日)

a) 概要

色素増感太陽電池は、半導体を利用した光電極、太陽光を吸収する色素、酸化還元反応のための電解質および対向電極から構成されている。ここで、対向電極には、酸化還元反応に触媒作用がある白金電極が使用されており、実用化に際してその使用量の削減が求められている。そこで、白金電極のナノ構造化による触媒作用の向上を目指し、原子間力顕微鏡(AFM)により白金層表面の構造を観察する。

b) 成果

ガラス基板上に、スパッタ法によりクロム導電層、厚さの異なる白金層を連続して堆積した。AFMを用いて表面を観察した結果、クロム層表面が多孔性であることが判明し、白金の堆積量が少ない場合には粒界の隙間に潜り込むと予想された。これに対し、クロム導電層の上にチタン耐食層を堆積した場合には多孔性は減少したが、白金の堆積状態を確認することができず、白金層の形成法を検討する必要があることが指摘された。また、関連分野の研究者・大学院生を対象に、「色素増感太陽電池の開発とナノテクノロジー」の題目でセミナーを行った。

ナノシステム設計分野

招へい教授 中許 昌美（平成 21 年 1 月 4 日～平成 21 年 3 月 31 日）

a) 概要

金属や酸化物セラミックスのナノ粒子を金属錯体の熱分解により合成し、プリントドエレクトロニクスのための各種ナノ粒子インクを合成する。銀、銅などの金属ナノ粒子や、ITO ナノ粒子の合成により得られるナノ粒子形態とキュア条件－インク特性の関係、微細組織の評価や得られる配線等の特性の最適化などを共同研究の元に進めた。

b) 成果

銀、銅などの金属ナノ粒子の合成により得られるナノ粒子形態とキュア条件－インク特性の関係、微細組織の評価や得られる配線等の特性の最適化などを共同研究の元に進めた。特に、銀塩や銅塩の還元における雰囲気制御が得られるナノ粒子の性状へ大きく影響することが指摘されたので、これらを解明する実験計画について議論を行った。

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
- ・ FEL と THZ に関する研究
- ・ 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
助教	近藤 孝文
大学院生	菅 晃一、田中 治輝、加嶋 宏章
学部学生	坪井 瑞輝
事務補佐員	寺下 美絵

a) 概要

極限量子ビームナノファブリケーションには、今まで考慮されてこなかった新しい問題が発生すると予想している。すなわち、量子ビームと呼ばれる X 線や電子線の物質に及ぼす化学的影響は、二次電子によるイオン化の影響が大部分であり、その意味では、X 線と電子線の効果はほぼ同じと考えてよい。レーザー光励起の場合、レジスト内の酸発生剤を直接的に励起し、酸を発生させる。その後熱を加えることにより連鎖反応をひきおこさせる。一方、量子ビームは、直接的に酸発生剤に作用することではなく、レジストマトリックスをイオン化する。その際、放出された電子が酸発生剤と反応し、酸が生成する。従って、量子ビームが作用した場所から離れた所に酸が生成する。この距離は、スパークとよばれる領域にほぼ等しいことが今までの研究で明らかにしてきた。この距離が大きければ、必要とする解像度が得られないことになる。例えば、30 nm ナノファブリケーションで求められる解像度の精度は約 2~3 nm であるが、一方、スパークサイズは 6 nm 程度であることがこれまでの研究により明らかになっており、このままでは、目的の解像度が得られない結果となってしまう。極限ナノファブリケーションを実現するためには、スパーク効果の問題を解決する必要がある。現在、その方法として、①スパークサイズを制御するか、②スパークサイズに影響されない反応系を開発するとの二つの方法が考えられる。これらの問題を克服するためには、時間空間反応解析を通して、量子ビーム誘起初期過程の本質を明らかにし、この問題に対応する必要がある。

本研究分野では、フェムト秒・アト秒という超短パルス電子ビーム発生の研究を行い、その極限ビームを利用した高時間分解能のパルスラジオリシスを開発および時間空間反応解析を通して、量子ビーム誘起初期過程の本質を明らかにし、微細加工の精度を決めるナノ空間における反応機構の解明を行っている。平成 20 年度は、レーザーフォトリソ RF 電子銃ライナックから発生したフェムト秒電子ビームを用いて、次世代のパルスラジオリシスとして、フェムト秒時間分解能を持つパルスラジオリシスを世界に先駆けて実現した。世界初めてパルスラジオリシスによるフェムト秒時間領域での量子ビーム誘起反応現象の測定に成功した。

b) 成果

・フェムト秒パルスラジオリシスの開発と量子ビーム誘起高速現象の解明

量子ビーム誘起作用は、イオン化から始まり、その後、電子の熱化、水和・溶媒和、ジェミネートイオン再結合などの初期反応を起こす。イオン化過程は量子ビーム照射の直後、アト秒 (10^{-18} 秒) 時間領域で引き起こされ、その後の初期反応はフェムト秒 (10^{-15} 秒) やピコ秒 (10^{-12} 秒) 時間領域で起こると考えられている。量子ビーム誘起初期過程の解明は、ナノテクノロジーにおけるナノファブリケーションの分野からの要請だけではなく、放射線化学分野やガン治療の医療応用分野からも強い要請がある。我々は、レーザーフォトリソ RF 電子銃加速器から発生したフェムト秒電子線パルスを利用して、フェムト秒時間分解能を持つパルスラジオリシス（電子線励起時間分解吸収分光法）の開発を行い、フェムト秒時間領域での量子ビーム誘起初期過程の解明を目指した研究を進めている。

本研究で開発したパルスラジオリシスシステムでは、加速器から発生したフェムト秒短パルスの電子線を試料に照射させ、電子線誘起反応・現象を、電子線パルスを同期したフェムト秒レーザー分析光パルスを用いて測定する。フェムト秒の時間分解能達成には、フェムト秒電子線パ

ルスや分析光パルスを利用するほかに、電子線パルスと分析光パルスの同期ジッターによる時間分解能の劣化、サンプル中での光の速度と電子の速度の差の違いから生じる時間分解能の劣化をフェムト秒までに抑える必要がある。電子線パルスと分析光パルスの同期時間ジッターを低減するために、電子線パルス発生と加速用の RF パワーの精密制御や室温の安定化を行い、電子線パルスと分析光パルスの同期時間ジッターによるパルスラジオリシスの時間分解能は 200fs に実現できた。サンプル中での光の速度と電子の速度の差の違いから生じる時間分解能の劣化は、電子ビームがサンプルを通り抜けるのにかかる時間と、レーザーがサンプルを通り抜けるのにかかる時間の差で表される。例えば、サンプル長 1mm の水 ($n = 1.33$) の場合、時間分解能の劣化は 1.1ps となる。フェムト秒の時間分解能を得るためには、サンプル長さが 1 mm 以下にする必要がある。従来の光吸収の測定では、電荷量が 1nC の電子ビームで 1 mm のサンプル長はほぼ測定できる限界レベルであり、サンプル長を短くして、その代わりにパルス当たりの電荷量を上げる必要がある。しかし、電荷量を上げることにより、電子線パルスの場合、空間電荷効果が大きくなり、フェムト秒の超短パルス電子ビームが生成できなくなる。そこで我々は、システムの安定化とダブルパルス測定法の利用により、光吸収強度変動による S/N の劣化を抑え、フェムト秒時間分解能を持つパルスラジオリシスを世界初めて実現した。従来のパルスラジオリシスでは、サンプル長 0.5mm 以下の光吸収が測定できないサンプルを 0.1mm まで、かつフェムト秒時間分解光吸収測定が実現できた。

本研究で開発したフェムト秒パルスラジオリシスを用いて、パルスラジオリシスでは、世界初めて水和電子の生成過程を観測することに成功した。その時、電荷量 0.1nC の電子線パルスを利用し、厚さ 0.2mm の水サンプルを用いた。分析光には、時間同期したフェムト秒 Ti:sapphire レーザー（パルス幅は 80 fs）を用い、測定波長は 800nm であった。測定結果により、パルスラジオリシスによる水和電子の生成過程は、光イオン化の場合と同じ、水和前の pre-solvated 電子（または wet electron とも呼ばれている）を経由し、生成時間は 540 フェムト秒であることがわかった。また、データ解析から、電子パルス幅（200fs）、レーザー光パルス幅（80fs）と同期時間ジッター（～200fs）によるパルスラジオリシスの時間分解能は 250fs と得られ（セル長の効果を除く）、世界最高記録となった。

・アト秒電子ビームの発生とアト秒サイエンスへの展開

アト秒電子線パルスは、パルスラジオリシス時間分解能の向上やアト秒時間領域における量子ビーム誘起現象の解明には不可欠である。アト秒電子線パルスを発生するためには、エミッタンス、空間電荷効果、磁気パルス圧縮中高次効果によるパルス幅増大の解明が必要である。特に、磁気パルス圧縮器における高次効果の補正は、アト秒電子線パルスの生成には極めて重要である。そこで、我々は、フォトカソードRF電子銃にフェムト秒レーザー照射による極低エミッタンス電子ビームを発生し、磁気パルス圧縮中高次効果については六極や八極電磁石を用いてエネルギーの違い電子が磁場中を通過するパスの差を補正する手法を考案し、アト秒電子線パルスの発生研究を行った。シミュレーションにより、フェムト秒レーザー照射によりフォトカソードRF電子銃から電荷量が0.01pCの78fsの電子線パルスを発生し、磁気パルス圧縮により最短780アト秒の電子線パルスが発生できることが分かった。

パルスラジオリシスでは、時間領域がアト秒まで短くなるに伴い、分析光パルスの生成、時間ジッターおよびサンプル中での電子線パルスと分析光パルスの速度差による時間分解能劣化の問題が生じる。我々は、電子線パルス発生と分析光パルス発生を1台の加速器で実現するダブルデッカー電子ビーム加速器を開発し、分析光レーザーを使わない、ダブルデッカー電子ビームパルスラジオリシスの研究を行っている。世界初めて、1台の加速器で上下に時間差をつけられた2つのフェムト秒電子線パルスの発生に成功し、チェレンコ放射による短パルス分析光の発生も成功した。ダブルデッカー電子線パルスの発生と加速には、隣周期又は数周期をずらしたSバンドRFを利用しているため、電子パルスと分析光の時間ジッターは電子ビーム加速のRFの位相や振幅の変動によるものとなる。従って、RFの位相や振幅の安定化により、電子パルスと分析光の時間ジッターがアト秒までに低減できると考えられる。

サンプル中での光と電子の速度差による時間分解能劣化の問題解決については、我々は、等

価速度分光法と呼ぶ全く新規の概念の測定法を世界に先駆けて考案し、アト秒パルスラジオリシスの研究を行ってきた。等価速度分光法パルスラジオリシスを示す。そこで、励起用電子線パルスと分析光パルスをサンプルの屈折率に応じた角度で入射し、同時に電子線パルスの波面を入射角度と同じの角度で回転させる。電子線パルスの回転は、加速時のエネルギー変調と磁気パルス圧縮器を通るときのパス長の制御により行われた。従って、電子線パルスと分析光パルスをサンプル中に常に時間的に一致し、サンプル中での光と電子の速度差による時間分解能の劣化を完全に無くすることができる。以上の成果を活用することにより、超短時間分解能かつ大強度吸収信号を得ることができ、次世代のサブフェムト秒やアト秒の光吸収時間分解分光が実現可能となる。サブフェムト秒やアト秒パルスラジオリシス法により、次世代極限量子ビームナノファブリケーションの研究につなげることを示唆する。量子ビーム誘起現象のフェムト秒・アト秒時間領域における直接的な実時間追跡が実現でき、ナノテクノロジーや材料科学における大きなインパクトを与えると共に、量子効果や不確定性原理が顕著になる初めての時間領域に到達することになり、新しい発見とその応用に道を拓く。

[原著論文]

Dynamic Optical Modulation of an Electron Beam on a Photocathode RF Gun: Toward Intensity-Modulated Radiation Therapy (IMRT), T. Kondoh, H. Kashima, J. Yang, Y. Yoshida, S. Tagawa: Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 1142–1147.

Effects of emittance and space-charge in femtosecond bunch compression, K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida: Nucl. Instrum. Methods A, 597 (2008) 126–131.

Reactions of Solvated Electrons with Imidazolium Cations in Ionic Liquids, K. Takahashi, T. Sato, Y. Katsumura, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, R. Katoh: Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 1239–1243.

Molar Absorption Coefficient and Radiolytic Yield of Solvated Electrons in Diethylmethyl(2-methoxy)ammonium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquid, A. Asano, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, R. Nagaishi, K. Takahashi, Y. Yoshida: Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 1244–1247.

Picosecond Pulse Radiolysis: Dynamics of Solvated Electrons in Ionic Liquid and Geminate Ion Recombination in Liquid Alkanes, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, R. Nagaishi, M. Taguchi, K. Takahashi, R. Katoh, S. V. Anishchik, Y. Yoshida, S. Tagawa: Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 1233–1238.

Study on the Reaction of Chlorophenols in Room Temperature Ionic Liquids with Ionizing Radiation, A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, K. Hirota: Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 1253–1257.

xtension of the Heavy Ion Beam Pulse Radiolysis Using Scintillators, T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Yoshida, H. Shibata, S. Kurashima, M. Taguchi and K. Hirota: JAEA-Review, 55 (2008) 158.

[国際会議]

Spatial Resolution and Contrast of the Intensity Modulated Electron Beam by the Photocathode RF Gun for the Radiation Therapy (poster), T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, H. Kashima, K. Kan, K. Norizawa, A. Ogata, S. Tagawa: The 11th European Particle Accelerator Conference(EPAC'08), Genoa, Italy, June 23-27, 2008.

Femtosecond Photocathode Electron Source (poster), J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, K. Tanimura, Y. Yoshida, J. Urakawa: The 11th European Particle Accelerator Conference(EPAC'08), Genoa, Italy, June 23-27, 2008.

Collective Ionization by Attosecond Electron Bunches (poster), A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida: The 11th European Particle Accelerator Conference(EPAC'08), Genoa, Italy, June 23-27, 2008.

Pulse Radiolysis Study of Ion-Species Effects on the Solvated Electrons in Alkyl Ammonium Ionic Liquids, T. Kondoh, A. Asano, J. Yang, K. Norizawa, K. Takahashi, M. Taguchi, R. Nagaishi, R. Katoh, Y. Yoshida: The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda, Tokyo, Japan, Aug. 29-Sep. 1, 2008.

Breaking Time-Resolution Limits in Pulse Radiolysis, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, S. Tagawa: The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda, Tokyo, Japan, Aug. 29-Sep. 1, 2008.

Pulse Radiolysis Study of Trapped Electron in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal (poster), K. Norizawa, T. Kondoh, J. Yang, A. Ogata, Y. Yoshida: The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda, Tokyo, Japan, Aug. 29-Sep. 1, 2008.

Observation of Optical Reflection Change due to Electron Pulse Irradiation in GaAs for Femtosecond Electron Pulse Measurement (poster), K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida: The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda, Tokyo, Japan, Aug. 29-Sep. 1, 2008.

Development of Heavy Ion Beam Pulse Radiolysis in a Single Ion Nano-track (poster), T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Yoshida, K. Norizawa, H. Shibata, M. Taguchi, S. Kurashima, T. Kojima and K. Hirota: The 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Sep. 29-Oct. 1, 2008.

Study of Electron-induced Ultrafast Phenomena in GaAs for Femtosecond Electron Measurement (poster), K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida: The 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Sep. 29-Oct. 1, 2008.

Femtosecond Pulse Radiolysis for Study of Nanofabrication Process (poster), J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida: The 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Sep. 29-Oct. 1, 2008.

Femtosecond reaction analysis based on a femtosecond electron beam and a femtosecond laser light (poster), J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida: The 12th Sanken International Symposium, Jan. 22, 2009.

Optical Modulation of Electron Beam by Digital Micromirror Device for Radiation Therapy based on Photocathode RF Gun (poster), T. Kondoh, H. Kashima, J. Yang, K. Kan, K. Norizawa, A. Ogata, Y. Yoshida, S. Tagawa: The 12th Sanken International Symposium, Jan. 22, 2009.

Optical Absorption Spectrum of Hydrated Electron in MgSO_4 Aqueous Solution (poster), K. Norizawa, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida: The 12th Sanken International Symposium, Jan. 22, 2009.

Femtosecond electron source and its applications (invited), J. Yang: The 4th workshop on electron beam applications, Dwajeon, Korea, Mar. 13, 2009.

[解説、総説]

フェムト秒・アト秒量子ビーム利用, 吉田陽一、生産と技術、61 [2] (2009) 1-4

[国内学会]

日本物理学会	2 件
日本放射線化学会	4 件
日本加速器学会	4 件
日本原子力学会	2 件

高周波電子銃研究会	4 件
第 3 回高崎量子応用研究シンポジウム	1 件

[取得学位]

博士（工学）	
菅 晃一	フェムト秒・アト秒電子線パルス発生に関する研究
修士（工学）	
田中 治輝	フェムト秒パルスラジオリシスによる放射線化学初期過程の研究
加嶋 宏章	放射線ガン治療のための電子ビームの高速・高解像度光学変調

[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	10,790
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	2,210

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

・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、 α -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 α -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、 α -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。通常の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、特に低エネルギー電子の運動量評価では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試みている。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5インチのBaF₂とBGOのシンチレータを設置し、位置検出型のフォトマルと組み合わせ、時間情報、角度情報を同時に取ることにし、特に γ 線の入射位置に関してはBaF₂の方が分解能の点でBGOに劣るため、条件的に厳しいBaF₂について、前年度は数値計算を用いてその厚さを決定した。本年度は実際に角相関型のAMOCで陽電子寿命、角相関が検出できるかの確認を試みた。テストは径が2インチ、厚さ1インチのBaF₂シンチレータの側面にフォトマルを設置し、これからの信号をストップ信号とし、通常使っているスタート用のフォトマルと組み合わせ、陽電子寿命スペクトルがとれるかを確認した。実際側面に設置したフォトマルからの信号レベルは、背面がもう位置検出用シンチレータ用に開口しており、この面からの散乱光を検出する効率が激減したため小さく、そのままでは消滅 γ 線を識別するための選別用ディスクリミネーターの閾値設定を使うことはできなかった。そこでアンプを製作しこれを介することで寿命スペクトルを測定することはできたが、それでもまだ計数効率は低く、スペクトルから判断した時間分解能は満足できるものではなく、今後さらに検討を進める必要がある。一方、BGOの5インチのシンチレータを使って、位置情報の検出を行った。 γ 線の入射位置による差異は検出できたが、分解能の測定には至っていないので、今後詳細に調べる予定である。

・陽電子を用いた固体高分子形燃料電池の劣化解析

本研究では陽電子消滅法を用いて燃料電池にも使われる電解質膜の構造評価、劣化の評価を行うことを目的としている。これまでの陽電子を用いた電解質膜の研究では、自由体積空孔径の評価が特に重視されてきたが、本研究では特にAMOC法や2光子消滅 γ 線を同時測定するCDB法等を用いて陽電子の消滅過程を調べることで、空隙の大きさだけでなく官能基近傍の電子状態の変化も調べている。これまで電解質膜の劣化に伴う、プロトン伝導度の低下と陽電子消滅に関連しているパラメータの関係を調べるため、代表的な電解質膜であるNafion[®]-117に対し γ 線照射を行い、その線量依存性を陽電子を用いて調べてきた結果、ポジトロニウム寿命における変化は顕著ではなく、Sパラメータで表わされる消滅 γ 線のドップラー幅に線量依存性が見られた。一方、 γ 線照射したNafion-117に対し、FTIR測定、ESR測定、イオン交換容量測定なども行い、 γ 線照射に伴うNafion-117の物性変化を調べてきた。電解質膜で起こる実際の劣化過程を調べるためには、 γ 線照射だけでなく、熱的劣化やヒドロキシラジカルによる劣化等も考慮する必要がある。本研究は工学研究科環境エネルギー工学専攻西嶋研究室との共同研究であり、本年度もNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）からの支援も受けて行った。以下に本年度の成果を示す。

実際の燃料電池の運転では、電解質膜内に γ 線で作られるラジカル以外にも、劣化に関係するラジカルや不純物の混入等が考えられるため、本年度は電解質膜の劣化試験でよく用いられているフェントン試験を行ったNafion-117、熱負荷をかけたときのNafion-117等についても、プロトン伝導度とSパラメータとの相関を調べた。実験に用いたNafion-117は、買ったままのもの、前処理したもの、8ヶ月経過したものにそれぞれ γ 線照射したもの、また前処理したものに熱を加えたもの、フェントン試験を行ったものである。 γ 線照射した試料では、いずれの場合にも0.1 kGyでプロトン伝導度は最小となり、Sパラメータは最大となり、吸収線量の増大に伴い、プロトン伝導度は増大し、Sパラメータは減少する傾向を示し、これらはほぼ直線的な相関をもつことがわかった。ここで注目すべきはこの直線の傾斜がそれぞれの試料で異なっていることである。1000 kGyの試料については、直線から明らかに外れていたことから、物性に大きな変化が現れたことが推察された。この様な違いは他の電気化学的な研究結果からも示唆されており、詳細は現在考察中である。一方、熱処理した試料については50℃から120℃まで、温度上昇と共にプロトン伝導度は減少し、Sパラメータは増加した。ここでもプロトン伝導度とSパラメータとの直線的な相関が見て取れる。しかし、140℃ではそれまでの直線性から大きく外れて、プロトン伝導度は減少したが、Sパラメータは逆に減少する結果となった。これも高分子骨格構造の著しい変化に対応していると考えられ、ここではそれまでのクラスター構造が消失していく過程を表している可能性が考えられる。これらの結果から、陽電子消滅法は劣化初期過程でも敏感にプロトン伝導度の変化に反応し、異なる劣化過程でプロトン伝導度とSパラメータとは異なる相関（異なる勾配）を示すことがわかった。これはプロトン伝導度の低下につながる劣化は単一の過程で起こっているわけではなく、損傷が現れる場所、言い換えれば化学結合の変化する場所が複数存在していることを示唆している。このように陽電子消滅法により、劣化の種類が分類できる可能性が示されたことから、陽電子消滅法が劣化解析に有効な手法となりうることがわかった。

〔 原著論文 〕

Interlaboratory comparison of positron annihilation lifetime measurements for synthetic fused silica and polycarbonate, K. Ito, T. Oka, Y. Kobayashi, Y. Shirai, K. Wada, M. Matsumoto, M. Fujinami, T. Hirade, Y. Honda, H. Hosomi, Y. Nagai, K. Inoue, H. Saito, K. Sakaki, K. Sato, A. Shimazu, A. Uedono: J. Appl. Phys., 104 (2) (2008) 026102 1-3.

Radiation chemical yield for loss of carbonate ester bonds in PADC films exposed to gamma ray, Y. Mori, T. Ikeda, T. Yamauchi, A. Sakamoto, H. Chikada, Y. Honda, K. Oda: Radiation Measurements, 44 (2) (2009) 211-213.

〔 国際会議 〕

Analysis of Radiation Induced Phenomena in a Polymer Electrolyte Membrane with Positron Annihilation Technique (poster), Y. Honda, N. Kimura, P. K. Pujari, G. Isoyama, S. Tagawa, H. Miyauchi, Y. Shibahara, H. S. Sodaye, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima: 9th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, May. 11-15, 2008, Wuhan, China.

Development of A New Detection System Using Positron (poster), Y. Honda, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa, H. S. Sodaye, Y. Shibahara, Y. Akiyama, S. Nishijima: 12th SANKEN International Symposium, Jan. 22, 2009, Osaka, Japan.

Application of coincidence Doppler broadening technique for polymer electrolyte membrane (poster), Y. Shibahara, H. S. Sodaye, Y. Miyauchi, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Y. Honda, N. Kimura, G. Isoyama, S. Tagawa: The 15th International Conference on Positron Annihilation, Jan. 18-23, 2009, Kolkata, India.

Aging Phenomenon in Nafion-117 Probed by Positron Annihilation Spectroscopy (poster), H. S. Sodaye, Y. Shibahara, H. Miyauchi, Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Y. Honda, N. Kimura, P. K. Pujari, G. Isoyama, S. Tagawa: The 15th International Conference on Positron Annihilation, Jan. 18-23, 2009, Kolkata, India.

[国内学会]

日本原子力学会

1 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)

単位：千円

基盤研究 (C) 陽電子による高分子電解質膜の性能評価

菅田 義英

910

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。特に、 C_{37} パラメーターと酸の収率が相関することおよび高分子主鎖中のホール移動を明らかにした。

・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、ナノスケールのレジスト表面ラフネス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中の PAG のナノ分布を解明した。

[原著論文]

Line edge roughness after development in a positive-tone chemically amplified resist of post-optical lithography investigated by Monte Carlo simulation and dissolution model, A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, and M. J. Leeson: Nanotechnology, 19 (2008) 015705.

Point Spread Function for the Calculation of Acid Distribution in Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography, T. Kozawa, A. Saeki, and S. Tagawa: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 027001.

Dependence of Acid Generation Efficiency on Molecular Structures of AcidGenerators upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation, R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 027004.

Enhancement of Acid Production in Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet Lithography, H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. Yukawa, M. Sato, and J. Onodera: Jpn. J. Appl. Phys., 1 (2008) 047001.

Difference in Reaction Schemes in Photolysis of Triphenylsulfonium Salts between 248 nm and Dry/Wet 193 nm Resists, Y. Matsui, H. Sugawara, S. Seki, T. Kozawa, S. Tagawa, and T. Itani: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 047001.

Resolution degradation caused by multispur effect in chemically amplified extreme ultraviolet resist, T. Kozawa, S. Tagawa, and M. Shell: J. Appl. Phys., 103 (2008) 084306.

Relationship between Sensitivities of Chemically Amplified Resist Based on Adamantane Derivatives upon Exposure to ArF Excimer Laser, K. Furukawa, T. Kozawa, S. Seki, and S. Tagawa: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 067001.

X-ray reflectivity study on depth profile of acid generator distribution in chemically amplified resists, T. Fukuyama, T. Kozawa, S. Tagawa, R. Takasu, H. Yukawa, M. Sato, J. Onodera, I. Hirosawa, T. Koganesawa, and K. Horie: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 065004.

Feasibility Study of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists for 22 nm Fabrication, T. Kozawa, K. Okamoto, J. Nakamura, and S. Tagawa: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 067012.

Feasibility Study of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists for 22 nm Fabrication, T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, and T. Itani: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 4465-4468.

Effects of Rate Constant for Deprotection on Latent Image Formation in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, and T. Itani: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 4926-4931.

Study of the Reaction of Acid Generators with Epithermal and Thermalized Electrons, K. Natsuda, T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 4932-4935.

Impact of nonconstant diffusion coefficient on latent image quality in 22 nm fabrication using extreme ultraviolet lithography, T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, and T. Itani: J. Photopolym. Sci. Technol., 21 (2008) 421-427.

Quencher Effects at 22 nm Pattern Formation in Chemically Amplified Resists, T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, and T. Itani: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 5404-5408.

Simulation of amine concentration dependence on line edge roughness after development in electron beam lithography, A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, and M. J. Leeson: J. Appl. Phys., 104 (2008) 024303.

Formation of Intramolecular Poly(4-hydroxystyrene) Dimer Radical Cation, K. Okamoto, T. Kozawa, K. Natsuda, S. Seki, and S. Tagawa: J. Phys. Chem. B, 112 (2008) 9275-9280.

Theoretically Study on the Dependence of Acid Distribution on Material Properties of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, T. Kozawa, S. Tagawa, and M. Shell: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 6288-6292.

Difference between Acid Generation Mechanism in Poly(hydroxystyrene)-and Polyacrylate-Based Chemically Amplified Resists upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation, R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, D. Shimizu, T. Kai, and T. Shimokawa: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 7125-7127.

Theoretically Study on Difference between Image Quality Formed in Low- and High-Activation-Energy Chemically Amplified Resists, T. Kozawa, and S. Tagawa: Appl. Phys. Express, 1 (2008) 107001.

Side Wall Degradation of Chemically Amplified Resists Based on Poly(4-hydroxystyrene) for Extreme Ultraviolet Lithography, T. Kozawa and S. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 7822-7826.

High-Absorption Resist Process for Extreme Ultraviolet Lithography, T. Kozawa and S. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 8354-8359.

Effects of Polymer Interference during Acid Generation on Latent Image Quality of Extreme Ultraviolet Resists, T. Kozawa and S. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 8328-8332.

Latent image formation in chemically amplified extreme ultraviolet resists with low activation energy for deprotection reaction, T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, and T. Itani: J. Vac. Sci. Technol. B, 26 (2008) 2257-2260.

Dissolution characteristics of chemically amplified extreme ultraviolet resist, T. Itani, K. Kaneyama, T. Kozawa, and S. Tagawa: J. Vac. Sci. Technol. B, 26 (2008) 2261-2264.

[国際会議]

Chemically Amplified Molecular Resist Based on Fullerene Derivative for Nanolithography (poster), *H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Ando, K. Ohmori, M. Sato, and J. Onodera: SPIE Advanced Lithography San Jose, California, USA.

Dependence of Acid Generation Efficiency on Molecular Structure and Concentration of Acid Generator in Chemically Amplified EUV Resists (poster), *R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa: SPIE Advanced Lithography San Jose, California, USA.

Acid-base equilibrium in chemically amplified resist (poster), *K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa: SPIE Advanced Lithography San Jose, California, USA.

Base quencher effects in chemically amplified resist at sub-30-nm fabrication (poster), *T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, and T. Itani: SPIE Advanced Lithography San Jose, California, USA.

Evaluation of Admantane derivatives for chemically amplified resist-a comparison between ArF, EUV and EB exposures- (poster), K. Furukawa, S. Seki, T. Kozawa, and S. Tagawa: SPIE Advanced Lithography San Jose, California, USA.

Study on Reactivity of Halogenated Resist Polymer with Low-energy Electrons (poster), *H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Saeiki, S. Tagawa, T. Miura, H. Yukawa, and J. Onodera: 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan.

Effect of acid generator structure on its depth distribution in chemically amplified resist films Fluorine Atom on Acid Generation in Chemically Amplified EUV Resists (poster), *T. Fukuyama, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, M. Irie, T. Mimura, T. Iwai, J. Onodera, I. Hirosawa, T. Koganesawa, and K. Horie: 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan.

Effect of molecular structures of acid generators on acid generation in chemically amplified resists upon exposure to 75 keV electron beam (poster), *K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa: 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan.

Dynamics of Radical Cation of Poly(4-Hydroxystyrene) and its Complex (poster), *K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, and S. Tagawa: 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan.

Effects of Polymer Interference in Acid Generation on Latent Image Quality of Extreme Ultraviolet Resists (poster), *T. Kozawa, and S. Tagawa: 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan.

Latent image formation in chemically amplified extreme ultraviolet resists with low activation energy for deprotection reaction (poster), T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, and T. Itani: 52nd International Conf. Electron, Ion, and Photon Beam Technology & Nanofabrication, Portland, Oregon, USA.

Multispur in chemically amplified electron beam resists (poster), T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa: 52nd International Conf. Electron, Ion, and Photon Beam Technology & Nanofabrication, Portland, Oregon, USA.

Study on acid generation of acid generators in chemically amplified resists for electron beam Reactivity of Halogenated Resist Polymer with Low-energy Electrons (poster), *K. Natuda, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa: International Workshop on Molecular Information and Dynamics 2008, Taipei, Taiwan.

Nano-fabrication of Fluoropolymers using Focused Ion Beam (poster), *N. Fukutake, T. Urakawa, Y. Takasawa, T. Gowa, T. Takahashi, T. Hirano, M. Washio, A. Oshima, K. Okamoto, and S. Tagawa: Fluoropolymer 2008, Charleston, South Carolina, USA.

Dynamics of Radical Cations of Resist Model Compounds (poster), *K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, and S. Tagawa: 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, Japan.

Microfabrication of Nano-scale Pattern on Crosslinked PTFE using Focused Ion Beam (poster), *N. Fukutake, T. Urakawa, Y. Takasawa, A. Oshima, M. Washio, A. Oshima, K. Okamoto, and S. Tagawa: 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, Japan.

Plasmonic Waveguides with Wavelength Selective Function (poster), *M. Haraguchi, Y. Matsuzaki, T. Tsuzura, T. Okamoto, M. Fukui, K. Okamoto, S. Seki, and S. Tagawa: Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering.

Multispur effects in chemically amplified resists (poster), T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, and S. Tagawa: 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, Japan.

Feasibility Study on High-Sensitivity Chemically Amplified Resists by Polymer Absorption Enhancement in Extreme Ultraviolet Lithography (poster), T. Kozawa, K. Okamoto, J. Nakamura, and S. Tagawa: International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Lake Tahoe, California, USA.

Sentization mechanisms of chemically amplified resists and resist design for 22 nm node (poster), T. Kozawa and S. Tagawa: 2009 International Workshop on EUV Lithography, Oahu, Hawaii, USA.

[国際会議の組織委員、外国雑誌の編集委員]

古澤 孝弘	21st Microprocess and Nanotechnology Conference (論文委員セクションヘッド)
古澤 孝弘	2008 International Workshop on EUV Lithography (Technical Steering Committee)
古澤 孝弘	2008 International Extreme Ultraviolet Lithography (EUVL) Symposium (論文委員)
古澤 孝弘	The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008) (Executive Committee)

[国内学会]

日本放射線化学会	4 件
日本化学会	2 件
日本応用物理学界	3 件
高分子学会	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
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	27,170
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	5,980
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	99,450
-------	-----------	-----------------------------	--------

超高速ナノ構造分野

客員教授 Hossain Akther A. K. M. (平成 20 年 10 月 1 日～平成 20 年 12 月 31 日)

a) 概要

スピネルフェライトは高密度なデータ保存、磁性流体、磁気共鳴イメージ、磁気冷凍等で幅広く展開されている材料である。中でもMLCIは電気製品の中で広く使用されており、スピネルフェライトは高周波特性及び低焼結温度における優れた磁気特性からMLCI応用に有望な材料である。本研究では、多層チップインダクタ (MLCI) として有望視されているナノ粒子形状のスピネルフェライトに着目し、その磁気特性を明らかにすることを目的とする。

b) 成果

本研究では、多層チップインダクタ (MLCI) として有望視されているナノ粒子形状のスピネルフェライトに着目し、その磁気特性を明らかにすることを目的とする。ここではNi-Cu-Znフェライトを取り上げ、固相反応法により様々なナノサイズの $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を調整し、その磁気特性に及ぼす 1) ナノサイズ効果、2) Cuドーピング量の影響を系統的に検討した。

超高速ナノ構造研究分野

客員外国人研究員

尹 奎植 (平成 20 年 7 月 10 日～平成 20 年 8 月 15 日)

a) 概要

機能的リガンドとしての炭水化物があるナノ粒子は **glyconanoparticles(GNPs)**と呼ばれています。**glyconanoparticles** は **nanobiotechnology** における多機能的役割を持っています。ここで、エタノールリノール酸(液体)、ナトリウムのリノレート金属(固体の)、およびエタノール水(解決策)の 1 を使用することで(LSS 戦略)私は、銀のグルコサミン **GNPs** の軽快な製作が始めていると熱水条件の下で金属 **nanoclusters** を入手していて報告します。

b) 成果

金属コロイドは、表面で変更されたコロイド金属の中のアルカンチオール(alkanethiol)の化学吸着をさせる前に **Tween-20** の単分子層が物理吸着します。コロイド金属は、より広い範囲の **pH2** の上では安定しています。**Tween-20** が吸着された層はエチレン・グリコールによる立体相互作用を行って表面活性剤の **headgroup** でナノ粒子の不可逆凝集を防ぎます。さらに、物理吸着された金属コロイドはカルボキシルで終えられたアルカンチオールによって電子対を共有して固定します。そして、**EDC/NHS** カップリング反応で塩でバッファリングされて、末端のカルボキシル基はリン酸塩のグルコサミンの表面の側鎖アミノ基と共に接着されました。トランスグルタミナーゼ抑制を通した悪性の癌の治療のためのアクティブな目標がある化学受容器増感体として統合銀・**GNPs** が利用できます。

超高速ナノ構造分野

外国人研究員 Jan Ivanco（平成 21 年 2 月 2 日～平成 21 年 3 月 13 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。これまで、半導体デバイスの研究は、無機半導体材料を用いたものが主であったが、フレキシブルディスプレイを始めとする低コストのプラスチック半導体の商業的競争力が証明されつつある。しかしながら、分子薄膜とその界面の形成プロセスの理解はまだ不十分で、有機電子デバイスの十分な実力を引き出すためにも基礎研究は重要である。そこで、有機薄膜におけるバンドベンディングなどの電子的挙動について、研究を行った。

b) 成果

小林グループで開発した電圧印加 X 線光電子分光法を用いて、有機薄膜におけるバンドベンディングを観察した。この分析法は、外部電圧によって誘起される内核準位の XPS ピークのシフトを検出し、バンドベンディングを求めるものである。内核準位は、有機薄膜上に蒸着した金属薄膜を通過して得られる光電子のスペクトルから得られる。このため、試料の設計や準備方法の最適化が、この分析法の感度の向上の鍵となる。

まず、Si(100)ウェーハ上にフタロシアニンまたはセキシチオフェン薄膜を超高真空中で金箔上に蒸着した。これらの分子薄膜上に厚さ約 2.5 nm の SiO₂ 薄膜、さらに、マスクを間に挟んで厚さ約 2.5 nm の白金薄膜を蒸着した。白金薄膜に金電極を接続し、分子薄膜に外部電圧を印加できるようにした。有機薄膜の主元素が炭素であるので、外部電場により誘起されるシフト量の観察に用いる内核準位を C1s とした。現在も電圧印加 X 線光電子分光法を用いた測定と測定結果の分析が進行中である。

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ください。

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国際標準化
- ・ **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
- ・ ナノテクノロジーオントロジーに基づくコンテンツ管理システムの高度化
- ・ 性質と量に関するオントロジー的考察に基づくフェノタイプ記述の統合化の試み
- ・ 臨床医療オントロジー構築ためのオントロジー構築システムの高度化
- ・ 臨床医療オントロジーを用いた電子教科書システムの試作
- ・ オント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 MACHIKANNEYAMA 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 槿銖
博士研究員	酒 金婷、金 善植
技術補佐員	畑村 真理子、加賀美 宗子、濱崎 恭子
大学院学生	隈元 聖史、蔵本 雅史、和久田 大介、金 声俊、Alongheng、李 奇柱、姜 玫、 金 昌宰、桑名 貴弘、菰田 夏樹
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な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]

Physical Factors Determining Thermal Conductivities of Isotropic Conductive Adhesives, M. Inoue, H. Muta, T. Maekawa, S. Yamanaka, K. Suganuma: J. Electron. Mater., 38 (2009) 430-437.

Interfacial Reaction and Die Attach Properties of Zn-Sn High-Temperature Solders, S.J. Kim, K.S. Kim, S.S. Kim,

K. Suganuma: J. Electron. Mater., 38 (2009) 266-272.

High-temperature lead-free solders: properties and possibilities, K. Suganuma, S.J. Kim, K.S. Kim: JOM, 61 (2009) 64-71.

Synthesis and nanostructure of boron nitride nanotubes grown from iron-evaporated boron, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma: Diamond and Related Materials, 17 (2008) 1805-1807.

Room temperature sintering of Ag nanoparticles by drying solvent, D. Wakuda, K.S. Kim, K. Suganuma: Scripta Materialia, 59 (2008) 649-652.

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 (2008) 2955-2961.

Characteristics of Zn-Al-Cu Alloys for High Temperature Solder Application, S.J. Kim, K.S. Kim, S.S. Kim, C.Y. Kang, K. Suganuma: Materials Transactions, 49 (2008) 1531-1536.

Variations in polymeric structure of ferroelectric poly(vinylidene fluoride) films during annealing at various temperatures, M. Inoue, Y. Tada, K. Suganuma, H. Ishiguro: J. Applied Polymer Science, 111 (2008) 2837-2843.

Joint Strength and Microstructure for Sn-Ag-(Cu) Soldering on an Electroless Ni-Au Surface Finish by Using a Flux Containing a Cu Compound, S. Kumamoto, H. Sakurai, Y. Kukimoto, K. Suganuma: J. Electron. Mater., 37 (2008) 806-814.

Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma: J. Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008) 1228-1231.

Temperature dependence of electrical and thermal conductivities of an epoxy-based isotropic conductive adhesive, M. Inoue, H. Muta, T. Maekawa, S. Yamanaka, K. Suganuma: J. Electron. Mater., 37 (2008) 462-468.

[解説、総説]

インクジェット技術の最新動向、菅沼 克昭、電子材料、28[2] (2009) 67-73

エレクトロニクス分野の導電性接着剤技術の動向、菅沼 克昭、進藤 大輔、大塚 寛治、荻谷 義治、エレクトロニクス実装学会誌、12[1] (2009) 79-85

Printed Electronics の最先端技術動向、菅沼 克昭、コンバーテック、36[7] (2008) 29-32

インクジェット技術による製造革新、菅沼 克昭、和久田 大介、金 権銖、月刊ディスプレイ、14[6] (2008) 41-47

[著書]

「2009 プリントブルエレクトロニクス (分筆)」、第2編第16章 金属ナノ粒子インクのプリントブルエレクトロニクスへの応用、菅沼 克昭、和久田 大介、金 権銖、電子ジャーナル (株)、(2008) 89-95

[特許]

「物体検知センサ」菅沼 克昭、多田 泰徳、石黒 浩、井上 雅博、河崎 俊実、川人 康、特開 2008-190902

「 β -ケトカルボン酸銀から得られる金属銀を含む銀ペーストおよびその製造方法」山口 俊郎、畑村 真理子、菅沼 克昭、特開 2008-159535

[国際会議]

Interfacial Reaction and Thermal Cycling Reliability of Zn-Sn High Temperature Lead-Free Solders, *S.J. Kim, K.S. Kim, G. Izuta, K. Suganuma: 138th TMS Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, CA, USA, Feb.15-19, 2009.

Degradation Mechanism of Conductive Adhesive/Sn Interface under High Humidity, *S.S. Kim, K.S. Kim, S.J. Kim, K. Suganuma: 41st Annual International Symposium on Microelectronics (IMAPS 2008), Rhode Island Convention Center, Providence, Rhode Island USA, Nov. 2-6, 2008.

Reliability of die attached AlN-DBC module using Zn-Sn high temperature lead-free solders, *S.J. Kim, K.S. Kim, G. Izuta, K. Suganuma: 2nd Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC 2008), Greenwich, London, UK, September 1-4, 2008.

Degradation Mechanism of Ag-Epoxy Conductive Adhesive Joints by Heat and Humidity Exposure, *S.S. Kim, K.S. Kim, K. Suganuma, H. Tanaka: 2nd Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC 2008), Greenwich, London, UK, September 1-4, 2008.

Room Temperature Sintering Mechanism of Ag Nanoparticle Paste, *D. Wakuda, C.J. Kim, K.S. Kim, K. Suganuma: 2nd Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC 2008), Greenwich, London, UK, September 1-4, 2008.

Room Temperature Sintering of Ag Nano-scale particles with drying of the solvent, *D. Wakuda, K.S. Kim, K. Suganuma: 7th IEEE Conference on Polymers & Adhesives in Microelectronics & Photonics, Germany, August 17-20, 2008.

Developing the Stencil Printing Process for 01005 Lead-Free Assemblies, *Y.W. Lee, K.S. Kim, K. Suganuma, J.H. Kim: 2008 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP 2008), Shanghai, China, July 28-31, 2008.

Large-scale synthesis of micrometer-scale single-crystal gold nanosheets by polyol process, *J. Jiu, K. Suganuma, K.S. Kim, T. Nemoto, T. Ogawa, S. Isoda: 2008 International Materials Research Conference, Chongqing, China, June 9-12, 2008.

Electrical and thermal properties of electrically conductive adhesives using a heat-resistant epoxy binder, *M. Inoue, J. Liu: 2nd Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC 2008), Greenwich, London, UK, September 1-4, 2008.

Recent progress of thermal interface materials, *J. Liu, T. Wang, B. Carlberg, M. Inoue: 2nd Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC 2008), Greenwich, London, UK, September 1-4, 2008.

[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	5 件
日本金属学会	1 件
日本熱物性学会	1 件

[取得学位]

修士 (工学)	
姜 致	微細接続部の衝撃特性試験方法の検討及び高温鉛はんだ代替材料への適用
博士 (工学)	
金 声俊	Joining properties and joint reliability of Si die-attached joint with Zn-Sn based high temperature lead-free solders
隈元 聖史	強度向上フラックスの Ni-P/Au 電極はんだ接合メカニズム解析

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)	単位：千円
基盤研究 (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 4,940

[受託研究]

菅沼 克昭	(社) 電子情報技術産業協会	導電性接着剤実装技術に関する標準化調査	2,298
菅沼 克昭	(独) 新エネルギー・ 産業技術総合開発機構	温排水パイプに湾曲して装着可能な 熱発電モジュールの研究開発	5,937
菅沼 克昭	日本電気(株)	導電性接着剤接続技術	1,050

[奨学寄附金]

菅沼 克昭	千住金属工業(株)	4,000
菅沼 克昭	トッパンフォームズ(株)	2,000
菅沼 克昭	昭和電工(株)	2,000
菅沼 克昭	東レエンジニアリング(株)	1,000
菅沼 克昭	上村工業(株)	1,000
菅沼 克昭	日油(株)	900
菅沼 克昭	バンドー化学(株)	500
菅沼 克昭	ローム(株)	500
金 榊鉄	銅及び銅合金技術研究会	300

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、
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、大規模計算を目指し、一部のスーパーコンピュータ向けに並列化を引き続き行ったこと。また、結晶の動的な性質を解明するためのフォノン計算を従来のゾーン中心だけのものからゾーン全体へのフォノン分散を行えるように拡張した。輸送現象を扱うための第一歩として、フェルミ面の計算を改良した。

具体的応用として、

・二十面体ベースの半導体ホウ素系材料における超伝導マテリアルデザイン

ホウ素系物質は二十面体構造を持った半導体で非常に多くの結晶多形がある。この系は高压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るものであるが、これまで良質の結晶を作ることが困難とされていた。本研究では、理論からホウ素の相図を作ること、 α 相を液相から直接成長させる経路を発見した。さらに高压を利用したドーピング方法を提案して、それがLiおよびHについて有効であることを示した。

・高ドーブによる半導体の超伝導化とマテリアルデザイン

半導体は通常、超伝導を示さないが、最近母体に高ドーブすることにより、超伝導を示すことが分かって大きな話題となっている。特にダイヤモンドは強い電子—格子相互作用で高い T_c が期待されている。これにBを最初に高ドーブし超伝導を発見したのはEkimovで、彼らはそれを高温高压法で実現している。しかしそのメカニズムについてはほとんど議論されていない。第一原理計算による全エネルギー計算を拡張し有限温度、有限圧力下での化学ポテンシャルを計算することで、子の成長メカニズムを解明した。そしてそれに基づき更なる高ドーブを可能とする方法のデザインを行った。

・ Si中のCu不純物複合体の解明と発光素子デザイン

Si中のCuは非常に高速の拡散を行うが、そればかりか一部は複合体を作り、高効率発光センターとなることが知られている。しかしその複合体の実態は、この20年間Cuペアという誤った理解がなされていた。極く最近、実験的にそれはCu₄であることが示唆された。その構造を理論的に解明し、かつその形成過程に重要な示唆を与えた。その複合体形成の核には置換位置のCuが関与していることを示した。また重要な寄与として、この複合物のつくる複雑なフォトルミネッセンスの同位体分裂を初めて理論的に解明したことである。

・ Si中の格子空孔の物理とその結晶成長制御デザイン

Si中の格子空孔はヤーン・テラー歪みを引き起こすことは昔から知られていた。最近それを超音波測定により高精度に検出することができる可能性が出てきた。それが可能になると、リアルタイムでの空孔濃度測定が可能となり、より高度な結晶成長制御を目指す上で大きなインパクトを持つ。問題はこの超音波測定による、弾性定数の低温におけるソフト化という現象の解釈である。これに関しては現在、百家争鳴の議論が呼び起こされているが、我々は原子のダイナミクスという点からこれを研究し、従来、いろいろ矛盾のあった重要な問題点をいくつかを解決できた。重要な事は、従来空孔がヤーン・テラー歪みを起していることに付け加えて、対称中心をぐるぐる回転していることである。

・ 希薄磁性半導体中への格子間不純物同時ドーピング法のデザイン

希薄磁性半導体はその溶解度ギャップのために熱平衡状態では相分離を起こすため結晶成長にはMBE等の非平衡結晶成長法が採用される。ワイドギャップ半導体を母体とする希薄磁性半導体ではスピノダル分解を起こす傾向が特に強く、高い T_C を実現するために必要な濃度まで磁性イオンを母体半導体に均一に添加することは非常に難しい。今までに、希薄磁性半導体におけるスピノダル分解を抑制し、高濃度の遷移金属不純物添加により高いキュリー温度を実現する方法として、ドナー不純物の同時ドーピング法のデザインについて提案を行ってきた。例えば、GaMnAsやGaMnNの作成時にOまたはSi等のドナー不純物を同時添加することで、混合エネルギー ΔE を調整できることを示し、スピノダル分解の抑制と均一な固溶の可能性を第一原理から示した。しかし、同時添加したドーパントが、磁性イオンが誘起したホール状態を補償してしまうため磁性イオンを高濃度にドーブしたにもかかわらず、 T_C が逆に低下してしまうという問題点があった。

本年度はこの問題点を解決するため、格子間不純物を用いた同時ドーピング法をデザインした。KKR-CPA 計算パッケージ MACHIKANEYAMA2002 コードを用いて混合エネルギーを計算した結果、格子間不純物として Li, Be, B, Na, Mg, K, Ca, Cu, Ag などを同時添加すると混合エネルギーが下がることがしめされ、同時ドーピングにより Mn の溶解度を上げ高濃度の(Ga,Mn)As を作成出来るようになる。

しかし、格子間不純物もやはり T_C を下げてしまうので、格子間不純物の磁性半導体中での拡散をモンテカルロ法によりシミュレートし、結晶成長後のアニーリングでそれらを取り除くプロセスデザインが必要である。まず、シミュレーションに必要なパラメータとして、拡散の活性化エネルギー、MnとLiとの間の束縛エネルギーを、ノルム保存・ウルトラソフト擬ポテンシャル、平面波基底を用いた第一原理計算法(STATE-SENRI)によって見積もり、これらのパラメータを使い、動的モンテカルロシミュレーションおよび簡単なモデル計算からLiの(Ga, Mn)As中での拡散係数を計算した。Liの場合は、Mnとの引力がそれほど大きくなく、現実的な温度((Ga,Mn)As中でMnAsが析出する温度 580°C以下)とアニーリング時間で薄膜表面まで拡散できることが示された。この結果から、GaAsにMnとLiを同時添加することで、Mnの溶解度を増大させ、さらに結晶成長後のアニーリングで T_C を上昇させることができるというマテリアルデザインが得られた。

・ MgO ベースの遷移金属を含まない強磁性体のデザイン

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、室温でも高いスピン偏極度を保つハーフメタリック物質が必要とされている。また、近年では大きなバンドギャップを持った酸化物等で格子欠陥や典型元素不純物が誘起する強磁性が理論計算や実験により示唆され、その真偽に興味を持たれ検証が行われている。我々は酸化物ベースのハーフメタリック材料として、磁性元素 Ni, Co を添加した

MgO や、N を添加した MgO, CaO, SrO, BaO のように磁性元素を含まない強磁性体のデザインを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それらの系の電子状態とキュリー温度を評価した。

KKR-CPA法(MACHIKANEYAMA2002)を用いて電子状態と磁性原子間の交換相互作用を計算した。キュリー温度はモンテカルロシミュレーション(MCS)により評価した。窒素ドーピングMgO, CaO, SrO, BaOは磁性金属を含まないにもかかわらず強磁性状態が安定となる。このとき、スピン偏極の大部分はN原子が担っている。ハーフメタリックな状態密度を示し、スピン偏極源材料として有望な材料であると期待されるが、高い T_C のためには高濃度添加が必要であり、そのための同時ドーピング法の設計やスピノダル分解の制御が重要である。

・ IV 族半導体ベース希薄磁性半導体のマテリアルデザイン

これまで特によく調べられている希薄磁性半導体材料は III-V 族や II-VI 族化合物半導体を母体とするものであるが、既存の半導体エレクトロニクスとの整合性とその環境調和性の良さから IV 族半導体ベースのスピンエレクトロニクス材料の開発は非常に重要になると考えられる。Si, Ge ベース環境調和磁性半導体として Fe, Mn を添加した Si, Ge の磁性を KKR-CPA (MACHIKANEYAMA2002)を用いて系統的に調べた。その結果 Mn 添加 Ge で、Mn は最近接配置を避け Ge 中にドーピングされることがわかり、そのとき強磁性が安定となることが示された。また、Ge 中で Mn 間には引力的な原子対相互作用が働いていることが計算で示され、最近 Mn 添加 Ge において観測されたナノコラムの自己形成と矛盾しない結果を得た。

[原著論文]

Calculation of Fermi surface and its application to Li-doped α -boron, H. Dekura, K. Shirai, A. Yanase: J. Comput. And Theor. Nanoscience, (2008) (in press).

The stable site and diffusion of impurity Cu in Si, H. Yamaguchi, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida: J. Comput. And Theor. Nanoscience, (2008) (in press).

A new structure of Cu complex in Si, K. Shirai, H. Yamaguchi, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida: J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009) 064249(7pages).

Utilization of high pressure for synthesizing superconducting semiconductors: -analysis of Ekimov's method-, K. Shirai, H. Dekura: Phys. Status Solidi B, 246 (2009) 673-678.

Computational nano-materials design for the wide band-gap and high- T_C semiconductor spintronics, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki and V. A. Dinh: Semiconductors and Semimetals, 82 (2008) 433-454.

Materials Design of CuAlO₂-based Dilute magnetic semiconductors by First-principles calculations and Monte Carlo Simulations, H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 6488-6495.

Computational nano-materials design for II-VI compound semiconductor-based spintronics, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh and P. H. Dederichs: J. Korean Phys. Soc., 53 (2008) 1-12.

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) 014705(6pages).

[解説、総説]

「赤外光励起による半導体中の不純物拡散制御」、白井光雲、「光技術コンタクト」 46 (2008) pp. 22-29.
光技術コンタクト特集号、(財) 日本オプトメカトロニクス協会

[著書]

「高圧における固体ホウ素の性質」、(第 16 回ホウ素・ホウ化物および関連物質国際会議組織委員会編、
「ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用」) 白井光雲、(シーエムシー出版、2008)、pp. 34-48

[国際会議]

A new structure of Cu complex in Si (poster), *H. Yamaguchi, K. Shirai, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida: International Conference on Quantum Simulation and Design 2008, May 31-June 3, 2008, Tokyo, Japan.

Effect of vacancy on the elastic properties of Si (poster), *J. Ishisada, K. Shirai, A. Yanase: International Conference on Quantum Simulation and Design 2008, May 31-June 3, 2008, Tokyo, Japan.

Utilization of high pressure for synthesizing superconductivity in semiconductors: -analysis of Ekimov's method- (poster), *K. Shirai, H. Dekura: International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials (IWSDM2008), July 7-9, 2008, Tsukuba, Japan.

Cu complex in silicon and its photoluminescence, *K. Shirai, H. Yamaguchi, K. Matsukawa, A. Yanase, S. Emura: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, July 27-Aug 1, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.

An investigation of material design for gettering (poster), K. Matsukawa, *K. Shirai, H. Katayama-Yoshida: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, July 27-Aug 1, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.

Utilization of high pressure for synthesizing superconducting semiconductors (invited), *K. Shirai, H. Dekura, A. Yanase: 13th High Pressure Semiconductor Physics -HPSP13, July 22-25, 2008, Fortaleza, Ceara, Brazil.

A new doping method to semiconducting boron for superconductivity application, *K. Shirai, H. Dekura, A. Masago: 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, Sept. 7-12 2008, Matsue, Japan.

Metalization of α -boron for superconductive material (poster), *H. Dekura, K. Shirai, A. Yanase: 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, Sept. 7-12 2008, Matsue, Japan.

Possibility of defect in α -boron (poster), *H. Dekura, K. Shirai, A. Yanase: 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, Sept. 7-12 2008, Matsue, Japan.

An investigation of material design for gettering (poster), *K. Matsukawa, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida: Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME); The Joint International Meeting of 214th Meeting of the Electrochemical Society and 2008 Fall Meeting of the Electrochemical of Japan, Oct12-17, 2008, Hawaii.

Metallization of electron-phonon coupling in icosahedral α -B₁₂ and Li-doped B₁₂ (poster), *H. Dekura, N. Vast, E. Betranhandy, K. Shirai, V. Trinité: 14th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods, 8-10 Jan 2009, The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, Trieste, Italy.

MD simulation of phonon decay processes (poster), *K. Shirai, H. Dekura, J. Ishisada: 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, June 3-7, 2008, Tokyo.

Improvement of the gettering efficiency of Cu by BO Complexes (poster), *K. Shirai, K. Matukawa, N. Yamaguchi, H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken, 6th Nanotechnology Center and 1st MSTEC International Symposium, Feb. 4-5 2008, Awaji Yumebutai International Conference Center.

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

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

The effects of monovacancy on the elastic properties of Si (poster), *J. Ishisada, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida: 11th Sanken, 6th Nanotechnology Center and 1st MSTEC International Symposium, Feb. 4-5 2008, Awaji Yumebutai International Conference Center.

Electronic structure and pressure-induced transformation of graphite (poster), *N. Nakae, K. Shirai: 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium Sep.29-Oct.1 2008, Icho Kaikan, Osaka Univ.

Imperfection of α -B (poster), *H. Dekura, K. Shirai, A. Yanase: 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium Sep.29-Oct.1 2008, Icho Kaikan, Osaka Univ.

Molecular Dynamic Study of Single Lattice Vacancy in Si (poster), *J. Ishida, K. Shirai, A. Yanase: 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium Sep.29-Oct.1 2008, Icho Kaikan, Osaka Univ.

Electronic study of B-C system for superconductivity application (poster), *N. Nakae, K. Shirai, A. Yanase: The 12th SANKEN International Symposium (Joint Meeting of the 7th SANKEN Nanotechnology Center Symposium, The 2nd SANKEN MSTeC Symposium, The 1st SANKEN Alliance Symposium) Jan.22 2009, Convention Center, Osaka Univ.

Superconductivity Research on Boron Solids (poster), *K. Shirai, H. Dekura, A. Yanase: The 12th SANKEN International Symposium (Joint Meeting of the 7th SANKEN Nanotechnology Center Symposium, The 2nd SANKEN MSTeC Symposium, The 1st SANKEN Alliance Symposium) Jan. 22 2009, Convention Center, Osaka Univ.

Molecular Dynamic Study of Single Lattice Vacancy in Si (poster), *J. Ishisada, K. Shirai: The 12th SANKEN International Symposium (Joint Meeting of the 7th SANKEN Nanotechnology Center Symposium, The 2nd SANKEN MSTeC Symposium, The 1st SANKEN Alliance Symposium) Jan. 22 2009, Convention Center, Osaka Univ.

First-Principles study on Electronic Structure of Co-doped TiO₂ (rutile) within Self-Interaction-Corrected LDA (poster), *H. Kizaki, M. Toyoda, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida: International Conference on Quantum Simulation and Design 2008, June 1, 2008, Tokyo, Japan.

A theoretical study of codoping with Li interstitials in Mn-doped GaAs (poster), *Lars Bergqvist, Kazunori Sato, Peter Heinz Dederichs and Hiroshi Katayama-Yoshida: International Conference on Quantum Simulation and

Design 2008, June 1, 2008, Tokyo, Japan.

Design of Colossal Solubility of Magnetic Impurities for Semiconductor Spintronics by Co-doping method (poster), *T. Fukushima, K. Sato and H. Katayama-Yoshida: International Conference on Quantum Simulation and Design 2008, June 1, 2008, Tokyo, Japan.

Design of dilute magnetic semiconductors with room temperature ferromagnetism by controlling spinodal decomposition (poster), *K. Sato, T. Fukushima and H. Katayama-Yoshida: International Conference on Quantum Simulation and Design 2008, June 1, 2008, Tokyo, Japan.

First principle study on the half-metallic ferromagnetism in half-heusler alloys XMnSi (poster), *Van An Dinh, Kazunori Sato, and Hiroshi Katayama-Yoshida: International Conference on Quantum Simulation and Design 2008, June 1, 2008, Tokyo, Japan.

Design of dilute magnetic semiconductors with room temperature ferromagnetism by controlling spinodal decomposition (poster), *K. Sato, T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida: The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, June 4, 2008, Tokyo, Japan.

Design of Dilute Magnetic Semiconductors with room Temperature Ferromagnetism by Controlling Spinodal Decomposition (poster), *K.Sato, T. Fukushima, and H.K.-Yoshida: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, July 29, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.

First Principle Prediction of Half-Metallicity and Ferromagnetism above room Temperature in Half-Heusler Alloys (poster), *V.A. Dinh, K. Sato, and H.K.-Yoshida: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, July 29, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.

Design of Colossal Solubility of Magnetic Impurities for Semiconductor Spintronics by Co-Doping Method (poster), *T. Fukushima, K. Sato, and H.K.-Yoshida: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, July 29, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.

Design of High Solubility of Magnetic Impurities for Semiconductor Spintronics by Co-doping Method (poster), *T. Fukushima, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, Aug 4, 2008, Iguacu, Brazil.

Design of Dilute Magnetic Semiconductors by Controlling Spinodal Decomposition (poster), *K. Sato, T. Fukushima, and H. Katayama-Yoshida: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, Aug 4, 2008, Iguacu, Brazil.

First Principle Study of Spinodal Decomposition Thermodynamics in Half-heusler Alloys (poster), *V. A. Dinh, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, Aug 4, 2008, Iguacu, Brazil.

Ab-initio Electronic Structure Calculations of (Ti,Co)O₂ Within Self-interaction-corrected LDA (poster), *H. Kizaki, M. Toyoda, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, Aug 4, 2008, Iguacu, Brazil.

Computational Nano-materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics (invited), *H. Katayama-Yoshida: Joint European Magnetic Symposia, Sep 19, 2008, Trinity College Dublin, Ireland.

First-Principles Calculations of Electronic Structure on(Ti,Co)O within Self-Interaction-Corrected LDA, *H. Kizaki, M. Toyoda, K. Sato, H. Katayama-Yoshida: 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides, Oct 22, 2008, Crete .Greece.

Control of spinodal decomposition in dilute magnetic semiconductors and computational materials design for semiconductor spintronics (invited), *K. Sato: Computational Magnetism and Spintronics International Workshop, Nov 7, 2008, Dresden. Germany.

First-Principles Calculations of Electronic Structure on(Ti,Co)O within Self-Interaction-Corrected LDA, *H. Kizaki, M. Toyoda, K. Sato, H. Katayama-Yoshida: 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides, Oct 22, 2008, Crete. Greece.

Control of spinodal decomposition in dilute magnetic semiconductors and computational materials design for semiconductor spintronics (invited), *K. Sato: Computational Magnetism and Spintronics International Workshop, Nov 7, 2008, Dresden. Germany.

[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）

[国内学会]

日本物理学会	12 件
応用物理学会	4 件

[取得学位]

修士（工学）	
石定 惇	シリコン中の単一原子空孔がもたらす弾性的性質への影響の理論的考察
原田 邦彦	第一原理計算による環境調和性スピントロニクスのマテリアルデザイン
修士（理学）	
藤井 将	同時ドーピングによる高温強磁性半導体のマテリアルデザイン

[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	10,800
白井 光雲	二十面体構造のホウ素系物質による超伝導探索	1,300
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	1,690

[受託研究]

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	18,000
-------	--	---	--------

[奨学寄附金]

出倉 春彦

村田財団

海外派遣助成金

350

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（平成 20 年 8 月 1 日より准教授）

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。

また、これらの研究より得られた知見に基づき、医療、ゲノム、サステナビリティ学など多彩な分野におけるオントロジーの構築および、その応用システムの開発も行っている。

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、洗練したナノテクノロジーインデックスオントロジーを用いた検索システムを試作し、その有用性を確認した。

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。

・臨床医学オントロジーの開発

近年、医療現場の高度情報化に伴い、多量に蓄積された多種多様な電子情報の多目的な高度情報処理に関心が払われつつある。これを実現にするためには、医療データに含まれる語彙の標準化やコード化だけでなく、それら用語の概念レベルの定義と、各概念間の意味的な関係性を含む医療知識の体系化が必要とされている。このような背景のもと、情報や知識を蓄積・共有・創発するための知識基盤の基盤となる臨床医療オントロジーの構築が進められている。このような背景のもと、我々は臨床医療オントロジーの構築に向けて、オントロジー工学の基礎理論に基づいた考察を進めてきた。

本研究では臨床医学オントロジー構築に向けて、特に重要な基盤知識の 1 つである疾患概念及び疾患知識の記述に必要となる人体構造知識に関して基礎的考察を行い、これらの上位概念を中心とした臨床医学オントロジーを構築した。本オントロジーの特徴は、疾患および人体構造の本質を捉えた汎用的な概念を導入し、それらの概念をコンテキストに応じて適宜特殊化して各疾患や人体構造を定義している点にある。これにより、複雑な医療知識の一貫性を持った体系化が可能となり、さらに、1 つのオント

ロジー必要に応じて様々な視点から見た知識の体系を動的に生成することができる。今年度は、疾患および人体構造の上位概念構造を整備すると共に、構築した臨床医学オントロジーに基づいて医療知識を様々な視点から提示する「医療知識ナビゲーター」の開発を行った。

・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、法造で構築したオントロジー用の推論エンジンを開発し、それを用いたオントロジー整合性検証機能、編集支援機能、詳細検索機能といった「法造」の機能拡張を実施した。また、インスタンス管理問題におけるロール概念理論と identity の考察、is-a/part-of 関係の混同問題の考察、オントロジーの視点管理方法の検討など、今後のシステム拡張に向けた理論的検討を開始した。

[原著論文]

Toward Knowledge Structuring of Sustainability Science Based on Ontology Engineering, Terukazu Kumazawa, Osamu Saito, Kouji Kozaki, Takanori Matsui and Riichiro Mizoguchi: Sustainability Science, 4 (1) (2009) 99-116.

[国際会議]

Semantics of the Integrated BioMedical Database Project -A Japanese National Project-, Jun Nakaya, Saburo Sakota, Riichiro Mizoguchi, Kouji Kozaki, Kaei Hiroi, Keisuke Ido, Michio Kimura, Hiroshi Tanaka: 9th International HL7 Interoperability Conference (IHIC2008), Crete, Greece, Oct.8-11, (2008).

Toward Integration of Mouse Phenotype Information, Hiroshi Masuya and Riichiro Mizoguchi: Second Interdisciplinary Ontology Meeting, Tokyo, Japan, February 28 - March 1, (2009) 35-44.

Understanding Semantic Web Applications, Kouji Kozaki, Yusuke Hayashi, Munehiko Sasajima, Shinya Tarumi and Riichiro Mizoguchi: 3rd Asian Semantic Web Conference (ASWC 2008), LNCS 5367, February 2-5, Bangkok, Thailand, (2008) 524-539.

Instance Management Problems in the Role Model of Hozo, Kouji Kozaki, Satoshi Endo and Riichiro Mizoguchi: 10th Pacific Rim International Conference on Artificial Intelligence (PRICAI-08), LNAI 5351, December 15-19, Hanoi, Vietnam, (2008) 614-625,.

Knowledge Structuring Process of Sustainability Science based on Ontology Engineering, Terukazu Kumazawa, Takanori Matsui, Keishiro Hara, Michinori Uwasu, Yohei Yamaguchi, Yugo Yamamoto, Kouji Kozaki, Osamu Saito and Riichiro Mizoguchi: 8th International Conference on Eco Balance, December 10-12, Tokyo, Japan, (2008).

Knowledge Structuring Tool for Sustainability Science Based on Ontology Engineering, Terukazu Kumazawa, Osamu Saito, Kouji Kozaki, Takanori Matsui and Riichiro Mizoguchi: 1st International Workshop on Intelligent Systems for Environmental (Knowledge) Engineering and EcoInformatics (i-SEEK' 09), Fukuoka, Japan, March 16-19, (2009) 1138-1143.

Knowledge Structuring and an Exploration System for Global Sustainability and its Application to the Biofuel Issue, Osamu Saito, Kouji Kozaki, Takeru Hirota, Riichiro Mizoguchi: Climate Change: Global Risks, Challenges and Decisions, Copenhagen, Denmark, March 10-12, (2009).

HOZO: An ontology building environment (poster), Riichiro Mizoguchi and Kouji Kozaki: Demonstrations Program of 9th International Conference of Intelligent Tutoring Systems (ITS'08), Motreal, Canada, June 23-27, (2008) 35-36.

Development of a Conceptual Map Generation Tool for Exploring Ontologies (poster), Kouji Kozaki, Takeru Hirota and Riichiro Mizoguchi: Poster Noets of the 5th European Semantic Web Conference (ESWC 2008), Tenerife, Spain, Jun. 1-5th, (2008).

Divergent Exploration of an Ontology (poster), Takeru Hirota, Kouji Kozaki and Riichiro Mizoguchi: Poster & Demo Notes of the 7th International Semantic Web Conference (ISWC 2008), October 26-30, Karlsruhe, Germany, (2008).

[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 Journal of Web Semantics (編集委員長)
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 16 th International Conference on Computers in Education (ICCE2008) Conf. on AIED/ITS & Adaptive Learning (プログラム委員長)
溝口理一郎	The Tenth Pacific Rim International Conference on Artificial Intelligence (PRICAI-08) (プログラム委員会副委員長)
溝口理一郎	The 3 rd European Conference on Technology Enhanced Learning (EC-TEL 2008) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 9 th International Conference on Intelligent Tutoring System (ITS2008) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 9 th International Conference on Intelligent Tutoring System (ITS2008) (パネル委員長)
溝口理一郎	The 5 th European Semantic Web Conference (ESWC2008) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 2008 IEEE International Conference on Information Reuse and Integration (IEEE IRI-08) (プログラム委員)

溝口理一郎	The 17 th International World Wide Web Conference Semantic Web Track (トラックプログラム委員会委員)
溝口理一郎	ODBASE 08 : Intl. Conf. on Ontologies, DataBases, and Applications of Semantics (プログラム委員)
溝口理一郎	The 3 rd Asian Semantic Web Conference (ASWC2008) (プログラム委員)
溝口理一郎	The 7 th international semantic web conference (ISWC2008) (上級プログラム委員)
溝口理一郎	EKAU 2008 - 16th International Conference on Knowledge Engineering and Knowledge Management Knowledge Patterns (プログラム委員)
溝口理一郎	Formal Ontologies Meet Industry: FOMI 2008 (プログラム委員)
溝口理一郎	IIP2008 - 5th International Conference on Intelligent Information Processing (プログラム委員)
溝口理一郎	14th Collaboration Researchers' International Workshop on Groupware (プログラム委員)
溝口理一郎	The 6 th International Workshop on Applications of Semantic Web Technologies for E-Learning (SWEL'08) (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	Asian Semantic Web Conference (運営委員長)
古崎晃司	The 3 rd Asian semantic web conference (ASWC2008) (プログラム委員)
古崎晃司	The 1 st International Workshop on Intelligent Systems for Environmental (Knowledge) Engineering and EcoInformatics (i-SEEK'09) (プログラム委員)

[国内学会]

人工知能学会	7 件
医療情報学会	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
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	5,000
若手研究 (A)		
古崎 晃司	オントロジー工学に基づく知識の多次元的構造化アプリケーション開発プラットフォーム	3,510

[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	15,000
溝口 理一郎	東京大学	アジア太平洋地域を中心とする持続可能な発展のためのバイオ燃料	2,401

利用戦略に関する研究；オントロ
ジーを用いた問題の構造化と政策
立案支援ツールの開発

ナノテクノロジートランスファー分野

客員准教授 ABDEL-MOLA Mohamed Almokhtar (平成 20 年 6 月 30 日～平成 20 年 9 月 21 日)

a) 概要

磁性量子井戸層、非磁性障壁層からなる 2 重量子井戸構造はスピントロニクスデバイス、スピン依存のフォトニクスデバイスにおける基本構造として重要である。室温強磁性半導体 GaCrN と非磁性半導体 AlGaIn からなる GaCrN/AlGaIn の 2 重量子井戸構造を分子線エピタキシ (MBE) 法により作製し、それに対して、構造的評価、磁気的评价ならびに光学的評価を行い、非磁性層を介したスピントンネリングおよびそれによる光学特性、磁化特性を明らかにすることを目的とした研究を行う。

b) 成果

MBE 法で作製した 2 重量子井戸構造の表面を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、調べたところ、原子ステップが観察され、大変平坦な表面が得られたと確認した。また、X 線回折測定からサテライトピークも確認され、良好な結晶性とヘテロ界面を持つことが分かった。SQUID を用いた磁化測定から室温強磁性を示した。更に、フォトルミネッセンス測定を行い、GaIn テンプレートの発光ピークより高エネルギー側に量子井戸層の GaGdN からの発光が観察された。このピークのエネルギーは井戸の厚さが薄くなるに従って、高エネルギー側へシフトが観測された。

ナノテクノロジートランスファー分野

客員教授 金 成植 (平成 20 年 11 月 27 日～平成 21 年 2 月 27 日)

a) 概要

2 色 2 光子反応によって生じる励起ラジカルは反応性が高いが、その多くは寿命が数～数十 ns と短い
ため化学反応に応用するのは困難である。そこで、2 色 2 光子反応によって完結する還元サイクルを設
計し、還元サイクルを利用した金属ナノ構造の構築を行う。

b) 成果

・ 2 色 2 光子反応による金属ナノ構造の作成

具体的にはベンゾフェノンと *N*-メチルフタルイミドをメチレン鎖で連結した分子 (**1**) を合成した。
第 1 励起光により **1** のベンゾフェノン部位を励起し、励起三重項状態からの水素引き抜き反応によりケ
チルラジカルを生じさせる。第 2 励起光によってこのケチルラジカルを励起することで励起ケチルラジ
カルが生じ、この励起ケチルラジカルがフタルイミドを還元することでカチオンと *N*-メチルフタルイ
ミドのラジカルアニオンを生じる。カチオンは脱プロトン化によってベンゾフェノンを再生し、一方、*N*-
メチルフタルイミドのラジカルアニオンは適切な電子受容体への電子移動が起こるので *N*-メチルフタ
ルイミドにもどる。

我々はこの還元サイクルを利用して金属ナノ構造を作成することを試み、**1** を基板上に修飾して波長の
異なる 2 つの光を照射することによって金属イオンを還元し、金属ナノ構造を光化学的に作成するこ
とに成功した。

[原著論文]

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

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

- ・ 電子線照射に伴う α -FeSi₂の構造変化
- ・ 相変化光ディスクにおける記録マーク部の直接観察
- ・ 電子ビーム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
- ・ グラファイトのフェムト秒光パルス励起によるsp³結合型新規カーボンナノ構造相の創出
- ・ 半導体表面の局所的ボンド切断過程における確率共鳴効果
- ・ GaGdN ナノロッドのナノ評価
- ・ GaCrN/AlN 多重量子ディスクナノロッドのナノ評価

ナノ構造多次元評価分野

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

・電子線照射に伴う α -FeSi₂の構造変化

電子線照射に伴う α -FeSi₂の構造変化を透過電子顕微鏡法により調べた。 α -FeSi₂は c 軸方向に沿った倍周期構造を有するが、電子線照射を行うことによりこの周期構造は消失する。電子回折実験の結果、電子線照射領域では α -FeSi₂からCsCl型構造を有する準安定相へと相変態していることが明らかとなった。また、エネルギー分散型X線分光法を用いた組成分析より、電子線照射前後で組成変化はほとんど生じないことが明らかとなった。さらに、照射電子の加速電圧の上昇に伴い、変態速度が上昇することが確認された。以上の結果から、 α -FeSi₂における相変態は電子励起効果ではなく、Fe原子の弾き出しにより進行していると考えられる。ところが、本実験においてFe原子の弾き出ししきいエネルギーは9eV以下と見積もられ、この値は従来報告されている金属やセラミックス中における原子の弾き出ししきいエネルギー(20-60eV)と比較すると著しく小さい。これは弾き出されたFe原子が α -FeSi₂中に存在する欠陥サイトで安定化されることに起因すると考えられる。

[原著論文]

Low temperature thermal annealing-induced α -FeSi₂ derived phase in an amorphous Si matrix, M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, K. E. Sickafus: Appl. Phys. A, 91 (2008) 353-356.

Direct observations of thermally induced structural changes in amorphous silicon carbide, M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber: J. Appl. Phys., 104 (2008) 033503(1)-033503(3).

Electron irradiation-induced phase transformation in α -FeSi₂, M. Naito, M. Ishimaru, J. A. Valdez, K. E. Sickafus: J. Appl. Phys., 104 (2008) 073524(1)-073524(6).

Structural characterization of metastable iron silicides formed in the Fe ion implanted Si, M. Naito, M. Ishimaru: Proc. 9th Asia-Pacific Microscopy Conf., (2008) 822-823.

[解説、総説]

高ドーズ鉄イオン注入シリコンの再結晶化過程、内藤宗幸、石丸 学、あたりあ 47 (2008) 640.

[国際会議]

Formation of metastable iron silicides in the Fe implanted Si, *M. Naito, M. Ishimaru: 16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Dresden, Germany (August 31 - September 5, 2008).

Local structure analysis of metastable iron silicides formed in the Fe ion implanted Si, *M. Naito, M. Ishimaru:

7th Polish-Japan Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Warsaw, Poland (September 7-10, 2008).

Structural relaxation in amorphous SiC studied by in situ transmission electron microscopy, *M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber: 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, Jeju, Korea (November 2-7, 2008).

Structural characterization of metastable iron silicides formed in the Fe ion implanted Si, *M. Naito, M. Ishimaru: 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, Jeju, Korea (November 2-7, 2008).

Transmission electron microscopy study on electron beam irradiation induced phase transformation of niobium nitride (poster), *J. H. Won, J. A. Valdez, K. E. Sickafus, M. Ishimaru, M. Naito: Materials Research Society 2008 Fall Meeting, Boston, USA (December 1-5, 2008).

Structural changes of amorphous SiC during post-implantation thermal annealing (invited), *M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber: 16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Dresden, Germany (August 31 - September 5, 2008).

[国内学会]

日本顕微鏡学会	1 件
日本金属学会	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
若手研究(B)		
内藤 宗幸	断面 TEM による相変化光ディスク記録マーク部の直接観察とナノ構造解析	2,700

[受託研究]

内藤 宗幸	(株)日産アーク	二次電池における非晶質 Si の構造解析	1,000
-------	----------	----------------------	-------

[その他の競争的研究資金]

内藤 宗幸	(財) 風戸研究奨励会	国際会議発表研究費助成	100
-------	-------------	-------------	-----

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変化する現象は、多くの物質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・正孔注入等を励起源とし、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・電子励起による半導体表面の構造不安定性

レーザー光、低エネルギー電子線、トンネル探針からのキャリア注入等を用いた電子系の励起により誘起される半導体表面の構造不安定性を系統的に研究し、これらの電子励起が表面固有サイトでボンド切断を発生させ、最外原子層に空孔を発生させることを明らかにした。本研究グループでは、観測される現象の特徴を、合理的かつ統一的に説明する理論モデルとして、表面原子サイトへの2正孔局在に起因するボンド切断機構を提唱した。半導体表面における励起誘起構造不安定性に関する理解を更に深めるため、次に挙げる2つの研究課題を推進した。

1. 低エネルギー電子線励起による Si(111)7x7 表面原子のボンド切断機構

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線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用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。最も代表的な半導体再構成表面の一つであるSi(111)-(7x7)を対象として、低エネルギー電子線励起に対する構造的応答をSTMにより直接観測した。その結果、最上層Si原子のボンド切断が強いサイト依存性を持って発生すること、その効率が、入射電子が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、 8 ± 2 eVの閾値エネルギーを示し、14eVの位置で最大値を示すこと、を明らかにした。ボンド切断効率の閾値及び最大値を示すエネルギーは、Si結晶のプラズモン励起エネルギーにほぼ対応する。本研究の成果は、プラズモン生成によるボンド切断機構を初めて実証した結果であり、電子線励起によるナノ構造創製・制御の方法論において重要な指針を与える。

2. Si(111)7x7 表面構造の光誘起ボンド切断における確率共鳴 (stochastic resonance) 効果

電子励起による構造不安定化における動的緩和過程は、温度に支配された結晶格子系の熱揺らぎの下で進行する。格子系の熱揺らぎと2正孔局在の動的過程との相乗的相互作用の効果を明らかにするため、Si(111)7x7 表面の光励起ボンド切断効率への試料温度効果を研究した。異なる試料温度においてfs光励起した表面をSTMにより直接観察し、試料温度を300Kから500Kへ増加させることにより100倍程度の効率の増大を観測した。この結果は、格子系の熱揺らぎと光誘起ボンド切断の動的過程との間に一種の確率共鳴効果が生じていることを明確に示している。

II・グラファイト表面における光誘起構造不安定性

グラファイトは強い結合異方性を有する半金属であり、強固な炭素原子間の sp^2 共有結合により形成される原子層が、弱いファンデルワース力により積層した六方晶構造を示す。一方、同じ炭素原子から構成されるダイヤモンドは、 sp^3 型共有結合からなる絶縁性の結晶である。物性の全く異なる多様な構造形態を示すカーボン材料は、基礎的・応用的に大きな注目を集めている。本研究では、フェムト秒光励起したグラファイト表面に、直径 5nm 程度の新規ナノカーボン相が非熱的に創出されることを世界ではじめて実証した。STMによる直接観察により、生成されたナノ構造が、 sp^3 型の原子層間結合を形成していること事、この構造がダイヤモンドとグラファイトとの中間的な新規構造 '*diaphite*' である事、を明らかにした。また、*diaphite*相において局所状態密度分布を測定し、フェルミレベルを挟んで約 $\pm 0.3\text{eV}$ のエネルギー位置を中心として、2つの局所状態密度のピークを観測した。LDA法による全エネルギー計算によれば、*diaphite*相は、グラファイト相と 0.5eV 程度のエネルギー障壁により隔てられた準安定構造相であり、この大きなエネルギー障壁は、STM観察に必要な時間スケールにおいて、*diaphite*構造が安定に保持されることを十分に保障する。さらに、計算より予見された*diaphite*相の構造と状態密度分布の結果が、STM/STS測定より得られた実験結果と十分な整合性を確保していることが判明した。本研究の成果は、光学的な手法を用いて、熱的に達成できない、カーボンの新規構造相を発現させる可能性を切り開いた画期的内容である。

[原著論文]

Formation of sp^3 -bonded carbon nanostructures by femtosecond laser excitation of Graphite, J. Kanasaki, E. Inami,, K. Tanimura, H. Onishi, and K. Nasu, Physical Review Letters, 102(8), 087402-1-4 (2009).

Excitation-induced atomic desorption and structural instability of III-V compound semiconductor surfaces, K. Tanimura and J. Kanasaki, Surface Science 602(20), 3162-3171 (2008).

[国際会議]

Local bond rupture on Si surfaces induced by low-energy electron-beam excitation, J. Kanasaki, and K. Tanimura, Electron Induced Processes at Molecular Level, Low-Energy Electron Molecule Interaction, Electron Controlled Chemical Lithography, Roscoff, France, May 7-11, 2008.

Interlayer bond formation of a graphite crystal induced by femtosecond laser excitation, J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, and K. Nasu, 25th European Conference on Surface Science, Liverpool, UK, July 26-August 1, 2008.

Local bond rupture on silicon surfaces induced by low-energy electron-beam excitation, J. Kanasaki and K. Tanimura, 12th SANKEN International Symposium, 7th Nanotechnology Center International Symposium, 2nd MSTEC International Symposium, 1st SANKEN Alliance Symposium, Osaka, January 22, 2009

[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	4 件
その他	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

特別推進研究

谷村 克己

光誘起構造相転移動力学の研究

175,760

量子マテリアルデバイス機能評価分野

教授（兼任） 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。GaCrNナノロッドは、MBE法によりCrを縦型GaNナノ細線構造に添加し作製された。これまでに、STMナノ評価により、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ていることを明らかにした。今年度は、Si基板上に成長されたGaGdNナノロッドに対して評価した。GaGdNナノロッドは、高濃度のGdを相分離せずに添加させるために 550°Cとやや低い温度で成長されている。X線回折測定よりナノロッドは六方晶且つc軸に配向しており、Gd濃度が高くなるにつれて六方晶GaGdNのピークは若干低角度側へシフトしていることが分かった。これは、Gdの原子半径が 1.78 Å と Ga の 1.2 Å よりも約 1.5 倍大きいのでGd濃度が増加するにつれてGaGdNの格子定数が大きくなるためである。AGM磁力計を用いた室温磁化測定から、すべてのGaGdNナノロッドサンプルにおいてヒステリシスが観測された。また、Gd濃度が高くなるにつれて飽和磁化はわずかではあるが大きくなることが確認された。Gdセル温度 1150°Cで成長したGaGdNナノロッドにおいて最大の飽和磁化 3.7×10^{-6} emuが観測された。

・ GaN 上の Fe 薄膜のナノ評価

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。スピン偏極走査トンネル顕微鏡（SP-STM）法は、ナノスケールでのスピン注入現象を明らかにする有用な方法と期待される。これまでに、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。今年度は、SP-STM を用いて、Fe ナノドットのナノ表面観察を行った。スピン偏極トンネル電流の注入により、スピンの向きにより電流電圧特性が変化し、その特性の変化はスピン偏極に依存することが分かった。

・ GaGdN の軟 X 線 MCD 及び XAFS 評価

軟X線領域（1150–1250 eV）では、GaGdN中のGd元素に対して軟X線磁気円二色性(MCD)測定を行った。Gd原子中の 3d から 4f までの遷移によるMCD強度が非常に強く、15Kでは 30%に達した。MCD信号の温度依存性から、50-80 Kのキュリー温度を持つ強磁性相と室温以上のキュリー温度を持つ強磁性相を観察された。また、XANESのデータから、吸収スペクトルの高エネルギー側にショルダーが観察された。このショルダーはGdN、Gd₂O₃、及びGd金属のXANES信号から観察されており、ドイツのグループが理論モデルによる解析から提案したGdイオンの周りN空孔によるものと考えられる。すなわち、N空孔がキャリア（電子）を提供し、GaGdNの強磁性を強くしたと考えられる。

[原著論文]

Low temperature molecular-beam epitaxy growth of cubic GaCrN, S. Kimura, S. Emura, Y. Yamauchi, Y. K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: J. Cryst. Growth, 310 (2008) 40-46.

Large magnetization in high Gd concentration GaGdN and Si-doped GaGdN grown at low temperatures, Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: Appl. Phys. Lett., 92(6) (2008) 6062505-1 - 6062505-3.

Growth and characterization of InCrN and (In,Ga,Cr)N, S. Kimura, S. Emura, K. Tokuda, Y. Hiromura, S. Hayakawa, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: Phys. Stat. Sol. (c), 5 (6) (2008) 1532-1535.

Molecular-beam epitaxy fabrication and analysis of GaN nanorods on patterned silicon-on-insulator substrate, J.U. Seo, S. Hasegawa, and H. Asahi: Phys. Stat. Sol. (c), 5(9) (2008) 3004-3007.

Selective growth of InP on localized areas of silicon (100) substrate by molecular beam epitaxy, K. Araki, S. Hasegawa and H. Asahi: Phys. Stat. Sol. (c), 5(9) (2008) 2766-2768.

Selective growth of InP on areas ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) of silicon (100) substrate by molecular beam epitaxy, K. Araki, S. Hasegawa and H. Asahi: Proc. of the 20th Intern. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials, (2008) WeP12-1 - WeP12-4.

Studies on TlInGaAsN Double Quantum Well Structures, D. Krishnamurthy, M. Ishimaru, M. Ozasa, Y. Tanaka, S. Hasegawa, Y. Hirotsu and H. Asahi: Proc. of the 20th Intern. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials, (2008) WeP10-1 - WeP10-4.

Electronic structure of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ and Si-doping effects studied by photoemission and X-ray absorption spectroscopy, G. S. Song, M. Kobayashi, J. I. Hwang, T. Kataoka, M. Takizawa, A. Fujimori, T. Ohkouchi, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, F.-H. Chang, L. Lee, H.-J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, S. Kimura, M. Funakoshi, S. Hasegawa, and H. Asahi:, (2008) 033304-1 – 033304-4.

Local Structural Change in paramagnetic and Charge-Ordered Phase of $\text{Sn}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: an EXAFS Study, K.R. Priolkar, V. Kulkarni, P.R. Sarode, and S. Emura: J. Phys.: Condensed matter, 20 (2008) 335227 – 335231.

[解説、総説]

半導体ヘテロエピタキシーの現状と展望、朝日一、応用物理、第 77 巻、第 5 号 (2008) 489-499.

[著書]

真空と真空蒸着、朝日一、「薄膜ハンドブック」(オーム社、2008) 10-14.

[国際会議]

TlInGaAsN Novel Semiconductors and Temperature-Stable Lasing Wavelength Laser Diodes (invited), H. Asahi, S. Hasegawa, A. Fujiwara and D. Krishnamurthy: 2008 SPIE Photonics West Conference.

Selective growth of InP on areas ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) of silicon (100) substrate by molecular beam epitaxy (poster), K. Araki, S. Hasegawa and H. Asahi: 20th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Versailles, France,.

Studies on TlGaInNAs Double Quantum Well Structures (poster), D. Krishnamurthy, M. Ishimaru, M. Ozasa, Y. Tanaka, S. Hasegawa, Y. Hirotsu and H. Asahi,: 20th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Versailles, France,.

Formation of aligned CrN nano-clusters in Cr-delta-doped GaN (poster), Y. K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, Tokyo.

Crystal growth and characterization of GaCrN nanorods on Si substrate (poster), H. Tambo, S. Kimura, Y. Yamauchi, Y. Hiromura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: The 2nd International Symposium on Growth of III-Nitrides, Izu, Japan.

Effects of morphologies on field emission characteristics of GaN nanorods grown on Si by MBE (poster), J. U. Seo, S. Hasegawa, and H. Asahi: The 2nd International Symposium on Growth of III-Nitrides, Izu, Japan.

Orbital ordering on dilute Cr³⁺ ions doped in GaN (poster), S. Emura, S. Kimura, K. Tokuda, Yi-Kai Zhou, S. Hasegawa and H Asahi: 29th International Conference on Physics of Semiconductors, Brazil.

Third magnetic phase of GaGdN detected by SX-MCD (poster), M. Takahashi, Y. Hiromura, S. Emura, T. Nakamura Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H Asahi: 29th International Conference on Physics of Semiconductors, Brazil.

Structural properties of AlCrN, GaCrN and InCrN (poster), S. Kimura, K. Tokuda, Y. K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Vancouver, Canada.

MBE growth and characterization of TlGaInNAs double quantum well structures (poster), D. Krishnamurthy, M. Ozasa, Y. Tanaka, S. Hasegawa and H. Asahi: 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Vancouver,Canada.

Annealing effect in GaDyN on optical and magnetic properties (poster), Y. K. Zhou, M. Takahashi, S. Emura, S. Hasegawa, H. Asahi: 5th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Foz do Iguacu, PR, Brazil.

Magnetic properties of GaGdN studied by SQUID and SX-MCD (poster), M. Takahashi, Y.K. Zhou, S. Emura, T. Nakamura, S. Hasegawa, and H Asahi: 5th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Foz do Iguacu, PR, Brazil.

Structural properties of AlCrN, GaCrN and InCrN (poster), K. Tokuda, S. Kimura, Y. K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: XXI International Union of Crsytallography, Osaka, Japan.

Crystal growth condition dependence of local structure around Gd in GaN nanorods (poster), S. Emura, H. Kameoka, H. Tambo, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: XXI International Union of Crsytallography, Osaka, Japan.

Growth and characterization of GaN nanorods towards the application to field emitters (invited), S. Hasegawa, J.U. Seo and H. Asahi: 14th Seoul International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, Jeju Island, Korea.

SX-MCD and XAFS Analysis on GaGdN (poster), M. Takahashi, Y. Hiromura, S. Emura, T. Nakamura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa, and H. Asahi: 4th Handai Nanoscinece and Nanotechnology International Symposium, Osaka

University, Osaka.

Gd concentration dependence of local structures around Gd atoms in GaGdN nanorod (poster), H. Kameoka, S. Emura, H. Tambo, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka University, Osaka.

Growth and characterization of Fe nanostructures on GaN (poster), Y. Honda, M. Sotani, S. Hasegawa and H. Asahi: 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka University, Osaka.

Growth and characterization of transition-metal and rare-earth doped III-nitride based magnetic semiconductors for nano-spintronics (invited), H. Asahi, S. Hasegawa, S. Emura and Y.K. Zhou: 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka University, Osaka.

Influence of native silicon oxides on the growth of GaN nanorods on Si (001) (poster), S. Hasegawa, J. K. Seo, K. Uchida, H. Tambo, H. Kameoka, M. Ishimaru, and H. Asahi: International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2008), Montreux, Switzerland.

Degradation mechanisms of GaAs PHEMTs under operation in high humidity conditions (poster), T. Hisaka, H. Sasaki, Y. Nogami, K. Hosogi, N. Yoshida, J.A. del Alamo, S. Hasegawa and H. Asahi: Reliability of Compound Semiconductors (ROCS) Workshop, Monterey, California, USA.

Growth and characterization of Fe nanostructures on GaN (poster), Y. Honda, S. Hayakawa, S. Hasegawa and H. Asahi: 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, Matsue, Japan.

Ferromagnetism and Luminescence of Diluted Magnetic Semiconductors GaGdN and AlGdN (invited), S. Emura, M. Takahashi, H. Tambo, T. Nakamura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi: Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, USA.

Field emission characteristics of GaN nanorods grown on Si by MBE (poster), S. Hasegawa, J. U. Seo and H. Asahi: International Symposium on Core University Program between Japan and Korea, Awaji, Hyogo, Japan.

Magnetic properties of GaCrN nanorods (poster), Y. K. Zhou, H. Tambo, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: International Symposium on Core University Program between Japan and Korea, Awaji, Hyogo, Japan.

[国際会議の組織委員、国際雑誌の編集委員]

- 朝日 ー 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials (プログラム委員)
- 朝日 ー 20th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (国際運営委員)
- 朝日 ー 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (国際諮問委員)
- 朝日 ー Second International Symposium on Growth of III-Nitrides (国際諮問委員)
- 朝日 ー 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (プログラム委員)
- 朝日 ー International Conference on Functional Materials for Advanced Technology (国際組織委員)
- 朝日 ー 16th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (出版委員)
- 朝日 ー 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (プログラム委員)
- 朝日 ー 21st International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (国際運営委員)
- 朝日 ー Journal of Crystal Growth (編集委員)
- 朝日 ー Current Applied Physics (Editorial Board 委員)
- 朝日 ー J. Materials Science: Materials in Electronics (Editorial Board 委員)
- 朝日 ー Journal of Ceramic Processing Research (編集委員)

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	12 件
電子材料シンポジウム	1 件
PASPS シンポジウム	3 件

[科学研究費補助金]

(代表者として配分されたもの)		単位：千円
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	2,300
特定領域研究		
朝日 一	InN をベースとした長波長円偏光半導体レーザ創製に関する研究	3,900
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	2,300
(分担者として配分されたもの)		
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)	28,000

共同研究

超分子プロセス研究分野

単位：千円

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	400
真嶋 哲朗	松下電器産業株式会社	チタニアナノ構造を用いた光触媒の高活性化に関する研究	1,732
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	5,000

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	1,200
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	半導体先端テクノロジーズ(SELETE)	EUVレジストに関する研究	5,000
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)	絶縁性と高熱伝導を有する無機ナノ粒子材料の開発	10,143
菅沼 克昭	三菱電機(株)	ポスト Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだ材料の研究	4,000
菅沼 克昭	帝人(株)	塗布型セラミックナノ粒子基板の開発	850
菅沼 克昭	(株)デンソー	電子部品における導電性接着剤接合メカニズム研究	4,500
菅沼 克昭	日本アビオニクス(株)	純すずウィスカの成長性に関わる基礎評価	1,500

計算機ナノマテリアルデザイン分野

単位：千円

白井 光雲	日仏共同研究 (N. Vast, Ecole Polytech, Paris)	ホウ素系物質による超伝導探索	900
白井 光雲	〔株〕ルネサステクノロジ	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 の材料に関する知識基盤システ ムの構築	0
白井 光雲	三菱電機株式会社	第一原理計算シミュレーション方 法を用いた GaAs 半導体基板上の 被膜特性に関する研究	0

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
--------	----------	-------------------------	-------

平成20年度国内・国外客員教官

■ナノシステム設計分野(国内客員)

各種ナノマテリアルを集積したシステムデバイス(超五感センサー脳型メモリ、量子計算用素子を設計する。)

平成20年4月1日～
6月30日

客員教授
Guest Prof.

阿多 誠文
M. ATA

産業技術総合研究所

学位: 博士(理学) 九州大学 昭和62年3月

研究概要:

ナノテクノロジーのような新しい科学技術において、これまでのような科学技術の研究開発側から社会への一方通行の応用ではなく、その科学技術が社会に与える様々な影響を研究開発の場へフィードバックしながら進める責任ある科学技術の研究開発の方法論を検討した。

平成20年4月1日～
6月30日

客員准教授
Guest Assoc. Prof.

金澤 靖
Y. KANAZAWA

豊橋技術科学大学

学位: 博士(工学) 大阪大学 平成9年6月

研究概要:

超小型全方位カメラの映像モザイク処理や狭基線長ステレオにおける対応付け手法と其の演算高速化に関する基礎検討を行った。

平成20年7月1日～
9月30日

客員教授
Guest Prof.

金子 敏明
T. KANEKO

岡山理科大学

学位: 博士(理学) 早稲田大学 昭和57年6月

研究概要:「アト秒時間領域の量子ビーム照射効果」

アト秒・サブフェムト秒の電子線パルスは、サイズがナノメートル程度となり、集団イオン化等の特異的な現象を引き起こす可能性が示唆されている。この特異的な現象の電子バンチ - 物質の相互作用モデルを構築し、理論的考察を行った。物質に対する新しい量子ビーム照射効果の研究を行った。その結果、物質を電子ガスモデルとして、電子バンチが1fs程度まで圧縮されると、阻止能に集団効果が現れる事を見出した。

平成20年7月15日～
10月14日

客員准教授
Guest Assoc. Prof.

村上 健司
K. MURAKAMI

静岡大学

学位: 博士(工学) 大阪大学 昭和58年11月

研究概要:

主な研究課題:色素増感太陽電池の課題の一つであるエネルギー変換効率を向上させるために新規な光電極用半導体の開発を目的とし、色素の吸着率を大幅に増加させ且つ作製コストの大幅な削減を目指した大気中スプレー熱分解薄膜形成法によるナノ構造を有する半導体層の形成を検討した。

平成20年10月1日～
12月31日

客員教授
Guest Prof.

秋永 広幸
H. Akinaga

産業技術総合研究所

学位：工学博士 筑波大学 平成4年3月

研究課題：エキゾチックマテリアルを用いたナノエレクトロニクスに関する研究

研究概要：

従来のSiに替わる多彩な機能を持つ酸化物等のエキゾチックマテリアルのナノ構造（新機能界面、ナノ加工構造）形成と、そのナノエレクトロニクス素子応用に関する研究を行った。また、ナノテクノロジー支援プロジェクト（阪大複合機能ナノファウンダリ、ナノプロセッシング・パートナーシップ・プラットフォームなど）を通じたナノテクノロジーの普及およびネットワークの構築に関しても議論を行い、今後のナノテクノロジー展開についての在り方を議論した。

平成21年1月4日～
3月31日

客員教授
Guest Prof.

中許 昌美
M. NAKAMOTO

大阪市立工業研究所

学位：博士（工学） 大阪大学 昭和62年12月

研究概要：

金属や酸化物セラミックスのナノ粒子を金属錯体の熱分解により合成し、プリントエレクトロニクスのための各種ナノ粒子インクを合成する。銀、銅などの金属ナノ粒子や、ITOナノ粒子の合成により得られるナノ粒子形態とキュア条件－インク特性の関係、得られる配線等の特性の最適化などを共同研究の元に進めた。

■超高速ナノ構造分野(外国人客員)

極短時間パルス電子ビームを用いた反応素過程の研究とナノ構造解析への応用を行う。

平成20年7月11日～
8月15日

客員研究員
Guest Researcher

尹 奎植

韓国・
Kyungwon University

学位：博士 東京工業大学 1998年 3月

研究概要：

バイオ電池の細胞は(またbiobatteryと呼ばれる)酵素の消化によって炭水化物、蛋白質、アミノ酸または脂肪のようなエネルギー源を利用する発電素子である。この研究では、以下のような方法でより有効なグルコース電池セルの開発を目指した。

平成21年10月1日～
12月31日

客員教授
Guest Prof.

Akther Hossain

バングラディッシュ・
バングラディッシュ工科大学

学位：博士 ロンドン大学 1998年12月

研究概要：

本研究では、多層チップインダクタ(MLCI)として有望視されているナノ粒子形状のスピネルフェライトに着目し、その磁気特性を明らかにすることを目的とする。スピネルフェライトは高密度なデータ保存、磁性流体、磁気共鳴イメージ、磁気冷凍等で幅広く使用されており、スピネルフェライトは高周波特性及び低焼結温度における優れた磁気特性からMLCI応用に有望な材料である。本研究では、Ni-Cu-Znフェライトを取り上げ、その磁気特性に及ぼす
①ナノサイズ効果 ②Cuドーピング量の影響を系統的に検討した。

平成21年2月2日～
3月13日

客員研究員
Guest Researcher

Jan Ivanco

ドイツ・
Chemnitz工科大学

学位：博士 スロバキア工科大学 1996年

研究概要：

有機半導体を用いた金属-酸化物-半導体(MOS)デバイスの電気特性とその電子状態の関係を調べた。有機半導体上3nm程度の酸化膜、その上に3nm程度の白金電極を形成して、有機半導体と白金電極間にバイアス電圧を印加した状態でX線を入射して有機半導体から放出される光電子を観測できるMOS構造を形成する。
バイアス電圧を印加した状態でXPSスペクトルを観測することによって、界面に存在する有機半導体バンドギャップ内の電子状態(界面準位)の状態密度のエネルギー分布を求める。界面準位のエネルギー状態や状態密度と、電気容量-電圧特性や電流-電圧特性等の電気的特性との関係を解明する。また、界面の微視的構造と界面準位、電気特性との関係を調べる。さらに、界面制御によって、有機半導体MOSデバイスの高性能化を目指した。

■ナノテクノロジー・トランスファー分野(外国人客員)

ナノテクノロジーに関する開発研究成果を産業界に技術移転し、新産業を創製する。

平成19年7月1日

～9月30日

客員准教授

Guest Assoc. Prof.

ABDEL-MOLA Mohamed

Almokhtar

エジプト・

アシュート大学

学位：博士 京都大学

研究概要：

主な研究課題：磁性量子井戸層、非磁性障壁層からなる非対称2重量子井戸構造はスピントロニクスデバイス、スピン依存のフォトニクスデバイスにおける基本構造として重要である。室温強磁性半導体GaCrNと非磁性半導体AlGaInからなるGaCrN/AlGaInの非対称2重量子井戸構造を分子線エピタキシー法により作製し、それに対して、構造的評価、磁気的評価ならびに光学的評価を行い、非磁性層を介したスピントンネリングおよびそれによる光学特性、磁化特性を明らかにすることを目的とした研究を行った。

平成20年12月1日

～平成21年3月2日

客員教授

Guest Prof.

金 成植

韓国・

Chonbuk国立大学

学位：博士 Korea Advanced Institute of Science and Technology 1985年2月

研究概要：

通常の還元法によっては困難な金属イオンから金属でも、2波長レーザー照射法によって還元することで金属粒子を得ることができる場合がある。この方法の特徴はポリマー薄膜中に3次的に金属ナノ粒子を生成することで、マイクロメートルサイズの金属細線を描画できることである。この方法においての鍵となる、金属の還元電位にあわせた各種還元剤の前駆体の合成を始め、複数の化合物、イオンを含むポリマー薄膜の調整、レーザー反応などの研究を行った。

加速器量子ビーム実験室

実験室長・教授	吉田 陽一（兼任）
室長補佐・教授	田川 精一（兼任）、磯山 悟朗（兼任）、真嶋 哲朗（兼任）
准教授	加藤 龍好（兼任）、菅田 義英（兼任）、藤塚 守（兼任）、古澤 孝弘（兼任）、 川井 清彦（兼任）、楊 金峰（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
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 20 年度の利用状況は、前期に保守作業の 21 日を含む 120 日が配分され、後期に保守作業の 18 日を含む 118 日が配分された。通算運転日数は 204 日で通算運転時間は 2,400 時間である。今年度はクライストロンの安定動作のために、サイラトロンシステムの更新を行った。

・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。現在電源系のトラブルにより運転が停止しており、復旧の過程にある。

・RF 電子銃ライナック

フォトカソードS バンドRF 電子銃ライナックは、RF 電子銃と磁気パルス圧縮器を組み合わせることにより、低エミッタンス、フェムト秒短時間パルス電子線を発生する加速器であり、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。平成 20 年度には、主にフェムト秒パルスラジオリシスの開発、パルスラジオリシスを通して微細加工の精度を決めるナノ空間における反応機構や放射線化学初期過程の解明、医療応用のための電子ビーム形状整形や動的強度変調の研究に利用された。運転状況としては、前期はサイラトロン故障（寿命の原因）と交換作業のため、利用実験はほぼ行われなかったが、後期は運転を再開し、ビーム利用を行った。平成 20 年度に実施した研究課題及び研究内容は、下記の通りである。

- ①フェムト秒パルスラジオリシスの開発
電子ビームの安定化、フェムト秒時間同期システムの開発
- ②フェムト秒時間領域での誘起反応の研究
水和・溶媒和電子の生成過程の研究、ジェミネートイオン再結合の研究
- ③ガン治療のための濃淡電子ビーム発生の研究
電子ビーム形状の整形と測定、電子ビームの動的強度変調の研究
- ④アト秒電子パルス発生と集団イオン化の研究

・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、ラジオアイソトープ総合センターならびに医学部その他の研究者に広く利用された。利用件数は 136 件、延べ稼働時間は約 2,950 時間であり、利用件数および時間は増加傾向にある。本年度はコバルト 60 照射設備管理システムの保守点検としてマニピレータの点検整備、制御システム点検整備、およびペリスコープ操作スイッチ交換を行った。また、本年度より利用者に対し、利用者負担金を負担していただくこととなった。

・共同利用

本年度の共同利用件数は、産研が 21 件、学内が 15 件、学外の利用者を含むものが 6 件の合計 42 件であった。また、平成 21 年 2 月 2 日から 3 日にかけて銀杏会館にて「加速器量子ビーム実験室とビーム科学の新展開」の題目で加速器量子ビーム実験室研究会を開催した。更に平成 21 年 3 月 4 日に「平成 20 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 220 名以上の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 162 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 20 年 4 月 8-10 日に、大阪大学コンベンションセンターM0ホールにて行った。新規登録者に対する教育訓練は平成 20 年 5 月 8 日に産研第 2 研究棟共同プロジェクト室で行なった。

電子顕微鏡室

室長 教授 菅沼 克昭（兼任）

a) 概要

電子顕微鏡室は昭和 26 年に共通利用施設として設置され、以来、所内各研究部門の固体構造・組織に関する研究に大きく貢献してきた。平成 16 年度より産業科学ナノテクノロジーセンター附属の研究施設となり、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

2008 年度に 300 kV 電子顕微鏡を利用した研究室は 7 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 224 件であった。

電子プロセス実験室

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

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。また、ユーザに対し装置使用方法の指導、各装置のメンテナンス、保守点検、修理などを行っている。平成20年度は11研究室・室で、ナノ加工室からの利用約100件を含め約270件の利用があった。

阪大複合機能ナノファウンダリ

主任・教授(兼任)	川合 知二 (兼任)
参画者・教授 (兼任)	田川 精一 (兼任)
参画者・教授 (兼任)	森 博太郎 (兼任)
特任研究員	鷹岡 昭夫(名誉教授)
特任研究員	村杉 政一
特任研究員	古庄 公寿
特任研究員	梶村 直子
特任研究員	西田 倫希
特任研究員	Chun Lin CHEN
特任研究員	Lin-Yen LIN
特任研究員	山田 直子
特任研究員	大西 秀人
特任研究員	大島 明博
特任研究員	北島 彰
派遣研究員	中村 安男
派遣研究員	梁守 尚美
派遣研究員	井上 欣彦
派遣研究員	戸屋 圭子(平成 20 年 4 月 21 日～平成 20 年 12 月 31 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

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“ナノネット事業”と略す)」は、大きな期待がか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、また、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。

このナノネット事業に参画する大阪大学『阪大複合機能ナノファウンダリ』は、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・機能を複合化させ、シナジー効果を発揮し、ナノ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うとともに、先端装置・施設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研究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、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研究施設として、全国の 26 機関が参画し 13 の共用グループを構成し、2007 年 4 月に発足し、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、当ナノファウンダリでは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、プロジェクトの 2 年度目である本年度(2008 年度)は 100 件(技術相談 15 件含む)の支援をしてきた。

① 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、薄膜や人口格子の形成・物性測定等に対して支援する。

② 超微加工の支援

ビームテクノロジーを利用した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 ナノ計測・分析の支援

μm のスケールの厚さの試料内部を 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・解析技術によって支援する。

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85件の支援(技術相談15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20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20年度の支援課題件数

	①分子・薄膜の合成				②超微細加工				③ナノ計測・分析				合計			
	学	産	独	計	学	産	独	計	学	産	独	計	学	産	独	計
共同研究	3	1	0	4	6	0	0	6	32	7	3	42	41	8	3	52
装置利用	10	0	0	10	9	1	1	11	12	0	0	12	31	1	1	33
技術代行	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合 計	13	1	0	14	15	1	1	17	44	7	3	54	72	9	4	85
技術相談	1	1	0	2	6	0	0	6	3	4	0	7	5	1	0	15

また、支援に当たって、装置講習などを随時行っているが、本年度は、ナノテクを地域の方や未来の研究者に理解して頂けるように、身近なナノテク(例えば、ナノ薄膜による光の干渉やリソグラフィ、ナノ粒子など)を使って、下記①～④のスクールを開催した。参加者は、小学生から社会人まで多岐に渡った。また、昨年同様、ナノテクノロジーセンターの一員として「nanotech2009」に参加し、活動内容の紹介を行った。

①2008年5月2-3日 シャボン玉教室(シャボン玉でナノテクに挑戦)計80名参加

②2008年8月6-8日 夏休みナノテク理科教室 計32名参加

③2008年11月30日 彩都サンデーサイエンス(彩都西中学校体育館)122名参加

④2008年12月12日 電子顕微鏡スクール 23名参加

[解説、総説]

マイクロ波を使った廃プラ処理とその物理学的コンセプト、丑田公規、岡本吉史、大島明博、日本物理学会誌、63 [7] (2008) 532-536.

[国際会議]

Micro- and Nano- Fabrication of Fluorinated- Polymers by means of SR and FIB (invited), *A. Oshima, T.Urakawa, N.Fukutake, Y.Takasawa, K.Okamoto, S.Seki, T.Katoh, M.Washio, S.Tagawa: The 9th RadTech

China, Hangzhou, China, April 8-11, 2008.

Fabrication of the hybrid PEM consists of perfluoro-sulfonic acid and sulfonated PS-g-FEP using EB-grafting (invited), *A.Oshima, Y.Satoukiko SATO, Y.Oshima, F. Shiraki, N.Mitani, K.Fujii, M.Ito, M.Washio: RADTECH UV&EB 2008, Chicago, USA, May 4-7, 2008.

Microfabrication of nano - scale pattern on crosslinked PTFE using focused ion beam (poster), *N.Fukutake, T.Urakawa, Y.Takasawa, A.Oshima, M.Washio, K.Okamoto, S.Tagawa: he 2nd Asia - Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008), Tokyo, Japan, August 29-September 1, 2009.

Surface Modification of Polymeric Materials Using Ultra Low Energy Electron Beam Irradiation (poster), *A.Oshima, Y.Takasawa, N.Fukutake, T.Urakawa, F.Shiraki, M.Washio: he 2nd Asia - Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008), Tokyo, Japan, August 29-September 1, 2008.

Nano- and Micro- Fabrication of Polymeric Materials Using Beam Technology (invited), *A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa: 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2008), Angra dos Reis, Brazil, October, 12-17, 2008.

Nano-fabrication of Fluoropolymers using Focused Ion Beam (poster), *N.Fukutake, T.Urakawa, Y.Takasawa, T.Gowa, T.Takahashi, Y.Hirano, M.Washio, A.Oshima, K.Okamoto, S.Tagawa: FLUOROPOLYMER2008, South Carolina, USA, October 19-22, 2008.

Fabrication of Micro- and Nano-Structures of Crosslinked Polytetrafluoroethylene by Means of Focused Ion Beam, *A.Oshima, N.Miyoshi, N.Fukutake, Y.Takasawa, Y.Matsui, K.Okamoto, S.Seki, M.Washio, S.Tagawa: The IUMRS International Conference in Asia 2008(IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan, December 9-13, 2008 .

Introduction of Handai Multi-Functional Nanofoundry (poster), N.Yanamori, Y.Nakamura, Y.Inoue, A.Kitajima, *H.Onishi, K.Enmi, M.Murasugi: The 2nd SANKEN Internatinal Symposium, Osaka, Japan, January 22,2009.

[国内学会]

日本高分子学会	2 件
日本アイソトープ協会	1 件
日本放射線化学会	2 件
日本化学会	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

若手研究 (B)

大島 明博	選択的な分子捕捉機能を有するナノマイクロ分子ふるいの開発研究	1,820
-------	--------------------------------	-------

[受託研究]

川合 知二	文部科学省・科学技術試験研究委託事業	阪大複合機能ナノファウンダリ (ナノメートルスケールでの分	147,000
-------	--------------------	-------------------------------	---------

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)

ナノ加工室

室長 教授 野地 博行（兼任）
技術職員 谷畑 公昭、榊原 昇一

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

産研の改築に伴って、共通利用機器室として微細加工室を新たに設けることが出来た。これによりウェットとドライの各プロセス、フォトリソと電子線リソグラフィーを同じ場所で効率よく進めることが可能になった。

・加工依頼

12研究室から計77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2回実施し、計10名の参加者があった。

・「nanotech 2009 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18日～20日に東京で行われた上記の展覧会に産研ナノテクノロジーセンターの一員として参加し、微小液滴を作製するデモンストレーションを行った。

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、2008 年度は以下に示す 17 の研究代表者より利用があった。

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
中谷亮一 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
森勇介 教授	工学研究科	川合知二 教授	産業科学研究所
福井希一 教授	工学研究科	黒田俊一 准教授	産業科学研究所
藤原康文 教授	工学研究科	小林光 教授	産業科学研究所
伊藤正 教授	ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構	田川精一 教授	産業科学研究所
		松本和彦 教授	産業科学研究所

編集後記

産業科学ナノテクノロジーセンターは発足以来 7 年が経過し、当初の 10 年時限を待たずして、新たな組織へと生まれ変わることになりました。同時に、時限は外れ、より大きな組織で連続的な活動が期待されます。今、新年度への発進に向けて、スタートラインに着いたところです。

吉田、古澤、神吉

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. 7 2008

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 21 年 3 月 31 日

印刷：

■発行日 2009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>