

(独)科学技術振興機構  
戦略的創造研究推進事業  
チーム型研究(CREST)  
追跡評価用資料

研究領域「新しい物理現象や動作原理に  
基づくナノデバイス・システムの創製」  
(2001-2007年度)

研究総括: 梶村 皓二

2013年10月



## 目次

要旨 .....	1
第 1 章 追跡調査概要.....	4
1.1 研究領域概要.....	4
1.1.1 戦略目標.....	4
1.1.2 研究領域概要.....	4
1.1.3 研究総括.....	4
1.1.4 領域アドバイザー.....	4
1.1.5 研究課題および研究代表者.....	5
1.2 研究領域終了後の進展と波及効果.....	8
1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況.....	8
1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果.....	8
第 2 章 追跡調査 .....	12
2.1 追跡調査について.....	12
2.1.1 調査の目的.....	12
2.1.2 調査の対象.....	12
2.1.3 調査の方法.....	12
2.2 アウトプット概要.....	14
2.2.1 研究助成金.....	14
2.2.2 論文 .....	16
2.2.3 特許 .....	18
2.3 アウトカム.....	33
2.3.1 科学技術的アウトカム.....	33
2.3.2 社会・経済的アウトカム.....	34
第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果.....	36
3.1 2001 年度採択課題 .....	36
3.1.1 スピン量子ドットメモリ創製のための要素技術開発（猪俣 浩一郎） .....	36
3.1.2 ナノクラスターの配列・配向制御による新しいデバイスと量子状態の創出（岩佐 義宏） .....	40
3.1.3 高密度励起子状態を利用したダイヤモンド紫外線ナノデバイスの開発（大串 秀世） .....	44
3.1.4 非線形ナノフォトニクス（河田 聡） .....	48
3.1.5 光量子位相制御・演算技術（小森 和弘） .....	52
3.1.6 量子相関光子ビームナノ加工（三澤 弘明） .....	56
3.2 2002 年度採択課題 .....	60

3.2.1	光電場のナノ空間構造による新機能デバイスの創製（石原 一）	60
3.2.2	固液界面反応のアトムプロセスの解明とその応用（板谷 謹悟）	64
3.2.3	超伝導磁束量子ビットによる量子もつれの実現（高柳 英明）	68
3.2.4	カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立（松本 和彦）	72
3.3	2003 年度採択課題	76
3.3.1	強相関界面エンジニアリングによるスピントンネル機能の巨大化(赤穂 博司)	76
第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況		80
4.1	研究領域からの研究成果事例	80
4.1.1	非線形ナノフォトニクス（河田 聡）	80
4.1.2	カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立（松本 和彦）	83
4.2	堀池靖浩客員教授（筑波大学）（領域のアドバイザー）のコメント	87
4.3	まとめ	88

## 要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業のチーム型研究 CREST の研究領域「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」(2001-2007 年)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的な効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) 事業及び事業運営の改善等に資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

革新的な科学技術、産業技術の発展の鍵を握るものとして、ナノレベルで制御された物質創製、観測・評価等の技術であるナノテクノロジーが、近年急速に注目されている中、本研究領域ではナノレベルでの計測・評価、加工、数値解析・シミュレーションなどの基盤技術開発や、革新的な物性、機能を有する新物質創製へ取り組む研究が行われた。

その成果は 5 つのカテゴリー、①新たな分野開拓 (河田聡、石原一)、②技術限界の突破のための研究の流れ創成 (猪俣浩一郎)、③挑戦的長期テーマのマイルストーン構築 (小森和弘、三澤弘明、高柳英明)、④ナノデバイス応用の基盤技術確立 (岩佐義宏、松本和彦、赤穂博司)、⑤基礎科学へのインパクト (大串秀世、板谷謹悟) にまとめることができた。

それぞれのカテゴリーにおけるプロジェクト後の継続・展開は以下のとおりである。

- ① 新たな分野開拓：分解能 nm オーダーの先端増強ラマン顕微鏡 (TERS 顕微鏡) を開発し、細胞やナノ材料の観察・分析手段開拓の研究が進展している (河田)。新しい方式の共鳴輻射力により、分子レベルの光マニピュレーションの可能性を開いた (石原)。
- ② 技術限界の突破のための研究の流れ創成：強磁性トンネル接合 (MTJ) 素子による磁気抵抗メモリ (MRAM) において、室温のトンネル磁気抵抗 (TMR) を 330%へ、さらに、外部磁化反転電流の臨界電流密度が従来の 20%であることを確認し、ホイッスラー合金の優位性を示した (猪俣)。
- ③ 挑戦的長期テーマのマイルストーン構築：半導体量子ナノ構造による 2 次元フォトニクス結晶の超小型クロスコネクタスイッチに展開すると共に、半導体集合体の技術を応用した太陽電池素子の開発へと展開している (小森)。ナノギャップ金構造の光増強場による非線形光学効果を使ってナノサイズのリソグラフィ技術へと展開している (三澤)。ダイヤモンド結晶中のスピン集団を組み合わせたハイブリッド系を作り、量子もつれ振動をコヒーレントに制御することに世界で初めて成功した (高柳の共同研究者：仙場)。
- ④ ナノデバイス応用の基盤技術確立：カーボンナノチューブによる全周ナノメモリの作製とメモリ特性の発現を観測した。また、グラフェン FET による高感度 pH センサ・タンパク質センサの可能性を実験で示した (松本)。電気 2 重層トランジスタ (EDLT) のゲート電圧により絶縁体が超電導に変化する現象や強相関酸化物の相転移を生じる現象を世界で初めて発見し (岩佐)、新原理トランジスタ開発 (モットトランジスタ) を実現し (赤穂の共同研究者：澤)、新しいデバイスの可能性を示した。
- ⑤ 基礎科学へのインパクト：世界初のダイヤモンドによる電力増幅作用を持つバイポーラトランジスタと世界初の接合型電界効果トランジスタを開発した (大串の共同

研究者：山崎)。世界で初めてダイヤモンドLEDからの単一光子を室温で発生(共同研究者の大阪大学水落)や世界で初めてダイヤモンド半導体を使って真空スイッチを実現(共同研究者の産総研竹内)などの成果が2012年に発表された。レーザー共焦点微分干渉顕微鏡(LCM-DIM)により、原子オーダーのステップやAuの溶解のその場観察ができることを確認し、さらに水中のSi(100)半導体の表面の1原子の表面ステップが観察できた。Siウェハ表面のその場観察への応用可能性を示した(板谷)。

さらに、「非線形ナノフォトニクス」(河田)と「カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立」(松本)の課題についてはインタビューを行い、その波及効果を詳細に調べた。

#### ①「非線形ナノフォトニクス」(河田)

TERS顕微鏡を含むプラズモニクスの研究は現在大きな分野に発展しており、本研究領域がその礎の一部となっている。代表者が世界で初めて発表したTERS顕微鏡は現在、深紫外のTERS顕微鏡の研究へ進んでいる。TERS顕微鏡は、現在世界で少なくとも7社(日本1社、その他6社)が製品化している一方、代表者の技術指導によって作製されたプローブを使い、さらなる性能向上を実現し、誰でも再現性良く画像データを取得できる製品がナノフォトニクスから2013年に発表された。今後、ナノカーボン材料や半導体のプロセス解析、バイオ材料(タンパク質、DNA等)、有機材料、高分子材料等の研究にTERS顕微鏡が幅広く使われて行くと思われる。

#### ②「カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立」(松本)

CNT-FETで培った技術をG-FETへ適用し、短期間でセンサに不可欠の選択性を付与することに世界で初めて成功した。バイオセンサとしてG-FETセンサの検出感度は、従来の光を使った方式と同等の感度に達している。これらの研究成果の結果、製品化を目指した企業との共同研究や、今までにない応用を目指して医療やバイオの分野の研究者との共同研究が増大しており、実現すれば我々の生活に多大な恩恵をもたらすことが期待できる。

領域全体として確実に成果が発展しており、一部には世界初の現象を発見する等の顕著な成果も存在した。特に、科学技術への波及効果では岩佐の電気二重層デバイスと河田のTERS顕微鏡の成果が注目される。社会経済への波及効果では河田のTERS顕微鏡の製品普及、松本のグラフェン電界効果トランジスタによる高感度センサの実用化が期待できる。

研究代表者の受賞について、河田は2007年に紫綬褒章、2008年日本分光学会の学術賞受賞、2011年「近接場ナノ光学とプラズモニクス研究の開拓」により江崎玲於奈賞を受賞した。また、「電界誘起超伝導の発見」によって岩佐は2010年、第14回超伝導科学技術賞を受賞した。猪俣は2009年磁気学会賞を受賞した。板谷は2008年加藤記念賞、2011年表面技術協会の協会賞を受賞した。

これらの研究は競争的資金CREST(2件)、NEDO(3件)、他(代表研究者のみのデータ)に継続・展開されている。結果として、本研究領域後の研究代表者の論文329報(期間中490報)が発表され、国内特許55件(期間中82件)、国際特許13件(期間中43件)が出

願されている。

また、本研究領域後、若手研究者の 80%がキャリアアップしている。さらに、研究領域の研究員、研究補助員等の 95%がパーマネントの職を得ており、研究者の育成が十分行われたと言える。

日本経済新聞、日経産業新聞、日経速報ニュースアーカイブの取り上げられた記事は岩佐 4 件、河田 1 件、三澤 2 件、石原 1 件、板谷 2 件、松本 1 件、澤（赤穂の後継者）1 件の合計 12 件であった。

## 第 1 章 追跡調査概要

### 1.1 研究領域概要

#### 1.1.1 戦略目標

情報処理・通信における集積・機能限界の克服実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製

#### 1.1.2 研究領域概要

この研究領域は、量子系の新しい物理現象や動作原理、および、それを用いて新しいデバイス・システム等を実現するための研究を対象とするものである。

具体的には、ナノスケールにおいてはじめて現われる電子系やスピン系の物理的特性を応用して演算、記憶等のアクティブな情報処理機能をもつ新しいデバイスの実現、ナノスケールの局所的特性を対象として電気、機械、光等の物理的手法や動作原理を用いてセンシング、操作、制御等を行うデバイスや新たな情報処理システムの創製を目指す研究等が含まれる。また、既存技術の限界を打破する新しい技術領域の創出に発展する新しい物理現象の発現のためのナノデバイスに係わる構造研究、現在まだ対象とするものの性質の研究にとどまっている現象をデバイスに結びつける研究等も含まれる。

#### 1.1.3 研究総括

梶村 皓二（機械振興協会 顧問）

#### 1.1.4 領域アドバイザー

表 1-1 領域アドバイザー

氏名	所属	役職	任期
青野 正和	物質・材料研究機構 ナノシステム機能センター	フェロー センター長	2001年9月～2008年3月
板生 清	東京理科大学専門職大学院 総合科学技術経営研究科	教授 研究科長	2001年9月～2008年3月
片山 良史	筑波大学産学リエゾン共同研究センター	シニア・コーディネーター	2003年9月～2008年3月
川辺 光央	筑波大学物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 ナノデバイスグループ	名誉教授 リーダー 特別研究員	2001年9月～2008年3月
榊 裕之	豊田工業大学	副学長	2001年9月～2008年3月
早川 尚夫	国際超伝導産業技術研究センター 超電導工学研究所 名古屋大学	グループリーダー 名誉教授	2013年9月～2008年3月
堀池 靖浩	物質・材料研究機構	フェロー	2001年9月～2008年3月

前川 禎通	東北大学金属材料研究所	教授	2002年9月～2008年3月
横山 直樹	株式会社富士通研究所ナノテクノロジー研究センター	フェローセンター長	2001年9月～2008年3月

(註) 所属と役職は研究領域終了時点

#### 1.1.5 研究課題および研究代表者

研究課題（研究者）の公募は2001年度から3期にわたり、総計11件の研究課題を採択した。表1-2に各期の研究課題、研究代表者、採択当時の所属機関と役職、終了時の所属と役職ならびに現在の所属と役職を示した。

表 1-2 研究課題と研究代表者

採択年度	研究課題	研究代表者	採択時の所属・役職	終了時の所属・役職	追跡調査時の所属・役職
H13 年度	スピン量子ドットメモリ創製のための要素技術開発	猪俣 浩一郎	東北大学大学院工学研究科 教授	(独)物質材料研究機構フェロー	(独)物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 磁性材料ユニット名誉フェロー、NIMS 招聘研究員
	ナノクラスターの配列・配向制御による新しいデバイスと量子状態の創出	岩佐 義宏	東北大学金属材料研究所 教授	東北大学金属材料研究所 教授	東京大学工学系研究科 量子相エレクトロニクス研究センター教授
	高密度励起子状態を利用したダイヤモンド紫外線ナノデバイスの開発	大串 秀世	(独)産業技術総合研究所 新炭素系材料開発研究センター 総括研究員、ダイヤモンド半導体チーム長	(独)産業技術総合研究所 招聘研究員	(独)産業技術総合研究所 招聘研究員
	非線形ナノフォトニクス	河田 聡	大阪大学大学院工学研究科 教授	大阪大学大学院工学研究科 教授	大阪大学大学院工学研究科 兼生命機能研究科教授
	光量子位相制御・演算技術	小森 和弘	(独)産業技術総合研究所 光技術研究部門 グループリーダー	(独)産業技術総合研究所 光技術研究部門グループリーダー	(独)産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 副部門長
	量子相関光子ビームナノ加工	三澤 弘明	徳島大学大学院工学研究科 教授	北海道大学電子科学研究所 教授	北海道大学電子科学研究所 教授
	H14 年度	光電場のナノ空間構造による新機能デバイスの創製	石原 一	大阪大学大学院基礎工学研究科 助教授	大阪府立大学大学院工学研究科 教授

H14 年度	固液界面反応のアトムプロセスの解明とその応用	板谷 謹悟	東北大学大学院 工学研究科 教授	東北大学大学院 工学研究科 教授	東北大学原子分子材料科学高等 研究機構 教授
	超伝導磁束量子ビットによる量子もつれの実現	高柳 英明	NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 NTT R&D フェロー研究部長（研究グループリーダー兼務）	東京理科大学理学部 教授	東京理科大学理学部 教授
	カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立	松本 和彦	（独）産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 統括研究員	大阪大学産業科学研究所 教授	大阪大学 産業科学研究所 教授
H15 年度	強相関界面エンジニアリングによるスピントンネル機能の巨大化	赤穂 博司	（独）産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター 副研究センター長	（独）産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター 副研究センター長	（独）産業技術総合研究所 評価部 主席評価役

## 1.2 研究領域終了後の進展と波及効果

### 1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

本領域の領域事後評価によれば成果は5つのカテゴリーに整理できるとしており、本研究領域終了後の発展状況と活用状況もこのカテゴリーに沿って記述する。5つのカテゴリーと属する代表研究者は次の通りである。①新たな分野開拓（河田聡、石原一）、②技術限界の突破のための研究の流れ創成（猪俣浩一郎）、③挑戦的長期テーマのマイルストーン構築（小森和弘、三澤弘明、高柳英明）、④ナノデバイス応用の基盤技術確立（岩佐義宏、松本和彦、赤穂博司）、⑤基礎科学へのインパクト（大串秀世、板谷謹悟）。この結果、本研究領域の成果を基に独立行政法人科学技術振興機構(JST)のCREST、さきがけや独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、最先端研究開発支援プログラム(FIRST)のプロジェクトへと展開したグループは9グループ（11グループ中）に及び、残り2グループも科研費により成果を展開している。

### 1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果

#### (1) 科学技術の進歩への貢献

##### ①新たな分野開拓（河田聡、石原一）

河田の先端増強ラマン顕微鏡（TERS 顕微鏡）はさらなるCREST研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基礎技術」に採択され、分解能15nmを4nmへと向上させた。更に、製品化に対応したプローブ製作技術を開発し、その技術の技術指導により、ナノフォトン(株)は、従来の国内外の同種製品より再現性と増強効果を保証した製品化に成功した（2013年）。本研究領域で提案された金属ナノロッドによる超解像ナノレンズもカラー化・拡大レンズ提案へと進化した。細胞やナノ材料等をnm～数十nmサイズで観察・分析するための手段開拓の研究が進展している。

本研究領域後の二つの科研費獲得により、石原はナノサイズ物質と光との共鳴輻射力による光マニピュレーションの研究を継続し、光定在波による共鳴下、光進行波による誘導放出という新しい方式を提案し、分子あるいは分子集合体の光マニピュレーションの可能性を開いた。

##### ②技術限界の突破のための研究の流れ創成（猪俣浩一郎）

強磁性トンネル接合（MTJ）素子をマトリックス状に配列させた独自のクロスポイントアーキテクチャによる磁気抵抗メモリ（MRAM）を提案し、ホイッスラー合金による技術限界突破の研究が行われた。その後、猪俣は東北大学から（独）物質・材料研究機構へ異動し、磁性体センター・スピントロニクスグループを率いて、CRESTとNEDOの二つのプロジェクトに分担研究者として参画し研究を進めた。その結果、別組成のホイッスラー合金磁性材料を検討し室温220%のトンネル磁気抵抗（TMR）を330%へと改善した。さらに、外部磁化反転電流の臨界電流密度が従来のCo/Cu/Coの20%であることを確認し、ホイッスラー合金の優位性を示した。

### ③挑戦的長期テーマのマイルストーン構築（小森和弘、三澤弘明、高柳英明）

小森が行った半導体量子ナノ構造を用いた量子情報素子と超高速光・電子制御素子の研究は、本研究領域後 NEDO 研究資金による 2 次元フォトニクス結晶の超小型クロスコネクタスイッチに展開した。NEDO の研究資金による半導体集合体の技術を応用した太陽電池素子の開発へと展開している。

本研究領域で行われた三澤によるナノギャップ金構造の光増強場の研究が、プラズモン増強場における非線形光学効果によるナノサイズのリソグラフィ技術へと展開しており、原理を確認した論文<sup>1</sup>は 96 回引用されている。

高柳は、本研究領域終了後 NTT 物性科学基礎研究所から東京理科大学へ異動になり、研究は NTT 物性科学基礎研究所の超伝導量子物理研究グループに引き継がれた。このグループは科研費、JST さきがけ、FIRST の研究費を獲得し研究を継続している。その結果、本研究領域で使用した LC 共振回路の代わりにダイヤモンド結晶中のスピン集団を組み合わせたハイブリッド系を作り、量子もつれ振動をコヒーレントに制御することに世界で初めて成功した。

### ④ナノデバイス応用の基盤技術確立（岩佐義宏、松本和彦、赤穂博司）

本研究領域後の、松本は CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」カーボンナノチューブによる全周ナノメモリの作製とメモリ特性の発現を観測した。また、グラフェン FET による高感度 pH センサ・タンパク質センサの可能性を実験で示し、センサとして重要な検出物質に対する選択性付与の基盤技術を確立した。グラフェン FET センサのこれらの成果により、企業と実用化の共同研究や他分野の研究者との革新的な共同研究が始まっている。

岩佐は CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」と FIRST の共同研究者として参画し、本研究領域の成果である電気 2 重層トランジスタ (EDLT) の研究を継続し、EDLT のゲート電圧により絶縁体が超電導に変化する現象 (被引用件数 142 件) や強相関酸化物の相転移を生じる現象を世界で初めて発見した。新しいデバイスへの可能性を示した。

赤穂は本研究領域後、部署を異動したがグループは研究を継続し、CREST 研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」や FIRST に参画し、新たな原理による強誘電抵抗変化メモリや電子相転移を用いた新原理トランジスタ開発 (モットトランジスタ) への可能性を示した。

### ⑤基礎科学へのインパクト（大串秀世、板谷謹悟）

大串のグループ内の山崎聡が CREST 研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」の代表研究者になり、超低損失パワーデバイス実現を目指したダイヤモンドデバイスの研究へと展開した。この研究領域において世界初のダイヤモンドによる電力増幅作用を持つバイポーラトランジスタと世界初の接合型電界効果トランジスタを開発した。2012 年には、共同研究者の水落 (大阪大学) が室温で光子 1 個ずつ発生できるダイヤモンドを世界で初めて開発、共同研究者の竹内 (産総研) がダイヤモンド半導体

<sup>1</sup> Ueno, K., et. al., J. Am. Chem. Soc., 130 (22), 6928-6929 (2008)

を使って真空を利用したパワースイッチを世界で初めて開発した。

板谷は本研究領域以後 NEDO のプロジェクトに参画し、STM、AFM、光学顕微鏡を使った表面・界面の原子オーダーのその場計測等への展開に成果があった。レーザー共焦点微分干渉顕微鏡(LCM-DIM) の性能を確認し、特殊な処理で単結晶の Au や Pd 表面を原子レベルで平坦にした試料を使い、原子オーダーのステップや Au の溶解のその場観察ができることを確認した。この技術により水中の Si(100) 半導体表面の 1 原子の表面ステップが観察できた。Si ウェハ表面のその場観察への応用の可能性を示した。

## (2) 社会・経済的波及効果

### ① 実用に近い素子開発

猪俣のプロジェクトの共同研究者であった東芝グループは本研究領域後、NEDO の代表者として MRAM の開発（本研究領域の代表者も共同研究者として参加）を行い、2010 年にはこの技術を利用した素子 1 個でメモリとスイッチ両方の機能機能を備えた FPGA（Field Programmable Gate Array）素子を開発していることを明らかにした。フラッシュメモリ及び DRAM の置き換えという大きな市場が予想される高速、不揮発性、高寿命（高繰り返し回数）等をすべて備えたメモリ素子がこの技術の最終目的である。現在、この目的に向かって熾烈な開発競争が行われており、東芝の発表はこのメモリの実用化開発に繋がるものである。

松本が開発したグラフェン FET バイオセンサは、NEDO の資金によるメルク社との実用化研究をはじめ、複数の企業との共同研究が進んでいる。成功すれば社会に大きなインパクトがある複数のテーマについて、他分野の研究者との共同研究が計画・実施されている。

### ② ナノレベルの観察が可能な顕微鏡

光学顕微鏡の回折限界を超える観察手段として、電子顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡（STM）、原子間力顕微鏡（AFM）等が開発されたが、河田の発明した先端増強ラマン顕微鏡（TERS 顕微鏡）は本研究領域とその後の研究による成果が注目され、国内外で複数の企業で製品化された。細胞物質や半導体の状態をナノレベルの分解能で、分子の種類の特異性や状態を観察できるという優れた特長を持っている。本研究領域以後、河田はプローブの作成技術を確立し、その技術を指導することによって、従来の製品にない再現性と増強効果の増大を保証した製品がナノフォトンによって実現した（2013 年）。この顕微鏡はナノカーボン材料、生物物質（タンパク質・DNA 等）、高分子・有機材料、半導体プロセス解析等の研究へ大きな貢献が可能である。

河田は 2007 年にこれまでの研究業績に対して紫綬褒章を受賞した。さらに、この研究を含めた「従来の限界を超えた微細な観察が可能な新しい顕微鏡の開発」の業績により、2011 年江崎玲於奈賞を受賞した。

### ③ ナノレベルのリソグラフィ技術

現在の大規模集積回路（LSI）製造に使われるリソグラフィは露光用の光の波長に依存

し、エキシマレーザー（ArF：波長 193nm）を液浸レンズで使う方法（加工分解能 40nm 程度）や真空紫外光（EUV、波長 13.4nm）が使われ、加工分解能 20nm～30nm が実現している。しかし、光の短波長化による加工分解能はほぼ限界に達しており、半導体加工の集積度密度・性能向上のために新たな光リソグラフィ技術が望まれている。三澤の開発した新しいプラズモンリソグラフィによれば、シングルナノメートルの加工分解能でレジストパターンを形成することができ、従来のリソグラフィの限界を打ち破るものである。

#### ④大きな未来を開く可能性のある現象発見

岩佐は EDLT と呼ばれる電気二重層トランジスタの原理を使って、強相関物質における新しい現象を発見した。一つは超伝導を電圧で制御する新しい現象を複数見出した（絶縁体を電圧で超伝導に。超伝導温度を電圧で制御）。化学的な材料の配合等の手段でしか超伝導現象を制御できなかった従来の事実を打ち破ったことになり、超伝導材料、応用の発展の新たな可能性を示した。岩佐はこの成果により 2010 年第 14 回超伝導科学技術賞を受賞した。

室温で絶縁体と金属を低電圧でスイッチできることを示したもう一つの成果により、岩佐と澤（澤は赤穂グループを引き継いだ）は強相関酸化物を主役とする超低消費電力の電子デバイス（モットトランジスタ）の実現に道を開いた。これらの成果は超低消費電力で現在の LSI より高密度、高速の夢のデバイス実現に繋がっている。

## 第 2 章 追跡調査

### 2.1 追跡調査について

#### 2.1.1 調査の目的

追跡調査は、本研究領域終了から一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、JST の事業および事業運営の改善に資するために行うもので、本研究領域終了後の研究代表者の研究課題の発展状況等を、「平成 21 年度（2009 年度） 戦略的創造研究推進事業（ナノテクバーチャルラボ）に係る成果論文展開調査」も含めて調査した。

#### 2.1.2 調査の対象

本追跡調査は CREST 研究領域「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製（2001～2007 年度）」の研究代表者全員を対象とする。表 2-1 に調査対象と調査対象期間を示す。

表 2-1 調査対象と調査対象期間

採択年度	研究実施期間	追跡調査対象期間	研究課題数
2001 年度	2001 年 12 月～2007 年 3 月	2007 年 4 月～2012 年 9 月	6
2002 年度	2002 年 11 月～2008 年 3 月	2008 年 4 月～2012 年 9 月	4
2003 年度	2003 年 10 月～2008 年 3 月	2008 年 4 月～2012 年 9 月	1

#### 2.1.3 調査の方法

##### (1) 研究助成金

本研究領域終了以降に、研究代表者が代表もしくはそれに相当する立場（総括研究者、プロジェクトリーダー等）で獲得した外部研究資金を調査した。

対象となる外部研究資金と調査方法は以下の通りである。

##### ① 科学研究費

KAKEN 科学研究費助成事業データベース(<http://kaken.nii.ac.jp/>) から、研究代表者が代表となっている研究課題を検索した。その中から、1 千万円／件以上のものを抽出した。

##### ② JST 事業

JST ホームページ(<http://www.jst.go.jp/>) で研究代表者の情報を検索し、本研究領域終了以降に研究代表者が代表となって採択された事業もしくはプロジェクト（研究総括あるいは領域総括としての関与は含まない）を抽出した。

### ③NEDO プロジェクト

NEDO ホームページ(<http://www.nedo.go.jp/>) のサイト内検索、および成果報告書データベース (<https://app5.infoc.nedo.go.jp/disclosure/Login> 利用には ID とパスワードが必要) から、研究代表者の情報を検索し、本研究領域終了以降に代表者、もしくはプロジェクトリーダー等として実施しているプロジェクトの有無を確認した。

### ④最先端・次世代研究開発支援プログラム

最先端研究開発支援プログラム (FIRST プログラム) のホームページ (<http://first-pg.jp/about-us/about-30.html>) および最先端・次世代研究開発支援プログラムのホームページ (<http://www.jsps.go.jp/j-jisedai/life.html>) から、研究代表者の採択実績を確認した。

## (2) 論文

本研究領域終了以降の研究代表者の発表論文について、Scopus (Elsevier) の名寄せ機能を用いて検索を行った。著者名だけからは研究代表者の論文と特定できない場合には、所属機関の情報や内容から絞り込みを行った。

次に、本研究領域期間中および本研究領域終了以降の論文数を以下のように求めた。

### ①本研究領域期間中の発表論文

「平成 21 年度 戦略的創造研究推進事業 (ナノテクバーチャルラボ) に係る成果論文展開調査」の結果に基づき算出した。終了報告書に記載のある原著論文およびその他著作物 (総説等) のうち、論文データベース (ナノテクバーチャルラボ (NTVL) 成果論文展開調査では Web of science を使用) に収録のある (被引用件数の確認できる) ものをカウントした。

2001 年度採択課題については 2006 年度、2002 年度・2003 年度採択課題については 2007 年度までが研究実施期間で、2001 年度採択課題は 2001-2007 年、2002 年度採択課題は 2002-2008 年、2003 年度採択課題は 2003-2008 年に発表された論文のデータとした。

なお、終了報告書で in press 等となっている論文のうち、2008 年に発表されたものは本研究領域期間中の論文に含むが、2009 年以降に発表された場合には本研究領域終了後の論文としてカウントした。そのため、本研究領域期間中の研究成果が全て掲載されているとは限らない。

### ②①のうち研究代表者の論文数

①に示した論文数のうち、研究代表者の名前が著者に入っている論文数。

### ③本研究領域終了後の論文数

本研究領域終了後の論文数は、研究代表者が著者となっているものについてのみ検索した。検索データベースは Scopus (Elsevier) を用いた。

2001 年度採択課題、2002 年度採択課題、2003 年度採択課題ともに研究実施期間を 2007 年までと位置づけ、2008 年以降に発表された原著論文 (Article) とレビュー (Review)

の数を示した。この中には、①に記載したように本研究領域期間中の成果論文も含まれる場合もあるが、便宜上発表年で区分した。

#### ④本研究領域終了後の責任著者論文数

③に示した論文数のうち、研究代表者が 1st Author もしくは Last Author となっている原著論文 (Article) とレビュー (Review) の数を示した。

### (3) 特許

本研究領域期間中出願特許の成立および海外出願の状況と、本研究領域終了以降の国内・海外出願特許について調査した。国内特許の出願・成立状況の検索・確認には、国内特許公報 ATMS を、海外 (国際) 出願・成立状況の検索・確認には、欧州特許庁の esp@cenet を用いた。

本研究領域期間中出願特許については、まず国内出願特許の成立状況を国内特許公報 ATMS で確認した。次に、その出願を優先権とする国内・海外 (国際) 出願と成立状況を esp@cenet で確認した。

本研究領域終了以降の出願特許については、研究代表者が発明者に含まれる国内出願特許を検索し、成立状況を確認した。海外 (国際) 出願と成立状況については、本研究領域期間中出願特許の確認方法に準じ、esp@cenet を用いて行った。

## 2.2 アウトプット概要

### 2.2.1 研究助成金

研究の展開を大枠で把握するために、表 2-2 に大型研究助成金の取得状況を纏めて示した。研究代表者のほとんどが本研究領域期間中あるいは終了後、CREST、NEDO の研究補助金を得て、研究をさらに展開していることが窺える。

表 2-2 研究代表者の研究助成金獲得状況

A. 助成金リスト					年度												金額 (百万円)	
採択 年度	研究代表者	研究費名称	研究テーマ名	開始 年度	終了(予定) 年度	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10		11
	猪俣 浩一郎					研究期間中						研究終了以降						
2001		NEDO ナノテクノロジープログラム・革新的部材産業創出プログラム/ナノテク・先端部材実用化研究開発	高スピン偏極率材料を用いたスピンMOSFETの研究開発	2006	2009													
		JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-ドイツ研究交流」	室温で動作するスピントロニクスデバイス設計: スピン分解磁気光電子分光による磁性体界面の研究	2008	2011													
2001	岩佐 義宏					研究期間中						研究終了以降						
		科研費 基礎研究(A)	ナノマテリアルの複合化と電子・光物性制御	2005	2008													
		科研費 特定領域研究	分子性物質における界面制御と伝導機構の解明	2005	2009													
		科研費 基礎研究(S)	電気化学的界面の超強電界を用いた電子物性制御	2009	2013													
		JST 国際科学技術共同研究推進事業(戦略的国際共同研究プログラム)	軽元素・分子系高温超伝導への多面的アプローチ	2011	2014													
2001	大串 秀世					研究期間中						研究終了以降						
		プロジェクト終了以降データなし																
2001	河田 聡					研究期間中						研究終了以降						
		JST 独自のシーズ展開事業・委託開発	高速3次元分子分光顕微鏡	2004	2007													
		JST CREST「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基礎技術」	プラズモニク走査分析顕微鏡	2006	2011													
		科研費 基礎研究(S)	紫外プラズモニクスの開拓	2009	2013													
2001	小森 和弘					研究期間中						研究終了以降						
		NEDO 次世代高効率ネットワークデバイス技術開発	研究開発項目②次世代高効率ネットワーク・システム化技術の開発(3) 超低消費電力型光電子ハイブリッド回路技術	2011	2011													
2001	三澤 弘明					研究期間中						研究終了以降						
		科研費 基礎研究(B)	金属ナノ周期構造を用いた高感度DNAアレイチップの開発	2005	2007													
		科研費 特定領域研究	金属ナノ構造を用いた光局在場の創製と光化学反応への応用	2007	2010													
		科研費 特定領域研究	光-分子強結合反応場の創成	2007	2011													
		JST 国際科学技術共同研究推進事業(戦略的国際共同研究プログラム)「日本-ドイツ研究交流」	原子スケールで制御された金属ナノ接合における電子伝導の光制御	2009	2012													
		科研費 基礎研究(A)	金ナノ構造/酸化チタン電極界面におけるプラズモン励起電子移動プロセスの解明	2011	2011													
		科研費 基礎研究(S)	高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用	2011	2015													
2002	石原 一					研究期間中						研究終了以降						
		科研費 特定領域研究	局在電磁場と分子系の空間的インタープレイによる光反応制御の理論	2007	2010													
		科研費 基礎研究(B)	ナノからバルクへのクロスオーバー領域における新しい光機能の探索	2009	2011													
		JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)「探索ステージ」	赤外光-可視コヒーレント光変換ナノシステムの創製	2011	2011													
		科研費 基礎研究(A)	サーマルフリーフォトリソを目標とした極限共鳴光学応答の開拓	2012	2015													
2002	板谷 謹悟					研究期間中						研究終了以降						
		科研費 基礎研究(A)	有機半導体・完全単結晶の成長機構の解明と電子デバイスへの応用	2008	2010													
		NEDO ナノテクノロジープログラム・革新的部材産業創出プログラム/ナノテク・先端部材実用化研究開発	ナノレベルで構造制御された有機半導体結晶の製造法と有機電子デバイスへの展開	2008	2011													
2002	高柳 英明					研究期間中						研究終了以降						
		科研費 基礎研究(S)	究極のナノスクイッドの開発とデバイス展開	2008	2012													
2002	松本 和彦					研究期間中						研究終了以降						
		科研費 特定領域研究	カーボンナノチューブバイオセンサー	2007	2011													
		JST CREST「ナノ界面技術の基礎構築」	量子界面制御による量子ナノデバイスの実現	2008	2013													
2003	赤穂 博司					研究期間中						研究終了以降						
		プロジェクト終了以降データなし																

## 2.2.2 論文

原著論文発表数の推移は、研究者の研究活動状況を示す最も的確かつ重要な指標の一つであると考えられるため、表 2-3 に、各研究代表者別に本研究領域開始時から現在までの原著論文数を期間等で分類して示した。表中、本研究領域期間中の論文数を①に、うち研究代表者の論文数を②に、本研究領域終了後の研究代表者の論文数を③に、うち研究代表者が責任著者である論文数を④に示した。

本研究領域研究期間中の全論文数は、終了報告書に記載のある論文のうち、2009 年に行った NTVL 成果論文展開調査で、データベース（使用データベースは Web of science）に収録のあるものをカウントした結果、822 報であり、うち研究代表者の論文数②は 490 報である。研究代表者の論文数を本研究領域期間中と本研究領域後で比較すると、前者の 490 報が後者では 577 報であり、うち責任論文は 329 報であった。

表 2-3 研究者の論文（原著論文）数

採択年度	研究課題	研究代表者	① 本研究領域 期間中の 論文数	② ①のうち研究 代表者の論文 数	③ 本研究領域終 了後の論文数	④ 本研究領域終 了後の責任著 者論文数
H13 年度	スピン量子ドットメモリ創製のための要素技術開発	猪俣浩一郎	81	35	43	20
	ナノクラスターの配列・配向制御による新しいデバイスと量子状態の創出	岩佐 義宏	182	96	82	49
	高密度励起子状態を利用したダイヤモンド紫外線ナノデバイスの開発	大串 秀世	96	37	40	9
	非線形ナノフォトニクス	河田 聡	108	84	115	85
	光量子位相制御・演算技術	小森 和弘	36	36	23	5
	量子相関光子ビームナノ加工	三澤 弘明	77	67	113	61
H14 年度	光電場のナノ空間構造による新機能デバイスの創製	石原 一	87	33	33	25
	固液界面反応の原子プロセスの解明とその応用	板谷 謹悟	51	51	14	14

H14 年度	超伝導磁束量子ビット による量子もつれの実 現	高柳 英明	55	8	20	11
	カーボンナノチューブ 単一電子・スピン計測 システムの確立	松本 和彦	33	32	86	49
H15 年度	強相関界面エンジニア リングによるスピント ンネル機能の巨大化	赤穂 博司	16	11	8	1
合 計			822	490	577	329

### 2.2.3 特許

特許の出願件数ならびに登録件数は基礎研究から産業への貢献を分析する一つの指標であると考えられるため、本研究領域から研究代表者が発明人となり、出願し、登録された特許を表 2-4 にまとめた。

また、表 2-5 に本研究領域期間中・終了後に成立した特許の詳細について記した。

表 2-4 本研究領域期間中・期間後の特許の出願・登録状況

採択年度	研究代表者	本研究領域期間中				本研究領域終了以降			
		出願件数		登録件数		出願件数		登録件数	
		国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)
H13 年度	猪俣浩一郎	8	4	5	3	6	1	3	1
	岩佐 義宏	11	6	6	2	2	0	0	0
	大串 秀世	13	2	8	0	6	3	0	0
	河田 聡	9	5	9	5	14	4	4	0
	小森 和弘	4	2	3	2	10	0	4	0
	三澤 弘明	17	7	11	5	11	4	1	2
H14 年度	石原 一	4	4	2	4	0	0	0	0
	板谷 謹悟	0	0	0	0	1	0	1	0
	高柳 英明	2	2	0	0	0	0	0	0
	松本 和彦	13	10	6	13	5	1	0	0
H15 年度	赤穂 博司	1	1	0	0	0	0	0	0
領域全体		82	43	50	34	55	13	13	3

表 2-5 本研究領域期間中・期間後の登録特許リスト

猪俣 浩一郎

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2002-190610	2004-039672	4304688	スピンドルタ効果素子及びそれを用いた磁気デバイス	独立行政法人科学技術振興機構	猪俣 浩一郎		
	2002-349262	2004-186274	4714918	スピン注入素子及びスピン注入素子を用いた磁気装置	独立行政法人科学技術振興機構	猪俣 浩一郎 前川 禎通 高橋 三郎	W02004051754	US7755929 (B2) KR100678758 (B1)
		2004-186274	4714918	スピン注入素子及びスピン注入素子を用いた磁気装置	独立行政法人科学技術振興機構	猪俣 浩一郎 前川 禎通 高橋 三郎	W02004051754	US7755929 (B2) KR100678758 (B1)
	2003-180130 (優先権 2002-363127)	2005-019561	3818276	スピン注入素子及びそれを用いた磁気装置	独立行政法人科学技術振興機構	前川 禎通 猪俣 浩一郎 高橋 三郎	W02004055906	US7675129 (B2) US7989223 (B2) KR100663857 (B1)
	2003-271628 (優先権 2002-378502)	2004-221526	4061590	磁性薄膜及びそれを用いた磁気抵抗効果素子並びに磁気デバイス	独立行政法人科学技術振興機構	猪俣 浩一郎 手束 展規		
	2003-410966	2004-207707	4873338	スピン注入デバイス及びこれを用いた磁気装置	独立行政法人科学技術振興機構	猪俣 浩一郎 手束 展規		

期 間 中	2003-137945 (優先権 2003-024981)	2004-289100		C P P 型巨 大磁気抵抗 素子及びそ れを用いた 磁気部品並 びに磁気装 置	独立行政法 人科学技術 振興機構	猪俣 浩一郎 手束 展規	W02004068607	US7385790 (B2) KR100713089 (B1)
	2006-123502		4582488	磁性薄膜及 びそれを用 いた磁気抵 抗効果素子 並びに磁気 デバイス	独立行政法 人科学技術 振興機構	猪俣 浩一郎 手束 展規	W02007126071	US8125745 (B2)
期 間 後	2007-191285	2007-329492	4660512	磁気記録素 子への書き 込み方法お よび磁気記 録素子	株式会社東 芝	斉藤 好昭 中島 健太郎 猪俣 浩一郎 砂井 正之 岸 達也		
	2008-297328	2009-105415	4978868	スピんフィ ルタ効果素 子及びそれ を用いた磁 気デバイス	独立行政法 人科学技術 振興機構	猪俣 浩一郎		

岩佐 義宏

区分	出願番号	公開番号	特許 番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での 成立
期 間 中	2005-094437	2006-278639	4972870	半導体素子 の製造方法 および半導 体装置	セイコーエ プソン株式 会社	西川 尚男 小川 智 吉本 則之 小林 慎一郎 岩佐 義宏		
	2005-094436	2006-278638	4348631	半導体素子 の製造方法	セイコーエ プソン株式 会社	西川 尚男 小川 智 吉本 則之 小林 慎一郎 岩佐 義宏	US2006255335	

期間中	2004-082912	2005-268721	4661065	相補型有機半導体装置	セイコーエプソン株式会社	西川 尚男 岩佐 義宏 小林 慎一郎 竹延 大志	US2005208400	US7482623 (B2)
	2003-325271	2005-089249	3673871	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フラーレン・酸素結合薄膜及びそれを用いた電界効果トランジスタ	独立行政法人科学技術振興機構	小林 慎一郎 岩佐 義宏 篠原 久典		
	2003-193110	2005-032774	4228204	有機トランジスタの製造方法	セイコーエプソン株式会社	西川 尚男 下田 達也 岩佐 義宏 竹延 大志 小林 慎一郎 三谷 忠興	EP1496554 US2005032268 KR20050005797 CN1577913	US7329897 (B2) KR100706090 (B1)
	2003-103643	2004-311733	3993126	ナノデバイス材料及びそれを用いたナノデバイス	独立行政法人科学技術振興機構	竹延 大志 岩佐 義宏		

大串 秀世

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003-109574	2004-319649	4439197	n型ダイヤモンド半導体とダイヤモンド半導体の電気伝導性変換方法ならびに電子デバイス	独立行政法人科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所	長谷川 雅考 李 成奇 大串 秀世		
	2003-312519	2005-085785	4682317	ダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法	独立行政法人産業技術総合研究所	小倉 政彦 渡邊 幸志 大串 秀世		

期 間 中	2004-362831	2006-173313	4691722	ダイヤモンド半導体発光素子	独立行政法人産業技術総合研究所	大串 秀世 渡辺 幸志 李 成奇 陳 益鋼 小倉 政彦 山崎 聡 朴 慶浩		
	2006-017095 (優先権 2005-027181)	2006-240983	4784915	リン原子がドーブされたn型(100)面方位ダイヤモンド半導体単結晶膜及びその製造方法	独立行政法人産業技術総合研究所	加藤 宙光 山崎 聡 大串 秀世 鹿田 真一	W02006082746	
	2005-154777	2006-332387	4845086	p型表面伝導性酸素終端(111)ダイヤモンドの製造方法及び高周波・高出力デバイス	独立行政法人産業技術総合研究所	李 成奇 山崎 聡 大串 秀世 鹿田 真一		
	2005-257977	2007-073307	4822315	ハイブリッド式電子銃	独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社クレストック	渡邊 幸志 宮崎 武司 久米 博 大串 秀世 大井 英之		
	2005-257972	2007-071646	4696197	カソードルミネッセンス検出装置	独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社クレストック	渡邊 幸志 宮崎 武司 久米 博 大串 秀世 大井 英之		

期間中	2006-008118	2007-194231	4858948	不純物傾斜型ダイヤモンド薄膜及びその製造方法並びに該不純物傾斜型ダイヤモンド薄膜を用いたダイオード又はトランジスタ	独立行政法人産業技術総合研究所	李 成奇 山崎 聡 大串 秀世 鹿田 真一		
-----	-------------	-------------	---------	---	-----------------	--------------------------------	--	--

河田 聡

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2002-237365	2004-077747	4264235	3次元フォトニック結晶を形成する方法	河田 聡、 シー・エー・アイ・システム株式会社	河田 聡 庄司 暁		
	2003-358785	2005-122002	4173792	3次元フォトニック結晶を形成する方法	河田 聡、 シー・エー・アイ・システム株式会社	河田 聡 庄司 暁		
	2003-353327	2005-121374	4500033	近接場光学顕微鏡	エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社、 河田 聡	河田 聡 井上 康志 岩佐 真行 伊與木 誠人 渡辺 和俊 鹿倉 良晃		
	2004-355483		4487078	蛍光顕微鏡及び観察方法	国立大学法人大阪大学	藤田 克昌 河田 聡 中村 収 小林 実	W02006061947	EP1835323 (B1) US7781711 (B2)
	2005-073972	2006-258990	4817356	光学顕微鏡	ナノフォトン株式会社	河田 聡 藤田 克昌 小林 実		
	2005-367201	2007-171416	4847123	近接場光分布伝送素子	独立行政法人理化学研究所	河田 聡 加藤 純一 小野 篤史	W02007072806	US7957068 (B2)

期間中	2005-257503	2007-069406	4838556	3次元金属 微細構造体 の製造方法	独立行政法 人理化学研 究所	武安 伸幸 田中 拓男 河田 聡		
	2005-179621	2006-350232	4669744	光学材料、そ れを用いた 光学素子お よびその作 製方法	独立行政法 人理化学研 究所	田中 拓男 河田 聡	US2007014006	US7532397 (B2)
	2004-255133	2006-071448	4451252	近接場顕微 鏡用プロー ブおよびそ の製造方法 ならびにそ のプローブ を用いた走 査型プロー ブ顕微鏡	エスアイア イ・ナノテク ノロジー株 式会社、独立 行政法人理 化学研究所	齊藤 結花 村上 貴 河田 聡 井上 康志 塚越 一仁 伊與木 誠人	US2006043276	US7241987 (B2)
期間後	2007-174980	2009-013453	4761167	金属コーテ ィング方法 および金属 リングの製 造方法	独立行政法 人理化学研 究所	武安 伸幸 田中 拓男 河田 聡		
	2007-174981	2009-013454	4753049	微粒子表面 への金属コ ーティング 方法および 該方法によ って金属コ ーティング された微粒 子	独立行政法 人理化学研 究所	田中 拓男 武安 伸幸 河田 聡		
	2007-181239	2007-264664	4647641	レーザ顕微 鏡	ナノフォト ン株式会社	河田 聡 中村 収 藤田 克昌 小林 実		

期間後	2009-551543		5037632	光記録材料、 光記録方法、 感光性材料、 フォトリソ グラフィ 方法、光重合 開始剤、及び 光増感剤	国立大学法 人大阪大学、 ナノフォト ン株式会社	藤田 克昌 小林 実 菊地 和也 水上 進 河田 聡 河野 省悟	W02009096432	
	2011-082834	2011-132606	4953488	金属コーテ ィング方法	独立行政法 人理化学研 究所	武安 伸幸 田中 拓男 河田 聡		

小森 和弘

区分	出願番号	公開番号	特許 番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での 成立
期間中	2003-073271	2004-279882	3844132	超高速非線 形光学素子	独立行政法 人産業技術 総合研究所、 独立行政法 人科学技術 振興機構	鶴町 徳昭 小森 和弘		
	2005-250526			負性抵抗電 界効果素子 及び高周波 発振素子	独立行政法 人科学技術 振興機構、独 立行政法人 産業技術総 合研究所	菅谷 武芳 小森 和弘	W02007026616	US7652310 (B2)
	2006-292461	2008-107703	4709976	コヒーレン ト光制御方 法及びコヒ ーレント光 制御装置	独立行政法 人科学技術 振興機構、独 立行政法人 産業技術総 合研究所	古江 重紀 小森 和弘 鶴町 徳昭		
	2006-510670 (優先権 2004-58536)		4093281	フォトニッ ク結晶結合 欠陥導波路	独立行政法 人科学技術 振興機構、独 立行政法人 産業技術総 合研究所	古屋 克己 小森 和弘 山本 宗継 渡辺 慶規	W0200508592	US7440658 (B2)

期間後	2007-078539	2008-241818	5008131	光導波路及び光デバイス装置	独立行政法人産業技術総合研究所	杉坂 純一郎 山本 宗継 岡野 誠 小森 和弘 谷田貝 豊彦 伊藤 雅英		
	2007-078765	2008-241834	4795289	結合光導波路を有する光デバイス装置	独立行政法人産業技術総合研究所	杉坂 純一郎 山本 宗継 岡野 誠 小森 和弘 谷田貝 豊彦 伊藤 雅英		
	2007-202509	2008-065317	4915945	光デバイスの製造方法	独立行政法人産業技術総合研究所	岡野 誠 山本 宗継 小森 和弘		
	2007-220692	2008-122926	5008076	光デバイスの製造方法	独立行政法人産業技術総合研究所	岡野 誠 山本 宗継 小森 和弘		

三澤 弘明

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2002-158126	2003-344402	3598301	DNA-金属微粒子系の共振周波数解析方法および共振周波数解析システム	独立行政法人科学技術振興機構	笹木 敬司 三澤 弘明 堀田 純一		
	2002-291648	2004-126312		三次元ホログラフィック記録方法および三次元ホログラフィック記録装置	科学技術振興事業団	三澤 弘明 サウリウス ヨードカシス 松尾 繁樹 近藤 敏明	W02004031866	US7542186 (B2)
	2005-517144 (2004-009904 が優先権)		4951241	微細加工方法	独立行政法人科学技術振興機構	三澤 弘明 サウリウス ヨードカシス	W02005068163	

期間中	2004-108255	2005-288501	3873098	レーザ加工方法および装置	国立大学法人北海道大学	三澤 弘明 サウリウス ヨードカシ ス		
	2004-108256	2005-293735	4048280	レーザ加工方法および装置	国立大学法人北海道大学	三澤 弘明 サウリウス ヨードカシ ス 松尾 繁樹		
	2004-108257	2005-287419	3896463	レーザインジェクション方法および装置	国立大学法人北海道大学	三澤 弘明 坪井 泰之		
	2004-156768	2007-253156	4631044	レーザ加工方法および装置	国立大学法人北海道大学	サウリウス ヨードカシ ス オレグ エフ イモフ 三澤 弘明 坪井 泰之	W02005115676	
	2004-290842	2006-106227	4599553	レーザ加工方法および装置	国立大学法人北海道大学	三澤 弘明 サウリウス ヨードカシ ス ビガンタ ス ミゼイキ ス スイッ ト コ ック ケン 坪井 泰之		
	2004-290709			高輝度量子相関光子ビーム発生装置	独立行政法人科学技術振興機構	ビガンダ ス ヨルティ ス ビガン タ ス ミゼイ キ ス サウリ ュー ス ヨード カ シ ス 三澤 弘明	W02006038683	US7486433 (B2)

期 間 中	2005-080579		4899061	センシング デバイス、セ ンシング装 置およびセ ンシング方 法	国立大学法 人北海道大 学	三澤 弘明 上野 貢生 坪井 泰之 笹木 敬司	W02006098446	US7709810 (B2)
	2007-505844 (優先権 2005-040227)		4887502	金属構造体 およびその 製造方法	国立大学法 人北海道大 学	三澤 弘明 上野 貢生 坪井 泰之 笹木 敬司	W02006092963	US7824761 (B2)
	2008-508999 (優先権 2005-235710)			構造体及び その製造方 法	株式会社オ ハラ 国立大学法 人北海道大 学	橋本 智弘 三澤 弘明	W02007021022	US8097337 (B2)
	2005-258364	2007-071667	4759732	D N A の 検 出方法、D N A 検出用の 金属構造体 およびD N A の 検出装 置	国立大学法 人北海道大 学	三澤 弘明 上野 貢生 坪井 泰之		
	2006-061912	2007-237221	5002808	レーザ加工 装置及びレ ーザ加工方 法	国立大学法 人北海道大 学	三澤 弘明 サウリウス ヨードカシ ス 坪井 泰之		
期 間 後	2008-537543		4862115	マイクロチ ップおよび マイクロチ ップ電気泳 動装置	国立大学法 人北海道大 学、国立大学 法人徳島大 学	三澤 弘明 野地 澄晴	W02008041718	
	2008-272431	2009-175124		プラズモン 共鳴検出器	ローム株式 会社、国立大 学法人 北海 道大学	上野 貢生 三澤 弘明 大西 大 坂口 拓生 麦野 遥一	US2010067016	US8047713 (B2)

期 間 後	2012-084295	2012-128460		構造体及び その製造方 法	株式会社オ ハラ、国立大 学法人北海 道大学	橋本 智弘 三澤 弘明	W02007021022	US8097337 (B2)
-------------	-------------	-------------	--	---------------------	---------------------------------	----------------	--------------	-------------------

石原 一

区分	出願番号	公開番号	特許 番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での 成立
期 間 中	2004-071621		4878550	量子ドット 操作方法お よび量子ド ット生成操 作装置	独立行政法 人科学技術 振興機構	伊藤 正 芦田 昌明 石原 一 飯田 琢也	W02005087654	US7662731 (B2)
	2004-257017			ナノ物質の 操作方法お よびその利 用	独立行政法 人科学技術 振興機構	石原 一 飯田 琢也	W02006027863	US7728284 (B2)
	2006-041474	2007-219314	4863105	光子対生成 装置	独立行政法 人科学技術 振興機構、公 立大学法人 大阪府立大 学	安食 博志 石原 一	W02007094094	US7649679 (B2)
	2007-322384			キラル物質 の異性体分 離方法及び その装置	公立大学法 人大阪府立 大学、独立行 政法人科学 技術振興機 構	石原 一 飯田 琢也 江口 弘樹	W02009075359	US8084266 (B2)
期 間 後	2007-322587	2009-145608	5013475	光伝播制御 方法及び光 伝播制御装 置	公立大学法 人大阪府立 大学	石原 一 飯田 琢也 合田 健太 東海林 篤		

板谷 謹悟

区分	出願番号	公開番号	特許 番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での 成立
期 間 後	2008-172549	2010-016051	4757285	半導体評価 装置	独立行政法 人科学技術 振興機構	廣瀬 文彦 板谷 謹悟 庭野 道夫		

高柳 英明

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2004-351753	2006-165812	4408079	量子回路及び複数の量子ビット素子間の量子もつれ状態制御方法	日本電信電話株式会社	仙場 浩一 高柳 英明 齋藤 志郎 田中 弘隆 中ノ 勇人		
	2005-233066	2007-049009	4777718	量子ビット装置及び量子ビットの制御方法	日本電信電話株式会社	齋藤 志郎 山本 秀樹 仙場 浩一 高柳 英明 上田 正仁		

松本 和彦

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003-146480	2004-347532		バイオセンサー	独立行政法人 科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所	松本 和彦 武笠 幸一 末岡 和久 澤村 誠 アグス スバギョ 細井 浩貴 武田 晴治	W02004104568 CN1795376	US7935989 (B) CN1795376 (B)
	2004-037866	2005-229017	4774476	センサー	独立行政法人科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所	武笠 幸一 松本 和彦 石井 睦 武田 晴治 澤村 誠 アグス スバギョ 細井 浩貴 末岡 和久 喜田 宏 迫田 義博		

	2003-307798	2005-079342	4669213	電界効果トランジスタ及び単一電子トランジスタ並びにそれを用いたセンサ	独立行政法人科学技術振興機構、三菱化学株式会社	松本 和彦 小島 厚彦 長尾 哲 加藤 尚範 山田 豊 長池 一博 井福 康夫 三谷 浩	W02005022134	TWI261114 (B) KR100746863 (B1) CN100516854 (C)
	2003-199225		4296252	光検出素子	独立行政法人科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所	永宗 靖 松本 和彦	W02005008787	US7750285 (B2)
	2003-163073	2004-363508	4304330	カーボンナノチューブを用いた単一電子トンネリング素子の製造方法	独立行政法人産業技術総合研究所	山本 和弘 松本 和彦 上村 崇史		
	2003-307602	2005-074557		ナノスケール物質の構造制御方法	独立行政法人科学技術振興機構	前橋 兼三 井上 恒一 松本 和彦 大野 恭秀	W02005021420	US7964066 (B2) CN100584742 (C)
	2004-257698		4775262	センサユニット及び反応場セルユニット並びに分析装置	三菱化学株式会社	松本 和彦 小島 厚彦 長尾 哲 加藤 尚範 井福 康夫 三谷 浩 齋藤 靖代	W02006025481	
	2005-034476	2006-222279	4891550	n型トランジスタ、n型トランジスタセンサ及びn型トランジスタ用チャネルの製造方法	独立行政法人科学技術振興機構	松本 和彦 小島 厚彦 長尾 哲	W02006085611	US7902089 (B2) US8008650 (B2) KR100924668 (B1)

	2007-138470			記憶素子及びその読み出し方法	独立行政法人産業技術総合研究所	林豊 松本 和彦 上村 崇史	W02008146760	US8223548 (B2) CN101689547 (B)
--	-------------	--	--	----------------	-----------------	----------------------	--------------	---

## 2.3 アウトカム

### 2.3.1 科学技術的アウトカム

#### (1) 受賞

河田は 2007 年に紫綬褒章、2011 年江崎玲於奈賞（受賞理由「近接場ナノ光学とプラズマモニック研究の開拓」）を受賞した。

板谷は 2008 年加藤科学振興会の加藤記念賞、2011 年表面技術協会の協会賞、2012 年国際電気化学会（ISE）の Prix Jacques Tacussel 賞を受賞した。

猪俣は 2009 年第 25 回日本磁気学会賞を受賞した（受賞理由「先進磁性材料の基礎及び応用研究」）。

岩佐は 2010 年、第 14 回超電導科学技術賞を受賞した（共同受賞）（受賞理由「電界誘起超電導の発見」）。

#### (2) 学会・研究会等への貢献

大阪大学フォトニクス先端融合研究拠点は、2007 年に、文部科学省科学技術振興調整費先端融合領域イノベーション創出拠点として設立され、フォトニクス先端融合研究センター（PARC）が設置された。河田は PARC のセンター長として貢献している。

#### (3) 研究人材の広がり

本研究領域での研究に従事した研究者のキャリアアップを調べた。准教授→教授、助教（あるいは助手）→准教授、研究員→主任研究員、学生→助教、研究員等をキャリアアップとした。

猪俣グループでは 13 人中 9 人、岩佐グループでは 16 人中 13 人、大串グループでは 9 人中 8 人、河田グループでは 18 人中 18 人、小森グループでは 7 人中 5 人、三澤グループでは 13 人中 12 人、石原グループでは 11 人中 11 人、板谷グループでは 14 人中 11 人、高柳（仙場）グループでは 9 人中 6 人、松本グループでは 7 人中 3 人、赤穂（澤）グループでは 6 人中 4 人がキャリアアップした。合計すると 125 人中 100 人（80%）がキャリアアップしている。

また、CREST 研究員、研究補助員等任期付の職にあった者が定年制の職を得た人数は全体で 39 人中 37 人（95%）となり、多くの若手が職を得た。

#### (4) 共同研究

本研究領域後、各グループは多くの共同研究を行っている。主な共同研究を以下に記す。

猪俣は CREST 研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」研究課題「ハーフメタル強磁性体を用いたスピン機能 MOSFET の開発」（2007 年度採択）（代表研究者：菅原聡（東工大））において、東工大（菅原聡）、東大（田中雅明）と NEDO（「ナノテクノロジープログラム/ナノテク・先端部材実用化研究/「高スピン偏極率材料を用いたスピン MOSFET の研究開発（2006-2009）」（代表研究者：斎藤好昭（東芝））において、東芝研究開発センター（斎藤好昭）、東工大（菅原聡）、東大（田中雅明）と共同

研究を行っている。東芝研究開発センターとは本研究領域から引き続きの共同研究である。

岩佐は CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」研究課題「酸化物・有機分子の界面科学とデバイス学理の構築」(2006 年度採択、研究代表者：川崎雅司)において東北大学(当時)の川崎雅司と、FIRST 課題名「強相関量子科学」(中心研究者：十倉好紀、2009-2013 年度)において東大・理研(川崎雅司)や電総研(澤彰仁)等と共同研究を行っている。

大串のグループを引き継いだ山崎聡が CREST 研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」課題名「超低損失パワーデバイス実現のための基盤構築」の代表者となっており、この中で東工大(波多野睦子)と共同研究を行っている。

河田は CREST 研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」研究課題名「プラズモニク走査分析顕微鏡」(2006-2011 年度)において理化学研究所(早澤紀彦)、中国科学院(段宣明)、ナノフォトン(太田泰輔)と共同研究を行っている。

小森は NEDO「フォトニック結晶ならびに光細線導波路を用いた超小型光クロスコネクトスイッチの開発研究」において筑波大学(伊藤雅英)と、NEDO「革新的太陽光発電技術研究開発研究資金」において首都大学東京(岡野好伸)と共同研究を行っている。

板谷は NEDO ナノテク・先端部材実用化研究開発「ナノレベルで構造制御された有機半導体結晶の製造法と有機電子デバイスへの展開」において兵庫県立大学、長岡技術科学大学、(独)物質・材料研究機構、株式会社リコーと共同研究を行っている。

高柳のグループを引き継いだ仙場グループは FIRST 課題名「量子情報処理プロジェクト」の中で、大阪大学(水落憲和)、国立情報学研究所(根本香絵)と共同研究を行っている。

松本は CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」研究課題名「量子界面制御による量子ナノデバイスの実現」(2008-2013 年度)において産業技術総合研究所(永宗靖)と、NEDO「革新的ナノカーボン材料先導研究開発」の委託研究「グラフェンを活用した高感度汎用 FET バイオセンサ材料の研究開発」(2012 年度)においてメルク社と共同研究を行っている。

赤穂の異動により、本研究領域の中核グループは強相関エレクトロニクスグループ(グループリーダー：澤彰仁)となった。このグループは FIRST 課題名「強相関量子科学」において理研(川崎雅司、岩佐義宏)と共同研究を行っている。

論文の共著者によると下記のとおり共同研究が行われている。

三澤は静岡大学(Vygantas Mizeikis)と共同研究を行っている。

石原は大阪大学(伊藤正)と共同研究を行っている。

## (5) 技術指導

河田はナノフォトン株式会社の取締役会長を務め、レーザーラマン顕微鏡と近年は TERS 顕微鏡プローブ作製の技術指導を行っている。

三澤は北海道大学発のベンチャー企業株式会社レーザーシステムの技術担当取締役を務め、フェムト秒パルスレーザーシステム技術に対して技術指導を行っている。

### 2.3.2 社会・経済的アウトカム

新聞報道(日本経済新聞、日経産業新聞、日経速報ニュースアーカイブ)から、本プロジェクト以後に取り上げられた項目を以下にまとめた。

岩佐の研究が 4 件取り上げられた。2008 年には「電圧によって絶縁体が超伝導状態にな

る発見」、2009年「絶縁体の超伝導転移温度を0.4Kから15Kへ高めることに成功」、2011年「電界効果による新超電導体の開発」、そして2012年「低電圧で相転移に成功」が取り上げられた。すべてEDLTの原理による成果である。同じEDLTの原理により、澤（赤穂の後継者）（岩佐が共同研究者）が2012年に「新しいトランジスタ（モットトランジスタ）の開発」が報じられ、高集積化の可能性を示した。河田の「プラズモン顕微鏡」がナノレベルの分解能を持ち、ウイルス増殖をその場で見える可能性が2009年に報じられた。ナノサイズ金属プラズモン応用の成果として、三澤の2010年「近赤外光を集めて光電変換するシステム」と2011年「数ナノレベルの加工分解能を有する光リソグラフィ」の2件が報道された。2009年、「グラフェン利用のセンサ開発」により分子1000個の微量タンパク質検出が可能と報じられた。2010年、「水溶液中の金属電気分解、数秒で観察できる技術」と2011年「半導体ウェハの表面状態が1秒で観測」と報じられた（板谷）。いずれも微分干渉顕微鏡を応用した技術で、車載電池開発支援や半導体の微細化に応用できるとしている。2012年、「レーザーで分子を制御する新しい原理」を石原が開発し、創薬・ナノテクに応用できることが報道された。

また、河田は大阪大学発のベンチャー企業ナノフォトンの取締役会長として当該技術の普及を図っている。同様に、三澤は北海道大学発のベンチャー企業レーザーシステムにおいて当該技術の普及を図っている。

## 第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果

### 3.1 2001 年度採択課題

#### 3.1.1 スピン量子ドットメモリ創製のための要素技術開発（猪俣 浩一郎）

##### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

###### ①研究のねらい

本研究課題では、新しい原理に基づく超大容量スピンメモリの創製を目指しており、室温で動作するスピン単一電子素子およびスピン依存共鳴トンネル効果素子を開発するとともに、メモリとしての機能を高めるため、低電力書込みおよび高速読出しのための技術開発を行うことである。

###### ②期間中の研究成果

(i) スピン依存共鳴トンネル効果素子に繋がる技術として、Fe/Cr/極薄 Fe/MgO/Fe(001) からなるエピタキシャル強磁性 2 重トンネル接合を開発し、二つのバリアで挟まれた強磁性 Fe 中に量子井戸を形成させることに世界で初めて成功した。その結果、バイアス電圧によるコンダクタンスの振動現象と 100%に迫る大きな TMR を室温で観測した。

(ii) 高速読出しのため、ハーフメタル特性が期待されるフルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  を用いて強磁性トンネル接合を作製し、室温で世界最高の 220%という巨大トンネル磁気抵抗 (TMR) を達成した。

(iii) 極薄の Co 系ナノグラニューラー薄膜の上下を電極ではさんだ微小 CPP (current perpendicular to the plane) 素子を作製した。4.2 Kにおいて、TMR のバイアス電圧依存性が符号反転を伴って振動現象を示すことを見出し、Co ナノ粒子中でのスピン蓄積が TMR の符号反転現象に重要な役割を果たしていることがわかった。また、Co ナノ粒子中での伝導電子のスピン緩和時間が 100 ns 程度と見積もられ、バルクのスピン緩和時間 (10 ps 程度) に比べて著しく増大していることを発見した。これは、ナノ粒子のスピンエレクトロニクス素子としての応用に道を開くものである。

(iv) 自己差動検出読出しに成功するとともに、アスペクト比 1 のメモリセルにおいて、反平行結合フリー層の優れた熱擾乱耐性を確認した。

###### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト (3 報以内)

- 1) Niizeki T, Tezuka N, Inomata K, “Enhanced Tunnel magnetoresistance due to Spin Dependent Quantum Well Resonance in Specific Symmetry States of an Ultra-thin Ferromagnetic Electrode”, *Phys Rev Lett*, 100, 047207 (2008)
- 2) Tezuka N, Ikeda N, Sugimoto S, Inomata K, “Giant Tunnel Magnetoresistance at

Room Temperature for Junctions using Full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  Electrodes”, *Jpn J Appl Phys*, 46, L454-456 (2007)

- 3) Yakushiji K, Ernult F, Imamura H, Yamane K, Mitani S, Takanashi K, Takahashi S, Maekawa S, Fujimori H, “Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles”, *Nature Mater*, 4, 57-61 (2005)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

代表者は本研究課題以後、東北大学から物質・材料研究機構へ異動し、磁性材料センター・スピントロニクスグループを率いて、スピン量子によるメモリの研究を継続・展開させた。すなわち、CREST 研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」研究課題「ハーフメタル強磁性体を用いたスピン機能 MOSFET の開発」

(2007 年度-) (代表研究者：菅原聡：東工大) と NEDO 「ナノテクノロジープログラム/ナノテク・先端部材実用化研究「高スピン偏極率材料を用いたスピン MOSFET の研究開発 (2006-2009 年度)」(代表研究者：斉藤好昭(東芝)) の二つのプロジェクトに分担研究者として参画し、これらのプロジェクトの中で本研究課題の成果を展開させた。両プロジェクトで猪俣が追求したのは本プロジェクトと同じテーマの「巨大トンネル磁気抵抗比 (TMR 比) の実現と低電流スピン注入磁化反転技術の開発」であった。両プロジェクトでの 2 つのテーマの展開を以下に述べた。

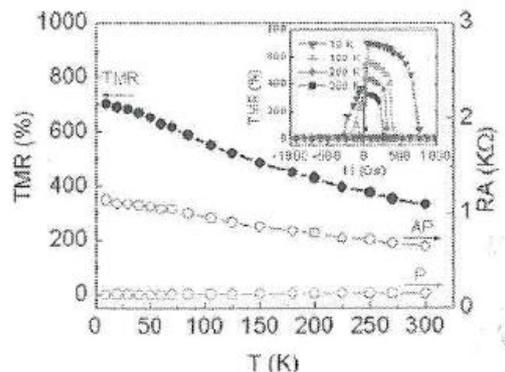


図 3-1 CFA を使った時の TMR 比  
300K で TMR 比 330% を得た。

### (i) 巨大 TMR 比の実現

ホイッスラー合金の一種である  $\text{Co}_2\text{FeAl}_x\text{Si}_{1-x}$  (CFAS) とスパッタによって作成した  $\text{MgO}$  をバリア膜に使った素子により、本プロジェクトでは室温の TMR 比=220% を得たが、その後の研究で室温 330% まで改善した (図 3-1) (論文 1)。改善点として、CFAS ではなく、 $\text{Co}_2\text{FeAl}$  (CFA) を使い、CFA/ $\text{MgO}$ /CoFe の構成で実現した。TMR 比としてはもっと大きな値を示す報告が存在するが、この構成によればすべて単純なスパッタ成膜によって作成できるのが実用上大きな特長である。

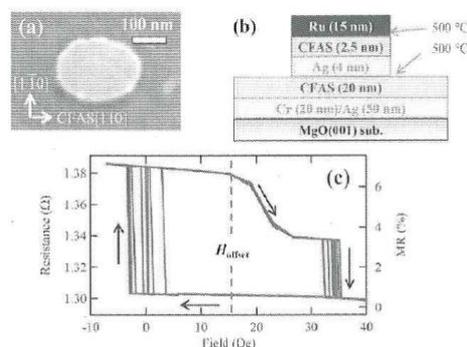


図 3-2 (a) は素子のパターン。(b) は素子の構成の断面模式図。(c) は外部磁場に対する抵抗値 (H-R カーブ)

## (ii) スピン注入磁化反転電流の検討 (論文 2)

CFAS や CFA に関して、スピン注入電流の検討が行われていなかった。この論文では CFAS を使い、図 3-2 (a)、(b) の構造の微小素子によりスピン注入磁化反転電流の検討を行った。

図 2c はこの素子の外部磁場による抵抗変化

(R-H カーブ) の結果である。オフセット磁場  $H_{\text{offset}}$  (160e) の両側で R-H カーブはヒステリシスを示し、スピンの反転していることが分かる。 $H_{\text{offset}}$  を与えながら、磁化反転電流のバラツキを測定したのが図 3-3 である。

200 回の繰り返しによって得られたヒストグラム (図 3-3(c)、図 3-3(d)) を熱活性化理論に当て嵌めたのが実線の曲線であり、当て嵌めの結果から臨界電流密度  $= 9.3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$  を得た。この値は従来の Co/Cu/Co の 20% という非常に小さな値である。この結果、CFAS はスピン磁化反転電流が少ないことが明らかになった。

代表者による CFAS と CFA に関する論文 (X 線による解析や NMR によるスピン解析等) (2007~2012 年) は 20 報以上が報告されている。

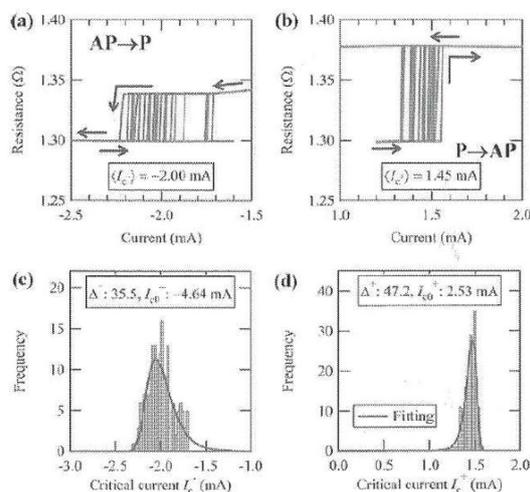


図 3-3 (a) (b) は電流によるスピン方向の反転 ((a) 反平行→平行、(b) 平行→反平行)。(c) (d) は 200 回繰り返しによる反転電流のヒストグラム。実線は理論から求めたヒストグラム曲線。

## ②社会・経済的波及効果

本研究課題はスピンを利用したメモリ素子 (MRAM と呼ばれる) が主たる目的である。高速、不揮発性、高寿命 (高繰り返し回数) 等をすべて備えたメモリとして期待され、多くの企業や大学、研究所で研究開発競争が繰り広げられている。本研究課題の共同研究者であった東芝グループとは本研究課題後、NEDO の代表者として MRAM の開発 (本研究課題の代表者も共同研究者として参加) を行い、2010 年には素子 1 個でメモリとスイッチ両方の機能機能を備えた FPGA (Field Programmable Gate Array) の実用的な素子を開発していることを明らかにした<sup>2</sup>。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト (4 報以内)

- 1) Wang W, Sukegawa H, Shan R, Mitani S, Inomata K, “Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited  $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{CoFe}$  magnetic tunnel junctions”, *Appl Phys Lett*, 95, 182502 (2009)
- 2) Sukegawa H, Kasai S, Furubayashi T, Mitani S, Inomata K, “Spin-transfer switching in an epitaxial spin-valve nanopillar with a full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  alloy”, *Appl Phys Lett*, 96, 042508 (2010)

<sup>2</sup> [http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2010/01/65\\_01pdf/rd01.pdf](http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2010/01/65_01pdf/rd01.pdf)

- 3) Sukegawa H, Wen Z, Kondou K, Kasai S, Mitani S, Inomata K, “Spin-transfer switching in full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ -based magnetic tunnel junctions”, *Appl Phys Lett*, 100, 182403 (2012)
- 4) Wen Z, Sukegawa H, Kasai S, Hayashi M, Mitani S, Inomata K, “Magnetic tunnel junctions with perpendicular anisotropy using  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  full-Heusler alloy”, *Appl Phys Express*, 063003 (2012)

#### ④その他

2008年9月「スピントロニクスの開拓と金属磁性の研究」によって日本応用物理学会フェローに選ばれた。

2009年に「先進磁性材料の基礎および応用研究」によって第25回日本磁気学会賞を受賞、同年物質・材料研究機構名誉フェロー受賞した。

人材育成面では、新関智彦はCREST研究員→筑波大学 数理物質系物理工学域助教、廣畑貴文はCREST研究員→英国ヨーク大学電気学科准教授、薬師寺啓はCREST研究員→産業技術総合研究所ナノスピントロニクス研究センター主任研究員、Yong Jiang はCREST研究員→中国科技大学 材料科学学科教授のポストを得ている。

### 3.1.2 ナノクラスターの配列・配向制御による新しいデバイスと量子状態の創出（岩佐義宏）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題では、有機分子、フラーレン、ナノチューブなど、ナノクラスターの配列・配向制御技術を利用して、これらのナノスケール材料による複合系を形成するとともに電子デバイス、とくに電界効果トランジスタ(FET)に適用し、デバイス・材料物理の基盤を構築することを目的に研究を進め、有機トランジスタのデバイス・材料物理の基盤構築と分子内包カーボンナノチューブ材料の基盤構築に取り組んだ。

##### ②期間中の研究成果

(i) 研究開始当時、p型有機半導体の易動度は  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を超えていたが、n型の易動度はそれより一桁低い状態に留まっていた。フラーレン  $\text{C}_{60}$  の MBE 成長条件の最適化とその場測定により、その易動度が  $0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  となり、n型半導体も p型に劣らないポテンシャルを有することを明らかにした。

(ii) 有機半導体と  $\text{SiO}_2$  絶縁体界面に挿入される SAMs (自己組織化単分子膜) に、本研究で初めて極性を有する SAMs を用いて、閾値を制御することが可能であることを明らかにした。また、従来 n型半導体として知られていた  $\text{C}_{60}$  において、SAMs 修飾によってホール伝導を観測し、両極性動作を実現した。

(iii) 有機トランジスタにおけるホール効果の測定に初めて成功し、有機半導体におけるキャリア輸送は、分子間のホッピングよりもバンド的な拡散伝導に近いことを初めて証明した。

(iv) 有機単結晶を用いて、両極性発光トランジスタを実現した。トランジスタの両極性動作とは、一つのデバイスの中で電界効果によって n型と p型伝導が現れる機能のことである。これを利用して、トランジスタチャネル上に電界の力で p-n 接合を形成し、そこからの電界発光を、テトラセン単結晶を用いて世界で初めて観測した。有機半導体単結晶を用いることによって、従来に比べ1桁以上キャリアの易動度が向上し、結果として p-n 接合を流れる電流密度が、従来の有機発光ダイオードを2桁以上回る値を実現した。これは、有機半導体レーザ実現への第一歩となるものである。

(v) カーボンナノチューブ (CNT) の中に有機分子を挿入することにはじめて成功し、内包された有機分子と CNT 間の電荷移動が起こることを見出した。

##### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Takenobu T, Takano T, Shiraishi M, Murakami Y, Ata M, Kataura H, Achiba Y, Iwasa

- Y, “Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes”, *Nature Mater*, 2, 683-688 (2003)
- 2) Kobayashi S, Nishikawa T, Takenobu T, Mori S, Shimoda T, Mitani T, Shimotani H, Yoshimoto N, Ogawa S, Iwasa Y, “Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors”, *Nature Mater*, 4, 337-341 (2004)
- 3) Maniwa Y, Matsuda K, Kyakuno H, Ogasawara S, Hibi T, Kadowaki H, Suzuki S, Achiba Y, Kataura H, “Water-filled single-wall carbon nanotubes as molecular nanovalves”, *Nature Mater*, 6, 135-141 (2007)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

本研究終了後、代表者はCREST研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」のテーマ「酸化物・有機分子の界面科学とデバイス学理の構築」(研究代表者：川崎雅司、2006-2011年度)共同研究者として参画し、本研究課題の成果であるEDLT(図3-4)を使った物理を発展させ、電圧によって絶縁体を超伝導状態に変えることに成功した。その詳細を(i)に記した。

さらに、最先端研究開発支援プログラム(FIRST)(課題名「強相関量子科学」(中心研究者：十倉好紀、2009-2013年度))に共同研究者として参加し、EDLTの原理を使って強相関酸化物におけるモットトランジスタの室温動作に世界で初めて成功した。詳細を(ii)に記した。

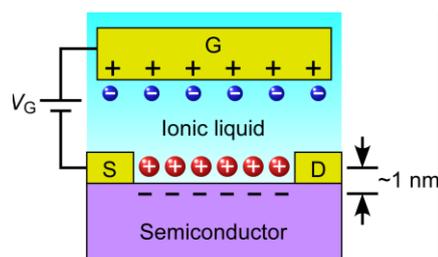


図 3-4 電気二重層トランジスタ(EDLT)の模式図

#### (i) EDLT を用いた電界誘起超伝導の実現 (論文 1, 2, 4)

電界による超伝導の制御は、Si の FET が発明されて以来、半世紀にわたる物理学者の夢の一つであった。従来の FET では絶縁破壊のために半導体を超伝導に転換するほど高密度の電子を蓄積することは不可能であった。しかし、EDLT では従来型 FET の 1~2 桁大きな電子数の蓄積が可能であることが明らかにされ、それを用いて図 3-5 に示す通り、2008 年の SrTiO<sub>3</sub> (Nature Materials 2008) を皮切りに、ZrNCl (Nature Materials 2010)、KTaO<sub>3</sub> (Nature Nanotechnology 2011) などの物質で電界誘起超伝導が実現した。すなわち、EDLT

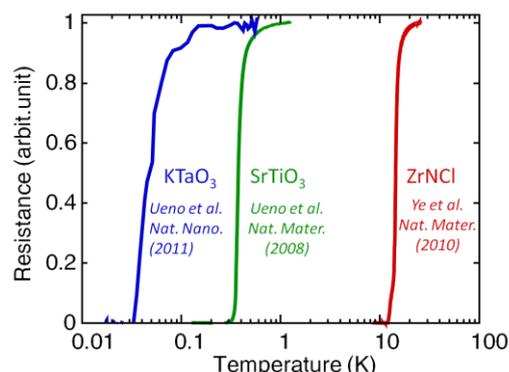


図 3-5 EDLT を用いて最近実現された電界誘起超伝導

は従来の FET の壁を突破して、半世紀にわたる夢を実現したのである。また、KTaO<sub>3</sub> は、従来超伝導になることは知られておらず、電界効果によって新超伝導体を発見できることを

証明した事例になった。これらの成果は、酸化物をはじめとする無機物質への展開と、イオン液体の導入というブレークスルーによってもたらされたものである。最近では、従来型固体ゲート FET と EDLT を組み合わせた精密制御技術が確立し、 $\text{MoS}_2$  の超伝導転移温度が 40% 上昇するなどの新たな展開 (Science 2012) が始まった、EDLT 技術は、欧米や日本の他研究グループにも採用され、銅酸化物の電界誘起超伝導の実現など広がりを見せている。

## (ii) 強相関酸化物によるモットトランジスタの実現 (論文 3)

EDLT による電界効果は、超伝導だけではなく、様々な電子状態の制御に展開している。最初は、Mn をドーブした GaAs の強磁性制御に適用し (APL2010)<sup>3</sup>、その後、Co をドーブした  $\text{TiO}_2$  における室温電界誘起強磁性を実現するに至った (Science 2011)<sup>4</sup>。最近では、Mn をドーブしたトポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  におけるディラック電子に媒介された強磁性 (Nature Physics 2012)<sup>5</sup> など、エキゾチックな磁性体の発見にも、EDLT を活用した。一方で、単純な金属である金 (APEX 2012)<sup>6</sup>、グラフェン (PNAS 2011)<sup>7</sup> の EDLT による電界効果を報告し、岩佐グループが中心になって EDLT の適用範囲は、大きく拡大しつつある。次なるターゲットとして、強相関酸化物がある。

強相関酸化物は化学置換や磁場効果、光照射効果、圧力効果など、わずかな刺激で相転移を伴う巨大応答を示すため、電界効果とくに室温での巨大応答に期待がもたれている。強相関物質の相転移を制御するトランジスタはとくにモットトランジスタと名付けられ、20 年来、その実現が期待されていた。EDLT を強相関物質である二酸化バナジウム ( $\text{VO}_2$ ) に適用することによって、モットトランジスタをわずか 1 V の電圧で制御することに初めて成功した (論文 3)。

$\text{VO}_2$  モットトランジスタの特徴は、電界誘起相転移が数 10nm の薄膜全体に及ぶことである。通常の電界効果は、電子によりスクリーニングされるため、せいぜい 1nm 以下のスケールにしか到達しない。従来から知られている半導体の FET や、上で説明した EDLT も例外ではない。しかし、相転移が 1 桁以上長いスケールに及ぶ  $\text{VO}_2$  モットトランジスタは、従来の限界を超えたものであり、将来、これまでにない全く新しい機能に発展することが期待される。

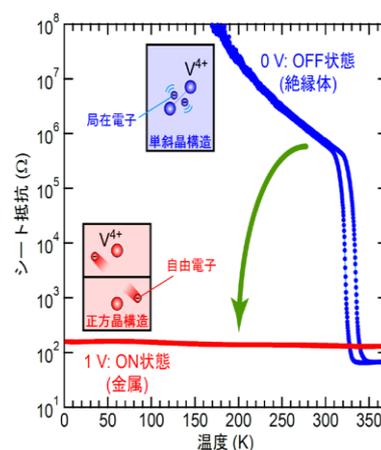


図 3-6  $\text{VO}_2$  を用いた EDLT モットトランジスタによる、ON・OFF 状態におけるシート抵抗の温度変化

## ②社会・経済的波及効果

EDLT は、液体中で動作することを生かしたイオンセンサ応用を目指した研究が古くから

<sup>3</sup> Endo M., et al, Appl Phys Lett, 96, 22515 (2010)  
<sup>4</sup> Yamada Y., et al., Science, 332, 1065-1067 (2011)  
<sup>5</sup> Checkelsky J.G., et al., Nature Phys., (印刷中)  
<sup>6</sup> Nakayama H., et al., Appl Phys Express, 5, 23002 (2012)  
<sup>7</sup> Ye J., et al., Proc Nat Acad Sci USA, 108, 13002-13006 (2011)

おこなわれている。一方で、イオンゲルや印刷技術の導入によって CNT や有機半導体を用いたフレキシブルデバイスへの応用も進んでいる。後者もゲルや半導体がフレキシブルで伸縮可能であることを利用した機能である。

一方で、EDLT 技術によって実現したモットトランジスタは、従来型の発展とは一線を画し、「相転移の電界制御」という全く新しい概念をもたらした。FIRST 課題名「強相関量子科学」（中心研究者：十倉好紀、2009 -2013 年度）は現在の半導体の限界を超える機能を実現する材料として、強相関材料の基礎研究を行うプロジェクトであり、強相関 EDLT は、今後の低消費電力エレクトロニクスに向けた革新的な機能の創出が期待される。

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- 1) Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Ohtomo A, Kimura N, Nojima T, Aoki H, Iwasa Y, Kawasaki M, “Electric-field-induced superconductivity in an insulator”, *Nature Mater*, 7 (11), 855-858 (2008)
- 2) Ye, J.T., Inoue, S., Kobayashi, K., Kasahara, Y., Yuan, H.T., Shimotani, H., Iwasa, Y., “Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film”, *Nature Mater*, 9 (2) , 125-128 (2010)
- 3) Nakano M, Shibuya K, Okuyama D, Hatano T, Ono S, Kawasaki M, Iwasa Y, Tokura Y, “Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation”, *Nature* , 487, 459-462 (2012)
- 4) Ye, J.T., Zhang, Y.J., Akashi, R., Bahramy, M.S., Arita, R., Iwasa, Y. “Superconducting dome in a gate-tuned band insulator”, *Science*, 338 (6111) , 1193-1196 (2012)

#### ④その他

2010 年「電界誘起超伝導の発見」によって第 14 回超伝導科学技術賞を受賞した(共同受賞)。

人材育成面では、小林慎一郎は CREST 研究員→東北大学大学院工学科応用化学専攻 助教、竹延大志は東北大学助手→早稲田大学准教授、下谷秀和は CREST 研究員→東北大学 理学部准教授、真庭豊は東京都立大学助教授→首都大学東京都市教養学部理工学系教授、久保園芳博は岡山大学理学研究科助教→同教授、野内亮は CREST 研究員→大阪府立大学 21 世紀科学研究機構ナノ科学・材料研究センター特別講師、神島謙二は CREST 研究員→埼玉大学工学部准教授のポストを得ている。

### 3.1.3 高密度励起子状態を利用したダイヤモンド紫外線ナノデバイスの開発(大串 秀世)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題では、開発した高品質ダイヤモンド薄膜における励起子の紫外線発光の特異な非線形現象について、その発光機構の物理を解明するとともに、この現象を発光ナノデバイスに利用することを目指して推進した。

##### ②期間中の研究成果

(i)高品質ダイヤモンド薄膜の高密度励起子状態を理論および実験的に検討し、励起子液体状態の確認など、高密度励起子状態に関する興味ある知見を得た。また、半世紀に渡って未解決の励起子によるボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)の実証に関しても、数十Kの温度下の擬平衡状態でBECの臨界密度に対応する高密度励起子状態を実現し、励起子BECの実現に一步近づき、高温下、高密度励起子状態に関する物理の新しい研究領域を切り開くことが出来たと考えている。

(ii)高温下(室温から数百度)の高密度励起子による深紫外線(235nm)発光ダイオードの開発に成功した。ダイヤモンドpn接合発光ダイオードのpn制御技術のうち、p型制御については、ホウ素のドーピング量をシリコンでのドーピング技術並みの $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ から $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ にわたる領域で安定してホール移動度 $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上を示すものが再現性よく得られる技術を確立した。n型制御については実用化に必要な(001)面での合成で、室温下の電子移動度が $400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 台を示すことに世界に先駆けて成功した。このダイオードは従来の間接遷移型半導体の常識を破る高い内部量子効率の発光を有しており、励起子発光デバイスの端緒を拓くものである。

(iii)高性能p-n接合ダイオードの実現などダイヤモンド半導体による電子デバイスの基盤技術を大きく前進させることができた。

##### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Okushi H, Watanabe H, Kanno S, "Characteristics of Excitonic Emission in Diamond", *Phys Status Solidi*. (a) 202, 2051 (2005)
- 2) Kato H, Yamasaki S, Okushi H, "n-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus", *Appl Phys Lett*, 86, 222111 (2005)
- 3) Makino T, Kato H, Ogura M, Watanabe H, Ri SG, Yamasaki S, Okushi H, "Strong Excitonic Emission from (001)-oriented Diamond p-n Junction", *Jpn J Appl Phys*, 44, L1190, (JJAP Express Letter) (2005)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

大串は産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門の電力エネルギー基盤研究グループで引き続きダイヤモンドデバイスの研究を行っており、研究は継続している。また、大串のグループ内の山崎聡が CREST 研究領域名「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」課題名「超低損失パワーデバイス実現のための基盤構築」の研究代表者になり、超低損失パワーデバイス実現に必要なダイヤモンドデバイスの研究へと研究を続けている。さらに、2012年には本研究領域の研究者による次の2つの成果が得られた。水落（大阪大学）がダイヤモンドLEDで光子を1個ずつ室温で電氣的に発生させることを世界ではじめて成功したさきがけ研究<sup>8</sup>。竹内（産業技術総合研究所）が真空を利用したパワースイッチを、ダイヤモンド半導体を使って世界で初めて成功した（JST 先端的低炭素化技術開発（ALCA））<sup>9</sup>。

#### (i) 電力増幅作用を持つダイヤモンドトランジスタ（論文1、論文2）

ダイヤモンドは一般的には電気抵抗が非常に大きな、絶縁体に近い半導体であり、そのため大電流を流すことができないことが、ダイヤモンドをパワーデバイスとして利用する上で大きな課題であった。一般的にダイヤモンドは電気抵抗が大きく、絶縁体に近い半導体であるが、P層はホウ素（B）を混入することによって電気抵抗を小さくできる（ $\sim 10^{-5} \Omega \text{cm}$ ）。しかし、燐（P）を混入したn層は  $10^3 - 10^6 \Omega \text{cm}$  と大きな電気抵抗しか得られなかった。大串は理論的考察によりPの濃度、通常  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  以下を  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  に高めることが必要と考え、高濃度のPを含む結晶成長を行い、P層薄膜を作成した。その結果図3-7に示すように、室温で約  $70 \Omega \text{cm}$  を示す接合が得られた。伝導機構は図3-7の点線で示すホッピング伝導であることが分かった（論文1）。

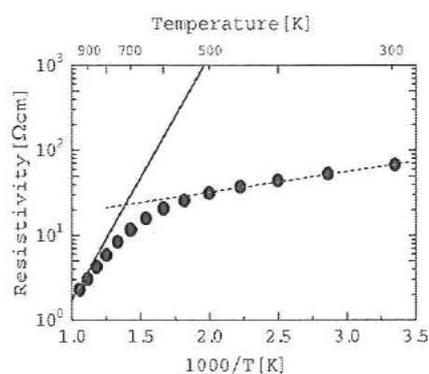


図 3-7 高濃度 P 層の接合部の比抵抗と温度の逆数の関係。点線はホッピング伝導の理論値

高濃度にホウ素を添加した p+層とリンを制御して添加した n 層（論文1）の間に、不純物の混入を極力低くしたイントリシック層（i 層）を入れ、その上に高濃度ホウ素を添加したバイポーラトランジスタを図3-8に示す。図3-9にこのトランジスタによる電力増幅を測定した結果を示す。トランジスタの入力のベース電流に対して、およそ10倍の出力となるコレクタ電流を得ることができた（世界初）。

ダイヤモンド半導体でも室温でバイポーラ動作によるトランジスタが実現できたことは、ダイヤモンドの優れた物性を活かした高性能パワーデバイス実現への第一歩である。

<sup>8</sup> [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120416/pr20120416.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120416/pr20120416.html)

<sup>9</sup> [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20121210/pr20121210.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20121210/pr20121210.html)

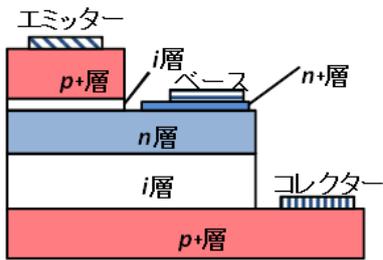


図 3-8 ダイヤモンドバイポーラトランジスタの模式図

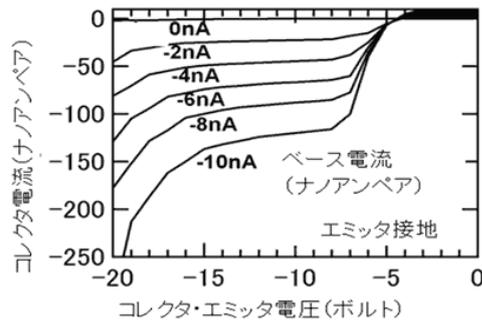


図 3-9 ベース電流によるコレクタ電流の変化

(ii) ダイヤモンド半導体を用いた接合型電界効果トランジスタ (論文 3)

大串の研究グループは、高濃度のリン不純物を添加した n 型ダイヤモンド半導体を選択的に形成する結晶成長技術を開発し、これにより n 型、p 型、n 型を横方向に接合した世界初の接合型電界効果トランジスタ (以下、「トランジスタ」) の作製に成功した。また、このトランジスタは流れる電流は小さい ( $10^{-7}A$ ) がオフ時の漏れ電流が小さく、7 桁以上の高いオン・オフ比で動作することを確認した。この成功のポイントは接合型電界効果トランジスタに必要なきれいな結晶構造を持つ横型の pn 接合をマイクロ波プラズマ化学気相合成法を用いた選択成長により形成させたところである。すなわち、n 層の成長条件を工夫することにより、ある方向だけの成長速度を他の面方向の 100 倍以上に高めることに成功し、棒状に加工した p 層の両サイドだけに選択的に、高濃度に不純物を含む n<sup>+</sup>層を形成した (図 3-10(b))。

このようにダイヤモンド半導体を用いた接合型電界効果トランジスタの動作が実証されたことで、省エネルギー・低損失パワートランジスタの開発に道が開かれた。

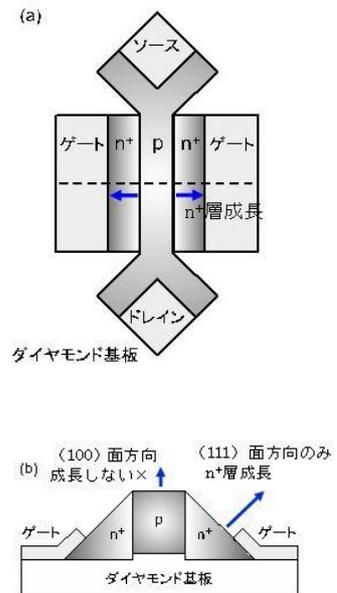


図 3-10 ダイヤモンドによる FET の構造

②社会・経済的波及効果

パワーデバイスの主流である Si を用いたデバイスは、高い電圧に耐えられず、温度上昇に弱く、電力変換の損失も多いなど性能の限界が近づいている。パワーデバイスは、送電、自動車、鉄道、太陽光発電、風力発電、家電などへの応用のニーズが高い電子素子である。ダイヤモンドは高い絶縁破壊電界 (Si の 100 倍) や高い熱伝導率 (Si の 14 倍) など究極の物性値を持つことが知られていた。本研究により実用化の障害となっていた横型の pn 接合の形成やその電界制御が実現したことにより、省エネルギー効果が期待される次世代ダイヤモンドパワーデバイスの開発に道筋をつけた。

③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Kato H, Umezawa H, Tokuda N, Takeuchi D, Okushi H, Yamasaki S, "Low specific contact resistance of heavily phosphorus-doped diamond film", *Appl Phys Lett*, 93 (20), 202103(2008)
- 2) Oyama K, Ri SG, Kato H, Ogura M, Makino T, Takeuchi D, Tokuda N, Okushi H, Yamasaki S, "High performance of diamond P+-i-n+ junction diode fabricated using heavily doped p+ and n+ layers", *Appl Phys Lett*, 94 (15), 152109 (2009)
- 3) Iwasaki T, Hoshino Y, Tsuzuki K, Kato H, Makino T, Ogura M, Takeuchi D, Matsumoto T, Okushi H, Yamasaki S, Hatano M, "Diamond junction field-effect transistors with selectively grown n+-side gates", *Appl Phys Express*, 5 (9), 091301 (2012)

④その他

人材育成面では、水落憲和は筑波大学講師→大阪大学大学院基礎工学研究科准教授、加藤宙光は産業技術総合研究所特別研究員→同研究所 主任研究員、牧野俊晴はCREST研究員→産業技術総合研究所主任研究員、徳田規夫は産業技術総合研究所 特別研究員→金沢大学理工研究域電子情報学系 准教授、福井隆裕は茨城大学 助教授→茨城大学理学部教授)のポストを得ている。

### 3.1.4 非線形ナノフォトニクス (河田 聡)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題では、近接場光学技術と非線形分光技術を融合させ「非線形ナノフォトニクス」分野を拓くべく、その基礎技術の開発と応用分野開拓を目指したもので、チップ先端で誘起されるプラズモン増強の応用により、チップと観察対象分子の相互作用をラマン分光スペクトルの変化として捕らえ、光の回折限界などの壁を突破する極めて高い空間分解能で、生体分子の観察を可能にし、顕微鏡として具体化したことが科学技術への幅広い貢献の土台となっている。

##### ②期間中の研究成果

(i) コヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)を金属探針先端の局所プラズモン増強電場で励起することに成功し、世界初の近接場顕微鏡を実現した。この手法で得たDNAネットワークのCARSイメージ(アデニンの五員環伸縮モードを可視化)では、800 nmの光を用いて世界最高の15 nmの空間分解能を獲得することができた。提案した近接場CARS顕微鏡は、カラーイメージを取得できる。

(ii) 開発した金属ナノ粒子/ポリマーコンポジット材料からなる新たな機能性材料を用い、2光子重合により作製したフォトニック結晶は、同じ構造で金属ナノ粒子を含まないものと比較して20%程度の光閉じこめ効率を向上した。

(iii) フェムト秒レーザーを用いて励起する多光子過程を用いた3次元ナノファブリケーション法で、波長780 nmのチタンサファイアレーザーを用いて、体長わずか5 μmの牛の彫刻を造形し、他の方法では作製不可能な複雑な3次元造形物の作製に成功した。光硬化性樹脂の組成や温度、収縮率の検討を行い、現状では直径65 nmの細線の3次元的造形にまで発展させている。

##### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Yano T, Inouye Y, Kawata S, “Nanoscale uniaxial pressure effect of a carbon nanotube bundle on tip-enhanced near-field Raman spectra”, *Nano Lett*, 6, 1269-1273 (2006)
- 2) Ono A, Kato J, Kawata S, “Subwavelength Optical Imaging through a Metallic Nanorod Array”, *Phys Rev Lett*, 95, 267407, (2005)
- 3) Ichimura T, Hayazawa N, Hashimoto M, Inouye Y, Kawata S, “Tip-Enhanced Coherent Anti-Stokes Raman Scattering for Vibrational Nanoimaging”, *Phys Rev Lett*, 92, 220801/1-4 (2004)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

本研究課題後、CREST 研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」研究課題名「プラズモニック走査分析顕微鏡」(2006-2011 年度)において引き続き継続・展開されている。本研究課題において開発した光学顕微鏡での数十 nm の分解能を発展させ、1nm オーダーの分解能までの高分解能化を実現した。この分解能の光学顕微鏡によって初めてタンパク質分子やウイルス、炭素材料の構造を詳しく知ることが可能になった。これは電子顕微鏡や原子間力顕微鏡 (AFM)、トンネル顕微鏡 (STM) では成し得なかった成果である。どのような研究によってこの成果を得たかを次に述べる。

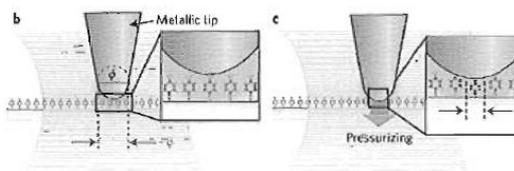


図 3-11 通常の表面プラズモン顕微鏡 (b 図) とプローブに力を加えた改善顕微鏡 (c 図)

#### (i) 4nm の観察・測定が可能な光学顕微鏡の開発

本研究課題で開発した表面プラズモン顕微鏡の分解能は 15~20nm が限界であった。その限界を以下の手法で 4nm 程度まで改善した。

図 3-11b は従来の表面プラズモン顕微鏡である。さらに、プローブ(先端の曲面直径 35nm)に力を加え僅かに変形させたのが図 3-11c の改良型の顕微鏡である。本プロジェクトにおいて、単層カーボンナノチューブ (SWNT) にプローブから力を加えるとそのラマン散乱がシフトすることを見出していた。

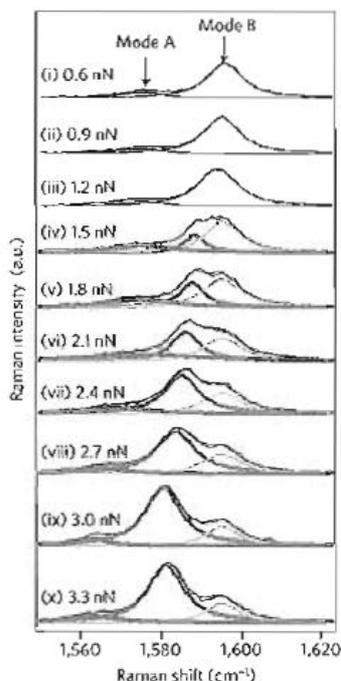


図 3-12 SWNT におけるプローブ加えた力とラマンシフト

図 3-12 は本論文で測定した結果である。力の強さ (0.6nN~3.3nN) によって  $10\text{cm}^{-1}$  程度のシフトを生じている。そのことを利用して高分解能を達成したものである。プローブをスキャンしながら変形によるラマンシフト量を測定した結果が図 3-13 であり、4nm の分解能を達成した。同じ試料で通常の方法で測定を行うと 22.4nm が計測され、約 5 倍の分解能向上を達成した。

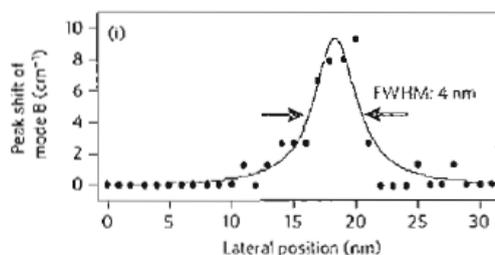


図 3-13 スキャン量に対するラマンシフト量 (加圧 2.4nN)

(ii) 超解像ナノレンズの発展 (論文2)

本研究課題の成果として金属ナノロッドを3次元アレイに配列した超解像ナノレンズを提案した。そのレンズは、ナノサイズの細い金属線(金属ワイヤ)を束ね、剣山のように並べたものだ。その先端に物体を置くと、物体からの反射光が金属ワイヤの先端にあたり表面プラズモンが発生する。表面プラズモンは物体の情報を保持したまま金属ワイヤを伝播(プラズモン共鳴)し、反対側で再現されるというものだった。この提案による超解像ナノレンズでは光の像を等倍で且つ離散的な波長しか伝達できなかった。その後、カラーで拡大像を伝達できる超解像ナノレンズを新たに提案した(図3-14)。プラズモン共鳴と金属線の長さ、金属線アレイの積層数、金属線間の角度等をシミュレーションにより検討した。積層数17層(金属線長を50nmとした時約1 $\mu$ m)で積層数による変化は少なく(図3-15)、金属線長を50nmにすれば可視光が伝達でき(図3-16)、金属線を扇型に並べた時の金属線長が変わり(図3-17a)、それに伴いプラズモン共鳴波長も変化する(図3-17b)が色の伝達に大きな影響はないことが分かった。これらの結果から、ナノ金属線アレイによるプラズモン共鳴顕微鏡は可能であることがシミュレーションから確認できた。

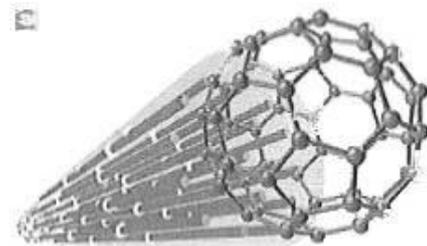


図3-14 超解像ナノレンズによる拡大像を得る模式図

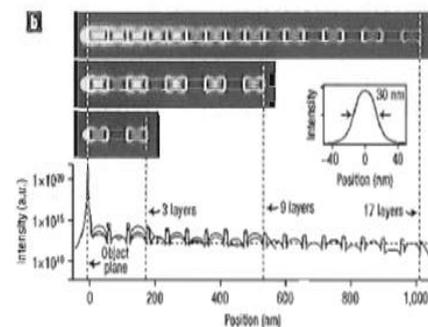


図3-15 金属線アレイの積層数(3, 9, 17)による信号伝達積層数による変化は少ない

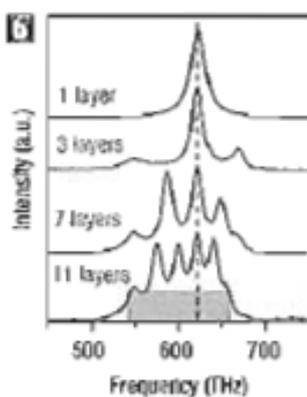


図3-16 プラズモン共鳴による信号伝達強度と周波数(可視光の周波数を灰色で示す)(金属線長50nm)

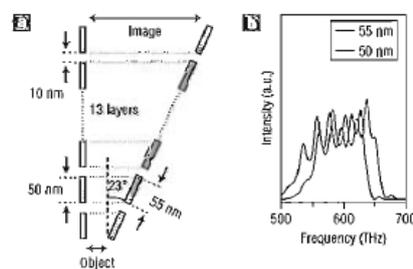


図3-17 aは金属線を扇形に並べた時のサイズ変化 bはその時の信号伝達強度と周波数の関係

## ②社会・経済的波及効果

本研究課題の研究対象であった「プラズモン増強によるラマン分光スペクトル顕微鏡」を含めた一般的な走査型近接場顕微鏡は光学顕微鏡の回折限界を超える顕微鏡として広く研究され、製品も複数存在している。本研究課題の特長は nm オーダーのラマン分光スペクトルが容易に得られる点にある。このことから、物質をナノサイズで分析・画像化してその場観察ができることから、バイオ（例えば細胞内の物質分析）・ナノ材料（例えば CNT）等の分析の応用に繋がっている。

河田は取締役会長として大阪大学発の企業ナノフォトンにおいて当該技術の普及を図っている。

また、大阪大学フォトニクス先端融合研究拠点は、2007 年に、文部科学省科学技術振興調整費先端融合領域イノベーション創出拠点として設立され、フォトニクス先端融合研究センター（PARC）が設置され、河田は PARC のセンター長となっている。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- 1) Yano TA, Verma P, Saito Y, Ichimura T, Kawata S, “Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres” , *Nature Photon*, 3 (8), 473-477 (2009)
- 2) Kawata S, Ono A, Verma P, “Subwavelength colour imaging with a metallic nanolens” , *Nature Photon*, 2 (7), 438-442 (2008)

## ④その他

河田は、2007 年紫綬褒章受章、SPIE Fellow of the Society を受賞。2008 年日本分光学会学術賞受賞、および 2011 年「近接場ナノ光学とプラズモニクス研究の開拓」により、江崎玲於奈賞を受賞した。

人材育成面では、橋本守は助教→大阪大学基礎工学研究科准教授、早澤紀彦は博士研究員→理化学研究所専任研究員、庄司暁は CREST 研究員→大阪大学大学院工学研究科助教、Prabhat Verma は CREST 研究員→大阪大学工学研究科教授、専任、小山田正人は助教→藤女子大学人間生活学部教授、藤田克昌は助手→大阪大学大学院工学研究科准教授、金子智行は助手→東京医科歯科大学学生体材料工学研究所准教授にポストを得ている。

### 3.1.5 光量子位相制御・演算技術（小森 和弘）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題では、高品質量子ナノ構造の開発とコヒーレント量子制御技術の開発の双方を通して、半導体量子ナノ構造中で顕著に現れる物理現象（コヒーレント効果等）を利用する全く新しい光・電子デバイスの実現を目指した。具体的には半導体量子ナノ構造を用いる量子情報素子と超高速光・電子制御素子を開発することを目的とし、研究に取り組んだ。

##### ②期間中の研究成果

###### (i) 課題 A 「量子情報デバイス」

- ・ 2つの励起子 qubit（キュービット）間に相互作用を有し多ビット化が可能な結合量子ドットを用いた励起子 2 qubit 量子論理ゲートの基本素子構造の開発に世界で初めて成功した。さらに、縦方向電界印加型の励起子 2 qubit 量子論理ゲート素子構造および、横方向電界印加型の素子構造の開発を行い、電界による電子状態の制御、結合状態の制御を可能にした。
- ・ 励起子量子論理ゲートでのラビ振動制御実験を通して同素子での 1 qubit の回転ゲート操作を達成した。同素子での 2 qubit 制御回転ゲート実験を行い、1 qubit 目（励起子状態）を制御した場合に限り、2 qubit 目（励起子分子状態）の制御が可能な条件付の 2 qubit 制御ゲート操作（カスケード励起制御）が可能になった。
- ・ ドット集合体用のコヒーレント量子制御法として不均一広がりの影響が少なく、位相緩和時間制限がない（T2 フリー）新しい制御法を提案し、理論シミュレーションを通して、エネルギー緩和時間以内では超高速光制御が可能になることを示した。量子ドット集合体の開発では、As<sub>2</sub>分子線と傾斜歪緩和法を用いることで、高密度、高均一（1011 個 cm<sup>-2</sup>、均一幅 22 meV）でかつ波長 1.3 μm 帯の量子ドット集合体材料の開発が可能になった。この技術をレーザ素子として応用展開し、1.3 μm 帯量子ドットレーザとしては最高クラスの高利得発振動作を実現した。
- ・ 量子細線中のキャリアトランスポートを利用するナノデバイスとして、MBE 法によるトレンチ溝形状極微細線構造を用いた量子細線 FET の開発を行い、初めて近室温（T=260 K）負性抵抗動作を達成した。さらに、実際に微細ゲート構造を有する素子の試作を行い、260 K までの近室温動作、発振素子としては十分な 20 mA クラスの大電流動作を達成した。

###### (ii) 課題 B 「ナノ構造デバイス研究」

- ・ 高密度・高均一量子ドット集合体の開発と光デバイス応用

従来使われている As<sub>4</sub>分子線の代わりに As<sub>2</sub>分子線を用いる MBE 法を用いて高均一、高密度の量子ドット集合体の開発を行った。以上より、高密度かつ高均一の量子ドット（面密度 1 x 10<sup>11</sup> cm<sup>2</sup>、発光半値：22meV）が世界で初めて実現できた。この量子ドットを用いた半導体レーザの試作を行い、通信波長帯 1.3 μm でのレーザ発振を得た。また、

高密度、高均一性を実現したことから世界トップでかつ、従来の 3~4 倍程度の大きな光利得 (5 層で  $43\text{cm}^{-1}$ ) を実現した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Goshima K, Yamauchi S, Komori K, Morohash I, Sugaya T. "Observation of Exciton Molecule Consisting of Two Different Excitons in Coupled Quantum Dots", *Appl Phys Lett.* 87, 253110/1-3 (2005)
- 2) Amano T, Sugaya T, Komori K. "Characteristics of 1.3  $\mu\text{m}$  quantum-dot lasers with high-density and high-uniformity quantum dots", *Appl Phys Lett.* 89, 171122/1-3 (2006)
- 3) Sugaya T, Komori K, Yamane T, Hori S, Yonei K. "InGaAs dual channel transistors with negative differential resistance", *Appl Phys Lett.* 88, 142107/1-3 (2006)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ①科学技術の進歩への貢献

本研究課題後、2007 年以後結合量子ドットの論文が 6 報発表されているが、すべて本研究課題の内容を論文として発表されたものであった。成果の一つであるフォトニック結晶については、小森と同じグループの山本宗継が獲得した NEDO 産業技術研究助成事業資金「フォトニック結晶ならびに光細線導波路を用いた超小型光クロスコネクタスイッチの開発研究」(2008-2010 年度) により継続研究された。その結果論文が 10 報発表された。その他の成果について、テラヘルツ発振デバイスの論文が 2 報、量子ドット集合体の研究が 4 報、さらに積層した量子ドットの太陽電池の研究が 2 報 (NEDO の革新的太陽光発電技術研究開発研究資金による)、小森を含むグループから発表されている。

#### (i) フォトニック結晶による超小型クロスコネクタスイッチ

本研究課題で行われた 2 連パルス発生素子としてフォトニック結晶の開発は、その後、光通信用の光路切り替えスイッチとしての開発へと展開した。光路切り替えスイッチをフォトニック結晶で実現するための要素技術としての、2 次元フォト

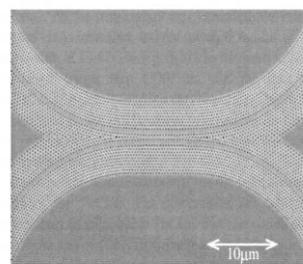


図 3-18 フォトニック結晶で作られた光路切り替えスイッチ  
直線部分で波長により光路の切り替えが起こる。

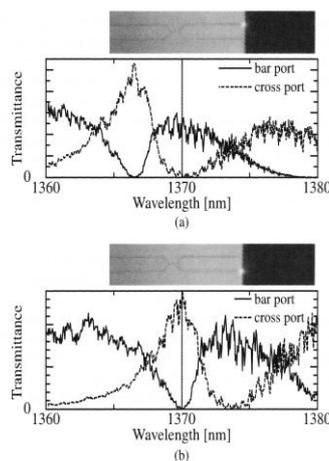


図 3-19 (a)は波長 25°Cでの出射光の光量(b)は 82.5°Cでの出射光の光量  
bar port : 入射光と同じ光路  
cross port : 入射光と別の光路

ニクスによる湾曲した光導波路<sup>10</sup>や方向性結合器の最適設計<sup>11</sup>の研究を行い、試作により(図 3-18) クロスコネクタスイッチの性能を確認した(図 3-19)(論文 1)。図 3-19(a)は波長 1370nm で cross port の成分がゼロになっており、図 3-19(b)では逆に bar port 成分がゼロになっている。出射口での光が(a)では上側、(b)では下側が光っていることが写真から分かる。図 3-19 により波長 1370nm の入射光に対してクロス結合した 2 次元フォトンニクス結晶により入射光のスイッチが実現していることを示した。光スイッチはクロスコネクタの温度を切り換えることで実現した。さらに、湾曲した 2 次元フォトンニクス結晶によるリング共振器を備えたリングバッファメモリの研究に進展している<sup>12</sup>。

(ii) 積層量子ドットによる太陽電池(論文 2)

本研究課題で開発した高密度の量子ドット集合体技術により、太陽電池を作成している。図 3-20 は積層型太陽電池の概念と実際に 50 層積層した  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  量子ドットの写真である。最近の研究で量子ドットの太陽電池の理論上限値は 75%に達することが示され、積層構造の量子ドットが有力な高効率太陽電池の候補となっている。本論文では積層を作成するとき生ずる歪に対して歪緩和層を設けた時(図 3-21)の光変換効率に及ぼす影響を調べた。歪緩和層を入れることにより、10 層では 10.0%が 12.2%に、30 層では 7.8%が 9.9%に向上し、光電変換効率向上に有効な技術であることが示された。

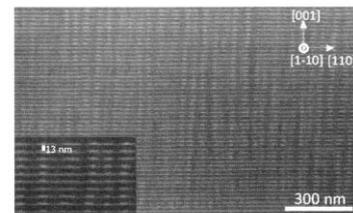
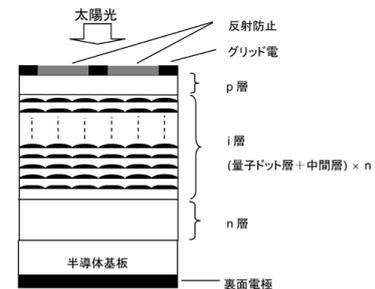


図 3-20 積層量子ドットの模式図と 50 層の積層

②社会・経済的波及効果

小型高速で安価な素子が実用化されれば、基幹系においては実現されている全光通信ノードが、さらに下層のネットワークまで展開したり、光デバイスを駆動用電子回路と一体化することができれば、光通信ネットワークのみならず、LSI チップ間の光配線やチップ内部の光配線化への道も開ける。

太陽電池の効率向上は今後の自然エネルギー利用の課題の一つであり、積層量子ドットによる太陽電池は理論的に高効率(60%以上)が見込めるため有力な候補となっている。

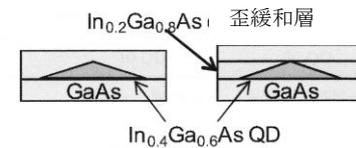


図 3-21 歪緩和層の模式図

③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- 1) Sugisaka, J.-I., Yamamoto, N., Okano, M., Komori, K., Itoh, M., “Short photonic-crystal directional coupling optical switch of extended optical

<sup>10</sup> Sugisaka, J.-I., et. al., Opt Commun, 281 (23), 5788-5792(2008)

<sup>11</sup> Sugisaka, J.-I., et. al., Jpn J Appl Phys, 47 (12), 8829-8833(2008).

<sup>12</sup> Sugisaka, J.-I., et. al., J Opt Soc Am B: Opt Phys, 29(7), 1599-1605(2012).

bandwidth using flat dispersion.”, *Jpn J Appl Phys*, 50(3), 032201 (2011)

- 2) Sugaya, T., Furue, S., Komaki, H., Amano, T., Mori, M., Komori, K., Niki, S., Numakami, O., Okano, Y., “Highly stacked and well-aligned  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  quantum dot solar cells with  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  cap layer.”, *Appl Phys Lett*, 97 (18), 183104 (2010)

#### ④その他

人材育成面では、諸橋功は CREST 研究員→独立行政法人情報通信研究機構研究員、五島敬史郎は CREST 研究員→香川大学工学部信頼性情報システム工学科助教→愛知工業大学電気学科電子情報工学専攻講師、古江重紀は CREST 研究員→産業技術総合研究所研究員、山本宗継は産業技術総合研究所研究員→同研究所主任研究員、鶴町徳昭は香川大学 客員研究員→香川大学工学部先端材料科学領域准教授、岡田工は東海大学短大講師→東海大学チャレンジセンター教授にポストを得ている。

### 3.1.6 量子相関光子ビームナノ加工（三澤 弘明）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

従来の光リソグラフィが有する高いスループットを活かし、かつ、光の回折による制約を受けないナノ加工技術の開発は、ナノテクノロジーの産業応用を図る上で重要である。本研究では新しい光物理現象である「量子相関を有するもつれ合い光子」の多光子吸収を用い、回折限界をはるかに超える高い加工分解能を実現する多光子ナノ加工技術を開発することを目的に進めた。

##### ②期間中の研究成果

(i)空間モードインバータと呼ばれる独創的な光学系を開発し、極めて大きな光量の量子相関光子を発生させることにはじめて成功した。これにより、「量子相関光子対による分子系の2光子吸収の誘起」へ向けて大きく前進したことになる。

(ii)3次元フォトニック結晶構造による量子相関光子の閉じ込めを試みた。半導体加工技術を用いた3次元フォトニック結晶の作製は、近赤外波長域のフェムト秒レーザーによる多光子吸収を利用する方法が極めて有効であることを見出し、集光フェムト秒レーザーを用いて四方スパイラルフォトニック結晶、円形スパイラルフォトニック結晶などの3次元フォトニック結晶の作製に世界で初めて成功した。

(iii)単一のフェムト秒レーザービームを回折光学素子で複数のビームに分割した後、それらを多光束干渉させ、ログパイル構造を有する3次元周期構造を極めて短時間に作製することにも世界で初めて成功した。

##### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Jarutis V, Juodkazis S, Mizeikis V, Sasaki K, Misawa H, “Ultrabright femtosecond source of biphotons based on a spatial mode inverter”, *Opt Lett*, 30, 317-319 (2005)
- 2) Seet K K, Mizeikis V, Matsuo S, Juodkazis S, Misawa H, “Three-Dimensional Spiral-Architecture Photonic Crystals Obtained By Direct Laser Writing”, *Adv Mater*, 17, 541-545 (2005)
- 3) Ueno K, Juodkazis S, Mizeikis V, Sasaki K, Misawa H, “Spectrally-resolved atomic-scale length variations of gold nanorods”, *J Am Chem Soc*, 128, 14226-14227 (2006)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

本研究課題終了後、科研費特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成」（2007-2010年度）および基盤研究(A)「金属ナノ構造を用いた光局在場の創製と光化学反応への応用」（2007-2010年度）によって、金属のナノ構造体のギャップ部分で増強させた局在プラズモン場を光化学反応に応用する研究へと発展している。(1)に詳細をまとめた。また、“金属ナノ構造による多光子増強場”の発展として基盤研究(S)「高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用」（2011-2015年度）へと発展した。詳細を(2)にまとめた。両方の基になっている金属ナノ構造に局在する表面プラズモンによる光電場増強に関する論文は2007年以後34報である。

#### (i) 金属ナノ構造を用いた光局在場の創製と光化学反応への応用

論文1ではAuのナノ粒子をチェッカーボード状(120nm×120nm×40nm)に並べ、フォトレジストへ通常のインコヒーレント光によって露光した(図3-22)。図3-22(b)の点線が露光用の光のスペクトルであり、フォトレジストの露光波長360~400nmを含んでいない。Auのプラズモンによって励起した光(同図の実線)では露光波長を含んでいることが分かる。偏光した光による3時間露光(図3-22(c))では偏光の方向のギャップ(6nm)のみが露光され、偏光と直角方向のギャップでは露光されていない。光の電界方向がプラズモンを増強するという性質があるので、プラズモン励起光が露光に関与していることを示している。偏光していない光ではすべてのギャップが露光している(図3-22(d))。強いレーザー光を使わずに、通常のインコヒーレント光でも露光できたことが成果である。2010年にはナノ粒子を使った本原理によるナノリソグラフィを試みた(論文2)。

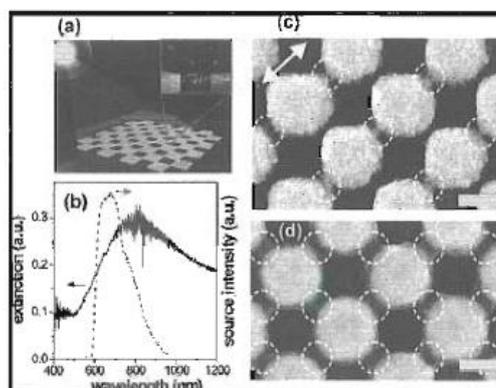


図3-22 チェッカーボード状 Au ナノ粒子のインコヒーレント光による露光  
(c)の矢印は偏光の方向。

#### (ii) 高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用

ナノ構造に配列したAuを単結晶TiO<sub>2</sub>基板上に作製し、光電変換に寄与しなかった長波長の光をナノAuドットのプラズモン効果により短波長へ波長変換し、TiO<sub>2</sub>の光電変換の効率を高める実験が2010年に行われた(論文3)。TiO<sub>2</sub>基板(2.5mm×2.5mm)上に、Auドット(110nm×240nm×40nm: 2.74×10<sup>12</sup>個)を配置した(図3-23)。図3-24に結果を示し

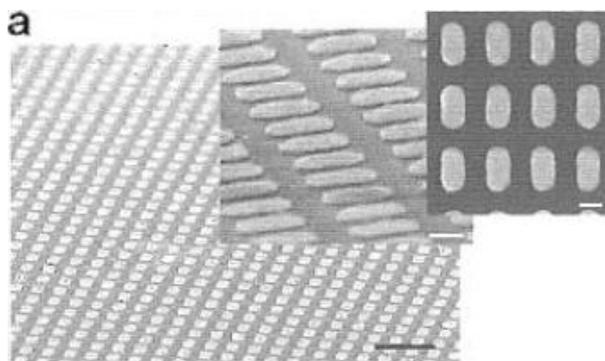


図3-23 Auドットの配列  
基板: TiO<sub>2</sub> 2.5mm×2.5mm  
ドット: 110nm×240nm×40nm

た。ドット配列の方向と入射光の偏光方向を一致させた時（△マーク）の波長ピークは1050nm、偏光方向が直角の時（○マーク）には650nmに光電変換効率が最大になった。偏光していない光に対しては両方の波長にピークが存在する。光電流の波長依存性は、光アンテナ構造における光との共鳴効率の波長依存性に対応しており、金属ナノ構造のプラズモン共鳴に基づく光捕集機能と光電場増強効果により光電変換行われていることが明らかになった。結果として波長1050nmの近赤外光照射により、8.4%の光電変換効率を得た。地表に到達する太陽光エネルギーの40%強は赤外光（波長800nmよりも長波長の光）だが、従来のシリコン太陽電池では紫外光や可視光に比べてエネルギーが低い赤外光を光電変換に利用することができなかった。この課題を克服し、太陽電池の効率向上に繋がる技術である。

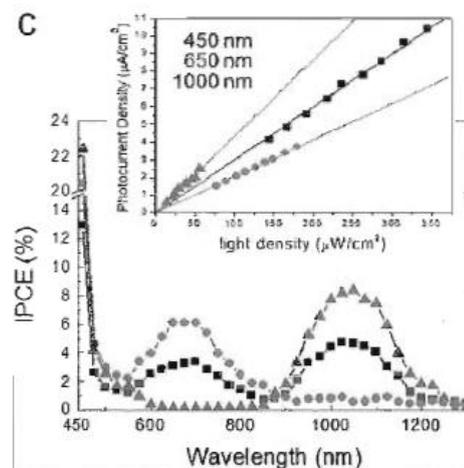


図 3-24 入射光波長に対する入射光子に対する光子電流効率 (IPCE)

## ②社会・経済的波及効果

通常の光による微細加工ではできないナノサイズの微細加工のために電子線露光や紫外線露光等の技術が実用化されているが、それぞれ長所や限界があり、もっと使いやすく、安価で手軽にできるナノサイズ微細加工が求められている。本研究課題は通常の光による微細加工ではできない、ナノサイズの微細加工への応用目指している。その成果はナノサイズの微細加工の新しい実現に繋がっている。

太陽光発電の課題の一つは発電効率の向上である。本研究課題における成果はこの技術課題を解決する方向を示すことが出来たといえる。

2004年3月、三澤は、レーザ関係の加工機器の開発販売、委託加工を行うベンチャー企業、株式会社レーザーシステムを立ち上げた<sup>13</sup>。大学の基礎研究の蓄積を産業に活かす道筋ができた。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Ueno K, Juodkazis S, Shibuya T, Yokota Y, Mizeikis V, Sasaki K, Misawa H, “Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source”, *J Am Chem Soc*, 130(22), 6928(2008)
- 2) Ueno K, Takabatake S, Nishijima Y, Mizeikis V, Yokota Y, Misawa H, “Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography”, *J Phys Chem Lett*, 1 (3), 657-662 (2010)
- 3) Nishijima Y, Ueno K, Yokota Y, Murakoshi K, Misawa H, “Plasmon-assisted photocurrent generation from visible to near-infrared wavelength using a

<sup>13</sup> [http://www.mcip.hokudai.ac.jp/1211/post\\_93.html](http://www.mcip.hokudai.ac.jp/1211/post_93.html)

Au-nanorods/TiO<sub>2</sub> electrode” , *J Phys Chem Lett*, 1(13), 2031-2036 (2010)

#### ④その他

人材育成面では、Mizeikis Vygantas は CREST 研究員→静岡大学特任准教授、竹内繁樹は北海道大学電子科学研究所助教授→北海道大学電子科学研究所教授のポストを得ている。

## 3.2 2002 年度採択課題

### 3.2.1 光電場のナノ空間構造による新機能デバイスの創製（石原 一）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題では、従来その役割が重要視されてこなかった物質内部における「光電場のナノ空間構造」がもたらす種々の新奇物理現象を明らかにし、さらに光と物質の多層的な自由度のインタープレイを包含した新しい光学応答の原理が機能デバイス開発の基礎となることを示すことにあった。特に、その事例として 1) 従来トレードオフの関係にあると考えられていた「高非線形性」と「高速応答」の高いレベルでの両立、2) 上記インタープレイの発現による多様な光学現象の発掘、3) 上記インタープレイを積極的に用いた単一フォトン領域での高非線形性の実現、を目指した。

##### ②期間中の研究成果

(i) GaAs 薄膜の膜厚制御によってバルク試料より 2 桁程度大きい非線形信号が得られた。また、フェムト秒パルス励起にともなう多準位間の干渉効果により、入射パルス幅程度の超高速応答を示すことも分かり、サブピコ秒応答と高非線形効率を併せ持つ光スイッチ動作に成功した。また、電子線照射と MBE 成長を組み合わせた新手法により、CuCl 薄膜の品質を大幅に向上し、励起子共鳴域において極めて強い信号強度と超高速輻射緩和を伴う非線形応答の観測に結びついた。

(ii) 共鳴輻射力によりナノ構造の力学的運動制御（光マニピュレーション）を行うことを提案し、超流動ヘリウム中のレーザーアブレーションによる極めて高品質な量子ドットの作製と、これを選択的に光輸送して基板上に配列させることに成功した。この技術は、理想的なナノ材料選別技術であり、今後の物性探索を飛躍させる研究ツールとして発展が期待される。

(iii) CuCl 励起子分子のハイパーパラメトリック散乱（HPS）を用い、初の半導体によるもつれ合い光子対生成に成功した。また、1 パルスあたり平均光子数 1 個以下のポンプ光子によって誘起される極微小な位相シフトを高精度で測定できる装置の開発に成功した。

##### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Edamatsu K, Oohata G, Shimizu R, Itoh T, “Generation of ultraviolet entangled photons in a semiconductor”, *Nature*, 431167-170 (2004)
- 2) Iida T, Ishihara H, “Force Control between Quantum Dots by Light in Polaritonic Molecule States”, *Phys Rev Lett*, 97, 117402 (2006)

- 3) Ichimiya M, Ashida M, Yasuda H, Ishihara H, Itoh T, “Observation of Superradiance by Nonlocal Wave Coupling of Light and Excitons in CuCl Thin Films”, *Phys Rev Lett*, 103, 257401 (2009)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

石原は科研費基盤研究(B)「ナノからバルクへのクロスオーバー領域における新しい光機能の探索」(2009～2011)と科研費基盤研究(A)「サーマルフリーフォトンクスを目指した極限共鳴光学応答の開拓」(2012～2016 予定))により、研究を継続・発展させている。本研究課題の研究成果である物質の超高速輻射緩和について、本研究課題終了後、室温での研究へと継続・発展している。詳細は (i) に詳しく述べた。

本研究課題で研究された閉じ込め励起子に対する QED 理論は、本研究課題終了時の 2008 年に 6 報、2009 年に 2 報の論文が発表されている。さらに、石原が理論構築した共鳴輻射力による選択的光マニピュレーション研究は、対象をカーボンナノチューブへと拡大、プラズモンによるナノサイズの半導体やポリマー球の光トラップ、そして非線形共鳴を用いた光マニピュレーションの提案へと発展している (ii)。

#### (i) 室温における CuCl 膜を使った励起子の超高速輻射緩和

閉じ込め励起子の強い応答が期待できる CuCl の低温における研究は本研究課題によって行われた<sup>14</sup>。本研究課題終了後、同じ試料で低温 (5K) から室温 (300K) までフェムトパルスレーザー励起の縮退四光波混合の光非線形効果を測定し、室温の速い熱的散逸よりさらに高速な輻射緩和が実現しているため、従来の常識に反し、室温においても低温と同様、励起子応答が起こっていることを示した。

図 3-25 は理論的に求めた試料の膜厚に対する光放射減衰時間を共鳴の次数 (n) をパラ

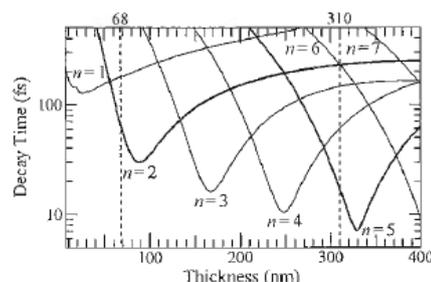


図 3-25 共鳴の次数 (n) をパラメータにした試料の膜厚に対する光放射減衰時間 (計算)

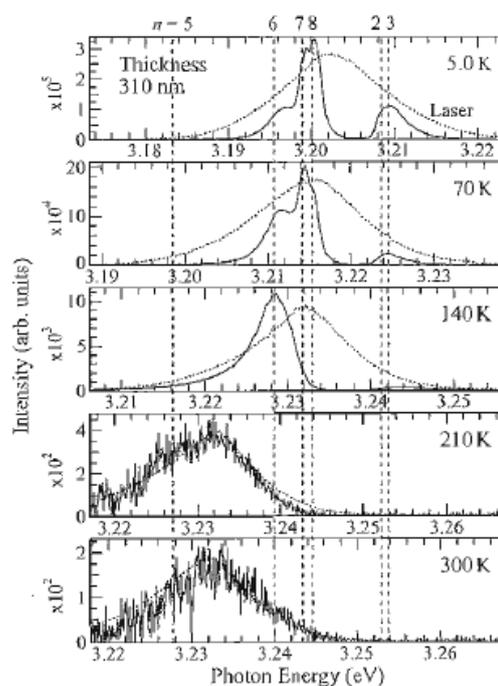


図 3-26 温度 5K から 300K での励起光パルスに対する応答スペクトル

<sup>14</sup> Ichimiya, M., et. al., *Phys Rev Lett*, 103 (25), 257401 (2009).

メータとして表している。

図 3-26 は温度 5K から 300K での励起光パルスに対する応答パルスのスペクトルを示している。温度 5.0K では次数  $n=6, 7, 8, 2, 3$  のピークが観測された。しかし、温度 300K においては、次数  $n=5$  のみが相互作用しており、他の次数はすべて消えていることが分かった。

次数  $n=5$  の減衰時間を図 25 から求めると、17fs となり、この高速性のため、室温の高速な熱緩和が起きる前に光学応答が完了していることが分かった。この結果から、室温でも熱緩和に阻害されない大きな励起子効果が見込める。光素子として実績のある、ZnO や GaN、有機物質でも同様の効果による、室温での強い光学非線形応答が期待でき、上記科研費基盤研究(A)による、熱発生のない、サーマルフリーな光学素子開発へと研究が展開している。

### (ii) 共鳴輻射力による選択的光マニピュレーション

石原はこれまでの光マニピュレーションの結果を整理し、ナノサイズを含むマイクロサイズからマクロサイズの輻射力の一般理論、ナノサイズにおける共鳴輻射の理論、複数のナノサイズ量子ドットに働く輻射力を明らかにする理論を発表した（論文 2）。

さらに、同時に二つ以上の光が吸収されるプロセス（非線形光学過程）で生じる力の性質を明らかにした（論文 3）。通常、右方向に進む光子を吸収した分子は、それと同じ方向へ動くが、しかし、照射する光が充分強く、同時に 2 個の光子を吸収する状況では異なったことが起こる。すなわち、光を吸収して高いエネルギー状態にある分子に、その同じエネルギーを持つ光子がぶつかると、その光子と同じエネルギー、同じ運動量の光子が分子から誘導的に放出される（誘導放出）。このとき、一つの光子が吸収され、二つの光子が同じ方向へ出ていくので、全体の運動量が一定に保たれるためには分子が光子ひとつ分、逆方向の運動量を持つ必要がある。これが、ビームの進む方向と逆方向に分子が動く原理である。光定在波がない場合には、光の出射方向に僅かな力が働き、ある場合には入射方向に大きな力が働くことを図 3-27 (a)

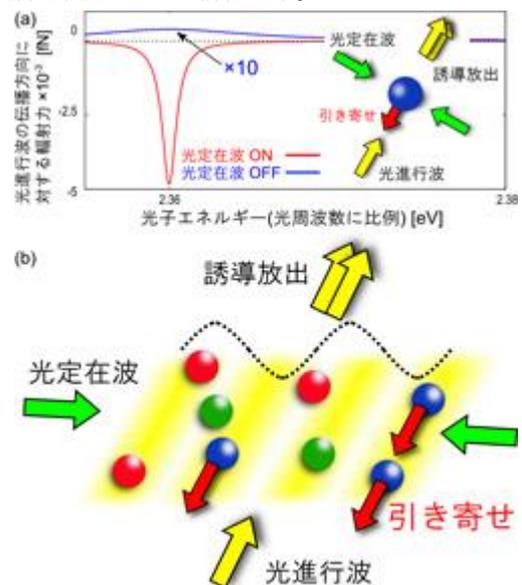


図 3-27 (a)は光定在波の有無による輻射力の方向を示す。(b)は原理の模式

に示している。この現象を利用すれば、レーザーによる粒子の引き寄せや、定在波ビームと制御ビームの重なっている部分だけで力が働かせて光の波長限界を超えた超局所的レーザーピンセットなどの新規な分子操作が可能になると期待される。なお、この成果は米国物理学会 online journal “Physics” において科学記者による記事として紹介されている。

## ②社会・経済的波及効果

共鳴光学応答の超高速輻射緩和により、室温においても熱緩和が発生しない光スイッチ機構の発見は、熱発生が起こらない光学デバイスの実現へ道を拓いており、将来の超省電

力光エレクトロニクスへの展開が期待される。

光マニピュレーション研究における、本研究課題とその後の発展により、単一分子（或いはその集合）が捕捉できる方式が提案され、さらにレーザの向く方向とは逆方向に特定種類の分子を引き寄せる機能の両方が実現可能であることが示された。この技術は、水中で分子の凝集体を捕捉したりすることはもちろん、単一分子の多様な捕捉形態が可能となり、溶液中の特定分子のセンシング、タンパク質の結晶化や重合反応を用いたナノ加工などに繋がるものと期待される。

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Ichimiya M, Mochizuki K, Ashida M, Yasuda H, Ishihara H, Itoh T, “Room temperature degenerate four-wave mixing in CuCl thin films”, *Phys Status Solidi (B) Basic Research*, 248 (2), 456-459 (2011)
- 2) Bamba M, Ishihara H, “Entangled-Photon Generation in Nano-to-Bulk Crossover Regime”, *Phys Rev Lett*, 105 (12), 123906 (2010)
- 3) Iida T, Ishihara H, “Theory of resonant radiation force exerted on nanostructures by optical excitation of their quantum states: From microscopic to macroscopic descriptions”, *Phys Rev B: Condens Matter and Mater Phys*, 77(24), 245319 (2008)
- 4) Kudo T, Ishihara H, “Proposed nonlinear resonance laser technique for manipulating nanoparticles.”, *Phys Rev Lett*, 109 (8), 087402 (2012)

#### ④その他

人材育成面では、越野和樹はCREST 研究員→和歌山大学システム工学部助手→JST「さきがけ」研究者を経て東京医科歯科大学准教授、安食博志は大阪大学大学院基礎工学研究科助教→大阪大学工学研究科特任教授（常勤）、飯田琢也はCREST 研究員→大阪府立大学工学研究科助教→JST「さきがけ」研究者を経て大阪府立大学 21 世紀科学研究機構特別講師、石川陽はCREST 研究員→山梨大学大学院医学工学総合研究部特任助教、宮島顕祐は大学院基礎工学研究科助教→JST「さきがけ」研究者を経て東京理科大学理学部講師、芦田昌明は大学院基礎工学研究科准教授→JST「さきがけ」研究者を経て大学院基礎工学研究科教授、一宮正義はCREST 研究員→大阪歯科大学歯学部歯学科講師、三森康義は東北大学電気通信研究所助教→同研究所准教授、清水亮介はCREST 研究者→JST「さきがけ」研究者を経て電気通信大学特任准教授、小島磨は情報通信研究機構研究員→神戸大学工学研究科准教授にポストを得ている。

### 3.2.2 固液界面反応のアトムプロセスの解明とその応用 (板谷 謹悟)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

本研究課題では、従来行われていた真空技術を用いた蒸着法に代わり、固液界面をデバイス構築の場としてとらえ、その界面での反応を原子・分子レベルで制御してドライプロセスでは得られない新しいナノデバイスの創製を目指して進めた。

##### ② 期間中の研究成果

(i) 完全脱ガスされたジクロロベンゼン溶液から析出したペンタセン結晶は剥片状で約 0.5 mm 以上の大きさが得られた。X 線構造解析から均一な単結晶で、分子的に平坦なテラスの幅は数  $\mu\text{m}$  以上と広く、通常の無機固体表面では見られない理想界面が観察、液相法で作られたペンタセン単結晶がほぼ完全結晶であることを示している。さらに、ルブレンについても液相法で完全結晶が得られ、結晶の表面は、ペンタセンと同様に数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  の広いテラスと単分子ステップから成る事を明らかにした。

(ii) ペンタセン FET を p 型 Si (100) 基板上に作成した。ボトムコンタクトで測定した移動度は、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であった。また、トップコンタクトで得られた移動度は、 $0.5-0.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の範囲であった。蒸着ペンタセン膜の移動度  $7-8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に比べて改善幅が大きいことがわかった。蒸着膜あるいは欠陥の多数存在する有機半導体を用いた FET では、ソースから注入された正孔は結晶粒界で散乱され物質固有の移動度より低い値を示すのに対し、本研究課題で作成された完全結晶では結晶中での散乱は極めて少なく、高い移動度が発現したと結論される。

(iii) 極薄 (50-100 nm 程度) の高分子を  $\text{SiO}_2$  上にスピコートし、その上に、ルブレン結晶を置く方法で得られた移動度は  $2-4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の範囲であった。

##### ③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト (3 報以内)

- 1) Sato K, Sawaguchi T, Sakata M, Itaya K, “Non-Contact Atomic Force Microscopy of Perfect Single Crystals of Pentacene Prepared by Crystallization from Solution”, *Langmuir*, 23, 12788 (2007)
- 2) Yoshimoto S, Honda Y, Murata Y, Murata M, Komatsu K, Ito O, Itaya K, “Dependence of Molecular Recognition of Fullerene Derivatives on the Adlayer Structure of Zinc Octaethylporphyrin Formed on Au(100) Surface”, *J Phys Chem B*, 109, 8547 (2005)
- 3) Ogawa S, Naijio T, Kimura Y, Ishii H, Niwano M, “Photoinduced doping effect of pentacene field effect transistor in oxygen atmosphere studies by displacement current measurement”, *Appl Phys Lett*, 86, 252104 (2005)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

本研究課題を遂行した6つの研究グループは、本研究課題終了後もそれぞれの研究を継続発展している。例えば、山田グループ（兵庫県立大学）は TTF（テトラチアフルバレン）誘導体に関する論文4報、新規の電子受容体に関する論文2報、電子伝導を示す有機ラジカル化合物の論文1報を発表しており、研究が継続している。庭野グループ（東北大）からはルブレン単結晶を使った有機物 FET の電荷注入と温度の関係を研究した論文が発表されている。

また、板谷グループ（東北大）からは、2009年以後液相から作製したペンタセン単結晶のFETについて1報、STM、AFM、光学顕微鏡を使った表面・界面の原子オーダーのその場計測等の論文9報、その他2報が発表されており、表面・界面の計測の研究が特に発展している。以下に幾つかの例を示す。

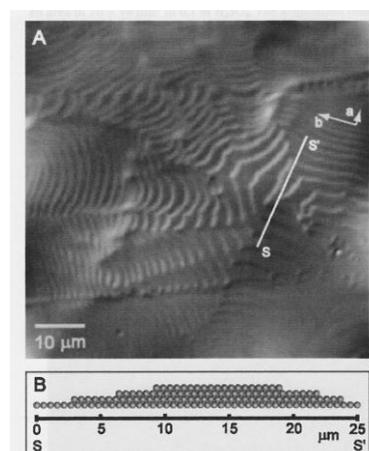


図 3-28 LCM-DIM による Pd 表面のステップ観察  
B 図は S-S' 部分の原子積み重なり状態の模式図

(i) レーザ共焦点微分干渉顕微鏡 (LCM-DIM)<sup>15</sup>による単分子、単原子ステップの直接観察（論文1、論文2）

光学顕微鏡の横方向の分解能は使用する光の波長の制限を受ける、サブミクロン程度にとどまる。しかしながら、試料高さ方向のコントラストは波長の制限を受けないため、1nm以下の段差等を十分に可視化できる。段差の観測には走査型の STM や AFM が知られているが、プローブが試料表面に近接していなければならないため、変化する表面のその場観察は困難であった。LCM-DIM のような光学顕微鏡ではそのような制限がない。板谷等は特殊な処理で単結晶の Au や Pd 表面を原子レベルで平坦にした試料を使い、LCM-DIM の性能を確認し、原子オーダーのステップが確かに観察できることを確認した（図 3-28）。

さらに、単結晶 Au の溶解の様子を観察することができた（図 3-29）。

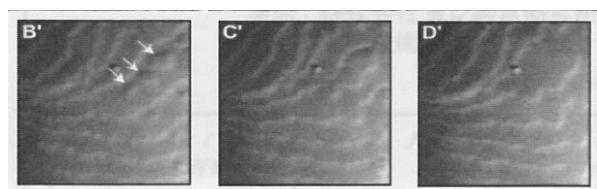


図 3-29 単結晶 Au 表面からの溶解をその場観察  
B' 図の矢印部分が C'、D' と次第に溶けている

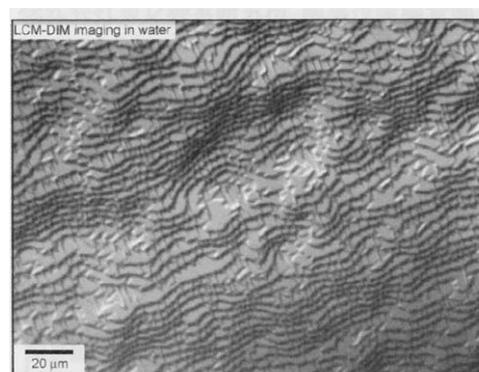


図 3-30 超平坦な Si(100) 表面の LCM-DIM による 1 原子ステップの観察

<sup>15</sup> [http://www7b.biglobe.ne.jp/~sazaki/Web\\_pages/In-situ\\_observations/01\\_LCM-DIM.html](http://www7b.biglobe.ne.jp/~sazaki/Web_pages/In-situ_observations/01_LCM-DIM.html)

これらの成果を基に、水中の Si(100)半導体の表面の 1 原子の表面ステップを観察できた (図 3-30)。この結果は半導体プロセスで重要な Si エッチングを原子サイズで観察することを可能にした (論文 3)。

(ii) ルブレネ単結晶を使った有機物 FET の電荷注入と温度の関係 (論文 4)

FET (図 3-31) の電気特性はゲート電圧によって誘起された電荷によって決まる。この時、ドレイン飽和電流から求めた移動度  $\mu \propto L/Z$  ( $Z$ : 電極の幅,  $L$ : 電極の長さ) になる。一方、有機物 FET では電極から有機物への電荷注入が重要であることも知られていた。本論文ではルブレネ単結晶を使い、電荷注入の影響を調べた。チャンネル長とルブレネ膜厚と上記の式から移動度の関係を求めた (図 3-32)。本来移動度  $\mu$  は物性値であり、チャンネル長やルブレネ膜厚に依存しないはずである。図 3-32 から明らかに、チャンネル長に比例して (0~170  $\mu\text{m}$  の範囲では) 移動度  $\mu$  が増大し、膜厚が厚くなると  $\mu$  は小さくなっている。すなわち、電極からの電荷注入に依存していることを示唆している。電極からの電荷注入を熱電界放出理論に当てはめると、よく当てはまることが分かった。図 3-33 の点線は理論から求めたゲート電圧に対する飽和電流であり、実験値とよく一致している。

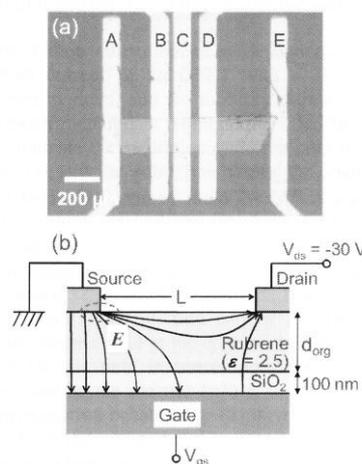


図 3-31 ルブレネ単結晶 FET の構造  
(a) 図の A, B, C, D は電極の位置  
この組み合わせにより複数のチャンネル長を実現

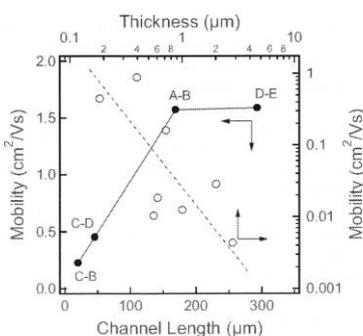


図 3-32 チャンネル長、ルブレネ膜厚に対する移動度の依存性

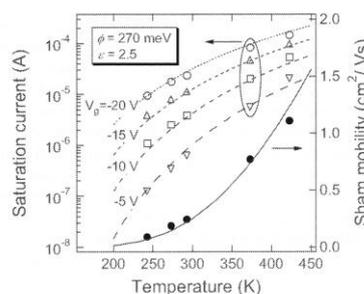


図 3-33 熱電界放出理論による飽和電流 (点線) と実験結果の一致

## ②社会・経済的波及効果

有機物によるエレクトロニクス機能デバイスは、デバイス特性についてはシリコンなどの無機材料に比べて劣るものの、軽量、大面積、フレキシブル、印刷が可能などの特徴から電子ペーパーやフレキシブル・ディスプレイなどのユニークな用途が拓けると期待され

ている。本研究課題は実用化への大きな一助となっている。さらに、本研究課題後の界面・表面の研究により、半導体の製造工程でのシリコンウェハ表面の原子レベルの配列把握が、70  $\mu\text{m}$  角が従来の STM 等で 2 時間以上掛かるのに対して 1.2 秒程度に改善できた。半導体製造工程の検査システムに組み込むことができれば、半導体の性能や品質の向上につながる技術といえる。

### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- 1) Wen R, Lahiri A, Alagurajan M, Kuzume A, Kobayashi SI, Itaya K, “Preparation and characterization of ultra-flat single crystal surfaces of Pd(1 1 1) and Au(1 1 1) by an in situ interference optical microscopy”, *J Electroanal Chem*, 649, 1-2, 257-260 (2010)
- 2) Wen R, Lahiri A, Azhagurajan M, Kobayashi SI, Itaya K, “A new in situ optical microscope with single atomic layer resolution for observation of electrochemical dissolution of Au(111)”, *J Am Chem Soc*, 132 (39), 13657-13659 (2010)
- 3) Kobayashi S, Kim Y, Wen R, Yasuda K, Fukidome H, Suwa T, Kuroda R, Li X, Teramoto A, Ohmi T, Itaya K, “Visualization of single atomic steps on an ultra-flat Si(100) surface by advanced differential interference contrast microscopy”, *Electrochem Solid-State Lett*, 14 (9), H351-H353 (2011)
- 4) Yasuo K, Tomohisa O, Naoko S, Michio N, “The thermal-field emission model for carrier injection characteristics of an organic field effect transistor”, *Appl Phys Lett*, 94, 073303 (2009)

### ④その他

板谷は 2008 年に加藤科学振興会 加藤祈念賞、2011 年に表面技術協会協会賞、2012 年に国際電気化学会 (ISE) の Prix Jacques Tacussel 賞を受賞した。

人材育成面では、吹留博一は東北大学院助教→東北大学電気通信研究所准教授、坂田雅文は CREST 研究員→大阪大学極限量子科学研究センター特任助教、伊熊直彦は CREST 研究員→大阪大学工学研究科助教、石井久夫は東北大電気通信研究所助教授→千葉大学先進科学研究教育センター教授、平野愛弓は東北大電気通信研究所助教→東北大学大学院医工学研究科准教授、山方啓は北海道大学触媒化学研究センター助手→豊田工業大学准教授にポストを得ている。

### 3.2.3 超伝導磁束量子ビットによる量子もつれの実現（高柳 英明）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題では、NTT 基礎研究所が永年培ってきた超伝導メソスケピクデバイスの作製技術、低温での低雑音測定技術の蓄積を活かし、数ある量子ビットの候補の中からスクエーラビリティーの優位性に注目し、微小な超伝導リングに3個のジョセフソン接合を配置した SQUID（超伝導量子干渉素子）を採用した2ビットの量子もつれ実現をめざした。

##### ②期間中の研究成果

(i) LC 共振回路が単一光子の共振器となりうることに注目し、LC 回路を超伝導量子ビットと十分強く相互作用するよう同一チップ上に作製し、改良を重ね単一の光子と超伝導量子ビットが量子もつれ状態にあることを示す真空ラビ振動を観測することに初めて成功した。この結果は数百万個の電子から構成されるマイクロアンペア程度の超伝導電流が、単一光子と量子もつれ状態を形成可能であることを実証した成果である。得られた真空ラビ振動の周波数は、リュードベリー原子を用いた場合の真空ラビ振動の約 2800 倍にも達したことから超伝導量子ビットは、原子に比べて約 3 桁以上もマイクロ波と強く相互作用する系であることが実証できた。

(ii) 量子ビットのコヒーレント操作にはマイクロ波が用いられる。その場合2つの異なる波長のマイクロ波光子のエネルギーの和と差がエネルギー分裂に一致するとき、この2つの光子を用いた2光子ラビ振動が観測されることを見出した。この現象は理論的にも証明され、制御法としても有用であることがわかった。これはいわゆる量子ビットのパラメトリック制御であり、磁束量子ビットの制御法の新しい展開として重要な成果である。

(iii) 位相偏移変調された一対のパルスを用いれば、共鳴マイクロ波を用いたまま、離調を導入することなしにラムゼー縞の測定が可能であることを見出し、実際この方法を用いて高速に回転する量子ビットの自由歳差運動をストロボスコピックに観測することに成功した。

(iv) マイクロ波強度を増加させた強励起条件下でも量子ビットのラビ振動を観測できるようにし、1~4光子過程までの多光子ラビ振動の観測に成功した。マイクロ波強度の増強とともに、ラビ振動数が増加から減少へ転じる様子も観測した。これらは、理想的なベッセル関数に従うことが明らかとなり、理論グループの研究成果とよく一致した。

##### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Saito S, Thorwart M, Tanaka H, Ueda M, Nakano H, Semba K, Takayanagi H, “Multiphoton Transitions in a Macroscopic Quantum Two-State System”, *Phys Rev Lett*, 93, 037001-1 (2004)

- 2) Kutsuzawa T, Tanaka H, Saito S, Nakano H, Semba K, Takayanagi H, “Coherent control of a flux qubit by phase-shifted resonant microwave pulses” , *Appl Phys Lett* , 87, 073501 (2005)
- 3) Terashima H, Ueda M, “Nonunitary quantum circuit” , *Int J Quant Inf* , 3, 633-647 (2005)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

終了報告書に記載されている通り、高柳は2006年4月にNTT 物性科学基礎研究所から東京理科大学へ異動した。その後、CREST 研究領域「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」研究課題「超伝導フォトニクス創成とその応用」に参加した。しかしこの課題の研究内容は本研究課題の直接的発展とは考えにくい。本研究課題の発展研究はここで中心的な役割を果たした、NTT 物性科学基礎研究所の超伝導量子物理研究グループ（リーダー：仙場浩一）で継続して行われた。また、本研究課題の参加グループであった横浜国立大学においても研究が継続している。NTT 物性科学基礎研究所と大阪大学、国立情報学研究所が共同で行われた最近の大きな成果を以下に述べる<sup>16</sup>。

本研究課題で使用した LC 共振回路の代わりに、ダイヤモンド結晶中のスピン集団（窒素不純物と空孔とから成る NV 中心<sup>17</sup>を数千万個）を組み合わせたハイブリッド系（図 3-34）を作り、エネルギー量子 1 個を交換する量子もつれ振動をコヒーレントに制御することに世界で初めて成功した。NV 中心に捉えられた電子のエネルギー準位は、付近のダイヤモンド格子の歪みから、零磁場でも基底状態が約 2.88GHz 分裂しており、超伝導磁束量子ビットのエネルギー分裂に近いため、

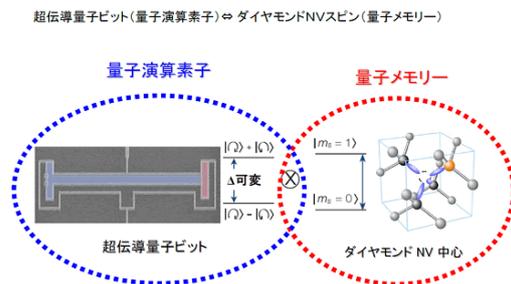


図 3-34 ハイブリッド系の量子操作の概念図

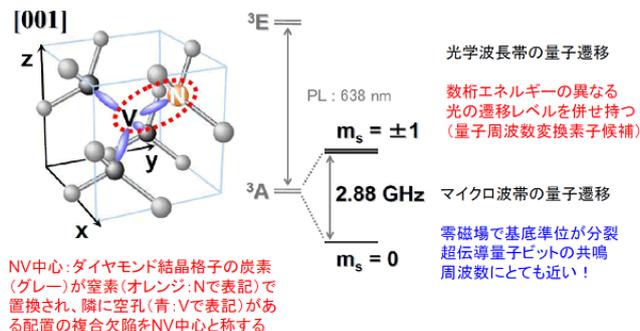


図 3-35 ダイヤモンド結晶中の NV 中心の構造とエネルギー準位

<sup>16</sup> 本研究は、科学研究費補助金基盤研究(A)「超伝導人工原子を用いた量子メモリの研究」、文科省新学術研究領域 量子サイバネティクス「単一NV中心における多量子ビット化へ向けた研究」、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業（さきがけ）「ワイドギャップ半導体中の単一常磁性発光中心による量子情報素子」、内閣府最先端研究開発支援プログラム FIRST「量子情報処理プロジェクト」の支援を受けて行われた。

<sup>17</sup> 窒素 (N: nitrogen) と空孔 (V: vacancy) が隣り合った格子点に存在する場合、この複合欠陥のカラーセンターを NV 中心または NV センターと呼ぶ。

NV 中心と超伝導量子ビットを共鳴させるには非常に好都合であった (図 3-35)。また、NV 中心では室温でミリ秒以上のコヒーレンス時間をもつという特筆すべき特性を有しており、希薄な NV 中心における実験では、核スピン及び電子スピンを用いて、2~3 量子ビットでの量子もつれ状態の生成が、室温で実現されている。

ダイヤモンドと組み合わせる磁束量子ビットとしては、サファイア基板上に作成した可変周波数超伝導磁束量子ビット (トンネルエネルギー可変型磁束量子ビット) を用いた。この素子の特徴と特性を 図 3-36 に示す。この素子は、コヒーレンス時間の観点から最も有利でノイズに強い最適動作点付近に量子ビットを留めたまま、量子ビットの寿命に比べて極めて短いナノ秒 (10 億分の 1 秒) 未満の時間で素早く量子ビットのエネルギー準位間隔 (共鳴周波数) を変えることができる。

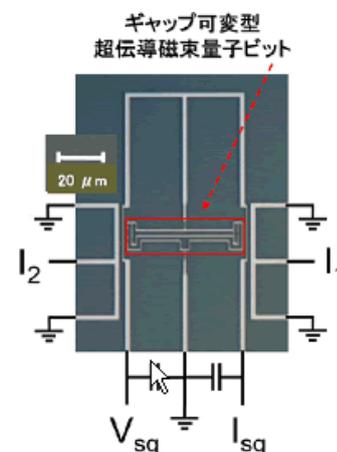
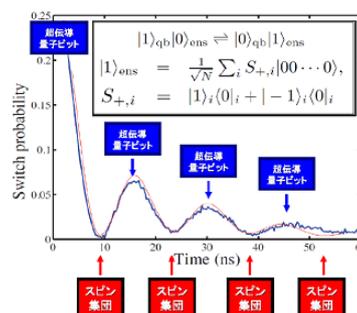


図 3-36 使用した超伝導磁束量子ビット

LC 共振器と比較すると、ダイヤモンド NV 中心の個々のスピンと約 3 桁強く結合すると

期待される微小ループ構造の超伝導磁束量子ビットを用いたことにより、おおよそ 1000 倍の結合エネルギーを実現した。マイクロ波領域のエネルギー量子 1 個を超伝導磁束量子ビットと約 3 千万個という巨視的数の NV スピン集団とでコヒーレントに交換する真空ラビ振動の観測にも成功した (図 3-37)。その周期の観測からも、二者間の強結合を裏付けるデータが得られている。超伝導系とダイヤモンド NV スピン間でのもつれ振動の観測は従来報告がなく、1 個の人工量子系と 3 千万個の巨視的数のスピン集団間での量子もつれ振動の観測に成功したのも世界初の成果である。



マイクロ波領域の 1 個のエネルギー量子を超伝導磁束量子ビットと  $N \sim 3 \times 10^7$  個の NV スピン集団間でコヒーレントに交換

図 3-37 超伝導磁束量子ビット ⇄ ダイヤモンド NV スピン集団の量子のもつれ振動

## ②社会・経済的波及効果

現在のコンピュータの原理では数千年掛かるような計算が多く存在する。この壁を打ち破るコンピュータとして量子もつれを利用した並列計算ができる量子コンピュータが期待されている。実用化されれば“素因数分解”、“NP 完全問題”、“タンパク質反応解析”、“触媒材料解析”など膨大な事象の組み合わせを考えなければならない現在のコンピュータが苦手とする計算を解くことができるようになると考えられている。量子コンピュータの実現には未解決の問題が数多くあり実用化に何年掛かるかは不明であるが、実現のために何が必要かが分りつつあり地道な取り組みが必要とされている、上記のような研究がそのための積み重ねとなる。

③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Zhu X, Saito S, Kemp A, Kakuyanagi K, Karimoto SI, Nakano H, Munro WJ, Tokura Y, Everitt MS, Nemoto K, Kasu M, Mizuochi N, Semba K, “Coherent coupling of a superconducting flux qubit to an electron spin ensemble in diamond” , *Nature*, 478 (7368), 221-224 (2011)

④その他

人材育成面では、齊藤弘樹は東京工業大学助手→電気通信大学准教授、川口由紀は東京工業大学助手→東京大学大学院工学系研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター特任准教授、寺嶋容明はCREST 研究員→群馬大学教育学部准教授にポストを得ている。

### 3.2.4 カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立（松本 和彦）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題では、CNTに欠陥を導入するという独自のアイデアにより、CNTの電気的特性を制御し、実効的に1~2nmのデバイスサイズを実現することにより完全室温動作の単一電子トランジスタを作製し、これを用いて個別の電荷や、個別のスピンを室温で個別に認識、測定するナノデバイス・システムの確立を目指した。このシステムは極微細半導体素子の欠陥や不純物分布の評価、DNAなどのバイオ高分子の電荷分布、スピン分布の計測、診断が可能になり、今後の半導体産業界、医療業界等に新たな革新的技術となることが期待される。

##### ②期間中の研究成果

(i) CNT-FETの安定化動作の作製プロセスは、信頼性向上と実用化にとって価値ある成果で、CNT-FETのバイオセンサや光センサへの応用展開を示した。開発したCNTへの低エネルギーイオン注入法は、CNT-FETの新しい作製プロセスとして工業化までには再現性、安定性の点で改善課題が残っているものの、実用化の上で非常に重要なツールである。

(ii) 量子デバイスの作製において、単一電子トランジスタの室温動作やコヒーレント伝導、1次元量子伝導の観察に成功した、中でも単一電荷の検出に成功した。この技術をバイオセンシングへ適用することで、より高感度な検知、単一分子の検知、バイオの単一電荷の検知が可能になると考えられる。

(iii) CNT成長技術では、レーザを共鳴吸収させることにより、特定のカイラリティを有する-を選択的に除去する手法を初めて開発した。

##### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Maehashi K, Ohno Y, Inoue K, Matsumoto K, “Chirality selection of single-walled carbon nanotubes by laser resonance chirality selection method”, *Appl Phys Lett*, 85, 858-860 (2004)
- 2) Maehashi K, Matsumoto K, Kerman K, Takamura Y, Tamura E, “Ultrasensitive Detection of DNA Hybridization Using Carbon Nanotube Field-Effect Transistors”, *Jpn J Appl Phys*, 43, L1558-L1560 (Express Letter) (2004)
- 3) Kaminishi D, Ozaki H, Ohno Y, Maehashi K, Inoue K, Matsumoto K, “Air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition”, *Appl Phys Lett*, 86, 113115 (2005)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

### ① 科学技術の進歩への貢献

本研究課題の成果を基に、二つの方向で研究が進んでいる。一つは CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」研究課題名「量子界面制御による量子ナノデバイスの実現」(2008-2013 年度) による CNT を利用した量子ナノデバイスを目指した研究であり、もう一つは、CNT やグラフェンによる高感度センサの研究である。

CNT を利用した量子ナノデバイス研究においては、CNT を用いた A) 粒子性・波動性制御デバイス、B) 量子細線ナノメモリ、C) レーザ共鳴カイラリティ<sup>18</sup>制御成長の3つのテーマを推進した<sup>19</sup>。その後、最終年度に D) グラフェンバイオセンサの開発を追加した。

CNT を利用した量子ナノデバイスを目指した研究では、A) の粒子性・波動性制御デバイスの研究においてゲート電圧により、ショットキーバリアの空乏層厚さを制御し、トンネル確率の大小関係関係により、正孔の粒子性と波動性を制御できることを示した<sup>20</sup>。予想外の成果として、酸化シリコン基板上に、平行パターン of 棟を形成すると、CNT が棟の端に沿って成長することをはじめて実証した。C) のレーザ共鳴カイラリティ制御成長では、Si 基板の表面に 100nm の Si 酸化膜を作り、Ti 金属 (20nm) を埋め込んだ酸化アルミ膜 (20nm) を積層し、さらに触媒となる Co 膜 (0.5nm) を付着させた基板にレーザ光を照射した時の温度分布を計算した。レーザ光の干渉によりこの基板構造では表面の温度が低くなることが分かった。B) の量子細線ナノメモリについては以下の (i) に具体的な成果として詳述した。

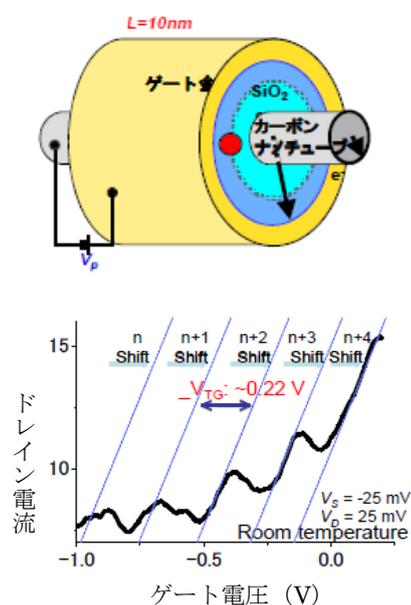


図 3-38 全周ナノメモリの構造と室温量子多値化メモリ特性

#### (i) CNT による全周ナノメモリの作製に成功

原子層堆積法を使って CNT 全周にわたって絶縁物を形成することに成功した(図 3-38)。さらに同原子層堆積法を用いて横方向に絶縁物を堆積し、容易に 10nm のゲート長を形成する手法を開発した。作製したゲート長 10nm の全周ナノメモリの室温での特性を測定し

<sup>18</sup> CNT の性質を決めるカイラリティ (Chirality: 螺旋度) とは、CNT が 1 枚のグラフェンシート (六角格子) を丸めてできていると考えた時の巻く方向であり、これにより CNT の直径や性質が変わるため重要な要素になっている。

<sup>19</sup> <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei20/pdf/pdf13/13-015.pdf>  
<http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei21/pdf/pdf16/16-015.pdf>  
<http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei22/pdf/pdf11/11-015.pdf>  
<http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei23/pdf/pdf08/08-010.pdf>

<sup>20</sup> Takafumi Kamimura, et. al., Jpn J Appl Phys, 48 (2009) 015005.  
Takafumi Kamimura, et. al., Jpn J Appl Phys, 48 (2009) 025001.

たところ、図 3-38 に示すように、室温において電子が一個一個界面に蓄積され、閾値電圧がシフトしていくメモリ効果を得ることに成功した。これは室温量子多値化を実証したことを示す。また一電荷の注入は 0.22V であり、これは従来のフラッシュメモリの 1/100 の低電圧値である。

CNT やグラフェンは Si の 10~100 倍の移動度を持っているので、CNT やグラフェンをチャネルとする電界効果トランジスタ (FET) は高感度のセンサが期待できる。本プロジェクトの終了後、高感度センサについての論文が多く発表されており<sup>21</sup>、活発に研究が続けられている。その中で重要と思われる具体的な成果 (ii) を以下に記述した。

#### (ii) グラフェン FET による高感度 pH およびタンパク質センサ

Si 基板の酸化膜上に単層のグラフェンをチャネルとした FET を作製した (G-FET)。G-FET をタンパク質の入った溶液で浸す。ゲートとして電解質溶液を使用することによって、溶液がない場合の 30 倍の電気伝導度を示した。FET の原理から、電解質がある場合のゲートに貯まる電荷が真空中のそれに比べて大きく増加していることを示している。すなわち、これはゲートに非常に薄い絶縁層ができて、電気容量が増加していることを示している。溶液に電極を入れて電圧をかけ電流の変化から pH と吸着タンパク質の測定を行った。電解質溶液の pH に比例した伝導度を得た。さらに、電荷のないタンパク質 (アルブミン) が薄い絶縁層に吸着することにより数百ピコモル ( $\sim 10^{-10}$  モル) まで伝導度が増加し、最高感度は 0.3 ナノモル程度であった (図 3-39)。吸着による伝導度変化は 10 分程度で一定を示す。この結果によって G-FET が高感度の pH センサや生物分子の濃度センサとして働くことを示すことができた。

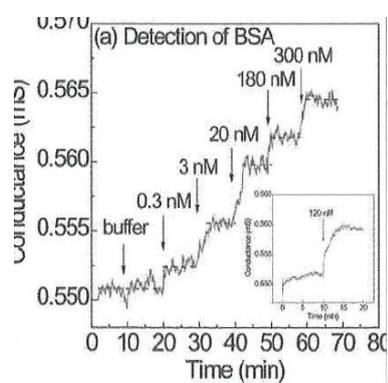


図 3-39 アルブミン濃度に対する G-FET の電気伝導度

### ②社会・経済的波及効果

CNT やグラフェンを利用したタンパク質センサは、従来の光や生化学的な反応を使った測定と異なり、専門的なスキルが不要で簡単な装置を実現できる可能性がある。少ない分子が手軽に検出できる可能性があり、その実用化が大変期待されている。このようなセンサが実用化されれば、疾病に関係するタンパク質の分析や、生理作用に対する微量の酵素やホルモン物質の作用解析に大きく寄与すると考えられる。本成果が直ちに実用化に繋がるとは考えにくいですが、実用化への進歩として貢献している。

### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト (4 報以内)

- 1) Ohno Y, Maehashi K, Yamashiro Y, Matsumoto K, “Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting pH and protein adsorption”, *Nano Lett*,

<sup>21</sup> Ohno, Y., et. al., *Nano Lett*, 9 (9), pp. 3318-3322 (2009)等 20 報以上が報告されている

9, 9, 3318-3322 (2009)

- 2) Kamimura T, Ohno Y, Matsumoto K, “Transition between particle nature and wave nature in single-walled carbon nanotube device” , *Jpn J Appl Phys*, 48, 1, 15005 (2009)
- 3) Kamimura T, Matsumoto K, ” Controlling direction of growth of carbon nanotubes on patterned SiO<sub>2</sub> substrate” , *Appl Phys Express*, 2, 1, 150051-150053 (2009)

#### ④その他

人材育成面では、前橋兼三は大阪大学助手→大阪大学産業科学研究所准教授、上村崇史はCREST 研究員→大阪大学産業科学研究所特別研究員にポストを得ている。

### 3.3 2003 年度採択課題

#### 3.3.1 強相関界面エンジニアリングによるスピントネル機能の巨大化（赤穂 博司）

##### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

###### ①研究のねらい

本研究課題では、ハーフメタルの強相関遷移金属酸化物に対して、その界面磁性の直接観察と制御技術（界面エンジニアリング）を新たに開発するとともに、この直接観察を元に界面デザインを行い、強相関スピントネル機能の巨大化の実現を目的とした。さらにこの界面エンジニアリング手法を拡張し、新たな強相関界面デバイス機能の開拓にまで発展させることを目指して進めた。

###### ②期間中の研究成果

- (i) 強相関スピントネル機能の巨大化を目的に、界面磁性を直接観察し、原子レベルで界面構造をデザイン・構築し、強相関界面磁性を最適化するという「界面エンジニアリング手法」を確立した。
- (ii) 界面エンジニアリング手法に基づき界面磁性デザインを行い、デバイスプロセス技術を駆使してスピントネル接合を作製し、接合特性の高性能化を実証した。
- (iii) 巨大電界誘起抵抗変化 (CER) 効果の解明を目指し、強相関界面エンジニアリング手法に基づき、金属電極と遷移金属酸化物からなる接合、および種々の強相関酸化物ヘテロ接合を作製し、その接合特性から界面バンド構造を明らかにするとともに、CER 効果のメカニズムとしてショットキー界面と界面準位での電荷蓄積効果からなるモデルを提案し、実験的検証を行った。

###### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Yamada H, Ogawa Y, Ishii Y, Sato H, Kawasaki M, Akoh H, Tokura Y, “Engineered interface of magnetic oxides”, *Science*, 305, 646 (2004)
- 2) Sawa A, Fujii T, Kawasaki M, Tokura Y, “Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> interface”, *Appl Phys Lett.* 85, 4073 (2004)
- 3) Ishii Y, Yamada H, Sato H, Akoh H, Ogawa Y, Kawasaki M, Tokura Y, “Improved tunneling magnetoresistance in interface engineered (La,Sr)MnO<sub>3</sub> junctions”, *Appl Phys Lett*, 89, 042509 (2006)

##### (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

###### ①科学技術の進歩への貢献

本研究領域終了後、中核として推進した産業技術総合研究所において組織変更があり、代表者が産業技術総合研究所評価部へ異動し、本研究課題を推進したグループは強相関エ

レクトロニクスグループへと名前が変わった。この研究グループによって CREST 研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」（研究課題名「機能性酸化物を用いた界面相転移スイッチングデバイスの開発」2007-2011 年度）や FIRST「強相関量子科学」（2009-2013 年度）参加へと研究が続いている。この研究グループは、本研究課題の強相関スピントネル機能を含む強相関物質の界面物性の制御と新機能の研究開発を目的としており、抵抗変化メモリ(Resistance Random Access Memory: ReRAM) やモットトランジスタなどの強相関物質による新原理の創生や強相関物質が機能する表面や界面での現象を明らかにする研究等を行っている。

具体的には次のような成果が得られている。

(i) 新たな原理による強誘電抵抗変化メモリを開発<sup>22</sup> (論文 1)

従来の ReRAM は酸化物の酸化還元反応、あるいは酸化物中の酸素欠陥の移動を利用しているが、今回開発した ReRAM は酸化物強誘電体の電気分極反転を利用している。この新しい原理によって材料の劣化に起因するデータ書き換え特性や保持特性などの低下を解決できるので、機能性酸化物を用いた高密度不揮発性メモリの実用化を前進させることが期待される。

強誘電体であるビスマスフェライト ( $\text{BiFeO}_3$ ) を抵抗スイッチング層に用いて ReRAM を作製した。その特性を詳細に調べることで、強誘電体と金属電極の界面に形成されたショットキー障壁の高さが、強誘電体の電気分極の向きに依存して変化することが、抵抗スイッチング現象の動作機構であることを明らかにした。 $\text{BiFeO}_3$  は、結晶内でビスマス (Bi) イオンが本来の位置からずれることにより強誘電性が現れ、また鉄 (Fe) イオンの価数が本来の 3+ の状態から変化することにより、容易に導電性をもつことが知られている。今回開発した素子では、 $\text{BiFeO}_3$  に電気伝導性をもたせるため、薄膜原料の Bi と Fe の組成比率を調整して Bi 欠損を含む  $\text{Bi}_{1-\delta}\text{FeO}_3$  薄膜を作製し、p 型半導体特性をもつこの薄膜を抵抗スイッチング層に用いた。作製した  $\text{Bi}_{1-\delta}\text{FeO}_3$  薄膜が強誘電性と電気伝導性の両方をもつことは、走査型圧電応答顕微鏡により確認した。素子の下部電極には導電性酸化物のルテニウム酸ストロンチウム ( $\text{SrRuO}_3$ )、上部電極には白金 (Pt) を用いた。

図 3-40 に時間幅 1 マイクロ秒、電圧 +7 V と -7 V のパルス電圧を交互に 100 万回ずつ加えた場合の抵抗変化の繰り返し書き換え特性の測定結果を示す。1 桁以上の電気抵抗変化が 10 万回以上の繰り返し書き換えまで維持され、100 万回

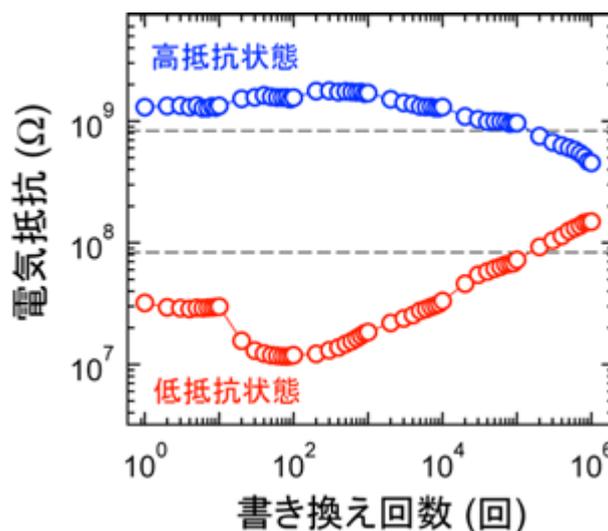


図 3-40 素子のデータ書き換え特性

<sup>22</sup> [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120112/pr20120112.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120112/pr20120112.html)

でも 3 倍以上の電気抵抗変化が得られた。100 ナノ秒の電圧パルスにより抵抗スイッチング（データ書き換え）でき、 $10^5$  回以上のデータ書き換えができるほか、従来技術と同様に単純な素子構造、大きな電気抵抗変化比などの特性をもち、機能性酸化物を用いた高密度不揮発メモリの実用化に繋がる技術である。

(ii) 電子相転移を用いた新原理トランジスタ開発へ前進<sup>23</sup>（論文 2）（岩佐との共同研究）

半導体エレクトロニクスの高度化はシリコン素子の微細化と集積化技術によって支えられてきたが、その微細化は物理的限界に近づきつつあり、新しい素子が期待されている。

強相関電子材料の電子相転移を電圧で制御することを利用した新しい原理によるトランジスタはモットトランジスタと呼ばれ、新しい素子の有力な候補の一つである。今回の成果は、モットトランジスタ開発に道筋をつけるものである。

図 3-41 の電子相図によれば、圧縮歪を受けた薄膜は少ない Ce 置換で絶縁体相から金属相へ変化することがわかる。Ce の置換量の 2 倍の値は、 $\text{CaMnO}_3$  の一分子当たりの電子のドーピング量に対応することから、圧縮歪を受けた薄膜は、歪を受けていない薄膜に比べて半分以下の電子をドーピングすることで、絶縁体相から金属相に変化することがわかる。この結果は、圧縮歪を受けた  $\text{CaMnO}_3$  薄膜をモットトランジスタのチャンネルに用いることにより、絶縁相から金属相に変化するのに必要な電子の蓄積量を大幅に低減できることを示している。

図 3-42 は素子の構造とゲート電圧によるチャンネルの電気抵抗の変化を示す。今回開発したモットトランジスタは、2V 程度の小さなゲート電圧によって、強相関材料のマンガン酸化物  $\text{CaMnO}_3$  薄膜を絶縁体から金属へと変化させることができ、さらに室温において素子の電気抵抗を不揮発にスイッチ

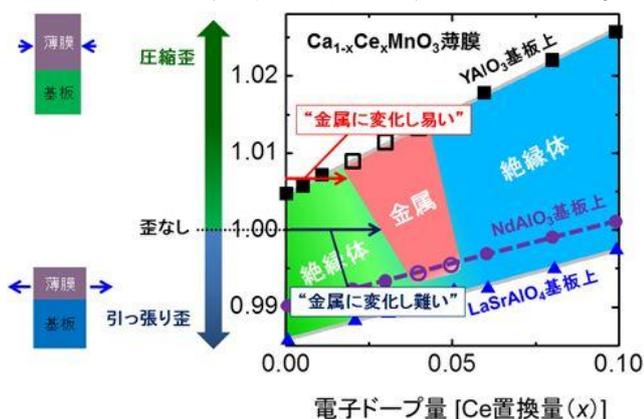


図 3-41 カルシウム (Ca) を一部セリウム (Ce) で化学置換することにより、電子ドーピングを行った  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  薄膜の電子相図  
横軸は Ce の置換量、縦軸は作製した薄膜の基板面に垂直方向の格子定数を基板面に平行方向の格子定数で割った値

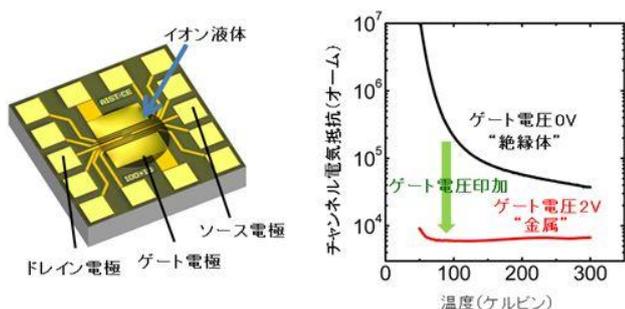


図 3-42 強相関電子材料をチャンネルに用いた電界効果トランジスタの構造 (左) とゲート電圧 0V と 2V を印加して測定した強相関電子材料チャンネルの電気抵抗の温度依存性 (右)

<sup>23</sup> [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/new\\_research/nr20120131/nr20120131.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20120131/nr20120131.html)

させることも可能である。

## ②社会・経済的波及効果

強相関物質によるReRAMは高密度不揮発性メモリとして期待されており、大きな市場が予想され複数の企業で開発が進んでいる。その中でReRAMの動作の詳細な解明による性能改善や新規原理の提案等はReRAMの実用化を促進するものだといえる。

本研究課題で使われた電子スピンの方向を画像として表示できる顕微鏡（スピン偏極走査電子顕微鏡）を一般に使えるように、北海道大学（本研究課題の研究者小池和幸教授）では、文部科学省「先端研究施設共用促進事業」の「電子スピンイメージング技術による産業イノベーション」の助成金により先端研究施設共用促進事業を立ち上げた。ナノ領域における電子スピン状態およびその試料形状、元素分布、結晶方位との相関研究を促進し、環境・エネルギー分野、ナノテク・材料分野等の多くの分野で活用できる計測技術として注目されている。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Tsurumaki A, Yamada H, Sawa A, “Impact of Bi deficiencies on ferroelectric resistive switching characteristics observed at p-type schottkylike Pt/Bi<sub>1-δ</sub>FeO<sub>3</sub> interfaces”, *Adv Funct Mater*, 22(5), 1040-1047 (2012)
- 2) Xiang PH, Yamada H, Sawa A, Akoh H, “Colossal magnetoresistance accompanied with magnetorelaxor behavior in phase-separated Ca<sub>1-x</sub> Ce<sub>x</sub> MnO<sub>3</sub> thin films and CaMnO<sub>3</sub>/Ca<sub>0.92</sub>Ce<sub>0.08</sub>MnO<sub>3</sub> superlattices”, *J Appl Phys*, 107(6), 063717 (2010)
- 3) Xiang PH, Asanuma S, Yamada H, Inoue IH, Sato H, Akoh H, Sawa A, Ueno K, Yuan H, Shimotani H, Kawasaki M, Iwasa Y, “Strain-mediated phase control and electrolyte-gating of electron-doped manganites”, *Adv Mater*, 23 (48), 5822-5827 (2011)

## ④その他

人材育成面では、澤彰仁は産業技術総合研究所主任研究員→同研究所グループ長、山田浩之は産業技術総合研究所研究員→同研究所主任研究員、山本晃生はCREST研究員→京セラ株式会社、中村優男はCREST研究員→理化学研究所研究員にポストを得ている。

## 第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況

### 4.1 研究領域からの研究成果事例

追跡調査時点において、科学技術イノベーション創出に資する展開をしていると思われる数事例について、研究代表者にインタビューを行い、基礎研究からの展開について本章でまとめた。

#### 4.1.1 非線形ナノフォトニクス（河田 聡）

##### 4.1.1.1 研究の概要

###### (1) 各研究テーマの状況

本研究課題の代表者の研究（2001-2007 年度）において、プラズモンとその応用は主要な研究テーマの一つであった。現在、プラズモンとその応用研究はプラズモニクスと呼ばれ、大きな分野へと発展している。

キーワード plasmonics により論文数を検索した結果、本研究課題以後プラズモニクスの研究は終了時点の 6 倍に増加している（図 4-1）。本研究課題とそれ以後の代表者の研究はプラズモニクスという研究分野の発展の礎となったことが窺える。

本研究課題の中でも重要な成果であるプラズモン増強ラマン顕微鏡は現在 2 つの方向で進んでいる。

分子のラマンスペクトルを高感度で測定する方式<sup>24</sup>（Surface Enhanced Raman Scattering : SERS）とプローブ走査により分子の分布を画像として得る方式<sup>25</sup>（Tip Enhanced Raman Scattering : TERS）である。SERS では画像を得ることができないが、測定が簡便なため化学者、生物学者等に使われ、多くの研究が展開している。一方、後者の TERS 顕微鏡で画像を出しているのは世界で数グループ程度しかなく、それも広がっていない。その原因はプローブの作製が難しく、再現性の高い装置がないためと考えられる。

TERS 顕微鏡が広く使われるためには、プローブを安定的に作製でき、再現性の高い製品ができることが重要と考え、代表者は 2010 年頃から 1 年間プローブの収率向上の研究を行い、製品化に対応できるプローブを作ることに成功した。この結果、この技術指導を受けたナノフォトンが 10nm オーダーの分解能でラマンスペクトル像を見ることができ TERS

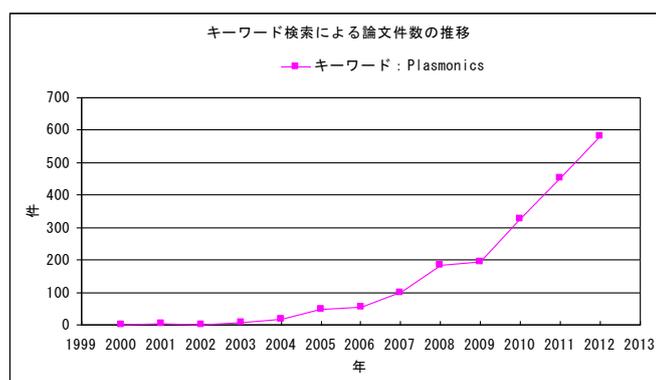


図 4-1 plasmonics をキーワードに検索した論文数の推移

<sup>24</sup> 表面増強ラマン散乱とは（SERS）とは、ナノメートルオーダーの微小金属構造体（粒子等）に光を照射することで発生する、表面プラズモン共鳴を利用したラマン散乱の測定法。

<sup>25</sup> 先鋭な金属ナノ探針（プローブ）を用い、その先端のナノ構造によりラマン散乱を局所的に増強することで、空間分解能を飛躍的に高めたラマン散乱の測定法。

顕微鏡を 2013 年 8 月に製品化した。また、JST 研究成果事業先端計測分析技術・機器開発プログラムに深紫外の TERS 顕微鏡開発に関する研究がナノフォトンと一緒に採択された (2013 年 9 月 19 日決定<sup>26</sup>)。

#### 4.1.1.2 研究成果の波及と展望

##### (1) 科学技術への波及と展望

##### ①先端プラズモン増強ラマン分光研究の増大

代表者が世界で初めて提案し、本 CREST で発展させた TERS 顕微鏡について、キーワードによる発表論文の件数を検索した (図 4-2)。その結果、TERS に関する論文は本 CREST 期間 (2001-2007 年) を含めて、大きく論文数が増加している。一方、この顕微鏡を必要とする一般ユーザーにとって、現在市販の TERS 顕微鏡は操作に高度の技術必要で、且つデータの再現性も高くないと考え、自ら TERS 顕微鏡の製品のための技術開発を進め、歩留まり良く製作できるプローブの開発に成功し、ナノフォトンの製品開発へ技術協力した。

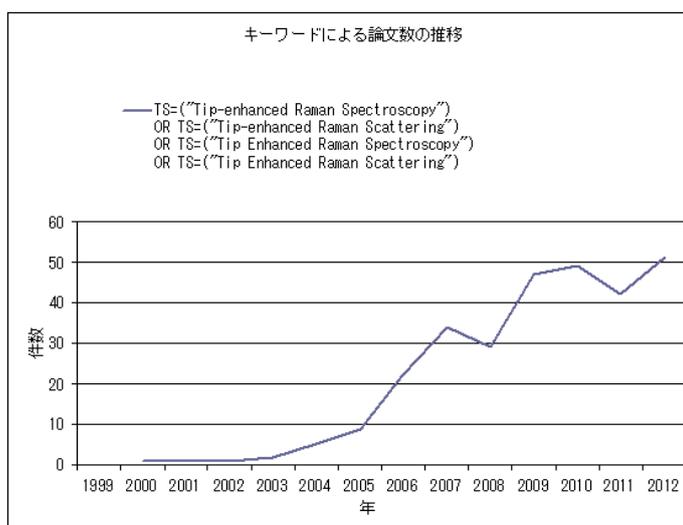


図 4-2 先端増強ラマン散乱 (TERS) に関する世界の論文数の推移

TERS 顕微鏡は、10nm オーダーの形状を測定できるばかりでなく、ラマンスペクトルにより、分子の構造の情報を同時に得られ、さらに画像化できる。カーボンナノ材料やタンパク質等の生体材料、有機分子や高分子等の分子レベルの研究への今までにない有力な手段として知られており、今後のさらなる展開が期待できる。

##### ②紫外先端プラズモン増強ラマン顕微鏡

代表者は科研費基盤研究(S) (2009-2013 年度、課題名「紫外プラズモニクスの開拓」)により、紫外先端プラズモン増強ラマン顕微鏡を開発した。その成果により、ナノオーダーの先端にアルミニウムの薄膜を形成したプローブを使い、歪みシリコン構造を持つ試料を使い UV 光によるラマンスペクトルから Si 層の歪を画像化した。図 4-3(a)は試料の AFM イメージである。明部 (菱型) は歪みシリコン構造をもつ Si 層 (高さ約 20nm) である。暗部は SiO<sub>2</sub>/Si 層である。図 4-3(b)はラマンシフトの画像である。青色は SiO<sub>2</sub>/Si 層か

<sup>26</sup> <http://www.jst.go.jp/pr/info/info983/index.html>

らの散乱光である。歪みシリコン構造をもつ Si 層の内部において、中心から外側に向かってラマンピークが低周波数にシフトし、引張り歪みが緩和されている事が確認された。この手法はバイオ系の試料についても適用できる。

この成果を基に、JST 研究成果展開事業先端計測分析技術・機器開発プログラムに代表者とナノフォトンが共同で採択された（2013年9月19日決定）。

## (2) 社会への波及効果と展望

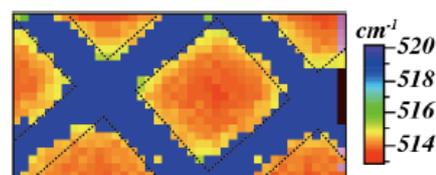
### ①先端増強のラマン顕微鏡（TERS 顕微鏡）の製品化

TERS 顕微鏡は 1992 年に代表者によって発明され<sup>27</sup>、1993 年に学会発表された<sup>28</sup>原理に基づいている。当初は注目されなかったが、本研究課題の成果等から注目される様になり、現在、複数の企業で製品化されている。表 4-1 に、TERS 顕微鏡を製品化している企業を挙げた。

これらの製品のうちナノフォトン以外は、再現性のある TERS 測定が可能なプローブを提供していないため、TERS 測定が可能であると謳っているにもかかわらず、TERS のデータの取得と画像化ができることを保証していない。データ取得ができるプローブの作製技術・ノウハウを所有していないためである。代表者がナノフォトンにプローブ作製の技術指導を行う事によって、TERS データから安定して画像を得ることができ、操作が容易な TERS 顕微鏡の製品化が実現した。従来にない 14nm の空間分解能のラマン画像を実現したばかりでなく、再現性と増強効果を保証した唯一の製品となっている。ナノフォトンによれば、現在の世界の市場規模は約 20 億円だが、誰でも



(a) AFM イメージ



(b) 顕微ラマンイメージ

図 4-3 歪みシリコン構造において、Si 部分の歪をラマンスペクトルの測定により画像化した

表 4-1 TERS 顕微鏡を製品化した企業

TERS 製品化企業	
国内	東京インスツルメンツ <sup>29</sup>
	ナノフォトン <sup>30</sup>
海外	HORIBA Scientific (日) <sup>31</sup>
	Nanonics (イスラエル) <sup>32</sup>
	Renishaw (英) <sup>33</sup>
	Bruker (独) <sup>34</sup>
	WITEC (独) <sup>35</sup>
	NT-MDT (露) <sup>36</sup>

<sup>27</sup> 参照論文(1)

<sup>28</sup> 参照論文(2)

<sup>29</sup> [http://www.tokyoinst.co.jp/products/nano/cat/nano11/flexg\\_jp.pdf](http://www.tokyoinst.co.jp/products/nano/cat/nano11/flexg_jp.pdf)

<sup>30</sup> <http://www.nanophoton.jp/products/terssense/index.html>

<sup>31</sup> <http://www.horiba.com/?id=18135> (注：日本語の HP には記載なし)

<sup>32</sup> <http://www.nanonics.co.il/products/nsom-spm-systems/confocal-raman-and-nsom-spm-system.html> - configurations

<sup>33</sup> <http://www.renishaw.com/en/raman-afm-system--6638>

<sup>34</sup> <http://www.bruker.jp/axs/nano/product/afm/catalyst.html>

<sup>35</sup> <http://www.witec.de/assets/Uploads/Documents/Alpha300S2.pdf>

<sup>36</sup> <http://www.ntmdt.com/afm-raman>

一タ取得ができる装置が製品化されたことにより約 60 億円まで拡大するとしている。この製品は、ナノ材料や有機材料、タンパク質等の生体物質に対して、他の測定法では成し得ない 10nm オーダーの分解能で形状とラマン散乱によるスペクトルが画像化でき、誰でも再現性の良い画像が得られるとしている。TERS 顕微鏡は、ナノカーボン研究、半導体のプロセス解析、タンパク質・DNA 等の研究、有機材料等の研究分野の有力な手段となり、研究の推進が期待できる。

#### 4.1.2 カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立（松本 和彦）

##### 4.1.2.1 研究の概要

###### (1) 各研究テーマの状況

新たに 3 件の競争的資金を獲得した。詳細は後述する。

・NEDO の「革新的ナノカーボン材料先導研究開発」委託による「グラフェンを活用した高感度汎用 FET バイオセンサ材料の研究開発」をテーマに、メルク社と代表者が共同で研究を進めている。

・日本学術振興会の国際拠点形成事業の資金を、大阪大学として獲得した。課題名「健康と安心安全を支援する高度センシング技術開発に関する国際拠点形成」に代表者はその計画責任者として参画しており、その中で海外の 2 大学と共同研究を計画している（2013 年－2018 年）。

・文部科学省の革新的イノベーション創出プログラム（COI STREAM）に採択された（2013 年 10 月 30 日決定<sup>37</sup>）。

###### (2) 研究メンバーの活動状況

大野恭秀は大阪大学助手→大阪大学特任教授のポストを得た（追加）。

##### 4.1.2.2 研究成果の波及と展望

###### (1) 科学技術への波及と展望

###### ①G-FET バイオセンサの進展

本研究課題の中で研究したテーマであった CNT-FET 素子をバイオセンサに適用する研究は、素子の再現性が見込めるグラフェン FET (G-FET) へ重点がシフトしている。現在、G-FET バイオセンサの感度は 7~8pMol に達しており、蛍光等を使った従来の光センサの感度と同等になっている。CNT-FET のバイオセンサ研究での知見により、センサとして重要な選択性について、代表者がアプトマ<sup>38</sup>修飾による生体物質の選択的な G-FET センサ開発に世界で初めて成功した<sup>39</sup>。図 4-4 は免疫グロブリン E (IgE) を選択的に吸着するアプトマで修

<sup>37</sup> <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131030/index.html>

<sup>38</sup> 特定の分子と特異的に結合する核酸分子やペプチドである。大きく分けると核酸（DNA・RNA）アプタマー、ペプチドアプタマーの 2 種に分類される。

<sup>39</sup> 参照論文(3)

飾した G-FET センサに非選択物質溶液の牛血清アルブミン (BSA、100nM) とストレプトアビジン (SA、100nM) と検出対象の溶液 IgE (100nM) を順次加えた時の FET 出力を示している。この図から測定すべき IgE が加えられた時にのみ、FET の出力電流が大きく減少し、非選択成分である BSA、SA が加わっても出力電流は全く変化しないことが分かる。すなわち、アプトマ修飾により G-FET センサの物質選択性が可能になり、センサの必須の要求性能を実現できた。

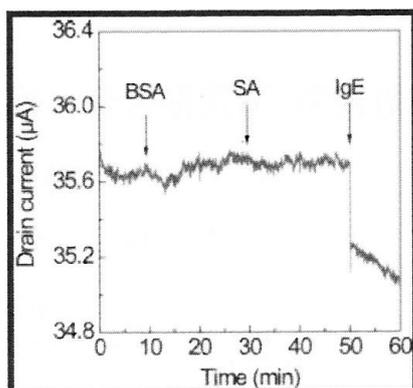


図 4-4 アプトマ修飾した G-FET センサの物質選択性

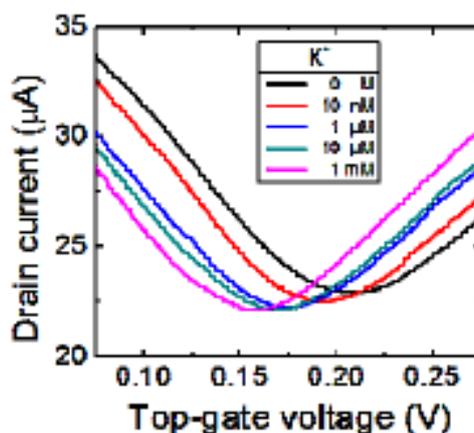


図 4-5 様々な K イオン濃度溶液に対する G-FET のドレイン電流

その後、バイオセンサとして汎用性のある抗原抗体反応によるセンシングを可能にするため、フラグメント抗体でグラフェン表面を修飾する技術を開発した<sup>40</sup>。

更に、バリノマイシン<sup>41</sup>で修飾したグラフェンを使うと、Na イオンと K イオンを区別してセンシングできることを見出した<sup>42</sup>。通常では困難な、同じ一価イオンを G-FET センサで区別できることを世界で初めて見出した。図 4-5 は、K イオンの濃度に対して G-FET の電流が変化していることを示している。一方、図を省略したが、Na イオンに対してはすべての濃度に対して同一の曲線になるので K イオンと Na イオンを区別してセンシングできる。

## ②G-FET バイオセンサ研究論文の急増

CNT とグラフェンのバイオセンサへの応用論文について、以下のキーワードで検索した。

- (1) "CNT" and ("biosensor" or "biosensors")
- (2) "graphene" and ("biosensor" or "biosensors")
- (1) or (2)

この結果、CNT-FET のバイオセンサの論文は横這いであるが、G-FET のバイオセンサの論文は 2009 年から急増していることが分かった (図 4-6)。代表者の G-FET バイオセンサ関

<sup>40</sup> 参照論文(4)

<sup>41</sup> 抗生物質の一種。大環状ペプチドの C=O 基の陰性に引かれて環の中央に K イオンが取り込まれる。環の大きさは K イオンに正確に適合し、他のイオンを殆ど受け付けない。

<sup>42</sup> 参照論文(5)

連の論文が 2009 年<sup>43</sup>と 2010 年<sup>44</sup>に発表されており、それぞれの被引用件数が 182 件、72 件（2013 年 9 月現在）と非常に多いことから、代表者の研究が G-FET バイオセンサ研究発展に貢献していると考えられる。

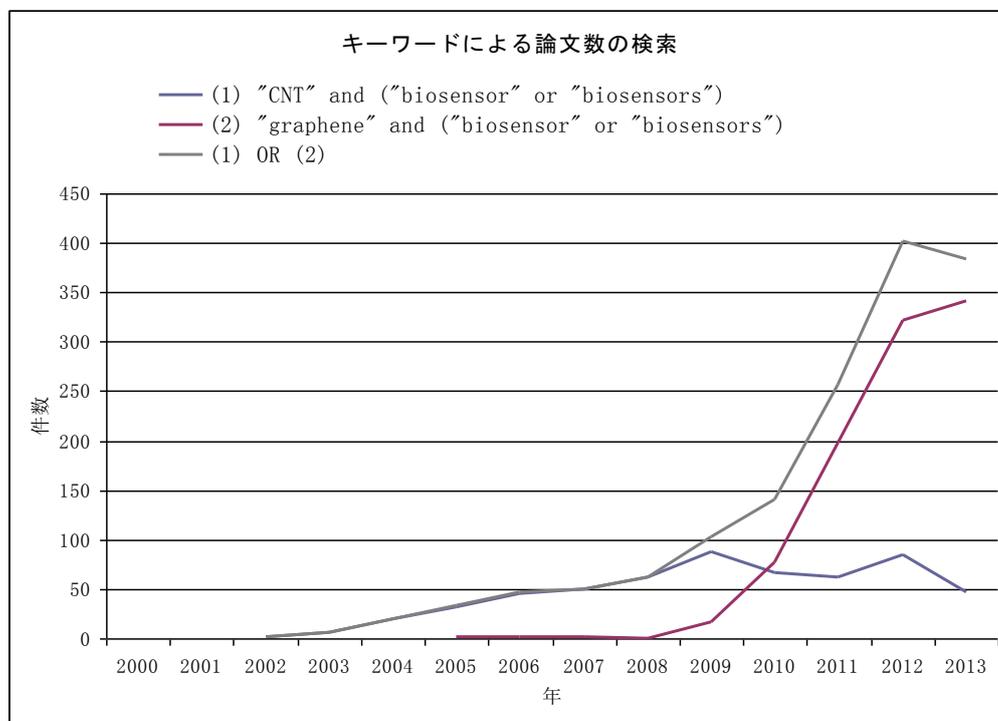


図 4-6 キーワードによる論文数検索結果

CNT のバイオセンサには CNT の直径とカイラリティを制御できない欠点があり、FET 素子にした時の ON になるときのゲート電圧に大きなバラツキを生じる問題がある。そのため、CNT-FET バイオセンサの研究に代わって G-FET バイオセンサの研究が急増していると考えられる。

## (2) 社会への波及効果と展望

G-FET のバイオセンサは高感度であることが実証されたばかりでなく、生体物質の選択性も実現しており、バイオセンサとして基礎技術ができたと言える。センサは、大変小さく、量産できれば安価が見込め、簡単なシステムで測定が可能という優れた特長を持っている。まだ課題もあるが、これらの特長を活かした応用への試みが始まっている。

<sup>43</sup> (3.2.4) p72 成果論文リスト(1)

<sup>44</sup> 参照論文(3)

表 4-2 企業・大学・研究機関との共同研究（計画を含む）

	内容	補足
国内企業	1 グラフェンのデバイスへの応用（共同研究と技術指導）	3 社
	2 ナノカーボンの方向制御成長（共同研究）	1 社
	3 グラフェンによる気体検知センサ（共同研究）	1 社
国外企業	1 Merck 社とグラフェンバイオセンサ（共同開発） （簡易なバイオセンサシステムを開発）	NEDO
	2 グラフェンの新規成長技術（共同開発）	1 社
国内大学・研究機関	1 単一電子トランジスタ	東京工業大学、北海道大学
	2 グラフェン成長技術とデバイス	九州大学
	3 確率共鳴とバイオセンシング	中部大学
	4 2層グラフェンの量子ホール効果	兵庫県立医科大学
	5 インフルエンザの人獣感染センサ	大阪大学微生物病研究所
	6 人のホルモン検出と制御 （計画） C に詳述	大阪大学生命機能科学研究所
国外大学・研究機関	1 CNT の高感度センシング	ニュージーランド国立標準研究所
	2 グラフェンの成長とデバイス応用	IMEC（交渉中）
	3 カーボンナノデバイスとバイオ応用 B に詳述	Purdue 大学
	4 バイオ検出と計測技術 B に詳述	Oxford 大学

本研究領域の終了時には、3 件程度の共同研究であったが、現在代表者は、表 4-2 に示すような多数の共同研究やプロジェクトを計画・実行している。中にはインフルエンザの人獣感染センサ<sup>45</sup>のように、成功すれば社会的に非常に波及効果の大きい研究も含まれている。

<sup>45</sup> インフルエンザの人獣感染センサ: 新型インフルエンザは鳥インフルエンザの変異により人に感染する能力を獲得したために生じる。この変化を流行前に検出できれば流行の防止に有効である。変化が微小なため、非常に高感度のセンサが必要であり、G-FET バイオセンサに可能性がある。

### ①G-FET センサを使ったバイオセンサシステム

NEDOの「革新的ナノカーボン材料先導研究開発」委託による「グラフェンを活用した高感度汎用FETバイオセンサ材料の研究開発」をテーマに、メルク社と代表者が共同で研究を進めた<sup>46</sup>。G-FETのバイオセンサへの製品化のための技術開発を目指し、抗原抗体反応によるセンシングをするためにグラフェン上にフラグメント抗体を修飾したG-FETセンサを開発した。

### ②日本学術振興会の国際拠点形成

表題の拠点形成において、課題名「健康と安心安全を支援する高度センシング技術開発に関する国際拠点形成」に代表者は大阪大学の計画責任者として参画し、Purdue 大学とOxford 大学の2つの大学と2013年10月より共同研究を行うことが決定した。

### ③ホルモン検出により人を元気にするプロジェクト

女性のホルモンのバランスにより、女性の精神状態（楽しい、憂鬱等）が影響を受けることがよく知られており、人のホルモンが精神状態や性格にも影響を与えていることがわかってきた。ホルモンを検出し、適切に制御できれば自殺の抑止や高齢者を元気にする可能性があると考え、大阪大学が多くの研究者を結集して、様々なセンシング技術を使って、人を元気にすることを課題とするプロジェクトを計画し、文部科学省の革新的イノベーション創出プログラム（COI STREAM）に採択された（代表者は計画責任者）。非常に高い感度と簡単な構造が期待できるG-FETバイオセンサも、有力なセンシング技術として開発課題に掲げて計画に参画している。

## 4.2 堀池靖浩客員教授（筑波大学）（領域のアドバイザー）のコメント

研究領域全般について、領域アドバイザーの堀池靖浩客員教授（筑波大学）のコメントをまとめた。

河田代表はフォトニクスを良く知っておられて、ナノを見ることができる顕微鏡を目指していた。研究領域の期間中も何時も新しいデータを発表し、安定した研究を遂行したと思う。松本代表のCNTをFET素子にして、バイオセンシングに使うって行こうというのは新規軸だと思った。開発したセンサの性能が良くても、CNT・グラフェンを信頼性高く、歩留まり良く、工業的に生産するということは非常に大変であり、実用化は大変だと思う。

その他で大きな成果を挙げたのは、岩佐代表だと思う。溶液による電気二重層を使い、非常に大きな電荷を集めることに成功し、その結果電界による超電導現象を観測した。さらに、同じ手法によりモットトランジスタの動作も確認している。これらの成果は、実用化にすぐに結びつかないが学術的に大きなインパクトを与えた。

研究領域において、一つでも製品（TERS顕微鏡）に結びついたのは良かったと思う。経済効果以上の大きな成果は人材育成だと思う。多くの研究者が良いポスト得ており、若手の研究者が育ったことを示している。

2001年、クリントン大統領がナノ技術を国家戦力とすると宣言した時から10年以上経

<sup>46</sup> 参照論文(6)

過したが、全世界的に期待された成果は出ていない。しかし、ナノ技術は今後イノベーションを起こすときに必要な考え方であり、哲学だと思っている。今までの研究でナノの深いところが明らかになってきており、今後も研究を続けないとノーベル賞クラスの成果が途絶えると思う。

### 4.3 まとめ

河田代表による TERS 顕微鏡を含むプラズモニクスの研究は、現在大きな分野に発展しており、本研究課題がその礎の一部となっている。特に、代表者が世界で初めて発表した TERS 顕微鏡は現在、深紫外の TERS 顕微鏡の研究へ進んでいる。TERS 顕微鏡の実用化について、現在世界で少なくとも 7 社（日本 1 社、その他 6 社）が製品化している一方、代表者の技術指導によりさらなる性能向上と使いやすさを目指した製品がナノフォトンから 2013 年に発表された。今後、TERS 顕微鏡による、ナノカーボン材料や半導体のプロセス解析、バイオ材料（タンパク質、DNA 等）、有機材料、高分子材料等の研究に幅広く使われて行くことが期待できる。

松本代表による CNT-FET センサは、本研究課題終了後に素子として再現性の高いグラフェンを使った G-FET センサの研究へとシフトした。CNT-FET で培った技術を G-FET へ適用し、短期間でセンサに不可欠の選択性を付与することに世界で初めて成功した。G-FET センサは検出感度が高く、バイオセンサとして従来の光を使った方式と同等の感度に達している。バイオセンサとしての基礎技術が達成されたので、今後は実用化へ向けたグラフェン製造技術、用途開発、製品開発等が課題である。

一方、これらの研究成果の結果、企業や他の大学・研究機関との共同研究が増大しており、製品化を目指した企業との研究が進行中である。さらに、高感度の特長を活かした今までにない応用を目指して医療やバイオの分野の研究者との共同研究が計画されており、実現すれば我々の生活に多大な恩恵をもたらすことが期待できる。

岩佐代表の成果は社会への波及効果は小さいかもしれないが、世界で初めて電界で超電導を実現するという独創的な成果を挙げた。液体による電気二重層を使う手法は大きな電界を与える新しい手法として注目されており、科学技術への波及効果が大きい。

本研究領域は、物理現象に特化して新しいデバイス研究を目的に開始した。特筆すべき成果として、河田代表、松本代表、岩佐代表の成果が挙げられる。科学技術への波及効果では岩佐代表の EDLT による超電導やモットトランジスタと河田代表の TERS 顕微鏡の開発、社会・経済への波及効果としては河田代表の TERS 顕微鏡と松本代表の高感度 G-FET センサが期待できる。

これらの成果を含めて、その他の研究もそれぞれの研究を通じてナノ領域研究者の人材育成に成功し、多くの研究者を育てた。

[引用文献等]

1. 特願平 4-286046 (特許第 3196945 号(2001)) 現在は権利満了。海外への出願なし。
2. Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NF02) in North Carolina State University(1993 年), C53. (93-C1)
3. Ohno Y., Maehashi K., Matsumoto K., J. Amer. Chem. Soc., 132, 18012 (2010)
4. Okamoto S., Ohno Y., Maehashi K., Inoue K., Matsumoto K., et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 51, (2012) 06FD08
5. IMCS 2012 - The 14th International Meeting on Chemical Sensors DOI 10.5162/IMCS2012/3.5.1
6. 工業材料 2013 年 7 月号 Vol. 61 No. 7 p. 47

以上