「どこまで小さなものを制御・認識・分離できるか」
―電子・分子・イオンの流れを制御する金属ナノ構造―

「変換と制御」領域　村越　敬

要　旨

ナノメートルからマイクロメートルオーダーで構造の制御された金属微小接合や２次元の周期的超構造を光化学的あるいは電気化学的な手法によって調製し、電子や分子、イオンの流れを制御する場を構築することを試みた。その結果、（１）電気化学電位の制御された金属微小接合においては単原子鎖構造が特異的かつ安定に形成されて伝導度の量子化が高いバイアス下でも安定に維持されること、（２）微小伝導体である単層カーボンナノチューブでは原子数個程度の直径の差によって系内における電子のエネルギーが非常に大きく変化すること、（３）固体表面上に間隔、密度、異方性の制御された金属ナノ構造体を配列することによって単分子レベルの分子検出ならびに分離が可能となること、などが示された。上記の発見は、金属の微小構造を制御することにより、高度にエネルギーが規定された電子の流れる場を形成したり、単一の分子の性質を認識しつつ分子集合体の機械的な特性を変調したりすることが可能となることを意味している。

１. 研究のねらい

電子や分子、イオンの流れを任意制御することは、多くの分野にとって非常に魅力的かつ挑戦的な課題である。エネルギーやスピンを高度に規定した電子を任意の量だけ系に供給する技術の発展は、ナノデバイス技術の諸問題の解決のみならずエネルギー関連デバイスの性能向上にも寄与すると期待される。たとえば、生体系においては、分子やイオンの集合体が特定の構造を形成してそれらがダイナミックな形態変化を伴いつつ非常に効率的なエネルギー変換を行っていることが知られているが、その実体は明らかではない。又、分子集合体よりさらにサイズの大きなサブミクロンサイズの粒子においても、その集合体の振る舞いを完全に記述することは困難である。本研究では、種々のモデル系を構築してこれら粒子の流れを制御するための検討を行った。ここでは、原子数個から数十nm程度のサイズの金属構造を形成し、それを検証の場とすることを試みた。一般的にこれらのサイズ領域にある構造の任

意制御は困難であるが、本研究ではウエットな化学的手法にさらに光電気化学的な外部摂動を取り入れて金属の構造制御を行った。物性あるいは発現機能の評価はすべて溶液内にて行った。これは、系の化学ポテンシャルを絶対的にかつ厳密に制御するために必要不可欠なことである。以下、項目別に成果を述べる。

２. 研究の成果

２．１　電気伝導度の量子化が発現する金属微小接合形成

導電体構造が原子数個のサイズまで微小化すると、伝導に関与する電子準位が限定され、伝導度が物質に依存しない量子化した値(G_0=2e^2/h)を有する現象、いわゆるコンダクタンスの量子化が発現する（図１）。

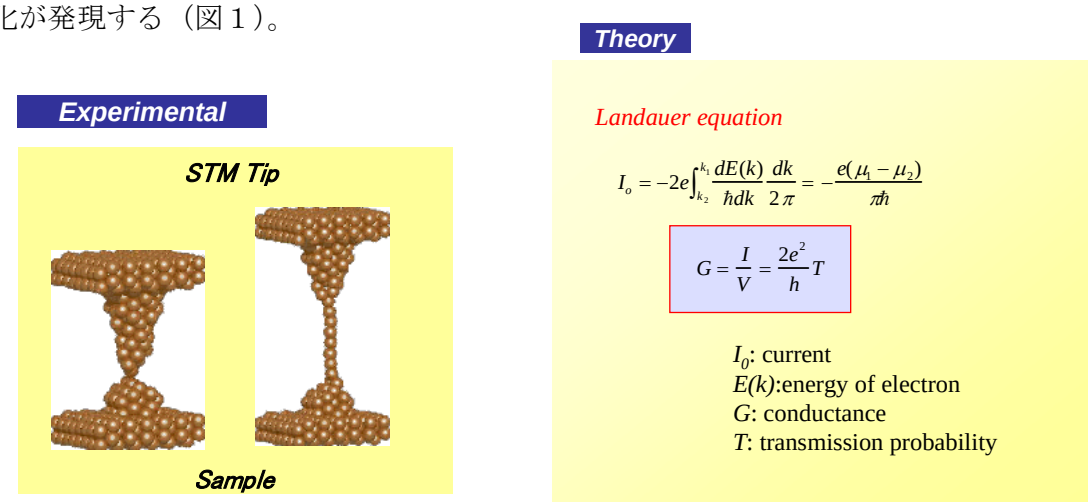

図１．機械的な金属微小接合形成過程とコンダクタンスの量子化の起因.

一般的に、金属構造においてそのナノサイズレベルの構造を安定に制御してコンダクタンスの量子化を発現させることは困難である。これは、原子サイズレベルの構造を制御することが本質的に困難であることに加えて、金属の化学的反応性によりごく一部の貴金属を除いては、たとえ超高真空中などにおいても金属の清浄度が保たれないことに起因する。本研究では、溶液内にて電気化学的な手法に基づき金属の化学的な反応性を制御することにより、非常に安定にコンダクタンスの量子化が発現することを明らかとした。

ナノ接合形成・評価には電気化学走査型トンネル顕微鏡(EC-STM)をベースにしたシステムを用いた。STM探針にはAu細線、基板にはAu単結晶面を用いた。接合形成は、種々の金属を電析させた探針－基板間のバイアスを設定し探針を基板に数nmの距離まで近づけた後、探針を基板に接触させて引き離すことにより行った。この間、探針と基板の電気化学電位は溶液内

にて制御されている。この動作を繰り返す事により、ナノサイズの微小な接合の形成・破断を繰り返し行い、その際の探針－基板間電流を測定し、コンダクタンスの時間変化を記録した。接合破断直前においてコンダクタンスは不連続に減少し、量子化単位値G_0の整数倍付近に一定となる挙動が観測される。1000回程度のこのような接合破断過程のコンダクタンス値からヒストグラムを描いた。

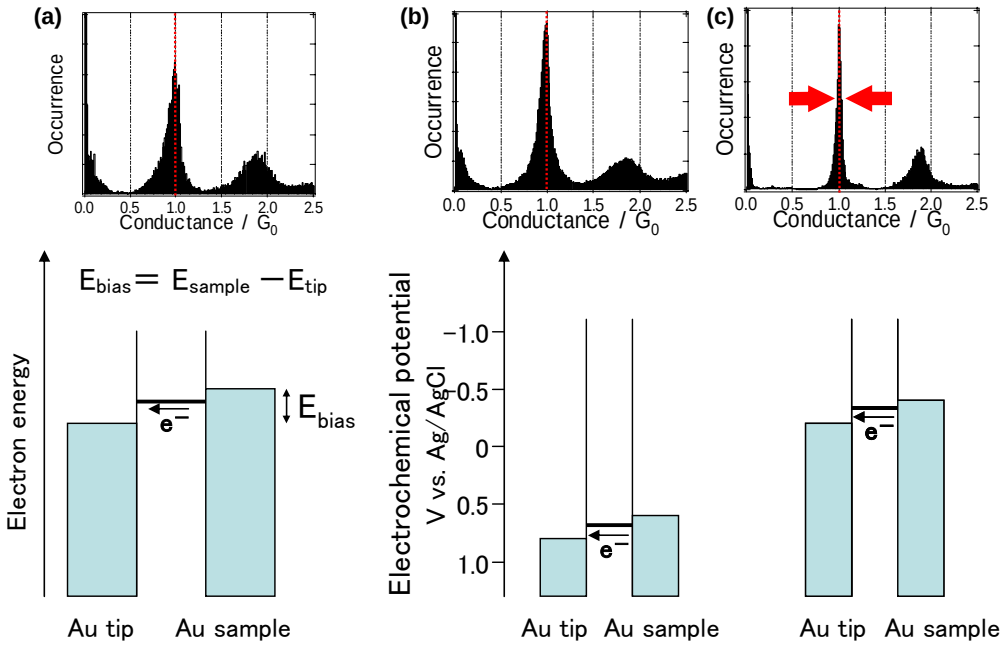

図２．Au 微小接合のコンダクタンスヒストグラムとエネルギーダイアグラム，(a) 大気中，100 mM $NaClO_4$ 溶液中で電位を (b) 0.7 V，(c) −0.3 V vs. Ag/AgCl に保持した場合．

図２ には、実験より得られた典型的なヒストグラムを示した。大気中で得られた結果(図２ (a))と電気化学電位制御下にて得られた結果(図２ (b)，(c))をそれぞれエネルギーダイアグラムと一緒に示した。いずれも同バイアス(20mV)での測定であり量子化単位値にてヒストグラムに明瞭なピークが示されている。しかし、そのピークの形と発現頻度に差がみられる。大気中の結果と比べ、電気化学電位制御下においては、ピークの半地幅が狭く、単位値での発現頻度が上昇する傾向にあることが示されている。さらにピーク半地幅は、電気化学電位依存性を明瞭に示し、より負の電位にて観測されたヒストグラムにおいては非常に狭く鋭いピーク形状を示している。これは、同じ探針―試料間バイアスであっても大気中と溶液内にて電気化学電位を制御した場合とではコンダクタンスの量子化が発現する接合形成過程に差異が生ずることを示している。ピーク形状から、電気化学電位を制御し、電位をより負

にすることにより、量子化単位値を示す微小接合構造が形成されやすくなることがわかる。ピークの先鋭化は、接合の幾何学的形状もしくは電子状態がより規定されるようなり、量子化単位値から逸脱する形状あるいは電子状態をとりにくくさせていることを示している。溶液内のアニオン種と電極電位依存性を詳細に検討した結果、金属接合を溶液内にて負に分極することにより水分子がAu単原子レベルの接合を保持するように配列し、量子化コンダクタンスの単位値が発現するのに有利な単原子鎖構造を安定保持していることが示された（図３）。

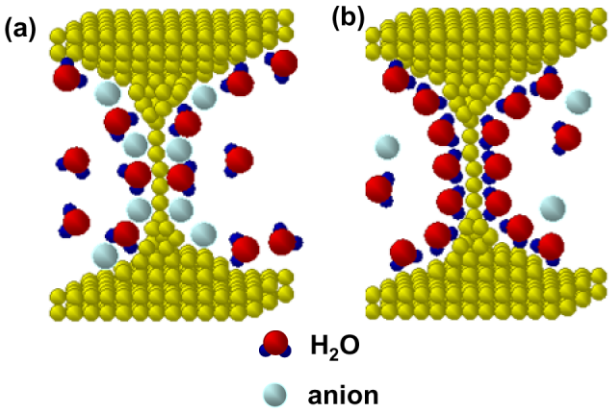

図３．溶媒和された金属ナノ接合の模式図．電位が比較的（a）正，（b）負に保持された場合．

これは、溶媒の溶媒和配向によりコンダクタンスの量子化が発現する原子鎖の機械的特性が制御され得ることを示した最初の例である。Auに加えて種々の金属についても微小接合形成を行った。Auが露出した状態にて量子化を確認した後（図４(a)）に、電位を負にしてPdを電析した接合においてはコンダクタンスヒストグラムに明瞭なピークは観測されなかった（図４(b)）。これは、延性が低いというPd接合の機械的性質を反映している。しかし、さらに析出したPd上への水素吸着電位領域にて測定を行うと、量子化単位値付近にピークが再び観測されようになった。これは、吸着水素によりPd単原子接合が安定化されたことを示唆している（図５）。コンダクタンス変化の時間依存性の検証により、この様な領域においてはPdの単原子アイワが形成されていることが示唆された。

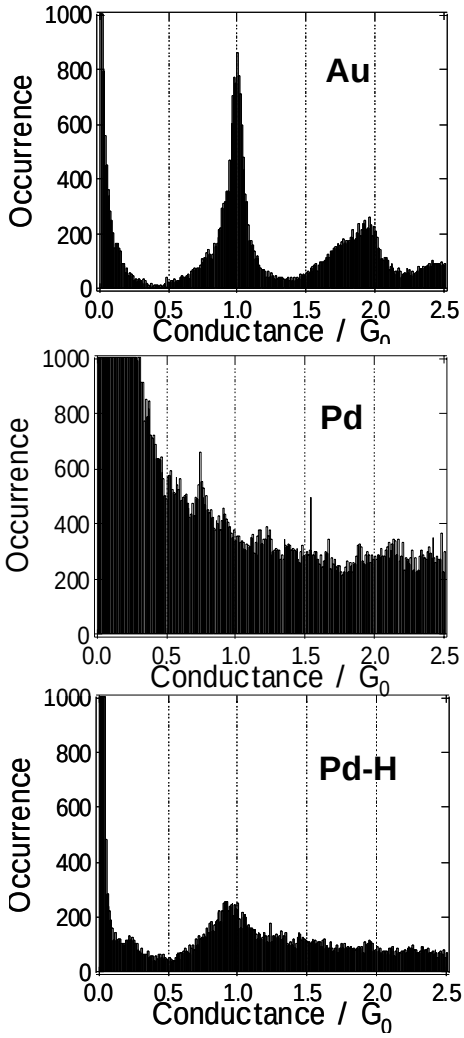

図4．コンダクタンスヒストグラムとエネルギーダイアグラム，（a）Au，（b）Pd，（c）Pd接合を水素発生電位に保持した場合．

さらにこのPd接合の安定性は、高バイアスにおいても失われなかった。0.95 Vという比較的高いバイアス下においても量子化単位値が明瞭に観測された。これは、単原子サイズの接合において10^{10} A/cm^2 もの高い電流密度が許容されることを示しており、通常のバルクサイズの金属線の許容電流密度が10^2 A/cm^2、超伝導材料でも10^5 A/cm^{2}程度であることを考えると非常に興味深い。この水素の吸着による金属単原子ワイアの安定化はPdのみならず多くの金属系で一般的な現象として観測された。機構などの詳細は、まだ不明であるが特定の環境にある金属単原子構造が非常に高い電流密度を特異的に許容する事実は、非常に興味深い。

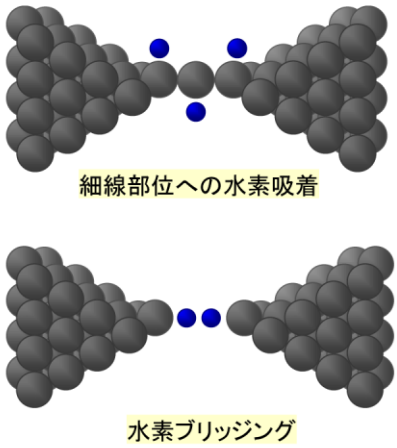

図５．負電位に保持されたPd微小接合構造の模式図

２．２　構造敏感な単層カーボンナノチューブ中の電子のエネルギー

電子のポテンシャルエネルギーを規定するには、量子化された電子準位を有し、かつそれぞれのエネルギーレベルの絶対電位が厳密に制御された分子あるいは微小構造体が必要である。上記の金属単原子ワイアはその一つであるが、同様に波動関数の閉じ込め効果により電子準位が高度に規定されている材料としては、単層カーボンナノチューブ(SWNT)が挙げられる。SWNTは、理想的な１次元系の電子構造を有し、直径とカイラリティなど構造を変化させることによりそれらの準位を任意制御することが可能である。これまでSWNTの構造に依存した電子構造、特に状態密や光学特性の詳細については多くの研究によりその特徴が明らかとなっているものの、系を構成するそれらのエネルギーレベルの絶対電位についての情報は限られており、単一個々のいわば単分子SWNTについては構造が変化しても“フェルミ準位の絶対電位は同じぐらい“との認識が大勢を

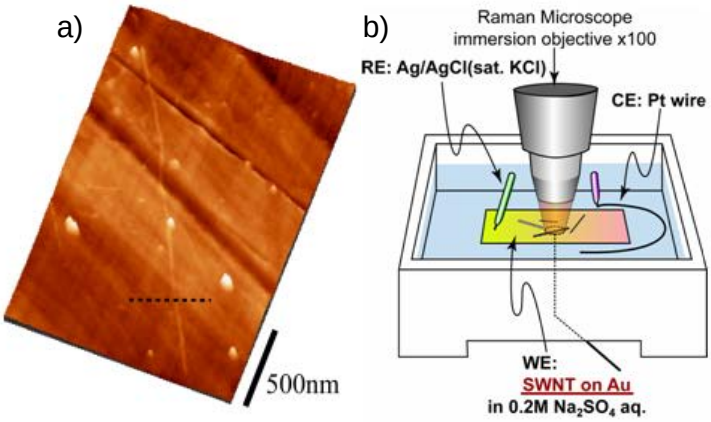

図６．(a) 孤立分散担持された単一単層カーボンナノチューブのAFM像, (b) in-situ 近赤外ラマン分光用電気化学セル.

占めている。よって単分子SWNTについてその電子準位のポテンシャルエネルギーに関する情報を得ることは重要である。SWNTについては、共鳴ラマン効果により単一分子の振動分光測定が可能となることが知られている。本研究では、この手法を利用して、金属電極上にて電気化学的に電位を制御した孤立単一SWNTのラマン散乱強度測定を行い、フェルミ準位の絶対電位の構造依存性を検討した（図６）。

孤立分散させた金属性及び半導体性単一SWNTについて、そのラジアルブリージングモード（ω_{RBM} = 150 – 240 cm^{-1}）のラマン散乱強度の電位依存性を検討した。いずれのSWNTも、電気化学電位に依存してラマン散乱強度が可逆的に変化した。単一SWNTのラマン測定は、励起光のエネルギーとSWNTのvan Hove特異点間電子遷移エネルギーが等しい場合のみ、共鳴効果により測定が可能となる。電気化学分極時におけるラマン散乱強度の低下は、電極電位がポジティブ側ではSWNTの価電子帯の特異点における電子密度が低下すること、またはネガティブ側では導電帯の電子密度の増大することによって光学遷移確率が低下することに起因する。このため散乱強度が極大となる電位は各々のチューブのフェルミ準位を反映すると考えられ、その電気化学電位から真空準位に対する絶対電位を見積もることが可能となる。電位応答挙動がSWNTの構造ならびに金属性・半導体性などを反映して異なることが明らかとなった。それらを詳細に検討した結果、フェルミ準位がSWNTの径の減少により非常に大きくポジティブシフトすることが明らかとなった（図７）。また、その変化の度合いは、半導体性SWNTよりも金属性SWNTの方が顕著であることがわかった。これらの結果は、SWNTにおいてはσ－π混成

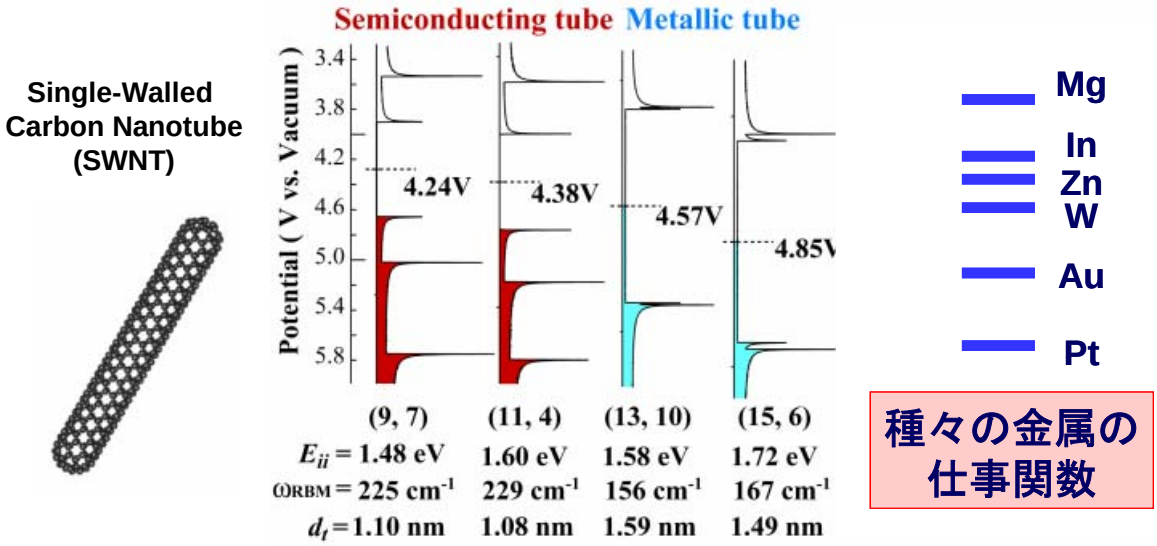

図７．単層カーボンナノチューブのエネルギーダイアグラムと
種々の金属の仕事関数との比較

によるself-hole doping効果がその曲率に依存して顕著に発現することを示唆している。今回わかった物性が発現する機構や起因は未だ明確でないが、単一のSWNTにはまだまだ見出されていない構造に非常に敏感な大きな特性変化があることが明らかとなった。上記の仕事関数の値は、ある特定の直径のSWNTは金属でいえば貴金属（Au, Ptなど）に匹敵する化学安定性を示し、また一方、より直径の太いSWNTは、励起状態においてMgやAlと同等の電子の出しやすさ示す可能性があることを示している。以上の結果は、単分子SWNTを機能単位として電子のポテンシャルエネルギーを制御する際の指針を与える。

２．３　異方性を有する金属ナノドット配列構造形成と表面増強ラマン散乱活性制御

固体表面において数百nm以下程度のサイズ領域にある金属構造を多数同時に形成・制御し、その構造を分光測定に応用することを試みた。固体表面で形成されるポリスチレンビーズの最密充填構造をテンプレートとして調製される異方性を有する金属微粒子の２次元規則配列構造を対象として検討を行った。構造制御については、これらのサイズ領域にある金属構造に特有の光吸収を利用して光照射によって励起状態を形成すると同時に系に溶液内静電場を印加し、金属微粒子の光溶解、析出反応を制御する手法を適用することを試みた（図８）。

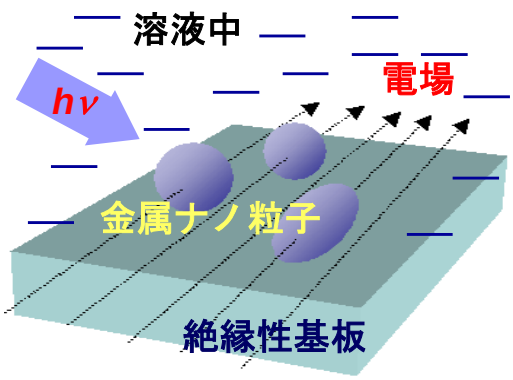

図８．金属微粒子の非接触光・電場変形法の模式図.

これまでの検討によりこの手法により金属微粒子の間隙を数nm以下の精度をもって制御することが可能であり、特定の構造ではラマン散乱強度が10^5程度も増強されることがわかっている（図９）。

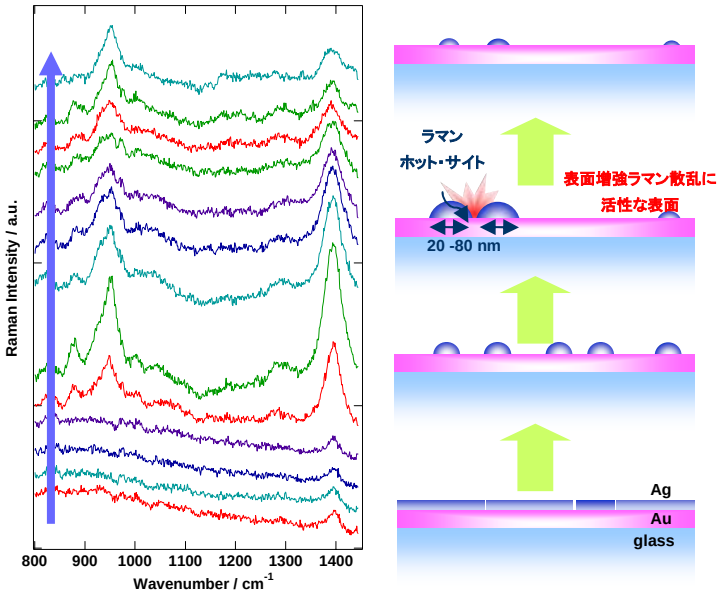

図９．金属ナノ微粒子薄膜のおける表面増強ラマン散乱スペクトル.

今回、直径350 nm－1μmのビーズを用いてガラス基板上に最密充填構造を形成した。これの配列構造の間隙に金属を蒸着することにより異方性を有する金属微粒子の２次元規則配列構造を形成した。ビーズの最密充填構造形成にはビーズの分散溶液の滴下展開もしくは水面展開を利用した。ビーズのサイズによって溶媒組成、塩濃度、温度を変化させ最適な条件にて単層のビーズ最密充填構造を形成し、その後、金属蒸着を行った。このようにすることにより比較的広い面積（数cm^2程度以上）において欠陥や変位のない良質な金属微粒子の規則配列構造が形成される（図１０）。

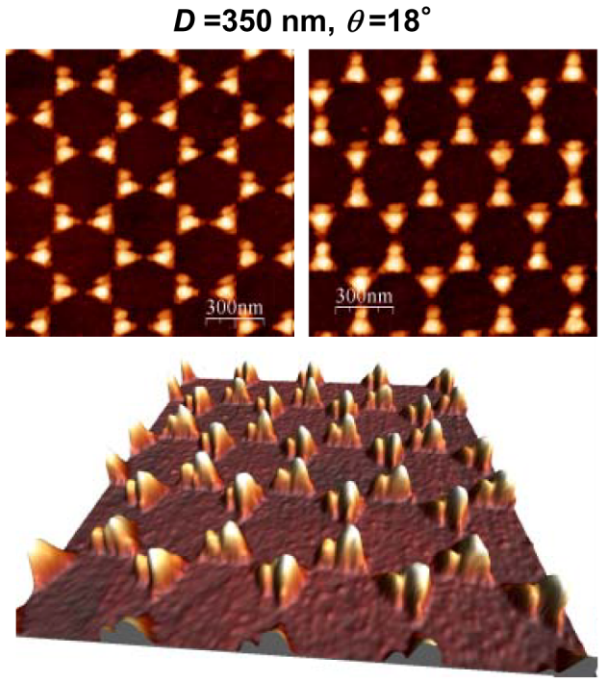

図１０．ポリスティレンビーズをテンプレートとして作成した金属微粒子配列構造.

作製した二次元規則配列金属微粒子構造は異方的な金属ナノ微粒子に特有な表面プラズモン励起に起因する吸収を近赤外領域に示した。その基板上において微弱な励起光照射下4,4’-bipyridineの強い増強ラマン散乱を発現させることに成功した。4,4’-bipyridineの環伸縮モードに帰属される1017 cm^{-1}のラマンシグナルをイメージングすることによりラマン散乱強度が著しく大きい輝点が二次元平面上に点在している様子が観測された。全ての輝点における散乱強度は、励起光の偏光方位がdimer構造の長軸方位に合致した際に最強となり、単分子レベルの振動情報を与えることが明らかとなった（図１１）。

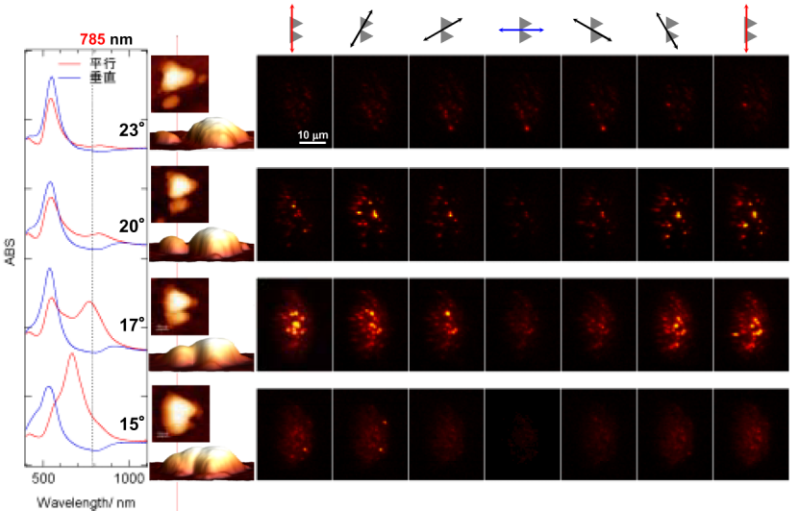

図１１．異方的金属ナノ粒子配列薄膜における表面増強ラマン散乱イメージの偏光方位異方性.

この増強率は、光電場変形法で制御することが可能であった。以上の検討により、多点同時に高感度な単分子レベルの振動分光を可能とする金属微粒子配列構造の任意構築が可能であることが示された。

２．４　金属ナノゲートによる分子分別機能の発現

サブミクロンスケールの大きさを持つ微小構造体が規則的に配列した固体表面の上では、分子あるいは分子集合体が特異な運動特性を示す事が知られている。そこで、上記の規則配列金属構造を有する固体表面を用いて、数十から数百nmのサイズ領域にある微小空間での分子集合体の展開挙動についての検討を行った（図１２）。まず、先と同様の手法により固体基板上に金属微小構造体が規則的に配列した構造を得た（図13）。

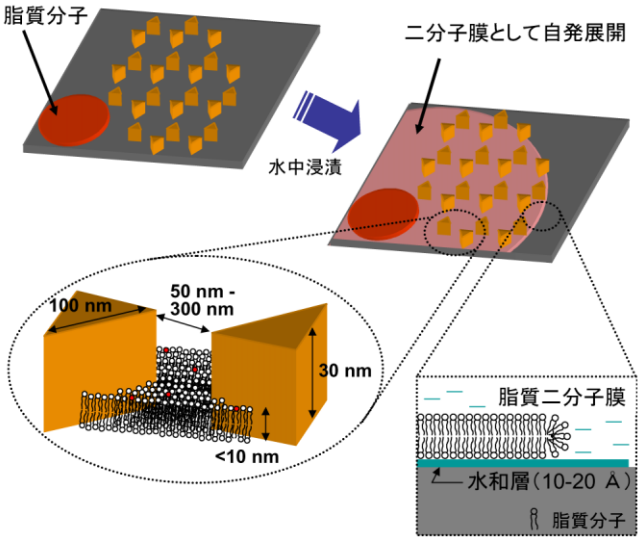

図１２．金属ナノ粒子配列を有する固体表面における脂質二分子膜の展開過程の模式図.

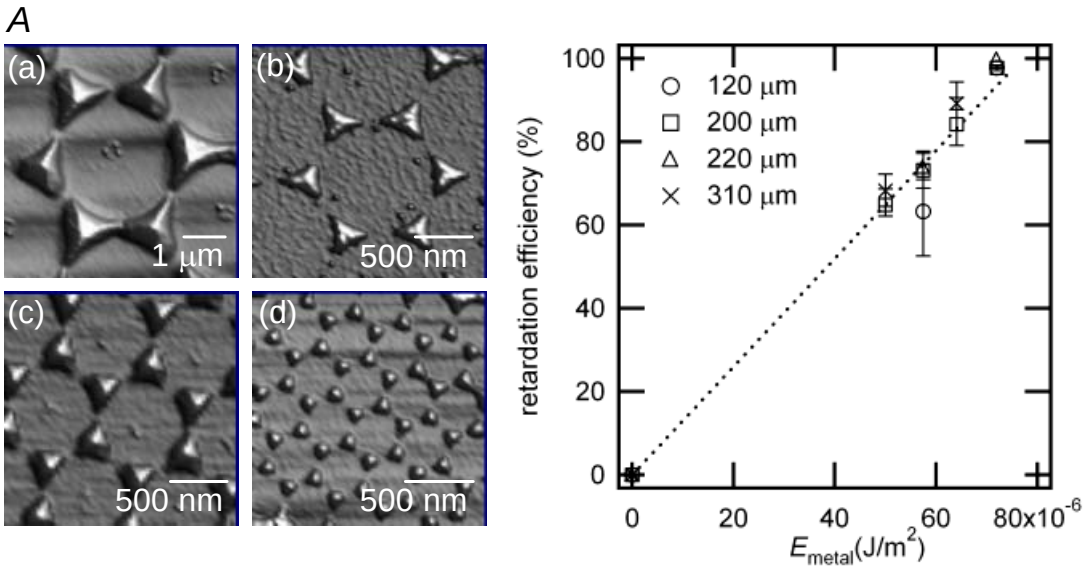

図１３．(a) サイズの異なる金属ナノ粒子配列構造を有する固体表面，(b) サイズの異なる金属ナノ粒子配列構造を有する固体表面にて展開した脂質二分子膜の表面エネルギーと分子展開遅延係数との相関.

この基板上へ1 mol%のTexasRed-DHPEを添加したegg-PCクロロホルム溶液(1 mg/ml)を滴下・乾燥させた後、NaCl 100 mM水溶液に浸漬することで脂質二分子膜展開挙動の観察を行った。観察は蛍光顕微鏡にて行った。

この固体基板上へ金属微小構造体の規則配列を形成させる事で脂質二分子膜の自発展開速度は遅くなり、また、形成させた金属微小構造体の大きさに応じて展開速度を制御する事が可能である事が示された。このときの速度変化より脂質膜の表面自由エネルギー変化を見積もったところ、金属構造のサイズと線形な相関が得られた。また、展開速度は固体表面のラフネスにも非常に敏感であり、基板表面の単原子程度のステップの存在においても大きく変化することが明らかとなった。以上の結果は、脂質二分子膜の機械的特性が平面２次元方向での圧縮ならびに平面垂直方位の曲げによって制御されうることを示している。さらにこの表面エネルギー変化が起きている際の膜分子と蛍光ラベル分子の分布を検討したところ、変形の方位に関らず表面エネルギーの増大とともに蛍光ラベル分子の分布が変化することが明らかとなった。特に金属配列構造を用いた際には、膜のエネルギー変化は金属構造のサイズによって系統的に変化するが、蛍光分子の脂質膜内での分布も同様に変化した。図１３ｂには膜の表面ネルギーと蛍光分子の膜内密度低下に伴う遅延係数の相関を示したが、非常によい直線性を示すことがわかる。この事実は、金属規則配列構造において、そのサブミクロンスケールの間隙を制御することにより脂質膜中分子の分別能を自在に制御することが可能となることを示している。

３.今後の展望

以上、金属の微小構造を積極的に制御することにより、その単一構造もしくはそれらの高次配列構造が電子や分子の流れを制御する機能発現の場として利用可能となることが示された。特にこのサイズ領域では、ウエットな化学的な手法による構造制御が効果的であり、単原子レベルの精度にて構造を制御することが重要であることが明らかとなった。これらの構造制御により系の電子のエネルギーが規定され、単一分子レベルの情報を得ることが可能となった。また、分子集合膜の機械的な密度変調により分子分別能を発現させることに成功した。研究当初の計画においては、これらの機能をさらに外部からの摂動によって制御し、電子のアップヒル輸送や分子の能動輸送を行うことを標榜していたが、残念ながらそこまでは至らなかった。しかし、今回見出した系では、金属微小構造とそれを取り巻く分子系におい

て種々の特異的な相互作用が働くことがわかった。今後、系に光、磁場、電気化学ポテンシャルなどの摂動を与え、積極的な機能制御を行う予定である。より定量的な検討を通じて、将来、光や熱、運動エネルギーなどを自在に効率よく変換するための知見が得られることを期待している。

本研究期間前半では、大阪大学大学院基礎工学研究科の中戸義禮教授をはじめ研究室の皆さんの助力により研究を開始することができました。また後半は、北海道大学大学院理学研究科にて木口学講師、並河英紀博士をはじめ、研究室の皆さんの協力によって研究を展開することができました。すべての期間を通じて、何　声太　博士、博士課程の岡崎健一君、沢井良尚君とは共に楽しみつつ研究を進めることができました。また、近赤外顕微ラマン測定の一部はNTT物性科学基礎研究所の味戸克裕博士と共同で行いました。これらの皆さんに深く感謝いたします。最後になりましたが、合志陽一領域総括をはじめアドバイザーの先生方には厳しくも暖かいご指導いただきましたことにお礼申し上げます。また、領域事務所の皆さんのサポート無くしては研究を行うことは不可能でした。心よりお礼申し上げます。

研究成果リスト

発表論文

原著論文

1) J. Li, T. Kanzaki, K. Murakoshi, Y. Nakato, "Metal-Dependent Conductance Quantization at Sustainable Metal Nano-contacts in Solution", *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 123-125, (2002).

2) J. Li, K. Murakoshi, Y. Nakato, "Facile Preparation of Sustainable Metal Thin Wire Showing Quantized Conductance in Solution", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **27**, 763-766, (2002).

3) K. Murakoshi, H. Tanaka, Y. Sawai, Y. Nakato, "Photo-induced Structural Changes of Silver Nanoparticles on Glass Substrate in Solution under an Electric Field", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3041-3045, (2002).

4) K. Murakoshi, H. Tanaka, Y. Sawai, Y. Nakato, "Effect of Photo-irradiation and External Electric Field on Structural Change of Metal Nano-Dots in Solution", *Surf. Sci.*, **532-535**,

1109-1115, (2003).

5) K.-i. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, "Absolute Potential of the Fermi Level of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. B*, **68**, 035434, (2003).

6) K.-i. Okazaki, K. Murakoshi, Y. Nakato, "Preparation of Highly Dispersed Single Walled Carbon Nanotubes on Metal Surface in Solution", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 931-934, (2003).

7) Y. Sawai, M. Suzuki, K. Murakoshi, Y. Nakato†, "Photo-induced Metal Deposition onto an Au Electrode in Solution", *J. Photochem. Photobio. A*, **106**, 19-25, (2003).

8) K.-i. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, "Characteristics of Raman Features of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes under Electrochemical Potential Control", *Surf. Sci.*, **566-568**, 436-442, (2004).

9) K. Murakoshi, K.-i. Okazaki, "Electrochemical / Photochemical Potential Control of Isolated Single-Walled Carbon Nanotube in Solution", *Elecrochem. Acta*, in press.

総説・解説など

1) 村越　敬，　中戸義禮，″ナノテクノロジー―化学からのアプローチ-ナノ細線の形成と量子化コンダクタンス″，*化学*，57，35-39（2002）.

2) 村越　敬，″光による金属の局所溶解・析出反応制御御″，*分光研究*，52，209-218（2003）.

3) 村越　敬，　中戸義禮，″光と電場による金属ナノ構造制御″，*応用物理*，72，721-726（2003）.

4) 村越　敬，　中戸義禮，″光と電場による金属微小構造制御と機能発現″，*化学とマイクロナノシステム研究会誌*，10，1-8（2003）.

5) 村越　敬，山田悠介，　中戸義禮，″電気化学電位による金属微小接合の電子的・幾何学的構造制御″，*ナノ学会会報*，2，70-76（2004）.

6) 村越　敬，李　晶沢，　中戸義禮，″溶液内での金属微小接合形成とその構造制御″，*表面科学*，25，91-97（2004）.

7) "Metal Nanostructures Synthesized by Photoexcitation", K. Murakoshi, Y. Nakato In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology,* J. A. Schwarz, C. Contescu and K.

Putyera, Eds.; Marcel Dekker: New York; 1881-1894 (2004).

8) 岡崎健一, 村越 敬, ″電子密度の制御された単一単層カーボンナノチューブの光応答″, *光化学*, in press.

9) "Control Metal Nanostructure for Intense Surface-Enhanced Raman Scattering in Near-Infrared Region", K. Murakoshi, Y. Sawai, K. Ajito In *Charge Transfer Processes in Semiconductor and Metal Nanostructures*, G. Rumbles, K. Murakoshi and T. Lian, Eds.; Electrochemcal Society: New Jersey; (in press).

学会発表

国際会議招待講演

1) K. Murakoshi, Y. Sawai, and Y. Nakato, Photo-induced Deposition of Single Metal Nano-dot onto Surface, 触媒化学研究センター国際シンポジウム, 札幌, 2002.

2) K. Murakoshi, and Y. Nakato, Tunable Near Infrared Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Metal Nanostructure on Glass Substrate, Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronic (M&BE2), Tokyo, 2003.

3) K. Murakoshi, Y. SawaI, M. Suzuki, and Y. Nakato, Structural Control of Metal Nano-dot via Photo-induced Highly Localized Reduction of Metal Ions on Surface, 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, 2003.

4) K. Murakoshi, and K.-i. Okazaki, Electronic Structure of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes under Electrochemical Potential Control, 2nd Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Xiamen, 2004.

5) K. Murakoshi, and Y. Sawai, Control of Near Infrared Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Metal Nanostructured Film on Glass Substrate, 205th Meeting of The Electrochemical Society, San Antonio, 2004.

国内会議招待講演

1)　村越　敬，光による金属ナノ構造形成，電気化学会第６９回大会，仙台，2002.

2)　村越　敬，溶液内での金属ナノワイア形成，第４２回オーロラセミナー小樽，2002.

3)　村越　敬，光と電場による金属ナノ構造制御と機能発現，第７回化学とマイクロ・ナノシステム研究会，札幌，2003.

4)　村越敬，太さで変わる単層ナノチューブの電子の出しやすさ，第６４回応用物理学会学術講演会，福岡，2003.

5)　村越敬，金属微小構造の非接触・光電場変形による表面増強ラマン散乱強度制御，第１回プラズモニクスシンポジウム，京都，2003.

6)　村越敬，光による金属微小構造制御と超高感度分子分光への適用，分光学会シンポジウム「分光学の新たな展開ー物質科学・生命科学への挑戦ー」，札幌，2003.

7)　村越敬，光による金属の局所析出反応制御，レーザー学会学術講演会第２４回年次大会，仙台，2004.

特　許

特願２００４－３９１００　（平成１６年２月１６日出願）

カーボンナノチューブの構造選択分離と表面固定

受　賞

第４回花王研究奨励賞（平成１４(2002)年６月６日）

「電子の流れを制御する電気化学界面ナノ構造形成」