

国立研究開発法人 科学技術振興機構
戦略的創造研究推進事業
ERATO
追跡評価用資料

「彌田超集積材料」プロジェクト
[研究総括: 彌田智一]
(2010.10～2017.03)

2023 年 3 月

目次

要旨	1
ERATO「彌田超集積材料」プロジェクト まとめ図	2
第 1 章 プロジェクトの概要	3
1.1 研究期間	3
1.2 プロジェクト発足に至る科学技術や社会の背景	3
1.2.1 科学技術の背景	3
1.2.2 社会の背景	3
1.3 プロジェクトのねらい	4
1.4 研究体制	5
1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義	5
1.5.1 分子回路工学：異種材料の集積化プロセス	6
1.5.2 バイオテンプレート法：かたちの転写プロセス	7
1.5.3 デバイスを志向した展開研究	9
第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況	11
2.1 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ	11
2.1.1 調査方法	11
2.1.2 競争的研究資金の獲得状況	13
2.1.3 論文の発表状況	14
2.1.4 特許の出願・公開・登録状況	17
2.1.5 受賞状況	18
2.1.6 ベンチャー企業の設立状況	18
2.2 プロジェクト終了後の発展状況	19
2.2.1 分子グリッド配線技術による分子回路工学の創成	19
2.2.2 バイオテンプレート	23
2.2.3 スマートメンブレン	26
2.2.4 その他関連テーマ：低密度 EUV ターゲット	27
2.3 プロジェクト参加研究者の活動状況	29
2.4 第 2 章まとめ	30
第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望	31
3.1 科学技術への波及と展望	31
3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及	31
3.1.2 新規な理論や概念の提唱	32
3.1.3 新たな研究領域や研究の潮流の形成	32
3.1.4 新たな分析・解析技術の応用・開発	33

3.1.5 共同研究(国内・海外).....	34
3.1.6 科学技術への波及のまとめと展望.....	34
3.2 社会経済への波及と展望.....	36
3.2.1 エレクトロニクス分野への応用.....	36
3.2.2 資源・エネルギー分野への応用.....	36
3.2.3 化学合成分野への応用.....	37
3.2.4 食品・医療・生物分野への応用.....	37
3.2.5 世界の研究事情.....	37
3.2.6 社会への貢献.....	40
3.2.7 メディアを介した研究成果の発信.....	40
3.2.8 社会経済への波及のまとめと展望.....	40
3.3 第3章のまとめ.....	41
【引用文献】	42
【略号一覧】	46

要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業の「彌田超集積材料」プロジェクト（2010年10月～2017年3月、以後本プロジェクトと記載）において、研究終了後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、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）事業および事業運営の改善などに資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

本プロジェクトの目標は、ナノテンプレート（ナノスケールの鋳型）を利用して、各構成成分の精密な配置・配列を実現し、各成分同士の相互作用を精密に制御することで、単なる成分の足し合わせ以上の性質をもつ材料（超集積材料）の創出を目指した。

第1章では、本プロジェクト期間中の研究経過をまとめた。本プロジェクトは①新しい転写プロセスの開発を目指す転写材料G、②自然界のナノ・マイクロ構造の機能化プロセス開発を目指すバイオテンプレートG、③分子グリッド配線と単一分子伝導特性の評価法開発を目指す分子回路G、④異種物質のナノ規則配列により誘起された機能の開発、実装を目指すナノ接合Gの4グループでスタートしたが、後半、それらを大きく以下の3つの分野に再編成した。①分子回路工学：異種材料の集積化プロセス、②バイオテンプレート法：かたちの転写プロセス、③スマートメンブレン、新EUV発生ターゲットなどの展開研究である。

第2章では、本プロジェクト終了後から現在に至るまでの研究成果の発展についてまとめた。本プロジェクト終了後、研究参加者らは、多くがその所属が変わったが、それぞれ、科研費などの種々の競争的資金を獲得し、本プロジェクトの研究成果を展開、発展させている。その結果、分子回路工学ではAuナノロッド配線技術の光特性の解明と応用、水溶性フッ素化ポリアリレンエチニレンや樹状構造ビオローゲン等の新しい関連物質や配列分子の発明と応用、バイオテンプレート法ではスピルリナ鋳型金属コイルの電磁波・光特性の解明と応用、その他では機能集積スマートメンブレンの提案、新しいEUVターゲット（線源）の提案などに関して研究展開をみせている。

第3章では、科学技術的および社会経済的な観点から、本プロジェクトが与えた波及効果について整理しまとめた。科学技術的には、テンプレートという発想とその応用の拡大から、分子回路を形成する単位技術の発明やバイオテンプレートを用いた新材料創製とその応用で、ナノ領域とマイクロ領域に位置する新しい技術を開発した。社会経済的には、これらの研究成果を現在の社会を牽引する電子・半導体産業、化学・高分子合成産業分野等に適用し、これまで解けなかった課題の解決法に繋がることが期待される。

テンプレート法という手法はプロセス研究に近いので物質や用途を敢えて限定していない本プロジェクトでは、拡散しがちなテーマ群ではあったが、他の研究者や企業との共同研究により、主な結果として、バイオテンプレート法による金属コイルの発明と量産見通し、そのテラヘルツ電磁波との相互作用による6G世代の次世代アンテナへの応用の可能性が明らかとなり、実用化へ向けた検討が徐々に進んでいる。

ERATO「彌田超集積材料」プロジェクト まとめ図

戦略目標、達成目標/プロジェクトの目標 (ねらい)	インプット	アクティビティ/アウトプット	アウトカム (short/mid-term)		アウトカム (long-term) / インパクト																	
			～追跡調査時点	今後予想される展開	今後想定される波及効果																	
<p>目的・目標</p> <p>戦略目標： 「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」</p> <p>達成目標 ナノテンプレート(ナノスケールの鑄型)を利用して、各構成成分の精密な配置・配列を実現し、各成分同士の相互作用を精密に制御することで、単なる成分の足し合わせ以上の性質をもつ材料(超集積材料)の創出</p>	<p>研究体制</p> <p>研究総括： 彌田智一 (終了時：東京工業大学科学技術創成研究院教授) (現：同志社大学ハリス理化学研究所教授)</p> <p>研究体制 (開始時)</p> <p>1. 転写材料グループ (山口章久)</p> <p>2. バイオテンプレートグループ (鎌田香織)</p> <p>3. 分子回路グループ (三治敬信)</p> <p>4. ナノ接合グループ (河内岳大)</p> <p>研究体制 (再編時)</p> <p>1. バイオテンプレートグループ (鎌田香織)</p> <p>2. 分子回路グループ (三治敬信)</p> <p>3. ナノ接合グループ (河内岳大・長井圭治)</p>	<p>研究成果のまとめ</p> <p>論文</p> <table border="1"> <tr> <td>成果論文</td> <td>35</td> </tr> <tr> <td>発展論文</td> <td>11</td> </tr> </table> <p>特許出願・登録</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">出願</th> <th rowspan="2">国内</th> <th>期間中</th> <th>終了後</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>21</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>登録</td> <td>国内</td> <td>13</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td></td> <td>海外</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table> <p>アウトリーチ活動</p> <ul style="list-style-type: none"> ・小中高校生向け科学教室 ・高校理科クラブとの交流 ・バイオテンプレート研究会 (現在、中断) 	成果論文	35	発展論文	11	出願	国内	期間中	終了後	21	0	登録	国内	13	0		海外	0	0	<p>プロジェクトから生み出された研究成果からトピックスを選び、研究成果とその展開について記入</p> <p>(1)Auナノロッド基板による蛍光増強 (2)金属ナノ構造からのテラヘルツ発光機構の解明 (3)重合配線可能なn共役系高分子 (4)樹状配列分子による整流制御 (5)スピリリナテンプレート金属μコイルの量産と特性の把握 (6)金属μコイル分散体の精密偏光解析 (7)タンパク質凝縮体の発明と応用 (8)液晶ブロックポリマーの3次元ナノ構造メンブレン (9)EUV発生用低密度ターゲット</p> <p>(1)n共役系高分子の金属有機構造体、共有結合性有機構造体、高分子ブラシ、単一分子回路などの分子装置への応用 (2)分子整流器の開発 (3)μコイルの広範囲への応用 (4)6G世代の高性能アンテナに応用 (5)凝縮体の食品・薬品への応用 (6)スマートメンブレン分離膜 (7)デスクトップサイズの小型簡易EUVの開発</p> <p>科学技術的および社会・経済的な波及効果</p> <p>科学技術の進歩への貢献</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分子回路要素技術の確立 高密度ナノロッド基板 メタルフリー連鎖的重縮合技術による分子グリッド配線 ・バイオテンプレート法の確立とマイクロコイルの製造 ・マイクロコイルによるTHz光の偏光現象制御、及び次世代アンテナ技術への応用 ・液晶性ブロックポリマー・薄膜スマートメンブレンによる高性能分離膜 <p>社会・経済への貢献</p> <ul style="list-style-type: none"> ・エレクトロニクス分野： <ul style="list-style-type: none"> -新要素技術による次世代電子回路技術の可能性 -金属μコイルの次世代アンテナ技術への応用 ・資源・エネルギー分野： <ul style="list-style-type: none"> -金属μコイルの新資源としての応用 -スマートメンブレンの選択分離法への応用 ・化学合成分野： <ul style="list-style-type: none"> -n共役系高分子のリビング重合の応用 -整流性分子の化学合成 ・食品・医療・生物分野： <ul style="list-style-type: none"> -タンパク質凝縮体の新しい食品への応用 -同、医薬品への応用 -選択的透過膜の発明 <p>展開</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分子回路要素技術の構築と次世代電子回路技術の基盤構築 ・バイオテンプレート法による新材料の発明と新機能の発見 <p>受賞/人材育成・成長等</p> <ul style="list-style-type: none"> ・大学・企業等、幅広い分野への人材の供給 	<p>想定される科学、社会、経済的な波及効果について記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分子回路の集積による次世代電子回路技術の構築 ・バイオテンプレート法による自然の構築物のかたちと機能の応用
成果論文	35																					
発展論文	11																					
出願	国内	期間中	終了後																			
		21	0																			
登録	国内	13	0																			
	海外	0	0																			

第 1 章 プロジェクトの概要

本調査の対象である ERATO「彌田超集積材料」プロジェクト(以後、本プロジェクトと記載)の概要を下記に示す。

1.1 研究期間

研究期間は 2010 年 10 月～2017 年 3 月。ただし、最後の 1 年(2016 年 4 月～2017 年 3 月)は特別重点期間として、体制をリフォームして「分子グリッド配線の実証」を中心テーマに集中した。

1.2 プロジェクト発足に至る科学技術や社会の背景

1.2.1 科学技術の背景

新材料の発見・創製は、科学技術や産業上、極めて重要で、今日までに金属、セラミックス、プラスチック、半導体などさまざまな性質の新材料が開発されてきた。これまでの新材料の創製は、主に新しい性質が偶発的に発見された物質の周辺の探索・最適化で行われており、合理的な新機能の設計や新材料の探索は容易ではなかった。一方、ハイブリッド材料は成分の組み合わせだけでも無限の可能性のあるものの、個々の構成成分の性質を併せ持つ程度の複合機能に留まっていた。本プロジェクトは、ナノテンプレート(ナノスケールの鋳型)を利用することで、各構成成分の精密な配置・配列を実現し、各成分同士の相互作用を精密に制御し、単なる成分の足し合わせ以上の性質をもつ材料(超集積材料)の創出を目指した。ここで用いるナノテンプレートは人工的なものだけでなく、微生物がもつような複雑な構造も利用し、より高度な相互作用の制御を目指した。さらに、分子配線技術を、ナノテンプレートを利用して開発し、分子で回路を作ることで、その回路自体が 1 つの新材料であるという概念も提唱した。このような新材料創出の新しい方法論を確立することで、合理的に新材料を探索することが可能となり、材料探索への大きなブレークスルーを期待した。

図 1-1 にその概念をまとめた。

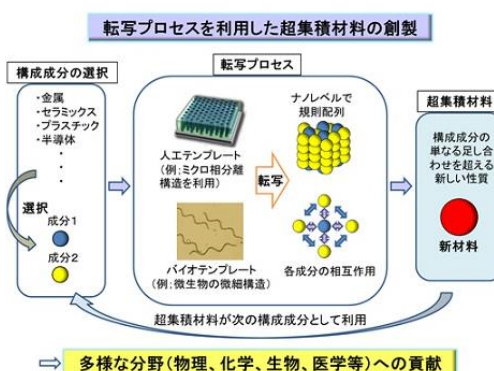


図 1-1 超集積材料創製概念

1.2.2 社会の背景

半導体超格子は、異種半導体のナノ接合構造が各成分と異なる電子構造を与え、各成分単独はもちろん、組成の加重平均とも異なる性質を示し、あたかも“新物質”のように振る舞う。つまり、半導体設計に化学組成や結晶構造を超えた新たな自由度を手にしたことになる。

その後、分子線エピタキシー法など様々な作製プロセスの発展が、この概念の実証をはじめ、微細構造による物性制御、そして数々の高機能デバイスを生み、20 世紀最大のイノベーションと言える半導体工学と半導体産業を牽引してきた。この成功は異分野も巻き込んで、半導体、金属、酸化物、さらには有機・高分子の分野にまで広く波及し、ナノサイエンス・ナノテクノロジーの源流のひとつと位置づけられる。最近の材料科学においても、ナノ・マイクロ構造は重要な設計指針として認識され、それを実現する多様な作製プロセスの開発がキーテクノロジーとなってきている。しかしながら、新しい純物質を追究する高度に専門化した材料科学はますます細分化してしまい、分野を超えた異種材料のナノ・マイクロスケールにおける混合の材料科学では、その鍵を握る作製プロセスの開発が律速となり、未開拓分野として残されている。既存の材料も含め、分野を超えた異種材料の混合プロセスによる先端材料の開発は、豊富な組み合わせと混合自由度において材料資源の有効活用となる。

1.3 プロジェクトのねらい

図 1-1 の概念をもとに 2011 年に転写材料、分子回路、ナノ接合グループで暫定的にプロジェクトを立ち上げ、2012 年に転写材料グループからバイオテンプレートグループが独立し、それらのグループリーダーも任命され、2013 年にはナノ接合グループ内に量子線ターゲットユニットが発足した。2014 年 12 月には予備事後評価を受け、研究課題の選択と集中により、2015 年 4 月に第 2 次体制にリフォームされた。これを機に彌田研との展開研究として、液晶ブロックコポリマーを用いたスマートメンブレンも研究開発を進めた。2016 年 1 月には更なる選択と集中を進め、バイオテンプレートグループは防衛医科大に拠点シフト、量子線ターゲットユニットは東京工業大学(東工大)長井研に拠点シフトし、特別重点期間の中心テーマには「分子グリッド配線の実証」を据えることになった。

その結果として、本調査報告の対象としては、以下の 3 分野としてまとめた。

①分子回路工学：異種材料の集積化プロセス

分子回路の最大の課題である安定な分子と電極を接合する技術として、分子グリッド配線とナノ傾斜接合を開発した。前者は、超高密度ナノ中継電極アレイ基板、配線重合可能な π 共役系高分子ワイヤ、表面増強ラマン散乱による配線評価、伝導経路解析アルゴリズムの開発とその統合化であり、後者は、異方的な分子電極接合をめざした分子側および電極側傾斜構造の開発であった。このうち、配線重合可能な π 共役系高分子ワイヤの開発は、メタルフリー、かつ自走配線可能という特徴を有した、新たな連鎖的縮合重合による含フッ素 π 共役系高分子の精密合成法を提示したものと位置づけられる。

②バイオテンプレート法：かたちの転写プロセス

生物微細組織のかたちを鋳型とする異種材料転写プロセスとその機能開発を行うバイオテンプレート法¹を、らせん藻類からテラヘルツ帯電磁波吸収材料、中心目藻類から金属ナ

¹ バイオテンプレート法：自然界の規則的、幾何学的な構造を鋳型(テンプレート)にして機能材料を作製する技術。

ノホールアレイチップ、コラーゲンからシリカナノファイバーによって実証した。また、様々なタンパク質に適用可能なイオン性界面活性剤によるタンパク質の凝縮現象を発見し、液状のタンパク質凝縮体を開発した。

③ デバイスを志向した展開研究(彌田・長井研究室との共同展開研究)

研究総括が開拓してきた液晶ブロックコポリマーテンプレートの展開研究は、プロジェクト前半までは封印していたが、第4年次よりブロックコポリマー分離膜・触媒膜と融合し、Roll-to-Roll 製膜を前提にした垂直貫通輸送チャンネルの階層化、空孔化、内壁修飾が可能な機能集積スマートメンブレンを開発した。また、長井圭治准教授の「低密度ターゲット材料」の構想と成果を基本に、コンパクトなレーザーによる極端紫外光発生を実証し、超集積材料ターゲットによる発光特性を検討した。

1.4 研究体制

研究体制、組織は年々変化していった。

・2014年

グループ名	転写材料グループ	バイオテンプレートグループ	分子回路グループ	ナノ接合グループ	メンバー
リーダー	山口 章久	鎌田 香織	三治 敬信	河内 岳大	総括：彌田 智一 総括補佐：(1) 推進員：(3) 研究員：(11) 技術員：(9) 事務員：(4)
総計	22名				

・2015年再編

グループ名	バイオテンプレートグループ	分子回路グループ	ナノ接合グループ	メンバー
リーダー	鎌田 香織	三治 敬信	河内 岳大・長井 圭治	総括：彌田 智一 推進員：(2) 研究員：(5) 技術員：(4) 事務員：(4)
総計	16名			

・特別重点期間(2016.04~2017.03)

分子回路グループ(三治敬信)

量子線ターゲット(長井圭治)

バイオテンプレートグループ：防衛医大(鎌田香織)

1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

ナノ・マイクロスケールでの異種物質の混合は、各成分間の相互作用によって、単なる足し合わせを超えた新しい性質が期待される。しかしながら、従来の混合物やハイブリッド材料では、各成分のドメインサイズ、構造周期、配置、配列に広い分布があるため様々

な微視的混合状態の性質が重なってしまい、潜在すると期待される特異な性質を引き出せなかった。本プロジェクトでは、構成材料のサイズ、かたち、配置、配列を規定した均質な混合状態を実現する強力な材料化学プロセスを提示し、工学的に利用できる革新的材料の開発を目的として研究を推進した。その結果、既存の材料であっても、プロセス技術を鍵とする混合パラメーターの精密制御によって、各成分の相互作用が強く顕在化した人工物質(超集積材料)が構築可能であることを示した。

1.5.1 分子回路工学：異種材料の集積化プロセス

分子・高分子、金属などの異種材料を構成物として、電極、接合、配線を行う分子と材料の統合プロセスの開発、および作製した分子グリッド配線の解析手法開発により、分子伝導特性のマクロ計測法を開発し、真に工学的に使える分子回路工学の基盤技術の開発が進められた。要素技術としては、①配線基板となる超高密度金属ナノ構造配列基板開発、②金属ナノ電極間をつなぐ分子架橋技術・評価法の確立、③伝導経路解析法の開発、に大別できる。

(1)分子グリッド配線

分子で回路を創るとしてまず問題となるのはその回路の電気伝導性の評価である。本プロジェクトでは、従来の「一对のナノギャップ電極を用いたおびただしい回数の電気伝導度測定と統計処理」を「おびただしい数の超高密度ナノギャップ電極基板を用いた電気伝導特性の一括評価」に置き換える方法論を出発点とした。まず分子架橋基板(分子グリッド基板)について、抵抗値を定量的に扱うアルゴリズムを提案した。外部抵抗を繰り込んだ無限六方格子を仮定し、表面増強ラマン散乱(SERS)で測定可能な電極間の実行配線数からテスターで分子の伝導度を算出することにし、そのための基板条件を決めた。

配線基板の開発においては、研究総括がプロジェクト開始前から技術保有していたブロックコポリマーの相分離構造を応用し、数10nm以下のドット間隔で各種金属を配列させることに成功した。化学的なボトムアップ技術で高密度ナノドット基板を作製する技術は他にも見られるが、本技術では基板に垂直配向したナノロッド構造が構築されている^{[1], [2]}。

この金属電極間を架橋する手法として、ナノ電極表面から重合を開始し、隣接する電極表面にタッチダウンする重合停止が可能な導電性 π 共役系連鎖的重縮合技術を開発した^[3]。これにより、分子グリッド配線の基本が実現できた。ここで開発したメタルフリー連鎖重縮合は、フッ素を触媒とするケイ素置換 π 共役系の連鎖重縮合である。生成した含フッ素 π 共役系高分子の電子構造、およびホール輸送ダイナミクスについては、Brookhaven 国立研究所のピコ秒Laser-Electron Accelerator Facility (LEAF)やマイクロ波伝導度測定により解析された。表面開始・停止重合、n型 π 共役系高分子の創成、ブロック共重合体、多分岐型ポリマー等の応用など、各種分子配線法として応用可能である^{[4], [5], [6], [7], [8], [9], [10]}。

また、シロキサン接合によるマイクロ相分離構造の星形ポリマー薄膜を合成し、酸素イオンエッチングでシロキサンナノドットアレイに転写することも可能となった^[11]。

(2) 分子/電極ナノ傾斜接合

傾斜接合による分子回路に必要な分子素子²⁾による電気伝導の整流性の実現にも取り組んだ。ひとつは金属表面を基点とした傾斜構造を持った樹状分子の非対称性構造を利用した、エネルギーロスを最小限に抑えるエントロピー駆動による電子輸送という新しい概念である。半導体素子において達成されている様なビルトインポテンシャルを分子内部のレドックス官能基の傾斜配列によって達成し、電極から垂直方向の化学ポテンシャルのわずかな傾斜を構築して電子の流れの方向を一方向にするという狙いで、ピオローゲン³⁾をレドックス官能基⁴⁾として、これらが放射状に連なった dendritic 分子を合成し、実際に分子内に整流性が生じることを確認した。さらに、分子を電極上に配列させた分子デバイスの作製も行い、分子内での電子伝導の整流性を実現するための新たな概念を実証した。さらなる分子種の電気伝導異方性データの蓄積により、分子ダイオードの実現が期待できる^{[12], [13], [14]}。

もうひとつは、ガリウム合金・脱合金化法によるナノポーラス金属⁵⁾の作製で、電極側ナノ傾斜接合作製プロセスである。マイクロ相分離と電気化学的手法を組み合わせたユニークな構造形成手法で、プロセス技術の開発まで進めた。整流性の実証には至らなかったが、ナノポーラス化によって、局在表面プラズモン特性⁶⁾等、構造依存的と考えられる違いが見えてきている。新しい物理的特性の発見が鍵となるが、金属の構造化により本質的に全く異なる材料に発展することも期待される。

また、関連要素技術としてプラズモニック材料への展開が期待される金属ナノ構造体のサイズ制御を目指し、ガリウムを用いた可逆的な粒径制御法を開発し、サイズ変化に伴う表面プラズモン共鳴吸収波長の変化を確認した^[15]。

1.5.2 バイオテンプレート法：かたちの転写プロセス

かたちの転写工学プロセスは、バイオテンプレートグループ、転写材料グループの成果に基づき、生物の持つ構造を利用し、材料に活かすことを目的としたものであった。図 1-2 にバイオテンプレート法の戦略を示す。(1)らせん藻類による金属マイクロコイルの作製、(2)珪藻をテンプレートとした金属ナノホールアレイ⁷⁾チップ、(3)タンパク質からのセラミック構造体作製、(4)タンパク凝縮構造を制御する技術開発を行い、各々に成功した。

²⁾ 分子素子 (Molecular Electronic Device) : 分子 1 個レベルで、メモリー、スイッチング、センサーなどの機能を持ち電子回路を構成する素子。

³⁾ ピオローゲン : 1, 1'-二置換-4, 4'-ビピリジニウム塩

⁴⁾ レドックス官能基 : 酸化還元に対して反応性を示す官能基。

⁵⁾ ナノポーラス金属 : 多孔質金属

⁶⁾ 局在表面プラズモン特性 : ナノメートルサイズの構造における、固体あるいは液体中の電子が、それら(固体あるいは液体)に入射した光によって示す特性。

⁷⁾ ナノホールアレイ : ナノメートルスケールの均一な細孔が規則配列した材料。

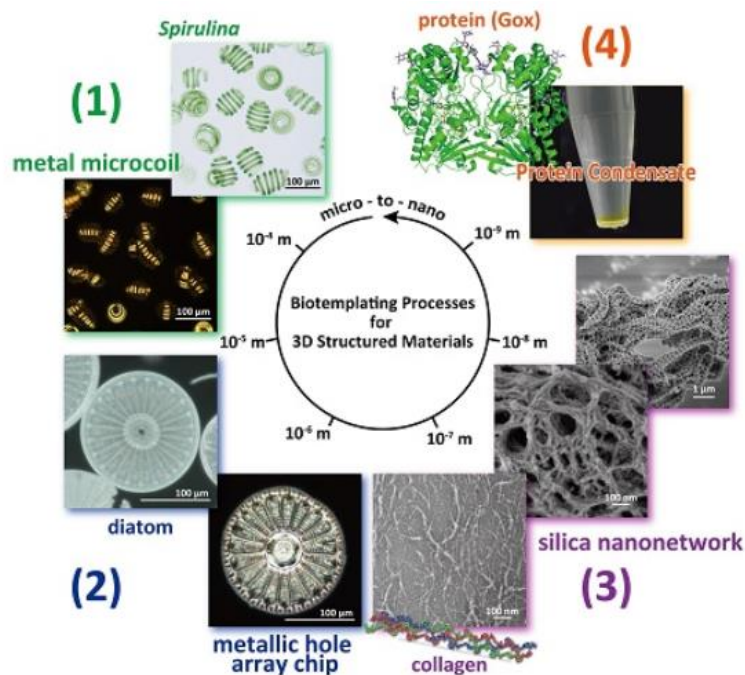


図 1-2 3次元構造物質を作製するバイオテンプレート法

(1)スピルリナ金属マイクロコイル

らせん形状を持つ藻類のスピルリナをテンプレートとして無電解めっき法を駆使し、スピルリナの持つらせん構造を活かしたマイクロコイルを作製するプロセスは、細胞との親和性の最適化など様々な技術的工夫がなされた。培養法の確立により、このサイズ領域における長さ、直径サイズ、らせんピッチ、らせん構造の制御にも成功した^[16]。得られるテンプレートが十分に高い均一性を持つこと、培養により量産も可能であり、この成果は本サイズ領域における機能性材料の新たな方向性を示した。また、材料プロセスへの利用の一例として、銅マイクロコイルの電磁コイルとしての性能を示した。テラヘルツ波⁸応答特性(電磁波吸収)の解明、さらに多数集合体を、磁場を用いて高度配向させる新手法の開発により、3次元空間異方性を持つ集合体の構築にも成功した^[17]。これらのコイルは、サイズ、巻き方向、構造の制御、生産性という特長を併せ持つため、競合する既存技術と比較しての材料の加工精度や電磁波吸収特性の優位性、用途の方向性等をアピールすれば、新たなニーズを生み出す新規材料としての展開が期待される。

(2)珪藻ナノホールアレイチップの作製と光学特性⁹

珪藻を用いた金属ナノホールアレイの構築にも成功した。直径数 100nm 程度のナノホールが貫通した金属基板を作製した。この材料は可視-近赤外領域光に対して異常光透過特

⁸ テラヘルツ波：光と電波の中間の周波数領域にある電磁波。周波数は、1THz(波長 300 μ m)前後である。

⁹ 特許第 6108256 号(WO2015/166816)

性を示す。この性質は、ホールアレイ全体だけではなく、シングルホールにおいても確認されている。また、得られた金ナノホールアレイのプラズモン特性が、金のホールサイズと配列規則性によって制御可能であることも実証した。このような異常光透過機能を有する金属ナノホールアレイは、新しい材料で、将来的には多種多様な無機・有機色素材料との組み合わせによる全く新しい光制御デバイスへの応用が期待され、世界中で開発競争が行われていることが容易に想像される。

(3) コラーゲン無機ナノファイバー^[18]

コラーゲンの自己集合による不溶化と不均一化を抑制するために、アテロコラーゲンをを用いてエチレンジアミン複合体を調製し、テトラエトキシシランやテトラキス乳酸チタンを加え攪拌、濁った反応液を得た。この沈殿物はシリカや酸化チタンのセラミックであった。タンパク質表面をタンパク質工学的(変異体の作製、化学修飾)に最適化することにより、構造再現性の高いセラミックを作製することが可能である。

(4) タンパク質凝縮体^[19]

ある種の界面活性剤をタンパク質と混合すると、水相から相分離し、高濃度のタンパク質含有物(タンパク質凝縮体)を取り出すことができる。凝縮メカニズム、制御因子など基礎的な検証も着実に進んだ。多くのタンパク質に適用できること、高粘性の液体サンプルであるため、取り扱いが簡便であること、酵素を用いて作製したタンパク質凝縮体では酵素活性が保持されることから、タンパク質の保存、試薬や医薬品開発等への「上手く混ぜる」プロセスの利用が期待できる。さらに、ゲル化、薄膜化といった操作も可能で、新たな生体分子材料として化学センサーなどの新たなデバイス作製の手がかりとなる。

1.5.3 デバイスを志向した展開研究

研究総括が開発した両親媒性液晶ブロックコポリマー等に加え、プロジェクト発の材料・物質を利用して、新機能・デバイスの創出やさらなる展開を目指した。具体的には、(1)ブロックコポリマースマートメンブレン、(2)小型極端紫外光(EUV¹⁰)線源の研究を進めた。本テーマは、特別重点期間においては、東工大の研究総括所属研究室に拠点をシフトする形で継続した。

(1) 逐次液晶化が誘起するブロックコポリマー(BCP)の3次元異方的相分離膜

ブロックコポリマースマートメンブレンとは、液晶性ブロックコポリマーを用いることにより、基板から垂直に細孔が形成された薄膜作製技術^[20]を発展させたもので、透過チャンネル(経路)を精密設計できる分離膜を大面積で連続成膜することをめざし^[21]、PEO シリ

¹⁰ EUV(Extreme Ultraviolet)：極端紫外放射、波長1~100nm。半導体分野ではリソグラフィ技術に13.5nmのEUV光源が用いられ、EUV=13.5nmが定着、この光を極紫外光または極端紫外光と言う。

シリンダー構造を利用したシングルチャンネルデバイス化を進めた。企業との共同研究により Roll-to-Roll 技術を開発¹¹し、メートル単位でのスマートメンブレンの量産に成功した。また、細孔の配列規則性を自在に制御することに成功したほか、鎖長の異なる液晶性ブロックコポリマーからなる薄膜を積層化することによって、基板から細孔が貫通し、かつ途中で細孔径が異なる異方性細孔薄膜を作製することにも成功した^[22]。ナノレベルの細孔チャンネルを設計可能な本技術^[23]は、メンブレンの大面积化が簡便にできるという利点があり、半導体リソグラフィ技術の下限界 90nm をしのぐナノ規則構造が可能で、半導体微細加工次世代技術としても検討したが、線幅 14nm に至るリソグラフィ技術の発展から、液晶ブロックコポリマーのナノテンプレートプロセスの優位性は消失したと判断した。それ故、分離膜としての応用に舵を切り、機能性電池セパレータ、逆浸透膜、DNA 選択的透過膜^[24]、触媒を入れて反応場として利用するといった幅広い用途を期待した。

また、この研究の波及として BCP が形成するナノシリンダー構造にポリフルオレン鎖を閉じ込めた薄膜を作製して EL 素子とし、青色高分子 EL の劣化時に観測される緑色発光の要因を調べた。個々のポリフルオレン鎖からの電界発光の観察から、緑色発光が EL 素子内に存在する電荷によってポリフルオレン鎖の凝集状態が促進されて生じることを明らかにした。EL 素子の長寿命化に寄与できる^[25]。

(2) 小型 EUV 線源開発と低密度ターゲット開発^[26]

小型 EUV 線源は、超集積材料をターゲット(線源)として、大型放射光を利用せずに実験室で使用可能な小型 EUV 光源を目指している。EUV は次世代リソグラフィ光源として期待されているが、EUV 光学系、レジストといった周辺技術の開発研究には、大型放射光施設で実験を行う必要があった。レーザー誘起量子線発生効率化の鍵を握る低密度ターゲット構想と成果をベースとして、小型高輝度レーザーを導入し、sub-10nm 解像度の極端紫外(EUV、波長 13.5nm)リソグラフィ技術の開発環境に資する「小型 EUV 線源および低密度ターゲット」研究を共同展開した。本プロジェクトが開発した種々のナノ規則構造を EUV 発生ターゲットとして利用し、その発光特性(回折増強など)について検討した。本提案の小型 EUV 線源が実現すれば、実験室レベルでの関連技術開発が加速され、学術的にも EUV 光化学といった新分野の創成が期待できる。

¹¹ 特開 2015-113356(特許第 6311962 号)(東工大・SIJ テクノロジー)

第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ

2.1.1 調査方法

追跡調査として、文献調査(プロジェクト終了報告書、解説、原著論文など)、インターネットによる調査、各種データベースによる業績(論文・特許・受賞他)の調査からなる基礎データ調査と、プロジェクト関係者等へのインタビュー調査を行った。これらに基づき、本プロジェクト期間中の研究成果に加え、本追跡調査時点までの各研究課題の発展状況および波及効果などについてまとめた。

(1) 基礎データ調査の方法

基礎データ調査については、基本的にプロジェクトメンバーを対象として、プロジェクトの研究に関連した成果の発展状況に関し、文献による成果の把握と論文や研究助成金の獲得状況などのデータ調査を行った。各項目について利用したデータベースと調査範囲などを下記に記す。

① 競争的研究資金の獲得状況

プロジェクトの主要メンバー(研究総括、グループリーダー)を対象として、本プロジェクトの研究内容に関連している研究課題について調べた。表 2-1 では、競争的研究資金の総額が 1 千万円以上のものを抽出して示した。

データベースとしては、調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイトおよび KAKEN 科学研究費助成事業データベースなどの競争的研究資金に関する検索サイトと、補助的に Google などの検索サイトを利用した。

② 論文

本研究プロジェクトの成果論文は、2010 年～2017 年に発表され著者所属及び助成金情報(論文の謝辞に記載)のある論文、およびプロジェクトの終了報告書に成果論文としてリストアップされている論文とした。終了報告書の成果論文リストの中で *in press*、*submitted* などと表記があり、その後発表されたものについても基本的には本プロジェクトの成果論文とした。以下、これらの論文を「成果論文」と定義する。

本プロジェクト発展の論文として、2017 年 4 月以降に発表され、かつ本プロジェクトの研究総括及びグループリーダーが著者になっている論文を収集した。収集した論文の中で、本プロジェクトとの関連を Abstract、引用関係などで確認し、関連のあるものを関連論文としてリストアップした。以下、これらの論文を「発展論文」と定義する。

データベースには、主としてエルゼビア社の Scopus を利用し、Scopus での文献タイプ(ドキュメントタイプ)が、Book、Erratum、Editorial 以外のものを基本的に収集した。

各論文についての評価指標の一つである FWC¹²、および Journal の指標となる CiteScore(論文の出版年に対応する CiteScore)についても収集した。

③特許の出願・登録状況

本プロジェクト期間中の特許は、プロジェクト終了報告書の成果リスト記載の特許とし、本プロジェクト終了後の特許は 2017 年 4 月以降に出願された特許とした。特許検索のデータベースとして、主に PatentSQUARE を利用し、補助的に特許情報プラットフォームと espacenet を利用した。

④受賞

プロジェクトの主要メンバーの本プロジェクト終了後の受賞実績を調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイト、Google などの検索サイトで調査した。

⑤ベンチャー

インターネット検索およびベンチャー情報の記載のあるデータベースを用いて調査した。

⑥参加研究者の動静

終了報告書を基にプロジェクト参加研究者を特定し、プロジェクト参加時の所属・職位、終了時の所属・職位、および現在の所属・職位、及び連絡先などを調査した。

(2)インタビュー調査の方法

インタビュー調査は、研究総括、本プロジェクトのグループリーダー3名、およびプロジェクトの研究成果とその後の彌田や他の研究者について知見のある外部有識者 1 名を対象に実施した。プロジェクト関係者から、基礎調査で知り得た情報の本プロジェクトとの関連や、その後の展開などについての情報を収集した。一方、当時の研究環境、彌田研究統括あるいはグループリーダーらの研究の進め方などについて、率直な感想を伺った。

¹² FWC¹²(Field-Weighted Outputs in Top Citation Percentiles) : 出版年別の FWC¹² が世界全体の上位 X% に含まれる文献数/率分。0.01%は、0.01%以内に含まれる論文の数を示し、0.1%は、0.01%より大きく、0.1%以内のものを示す。

2.1.3 論文の発表状況

成果論文および発展論文の全論文数、平均 FWCi 値、FWCI 値ベースの Top0.01%、0.1%、1%、10%、10%圏外の論文数を表 2-2 に示す。

表 2-2 成果論文と発展論文の数と指標

	論文数	平均 FWCi 値 ¹⁴	FWCI Top %				
			0.01%以内	0.1%以内	1%以内	10%以内	10%圏外
成果論文	35	0.61	0	0	0	0	35
発展論文	11	0.64	0	0	0	0	11

検索日：2021年9月7日 指標 2021年11月1日取得

(1) 本プロジェクトの成果論文

本プロジェクトの終了報告書に挙げられている論文を中心に、本プロジェクトと直接関わりと判断できる論文数をその被引用数の推移とともに図 2-1 に示す。また、プロジェクト期間中の成果論文の被引用数上位 5 報を表 2-3 に示す。プロジェクト期間中の広い領域の論文が、プロジェクト終了後も安定して引用されていることが分かる。

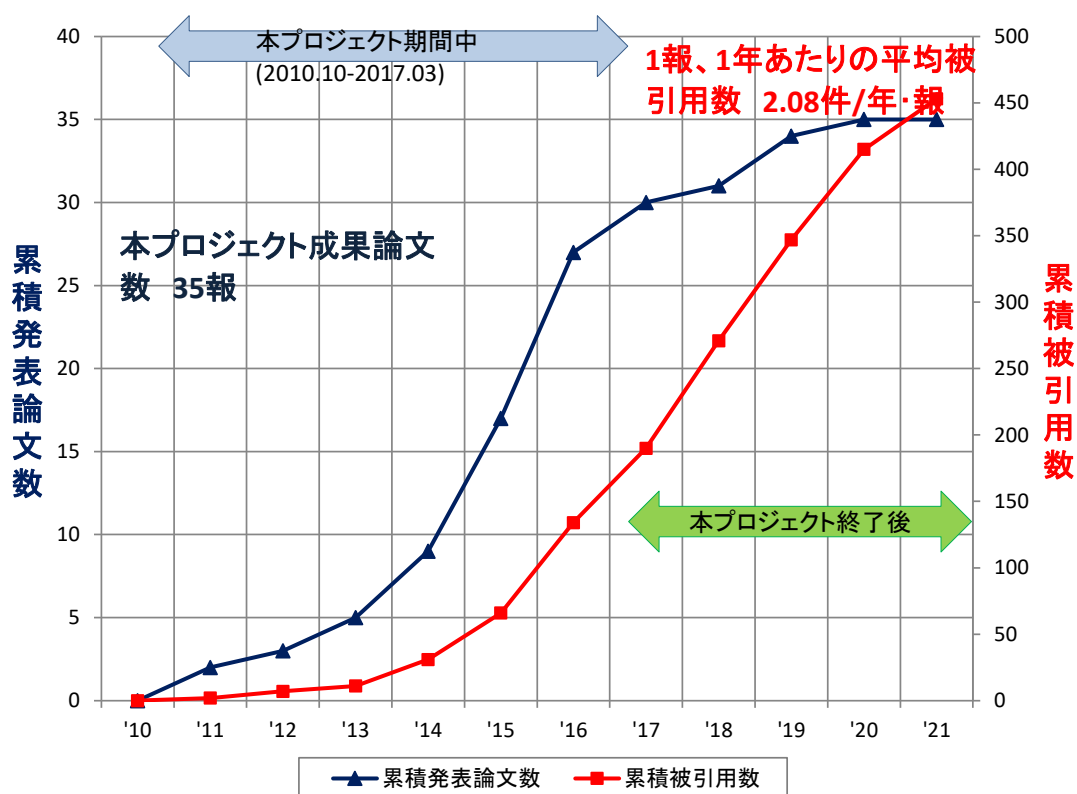


図 2-1 プロジェクトの成果論文の発表論文数と被引用数の推移
(検索 DB : Scopus 検索日 2021年6月18日)

¹⁴ FWCi 平均値は 2020 年までに出版されたもので、FWCI 値を有するものの平均を算出

表 2-3 プロジェクトの成果論文の内、被引用数上位 5 報の論文

No.	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/開始ページ-終了ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	Cite Score
1	Yamaguchi A., Mashima Yu., Iyoda T.	Reversible size control of liquid-metal nanoparticles under ultrasonication	2015	Angewandte Chemie – International Edition	54	43	12809 – 12813	69	10.1002/anie.201506469	Article	0.98	19.0
2	Kamata K., Suzuki S., Ohtsuka M., Nakagawa M., Iyoda T., Yamada A.	Fabrication of left-handed metal microcoil from spiral vessel of vascular plant	2011	Advanced Materials	23	46	5509–5513	52	10.1002/adma.201103605	Article	1.60	18.0
3	Honmou Y., Hirata S., Komiya H., Hiyoshi J., Kawauchi S., Iyoda T., Vacha M.	Single-molecule electroluminescence and photoluminescence of polyfluorene unveils the photophysics behind the green emission band	2014	Nature Communications	5		4666	45	10.1038/ncomms5666	Article	1.96	10.9
4	Yamamoto T., Kimura T., Komura M., Suzuki Y., Iyoda T., Asaoka S., Nakanishi H.	Block copolymer permeable membrane with visualized high-density straight channels of poly(ethylene oxide)	2011	Advanced Functional Materials	21	5	918–926	45	10.1002/adfm.201002069	Article	1.61	13.4
5	Kamata K., Piao Z., Suzuki S., Fujimori T., Tajiri W., Nagai K., Iyoda T., Yamada A., Hayakawa T., Ishiwara M., Horaguchi S., Belay A., Tanaka T., Takano K., Hangyo M.	Spirulina-templated metal microcoils with controlled helical structures for THz electromagnetic responses	2014	Scientific Reports	4		4919	40	10.1038/srep04919	Article	0.61	4.2

(検索 DB : Scopus 検索日 2021 年 6 月 18 日 FWCI、CiteScore : 2021 年 11 月 1 日時点)

(2) 本プロジェクト終了後の発展論文

本プロジェクト終了後に発表された「発展論文」の論文数と被引用数の推移を図 2-2 に示す。被引用数上位 5 報を表 2-4 に示す。この内、1 と 2 は後述する 2.2.1 項の大量合成

技術、3と4は2.2.2項の有機薄膜電子ダイナミクス関連、5は2.2.3項の触媒としての応用に関する論文である。関連論文は継続して発表されていて、被引用数も継続して増加している。

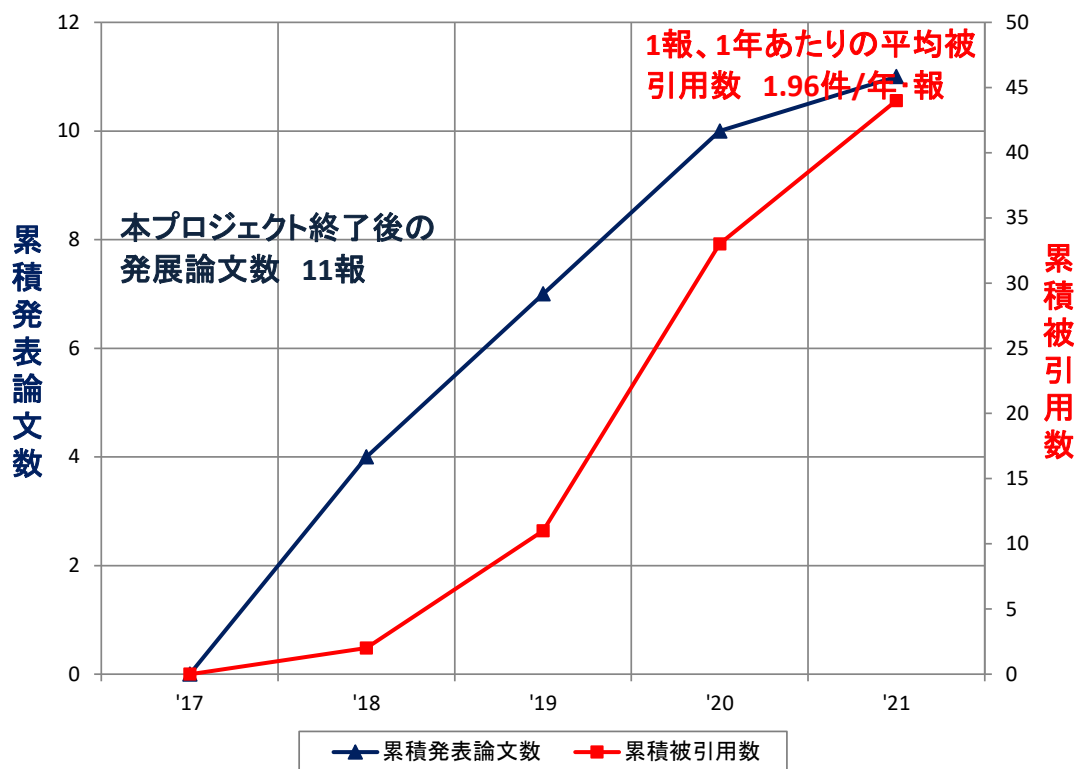


図 2-2 プロジェクト終了後の発展論文の発表論文数と被引用数の推移
(検索DB: Scopus 検索日 2021年6月18日)

表 2-4 プロジェクト終了後の発展論文の内、被引用数上位5報の論文

No.	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/開始ページ-終了ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	Cite Score
1	Nojima T., Iyoda T.	Egg white-based strong hydrogel via ordered protein condensation	2018	NPG Asia Materials	10	1	e460	15	10.1038/am.2017.219	Article	1.51	11.4
2	Takano K., Asai M., Kato K., Komiyama H., Yamaguchi A., Iyoda T., Tadokoro Y., Nakajima M., Bakunov M.I.	Terahertz emission from gold nanorods irradiated by ultrashort laser pulses of different wavelengths	2019	Scientific Reports	9	1	3280	12	10.1038/s41598-019-39604-5	Article	1.14	7.2

No.	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/開始ページ-終了ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	Cite Score
3	Yamamoto D., Kosugi K., Hiramatsu K., Zhang W., Shioi A., Kamata K., Iyoda T., Yoshikawa K.	Helical micromotor operating under stationary DC electrostatic field	2019	Journal of Chemical Physics	150	1	14901	6	10.1 063/ 1.50 5583 0	Article	0.98	5.2
4	Hatazaki S., Sharma D.K., Hirata S., Nose K., Iyoda T., Kölsch A., Lokstein H., Vacha M.	Identification of Short- and Long- Wavelength Emitting Chlorophylls in Cyanobacterial Photosystem i by Plasmon-Enhanced Single-Particle Spectroscopy at Room Temperature	2018	Journal of Physical Chemistry Letters	9	22	6669- 6675	5	10.1 021/ acs.j pcle tt.8b 0306 4	Article	0.60	13.0
5	Iijima J., Naruke H., Sanji T.	Chirality Induction in Crystalline Solids Containing Sandwich-type [Ln(α 2- P2W17O61)2]17- Polyoxotungstates and Proline	2018	Inorganic Chemistry	57	21	13351 - 13363	5	10.1 021/ acs.i norg che m.8b 0191 3	Article	0.63	7.8

(検索 DB : Scopus 検索日 2021 年 6 月 18 日 FWCI、CiteScore : 2021 年 11 月 1 日時点)

2.1.4 特許の出願・公開・登録状況

本プロジェクトの期間中と終了後の調査時点に至るまでの特許出願登録状況を表 2-5 に示す。プロジェクト期間中の全出願は 21 件で、内 13 件が登録された。この 21 件の内 6 件は海外にも出願されている。カッコ内はプロジェクトに直接関係した特許である。なお、プロジェクト終了後の特許出願は認められていない。

表 2-5 プロジェクトの特許出願状況一覧

	出願件数		登録件数	
	国内	海外	国内	海外
プロジェクト期間中	21 (12)	6 (4)	13 (7)	0
プロジェクト終了後	0	0	0	0
合計	21 (12)	6 (4)	13 (7)	0

検索日 2021 年 4 月 7 日

更新日 2021 年 9 月 7 日

2.1.5 受賞状況

彌田は、2020年6月にパナック株式会社、奥野製薬工業株式会社と共同で「電子機器トータルソリューション展 JPCA Show 2020」において、第16回 JPCA 賞[微細藻類由来マイクロコイルを利用したギガヘルツ・テラヘルツ帯電波吸収体]を受賞した¹⁵。

2.1.6 ベンチャー企業の設立状況

本プロジェクトに直結するベンチャーはない。

¹⁵ https://www.jpca-show.com/show2020/common/pdf/JPCAaward2020_okuno.pdf

2.2 プロジェクト終了後の発展状況

2016年度に本プロジェクトは重点期間も含めて終了したが、彌田研究総括は2014年度～2017年度に国際化学研究協力事業(ICCプログラム)で「金属ナノ構造表面および配列体に近接した分子・高分子の電子構造・振動ダイナミクス」と題した事業の代表を務め、①高密度金ナノロッドアレイ基板の量産化と共有化、②バイオテンプレート技術による珪藻由来金属ナノホールアレイの作製と光学特性、③ナノ傾斜接合分子：ピオローゲンデンドロンの合成と電子輸送特性評価も担当した。これらは主に本プロジェクトに密接した研究内容である。またその後、科研費基盤研究(A)として2016年度～2018年度には「分子グリッド配線技術による分子回路工学の創成」、科研費新学術領域研究として2016年度～2020年度には「配位アシンメトリーA02:3次元金属ナノ構造量産プロセスとキラル機能探索」、科研費基盤研究(A)分担として2018年度～2021年度に「チャンネル型正浸透膜の創製と究極的ゼロエネルギー水処理プロセスの構築」プロジェクトの内「高分子液晶垂直配向チャンネル膜の創製」について担当した。

また、2018年度～2019年度には、NEDO先導研究プログラムの「省エネルギー社会を支える革新的機能性材料技術の開発」の中で「藻類由来金属微小コイル分散によるギガ・テラヘルツ帯電波吸収の研究開発」について参画した。

これらの全てが本プロジェクトから派生・展開された研究課題と言えるが、これらの進捗の中の主な成果論文を、分子グリッド配線、バイオテンプレート、スマートメンブレンとそれ以外についてまとめることとした。また、新しいターゲットの発明からEUVの性能向上、小型化への発展は東工大長井研究室に引き継がれたがその成果についても簡潔にとりあげる。

2.2.1 分子グリッド配線技術による分子回路工学の創成

本プロジェクトはナノテンプレートの利用で、各構成成分の精密な配置・配列を実現し、各成分同士の相互作用を精密に制御し、単なる成分の足し合わせ以上の性質をもつ材料(超集積材料)の創出を目指した。その要素技術としての分子配線技術を、ナノテンプレートを利用して開発し、分子で回路を作ることで、その回路自体が1つの新材料であるという概念も提唱した。プロジェクト終了後も各要素技術が発展を見せたが、その中から、(1)Auナノワイヤ配線の特性、(2)その蛍光増強性の応用、(3)テラヘルツ発光特性、(4)新しい π 共役分子装置としてのフッ素化ポリ(アリーレンエチニレン)、(5)オリゴメリック・ピオローゲンにおける振動冷却特性、(6)樹状ピオローゲン配列分子の静電反発誘起電子移動制御および円錐状分子テンプレートとしての可能性、の進展について、以下にまとめる。

なお、下記(4)、(5)、(6)に示した成果内容は、ERATOプロジェクト期間中の研究成果であるが、その論文公開がプロジェクト終了後の2018年～2019年であったことから、本プロジェクトの研究終了報告書には残念ながら記載されていない。これらの状況を踏まえ、本追跡調査報告書では、本項にてその成果内容を取りあげることとした。

(1) Au ナノワイヤ配線に接触した単一鎖およびポリチオフェン (P3HT)¹⁶の励起状態の挙動

ポンプ-プローブ¹⁷過渡吸収法および単一分子蛍光顕微鏡で、Au ナノワイヤの六方格子配線と相互作用するレジオレギュラー¹⁸P3HT [ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)]の多面的な励起状態の挙動を明らかにした。ナノワイヤ配線の存在下で P3HT の単一鎖¹⁹に対して平均 5 倍の蛍光強度の増加が検出され、最強のエミッタ²⁰はガラス上の対応するエミッタの明るさを 40 倍上回った。同じポリマーの単一鎖が一定の増強レベルの範囲を示すことができるということを単一分子の軌道が示した。

Au 基板上の「オフ」期間は非常に長く、不安定で単一鎖と金属の間の散発的な電子の移動に起因する。同じ Au ナノワイヤ配線上に堆積させたバルク P3HT は、ガラス支持体と比較して一重項²¹励起子²²の収率および寿命の劇的な減少を示し、金属の近接性が励起解離と電荷再結合の両方を大幅に加速することを示した。興味深いことに、金属の存在下では三重項励起子の増加が認められ、スピン-スピン関連の損失が大幅に速くなることを示した。バルク P3HT の結果は、単一分子実験で観察された大きな蛍光増強が、金属に対して最適な距離と配向で偶発的に配置された少数のエミッタに対してのみ起こることを示唆した^[27]。

このように Au ナノワイヤ配線上の P3HT はガラス支持体上より複雑で電荷の分離や結合による新たな経路ができ、金属の存在による励起子や電荷の寿命が減少する。これが蛍光増強を引き起こすことが判明した。

(2) プラズモン誘起単粒子分光法によるシアノバクテリア光化学系 I²³における短波長および長波長発光クロロフィルの同定

前記したように、Au ナノロッド配線基板をブロックコポリマーテンプレートの電気めっきを用いて顕微鏡カバーガラスに用いることで、蛍光増強が期待できる。これをプラズモン誘起単粒子分光法に応用してシアノバクテリア光化学系 I (PSI) の検討を行った。

シアノバクテリア光化学系 I の特異性は、反応中心 P700 よりも長い波長で吸収するいわゆる赤クロロフィルの存在である。これらのクロロフィルの起源と機能は論文で議論され

¹⁶ P3HT : ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)。溶解性に優れた代表的な有機半導体ポリマー。

¹⁷ ポンプ-プローブ分光法 : レーザーパルスを用いた高分解能の時間分解光学測定法の一つ。パルス光を試料に照射すると、光のエネルギーを吸収して電子が励起状態へと遷移し、その際の電子分布の変化によって誘電率が変化する。その誘電率変化をプローブ光の反射率変化という形で測定する。

¹⁸ レジオレギュラー (RR) : 3-位置換チオフェンモノマーを 2,5-位間で結合させるとき、モノマーの非対称性により 3 種の構造が考えられる。その立体規則性をいう。

¹⁹ 単一鎖 : 高分子の 1 本の鎖。

²⁰ エミッタ : 電子または正孔を注入する領域。真空管の陰極に相当する。イオン放出源。

²¹ 一重項・三重項 : 電子の持つスピンには上向きと下向きの二状態がある。エネルギーの低い軌道に二電子を詰める時、平行で同じ向きなのが三重項、平行で逆向きなのが一重項。

²² 励起子 (exciton) : 半導体又は絶縁体中で電子と正孔の対がクーロン力によって束縛状態となったもの。

²³ シアノバクテリア光化学系 I : 酸素発生型光合成に関与する 2 種類の光化学系のうちの 1 つで、二酸化炭素の還元を可能にする強い還元力を形成する。光化学系 I アンテナ色素タンパク質複合体と光化学 I 反応中心複合体から成る。

てきた²⁴が、今のところどちらの問題でも合意に達していない。ここでは、プラズモン誘起単粒子蛍光分光法を用いて、室温でのサーモシネココカス・エロンガトゥス由来の単量体 PSI における短波長および長波長の両方の発光種の起源を解明した。単一の PSI 複合体の偏光蛍光スペクトルは、短波長 (687nm) および長波長 (717nm) のピークの変調における位相シフトを明らかにした。数値シミュレーションでは、この位相シフトは、2つの形態の遷移双極子モーメント間の 15 度の空間角度を反映していることを示した。量子化学計算は、報告されている X 線構造および分光データと共に考慮して、短波長エミッタの候補としてモノマー A3 クロロフィルを、長波長エミッタの候補として B31-B32 クロロフィルダイマーを規定した^[28]。

(3)異なる波長の超短レーザーパルス照射による金ナノロッドからのテラヘルツ発光

電磁波で活性化された表面における光電子放出²⁵およびポンドロモータ²⁶加速は、超高速レーザー励起の下での金属ナノ構造からのテラヘルツ発光の最も可能性の高いメカニズムと考えられている。このメカニズムを検証するために、異なる中心波長 (600, 720, 800, 1500nm) のフェムト秒パルス (~ 10 - $100\text{GW}/\text{cm}^2$) 強度で照射された金ナノロッドの配線からのテラヘルツ発光を実験的に調査した。レーザー強度に対するテラヘルツフルエンス²⁷の依存度は、予想外に、720, 800, および 1500nm ではほぼ同じ (~ 4.5 - 4.8) であり、600nm ではやや高い (~ 6.6) ことがわかった。この結果は、プラズモニックに強化されたレーザーフィールドによるトンネル電流によって説明できる。特にテラヘルツフルエンスのポンプ強度依存性は、ポンドロモータ機構ではなく、トンネル電流のサブサイクルバースト²⁸からのテラヘルツ発光とより一致する^[29]。

(4)水溶性フッ素化ポリ(アリーレンエチニレン)の合成と光物性

重合配線可能な π 共役系高分子の重合として、 π 共役した骨格の電子欠乏したテトラフルオロアレン単位および水可溶化オリゴエーテル (OE) 側鎖よりなる新しいタイプのポリ(アリーレンエチニレン) (PAE) を合成した。フッ素化 PAE を、フッ化物陰イオンによって促進される遷移金属を使用しない重合システムを用いて合成できた。長い OE 側鎖は通常重合を遅らせるが、それは大過剰のクリプタンド²⁹ (crypt)-222 と tBuOK イニシエータを使用することで解決した。このフッ素化した PAE は、水に対し、分光的に十分な溶解性、高い蛍光量子収率、およびアリルアミンによる還元蛍光抑制を示した^[30]。

²⁴ 例えば、Skandary S. et al., *J. Phys. Chem. B*, 119, 13888 (2015).

²⁵ 光電子放出：物質に光を当てたとき、励起された物質内の電子が外部に放出される現象。

²⁶ ポンドロモータ：強度が様でない振動電磁場下におかれた荷電粒子が感じる非線形な力。

²⁷ フルエンス：光子密度

²⁸ サブサイクルバースト：電磁場の振動周期よりも短い時間幅の極超短電磁波が急激に強度を増すこと。

²⁹ クリプタンド：2つ以上の環からなるかご状の多座配位子の総称。

本研究は弱い相互作用の相関物質としてフッ素化 PAE が使用でき、それは金属有機構造体(MOF)、共有結合性有機構造体(COF)、高分子ブラシ、単一分子回路などの π 共役分子装置の構成要素になり得ることを示した。

(5)異なるサイズとトポロジー³⁰のオリゴメリック・ビオローゲンにおける振動冷却³¹

プロジェクト期間中に分子内整流制御法としてビオローゲンを放射状に連ねた dendrimer を用いた(1.5.1(2))。このビオローゲンの整流効果の本質を知るべくメチルビオローゲン³²の反復ユニット(MV²⁺)を持った対応するダイマーおよびトリマーのセットで振動冷却を調べた。円錐交差³³を介した1段減少したビオローゲン(MV⁺)のD₁励起状態の急速な<500fsの崩壊で、1.7eVの大きな過剰エネルギーを有するD₀振動高温基底状態を調製できる。これは初期の有効温度約800Kに相当する。ポンププローブ分光法を用いて特徴的D₀→D₁の熱吸収バンドの消失が認められた。それは溶媒との平衡にある「冷たい」MV⁺の定常状態スペクトルよりも長い波長で現れる。基底の振動励起は、最初は同じ1段減少したビオローゲン反復ユニットに閉じ込められ、それは局在化した電子状態D₁に光学的に励起されたものと仮定される。ただ、ある程度の再分布は既に励起状態で発生する可能性はある。観察された冷却速度はオリゴマーのサイズとトポロジーに依存し、線形トリマーは分岐されたトリマーよりも著しく速い熱変化を示す。この一連の実験結果は、高調波近似で行われた分子動力学シミュレーションによって裏付けられた。これらのシステムにおける熱平衡のダイナミクスは、約~4nmの距離にわたる振動過剰エネルギーのバリスティック³⁴な初期伝導と一致しているように見え、分岐トリマー内の等価経路間の干渉の存在を示唆している^[31]。ドナーアクセプター系に於ける電子移動についての重要な知見である。

(6)金-チオレート結合を通して金面に固定された樹状ビオローゲン配列分子の静電気反発誘発脱離

ビオローゲン配線は精密配列に基づく電子リレーシーケンスを念頭においている。樹状構造に基づくエントロピー駆動型のキャリア輸送を前提にしている。ここではその制御法を検討した。

金の上に ω -メルカプトデシルグループで樹状(An:n(樹状世代)=0~3)のビオローゲンを配線した自己組織化単分子膜(SAM)の、極性溶媒中の樹状構造の頂点における、吸着と脱離の挙動を調べた。樹状分子の吸着は迅速に起こり、2mMの濃度でアセトニトリル/エタノー

³⁰ トポロジー：位相幾何学。何らかの形を連続変形しても保たれる性質に焦点を当てた学問。

³¹ 振動冷却：振動スペクトルに於いて励起状態から基底状態に戻すこと。

³² メチルビオローゲン：1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium。除草剤の商標からパラコートとも呼ばれる。

³³ 円錐交差：平面と円錐の交差によってできる曲線。ポテンシャル面間の円錐交差が π 共役分子の光化学的挙動の多様性の一因と挙げられている。

³⁴ バリスティック伝導：電子が散乱を受ける間隔より小さな構造を作るか、欠陥の少ない構造で散乱の間隔を長くすると、電子は散乱を受けずにまっすぐに構造中を伝播する。このような伝導をいう。

ル(1/1 : v/v)混合物中で数分以内に飽和した。SAM の原子間力顕微鏡(AFM)画像は、分子層の表面に末梢ビオローゲン単位が密に詰め込まれているため、樹状世代の発生に関わらず平坦な表面を示した。基板上に固定化された個々の A3 分子は、デカンチオールと混合した SAM の走査トンネル顕微鏡(STM)で観察された。水などのいくつかの溶媒中における An-SAM からの樹状分子の脱着挙動も調べられた。An-SAM の自発的脱離は、従来の n-アルカンチオール SAM のそれよりも急速に起こった。しかし、NaNO₃ などの電解質を添加することで脱離を抑制できる。それは樹状分子間の静電反発に対するシールド効果が原因である。これらの結果は、樹状分子の表面密度が脱離によって制御できることを示している^[32]。

(7) マイクロ波加熱によるビオローゲンナノ粒子のワンポット合成によるサイズ制御

ビオローゲン単位からなるレドックス活性のある有機ナノ粒子の粒径制御を精密にするため、マイクロ波加熱法による温度の正確な制御を実施した。第 1 段階の 10 分の加熱時間で 142±15nm、20 分で 269±67nm の範囲で制御できた^[33]。

2.2.2 バイオテンプレート

(1) テラヘルツ周波数領域におけるスピルリナ鋳型金属 μ コイルを用いた精密偏光解析

スピルリナテンプレート金属 μ コイル(Spirulina-templated metal μ coils: STM μ C)³⁵ は、テラヘルツ(THz)光との独特な相互作用により、THz アプリケーションの幅広い用途で興味深い材料である。強い光学活性が既に報告されている 1.6THz のストークス偏光計を用いて、ランダムに分布した、および 1 次元 STM μ C を組み込んだパラフィンシートの包括的なミューラー行列³⁶を測定した。1 次元 STM μ C パラフィンシートは、線形複屈折、線形二色性、円形二色性、円二色性、脱分極性を含む 5 つの分極効果を同時に発現できることを示した。したがって、STM μ C は、THz 光のさまざまな偏光現象に対応した調整・利用ができる可能性があると考えられる^[34]。

本成果内容は、ERATO プロジェクト期間中の研究成果であるが、その論文公開がプロジェクト終了後の 2019 年であったことから、本プロジェクトの研究終了報告書には残念ながら記載されていない。これらの状況を踏まえ、本追跡調査報告書では、本項にてその成果内容を採りあげることとした。

(2) 直流電場下で動作するらせん状マイクロモーター

直流(DC)モーターは、直流電気エネルギーを機械エネルギーに変換する回転装置である。しかし、現在利用可能なマイクロモーターの小型化では、DC マイクロモーターの回転運動

³⁵ STM μ C : 1.5.2(1)に報告したスピルリナテンプレート法によって作製されたマイクロコイル。

³⁶ ミューラー行列(Mueller matrices) : 偏光を扱う式に出てくる微積分の行列演算子。光のベクトルを 4 成分に分けて処理する。

は、より大きな粘性効果³⁷のためうまく動作できないことが知られている。ここでは、新しい原理の下で動作する簡単な DC マイクロモーターについて紹介する。これまでイオン界面活性剤を含む油相において、非球形粒子が回転や円軌道運動などの様々なタイプの規則的な動きを示すことが明らかになっている³⁸。この研究では、マイクロらせんが、らせん状金属か、またはらせん状非金属有機物の材料かに応じて、コルクスクリュー型の回転という新しいタイプの周期的な動きを示すことがわかった。結果は、一定直流電圧を有する同じ電極配置の下で、左巻きのニッケルらせんは正極から見て時計回りに回転するのに対し、有機物らせんは反対方向(反時計回り)に回転した。加えて、利き手方向(キラリティ)を変えることでコルクねじの回転が、反対方向に切り替わるということも示した。ここで報告したマイクロモーターは、回転軸や電子スイッチング装置などの機械的なサポートなしで安定した動きを維持することができた。発明された DC マイクロモーターは、機械および流体デバイスに適用され、マイクロロボットやマイクロ流体におけるスマートデバイスとして有用である^[35]。

(3) 微小金属らせんとテラヘルツ光との相互作用を可視化～次世代超高速移動通信の高性能アンテナへ応用³⁹～

バイオテンプレート技術を用いて、藻類のスピルリナを金や銀、銅、ニッケルなどで無電解めっきし、微小な金属らせん構造(長さ約 0.1mm、直径約 0.03mm、線径約 0.007mm)を作製した(1.5.2(1))。らせん構造は、広帯域で軸方向、直交方向のどちらにも受信・放射できるヘリカルアンテナとしての動作を可能にする。また、スピルリナの長さは、テラヘルツ光の波長と同等の 100～200 マイクロメートル(μm)程度であることから、テラヘルツ光と効率良く相互作用する。次に、テラヘルツ近接場顕微鏡⁴⁰を用いて、作製した微小金属らせん構造とテラヘルツ光との相互作用を調べた。その結果、テラヘルツ光によって励振⁴¹された微小金属らせん構造から、特定の方向へ異なる周波数のテラヘルツ光が再放射される様子を、回折限界を超えたテラヘルツ光波長の 10 分の 1 程度の空間分解能と、フェムト秒⁴²の時間分解能でリアルタイムに可視化することができた。

X 線や紫外線、赤外線、マイクロ波、電波などと同じく、テラヘルツ光も人間の目で直接見ることはできないが、テラヘルツ近接場顕微鏡を用いればテラヘルツ光を直接可視化できるだけでなく、さまざまなデバイスとの相互作用を優れた空間・時間分解能で克明に観測

³⁷ 粘性効果：ブラウン運動の影響など。

³⁸ Yamamoto D. et al., *Chem. Lett.*, 46, 1470(2017).

³⁹ プレスリリース：理化学研究所・同志社大学・京都大学(2021. 2. 8)

⁴⁰ テラヘルツ近接場顕微鏡：テラヘルツ近接場光を利用した顕微鏡で、回折限界を超える(超解像)光学像を得ることができる。本顕微鏡ではニオブ酸リチウム薄膜(厚さ 0.01mm)における電気光学効果を利用してテラヘルツ光を検出しており、優れた空間分解能を達成している。

⁴¹ 励振：振動を引き起こす外力を与えること。ここでは振動するのは微細金属らせん中の自由電子であり、外力は照射したテラヘルツ光の振動電場に起因するクーロン力である。

⁴² フェムト秒(fs)： $1\text{fs}=1*10^{-15}$ 秒

できる。今まで見えなかった現象を可視化することで、アンテナをはじめとするさまざまなテラヘルツ関連デバイスを開発する上で、極めて有益なデータを得ることができる。

また、社会の高度情報化が加速しており、大容量データの超高速無線通信技術の開発が望まれている。伝送可能な情報量は無線通信のキャリア周波数⁴³ではなく帯域(周波数の幅)で決まるが、この微小金属らせん構造からのテラヘルツ放射の帯域は 1 テラヘルツ以上である。これは、現在の最先端 5G 通信規格で使われている帯域の約 1 万倍であり、次世代の大容量超高速移動通信などにおける超広帯域アンテナとして応用が期待できる。さらに、観測した結果から、微小金属らせん構造からは異なる周波数のテラヘルツ光が異なる方向へ放射することも明らかになった。これは、1 個のアンテナだけで異なる周波数および異なる方向のテラヘルツ光を送受信できることを意味しており、非常に高性能な微小アンテナとしての動作が期待できる。また、テラヘルツ光は空間伝搬距離が短いという性質もあり、無線通信などに活用するには多くのアンテナが必要になる。バイオテンプレート技術は、スピリリナを培養し無電解めっき処理するだけで、低コストで大量に微小金属らせん構造を作製することが可能な点も魅力である^[36]。

本研究は理化学研究所(理研)光量子工学研究センター、京都大学大学院理学研究科との共同研究の成果である。

(4) 卵の白身から高強度ゲル材料の開発に成功～新食感の食品開発にも期待～⁴⁴

タンパク質と陽イオン及び陰イオン性界面活性剤の水溶液を一定量比で混合すると、それらが静電相互作用により複合化することで、水相から分離した秩序構造を有する液状物質「タンパク質凝縮体」を形成することを見出したことは、本研究プロジェクト期間中の成果の一つであり、1.5.2(4)に概要を述べた。ここではその結果の具体例の研究結果として、タンパク質として鶏卵の白身についての検討結果を紹介する。白身タンパク質は、加熱前は水に溶けた状態で存在するが、加熱すると変性し、ランダムに集まることで不均一なネットワーク構造を形成し、液状だった白身は水を含んだゲルとなって固まる。ただ、このゲルは強度が低く、そのままでは材料として利用できない。そこでこの系にタンパク質凝縮化技術を応用した。

卵白タンパク質に、陰イオン性界面活性剤と陽イオン性界面活性剤を一定の割合で添加すると、ゲル化現象に関わるタンパク質を含む透明液状物質(卵白タンパク質凝縮体)が水相と分離して発生し、それを X 線小角散乱測定⁴⁵で解析すると、散乱ピークを示したことから、その内部でタンパク質が一定の間隔で集積していることが判明した。次に卵白タンパク

⁴³ キャリア周波数：情報通信において信号を送受信するために使用する光や電波などの周波数。キャリア周波数を現状のミリ波からテラヘルツ光へと増大することは、絶対帯域幅が大きく取れることを意味し、無線通信の高速化・大容量化には必須である。

⁴⁴ プレスリリース：科学技術振興機構(2018.1.10)、日本経済新聞

⁴⁵ X 線小角散乱測定：対象となる物質に X 線を照射すると、物質の構造に応じて様々な角度で散乱する。そのとき、小さい散乱角度の散乱 X 線を測定することで、数 nm から数 10nm サイズの構造を解析する手法。

質凝縮体を 70℃で加熱すると、白く不透明に固まった。この物質は内部に 80%の水を含むハイドロゲル⁴⁶である(卵白タンパク質凝縮体ゲル)。さらにこのゲルは、タンパク質分解酵素によって分解されたため、タンパク質によってネットワーク構造が形成された生分解性物質である。続いて、このゲルの強度を解析するために、圧縮強度⁴⁷を測定した。通常ゆで卵の白身は 0.2MPa の圧縮強度を示すが、このゲルは、荷重をかけると 17 分の 1 の厚みに薄くつぶれるほどの柔らかさを持ちつつ、最大で 34.5MPa と通常ゆで卵の白身の 150 倍以上の強度を示した。卵白より作製された物質の強度としては世界最高であり、化学的に合成された高強度ハイドロゲル材料とも遜色ない強度である。

この卵白タンパク質凝縮体ゲル内部のネットワーク構造を、タンパク質のシステイン残基の修飾試薬やタンパク質変性剤などを用いて分析した。その結果、卵白タンパク質凝縮体ゲルの内部では、変性したタンパク質同士のジスルフィド結合⁴⁸による共有結合ネットワークと共に、主に疎水相互作用による非共有結合ネットワークという 2 種類の性質の異なるネットワーク構造が形成されていることが判明した。これらのネットワーク構造は、通常ゆで卵の白身でも形成されているが、それが均一に形成されることで高い強度を示すことができたと考えられる^[37]。

本研究成果は、プレスリリースや論文では本 ERATO プロジェクトの成果として紹介されているが ERATO 終了報告後に公開された成果でもあるため、本調査報告では、ERATO からの波及成果とした。

2.2.3 スマートメンブレン

プロジェクト期間中後半から、東工大の中で、研究総括の本務である科学技術創成研究院の彌田超集積材料ユニットと、化学生命科学研究所長井研究室との共同研究が推進された。中でも、Roll-to-Roll 製膜を前提にした垂直貫通輸送チャンネルの階層化、空孔化、内壁修飾が可能な機能集積スマートメンブレン開発が進展した。スマートメンブレン研究は 2016 年には彌田研究室に拠点シフトし、プロジェクト期間終了後も継続された。本プロジェクトの波及成果と言えるブロックコポリマーフィルム^{の 3 次元化}に関わる進展を以下に 2 件紹介する。

(1) 柔軟な両親媒性ポリ(エチレングリコール)と疎水性液晶セグメントからなる、アレン誘導体のリビング配位重合⁴⁹によるブロック共重合体の合成と、垂直指向ナノシリンダー構造を有する薄膜への応用

⁴⁶ ハイドロゲル：水を溶媒として保持するゲル。

⁴⁷ 圧縮強度：対象物を圧縮したときの変形率と、その時にかかる力。対象物が破壊されるのに必要な力。

⁴⁸ ジスルフィド結合：2 個のメルカプト(SH)基間で酸化的に形成される硫黄原子間の結合。

⁴⁹ リビング配位重合：単量体がまず触媒に配位してから重合を開始する配位重合で、開始反応、生長反応のみからなっており、副反応が存在しないため高分子を制御し易い重合。

可撓性で極性の大きなポリ(エチレングリコール) (PEG) と極性の小さい液晶ポリ(アレン)セグメントのブロック共重合体を、PEG セグメントを有する α -アリルニッケルマクロイニシエーターを用いて、トランスアゾベンゼンを含むメソゲン基の置換基を持つアレン誘導体のリビング配位重合により合成した。ブロック共重合体の薄膜は、その溶液をマイカまたはシリコンウェハーにスピコーティングすることによって製造され、微分熱量測定、偏光光学顕微鏡、斜入射小角 X 線散乱、透過電子顕微鏡、原子力顕微鏡測定などで、支持される垂直指向のナノ円筒状のマイクロ微小相分離構造を有することを明らかにした^[38]。

(2) 三次元構造に向けてブレンド液晶ブロックコポリマーフィルムの自己テンプレート法マイクロ相分離

薄膜におけるブロックコポリマー (BCP) ミクロ相分離に由来する面内メソ⁵⁰パターンは、基礎研究プログラムと同様に、実用的な視点からその応用に大きな関心を集めている。しかし、フィルム法線方向に沿った位相分離はあまり研究されていない。ここでは、液晶 BCP (LCBCP) で構成される多種ブレンドフィルムにおける面内マイクロ相と面に垂直方向のマクロ相分離を同時に、独立して制御し、自己組織化的に 3 次元 (3D) メソストラクチャを提供する戦略を説明する。この戦略は、以下に示す様に熱アニーリングにおける冷却プロセス中の逐次液晶化に依存する。最も高い等方性転移温度 (T_{iso}) を有する構成 LCBCP は、第 1 に液晶化し、他の LCBCP 混合物から分離して、等方性状態に残って最上面に非汚染層を形成する。

この事前に形成された LCBCP 層は、その固有の面内パターンを保持し、その下にある他の低 T_{iso} LCBCP のそれに続くマイクロ相分離を導くテンプレートとして機能する。この自己テンプレート法マイクロ相分離 (STAMPS) には、3D メソ構造を容易に提供し、水分離への応用でも示されている合理的な材料設計に向けた可能性がある^[39]。

本成果内容は、ERATO プロジェクト期間中の研究成果であるが、その論文公開がプロジェクト終了後の 2020 年であったことから、本プロジェクトの研究終了報告書には残念ながら記載されていない。これらの状況を踏まえ、本追跡調査報告書では、本項にてその成果内容を採りあげることとした。

2.2.4 その他関連テーマ：低密度 EUV ターゲット

本プロジェクトの後半 2016 年に量子線ターゲットユニットは東工大化学生命科学研究所の長井研究室に拠点を移し、共同研究された。ナノ構造化ターゲット (線源) による EUV (極端紫外光線) 発生を目標として、発生 EUV 強度の角度分布測定システムの付設した、高輝度レーザーを光源とするテーブルトップサイズの小型 EUV 線源装置の仕様設計と試作を目指した。高価なスズドロップレットダブルパルス法の代替として液晶ブロックコポリマーテ

⁵⁰ メソ：ナノより 1 段階大きなサイズで特性を示す構造。バルクとマイクロの中間領域、5-100nm。

ンプレート法による金ナノロッドアレイ基板をターゲットにした方法で可能性を見出した(1.5.3(2))。

本検討はその後も長井研で継続された。その代表的成果論文の要旨を以下に示す。

(1) 高分子電解質のシャボン玉を使って EUV 発生に成功～コンパクトな量子線源への期待～

51

レーザーターゲット用の低密度材料を開発してきたが、その製造コストや大量生産性に課題があった。本研究では、シャボン玉という、容易かつ大量に製造できる低密度構造に着目した。シャボン玉の界面活性剤として高分子電解質を用いることで、安定性を向上させ、これを鋳型とすれば、レーザーターゲットとなる極低密度材料の大量生産を低コストで実現できる。このシャボン玉にスズナノ粒子を被覆して低密度スズ膜を形成させ、さらに重ね塗りしてスズの被覆量を増やした。こうして作製したスズ薄膜球を乾燥させたのちに、ネオジム YAG レーザー⁵² ($7.1 \times 10^{10} \text{W/cm}^2$, 1ns) を照射した。その結果、最新の半導体リソグラフィに用いられている 13.5nm の発光を確認でき、発光量についても金属スズにレーザーを照射した場合と同レベルを達成できた。

新たにシャボン玉を鋳型として作製された低密度スズ薄膜球のターゲットと、レーザーを組み合わせれば、コンパクトな 13.5nm の光源ができる。さらに次世代の 6. xnm 光源の実現、さらに短い波長である X 線の高輝度化、がん治療用の炭素イオンビーム発生装置のコンパクト化も期待される^[40]。

⁵¹ プレスリリース(2020.4.3)東工大：化学工業日報(2020年4月6日)

⁵² ネオジム YAG レーザー(Nd:YAG レーザー)：YAG(イットリウムとアルミニウムの複合酸化物($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)から成るガーネット構造の結晶)を製造する過程でイットリウムを数%のネオジムでドーブした結晶を用いた固体レーザー。

2.3 プロジェクト参加研究者の活動状況

彌田智一は1996年度に東京都立大学の教授に就任、2001年度まで工学研究科で、高分子材料の合成や物性、また界面や電子構造などについて研究を進めた後、2002年度に東工大資源化学研究所に異動、2016年度まで教授を務めた。その間、2002年度～2007年度にはJST-CREST「高度情報処理・通信の実現に向けたナノファクトリーとプロセス観測」研究領域(蒲生健次研究総括)で研究課題「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」の研究代表者として研究を開始し、2010年度～2016年度の本プロジェクトに繋げた。国際交流事業にも参画し、2012年度～2013年度にはJSPSの2国間交流事業で「エネルギー変換貯蔵デバイスの高効率化を目指したブロックコポリマーナノ電極の創製」を、その後、2014年度～2017年度にはJSPSの国際化学研究協力事業(ICCプログラム)で「金属ナノ構造表面および配列体に近接した分子・高分子の電子構造・振動ダイナミクス」の研究を行った。本プロジェクト実施中の2011年度～2016年度には「バイオテンプレート研究会」を主宰し、会長を務めた。28回にわたって懇談会を実施し、当分野に対する認識・応用の拡大に努めた。2017年4月には同志社大学ハリス理化学研究所に異動し、教授として研究を継続している。

2016年度～2018年度には科研費基盤研究(A)の「分子グリッド配線技術による分子回路工学の創成」で本プロジェクトの分子回路関連をまとめると共に発展させ、2016年度～2020年度には科研費新学術領域研究の「配位アシンメトリー⁵³：非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学」(領域代表：東京大学・塩谷光彦)の中で「3次元金属ナノ構造量産プロセスとキラル機能探索」テーマを発展させた。また2018年度～2019年度には科研費基盤研究(A)による「チャンネル型正浸透膜の創製と究極的ゼロエネルギー水処理プロセスの構築」プロジェクト(代表者：神戸大学・松山秀人)の分担研究者を継続した。事業化に近い開発研究としては2018年度～2019年度に経済産業省のNEDOプロジェクトの先導研究プログラムの「省エネルギー社会を支える革新的機能性材料技術の開発」テーマの中で「藻類由来金属微小コイル分散によるギガ・テラヘルツ帯電波吸収の研究開発」を行った。企業主導の開発へと移行することになる。

プロジェクト発足時から2013年9月まで研究総括補佐を務めた彌田研究室(当時)の長井圭治は2013年10月からは量子線ターゲットユニット担当としてナノ接合グループに参画し、その後2016年度にはスマートメンブレンを含め、東工大科学技術創成研究院化学生命科学研究所・長井(准教授)研究室に拠点を移し、新規EUVの開発の継続を含む「光エネルギー変換」について研究している。

ナノ接合グループリーダーであった河内岳大はプロジェクト終了と共に龍谷大学に異動し、同大学先端理工学部で研究を継続している。上記「分子グリッド配線技術による分子回路工学の創成」では分担研究者を務めた。2021年4月に教授に昇進した。バイオテンプレートグループリーダーであった鎌田香織は2015年12月防衛医科大学校にプロジェクトの

⁵³ アシンメトリー：非対称

グループリーダーのまま講師として異動した。2016年度からは上記新学術領域研究の「3次元金属ナノ構造量産プロセスとキラル機能探索」テーマについて分担研究者として参画した。分子回路グループリーダーであった三治敬信はプロジェクト終了後、JST に異動した。また転写材料グループリーダーであった山口章久は民間企業に移り活躍している。このように本プロジェクトは多くの研究者を輩出し、広い分野に人材を供給した、と言える。

2.4 第2章まとめ

本プロジェクトの終了後の波及の特徴は、応用・適用分野の拡大である。「分子グリッド配線」の要素技術はAuナノロッド配線基板の蛍光増強からシアノバクテリア光化学系Iの検討やテラヘルツ発光のメカニズム解明へと広がった。また樹状ビオローゲン配列分子の制御法からスペクトル特性の解明へも繋がった。「バイオテンプレート」では、スピルリナ鋳型金属 μ コイルの応用からテラヘルツ周波数領域の偏光効果の制御、直流電場下で動くらせん状マイクロモーターの発明と回転制御、テラヘルツ光との相互作用を可視化して次世代超高速移動通信などにおける高性能アンテナへの応用へと広げた。また、「スマートメンブレン」はブロックコポリマーの3次元設計から分離膜などへの可能性を見出した。「EUVターゲット」はシャボン玉状スズ薄膜の応用も発明された。このように「テンプレート」概念の研究の名に恥じず、広い技術領域への応用が拡大していった。

第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望

3.1 科学技術への波及と展望

現代社会が直面する資源、環境、エネルギーにおける様々な問題を解決し、「持続可能な社会」をいかに確立するかにおいて、材料科学研究が担う役割は大きい。しかしながら、新材料の開発から人類社会への貢献まで、数十年単位の長い年月を要するのも事実である。

そのような中、本プロジェクトの基本構想は、異種材料をナノ・マイクロスケールで規則性を持って配列させることにより、材料の単なる足し合わせでは顕在化しない構成成分間の特異な相互作用を新たな機能として発現する「超集積材料」の創成であった。構成成分の規則正しい配列を実現するための強力な材料化学プロセスの開発と新しい方法論の提示を達成するため、基盤技術として「テンプレート(鋳型)技術」を据え、様々な材料に適用することにより、全く異なる物性、特徴を持つ先端材料をゼロから探索し、実用化につなげるという内容であった。プロセスや方法論が主体となる構想であり、用途や対象となる物質群が規定されている訳ではないので、結果的に広い領域が対象となった。

プロジェクト期間中においては試行錯誤の上、最終的に①分子グリッド配線技術による分子回路工学、②バイオテンプレート法、③関連展開研究に絞り、多くの要素技術や応用技術を成果として生んだ。

本プロジェクト終了後の 5 年間では夫々については個々に進展があったが、プロジェクトメンバーの散逸もあり、概念としての統合化は認められていない。

3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及

文部科学省の科研費「新学術領域研究」の「配位アシンメトリー：非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学」は新しい学理「配位アシンメトリー」の創出を目指している(領域代表：塩谷光彦)⁵⁴。

この領域研究は、具体的には、プロキラル金属錯体の不斉誘起などを含むキラル金属錯体の構築法、ならびにアシンメトリック構造集積のための新手法などを確立し、構造・機能・物性の異方性や指向性を有する新機能分子・材料へ展開するもので、配位化学を基盤とする物質創成研究に新機軸を打ち出し、有機化学におけるキラル物質化学と双璧を成す新学術分野を拓くことを目指している。A01(分子アシンメトリー)、A02(集積アシンメトリー)、A03(空間アシンメトリー)、A04(電子系アシンメトリー)の4つの研究班を設定し、理論・実験・計測グループの有機的連携体制をとりながら研究を推進してきた。

彌田はこのプロジェクトに於いて A02 班集積アシンメトリー(自己組織化を基盤とするアシンメトリーな高次構造・機能の創出/班代表：君塚信夫)の「3次元金属ナノ構造量産プロセスとキラル機能探索」というプロジェクトを担当した。配位触媒化学には直接関係しない

⁵⁴ <http://www.asymmetrical.jp/greeting>

が、バイオテンプレート法金属マイクロコイルのらせん形状によるテラヘルツ帯光学活性の起源解明を目標として、テラヘルツ波の再放射パターンの可視化を明らかにした(2.2.2(1)~(3))。

本研究は企業との共同研究により、スピルリナマイクロコイルの量産法確立と、理研との共同研究により、ギガヘルツ・テラヘルツ帯の電波吸収特性の実証から、第6世代移動通信システムに繋がる新技術になりつつある。

3.1.2 新規な理論や概念の提唱

構成成分の規則正しい配列を実現するための強力な材料化学プロセスの開発と新しい方法として「テンプレート(鋳型)技術」を提案、様々な材料に適用することで、全く異なる物性、特徴を持つ先端材料を創造した。

分子素子については分子回路を形成する単位技術としての人工ナノ接合テンプレート、ビオローゲン分子テンプレート、ブロックコポリマーテンプレートなどを提唱・実証した。また、自然界の複雑なかたちのテンプレート法としてのバイオテンプレート法では藻類からのコイル、珪藻を用いた金属ナノホールアレイ、タンパク質からの凝縮体などの創生とその特性の把握と応用へと展開した。

3.1.3 新たな研究領域や研究の潮流の形成

(1) 分子回路工学：異種材料の集積化プロセス

分子エレクトロニクスの電気回路の構成要素は金属・炭素系などの電極技術と、①配線技術、②整流技術、③変調技術、④スイッチング技術、⑤センサー技術などに分類される⁵⁵。本プロジェクトでは特に①②に繋がる要素技術に重点がおかれた。他の要素も含めて進展すればボトムアップ回路として分子回路が完成に近づく。他にも電極技術、分子エレクトロニクスの特性評価技術、などの進展も求められる。

本プロジェクトでは、ブロックコポリマー相分離を応用した高密度ナノロッド基板、メタルフリー連鎖的重縮合技術を活かした分子架橋による分子グリッド配線を実現するとともに、架橋状態の非破壊的的化学分析法および分子配線の電気伝導度の一括評価アルゴリズムの開発まで達成した。さらに、傾斜接合による分子回路に必要な分子素子による電気伝導の整流性の実現にも取り組み、樹状分子ビオローゲンを用いた分子内で電子伝導を実現するための新たな概念を実証した。

⁵⁵ Xiang D. et al., "Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function", *Chem. Rev.*, 116, 4318(2016).

(2) バイオテンプレート法：かたちの転写プロセス

バイオテンプレートにおける金属めっきの技術は、生物の「性質」を模倣し類似の機能を生み出す(バイオミメティクス)のではなく、生物を鋳型として「かたち」を模倣し、新たな機能を生み出しデバイス化するという発想であり、新しい科学技術を拓く研究テーマであった。

らせん藻類であるスピルリナに無電解めっきを施すことで得られるマイクロコイル (STM μ C) の作製および電磁コイルへの応用に向けた特性解明のほか、珪藻を用いた金属ナノホールアレイや界面活性剤の添加により機能を保ったまま簡便に得られる高濃度のタンパク質含有物(タンパク質凝縮体)など、生物テンプレートからのユニークな物質の発明と共にそれらを用いる用途拡大へと進展した。その特性から他分野の研究機関も応用研究を進めている。

STM μ C は、テラヘルツ光⁵⁶のさまざまな偏光現象の制御に利用できる可能性があり、実際、次世代超高速移動通信における高性能アンテナへの応用などが研究されている。

(3) スマートメンブレン

液晶性ブロックコポリマー薄膜による垂直貫通輸送チャンネルの階層化、空孔化、内壁修飾が可能な機能集積によるスマートメンブレン開発が進展した。これにより生成するミクロ相分離の最適設計により、新しい分離膜が設計できるようになってきた。

(4) ナノ構造材料を利用した小型極端紫外光 (EUV) 線源

小型 EUV を目指した新線源(ターゲット)に関しては、プロジェクト期間中には金ナノロッドアレイ基板で可能性を見出したが、より実用を目指した研究が進められ、シャボン玉にスズナノ粒子を被覆したもので、よりコンパクトなターゲットが可能となることがわかった。

3.1.4 新たな分析・解析技術の応用・開発

分子回路開発研究の特徴的要素として分子レベルの分析技術が必須である。プロジェクト期間中には架橋した π 共役系高分子の重合配線計測に表面増強ラマン散乱 (SERS) スペクトルを駆使した。プロジェクト期間終了後は励起状態の挙動分析にポンプ-プローブ過渡吸収や単一分子蛍光顕微鏡を用いた。また、ブロックコポリマーテンプレートの電気めっきの蛍光増強をプラズモン強化単粒子分光法に応用した。他にも電磁波で活性化された表面における光電子放出やボンデロモーティブ加速を、超高速レーザー励起の下での金属ナノ構造からのテラヘルツ発光の機構説明に使用し、また、ピオローゲンの整流効果の解明にダイマーおよびトリマーのセットの振動冷却を適用した。配列分子の静電気反発誘発脱離解析

⁵⁶ <https://www.qst.go.jp/uploaded/attachment/4068.pdf> (量子科学技術研究開発機構)

には原子間力顕微鏡(AFM)と走査トンネル顕微鏡(STM)を応用した。このように、分子レベルの研究への新しい分析技術の応用は必須要件である。

同様にバイオテンプレート法についても、STM μ C の注目特性がテラヘルツ波応答特性(電磁波吸収)であり、その偏光現象の解明には、ストークス偏光計やミューラー行列の解析を行った。STM μ C とテラヘルツ光との相互作用の可視化にはテラヘルツ近接場顕微鏡が用いられ、次世代アンテナへの応用が提言された(2.2.3(3))。

スマートメンブレン研究では微小相分離構造の証明に偏光光学顕微鏡、斜入射小角 X 線散乱、透過電子顕微鏡、原子力顕微鏡測定などを用いた。

3.1.5 共同研究(国内・海外)

本プロジェクト期間中、多くの国内・海外、大学・企業との共同研究が実施された⁵⁷。

プロジェクト終了後は、金ナノロッド基板を用いたプラズモン増強光機能の基礎研究について、高速分光の分野では米国 Rutgers 大学と、1分子計測の分野では東工大とそれぞれ継続した共同研究を進めると共に、分子グリッド配線技術では龍谷大学/沼津工業高等専門学校と共同研究を進めた。

バイオテンプレートでは、STM μ C 製造技術について、スピルニナ培養技術についてはパナソニック株式会社と、無電解めっき技術については奥野製薬工業株式会社との共同研究が進められ、日本電子回路工業会より JPCA 賞を受賞⁵⁸した。また、その藻類由来金属マイクロコイルの電磁波応答についてテラヘルツ光量子工学の分野で理研、京都大学と共同研究が進んでいる⁵⁹。藻類由来金属マイクロコイルの微小モーターについては、同志社大学理工学部との共同研究で行われた。

スマートメンブレンについては膜科学の神戸大学と液晶ブロックコポリマー透過膜の連携研究を進めた。小型 EUV 開発については東工大との共同研究へと進展した。

3.1.6 科学技術への波及のまとめと展望

新材料創製の方法、プロセス開拓を念頭にスタートしたプロジェクトであったので、対象分野は必ずしも限定されず、また対象物質としても限定されなかったが故に、拡散しかねないテーマ群ではあったが、研究総括の彌田の努力により、分子回路工学材料、バイオテンプレート法による新規材料、スマートメンブレン、EUV 用新ターゲットに腰を据えて研究を進めてきた。ただ残念ながら、彌田を含むメンバーのプロジェクト終了後の散逸によりまとまった波及は見られなかったが、個々の成果の波及と進展はいくつか認められた。特に、バイオテンプレート法による微小金属コイルは製造法の確立と、テラヘルツ電磁波特性の解明により、今後の次世代超高速移動通信における高性能アンテナへの応用が期待されている。

⁵⁷ ERATO 研究終了報告書・彌田超集積材料プロジェクト

⁵⁸ https://www.jpca-show.com/show2020/common/pdf/JPCAaward2020_okuno.pdf

⁵⁹ プレスリリース：理化学研究所・同志社大学・京都大学(2021.2.8)。

また、分子回路研究から生まれた要素技術はそれらの積み重ねによる「次世代リソグラフィ」への発展が期待される。

本プロジェクトで生まれた概念、手法、そして物質が、彌田とメンバーを通じて広く応用、進展していくことを期待したいところである。

3.2 社会経済への波及と展望

彌田が中心となって、産業界・アカデミアを巻き込んだ研究会の立ち上げや、様々なアウトリーチ活動を実施してきた。既に産業界との連携も進んでいて、企業からのアプローチも受けているが、より積極的な交流を進め産業界とのニーズのマッチングに努めることで、社会・経済への貢献は大きくなると期待できる。これまで異分野融合の成果として開発・提示してきた材料集積化プロセスを、いかにデバイス化していくかを、想定される用途も含めて示すことにより、エレクトロニクス、資源・エネルギー、化学合成、食品・医療・生物など様々な分野への波及が期待される。

3.2.1 エレクトロニクス分野への応用

分子回路の発想は、電子回路の微細化には限界があるというムーアの法則の限界に対し、分子・原子レベルの機能をナノレベルで配線し回路を構成するというものである。一気に回路の設計は出来ないが、要素技術として新たな分子機能を作り出して配線していくというテンプレート方式が応用された。本プロジェクトで発明された金ナノロッドや π 共役系高分子ワイヤ、樹状ビオローゲン配線などの要素技術は、励起状態解析やテラヘルツ発光の解明、そして樹状ビオローゲンの整流効果の制御法の発明へとつながっている。これらの要素技術が複合されていけば、脱ムーアの法則に繋がる「次世代リソグラフィ」の可能性が現実味を帯びる。

また、バイオテンプレート法によるスピルリナ鑄型金属 μ コイルは、新しいテラヘルツキラル応答を示し、そのキラル特性の制御法を明らかにするとともに、その樹脂コンパウンドがテラヘルツ光との相互作用を示し、次世代超高速移動通信における高性能アンテナへの応用の可能性が示されている。5G から 6G へと進むに従い、ますますアンテナの高性能化が求められる⁶⁰。

3.2.2 資源・エネルギー分野への応用

彌田は 2018 年度～2019 年度、NEDO 先導研究プログラムの「省エネルギー社会を支える革新的機能性材料技術の開発」で、「藻類由来金属微小コイル分散によるギガ・テラヘルツ帯電波吸収の研究開発」のテーマを推進した。このテーマは「新産業創出に向けた新技術先導研究プログラム」に分類され、企業を巻き込んで製造技術の開発を行い、電波吸収材料の評価の実施により本材料が高いポテンシャルを持つことを企業が認識し、研究主体は企業に移り新規事業として研究開発が進行している。大学はその支援や量産コイルを分散制御した物質の創製について共同研究を進めている⁶¹。また、このスピルリナ鑄型金属 μ コイルの製造プロセスは鑄型となるスピルリナによる CO₂ 固定化により低炭素社会の実現にも有

⁶⁰ 株式会社 NTT ドコモ資料「5G の高度化と 6G」(2020/1/22)より。

⁶¹ 「NEDO 先導研究プログラムにおけるエネルギー・環境分野の成果把握及び分析調査」報告書(2020. 3)。

効な技術である。また、直流マイクロモーターは、機械および流体デバイスに適用され、マイクロロボットやマイクロ流体におけるスマートデバイスとしての応用も考えられる。

多層薄膜ブロックコポリマー技術はデバイス化の検討がなされた。プロジェクト期間中の液晶性ブロックコポリマーの三次元異方的相分離膜にするスマートメンブレンはナノレベルの細孔チャンネルを設計可能で、大面積化が簡便にできるという利点もあり、機能性電池用セパレータ、逆浸透膜などへの応用が考えられる。自己テンプレート法マイクロ相分離 (STAMPS) 法は、3D メソ構造を容易に提供し、各種選択的分離法、中でも水分離への応用が期待される。

3.2.3 化学合成分野への応用

分子回路工学研究では新しい合成技術が創成された。プロジェクト中には遷移金属触媒を用いない π 共役系高分子のリビング重合を開発、分子量を制御しながらの架橋を可能とした。その後新しいタイプの PAE を合成した。このフッ素化 PAE は弱い相互作用の相関物質として使用でき、金属有機構造体 (MOF)、共有結合性有機構造体 (COF)、高分子ブラシ、単一分子回路などの π 共役分子装置の構成要素になり得る。整流性分子合成の為にビオローゲンをレドックス官能基として、これらが放射状に連なった dendritic 分子の合成にも成功した。この整流効果についても解明し、その静電気反発誘発脱離 (2.2.1(6)) から電子リレーシーケンスへの応用も考えられる。

バイオテンプレート法ではコラーゲンをテンプレートにした無機材料は、タンパク質工学的構造再現性の高いセラミックス触媒を入れた反応場としての応用が考えられる。

スマートメンブレンの量産検討から、メートル単位での異方性細孔薄膜が作製可能となった。

3.2.4 食品・医療・生物分野への応用

バイオテンプレート法の応用によるタンパク質凝縮体技術から、卵の白身からの高強度ゲル材料が開発された。脆いタンパク質で利用されてこなかった卵白を素材にして、体内に残留せずに一定期間後に吸収されるような医療用素材や、新たな食感の食品の開発などが期待される。この凝縮体技術は他にもタンパク質の保存、試薬や医薬品開発等へ混合プロセスとしての利用が期待できる。

スマートメンブレンの応用ターゲットとして、DNA 選択的透過膜が考えられる。厚み方向の最適設計により生物・医療用途に期待される分離機能が可能となる。

3.2.5 世界の研究事情

(1) 分子回路研究 :

2016年のChem. Rev. (“Molecular-Scale Electronics:From Concept to Function”)⁵⁸の参照文献 845 報を基にこの分野についての世界の研究トレンドを探ってみた。1960年頃以降の文献ではあるが、主に1998年以降に発表されたものである。

① 研究国解析：

論文発表研究者の所属国をパイチャートに分類してみた(図 3-1)。多くの国で研究されているが、米国が3割を占め、中国が1割、ドイツ・オランダ・イギリスの合計で2割、日本は約5%である。当分野の研究論文は非常に少ない。

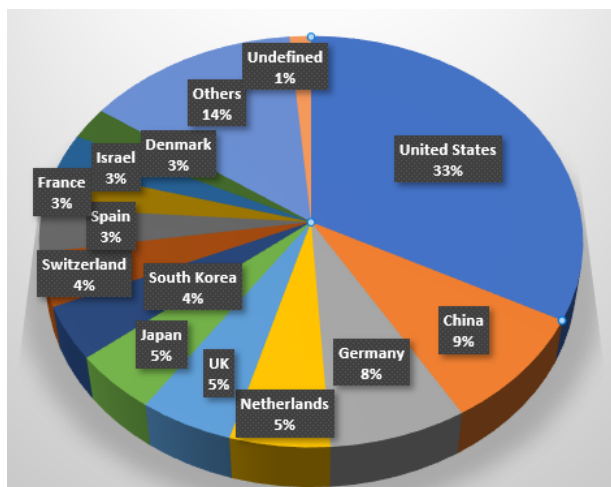


図 3-1 分子エレクトロニクスの論文発表国

②対象回路要素：

このレビューでは、分子回路を構成する要素が、金属・炭素系などの電極技術(2~4章)と、真の分子回路要素として、A配線技術、B整流技術、C変調技術、Dスイッチング技術、Eセンサー技術の5つに分類されている(7章)。主な国別に6つの研究対象分布を図 3-2に示した。米国が広い領域で研究を進めていること、中国、ドイツ、英国と続いていること、電極関連が多く、配線、整流、センサー技術関連の論文はまだ少ないこと、日本は、電極と配線技術以外は少なく、特に変調技術に分類される論文は見られないことなどが分かる。

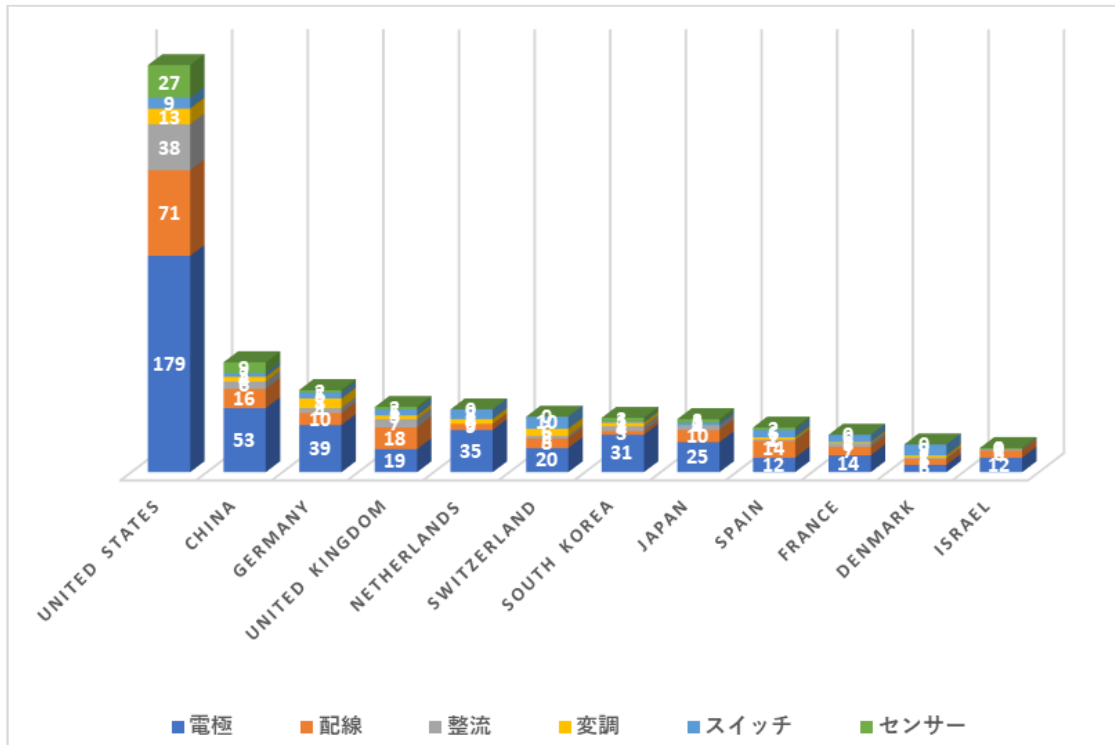


図 3-2 国別分子回路要素別研究論文数

(2) バイオテンプレート :

同様の調査をバイオテンプレートについても試みたが俯瞰するようなレビューは見当たらず、「かたち」を模倣する意味でのバイオテンプレート研究は 3.1.3(2)の彌田・鎌田らのレビューがまとまっている。ただ、近年多く研究されている「微生物を用いたナノ粒子合成」のバイオテンプレート法については 2020 年の Nature Rev. Chem の総説⁶²があり、195 報の参照がある。これについて同様の分析をした(図 3-3)。2008 年頃からの文献が主でやはり米国が 1/4 を占め、インド、中国、韓国と続く。(1)と同様に、日本の論文は少ない。

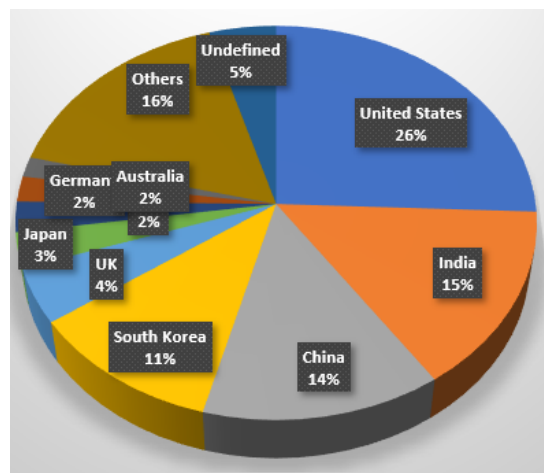


図 3-3 ナノ粒子合成バイオテンプレートの論文発表国

⁶² Choi Y. et al., "Biosynthesis of inorganic nanomaterials using microbial cells and bacteriophages", *Nature Reviews Chemistry*, 4, 638(2020).

彌田総括はプロジェクト開始時に ERATO のあるべき姿を考えるのに時間を割いたとのことであり、この様に日本で関心の低かった分野に着目した。今後の拡大、発展を期待したい。

3.2.6 社会への貢献

彌田は本プロジェクト期間中からバイオテンプレート研究会⁶³の開催など、意欲的にアウトリーチ活動を行った。特にバイオテンプレート技術は中学・高校の生物、化学、物理の学習内容を横断し、観察と創造性を磨く実験教材として活用できると教材開発を勧めている。

3.2.7 メディアを介した研究成果の発信

プロジェクト期間中のメディア記事についてはプロジェクト終了時報告されている。それ以外と、2017年以降について表 3-1 に示す。

表 3-1 メディアを介した研究成果の発信

報道タイトル	報道日	報道機関
微小金属らせんとテラヘルツ光との相互作用を可視化 ～次世代超高速移動通信などにおける高性能アンテナへの 応用～	2021/02/08	SankeiBIz (2021/03/18)
パナック、藻類めっきで電磁波吸収、らせん形状生かす	2020/07/03	化学工業日報 (2020/07/03)
卵の自身から高強度ゲル材料の開発に成功～卵白たんぱく 質の機能性材料や新食感の食品開発に期待～	2018/01/10	日本経済新聞 (2018/01/10)
混ぜるだけで迅速に水溶液中のたんぱく質凝縮に成功～新 たな高濃度たんぱく質材料で医薬品開発に期待	2016/12/26	日本経済新聞 (2016/12/26)
東工大、高分子1本鎖からの電界発光を観測－高分子 EL デ ィスプレイや照明の高耐久性に寄与－	2014/08/29	livedoorNEWS (2014/09/02)

3.2.8 社会経済への波及のまとめと展望

ERATO プロジェクトは基礎研究の進展の中から最終的には実用化によって社会経済の発展に貢献することを目指している。本プロジェクトの戦略目標は「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」というナノ技術を目指したものであり、実用化までの進展は容易ではない。彌田はスタート時点から参加者の自由度を最大限に尊重した創造的運営を心掛け、課題設定そのものが探索研究の位置づけとなったと考えられる。グループ構成やプロジェクト自体も試行錯誤の上、次第にまとまっていった。分子回路研究は要素技術を発明して積み上げていく途中であり、回路を作って提案できる段階には来ていないが、個々の単位技術は今後の分子科学で応用されていくと期待される。バイオテンプレート法による金属コイル(STC μ C)に関しては、コイルそのものの大量製造法の確立や、ギガ・テラヘルツ帯電波吸収相互作用から、将来の6G無線アクセス用の高度アンテナの提案に至って

⁶³ <http://biotemplate.org/index.html>

おり、調製、応用検討まで、既に実用化検討に入っていると考えられ、今後の発展が期待される。

他にも液晶ブロックコポリマー薄膜の厚み方向の構造最適化による高性能分離膜の創製や、ターゲットの最適化による EUV 装置の小型化など、本プロジェクトから派生した実用化を視野に入れたテーマの動向が期待される。

3.3 第3章のまとめ

広い分野で用いられる物質の構成成分を「かたち」の面から混ぜ合わせて+ α の機能を期待するという「テンプレート法」がナノレベルで検討された。分子レベルの機能の配置の最適化により新しい世界が開けた。まだ「機能を持つ1成分」であるかも知れないが、多くの分野の人達の注目を浴びている。今後の広がり期待したい。

【引用文献】

[1]	Komiyama H., Iyoda T., Sanji T., "Metal nanodot arrays fabricated via seed-mediated electroless plating with block copolymer thin film scaffolding", <i>Nanotechnology</i> , 26, 395302(2015).
[2]	Komiyama H., Komura M., Akimoto Y., Kamata K., Iyoda T., "Longitudinal and Lateral Integration of Conducting Polymer Nanowire Arrays via Block-Copolymer-Templated Electropolymerization", <i>Chemistry of Materials</i> , 27, 4972(2015).
[3]	Sanji T., Iyoda T., "Transition-Metal-Free Controlled Polymerization of 2-Perfluoroaryl-5-trimethylsilylthiophenes", <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 136, 10238(2014).
[4]	Asaoka S., Joza A., Minagawa S., Song L., Suzuki Y., Iyoda T., "Fast controlled living polymerization of arylisocyanide initiated by aromatic nucleophile adduct of nickel isocyanide complex", <i>ACS Macro Letters</i> , 2, 906(2013).
[5]	Nose K., Iyoda T., Sanji T., "Terminal defined chain-growth polycondensation of 4-chloropyridine", <i>Polymer</i> , 55, 3454(2014).
[6]	Sanji T., Motoshige A., Komiyama H., Kakinuma J., Ushikubo R., Watanabe S., Iyoda T., "Transition-metal-free controlled polymerization for poly(p-aryleneethynylene)s", <i>Chemical Science</i> , 6, 492(2015).
[7]	Sanji T., Watanabe S., Iyoda T., "On the Lewis base-promoted alkynylation of electron-deficient fluorobenzenes with trimethylsilylacetylenes", <i>Tetrahedron Letters</i> , 57, 1921(2016).
[8]	Motoshige A., Kakinuma J., Iyoda T., Sanji T., "A fast controlled synthesis of poly(p-phenyleneethynylene)s under transition-metal-free conditions", <i>Polymer Chemistry</i> , 7, 2323(2016).
[9]	Sanji T., Nose K., Kakinuma J., Iyoda T., "Transition-metal-free controlled polymerization of 2-polyfluorophenyl-5-trimethylsilylthiophenes: The substituent impact of fluorine", <i>Polymer Chemistry</i> , 7, 7116(2016).
[10]	Sanji T., Kakinuma J., Iyoda T., "Synthesis of multiarmed thienylene-tetrafluorophenylene alternating copolymers under transition-metal-free conditions", <i>Macromolecules</i> , 49, 6761(2016).
[11]	Asadul Hoque M., Komiyama H., Nishiyama H., Nagai K., Kawauchi T., Iyoda T., "Amphiphilic liquid-crystalline 4-miktoarm star copolymers with a siloxane junction leading to cylindrically nanostructured templates for a siloxane-based nanodot array", <i>Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry</i> , 54, 1175(2016).

[12]	Kawauchi T., Oguchi Y., Sawayama J., Nagai K., Iyoda T., "Microwave-Assisted Synthesis of Dendritic Viologen-Arranged Molecules with an ω -Mercaptoalkyl Group and Their Self-Assembled Monolayers Complexed with Various Anions", <i>Macromolecules</i> , 48, 8090(2015).
[13]	Kawauchi T., Oguchi Y., Nagai K., Iyoda T., "Conical Gradient Junctions of Dendritic Viologen Arrays on Electrodes", <i>Scientific Reports</i> , 5, 11122(2015).
[14]	Gong Z., Bao J., Nagai K., Iyoda T., Kawauchi T., Piotrowiak P., "Generation Dependent Ultrafast Charge Separation and Recombination in a Pyrene-Viologen Family of Dendrons", <i>Journal of Physical Chemistry B</i> , 120, 4286(2016).
[15]	Yamaguchi A., Mashima Y., Iyoda T., "Reversible Size Control of Liquid Metal Nanoparticles under Ultrasonication", <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , 54, 12809(2015).
[16]	Kamata K., Suzuki S., Ohtsuka M., Nakagawa M., Iyoda T., Yamada A., "Fabrication of left-handed metal microcoil from spiral vessel of vascular plant", <i>Advanced Materials</i> , 23, 5509(2011).
[17]	Kamata K., Piao Z., Suzuki S., Fujimori T., Tajiri W., Nagai K., Iyoda T., Yamada A., Hayakawa T., Ishiwara M., Horaguchi S., Belay A., Tanaka T., Takano K., Hangyo M., "Spirulina-Templated Metal Microcoils with Controlled Helical Structures for THz Electromagnetic Responses", <i>Scientific Reports</i> , 4, 4919(2014).
[18]	Nojima T., Suzuki S., Iyoda T., "Atelocollagen-templated fabrication of tangled fibrous silica", <i>Journal of Materials Chemistry B</i> , 4, 6640(2016).
[19]	Nojima T., Iyoda T., "Water-Rich Fluid Material Containing Orderly Condensed Proteins", <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , 56, 1308(2017).
[20]	Yamamoto T., Kimura T., Komura M., Suzuki Y., Iyoda T., Asaoka S., Nakanishi H., "Block copolymer permeable membrane with visualized high-density straight channels of poly(ethylene oxide)", <i>Advanced Functional Materials</i> , 21, 918(2011).
[21]	Miyatake M., Kimura T., Komiyama H., Komura M., Iyoda T., "Large-area Fabrication of Free-Standing Thick Membrane with Microphase-Separated Cylindrical Nanostructure", <i>Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.</i> , 37, 409(2012).
[22]	Komiyama H., Nishiyama H., Sawayama J., Iyoda T., Sanji T., "Synthesis and microphase-separated nanostructures of P4VP-based amphiphilic liquid-crystalline block copolymer", <i>Polymer Journal</i> , 47, 571(2015).
[23]	Wen L., Xiao K., Sainath A.V.S., Komura M., Kong X.-Y., Xie G., Zhang Z., Tian Y., Iyoda T., Jiang L., "Engineered Asymmetric Composite Membranes with Rectifying Properties", <i>Advanced Materials</i> , 28, 757(2016).

[24]	Yoshida H., Goto Y., Akahori R., Tada Y., Terada S., Komura M., Iyoda T., "Slowing the translocation of single-stranded DNA by using nano-cylindrical passage self-assembled by amphiphilic block copolymers", <i>Nanoscale</i> , 8, 18270(2016).
[25]	Honmou Y., Hirata S., Komiyama H., Hiyoshi J., Kawauchi S., Iyoda T., Vacha M., "Single-molecule electroluminescence and photoluminescence of polyfluorene unveils the photophysics behind the green emission band", <i>Nature Communications</i> , 5, 4666(2014).
[26]	Musgrave C.S.A., Murakami T., Ugomori T., Yoshida K., Fujioka S., Nishimura H., Atarashi H., Iyoda T., Nagai K., "High-space resolution imaging plate analysis of extreme ultraviolet (EUV) light from tin laser-produced plasmas", <i>Review of Scientific Instruments</i> , 88, 33506(2017).
[27]	Liu M., Hirata S., Iyoda T., Vacha M., Piotrowiak P., "Excited State Behavior of Single Strand and Bulk P3HT in Contact with a Au-Nanowire Array", <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 122, 7925(2018).
[28]	Hatazaki S., Sharma D.K., Hirata S., Nose K., Iyoda T., Kölsch A., Lokstein H., Vacha M., "Identification of Short- and Long-Wavelength Emitting Chlorophylls in Cyanobacterial Photosystem i by Plasmon-Enhanced Single-Particle Spectroscopy at Room Temperature", <i>Journal of Physical Chemistry Letters</i> , 9, 6669(2018).
[29]	Takano K., Asai M., Kato K., Komiyama H., Yamaguchi A., Iyoda T., Tadokoro Y., Nakajima M., Bakunov M.I., "Terahertz emission from gold nanorods irradiated by ultrashort laser pulses of different wavelengths", <i>Scientific Reports</i> , 9, 3280(2019).
[30]	Nose K., Noji K., Iyoda T., Sanji T., "Synthesis and photophysical properties of water-soluble fluorinated poly(aryleneethynylene)s", <i>Polymer Chemistry</i> , 10, 612(2019).
[31]	Liu M., Kawauchi T., Iyoda T., Piotrowiak P., "Vibrational Cooling in Oligomeric Viologens of Different Sizes and Topologies", <i>Journal of Physical Chemistry B</i> , 123, 1847(2019).
[32]	Kawauchi T., Kojima T., Sakaguchi H., Iyoda T., "Electrostatic Repulsion-Induced Desorption of Dendritic Viologen-Arranged Molecules Anchored on a Gold Surface through a Gold-Thiolate Bond Leading to a Tunable Molecular Template", <i>Langmuir</i> , 34, 6420(2018).
[33]	Komoda K., Kawauchi T., "Size-controlled one-pot synthesis of viologen nanoparticles via a microwave heating technique", <i>Polymer Journal</i> , 53, 937(2021).


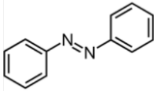

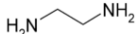

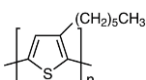
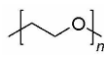
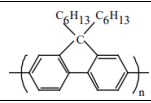
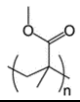
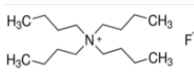

[34]	Notake T., Kamata K., Iyoda T., Otani C., Minamide H., "Expression of various polarization effects by using Spirulina-templated metal μ coils at the terahertz frequency region", <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , 58, 32007(2019).
[35]	Yamamoto D., Kosugi K., Hiramatsu K., Zhang W., Shioi A., Kamata K., Iyoda T., Yoshikawa K., "Helical micromotor operating under stationary DC electrostatic field", <i>Journal of Chemical Physics</i> , 150, 14901(2019).
[36]	Notake T., Iyoda T., Arikawa T., Tanaka K., Otani C., Minamide H., "Dynamical visualization of anisotropic electromagnetic re-emissions from a single metal micro-helix at THz frequencies", <i>Scientific Reports</i> , 11, 3310(2021).
[37]	Nojima T., Iyoda T., "Egg white-based strong hydrogel via ordered protein condensation", <i>NPG Asia Materials</i> , 10, e460(2018).
[38]	Sakai K., Nishiyama H., Inagi S., Tomita I., Hibi Y., Komura M., Nose K., Iyoda T., "Synthesis of well-defined block copolymer composed of flexible amphiphilic poly(ethylene glycol) and hydrophobic liquid crystalline segments by living coordination polymerization of allene derivatives and its application to thin film with perpendicularly oriented cylindrical nanostructure", <i>Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry</i> , 57, E1(2020).
[39]	Hibi Y., Oguchi Y., Shimizu Y., Hashimoto K., Kondo K., Iyoda T., "Self-template-assisted micro-phase segregation in blended liquid-crystalline block copolymers films toward three-dimensional structures", <i>Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America</i> , 117, 21070(2020).
[40]	Musgrave C.S.A., Shoji S., Nagai K., "Easy-handling minimum mass laser target scaffold based on sub-millimeter air bubble -An example of laser plasma extreme ultraviolet generation-", <i>Scientific Reports</i> , 10, 5906(2020).

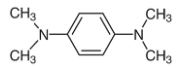
【略号一覧】

略号一覧(用語)

AFM	Atomic Force Microscopy	原子間力顕微鏡
EUV	Extreme Ultraviolet	極端紫外光
GI-SAXS	Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering	斜入射小角 X 線散乱
SAM	self-assembled monolayer	自己組織化単分子膜
SAXS	Small angle X-ray scattering	小角 X 線散乱
SEM	Scanning Electron Microscope	走査型電子顕微鏡装置
SERS	Surface-enhanced Raman Spectroscopy	表面増強ラマン散乱
STAMPS	Self-template-assisted micro-phase segregation	自己テンプレート法マイクロ相分離
STM	Scanning Tunneling Microscope	走査トンネル顕微鏡
STM μ C	Spirulina-templated metal μ coils	スピルリナ無電解めっきマイクロコイル

略号一覧(化学物質名)

AC	atelocollagen	アテロコラーゲン	
AN	aniline	アニリン	
Az	azobenzene	アゾベンゼン	
BCP	Block Co-polymer	ブロックコポリマー	
crypt-222	Cryptand(222)	クリプタンド-222	
DMA	2,6-dimethylaniline	2,6-ジメチルアニリン	
EDA	ethylenediamine	エチレンジアミン	
LCBCP	Liquid Crystalline Block Co-polymers	液晶性ブロックコポリマー	
MA	2-methylaniline	2-メチルアニリン	
OE	oligoether	オリゴエーテル	
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)	
PAE	poly(aryleneethynylene)	ポリアリーレンエチニレン	
PEO	polyethyleneoxide	ポリエチレンオキサイド	
PFO	poly(fluorene)	ポリフルオレン	
PMMA	Poly(methylmethacrylate)	ポリ(メチルメタクリレート)	
TBAF	tetrabutylammonium fluoride	テトラブチルアンモニウムフルオリド	
tBuOK	potassium tert-butoxide	カリウム tert-ブトキシド	

TMPD	N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylene-diamine	N, N, N', N' -テトラメチル-p-フェニレンジアミン	
THF	tetrahydrofuran	テトラヒドロフラン	C_4H_8O 